

用分子模拟方法研究羟基乙叉二膦酸(HEDP) 在方解石表面的吸附行为*

徐 敬

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)
(2005 年 6 月 14 日收到, 2005 年 11 月 24 日收到修改稿)

建立了基于分子力学计算方法的分子模拟手段,用于研究羟基乙叉二膦酸(HEDP)在方解石{104}表面的吸附特性.分子模拟三维吸附图像显示,HEDP中的膦酸基团中的氧原子具有强烈的负电性,能与晶体表面的阳离子产生强烈的静电吸引作用,形成“立体匹配”吸附结构.计算结果显示,HEDP在方解石面上、台阶和扭折点位置的平均吸附能依次约为 -5.2eV 、 -7.0eV 和 -23.5eV ,表明HEDP强烈地吸附到扭折点位置上,从而影响和抑制台阶的生长.

关键词:分子模拟,方解石,阻垢剂,表面吸附

PACC:3450D,8220W

1. 引 言

为了节水,工业冷却水系统大多采用循环方式运行.当循环水的浓缩倍数被不断提高后,碳酸钙、磷酸钙和硫酸钡等难溶盐类就会沉淀析出形成水垢,从而危害生产设备的效率和安全.目前最广泛使用的阻垢方法是投加化学阻垢剂,如羟基乙叉二膦酸(HEDP)、氨基三亚甲基膦酸(ATMP)、2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTC)等^[1]含磷有机物.实验^[2]证实,这一类化学药剂只需要投加冷却水中的成垢离子浓度的几分之一,甚至千分之几就能完全抑制水垢晶体的生长,因此也被称为非化学配比的阻垢剂.

迄今为止,越来越多的实验证据表明这一类非化学配比阻垢剂中的主要阻垢机理之一是“表面吸附”^[3].由于阻垢剂上的功能基团,如膦酸基团带有强烈的负电性,与无机晶体表面带正电的阳离子存在很高的亲和势,因此阻垢剂会吸附到晶体表面,从而影响晶体的生长习性.对此,主要的理论解释^[4,5]是这种“表面吸附”遵循“几何匹配”规则,即当有机分子上的功能基团的间距与晶面阳离子间距相当时,有机分子就易于吸附到该晶面上,该晶面就会暴

露出来,成为一个新的稳定面.上世纪90年代初,Black和Bromley等根据这一理论用分子设计方法开发出了用于抑制硫酸钡晶体生长的阻垢剂,并在近海油田获得成功应用,成为阻垢剂分子设计成功的第一个实例^[6,7].

但是上述理论模型用于碳酸钙阻垢剂分子设计时遇到了困难.Bendiksen和Gill等的详细计算表明“几何匹配”理论在碳酸钙阻垢剂分子设计中完全不适用^[8].他们计算得到的HEDP中膦酸基团间距为 3.015\AA ,AMP中膦酸基团间距分别为 4.551\AA 、 4.635\AA 和 4.718\AA .而方解石主要生长暴露面{104}面上最近邻钙离子间距为 4.05\AA 和 4.99\AA .两者间距并不匹配.

由于“几何匹配”理论分开考虑有机阻垢剂分子中有效功能基团的间距和无机水垢晶体表面最近邻阳离子的间距,因此,无法从根本上找到解决问题的突破口.本文尝试将有机分子和无机晶体作为一个整体进行分子模拟计算,从中研究有机分子与晶体表面的相互作用过程.通过计算阻垢剂分子在方解石晶体上不同位置的吸附能大小,本文对阻垢剂在晶面不同吸附位置的吸附强弱和影响吸附强弱的因素进行了原子尺度上的比较分析,从而提出了全新的“立体匹配”模型.这一模型的建立对阻垢剂分子

* 国家自然科学基金(批准号 20177015)资助的课题.

设计与合成和工业实际使用都有重要的指导意义.

2. 计算方法和计算模型

方解石晶体属于三方晶系, 点群 $D_{3d}^6-R_{3c}$. 在六方坐标系中, 基矢 $a_0 = 4.99\text{\AA}$, $c_0 = 17.06\text{\AA}$. 实验上证实方解石的稳定生长面是 $\{104\}$ 面, 表面存在高度约为 3\AA 的单分子台阶^[9]. 图 1 是方解石 $\{104\}$ 表面在生长过程中的单分子台阶的示意图. 根据晶体生长理论, 有机阻垢剂分子在表面吸附的可能位置有三类, 即表面、台阶和扭折点. 由于方解石晶体的稳定生长暴露面都属于 $\{104\}$ 族, 表面与侧面并不平行, 而是成 74.9° 或 105.1° , 因此存在两种不同的台阶, 即锐角台阶和钝角台阶. 同时, 扭折点也有四种不同的原子排布情况, 我们分别称之为锐角台阶锐角扭折点、锐角台阶钝角扭折点、钝角台阶锐角扭折点和钝角台阶钝角扭折点. 我们可以通过输入坐标直接构建这一晶面模型. 另外, 晶体模型的建立需要满足两个条件: 1) 晶格包含的原子数目应足够多; 2) 晶体模型要保证是电中性的, 以保证边缘效应不影响最后的计算结果.

有机阻垢剂分子的几何结构和原子部分电荷则由从头计算方法优化得到. 图 2 显示了用从头计算方法优化得到的 HEDP 离子的部分电荷值. 计算所用软件为 Hyperchem 7.0, 选用的基为 6-31G*. 由图可见, HEDP 完全离解后, 磷酸基团中的三个氧原子都带了约 -1 单位的电荷, 因此具有强烈的负电性. 两个磷酸基团的距离 (P-P 间距) 约为 3.50\AA .

为了计算阻垢剂分子在方解石晶体表面的吸附能大小, 需要对包含有机阻垢剂分子和方解石晶体离子的整个系统进行几何结构优化. 由于系统包含原子数目众多, 计算采用分子力学方法进行. 根据分子力学原理, 计算需要提供三组特定的分子力学参

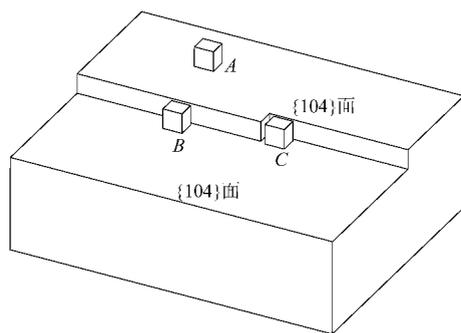


图 1 有机阻垢剂分子在方解石 $\{104\}$ 面上可能吸附的位置的示意图 (其中的小立方体代表有机阻垢剂分子, A 为面上吸附位置, B 为台阶吸附位置, C 为扭折点吸附位置)

数. 一是方解石晶体内部原子相互作用的力场参数; 二是有机阻垢剂分子内部原子相互作用的力场参数; 三是有机阻垢剂分子功能基团与晶面钙离子之间相互作用的力场参数.

在计算过程中, 保持晶面原子位置固定不动, 而允许有机阻垢剂分子位置和结构变动. 由于水垢晶体是离子晶体, 与分子晶体不同, 表面没有悬挂键, 因此这种假设是合理的. 尽管表面重构会对吸附能计算产生影响, 然而不会影响我们的主要结论. 这样, 方解石晶体内部的相互作用在吸附能计算中作为一个常数被扣除. 因此, 第一组力场参数可以任意选择.

第二组参数我们选用了 Hyperchem 程序提供的可用于有机小分子计算的 amber 力场参数.

另外, 在我们的计算中, 有机阻垢剂分子和晶面之间的静电作用是主要的相互作用. 因此第三组力场参数非常重要, 需要提供准确的原子部分电荷值, 其他参数则可以采用 amber 力场参数. 很多文献报道了针对方解石生长形貌的分子模拟计算研究, 其中就有对方解石分子力场参数^[10]的拟合计算. 本文

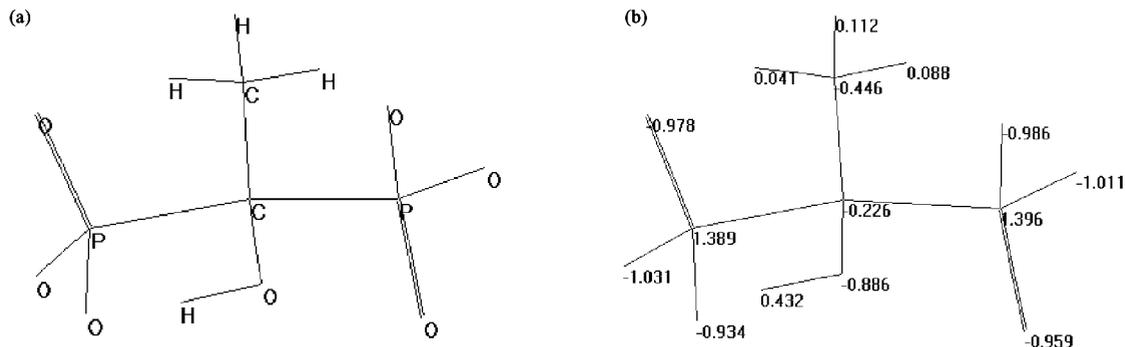


图 2 (a) HEDP 的离子结构图 (b) 部分电荷图

直接引用其计算结果 :Ca 为 2.0 ,C 为 -0.999 ,O 为 0.998.

我们的计算也没有考虑水分子对吸附的影响. 根据文献 [11], 水分子不会根本影响最后的吸附位置和吸附形态, 因为吸附的主要驱动力是有机阻垢剂分子与晶面离子之间的库仑作用. 因此我们的所有计算是在真空中进行的, 介电常数取值 1.

3. 计算结果和分析

3.1. HEDP 在方解石 {104} 表面不同位置的吸附能计算

表 1 列出了我们计算的 HEDP 在方解石 {104} 表面不同位置的吸附能大小. 计算结果显示, 台阶吸附的吸附能略大于表面吸附的吸附能, 而扭折点上

表 1 HEDP 在方解石 {104} 表面不同位置的吸附能计算, 也列出了吸附能中静电能、van der Waals 势能的大小和阻垢剂分子因为吸附形态的变化而引起的内能变化

吸附位置	吸附能/eV	静电能/eV	van der Waals 势能/eV	阻垢剂分子内能变化/eV
{104} 面上	-5.193	-6.605	0.961	0.452
{104} 面钝角台阶	-7.221	-8.858	0.685	0.953
{104} 面锐角台阶	-6.767	-9.447	1.316	1.364
钝角台阶钝角扭折点	-22.665	-24.767	1.505	0.597
钝角台阶锐角扭折点	-23.381	-26.031	1.497	1.153
锐角台阶钝角扭折点	-24.569	-28.656	2.086	2.001
锐角台阶锐角扭折点	-23.301	-26.846	1.687	1.858

3.2. HEDP 在方解石 {104} 表面不同位置的立体吸附图像

吸附能中的静电能显然应该来源于 HEDP 中的负性磷酸基团与水垢晶体表面上带正电的钙离子之间的相互作用. 更确切地说, 当阻垢剂分子在水溶液中离解掉最外面的氢后, 磷酸基团上新暴露出来的氧原子具有很强的负电性, 从而能和水垢晶体表面的阳离子形成强烈的静电吸引. 我们把这些互相吸引的氧-钙原子对称为“吸附点”, 吸附点可以是一对一, 也可以是一对多. 对比不同位置的吸附图像 (图 3、图 4、图 5), 可以清楚地看到, 由于方解石表面不同位置的钙离子空间排布位置不同, HEDP 在吸附时会形成不同的匹配关系.

如图 3 所示, HEDP 在表面上吸附时, 与阻垢剂分子的两个磷酸基团中的氧原子距离最近的晶面钙离子共有四个. 这四个钙离子构成了一个边长为

的吸附能要比台阶和平面上的吸附能大几倍. HEDP 在面上、台阶和扭折点位置的平均吸附能依次约为 -5.2eV, -7.0eV 和 -23.5eV, 显然 HEDP 更易于吸附到扭折点位置上.

吸附能主要包括静电能和 van der Waals 势能. 在所有可能的吸附位置上, 静电能都是吸附能的主要贡献者. 如表 1 数据所示, van der Waals 势能与静电能相比仅是其六分之一不到. 另外, 表中数据显示由于有机分子本身结构的变化引起的内能增加也仅是静电能的六分之一不到. 也就是说, 有机分子在吸附到方解石表面时, 本身结构的变化并不大. 这从能量角度考虑显然是合理的, 因为键长、键角、两面角的变化需要跨越很高的势垒. 这也再次说明了有机阻垢剂分子与晶面离子之间的库仑吸引作用是吸附能中的主要贡献者.

4.99Å 和 4.05Å 的矩形. 尽管 HEDP 中的两个磷酸基团距离为 3.50Å, 与钙离子距离并不很匹配, 但是磷-氧键本身的键长和分子主链存在的一定的柔性, 使得两个磷酸基团中的四个氧原子能轻易地分别接近晶面上的四个钙离子, 从而构成“四点吸附”的立

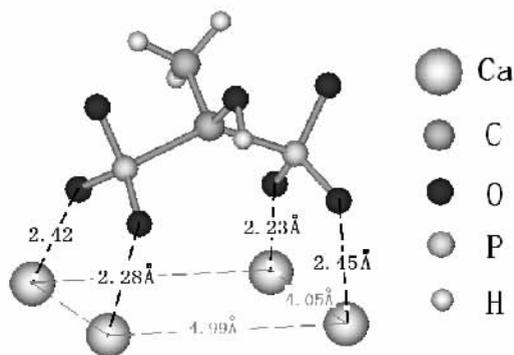


图 3 HEDP 在方解石 {104} 面上的吸附图像 (图中 {104} 晶面上只画出了与有机阻垢剂分子磷酸基团中的氧原子距离最近的钙离子, 并且标出了每对 O-Ca 的距离)

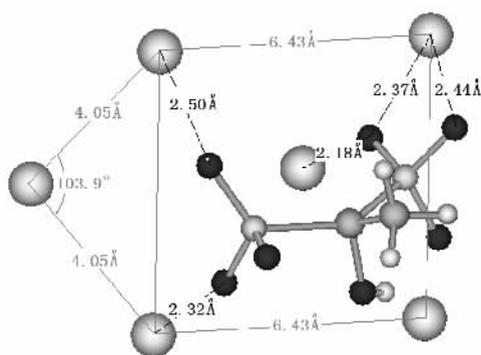


图4 HEDP在方解石{104}面锐角台阶上吸附的空间匹配关系图(图中仅标出了钙离子及钙-氧对的距离,图例与图3同)

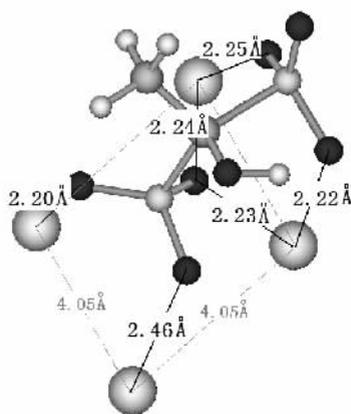


图5 HEDP在方解石锐角台阶钝角扭折点上吸附的空间匹配关系图(图中仅标出了扭折点位置最近的钙离子及钙-氧对的距离,图例与图3同)

体吸附模式。

同样的情况也出现在图4、图5中。图4显示, HEDP在台阶上吸附时可以形成“五点吸附”;图5显示, HEDP在台阶扭折点上吸附时可以形成“六点吸附”。正是吸附点个数的不同导致了最后总的吸附能大小的不同。我们把这种吸附模式称为“立体匹配”吸附,这是一种三维空间的立体化学匹配关系。根据这一吸附模型,阻垢剂分子的功能基团并不需要严格满足与晶面离子的“几何匹配”关系,也会具有很好的阻垢效果。

3.3. 不同离解程度的 HEDP 离子在方解石表面扭折点处的吸附能计算

根据上述分析,晶面上能与阻垢剂分子最接近的阳离子数目会影响吸附能大小。可以预测,阻垢剂分子功能基团上的氧原子数目不同也会极大地影响吸附能的大小。表2列出了不同离解程度的 HEDP

离子在方解石钝角台阶钝角扭折点处的吸附能大小。由于在不同离解程度的情况下,磷酸基团上暴露出来的氧原子个数不同,使得在吸附时所能形成的匹配吸附点个数不同,最终将导致吸附能大小不同。表2显示阻垢剂分子在不离解的情况下,在扭折点的吸附能仅为 -2.97eV ,是离解后的约七分之一。

表2 不同离解程度的 HEDP 离子在方解石{104}面钝角台阶钝角扭折点处的吸附能大小。HEDP的上标表示离解的氢原子个数

离解类型	吸附能/eV
HEDP ⁰	-2.97
HEDP ¹	-8.48
HEDP ²	-12.87
HEDP ³	-13.16
HEDP ⁴	-22.67

4. 讨 论

根据恒定组分实验的结果^[12],加入阻垢剂后,碳酸钙晶体的生长速度由快速生长变为慢速生长,持续一段时间后,又恢复为原有的快速生长。因此该作者推测有机阻垢剂分子抑制了晶体的活性生长点,而方解石表面台阶扭折点就是晶体生长活性点,本文的计算结果显示,阻垢剂分子优先吸附到这些活性上,从而能抑制晶体的快速生长。由于阻垢剂分子不可能完全包裹晶面,因此表面的二维成核仍然能够继续。一旦成核,就会形成新的生长台阶和扭折点,这些新的活性生长点又会被阻垢剂分子所吸附。由于表面二维成核的生长速度要远低于台阶推进的生长速度,因此在有阻垢剂分子存在时,晶体的生长表现为慢速生长;当阻垢剂分子被消耗完后,晶体又会恢复原有的生长速度。

一般金属阳离子对晶体生长习性的影响是新的生长面的出现,如当溶液中存在二价镁离子时,方解石晶体上会出现新的{100}面^[13]。这是因为金属离子替代了部分晶格阳离子,使原来表面能高的生长面表面能降低而暴露出来。我们的计算表明,有机分子两端是失去氢的负离子基团,但是在吸附的时候并不占据方解石上的碳酸根离子的相应位置,因此阻垢剂分子在扭折点上的吸附将导致晶格结构畸变,即由于表面二维成核导致的扭折点的出现,被吸附,又出现,又被吸附的过程不断发生,将使得方解石生长面由光滑和规则趋于粗糙。图6显示的是方解石晶体生长一段时间后加入非常低浓度的 HEDP

(约为 $0.1 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, 工业实践一般为 $10 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ 或更高), 再让晶体继续生长一段时间后拍摄的 SEM 照片。方解石的生长暴露面是 {104} 面, 加入阻垢剂后, 图中显示的方解石晶体并没有出现新的生长面。但是, {104} 面上都出现了看上去非常疏松的结构。非常有趣的是图中右上的晶体表面居然显示出了被放大的 {104} 面台阶结构。方解石 {104} 面的台阶是单分子台阶, 高度约为 3 \AA , 在 SEM 下并不可见。这说明 HEDP 分子吸附到了方解石的台阶上, 使台阶不能横向生长; 但是台阶表面的二维成核使得台阶在垂直方向得以生长, 使台阶变高而可见。因此, 有机阻垢剂分子未导致新的生长暴露面出现, 而是影响了晶体的表面生长形貌。

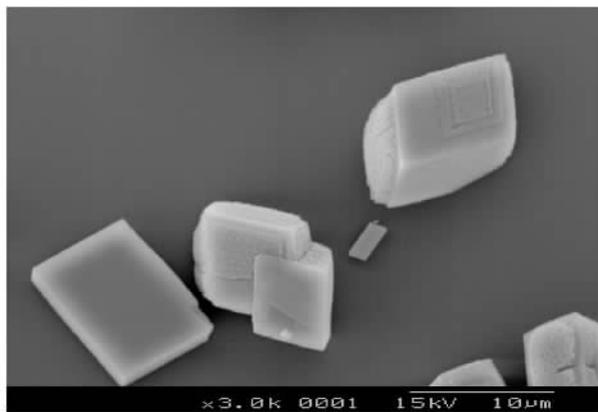


图6 方解石晶体生长一段时间后加入 0.1ppm HEDP, 再让晶体生长一段时间后的 SEM 照片

另外, 阻垢剂分子的离解程度应该与溶液的 pH 值有关。当 pH 值很低时, 阻垢剂分子的离解程度相应也会减低。我们的计算结果显示, 离解程度小时, 功能基团的负电性也小, 不离解的阻垢剂分子的吸附能几乎不足以让阻垢剂分子吸附到方解石表面。说明随着 pH 减小, 阻垢剂分子的阻垢功能也减弱。这一推断与文献 [14] 的实验结果符合, 即阻垢效果在大于 7 时非常明显; 小于 7 时随 pH 降低而降低; 当溶液 pH 值降到很低(小于 3.5)时, 阻垢剂分子几乎不显示阻垢效应。

根据上述计算结果和三维吸附图像, 能影响吸附能大小的构成因素非常复杂:

1. 阻垢功能基团的类型不同, 阻垢效果会不同。因为功能基团中的键长、键角会影响“立体匹配”的准确性, 而部分电荷大小和离解程度也会影响静电势的大小。

2. 多个阻垢功能基团在主链上的链接位置不同, 阻垢效果也会不同。因为阻垢功能基团的间距同

样会影响“立体匹配”的准确性。

3. 阻垢剂分子上包含的功能基团数目不同, 阻垢效果也会不同。更多的阻垢基团显然会增加“匹配吸附点”的个数。

4. 水垢晶体表面原子的排布结构不同, 也会影响“立体匹配”关系, 如晶面、台阶、扭折点等处的阳离子的空间位置差异会导致不同的“立体匹配”关系。因此, 对方解石有效的阻垢剂可能对其他晶体的阻垢效果极差。

总之, 通过分子模拟计算, 我们可以详细分析影响吸附能的各个因素, 如有机阻垢剂分子官能基团的类别、数目、位置等, 从而为有机分子设计提供理论上的依据和指导。例如, 根据我们的“立体匹配”吸附模型, 可以预言, 在有机分子中引入酸性较强的功能基团, 能够提高阻垢性能。例如, 对于相同结构的有机分子, 用磷酸基团替代羧酸基团可以提高阻垢性能。但是高浓度的含磷废水会导致水体富营养化, 因此尽管仅含有羧酸基团的有机分子阻垢性能普遍不高, 不含磷的有机阻垢剂依然是受人关注的发展方向。由于羧酸基团的电负性低于磷酸基团, 一般人们采用大分子以使分子中包含的羧酸基团尽量多, 来提高阻垢性能。根据本文的模型, 如果能用分子模拟方法计算和调整分子链上功能基团的位置和间距, 使得吸附能增强, 则可以期望进一步有针对性地提高其阻垢性能。然而大分子的计算更为复杂, 计算量也大大增加, 因此这一问题需要继续深入研究。但是可以预期, 由于若干大分子可能可以完全包裹整个晶面, 从而甚至可以抑制表面慢速的二维成核过程。

5. 结 论

本文使用分子力学计算方法模拟计算了阻垢剂分子 HEDP 在方解石 {104} 表面不同位置的吸附过程。计算结果显示, HEDP 中的磷酸基团中的氧原子带有强烈的负电性, 能与晶体表面的阳离子产生强烈的静电吸引作用, 从而使阻垢剂分子能稳定地吸附到晶体表面。本文的三维吸附图像显示, HEDP 的两个磷酸基团中的氧原子与方解石晶面上的钙离子之间具有强烈的静电吸引作用, 能形成“多点匹配”的立体吸附结构, 因此阻垢剂分子在晶体上的吸附不需要满足更为严格的“几何匹配”吸附条件。利用这一计算手段, 可以对有机阻垢剂分子设计提供帮助。

- [1] Yan R X 2003 *The Manual of Water Treatment Agent Application* (2nd Edition) (Beijing : Chemical Industry Press) p273 (in Chinese)
[严瑞 2003 水处理剂应用手册第二版(北京 : 化学工业出版社) p273]
- [2] Rice O , Partridge E P 1939 *Ind. Eng. Chem.* **31** 58
- [3] Nancollas G H , Kazmierczak T F , Schuttringer E 1981 *Corrosion : the journal of science and engineering* **37** 76
- [4] Mann S , Archibald D D , Didymus J M *et al* 1993 *Science* **261** 1286
- [5] Addadi L , Weiner S 1985 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **82** 4110
- [6] Black S N , Bromley L A , Cottier D *et al* 1991 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** 3409
- [7] Bromley L A , Cottier D , Davey R J *et al* 1993 *Langmuir* **9** 3594
- [8] Bendixen B , Gill J S 1996 *Corrosion* **96** (Houston : NACE) p164
- [9] Gratz A J , Hillner P E , Hansmaet P K *et al* 1993 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57** 491
- [10] Jackson R A , Meenan P A , Price G D *et al* 1995 *Mineralogical Magazine* **59** 617
- [11] Sikes C S and Wierzbicki A 1995 *Mineral Scale Formation and Inhibition* (New York : Plenum Press) p33
- [12] Fang J , Li G B , Yan Z Y *et al* 2001 *Industrial Water Treatment* **21** 17 (in Chinese) [方 健、李广兵等 2001 工业水处理 **21** 17]
- [13] Titiloye J O , Parker S C , Osguthorpe D J *et al* 1991 *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **20** 1494
- [14] Weijnen M P C , Marchee J , van Rosmalen G M 1983 *Desalination* **47** 81

Molecular dynamics modelling of adsorption of HEDP on calcite surface^{*}

Xu Jing

(Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

(Received 14 June 2005 ; revised manuscript received 14 November 2005)

Abstract

The molecular dynamics modeling method is used to study the adsorption characteristics of 1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) on the {104} surface of calcite. The simulated 3-D molecular graphs display that the oxygen atoms in the phosphonate groups of HEDP are strongly electro negative and have high affinity to cationic regions of the surface of the crystals, which results in the inhibitor molecular binding to the crystal surface to form the " multi-site stereo matching ". The calculated results show that the adsorption energy of HEDP on the surface, step and kink are -5.2eV , -7.0eV and -23.5eV , respectively. It suggests that HEDP molecules prefer to adsorb on the kinks to inhibit the development of steps on the calcite surface.

Keywords : molecular dynamics simulation , calcite , inhibitor , surface adsorption

PACC : 3450D , 8220W

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20177015).