

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

金纳米颗粒周围水的结构和动力学性质的分子动力学模拟

杨 振 杨晓宁* 徐志军

(南京工业大学化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 采用经典的分子动力学模拟方法系统地研究了在常温条件下金纳米颗粒周围水的结构与动力学性质. 结果表明, 水分子在纳米颗粒附近形成了明显的多层结构. 同时随着径向距离的减小, 水分子的空间取向也从无序排列趋向于有序排列. 通过分析界面处不同水层中的均方位移及停留时间分布, 发现紧贴颗粒表面的第一和第二水层中的水分子表现出很低的扩散系数, 而第三和第四水层中的水分子则能够轻易地离开界面区域而进入主体相区域. 此外, 在界面处的每个水分子的氢键平均数要高于在主体相的平均值.

关键词: 纳米颗粒; 水; 分子动力学; 结构; 扩散; 氢键

中图分类号: O641; O647

Molecular Dynamics Simulation of Structure and Dynamics Properties of Water Near an Au Nanoparticle

YANG Zhen YANG Xiao-Ning* XU Zhi-Jun

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P. R. China)

Abstract: Classical molecular dynamics simulations were employed to investigate the structural and dynamical properties of water near an Au nanoparticle at room temperature. The simulation results showed that a well-defined multi-layered structure of water was formed close to the surface of the Au nanoparticle and the orientation of water molecules in the interfacial region changed gradually from the random arrangement to the ordered arrangement with the reduction in the radial distance. By analyzing the mean square displacement and occupation time distribution in different water layers, we found that water molecules in the first and second layers display very low diffusivity, whereas water molecules in the third and fourth layers could migrate from the interfacial region to the bulk region at short time. Additionally, the average number of hydrogen bonds per water molecule in the interfacial region was higher than that in the bulk phase.

Key Words: Nanoparticle; Water; Molecular dynamics; Structure; Diffusion; Hydrogen bond

近年来, 水在各种界面处的结构及动力学性质受到理论和实验研究的广泛关注^[1-5]. 这主要是因为它能帮助我们更好地理解和研究许多重要的物理化学现象, 如两亲表面活性剂自组装、蛋白质折叠以及表面润湿等. 作为实验研究重要的辅助手段之一, 计算机模拟方法已经成为研究界面处水的性质的有利工具, 能为我们提供更为详细而全面的微观信息. 如 Sanchez^[6]采用基于密度泛函的第一性原理方法重点

研究了在带电 Ag(111)表面的水分子的空间取向. 结果表明水分子中的氧原子在正负电荷区域的空间取向正好相反, 前者背离金属表面, 后者是指向表面. 但是在不带电区域的水分子则近似地平行金属表面. Mart 等^[7]结合密度泛函理论及分子动力学 (molecular dynamics, MD)模拟方法揭示了离子的电负性和尺寸对水在 MgO(001)表面的水合行为和吸附行为起到重要的作用. Wang 等^[8]采用 MD 模拟

Received: June 24, 2008; Revised: July 29, 2008; Published on Web: October 8, 2008.

*Corresponding author. Email: yangxia@njut.edu.cn; Tel: +8625-83587185.

国家自然科学基金(20776066)和高等学校博士点科研基金(20060291002)资助项目

方法系统研究了水在白云母(muscovite)(001)表面的结构和动力学性质,同时计算得到的表面吸附热很好地吻合了相应的实验结果.通过改变表面活性剂的尾部官能团, Janecek 等^[9]则采用 Monte Carlo 模拟方法分别考察了水在憎水性和亲水性自组装单分子层表面的结构行为.

然而上述研究主要都是在二维平面上进行的,对于三维的纳米颗粒周围水的性质则研究相对较少.纳米颗粒因其特殊的尺寸特性表现出不同于宏观块体的光学、热学、电学、磁学以及化学方面的特殊性能,使其在光电转化、磁记录和催化等领域有着广泛的应用前景^[10-13].而考察在三维的纳米颗粒周围水的性质有助于我们明白纳米颗粒的溶剂化效应,同时也有助于深入了解它们之间的相互作用机理. Koparde 等^[14]采用 MD 模拟方法分别研究了水分子在锐钛矿型和金红石型 TiO_2 纳米颗粒表面的吸附行为.他们发现在相同的条件下金红石型比锐钛矿型更有亲水性. Ju^[15]基于同样的模拟方法考察了水分子在不同尺寸的金纳米颗粒表面的吸附行为.结果表明尺寸更小的纳米颗粒对水分子有着更强的吸附作用.最近, Ju 课题组^[16]又进一步揭示了吸附在更小的颗粒表面的水分子倾向于更加规则的排列,而在较大的颗粒表面附近水分子的排列则更加无序.尽管文献中对水在纳米颗粒附近的结构性质进行了一定的研究,然而水在纳米颗粒附近的动力学性质以及两者之间的相互关系却没有得到充分关注.本文采用经典的 MD 模拟方法系统地考察了金纳米颗粒周围水的结构和动力学性质.依据纳米颗粒附近水分子中的氢氧原子的径向密度分布,对水/金纳米颗粒的界面区域进一步划分为不同受限区域.从而对不同受限水层中水分子的空间取向、氢键、扩散行为及停留时间分布进行详细地考察,并对它们之间的相互联系进行了探讨.

1 模拟方法

本工作采用在 Tinker 4.2 模拟程序包^[17]的基础上进行改进的软件.在原软件中加入了用于描述金属原子间相互作用的 Sutton-Chen 多体势能函数^[18]. MD 模拟计算是在正则系综(N, V, T 不变)下进行的.模拟盒子采用一个边长为 4.9323 nm 的正方体,这样的长度足以保证盒子边缘存在着水的主体相.同时在 x, y 和 z 方向均采用周期性边界条件.采用 Nose-Hoover 方法^[19,20]将体系温度控制在 298 K.模

拟过程中采用 velocity-verlet 方法^[21]来求解牛顿运动方程.不同于宏观金块体,纳米尺度下金颗粒呈现出多种多面体结构形态,如八面体、十面体及二十面体等. Whetten 等^[22]基于高分辨电镜和 X 射线衍射表征手段发现仅仅只有很小比例的金纳米颗粒呈现出十面体和二十面体结构,而主要是面心立方(face-centered cubic, FCC)型金纳米颗粒. Barnard 等^[23]则通过密度泛函理论研究揭示了在粒径约为 1.5–3.0 nm 之间, FCC 型金纳米颗粒(除了 Au_{116})主要是以截断的八面体结构存在,具有截断的八面体结构的 Au_{140} 就是其中之一.最近, Seo 等^[24]采用改进的多羟基化合物方法制备出多种具有多面体结构的金纳米颗粒,其中也包括截断的八面体结构.因此,我们采用一个由 140 个金原子组成的截断的正八面体作为纳米颗粒的结构.其暴露的表面是由 6 个(100)面和 8 个(111)面组成.金原子间的相对空间坐标是基于 Sutton-Chen 多体作用势^[18]在温度 0 K 下,采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)非线型优化方法^[25]得到.模拟过程中纳米颗粒采用 shake 方法^[26]保持刚性,并将其置于模拟盒子的中心.在模拟盒子中, 3884 个水分子放置在纳米颗粒的周围,使得体系中水的密度为 $0.97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.水分子间的相互作用采用 Jorgensen 等^[27]的 TIP3P 模型来描述,同时采用 Lennard-Jones(LJ)势能函数来描述金原子与水分子之间的相互作用.相应的 LJ 参数是 Tay 等^[28]通过拟合水在金表面的吸附热实验值^[29]而得到的.拟合过程中假定了金原子和氢原子之间的 LJ 作用为 0,得到的金原子和氧原子的 LJ 参数为 $\epsilon_{\text{Au-O}}=8.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\sigma_{\text{Au-O}}=0.29348 \text{ nm}$ ^[28].长程静电相互作用则采用 SPM(smooth particle mesh)Ewald 加和方法^[30]计算.非键相互作用势的截断半径取 0.9 nm.时间步长取 2 fs. MD 模拟总共运行了 1.2 ns,前 200 ps 用来平衡,后 1 ns 用于统计.图 1 给出了平衡后金纳米颗粒在水中的瞬时构型.

2 结果与讨论

2.1 结构性质分析

图 2 显示了水分子中氧原子和氢原子相对于纳米颗粒中心的径向密度分布.由于氧原子占据水分子 88.89% 的质量,使得水分子质心的分布与氧原子的分布几乎一样,因此在图中并没有给出水分子质心的密度分布.以氧原子的密度分布为基准,从图中可以看到水分子在金颗粒周围形成了明显的多层结

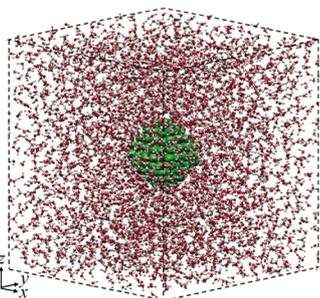


图 1 平衡后金纳米颗粒在水中的瞬时构型

Fig.1 Snapshot of an Au nanoparticle in water after equilibration

构分布. 类似的结构分布行为也在以前模拟的结果中被观察到^[15,16]. 同时, 随着氢氧原子离颗粒表面越远, 密度的波动逐渐减弱直至呈一条直线, 也就是进入了水的主相区域. 离颗粒最近的第一个密度峰值(0.123 nm^{-3})呈现出近 4 倍于在主相区的密度值(0.032 nm^{-3}). 表面附近密度的急剧上升说明在这个尺寸(约为 1.50 nm)条件下, 金纳米颗粒表面是亲水性的. 通过对比氧原子和氢原子的分布, 发现尽管两者具有相似的密度波动特征, 然而在相同的位置处氧原子的密度值并不一直等于氢原子密度值的一半. 特别是在第一个波峰处, 两者的密度值($\rho_{\text{O}}=0.123 \text{ nm}^{-3}$ 和 $\rho_{\text{H}}=0.139 \text{ nm}^{-3}$)几乎相等, 这和主相区的情况明显的不同. 在主相区域, 由于水分子不受外场作用, 其空间取向是随机无序的, 因此在主相区的氧原子和氢原子的密度比值等于水分子中的氧氢原子数比值(1:2). 这种差别可能是由于水分子在界面处的空间取向和主体相水分子不一样所造成的.

为了进一步解释这种行为, 首先定义了用于确

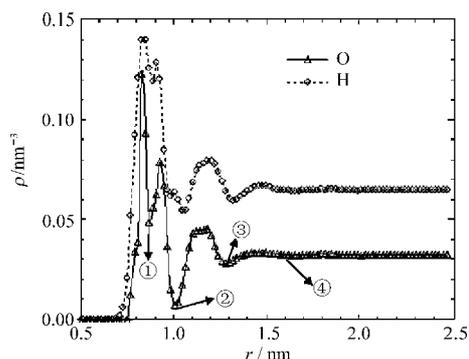


图 2 氧原子和氢原子相对于金纳米颗粒中心的径向密度分布

Fig.2 Radial density profiles of oxygen and hydrogen atoms relative to the center of Au nanoparticle

The numbers 1-4 correspond to four minima shown in the radial density profile of oxygen atoms, respectively.

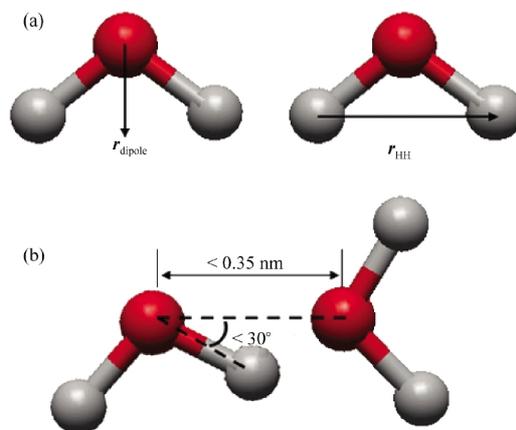


图 3 水分子取向(a)和氢键(b)形成的示意图

Fig.3 Illustrations for the orientation of water (a) and the formation of hydrogen bond (b)

定水分子空间方向的两个向量. 如图 3(a)所示, 一个是水分子的偶极矩, 它是指由氧原子指向两个氢原子连线的中间点的向量, r_{dipole} ; 另一个是由氢原子指向另一个氢原子的向量, r_{HH} . 由水分子的 r_{dipole} 和 r_{HH} 两向量分别与由纳米颗粒中心指向氧原子的向量 $r_{\text{C-O}}$ 之间形成的夹角定义为 α 和 β . 以氧原子的分布为基准, 在图 2 中可以看到大约在 $r=1.60 \text{ nm}$ 处是界面区与主体相区的分界点. 如图 2 所示, 根据四个主要波谷的位置, 我们将水和纳米颗粒的界面区进一步划分为四个部分, 它们分别为水分子质心离金纳米颗粒中心距离 r 在 $0.70-0.87 \text{ nm}$, $0.87-1.00 \text{ nm}$, $1.00-1.30 \text{ nm}$ 以及 $1.30-1.60 \text{ nm}$ 四个受限区域, 对应着第一至第四水层.

图 4 给出了水分子在上述四个受限区域的空间取向分布. 在不同的受限区域, 水分子的空间取向分布明显不同. 在第一水层中, 概率分布的峰值在 $\cos\alpha$ 和 $\cos\beta$ 分别为 -0.15 和 0 处, 也就是 α 和 β 分别约为 98.6° 和 90° . 这说明金纳米颗粒强烈地吸引作用使得第一水层中水分子是近似地平行于切线方向(也就是垂直于由颗粒中心到氧原子的向量 $r_{\text{C-O}}$). 在第二水层中, 水分子也是近似地平行于切线方向, 但是水分子的方向正好与第一水层中水分子的方向相反. 这样相反的取向分布有助于更有效地减少水分子间的空间位阻效应, 以便更多的水分子能够吸附在颗粒表面来降低颗粒的表面能. 此外, 从图 4 中看到, 当 r 在 $1.30-1.60 \text{ nm}$ 的受限区域里, 水分子在各个方向上的概率几乎是相等的, 接近于主体相水分子的性质. 通过对比不同水层的分布曲线, 我们发

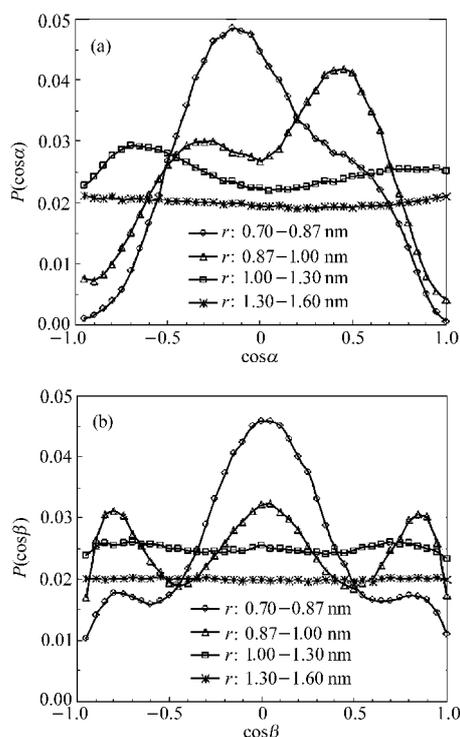


图4 水分子在不同受限区域的取向分布

Fig.4 Orientational distribution of water molecules in different confined regions

To enhance visual clarity, the fourth curve is shifted downward by 0.005.

现, 在远离颗粒表面的水层, 水分子的空间取向趋向于随机无序; 而在接近颗粒表面的水层, 水分子的排列更加规则有序.

图5中给出了每个水分子的氢键平均数随径向距离的变化. 对氢键的定义, 文献中有许多不同表达. 但无论是哪一种定义, 反映出的氢键变化规律往往都是类似的. 如图3(b)所示, 两个水分子形成氢键必须同时满足两个条件^[31]: 两个氧原子的间距不得超过0.35 nm; 其中某一个O—H键和O—O键的夹角不大于30°. 最近, 这种氢键的定义方式已经成功地用于描述TIP3P型的水分子模型^[32]. 图5显示了在界面处的水分子间氢键同样有着剧烈的波动, 而且界面处的氢键平均数要高于在主体相水分子. 此外, 进入主体相区域内水分子的氢键平均数收敛于2.5, 这一数值接近于Xenides等^[33]通过QM/MM(quantum mechanical/molecular mechanical)MD模拟方法计算得到的结果($n_{\text{HB}}=2.8$). 这说明了本文中所选择的氢键定义是合理的.

2.2 动力学性质分析

除了水的结构性质在界面处与在主体相不一样, 我们能够预见其界面处的动力学性质也将会有

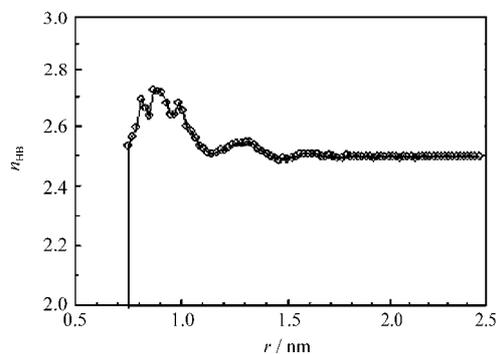


图5 每个水分子的氢键平均数随径向距离的变化
Fig.5 Average numbers of hydrogen bond as a function of the radial distance

所不同. 图6给出了在界面处不同水层中, 水分子的均方位移随时间的变化. 为了对比, 图中同样给出了主体相的曲线. 图中曲线的斜率大小正比于各个受限区域内水分子的扩散系数的大小. 通过对比, 发现界面处水分子扩散速率要小于主体相水的扩散速率, 而且随着离颗粒越近, 这种差距也随之增大. 特别是在第一和第二水层中的水分子, 其相应斜率几乎为0, 表现出类似于固体的特性. 这一方面可能是由于离纳米颗粒越近的水分子受到吸引作用也就更大, 抑制了水分子的扩散; 另一个方面是由于在第一和第二水层这个区域氢键的密度大造成的. 如图5所示, 注意到 r 在0.70–1.00 nm的范围内, 水分子有着很高的氢键平均数. 强烈的氢键作用同样限制了水分子的扩散. 这样的双重效果使得在这个区域的水分子的扩散速率明显地低于其它区域的扩散速率.

最后, 我们研究水分子在界面处不同受限区域的停留时间分布(occupation time distribution, OTD). OTD函数 $R(t)$ 可以表示成如下形式^[34]:

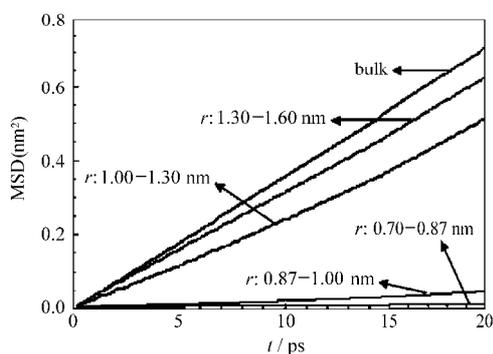


图6 水分子在不同受限区域的均方位移
Fig.6 Mean square displacement (MSD) of water molecules in different confined regions

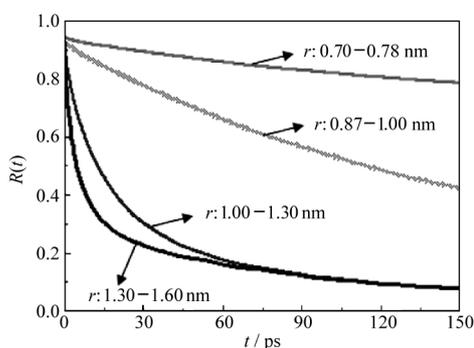


图 7 水分子在不同受限区域的停留时间分布
Fig.7 Occupation time distribution of water molecules in different confined regions

$$R(t) = \frac{1}{\Omega} \left[\frac{1}{N_t} \sum_{t_0=t_0}^{t_0=t_0^{\max}} \frac{1}{N_{\text{occu}}} \sum_{i=1}^N \theta_i(t_0) \theta_i(t_0+t) \right] \quad (1)$$

以及:

$$\Omega = \frac{1}{N_t} \sum_{t_0=t_0}^{t_0=t_0^{\max}} \sum_{i=1}^N \theta_i(t_0) \theta_i(t_0) \quad (2)$$

式中 t_0 为起始点时刻, t_0^1 和 t_0^{\max} 分别为在平衡后 1 ns 统计时间内选取的第一个及最后的起始点时刻, N_t 为起始时刻选取的个数, N_{occu} 为起始点时刻在相应受限区域内水分子的个数, N 为模拟体系中总的水分子数, Ω 为归一化常数. 当水分子 i 在 t 时刻在相应的受限区域内, $\theta_i(t)=1$; 若不是, 则 $\theta_i(t)=0$. 应该指出的是, 在这个函数关系中, 在某一中间时刻离开相应的受限区域的水分子若又重新回到原来的区域内, 它是可以继续被 OTD 的计算包括在内的. 因此, OTD 分布 $R(t)$ 是指经过 t 时间后, 还剩多少比例的水分子停留在初始的区域内. 如图 7 所示, 和所预想的一样, 不一样的扩散速率导致了不一样的停留时间分布. 对于第一和第二水层中的水分子, OTD 曲线近似地随着时间线性地下降. 即使经过了 150 ps, 第一水层中仅仅 20% 的水分子离开了原来的受限区域. 说明第一水层中的水分子难于在径向上发生扩散. 这和图 6 中的结果是一致的. 而对于第三和第四水层, OTD 曲线是快速地下降后接着缓慢地下降. 在 $t=30$ ps 时, 在第三和第四水层中就分别有约 70% 和 80% 的水分子离开了这个区域. 这说明第三和第四水层中的水分子能够轻易地离开界面区域而进入主体相区域.

3 结论

采用 NVT 系综的 MD 模拟方法系统地研究了金纳米颗粒周围水的结构及动力学性质. 通过考察

界面处水分子的径向密度分布、空间取向分布以及氢键的平均数随径向距离的变化, 发现水分子在颗粒表面附近形成了明显的多层结构. 在界面处, 水分子表现出更为规则的空间取向分布, 并且随着径向距离的增大, 水分子的取向趋于无序. 同时界面处每个水分子的氢键平均数要高于主体相的水分子的氢键的平均值. 此外, 在界面处的水分子呈现出低于主体相水的扩散速率, 并且随着径向距离的减少, 水分子的扩散速率也逐渐地降低. 特别是在第一水层的受限区域中水分子表现出极低的扩散速率. 相应的 OTD 分布显示了第一和第二水层中水分子难于在径向上发生扩散, 而第三和第四水层中的水分子则能够轻易地离开界面区域而进入主体相区域.

References

- 1 Paria, S.; Khilar, K. C. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **110**: 75
- 2 Bagchi, B. *Chem. Rev.*, **2005**, **105**: 3197
- 3 Zheng, L.; Lazaridis, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, **9**: 573
- 4 Cao, Y.; Li, H. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1999**, **15**(10): 895
[曹亚, 李惠林. 物理化学学报, **1999**, **15**(10): 895]
- 5 Zhao, Z. G.; Jin, M. Z.; Liu, Y. Q. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2000**, **21**(12): 1904 [赵振国, 金明钟, 刘迎清. 高等学校化学学报, **2000**, **21**(12): 1904]
- 6 Sanchez, C. G. *Surf. Sci.*, **2003**, **527**: 1
- 7 Mart, U.; Jung, C.; Koyama, M.; Kubo, M.; Miyamoto, A. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **244**: 640
- 8 Wang, J. W.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J.; Cygan, R. T. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 15893
- 9 Janecek, J.; Netz, R. R. *Langmuir*, **2007**, **23**: 8417
- 10 Fu, X. F.; Zou, H. M.; Han, J. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(6): 940 [付小锋, 邹化民, 韩俊波. 物理化学学报, **2007**, **23**(6): 940]
- 11 Maheshwari, V.; Saraf, R. F. *Science*, **2006**, **312**: 1501
- 12 Tang, Z. Y.; Kotov, N. A. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**: 951
- 13 Tian, J.; Zheng, D.; Zhang, X. G.; Zhang, B. H.; Xia, B. J.; Yang, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(1): 68 [田娟, 郑丹, 张熙贵, 张宝宏, 夏保佳, 杨辉. 物理化学学报, **2007**, **23**(1): 68]
- 14 Koparde, V. N.; Cummings, P. T. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 6920
- 15 Ju, S. P. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **122**: 094718
- 16 Chang, C. L.; Lee, W. J.; Young, T. F.; Ju, S. P.; Chang, C. W.; Chen, H. L.; Chang, J. G. *J. Chem. Phys.*, **2008**, **128**: 154703
- 17 Ponder, J. W. TINKER 4.2. Washington University School of Medicine, 2004
- 18 Sutton, A. P.; Chen, J. *Philos. Mag. Lett.*, **1990**, **61**: 139
- 19 Nose, S. *Mol. Phys.*, **1984**, **52**: 255
- 20 Hoover, W. G. *Phys. Rev. A*, **1985**, **31**: 1695
- 21 Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R.

- J. Chem. Phys.*, **1982**, **76**: 637
- 22 Whetten, R. L.; Khoury, J. T.; Alvarez, M.; Murthy, S.; Vezmar, L.; Wang, Z. L.; Stephens, P. W.; Cleveland, C. L.; Luedtke, W. D.; Landman, U. *Adv. Mater.*, **1996**, **8**: 428
- 23 Barnard, A. S.; Curtiss, L. A. *ChemPhysChem*, **2006**, **7**: 1544
- 24 Seo, D.; Park, J. C.; Song, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**: 14863
- 25 Liu, D. C.; Nosedal, J. *Math. Program.*, **1989**, **45**: 503
- 26 Ryckaert, J. P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C. *J. Comput. Phys.*, **1977**, **23**: 327
- 27 Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.*, **1983**, **79**: 926
- 28 Tay, K. A.; Bresme, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**: 14166
- 29 Lee, S.; Staehle, R. W. *Z. Metallk.*, **1997**, **88**: 880
- 30 Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **103**: 8577
- 31 Luzar, A.; Chandler, D. *Nature*, **1996**, **379**: 55
- 32 Sobolewski, E.; Makowski, M.; Czaplewski, C.; Liwo, A.; Oldziej, S.; Scheraga, H. A. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**: 10765
- 33 Xenides, D.; Randolph, B. R.; Rode, B. M. *J. Mol. Liq.*, **2006**, **123**: 61
- 34 Choudhury, N.; Pettitt, B. M. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 6422