

补充材料

非极性固体表面纳米液滴内离子结晶的分子动力学模拟

黄永峰^{1)†} 曹智建¹⁾ 孟胜²⁾

1) (中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

S1 模型示意图

将氯化钠纳米液滴放在非极性固体表面, 经过 80 ns 的分子动力学模拟, 液滴中的离子形成晶体. 其示意图如下所示, 灰色、蓝色及浅红球分别代表氯离子、钠离子及氧原子 (此处用氧原子代替水分子).

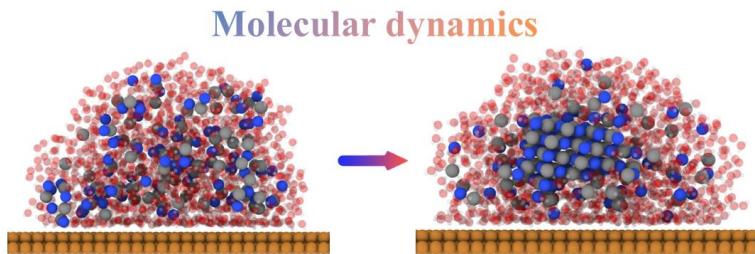


图 S1. 非极性固体表面纳米液滴内结晶的分子动力学模拟示意图.

S2 结晶过程的分析

为表征离子在模拟过程中不同时刻的空间分布情况, 我们以浓度为 4.50 mol/kg 的纳米液滴在非极性固体上的结晶过程为例(固体原子的作用参数为 $\varepsilon_S = 0.7781 \text{ kJ/mol}$, $\sigma_S = 0.3214 \text{ nm}$), 计算了不同时刻 ($t = 2 \text{ ns}$, 18 ns , 38 ns , 58 ns 和 78 ns) 离子的径向分布函数, 从图中可以明显看到: 随着模拟时间的增大, 离子不断聚集形成大的晶体.

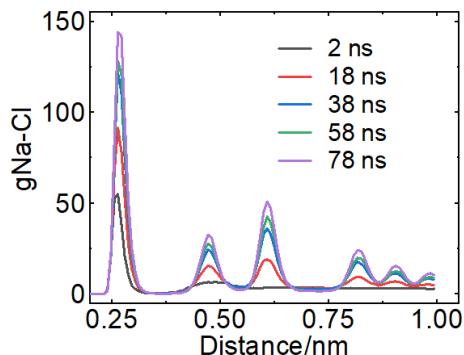


图 S2. 离子在不同时刻的径向分布函数.

在此基础上, 我们根据尖锐峰的高度数值定义了 Q 因子来表示对应时刻的结晶状态:

$$Q = \prod_{i=1}^3 P_i / P_0^3 \quad (1)$$

其中, P_i 表示 RDF 曲线分别在 0.264 nm, 0.472 nm 和 0.608 nm 处数值, P_0 表示 280 K 下氯化钠晶体的 RDF 曲线在 0.264 nm 对应的值. Q 因子越高, 表明生成晶体的质量越高. 可以看到, 随着模拟时间的增大, Q 因子逐步增大, 说明溶液中的离子不断由最初的游离态变成了有序的晶体.

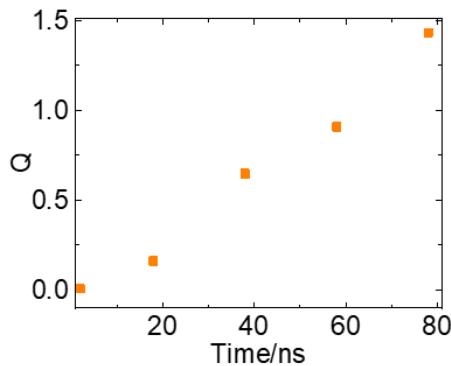


图 S3. Q 因子随模拟时间的变化.

我们计算了体系势能随着模拟时间的变化规律, 随着模拟的进行, 其中的离子形成晶体, 体系势能随模拟时间不断下降, 如下图所示.

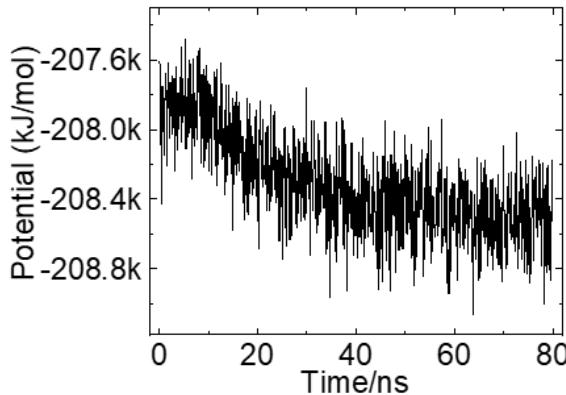


图 S4. 体系总势能随模拟时间的变化.

为进一步表征结晶的动力学过程, 我们统计了形成晶体的离子 (钠离子和氯离子) 数目随时间的变化, 统计规则是距某离子小于等于 0.3 nm 的离子数大于等于 3, 则认为该离子已经形成晶体, 是晶体的一部分, 离子总数加 1. 可以看到, 随着模拟的进行, 更多的离子由最初的离散分布状态聚集形成晶体, 且形成晶体的离子数目不断增大, 晶体的体积也增大.

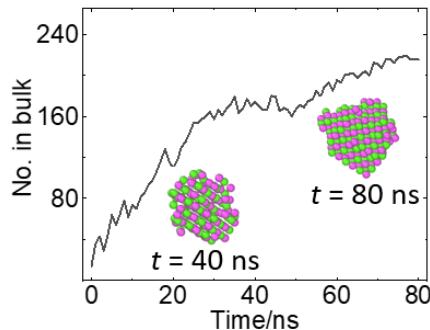


图 S5. 新形成晶体中的离子总数(包括钠离子和氯离子)随模拟时间的变化, 插图分别表示不同时刻晶体的在 40 ns 和 80 ns 时的侧视图.

S3 液滴体积的计算

固体表面液滴半径(非接触半径)为 r , 液滴接触角为 θ , 如下图所示:

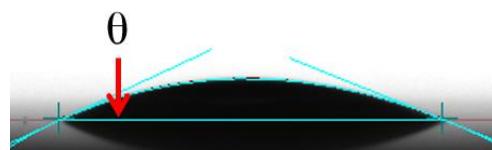


图 S6. 固体表面液滴接触角示意图.

则液滴体积 V 和表面积 S 分别为:

$$V = \frac{1}{3}\pi r^3(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta),$$

$$S = 2\pi r^2(1 - \cos\theta).$$

S4 非极性固体表面曲率对结晶的影响

非极性固体的表面曲率对氯化钠溶液结晶几乎没有影响. 我们构建了具有不同曲率凹陷的固体表面, 半径分别为 7 nm、11 nm 和 15 nm, 斜视图如下所示, 其曲率分别为 $1/7 \text{ nm}^{-1}$ 、 $1/11 \text{ nm}^{-1}$ 和 $1/15 \text{ nm}^{-1}$. 将氯化钠纳米液滴置于固体表面以考察凹陷的曲率对结晶的影响. 纳米液滴的浓度为 4.50 mol/kg. 经过 80 ns 的模拟后, 从侧视图中可以看到液滴中的离子形成晶体.

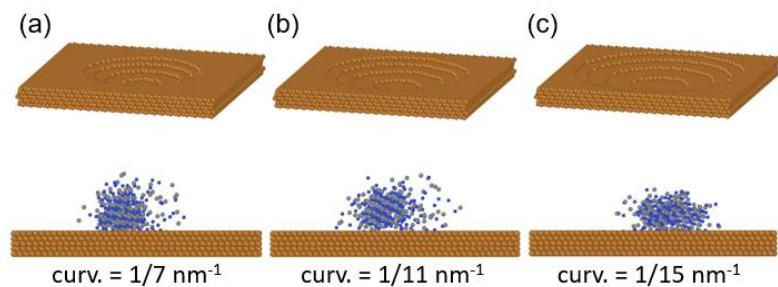


图 S7. 不同曲率的非极性固体表面斜视图, 以及经过 80 ns 的模拟后, 离子形成的晶体侧视图. 曲率分别为: (a) $1/7 \text{ nm}^{-1}$, (b) $1/11 \text{ nm}^{-1}$ 和 (c) $1/15 \text{ nm}^{-1}$.

进一步地，我们研究计算了位于具有不同曲率的非极性固体表面的液滴内离子在 80 ns 模拟后的径向分布函数，发现径向分布函数曲线具有明显的尖锐峰，表明其中的离子形成了晶体。这些结果证明，非极性固体的曲率并不影响氯化钠溶液内部离子是否形成晶体。

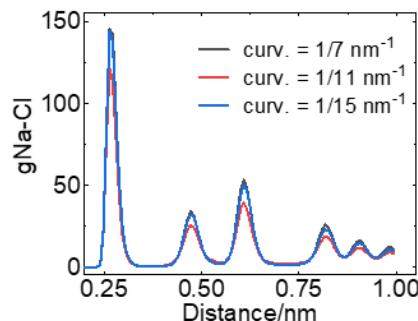


图 S8. 位于不同曲率的非极性固体表面的液滴内部的离子径向分布函数。

S5 溶液浓度对结晶的影响

对于非极性固体表面溶液的结晶行为，研究了溶液浓度对离子结晶的影响，并对 3.76 mol/kg 和 3.64 mol/kg 又进行了两次模拟。结果显示，当浓度为 3.76 mol/kg 时，溶液中的离子均发生了结晶行为；而当溶液浓度为 3.64 mol/kg，溶液中的离子均没有发生结晶行为，如下所示。

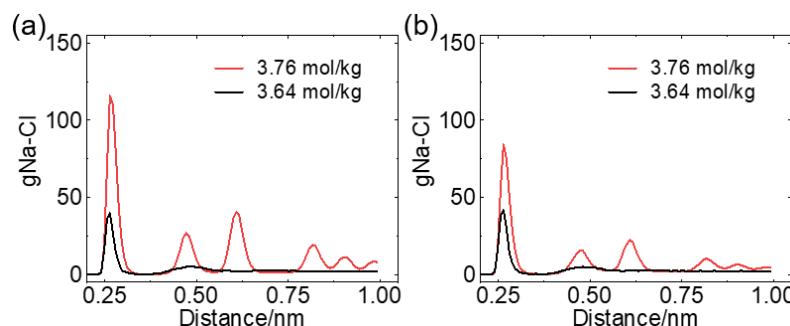


图 S9. 溶液浓度为 3.76 mol/kg 和 3.64 mol/kg 的两次独立模拟结果(a)和(b)。在浓度为 3.76 mol/kg 的溶液中离子均发生结晶行为。