

## 水溶性聚合物与方解石晶体相互作用的 MD 模拟

张曙光 石文艳 雷武 夏明珠 王风云

(南京理工大学化学系, 南京 210094)

**摘要** 用分子动力学(MD)方法, 模拟计算了三种水溶性聚合物阻垢剂[聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)、丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物(AA-MA)]与方解石晶体的作用. 结果表明, 聚合物与方解石两晶面结合能的大小均为 PAA > AA-MA > PMAA, 聚合物与(1 $\bar{1}$ 0)面的相互作用远比与(104)面的作用强. 对体系各种相互作用以及对关联函数  $g(r)$  的分析表明, 结合能主要由库仑作用决定. 与方解石晶面结合的聚合物发生扭曲变形, (1 $\bar{1}$ 0)面上的形变能约为(104)面上的 2 倍, 但均远小于相应的非键作用能. 聚合物中不同位置羧基的动力学行为差别很大, 链端羧基的运动翻转比链中部羧基剧烈得多, 后者与方解石晶体的结合比前者牢固而能更有效地抑制垢晶体生长.

**关键词:** 分子动力学, 水溶性聚合物, 方解石, 阻垢剂, 结合能, 对关联函数, 形变能

**中图分类号:** O641.3

通过添加阻垢剂来阻抑难溶盐类结晶析出的化学法, 因其方便、经济高效的优点而广泛应用于工业循环水、海水淡化、锅炉、地热资源开发以及油气田生产开采等众多工业部门<sup>[1-2]</sup>, 但因涉及扩散、吸脱附、晶体生长以及配位等复杂的物理化学过程<sup>[3]</sup>, 其机理尚未搞清楚. 国内外阻垢剂的研发及性能评定仍依赖于实验或经验外推法, 易造成时间、人力、物力的浪费, 迫切需要理论指导<sup>[4]</sup>.

相对于大量的实验研究, 对晶体生长抑制剂构效关系的分子水平研究很少<sup>[5-10]</sup>, 而与阻垢剂相关的则更少<sup>[5-7, 9-11, 14-18]</sup>. Davey 的研究组<sup>[11-15]</sup>在该领域著述颇丰: 在对水泥浆凝固过程  $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  晶体的研究中, 他们认为凡是能有效抑制该晶体生长的有机膦酸盐分子, 必定拥有能与其生长最迅速的(001)面发生分子识别的理想结构; 同样, 他们对工业水中常见无机垢重晶石( $\text{BaSO}_4$ )的有机膦酸类阻垢剂结构进行了研究, 认为去质子化的阻垢剂分子中两磷原子间距与重晶石(011)面上方向相似且相邻的两  $\text{SO}_4^{2-}$  间距能实现良好匹配, 垢晶体生长过程中阻垢剂分子将取代原本属于  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的位置而引起晶格畸变, 从而具有阻垢效果. 以此为指导, 他们设计出了具备优良阻垢性能的药剂, 真正实现了理论指导实践的目标. 但是这些研究均没有对  $\text{CaCO}_3$  (无机垢的最主要成分)阻垢剂进行讨论; 阻垢

剂种类局限于有机膦酸, 而没有涉及到应用广泛的聚羧酸类药剂; 以量子化学(QM)半经验方法为研究工具, 只考察几何构型、电子及立体化学等分子静态性质, 而没有研究阻垢剂与垢晶体之间的相互作用. Hädicke 等人<sup>[16-18]</sup>虽然用分子动力学(MD)方法模拟了阻垢剂与垢晶体的相互作用, 但未能揭示该相互作用的本质. 本文选取聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)以及丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物(AA-MA)等水溶性聚羧酸<sup>[2]</sup>为研究对象, 运用 MD 方法对其在方解石(最主要的成垢盐)晶体生长面上的结合行为进行动态模拟<sup>[19]</sup>, 获得相应的结合能及理论排序, 探讨了相互作用本质, 为阐释阻垢机理、研发评价新型高效阻垢剂提供理论依据.

## 1 模型构建与模拟方法

阻垢剂对无机垢晶体的成核、生长等过程均有显著影响<sup>[20-21]</sup>. 目前对其作用机理<sup>[1-2]</sup>的解释尚不统一, 主要有螯合增溶作用、阈值效应、晶格畸变理论、分散作用、再生-自解脱膜假说、双电层作用机理、功能基团空间匹配效应等假说. 归纳起来, 阻垢剂三种可能的作用方式为: 阻抑  $\text{CaCO}_3$  成核; 将  $\text{CaCO}_3$  晶体或其前驱体以胶体形式稳定在溶液中, 不发生聚结沉淀; 抑制  $\text{CaCO}_3$  晶体生长. 对于前两种方式, 由于计算资源限制, 目前尚不能实现在原子水平上的

模拟. 本文将着重对第三种作用方式进行讨论.

### 1.1 模拟力场

模拟中使用了 Material Studio 程序包<sup>[22]</sup>中的 Compass<sup>[23]</sup>力场, 它能准确地给出凝聚态结构和性质, 这是以往力场达不到的<sup>[19]</sup>, 具体形式见文献[23-25].

### 1.2 模型构建

方解石属  $R\bar{3}(-)c$  空间群, 晶胞参数  $a=b=0.4988$  nm,  $c=1.7061$  nm,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ . 前人研究表明<sup>[16-17]</sup>,  $(1\bar{1}0)$ 、 $(104)$  是方解石晶体的两个主要生长面, 前者带正电, 后者不带电. 据此, 我们采用切割分面的模式考察各聚合物与两晶面的相互作用. 模拟  $(1\bar{1}0)$ 、 $(104)$  两晶面的超晶胞尺寸分别为  $4.9880$  nm  $\times$   $5.1183$  nm  $\times$   $1.3747$  nm、 $4.8565$  nm  $\times$   $4.4892$  nm  $\times$   $1.3705$  nm,  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  各 5 层, 均含 2700 个原子 (Ca: 540; C: 540; O: 1620). 为了使得结果具有可比性 (聚合物链的羧基数目相同), 且使所构建的聚合物链模型与市售产品相符<sup>[2]</sup> (如分子量、共聚物组成等), 聚合度均取为 20, 共聚物组分摩尔比  $n(\text{AA}):n(\text{MA})=4:1$ , 则化学计量式分别为  $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{O}_{40}$ 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_{20}$  和  $\text{C}_{64}\text{H}_{90}\text{O}_{40}$ . 虽然聚合物分子中含羧基, 在水溶液中部分会发生解离, 但鉴于其酸性很弱, 绝大部分仍以分子形式存在, 因此本研究忽略羧基离解因素而以中性分子建模仍是合理的.

由于聚合物的烷基链为柔性结构, 在溶液中可以自由弯曲、旋转而同时存在很多种构象且不断相互转换, 即除去最低能量构象外, 还有相当部分以能量高于最优构象的形式存在, 如果只研究最优构象, 将忽略这一部分的贡献, 结论有失公允. 当然, 所建模型要取遍聚合物所有可能的构象也是不现实的, 但可通过适当增大构象样本的方法来减弱有限取样所带来的偏差, 使模拟结果更接近实际. 我们根据不同的立构规整度 (tacticity)、单体间扭转角度 (torsion angle) 建立样本. 立构规整度分为同规 (isotactic)、间

规 (syndiotactic) 和无规 (atactic) 三种, 扭转角度分别取  $0^\circ$ 、 $\pm 30^\circ$ 、 $\pm 60^\circ$ 、 $\pm 90^\circ$ 、 $\pm 120^\circ$ 、 $\pm 150^\circ$ 、 $180^\circ$ , 两两组合, 则每种聚合物均形成 36 构象的样本; 然后对各构象均采用分子力学方法 (MM) 进行能量最优化, 再从中优选出能量最低的 10 个优势构象作为 MD 初始输入构型组进行十次模拟, 对结果取平均值作为各自阻垢性能优劣的评价指标. 限于篇幅, 图 1 只给出各分子的最稳定构象及结构、能量数据.

将优选出的聚合物构象分别置于两晶面上 (每个超晶胞仅放入一个聚合物分子), 真空薄层厚度取为 2.5~3.0 nm, 则模型中聚合物与 Calcite 的质量比均为 0.032 左右. 以硬度为  $6$  mmol  $\cdot$  L<sup>-1</sup> (以  $\text{CaCO}_3$  计) 的工业水为例, 需添加聚合物  $19.2$  mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup>, 与阻垢剂的微量效应相符, 说明所建模型是合理的. 因晶体严格按顺序、方向生长, 故模拟过程中  $(1\bar{1}0)$ 、 $(104)$  晶面被看作理想状态并完全“冻结”, 而聚合物链处于“自由”状态.

鉴于本研究中压力因素的非关键性, 且由于无恒压器耦合的 NVT 系综具有几乎对模拟轨迹无扰动的优点, 最终采用正则 (NVT) 系综<sup>[26]</sup>、Berendsen<sup>[27]</sup> 恒温器进行 MD 模拟. 各分子起始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生, 牛顿运动方程的求解建立在周期性边界条件, 时间平均等效于系综平均等基本假设之上, 运用 Velocity Verlet 法进行积分求和<sup>[28]</sup>. 计算体系非键作用时, van der Waals 和库仑相互作用均采用 0.95 nm 的球形截断值 (spline width: 0.10 nm, buffer width: 0.05 nm), 截断距离之外的分子间相互作用能按平均密度近似方法进行校正. 模拟退火初始温度取为 1050 K (因 Calcite 在  $825$  °C<sup>[29]</sup> 分解), 每 50 K 降温一次, 依次在各温度点上进行 MD 模拟, 直至 350 K ( $77$  °C, 实际应用温度), 达平衡后取样分析, 退火过程由自编程序完成. 时间步长 1 fs, 模拟时间为 200 ps (前 100 ps 用于体系平衡, 后

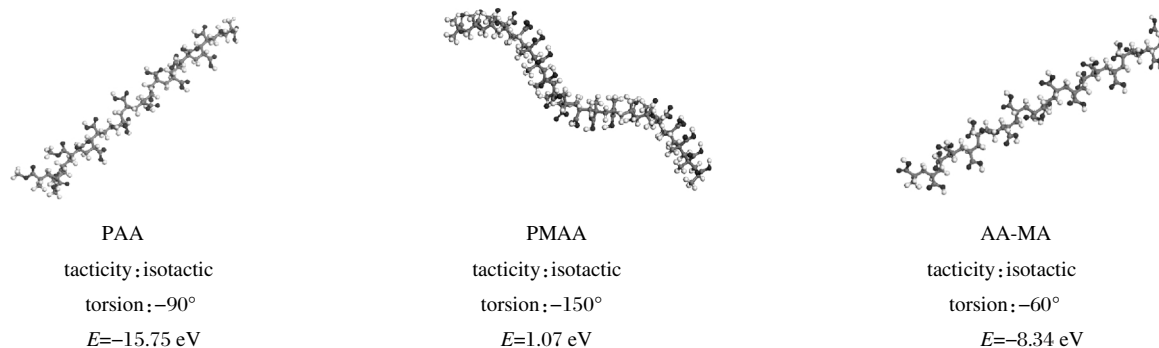


图 1 各聚合物分子的最优构象结构、能量参数

Fig.1 The structural and energy parameters of optimized configurations of polymer additives

表 1 MM 和 MD 模拟细节  
Table 1 Simulation details of MM and MD

Forcefield	Non-bond	Simulation method	Ensemble	Simulation temperature	Cut-off distance	MM Optimization	
Compass <sup>[23]</sup>	vdW, Coulomb	Atom-based*, Ewald*	NVT	350 K	0.95 nm	Smart minimizer	
Convergence level	Maximum interactions	Energy deviation	Thermostat	Equilibrium steps	Production steps	Time step	
Medium	5000	20920.0 kJ·mol <sup>-1</sup>	Berendsen <sup>[27]</sup>	100000	100000	1 fs	
Frame output	Initial temperature of annealing	Bottom temperature of annealing	Annealing scale	Times of annealing dynamics			
every 500 steps	1050 K	350 K	50 K	15			

\* Simulation methods are respectively applied to calculate non-bonding interactions. "Atom-based" for van der Waals(vdW) interaction and "Ewald" for coulomb interaction.

100 ps 为取样分析阶段), 每 500 步纪录一次体系的轨迹信息. 计算细节如表 1 所示. 所有计算均在 Pentium IV 计算机上完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物与晶面相互作用的平衡

以 PMAA 在 Calcite(104)面上的 MD 模拟为例, 其平衡阶段最后 50 ps 的能量波动曲线如图 2 所示, 可见能量波动平缓.

用能量收敛参数 ( $\Delta E_{\text{converge}}$ ) 以及总能量波动值  $\text{rms}(E_t)$  与动能波动值  $\text{rms}(E_k)$  之比 ( $R$ ) 来表征 MD 模拟的精度<sup>[30-31]</sup>,

$$\Delta E_{\text{converge}} = \frac{1}{N_{\text{run}}} \sum_i \left| \frac{E(0) - E(i)}{E(0)} \right|, R = \frac{\text{rms}(E_t)}{\text{rms}(E_k)} \quad (1)$$

其中  $E(0)$ 、 $E(i)$  分别表示初始总能量和 MD 模拟进行到第  $i$  步时的总能量,  $N_{\text{run}}$  为模拟次数. 当

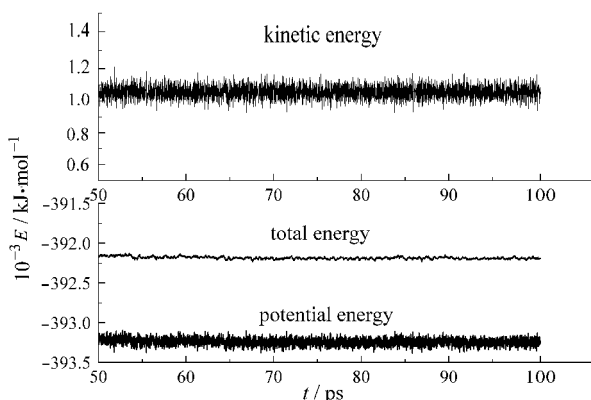


图 2 同规 PMAA(torsion: 180°)在 Calcite(104)面上的能量波动曲线

Fig.2 Energy fluctuation of the binding process of isotactic PMAA(torsion: 180°) on Calcite(104) surface

$\Delta E_{\text{converge}} \leq 0.001$ 、 $R \leq 0.01$  时, MD 模拟结果可靠. 经计算,  $\Delta E_{\text{converge}} = 3.76 \times 10^{-5}$ ,  $R = 1.22 \times 10^{-3}$ , 表明模拟体系已达平衡, 模拟结果可靠, 其余体系均得到类似结果.

### 2.2 聚合物在方解石晶面上的结合能

方解石晶体中  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  以离子键结合, 单个  $\text{CO}_3^{2-}$  离子则形成局部离域  $\pi_4^6$  体系, 数量庞大, 易与聚羧酸类分子形成超分子体系. 二者的相互作用能  $\Delta E$  可表示为:

$$\Delta E = E_{\text{complex}} - (E_{\text{polymer}} + E_{\text{surface}}) \quad (2)$$

式中  $E_{\text{complex}}$  为聚合物与方解石晶面结合体系的总能量,  $E_{\text{polymer}} + E_{\text{surface}}$  表示结合前聚合物分子与晶面的单点能之和,  $E_{\text{polymer}}$  为聚合物的单点能, 定义结合能为相互作用能的负值, 即  $E_{\text{binding}} = -\Delta E$ .

表 2、表 3 列出了各相互作用体系的计算数据 (均为优选构象态的平均值). 可以看出, (104)面的能量远低于(110), 即后者较前者活泼, 更易与聚合物结合. 结合能均为负值, 说明该结合过程放热, 且数值远大于常规的吸附能. 主要原因可能是: 聚羧酸类分子结构中含有大量的  $-\text{COOH}$ , 其  $\pi_3^4$  离域键与方解石晶面上大量的  $\pi_4^6$  离域体系发生强烈的  $\pi-\pi$  相互作用<sup>[32-33]</sup> 而使得结合能大大增加. 比较同一聚合物在方解石两晶面上的结合能, 发现  $E_{\text{binding}}(110)$  远大于  $E_{\text{binding}}(104)$ , 两者数值之比约为 3.2~5.1, 即与(110)面的结合比(104)面更牢固, 与前面有关两晶面活性的推断一致; 比较各聚合物在同一晶面上的结合能, 得到的相对大小排序均为  $\text{PAA} > \text{AA-MA} > \text{PMAA}$ . 据以上分析可知, 聚合物阻垢能力强弱依次为  $\text{PAA} > \text{AA-MA} > \text{PMAA}$ , 且对(110)晶面生长的抑制居于主导地位; 因聚合物与方解石垢体晶面的结合, 占据了原本属于溶液中游离  $\text{CO}_3^{2-}$  离子沉积的活性生长点, 抑制了垢晶体生长或导致其发生晶格畸变, 垢体松

表 2 聚羧酸类添加剂分子与方解石晶体(110)、(104)两生长面的结合能(平均值)

Table 2 Binding energies between polymer additives and the two crystal growth surfaces of calcite(average value)

Cleaved surface plane	Polymer additives(scale inhibitors)	$E_{\text{complex}} / \text{eV}$	$E_{\text{polymer}} / \text{eV}$	$(E_{\text{polymer}}+E_{\text{surface}})/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	$E_{\text{binding}} / \text{eV}$
(110)	PAA	-3732.23	-13.61	-3702.65	-29.58	29.58
	PMAA	-3718.72	1.53	-3700.72	-17.99	17.99
	AA-MA	-3723.83	-6.02	-3698.41	-25.42	25.42
(104)	PAA	-4081.91	-13.61	-4072.63	-9.29	9.29
	PMAA	-4075.60	1.53	-4072.02	-3.58	3.58
	AA-MA	-4075.31	-6.02	-4068.66	-6.65	6.65

表 3 非键相互作用能和形变能(平均值)

Table 3 Non-bonding interaction energies and deformation energies(average value)

Cleaved surface plane	Polymer additives(scale inhibitors)	$E_{\text{vdW}} / \text{eV}$	$E_{\text{coulomb}} / \text{eV}$	$E_{\text{non-bond}} / \text{eV}$	$E_{\text{bind-polymer}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{deformation}} / \text{eV}$
(110)	PAA	6.07	-49.58	-43.51	3.83	17.44
	PMAA	6.19	-37.16	-30.97	18.73	17.20
	AA-MA	5.78	-43.78	-38.00	10.31	16.33
(104)	PAA	3.10	-22.54	-19.45	-3.43	10.17
	PMAA	2.95	-18.47	-15.52	14.08	12.55
	AA-MA	3.30	-18.05	-14.75	2.55	8.57

软而易于被水流冲刷掉。

图 3 给出了 PAA 最稳定构象与(110)面间各种非键作用能随时间变化曲线。由图 3(a)可以看出,排斥 vdW 作用为正,且数值大于色散 vdW 作用,因此总的 vdW 作用为正值,不利于聚合物与晶面的结合;由图 3(b)可知,超分子体系的结合能  $E_{\text{binding}}$  主要来自库仑作用的贡献,表 2、表 3 中的数据为此提供了有力佐证。经计算,(110)面上库仑与 vdW 相互作用的绝对数值之比约为 6.0:1~8.2:1,而在(104)面上约为 5.5:1~7.3:1。

### 2.3 聚合物分子在方解石晶面上的形变

形变程度由形变能  $\Delta E_{\text{deformation}}$  衡量:

$$\Delta E_{\text{deformation}} = E_{\text{bind-polymer}} - E_{\text{polymer}} \quad (3)$$

其中  $E_{\text{bind-polymer}}$ 、 $E_{\text{polymer}}$  分别表示束缚、自由状态下聚合物分子的单点能。图 4 为 PAA 最稳定构象在方解石两晶面上的 MD 模拟结果,经能量计算知,在两晶面上的形变能分别为 18.91 eV、12.57 eV,说明该 PAA 分子确实发生了严重的扭曲变形。

表 3 给出的各聚合物平均形变能数据与 Coveney 等人<sup>[11]</sup>的研究结果相符,再次说明所构建的模型是合理的。经分析可知,各聚合物在(110)面上的形变能约为(104)面上的 1.4~2 倍,这也反映出(110)面与聚羧酸分子的结合能力远强于(104)面,原因在于前者呈正电性而后者为电中性<sup>[16-17]</sup>;另一方面,各聚合物在晶面上的形变能远小于其与晶面之间的非键作用能,这也是聚合物能克服强烈的扭曲

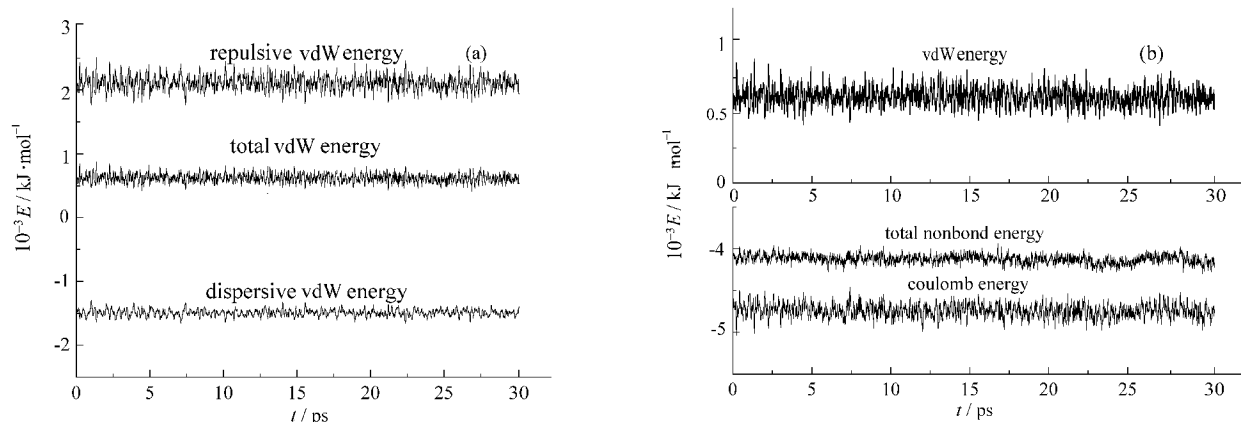


图 3 PAA 最稳定构象与(110)晶面间的各种相互作用随时间变化曲线

Fig.3 The interactions between the most stable configuration of PAA and (110) crystal surface vary along with time

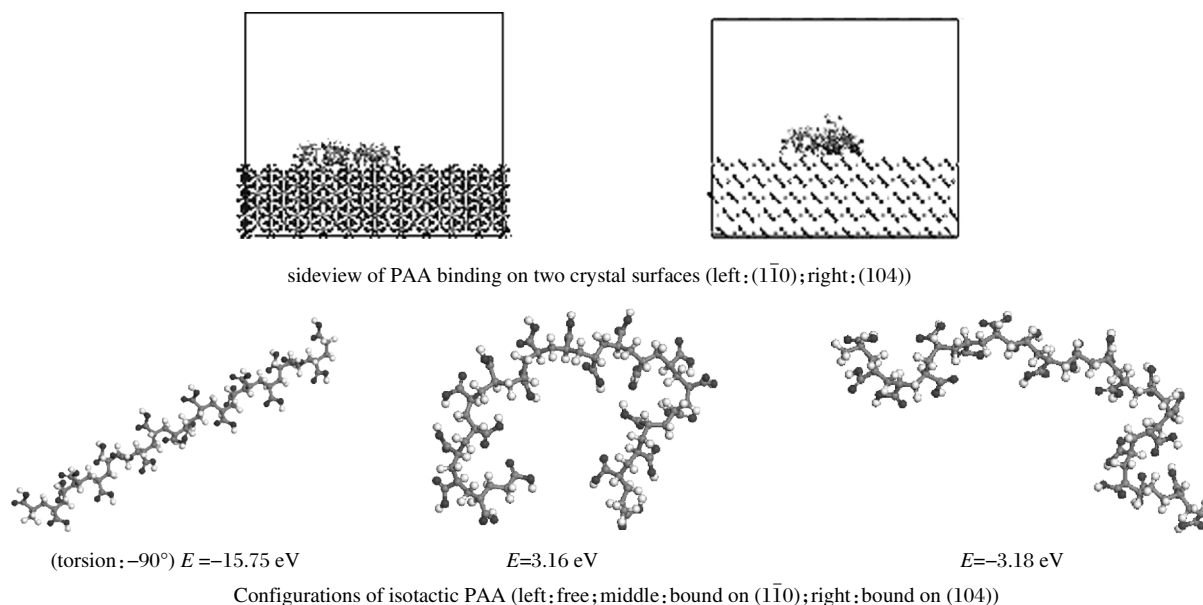


图4 PAA最稳定构象与方解石两晶面的MD相互作用

Fig.4 Interacting configurations of PAA with two crystal surfaces of calcite by MD

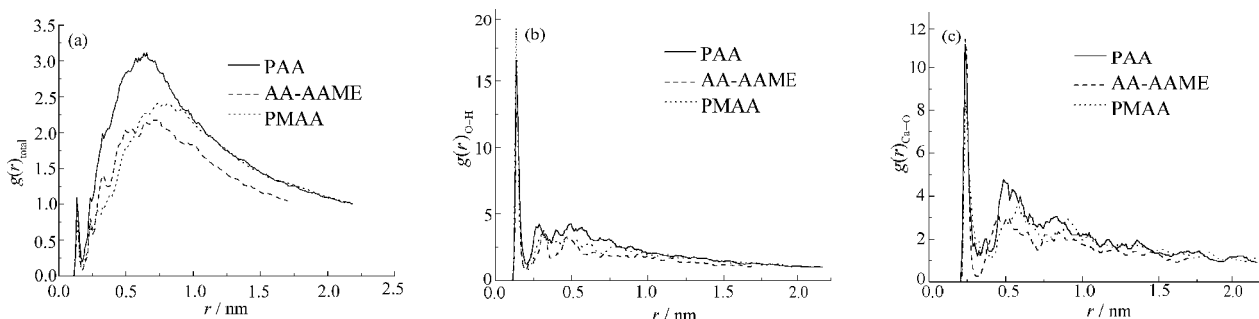
变形而与垢体晶面紧密结合的原因所在。

#### 2.4 超分子体系的对关联函数(pair correlation function)

以方解石 $(1\bar{1}0)$ 面为例,图5分别给出了聚合物与晶面之间总的对关联函数  $g(r)_{\text{total}}$ 、晶面上 O 原子与聚合物中羟基 H 原子之间的对关联函数  $g(r)_{\text{O-H}}$  以及晶面上  $\text{Ca}^{2+}$  与聚合物中羰基 O 原子之间的对关联函数  $g(r)_{\text{Ca-O}}$ 。一般说来,  $g(r)-r$  图中 0.35 nm 以内的峰主要由化学键、氢键构成, 0.35 nm 以外的则主要是库仑、vdW 相互作用成分。

在图5(b)的  $g(r)_{\text{O-H}}-r$  曲线中, 三聚合物出峰位置均在 0.14 nm 附近, 比 O、H 原子共价半径之和 0.11 nm 略大, 表明晶面 O 原子与聚合物中羟基 H 原子之间形成了氢键, 且 PMAA、PAA、AA-MA 的峰值依次减小, 说明氢键作用依次减弱;  $g(r)_{\text{Ca-O}}-r$  关系图中 0.235 nm 附近的强峰, 与 Ca—O 离子键键

长相仿, 表明晶面上  $\text{Ca}^{2+}$  与聚合物中羰基 O 原子间形成了离子键, 且峰值排序为  $\text{PAA} \approx \text{AA-MA} > \text{PMAA}$ , 说明 PMAA 与晶面上  $\text{Ca}^{2+}$  之间的离子键作用比 PAA、AA-MA 要弱。在总对关联函数  $g(r)_{\text{total}}-r$  关系图中, PAA、AA-MA、PMAA 对关联函数分别在 0.635 nm、0.745 nm 和 0.815 nm 附近出现最强峰, 峰值分别为 3.11、2.18、2.41, 因此无论从出峰位置还是峰强度来看, PAA 与晶面的相互作用明显强于 PMAA、AA-MA; 在 0.28~0.58 nm 的近程强非键作用区域内, PMAA 的径向分布函数值小于 AA-MA, 再加上前者的出峰位置大于后者, 所以 AA-MA 与晶面相互作用比 PMAA 的要强; 另外,  $g(r)_{\text{O-H}}-r$ 、 $g(r)_{\text{Ca-O}}-r$  图中分别位于 0.14 nm、0.235 nm 处的峰在图5(a)中均有显示, 但强度比 0.35 nm 以外的峰要弱得多。故从整体上来看, 聚合物与方解石晶面的结合以库仑、vdW 作用为主, 结合作用的强弱顺序为

图5 三种聚合物在方解石 $(1\bar{1}0)$ 面上的对关联函数Fig.5 Pair correlation functions of three polymers on calcite  $(1\bar{1}0)$  surface

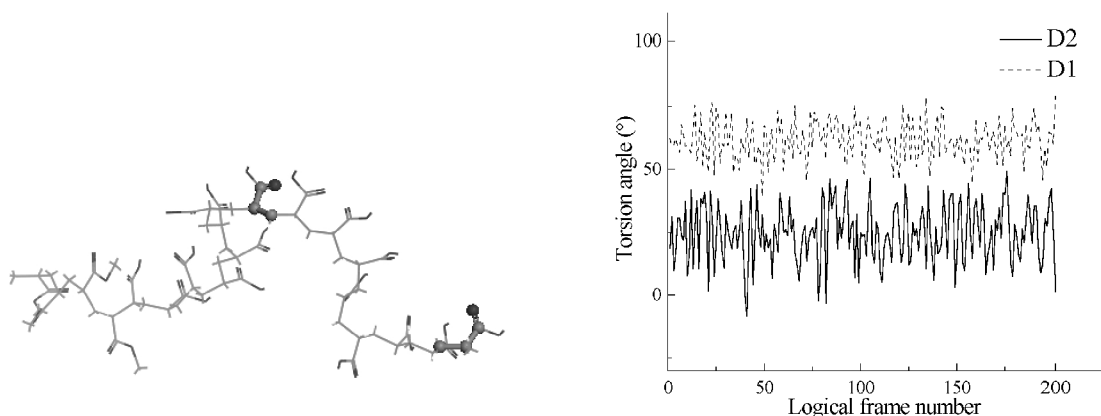


图 6 AA-MA 链中部、链端含羰基二面角 D1、D2 的角度波动图(200 帧)

Fig.6 Fluctuation charts of two carbonyl-containing dihedrals of AA-MA in MD simulation (200 frames)

D1: middle dihedral of polymer chain, D2: terminal dihedral of polymer chain

PAA > AA-MA > PMAA, 恰与结合能的分析结果相一致.

### 2.5 聚合物中不同位置羧基的动力学行为

MD 模拟过程中,我们还对聚合物链中不同位置羧基的动力学行为进行了考察.图 6 所示为(104)面上 AA-MA 共聚物链中部、链端含羰基二面角 D1、D2 (均以球棍模型标出,其余原子以线模型显示)的角度随时间波动图(共 200 帧).由图可见,端基二面角 D2 取值的振荡幅度比链中部二面角 D1 大得多,说明结合过程中链端羧基比中部羧基运动翻转剧烈得多,因而与方解石晶面结合不牢固,导致链端羧基抑制方解石晶体生长的能力比较弱;中部羧基因与晶面结合牢固而能对成垢离子在垢生长面上的沉积进行有效阻抑,这与 Hädicke 等人<sup>[16-17]</sup>的结论完全一致.所以当分子量处于一定范围内时,高聚合度阻垢剂因含有更多的链中部羧基而比低聚合度阻垢性能好,这也与实验事实相符合<sup>[1-2]</sup>.

## 3 结论

聚合物 PAA、PMAA、AA-MA 均能与方解石晶体实现紧密结合,具有较好的阻垢性能;与 Calcite 两晶面的结合能排序均为 PAA > AA-MA > PMAA;各聚合物在不同晶面上的结合能排序均为  $E_{\text{binding}}(\bar{1}\bar{1}0) > E_{\text{binding}}(104)$ ;与 Calcite 晶体结合的聚合物发生明显形变,但形变能远小于体系的非键作用能;结合能主要由库仑作用(包括离子键)提供,并含少量氢键成分;vdW 作用为正值,不利于结合体系的形成;聚合物链中部羧基因与晶面的结合比链端羧基更牢固而具有更强的阻垢能力.

## References

1 Zhou, B. S. Industrial water treatment technology. Beijing: Chemical

Industry Press, 2002 [周本省.工业水处理技术.北京:化学工业出版社,2002]

2 Yan, R. X. Handbook of water treatment reagents. Beijing: Chemical Industry Press, 2003 [严瑞瑄.水处理剂应用手册.北京:化学工业出版社,2003]

3 Zhang, S. G.; Lei, W.; Yang, Q.; Xia, M. Z.; Wang, F. Y. *Computer and Applied Chemistry*, **2003**, *20*(6):835 [张曙光,雷武,杨骐,夏明珠,王风云.计算机与应用化学(*Jisuanji Yu Yingyong Huaxue*), **2003**, *20*(6):835]

4 Shi, W. Y.; Zhang, S. G.; Xia, M. Z.; Lei, W.; Wang, F. Y. *Technology of Water Treatment*, (in press) [石文艳,张曙光,夏明珠,雷武,王风云.水处理技术(*Shui Chuli Jishu*), (印刷中)]

5 Fang, J.; Li, J. *Journal of Tongji University*, **2002**, *30*(4):521 [方健,李杰.同济大学学报(*Tongji Daxue Xuebao*), **2002**, *30*(4):521]

6 ter Horst, J. H.; Wong Fong Sang, K. E.; de Vreugd, C. H.; Geertman, R. M.; Wfkamp, G. J.; van Rosmalen, G. M. *Colloids and Surfaces A*, **1999**, *154*:273

7 van der Leeden, M. C.; van Rosmalen, G. M. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1995**, *171*:142

8 Bromley, L. A.; Buckley, A. M.; Chlad, M.; Davey, R. J.; Dreve, S.; Finlan, G. T. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1994**, *164*:498

9 Mann, S. *Endeavour*, **1991**, *15*(3):120

10 Gill, J. S.; Varsanik, R. G. *Journal of Crystal Growth*, **1986**, *76*:57

11 Coveney, P. V.; Davey, R.; Griffin, J. L. W.; He, Y.; Hamlin, J. D.; Stackhouses, Whiting, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*(46):11557

12 Griffin, J. L. W.; Coveney, P. V.; Whiting, A.; Davey, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1999**, *2*:1973

13 Coveney, P. V.; Davey, R. J.; Griffin, J. L. W.; Whiting, A. *Chem. Commun.*, **1998**, 1467

14 Bromley, L. A.; Cottier, D.; Davey, R. J.; Dobbs, B.; Smith, S.; Heywood, B. R. *Langmuir*, **1993**, *9*:3594

15 Davey, R. J.; Black, S. N.; Bromley, L. A. *Nature*, **1991**, *353*(10):549

- 16 Hädicke, E.; Rieger, J.; Rau, I. U.; Boeckh, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, **1**:3891
- 17 Rieger, J.; Hädicke, E.; Rau, I. U.; Boeckh, D. *Tenside Surf. Det.*, **1997**, **34**(6):430
- 18 Myerson, A. S.; Jang, S. M. *Journal of Crystal Growth*, **1995**, **156**:459
- 19 Yang, X. Z. *Molecule simulation and polymer materials*. Beijing: Science Press, 2002 [杨小震. 分子模拟与高分子材料. 北京: 科学出版社, 2002]
- 20 Drela, I.; Falewicz, P.; Kuczkowska, S. *Wat. Res.*, **1998**, **32**(10):3188
- 21 Zhang, S. G.; Lei, W.; Wang, J. X.; Xia, M. Z.; Wang, F. Y. *Physical Testing and Chemical Analysis, Part B: Chemical Analysis*, **2004**, **40**(1):27 [张曙光, 雷武, 王金祥, 夏明珠, 王风云. 理化检验-化学分册(Lihua Jianyan-Huaxue Fence), **2004**, **40**(1):27]
- 22 Materials Studio 3.0. Discover/Accelrys, San Diego, Ca, U. S. A., 2004
- 23 Sun, H. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**:7338
- 24 Sun, H.; Ren, P.; Fried, J. R. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1998, **8** (1/2):229
- 25 Rigby, D.; Sun, H.; Eichinger, B. E. *Polymer International*, **1998**, **44**:311
- 26 Heermann, D. W. *Computer simulation methods in the theoretical physics*. Trans. Qin, K. C. Beijing: Peking University Press, 1996 [理论物理学中的计算机模拟方法. 秦克成译. 北京: 北京大学出版社, 1996]
- 27 Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **81**:3684
- 28 Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987
- 29 Dean, J. A. *Lange chemistry handbook*. 15th ed. 1998,
- 30 Tuckerman, M.; Berne, B. J.; Martyna, G. J. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **97**(3):1990
- 31 Humphreys, D. D.; Friesner, R. A.; Berne, B. J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**(27):6885
- 32 Guo, Y. B.; Yang, R.; Cao, W. L.; Zhang, J. C. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **2004**, **17**(4):437 [郭玉宝, 杨儒, 曹维良, 张敬畅. 化学物理学报(Huaxue Wuli Xuebao), **2004**, **17**(4):437]
- 33 Yang, Q. H.; Zheng, J. T.; Wang, M. Z.; Zhang, B. J. *Chinese Journal of Materials Research*, **2000**, **13**:113 [杨全红, 郑经堂, 王茂章, 张碧江. 材料研究学报 (Cailiao Yanjiu Xuebao), **2000**, **13**:113]

## Molecular Dynamics Simulation of Interaction between Calcite Crystal and Water-soluble Polymers

ZHANG, Shu-Guang    SHI, Wen-Yan    LEI, Wu    XIA, Ming-Zhu    WANG, Feng-Yun<sup>1</sup>  
(Department of Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

**Abstract** The interactions between three kinds of water-soluble polymers, i.e. polyacrylic acid (PAA), polymethylacrylic acid (PMAA), and acrylic acid-methyl acrylate copolymer (AA-MA), and calcite crystal have been simulated by molecular dynamics (MD). The results show that the orders of binding energies for three polymers with two calcite crystal surfaces are PAA > AA-MA > PMAA, and the interactions of polymers with calcite (1 $\bar{1}$ 0) face are significantly stronger than those with (104) face. The binding energies are mainly determined by coulomb interaction by analysis various interactions and the pair correlation functions of the systems. Polymers deform during their combining with calcite crystal surfaces, and the deformation energies of polymers on (1 $\bar{1}$ 0) face are about 2 times as those on (104) face, but all of them are far lower than respective nonbonding energies. The dynamics behaviors of carboxyls at different positions of polymer chains are widely different. Carboxyls at the end of chains oscillate more rapidly than those in the middle, so the middle ones hinder scale crystal growth more effectively than the end segments because they combine with calcite crystal more firmly.

**Keywords:** Molecular dynamics, Water-soluble polymers, Calcite, Scale inhibitors, Binding energy, Pair correlation function, Deformation energy