

文章编号: 1005-8893 (2004) 01-0040-03

## 分子动力学模拟计算有机溶剂的溶解度参数

夏庆<sup>1</sup>, 殷开梁<sup>1,2</sup>

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** 报道了利用分子动力学模拟手段对17种极性、非极性和氢键有机溶剂的溶解度参数进行计算的结果, 并和实验值进行了对比。计算结果表明, 非极性溶剂和多数极性溶剂的计算值和实验值吻合良好, 相对偏差一般小于1%; 而少数极性溶剂和多数氢键溶剂的计算值和实验值间则存在一定的偏差, 其中苯酚达到16%。

**关键词:** 有机溶剂; 溶解度参数; 分子动力学模拟

**中图分类号:** O 604

**文献标识码:** A

溶解度参数这一概念最早由 Hildebrand<sup>[1]</sup> 提出, 它是表征简单液体分子间相互作用强度特征的重要参数。现在溶解度参数已成为研究混合物体系的一个重要性质, 被广泛应用在多组分体系相平衡计算、乳化体系的稳定性研究、高聚物增塑体系的研究及增塑剂的选择、高聚物溶解性预测与研究、高聚物共混物的增溶剂研究、涂料溶剂的选择、油田化学品溶解性研究、溶剂萃取、气体在液体中的溶解研究及膜渗透等众多的领域<sup>[2]</sup>。目前, 溶解度参数的获取多是通过实验测定, 常见溶剂的溶解度参数可以在相关文献 [3, 4] 中查到。在进行溶解性相关研究时, 通常需进行大量的实验来测定不同溶剂或混合溶剂形成溶液的溶解度参数或内聚能密度, 很不经济, 急需寻找一种可以简单快速地预测溶剂和溶质特别是高分子溶质相溶性的方法。分子动力学模拟是近年来迅速发展的一种计算机模拟方法, 以其为主要手段的研究已在多个领域取得进展<sup>[5~12]</sup>。本文首次采用分子动力学模拟方法对常见溶剂的溶解度参数进行了模拟计算, 计算结果和实验值基本一致, 说明利用该方法进一步对高分子在不同溶剂中的溶解性进行预测研究是可行的。

### 1 溶解度参数

在溶解性相关研究中, 不论是低分子物质还是高分子物质, 应用的都是它们的凝聚态。这种聚集状态是由分子的几何排列方式决定的, 几何排列方式决定了物质的物理性质。聚集态中分子间的作用力不是化学键力, 而是非键合的原子间的作用力, 可分为范德华力 (色散力, 诱导力, 偶极力) 和氢键。通常用内聚能, 内聚能密度或溶解度参数来表示分子间的作用力。内聚能 ( $\Delta E$ ) 是 1 mol 分子聚集在一起所需要的能量, 溶解度参数  $\delta$  是内聚能密度 ( $d_{C,E}$ ) 的平方根。

$$\delta = d_{C,E}^{1/2} = \left[ \frac{\Delta E}{\bar{V}} \right]^{1/2} = \left[ \frac{\Delta H_v - RT}{\bar{V}} \right]^{1/2}$$

式中:  $\Delta E$  —— 内聚能;  $\bar{V}$  —— 液体的摩尔体积;  $\Delta H_v$  —— 摩尔蒸发热 (或摩尔升华热  $\Delta H_s$ );  $RT$  —— 转化为气体时所需要的膨胀功。

确定物质溶解度参数的方法一般有直接法和间接法两种<sup>[13]</sup>。直接法中, 小分子的溶解度参数一般根据小分子液体 (或固体) 的摩尔气化热 (或升华热) 求得。对蒸汽可视为理想气体的低分子液体 (或溶剂), 它的溶解度参数由热力学方程  $\Delta E = \Delta H_v - pV = \Delta H_v - nRT$  算出  $\Delta E$  后, 再由  $\delta$  定义求出该溶剂或液体的  $\delta$  值。分子动力学模拟采用的是计算分子之间的气化热求得分子的溶解度参数的

收稿日期: 2003-10-17

基金项目: 江苏工业学院科技基金资助

作者简介: 夏庆 (1976-), 女, 陕西汉中, 硕士, 主要从事分子模拟方面的研究工作。

方法。

本课题组利用分子动力学模拟方法对 3 类溶剂: 极性、非极性和氢键溶剂的溶解度参数进行了计算。

## 2 计算方法

利用从美国 Accelrys 公司购买的 Materials Studio 2.2 软件中的 Amorphous Cell 模块进行分子动力学模拟计算。利用 Construction 建模。首先根据各种溶剂在 298 K 时的密度对每种溶剂分子构建一周期性立方盒子, 盒长在 2~3 nm 之间, 分子数在 50~300 之间。然后对每个系统进行预平衡和恒温动力学模拟。模拟条件为: 选择  $N$  (粒子数)、 $V$  (体积)、 $T$  (温度) 一定的正则系综; 温度设定为 298 K; 力场采用适用于凝聚态模拟的 COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Study) 力场; 模拟盒中各原子的起始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机指定。温度控制: 预平衡采用 Velocity Scaling 方法, 缩放尺度  $\pm 10$  K; 恒温动力学模拟则采用 Anderson 方法<sup>[14]</sup>, 碰撞频率为每 335 步碰撞一次。在对体系进行了 5 ps~10 ps 的预平衡后, 再进行恒温动力学模拟。模拟的积分方法选用 Velocity Verlet 跳蛙法<sup>[15]</sup>, 积分步长设定为 1 fs, 每隔 50 fs 收集一次体系内各原子的运动轨迹。总共收集 40 ps 内的轨迹数据。最后利用 Analysis 对轨迹进行内聚能密度分析, 由分析结果计算出不同溶剂的溶解度参数。

## 3 结果与讨论

对 17 种常见溶剂的溶解度参数进行了计算, 计算值和相应的实验值列于表 1 中。

从表中可以看出, 对非极性溶剂, 分子动力学模拟计算结果和实验值非常吻合, 相对偏差在 1% 以内, 计算结果的可信度非常高。对极性溶剂, 计算结果和实验值存在一定的偏差, 可以看出偏差的大小和极性间存在一定的关系, 一般来说, 极性越大, 偏差越大, 这和模拟采用的力场中 van der Waals 作用势能的函数形式的选取有关; 总的来说, 偏差在 3% 以内, 说明计算结果仍是可信的。对氢键溶剂, 苯酚和甲酸的计算结果与实验值间存在较大的偏差, 虽然 COMPASS 力场中计算作用势时也考虑了氢键作用, 但采用的函数形式显然对内聚能的计算不合适; 同时苯酚和甲酸既具有强极

性又具有一定的酸性, 故计算时需通过某种方法进行校正, 这一工作正在开展中。

表 1 298 K 常见溶剂的溶解度参数的计算值和实验值<sup>[16]</sup>

溶剂	$V/\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 计算值	$\delta/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 实验值	相对偏 差, %
非极性溶剂				
正戊烷	116	14.46	14.42	0.28
环己烷	109	16.78	16.74	0.24
正辛烷	164	15.50	15.45	0.32
苯	89	18.83	18.72	0.58
极性溶剂				
甲苯	107	18.16	18.23	-0.38
三氯甲烷	81	18.41	18.84	-2.28
丙酮	74	19.39	19.96	-3.15
丁酮	90	19.02	18.97	0.26
乙醛	57	20.15	20.05	0.50
四氢呋喃	81	18.61	18.64	-0.16
吡啶	81	21.42	21.74	-1.33
乙醚	105	16.09	15.59	3.21
乙酸乙酯	99	18.46	18.62	-0.86
氢键溶剂				
乙醇	57.6	26.11	26.43	-1.21
苯酚	87.5	24.78	29.67	-16.5
甲酸	37.9	22.67	24.86	-8.8

## 4 结论

利用分子动力学模拟方法对非极性、极性和氢键类共 17 种溶剂的溶解度参数进行了计算。除两种氢键溶剂的计算结果和实验值间存在较大偏差需进行校正外, 其它 15 种溶剂的溶解度参数的计算值和实验值相当吻合。实验结果表明, 分子动力学模拟方法是研究非氢键溶剂溶解度参数的可靠方法, 可以延伸至对非氢键高分子溶液的溶解性研究。

### 参考文献:

- [1] Hildebrand J H, Scott R L. The Solubility of Non-electrolytes [M]. 3rd Ed. New York: Reinhold, 1950.
- [2] 高保娇. 溶解度参数及其应用 [J]. 山西化工, 1998, 2: 18-20.
- [3] 橡胶工业手册编写小组. 橡胶工业手册 [M]. 第二分册. 北京: 化学工业出版社, 1974. 358.
- [4] 中国科技大学高分子物理教研室. 高聚物结构与性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [5] 殷开梁, 陈正隆. 真空条件下  $\beta$ -环糊精和对甲酚包结过程的分子动力学模拟 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12(4): 27-29.
- [6] 殷开梁, 夏庆, 毛向荣, 等. 分子模拟方法确定十六烷的凝点 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15(1): 30-32.
- [7] 殷开梁, 邹国英, 陈正隆. 正癸烷热裂解的分子动力学模拟研

- 究 [J]. 石油学报 (石油加工), 2001, 17 (3): 77—82.
- [8] 殷开梁, 徐端钧, 陈正隆. 真空条件下  $\beta$ -环糊精和对-甲基苯酚包结物动态结构的分子动力学模拟 [J]. 无机化学学报, 2003, 19 (5): 480—484.
- [9] Kailiang Yin, Qing Xia, Duanjun Xu, et al. Computer Simulation of a Gold Nanoparticle Coated by Thiol-Terminated Hydroquinonyl Oligoethers [J]. Macromol Theory Simul, 2003, 12: 593—598.
- [10] Yajing Ye, Litong Zhang, Laifei Cheng, et al. Molecular Dynamics Study of Pyrolytic Carbon Interphase in CF/CI Perform [J]. Modelling Simul Mater Sci Eng, 2003, 11: 897—904.
- [11] 殷开梁, 徐端钧, 夏庆, 等. 正十六烷凝固过程的分子动力学模拟 [J]. 物理化学学报, 2004, 20 (3): 302—305.
- [12] 杨扬, 席海涛, 殷开梁, 等. 1, 3-二 (4-硝基苯氧基)-2-丙醇结构的研究 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15 (2): 26—28.
- [13] 周效全. 物质溶解度参数的计算方法 [J]. 石油钻采工艺, 1991, 3: 63—70.
- [14] Anderson H C. Molecular Dynamics Simulation at Constant Pressure and/or Temperature [J]. J Chem Phys, 1980, 72: 2384—2393.
- [15] Swope W C, Anderson H C, Berens P H, et al. A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Cluster of Molecules; Application to the Small Water Clusters [J]. J Chem Phys, 1982, 76: 637—649.
- [16] 梁伯润. 高分子物理 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2000. 143.

## Calculation of Solubility Parameters of Organic Solvents by Molecular Dynamics Simulation

XIA Qing<sup>1</sup>, YIN Kai-liang<sup>1,2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China;  
2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** The calculation result of the solubility parameters of 17 organic solvents including polar, non-polar and H — bonding ones from molecular dynamics simulation was reported in this paper. The calculated solubility parameters of all nonpolar and majority of polar solvents agreed with the experimental ones within less than one percent relative error, whereas the relative error was more than one percent in the case of minority of polar and H — bonding solvents, in which the relative error of phenol was up to fifteen percent.

**Key words:** organic solvents; solubility parameters; molecular dynamics simulation