

文章编号: 1000-5862(2016)04-0404-06

咪唑类离子液体在金纳米粒子表面结构性质的模拟研究

傅方佳 胡 娜 张 飞 杨 振* 陈祥树*

(江西师范大学化学化工学院 江西省无机膜材料工程技术研究中心 江西 南昌 330022)

摘要: 采用分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟方法,研究了1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM][BF₄])离子液体在不同尺寸的金纳米粒子表面的结构性质. 计算结果在分子水平上揭示了咪唑类离子液体在Au纳米粒子表面的结构特征与纳米粒子尺寸密切相关. 通过分析,发现阳离子中的烷基侧链在小尺寸Au₁₃纳米粒子表面聚集的最多,然而阳离子中的咪唑环则在大尺寸Au₃₀₉纳米粒子表面聚集的最多. 同时,取向分布也表明阳离子中的咪唑环倾向于分布在大尺寸Au₃₀₉纳米粒子周围而不是小尺寸Au₁₃纳米粒子. 进一步的能量分析表明,阳离子中的烷基侧链与小尺寸的Au₁₃纳米粒子相互作用能要强于阳离子中的咪唑环,而Au₃₀₉纳米粒子则与咪唑环的相互作用能最强. 此外,无论是对于小尺寸的Au₁₃纳米粒子还是大尺寸的Au₃₀₉纳米粒子,阴离子的相互作用能都是最小的. 这预示着阴离子对于Au纳米粒子表面结构性质是典型的间接作用.

关键词: 金纳米粒子; 离子液体; 界面结构; 分子动力学

中图分类号: O 641 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.04.15

0 引言

近年来,金属纳米粒子因其独特的物理化学性质在不同的领域中呈现出巨大的应用前景,主要包括催化、化学感应器、电子元件和光学性质等方面^[1-4]. 然而,由于金属纳米粒子在传统的水溶液和有机溶剂中非常不稳定,极易发生团聚行为,从而导致相关纳米特性的消失^[5-7],这是摆在导致金属纳米粒子制备过程中一个巨大的难题. 为了阻止纳米粒子之间的团聚现象发生,通常是在纳米粒子表面形成稳定的单分子层(Self-assembled Monolayers, SAMs). 稳定剂主要是由两亲表面活性剂、聚合物、DNA等所组成^[8-12]. 但是,SAMs的存在会在纳米粒子表面产生一定的空间位阻效应,在一定程度上会阻碍目标反应物接近金属纳米粒子的表面活性位点,从而影响其在催化等领域的应用.

离子液体,尤其是咪唑类离子液体,作为一种新型的绿色溶剂,已经成为当前研究的热点. 近年来的实验研究表明:金属纳米粒子可以在没有任何配体保护的情况下,单独地在咪唑类离子液体中稳定存在^[13-17]. 因此,此类离子液体被认为是制备金属纳米粒子最有前景的溶剂之一. 尽管采用咪唑类离子液体制备各种金属纳米粒子是近年来科研工作者关注的热点,但是到目前为止对咪唑类离子液体在金属纳米粒子表面结构性质却还不清楚,仍存在较大的争议性,这严重阻碍了该领域的发展.

分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟方法作为重要的研究手段之一,在纳米粒子体系的研究工作中扮演着越来越重要的角色. 一方面,它能够任意地选择和设计纳米颗粒的尺寸和结构作为研究对象,并且能够方便地研究其在特定条件下的相关性质. 另一方面,MD模拟能够提供详细的微观结构和动力学信息,可以预测出目前实验条件下难以测

收稿日期: 2016-04-08

基金项目: 科技部“863”计划(2012AA03A609)、国家自然科学基金(21306070, 21463011, 21476099)和江西省自然科学基金(20151BAB203014)资助项目.

通信作者: 杨 振(1983-),男,江西进贤人,副教授,博士,主要从事功能材料的模拟计算研究.

陈祥树(1966-),男,江西玉山人,教授,博士,博士生导师,主要从事膜分离与非均相催化研究.

定的结果,从而对实验研究给予一定指导.因此,本文采用 MD 模拟方法系统地研究了 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体([BMIM][BF₄])在不同尺寸的 Au 纳米粒子表面的结构性性质.之所以选用该体系,主要是 S. F. L. Mertens 课题组^[18]的研究表明:在没有加入任何配体的条件下,在[C₄mim][BF₄]离子液体中成功地制备出了 1 nm 左右的 Au 纳米粒子.本文主要考察了不同尺寸的 Au 纳米粒子对界面处[BMIM][BF₄]离子液体的径向密度函数(RDF)、静电密度分布、取向分布等结构性性质的影响.同时,比较了离子液体与不同尺寸的 Au 纳米粒子之间的相互作用能.

1 模拟方法

首先,选取正二十面体的 Au 纳米粒子结构,它是由 Au{111}面构成的.整个体系中 2 种不同尺寸的纳米粒子分别是由 13 和 309 个 Au 原子所组成,分别表示为 Au₁₃和 Au₃₀₉.随后,在 Au 纳米粒子周围放置 1 287 对由[BMIM]⁺阳离子和[BF₄]⁻阴离子

所组成的离子对.从图 1 可以直观地看到:每个模拟体系的初始构型都是由一个 Au 纳米粒子和 1 287 对离子对所构成.

本工作采用 TINKER 6.1 模拟程序包^[19]对所建体系进行 NPT($P = 1.0 \text{ atm}$, $T = 423.0 \text{ K}$)系统的 MD 模拟.模拟盒子最初采用一个边长为 7.71 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,并采用 Nose-Hoover 方法将体系温度控制在 423 K.模拟过程中采用 Velocity-Verlet 方法来求解牛顿运动方程.在 MD 模拟过程中,[BMIM][BF₄]离子液体采用 Liu Zhiping 等^[20]最近所开发的力场模型来描述,同时采用 Lennard-Jones(LJ)势能函数来描述 Au 原子与离子液体之间的相互作用,相应的 LJ 参数是 K. A. Tay 等^[21]通过拟合水在 Au 表面的吸附热实验值而得到的.长程静电相互作用则采用 SPM(smooth particle mesh)Ewald 加和方法计算.非键相互作用势的截断半径取 1.0 nm,时间步长取 2 fs. MD 模拟总共运行了 40 ns,前 10 ns 用来平衡,后 30 ns 用于统计.

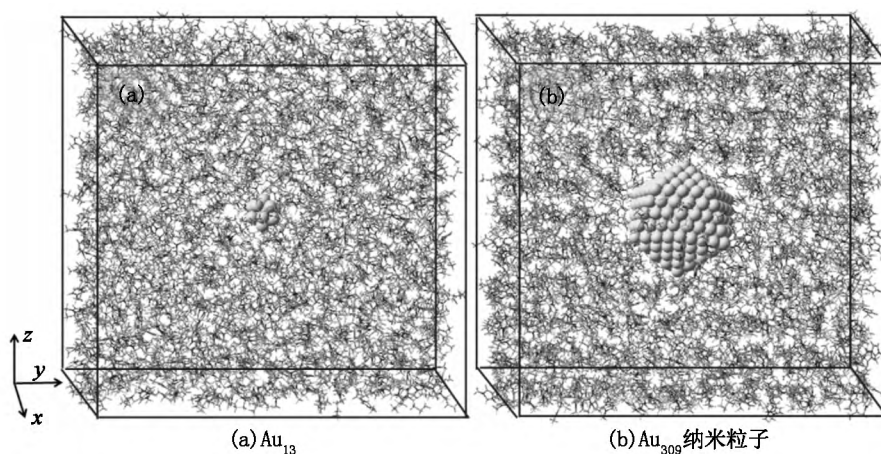


图 1 不同尺寸的 Au 纳米粒子在[BMIM][BF₄]离子液体中的构型示意图

2 结果与讨论

2.1 界面处离子液体的径向密度分布

为了研究[BMIM][BF₄]离子液体在 Au 纳米粒子表面的结构性性质,如图 2 所示,首先计算了阳离子(包括咪唑环的几何中心、烷基侧链末端上的 C 原子)和阴离子到 Au 纳米粒子质心的径向密度分布(Radial Distribution Functions, RDFs) $g(r)$.从图 2(a)中可知,伴随着明显的密度振荡,3 种组分都在

Au 纳米粒子表面形成了一层稳定的溶剂化层,但是烷基侧链在 Au₁₃纳米粒子表面上的分布是最多的,其次是咪唑环和阴离子的分布.但是,在图 2(b)中显示阳离子中的咪唑环在 Au₃₀₉纳米粒子表面上分布最广,其次是阴离子,而咪唑环的分布是最少的.结果表明烷基侧链倾向分布在表面积小的 Au₁₃纳米粒子周围,对其界面结构性性质影响最大,而咪唑环对于大尺寸的 Au₃₀₉纳米粒子在离子液体中界面结构性的贡献最大.

图 2 显示 Au₁₃纳米粒子中烷基侧链第一个

RDF 峰值的高度值是 2.6,但是咪唑环和阴离子的高度只有 2.0 左右,差值 0.6,意味着第一配位圈中的烷基侧链对小尺寸的 Au_{13} 纳米粒子的贡献是最大的,这个结果与最近实验上采用原地标记和谱图手段分析直径为 1.0 nm 的 Ru 纳米粒子在离子液体中的性质的结果是相似的^[22].然而,随着粒子尺寸增加,烷基侧链对于 Au 纳米粒子的贡献渐渐被咪唑环取代,同样,这个计算结果与最近实验上的观测结果是一致的^[23].在大尺寸的 Au_{309} 纳米粒子分布中,图 2 显示的咪唑环和阴离子分布的高度值几乎相等且远远大于烷基侧链的高度值,这似乎预示着 Au_{309} 纳米粒子在离子液体中的界面性质是由咪唑环和阴离子共同决定的.

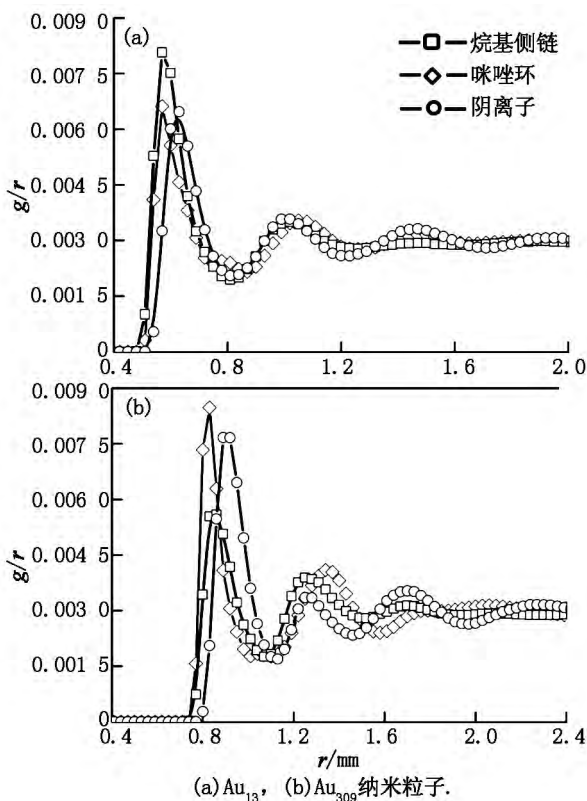


图 2 [BMIM][BF₄] 离子液体在 Au 纳米粒子表面的径向密度分布

2.2 界面处离子液体的径向静电密度分布

图 3 是离子液体在 Au 纳米粒子周围的径向静电密度分布,图 3 显示离子液体在 Au 纳米粒子周围的静电层是 0.5 nm 左右.在这个界面的静电层中,一层较弱的正电荷先分布在纳米粒子的表面,接下来是一层强的负电荷和一层强的正电荷交替分布.类似地咪唑型离子液体的电荷分布可以在 Ru 纳米粒子表面^[24]和 $\text{Au}\{100\}$ 表面观测到^[25].相反

地,[BMIM][BF₄]离子液体在中性的石墨烯表面被发现是带有一层较弱的负电荷^[26].不同于非金属石墨烯表面,计算的径向电荷密度分布是在纳米粒子表面的,这意味着咪唑环和 Au 纳米粒子的库伦作用力比阴离子和 Au 纳米粒子的库伦作用力更强,这和实验中采用 SERS 谱图检测 Ag 纳米粒子周围阳离子的拉曼信号强度的结果是一致的^[23].

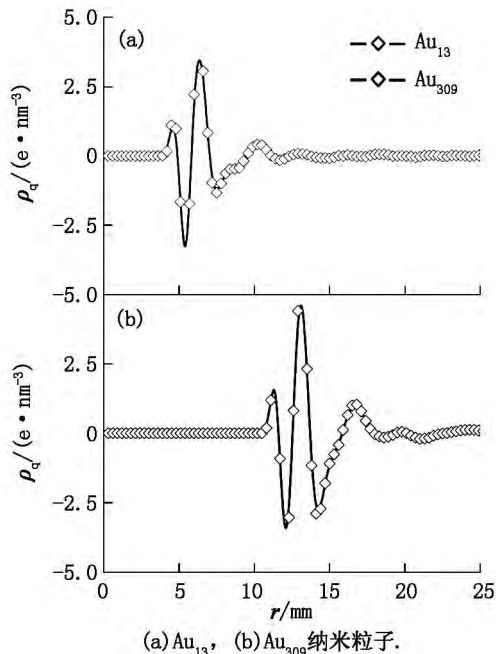


图 3 [BMIM][BF₄] 离子液体在 Au 纳米粒子表面的径向静电密度分布

2.3 界面处离子液体中阳离子的取向分布

图 4 是第一配位圈中阳离子在 Au 纳米粒子周围的取向分布,可以得到阳离子在纳米粒子表面详细的结构特征.图 4 中没有给出阴离子的取向分布主要是因为阴离子是高度对称的结构,研究它的取向分布没有任何实质性的意义.阳离子取向分布的向量和角度定义主要有以下 3 种向量和 2 种角度定义:向量 r_1 代表咪唑环的法向量,向量 r_2 代表咪唑环的几何中心到烷基侧链末端的 C 原子,向量 r_3 代表咪唑环的几何中心到 Au 纳米粒子的质心,阳离子在 Au 纳米粒子表面的取向分布可以通过 r_1 和 r_3 构成的 α 角以及 r_2 和 r_3 构成的 β 角来表示.可以清晰地看到从图 4(a) 中看到: Au_{13} 纳米粒子中的 α 角显示了从 $17^\circ \sim 163^\circ$ 的宽阔的取向分布,这表示 Au_{13} 纳米粒子表面上的阳离子可以任意地分布,既可垂直又可平行.然而,在图 4(b) 中大尺寸的 Au_{309} 纳米粒子表面上的阳离子的取向分布主要集中在 17° 和

163°左右,这不同的取向分布表明阳离子倾向于贴在大尺寸的 Au_{309} 纳米粒子表面,两者之间是接近平行的关系.另一方面,图4(a)和图4(b)中的 β 角的取向分布也反映了这种现象,小尺寸 Au_{13} 纳米粒子表面上阳离子的取向分布集中在60°,而大尺寸 Au_{309} 纳米粒子表面上的分布集中在90°.这意味着随着粒子尺寸增加, β 角的角度从60°倾向于90°,并且分布的峰值也有所升高.这说明尺寸越大,烷基侧链倾向于远离纳米粒子表面,这也就是为什么小尺寸 Au_{13} 纳米粒子中烷基侧链聚集最多的原因.

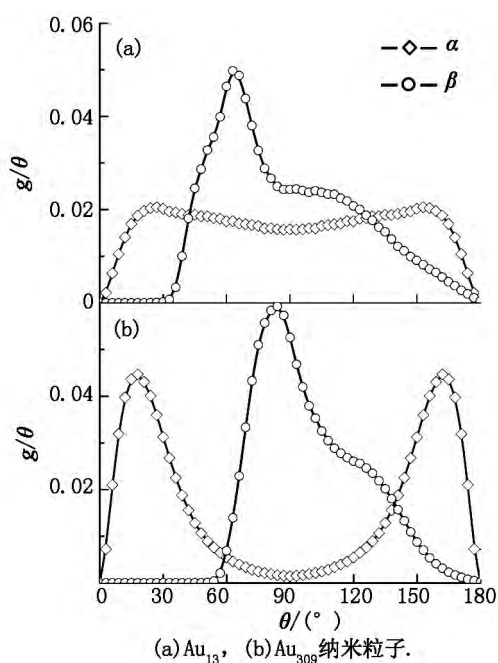


图4 α 和 β 角是第一配位圈中阳离子中的不同部分在 Au 纳米粒子表面的取向分布

2.4 Au 纳米粒子与离子液体之间的相互作用能

为了定量分析 Au 纳米粒子和 [BMIM][BF₄] 离子液体之间的相互作用能,图5计算了第一配位圈中离子液体中的烷基侧链、咪唑环、阴离子和2种尺寸的 Au 纳米粒子之间的平均相互作用能.根据图2可知,整个体系中所有的 Au 纳米粒子周围的第一配位圈厚度大概是0.3 nm左右(定义:从 $g(r)=0$ 到第一个波谷出现的最大半径的距离).第一配位圈中阳离子的个数在小尺寸和大尺寸纳米粒子中分别是6.7和19.8,阴离子的个数分别是6.1和31.1.如图5所示,对比于咪唑环和阴离子,烷基侧链和小尺寸 Au_{13} 纳米粒子的平均相互作用能更强,这和 Au_{13} 纳米粒子的 RDF 分布是相似的.而 Au_{309} 纳米粒子则与咪唑环的相互作用能最强.除此

之外,无论是对于小尺寸的 Au_{13} 纳米粒子还是大尺寸的 Au_{309} 纳米粒子,阴离子和它们的相互作用能都是最小的.尤其在图5(b)中的大尺寸 Au_{309} 纳米粒子,咪唑环的能量 ($25.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 是阴离子能量 ($9.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的3倍,这证明阴离子对 Au 纳米粒子的界面结构影响不是来自阴离子和 Au 纳米粒子之间的相互作用.换句话说,阳离子中的咪唑环对纳米粒子的影响最强,而阴离子不能提供一个直接的影响给纳米粒子,只可能是和阳离子之间形成了较强的静电排斥能来作用,并且非极性的烷基侧链对小尺寸的 Au_{13} 纳米粒子表面结构性性质起到主要的作用.

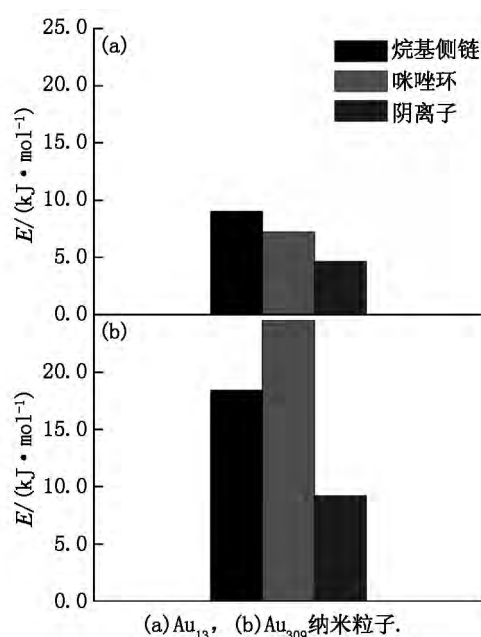


图5 第一配位圈中[BMIM][BF₄]离子液体中的不同的组成部分和 Au 纳米粒子间的相互作用能

3 结论

本文采用 MD 模拟方法研究了 [BMIM][BF₄] 离子液体在不同尺寸的 Au 纳米粒子表面的结构性性质,系统地分析了 [BMIM][BF₄] 在 Au 纳米粒子界面处的结构分布.研究结果表明阳离子中的烷基侧链在小尺寸 Au_{13} 纳米粒子表面聚集的最多,对其界面结构性性质起到的作用,而咪唑环在大尺寸 Au_{309} 纳米粒子表面分布最广.同时,取向分布也显示阳离子倾向于分布在大尺寸的 Au_{309} 纳米粒子表面而不是小尺寸 Au_{13} 纳米粒子周围.进一步离子液体与 Au 纳米粒子之间的能量分析表明,对比于咪

唑环和阴离子,烷基侧链和小尺寸 Au_{13} 纳米粒子的相互作用能更强,而 Au_{309} 纳米粒子则与咪唑环的相互作用能最强,其中阴离子和 2 种尺寸的 Au 纳米粒子的相互作用能都是最小的,说明阴离子对于 Au 纳米粒子表面结构性质是典型的间接作用.因此,本文在分子水平层面的模拟结果有利于深刻地理解离子液体在 Au 纳米粒子表面的结构性质与纳米粒子尺寸密切相关.模拟结果对目前的实验研究有一定的指导意义.

4 参考文献

- [1] Corma A, Serna P. Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts [J]. *Science*, 2006, 313(5785): 332-334.
- [2] Saha K, Agasti S S, Kim C, et al. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing [J]. *Chem Rev*, 2012, 112(5): 2739-2779.
- [3] Hakkinen H. Atomic and electronic structure of gold clusters: understanding flakes, cages and superatoms from simple concepts [J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37(9): 1847-1859.
- [4] Linic S, Aslam U, Boerigter C, et al. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles [J]. *Nat Mater*, 2015, 14(6): 567-576.
- [5] Seddon K R. Ionic liquids: a taste of the future [J]. *Nat Mater*, 2003, 2(6): 363-365.
- [6] Yang Jin, Zhang Luyuan, Wang Lijuan, et al. Femtosecond conical intersection dynamics of tryptophan in proteins and validation of slow down of hydration layer dynamics [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(40): 16460-16463.
- [7] Bagchi B. From anomalies in neat liquid to structure, dynamics and function in the biological world [J]. *Chem Phys Lett*, 2012, 529: 1-9.
- [8] Kvitek L, Panacek A, Soukupova J, et al. Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs) [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(15): 5825-5834.
- [9] An D, Su J, Werber J K, et al. A peptide-coated gold nanocluster exhibits unique behavior in protein activity inhibition [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(26): 8412-8418.
- [10] Sharma J, Chhabra R, Cheng A C, et al. Control of self-assembly of DNA tubules through integration of gold nanoparticles [J]. *Science*, 2009, 323(5910): 112-116.
- [11] Love J C, Estroff L A, Kriebel J K, et al. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology [J]. *Chem Rev*, 2005, 105(4): 1103-1169.
- [12] Barrena E, Palacios-Lidon E, Munuera C, et al. The role of intermolecular and molecule-substrate interactions in the stability of alkanethiol monolayers on Au(111) [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(1): 385-395.
- [13] Dupont J, Scholten J D. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids [J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(5): 1780-1804.
- [14] Redel E, Walter M, Thomann R, et al. Stop-and-Go, step-wise and "ligand-free" nucleation, nanocrystal growth and formation of Au-NPs in ionic liquids (ILs) [J]. *Chem Commun*, 2010, 46(7): 1159-1161.
- [15] Zhang Hao, Cui Hua. Synthesis and characterization of functionalized ionic liquid-stabilized metal (gold and platinum) nanoparticles and metal nanoparticle/carbon nanotube hybrids [J]. *Langmuir*, 2009, 25(5): 2604-2612.
- [16] Vollmer C, Janiak C. Naked metal nanoparticles from metal carbonyls in ionic liquids: easy synthesis and stabilization [J]. *Coord Chem Rev*, 2011, 255(17/18): 2039-2057.
- [17] Fonseca G S, Umpierre A P, Fichtner P F P, et al. The use of imidazolium ionic liquids for the formation and stabilization of Ir^0 and Rh^0 nanoparticles: efficient catalysts for the hydrogenation of arenes [J]. *Chem - Eur J*, 2003, 9(14): 3263-3269.
- [18] Mertens S F L, Vollmer C, Held A, et al. "Ligand-free" cluster quantized charging in an ionic liquid [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2011, 50(41): 9735-9738.
- [19] Ponder J W. Tinker 6.1: Software tools for molecular design [M]. Washington University School of Medicine, Saint Louis, MO, 2012.
- [20] Liu Zhiping, Huang Shiping, Wang Wenchuan. A refined force field for molecular simulation of imidazolium-based ionic liquids [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(34): 12978-12989.
- [21] Tay K A, Bresme F. Wetting properties of passivated metal nanocrystals at liquid-vapor interfaces: a computer simulation study [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(43): 14166-14175.
- [22] Campbell P S, Santini C C, Bouchu D, et al. A novel stabilisation model for ruthenium nanoparticles in imidazolium ionic liquids: in situ spectroscopic and labelling evidence [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12(16): 4217-4223.
- [23] Rubim J C, Trindade F A, Gelesky A, et al. Surface-enhanced vibrational spectroscopy of tetrafluoroborate 1-*n*-

- butyl-3-methylimidazolium (BMIBF₄) ionic liquid on silver surfaces [J]. J Phys Chem C 2008 ,112(49) : 19670-19675.
- [24] Pensado A S ,Padua A A H. Solvation and stabiziation of metallic nanoparticles in ionics liquids [J]. Angew Chem , Int Ed 2011 ,50(37) : 8683-8687.
- [25] Ferreira E S C ,Pereira C M ,Cordeiro M N D S ,et al. Molecular dynamics study of the gold/ionic liquids interface [J]. J Phys Chem B 2015 ,119(30) : 9883-9892.
- [26] Kislenko S A ,Samoylov I S ,Amirov R H. Molecular dynamics simulation of the electrochemical interface between a graphite surface and the ionic liquid [BMIM] [PF₆] [J]. Phys Chem Chem Phys 2009 ,11(27) : 5584-5590.

Simulation Study of Structural Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquid on Au Nanoparticle Surfaces

FU Fangjia ,HU Na ,ZHANG Fei ,YANG Zhen* ,CHEN Xiangshu*

(College of Chemistry and Chemical Engineering ,Jiangxi Inorganic Membrane Materials Engineering Research Center ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China)

Abstract: The molecular dynamics simulations have been employed to study the structural properties of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM] [BF₄]) ionic liquids surrounding Au nanoparticles with different sizes. The simulation results reveal for the first time that the structural properties of imidazolium-based ionic liquids in Au nanoparticles depend on the size of nanoparticles at a molecular level. The structural properties are dominated by the alkyl chains of cations in the case of Au₁₃ nanoparticle were found ,while the imidazolium rings have the most contributions in the case of larger Au₃₀₉ nanoparticle. Meanwhile ,the orientational distributions also show that cations prefer to locate on the Au₃₀₉ nanoparticles surface. Furthermore ,the relevant interaction energies indicate that the interaction between the alkyl chain and the Au₁₃ nanoparticle much stronger than that from imidazolium rings ,which is contrary to the behavior in the case of Au₃₀₉ nanoparticle. In addition ,all of the interactions between the anion and the Au nanopartiles is always the smallest regardless of the particle size ,indicating that the anions have an indirect effect on the relevant structural properties.

Key words: Au nanoparticle; ionic liquid; interfacial structure; molecular dynamics

(责任编辑: 刘显亮)