不同阳离子基蒙脱石吸附水分子的分子动力学模拟分析

赵红华^{1,2,3*}, 江舒棋^{1,2}, 葛源源^{1,2}, 刘聪^{1,4}

1. 大连理工大学工业装备与结构分析国家重点实验室, 大连 116023;

2. 大连理工大学运载工程与力学学部工程力学系, 大连 116023;

3. 大连理工大学国际计算力学研究中心, 大连 116023;

4. 大连理工大学海岸与近海工程国家重点实验室, 大连 116023

* E-mail: zhaoh@dlut.edu.cn

收稿日期: 2018-08-26; 接受日期: 2019-01-25; 网络版发表日期: 2019-04-03

国家自然科学基金(批准号: 11672066)资助项目

摘要 利用分子力学和分子动力学方法, 在Materials Studio软件中建立锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石模型, 吸附16, 32, 48, 64, 80, 96个水分子后, 进行几何优化得到最佳构型, 分析了结构的几何优化对系统能量变化的影响. 进一步开展分子动力学模拟, 研究4种不同层间阳离子对蒙脱石吸水膨胀性能的影响. 优化后阳离子向类质同象代换位置靠近, 最初的规则排列结构改变, 优化后分子结构的能量也发生较大的变化, 系统的能量减小, 键能和非键能均减小, 键能减少约占减少总能量的56%. 二面角扭转能稍有增大, 结构的扭曲增加, 键伸缩能下降约90%. 分子动力学模拟的数据结果表明随着水分子含量的增大, 蒙脱石体积和层间距呈阶梯状增大, 密度呈阶梯状减小, 结合锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石吸附模型中水分子浓度图谱分析, 得到蒙脱石吸附的水分子能够在晶层间形成一层、二层、三层水分子层分布的形式. 测出锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石吸附16~96个水分子的吸附模型的多个径向分布函数, 模拟结果表明, 不同层间阳离子中, Li^+ 更易水化, Na^+ 次之, K^+ 和 Ca^{2+} 不易水化, 层间阳离子种类对蒙脱石吸附水分子的影响不同. 测出锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石一层、二层、三层水分子吸附模型中阳离子和水分子的均方位移曲线, 用最小二乘法拟合直线, 确定自扩散系数, 对比文献中的研究成果, 分析表明阳离子种类以及模拟方法、势能函数、模拟温度等外部条件对层间阳离子和水分子的扩散均有影响. 分子动力学模拟结果揭示了化学试剂改良加固膨胀土的机理.

关键词 分子动力学, 蒙脱石, 几何优化, 径向分布函数, 自扩散系数

1 引言

蒙脱石具有吸附性、阳离子交换性、吸水膨胀性

等物化性质. 由于具有良好的吸附性, 蒙脱石经活化处理后, 可以作吸附剂和净化剂, 用于食用油的精制、除毒, 将致癌物(如黄曲霉素)从食用油中滤去^[1]. 由于具

引用格式: 赵红华, 江舒棋, 葛源源, 等. 不同阳离子基蒙脱石吸附水分子的分子动力学模拟分析. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 703–715
Zhao H H, Jiang S Q, Ge Y Y, et al. Molecular dynamics simulation of water molecules adsorption by different cations based montmorillonite (in Chinese). Sci Sin Tech, 2019, 49: 703–715, doi: 10.1360/N092018-00291

有良好的吸水膨胀性, 因此用于石油工业钻井液增黏剂、制作煤矿阻燃灭火泡沫, 这些都与国民生活和国家发展息息相关。以它为主要成分的膨润土在生产、生活中有非常广泛的用途, 国内外均有学者对其结构和特性进行研究^[2-5]。另外含有蒙脱石矿物的膨胀土由于吸水膨胀和失水收缩也造成严重的工程问题^[6,7]。因此岩土工程研究人员对蒙脱石矿物开展了大量的研究工作^[8-10]。

蒙脱石是典型的黏土矿物, 二八面体型硅酸盐, 结构层为2:1型, 晶体结构式为 $M_x(H_2O)_n\{(Al_{1-x}Mg_x)-[(SiAl)_4O_{10}](OH)_2\}$, M代表层间交换阳离子, 主要为钙或钠, 也可为锂或钾^[11]。

目前对于材料在分子尺度开展微观和细观的数值模拟研究得到了大量的应用。分子模拟方法包括两大类: 一类以量子力学为基础, 包括从头算方法、半经验方法; 另一类以经典力学为基础, 包括布朗动力学方法、分子动力学方法、分子力学方法、蒙特卡罗方法^[12,13]。不少国内外学者也对蒙脱石的吸水特性开展了分子模拟的研究工作^[14-17]。

徐培苍等人^[9]对钙-、钠-、镁-蒙脱石进行研究, 根据拉曼光谱和X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)研究阳离子配位结构特征, 得出其空间群为 $C2/m$ 的结论。王进等人^[18]运用分子动力学方法, 利用Materials Studio (MS)软件研究锂-、钠-、钾-蒙脱石吸附32, 64, 96个水分子, 得到层间阳离子和氧原子、氧原子和氢原子、氧原子与氧原子的径向分布函数, 结果表明 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 组织氧原子的能力依次下降。Sun等人^[10]通过实验和分子动力学模拟进行蒙脱石-贝得石系列的膨胀压力的研究。对层电荷和电荷位置不同的钠蒙脱石和钙蒙脱石的膨胀压力进行分析, 研究发现在钠蒙脱石中, 膨胀压力随层电荷减少而增加; 如果总电荷固定, 则膨胀压力随着八面体层电荷分数的增加而增大; 层电荷和电荷分布对分层蒙脱石膨胀压力的影响不明显; 钙蒙脱石超过三层水化分子层不再发生膨胀。李彬^[19]用分子力学方法模拟层间含水量变化条件下, 钠-和铯-蒙脱石层间距、密度、体积等参数的变化, 结果表明铯蒙脱石的层间距、体积和密度大于钠蒙脱石, 且铯蒙脱石和钠蒙脱石的吸水膨胀性质不同。在不同温度、不同水合条件下, 钠蒙脱石和铯蒙脱石层间距和层间物质的扩散能力不同。李文华^[20]将分子力学方法、蒙特卡罗方法和分子动力学方法相结合, 研究钠

蒙脱石对甲烷和二氧化碳的吸附及扩散, 得到以下结论: 吸附水分子数增大, 钠蒙脱石的体积增大, 密度降低, 层间水分子分布更均匀, Na^+ 偏离层中心, 向类质同象代换位置靠近; 埋藏深度增加, 吸附能和吸附量先增加后减少, 水化程度增加; 深度约2000 m时二氧化碳更易取代甲烷, 深度约4000 m时置换效果较差; 随着深度增加, 温度升高, 层间二氧化碳分子或甲烷分子自扩散系数增大; 受二氧化碳影响, 甲烷和 Na^+ 等层间粒子受水化作用和黏土层的吸引力减弱, 自扩散系数增大。那平等^[11]利用Cerius材料科学计算软件对钠蒙脱石和钠/镁蒙脱石进行分子动力学模拟, 研究吸附0~96个水分子的钠蒙脱石和钠/镁蒙脱石模型, 得出钠/镁蒙脱石比钠蒙脱石有更强的吸水膨胀性质。分别研究了钠蒙脱石和钠/镁蒙脱石一层、二层、三层水合模型中 Na^+ 和 Mg^{2+} 的自扩散系数, 对比分析可知, Na^+ 自扩散系数大于 Mg^{2+} , 故 Mg^{2+} 对蒙脱石膨胀性影响更大, 水合作用更强。

虽然前期已经对不同阳离子基的蒙脱石开展了许多研究工作, 但是 Ca^{2+} 蒙脱石模拟工作仍然比较缺乏, 膨胀土改良中常利用石灰或 Ca^{2+} 的化学溶液置换 Na^+ 从而降低膨胀土的膨胀性能^[21,22], 非常有必要进一步研究 Ca^{2+} 蒙脱石的吸水膨胀特性。含有 K^+ 的化学试剂也被用于改良膨胀土^[23,24], 其机理仍然不很清楚, 尚未从分子尺度加以揭示。另外, 不同阳离子基(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+})蒙脱石吸水膨胀模拟的全面分析对比工作尚未进行, 这也是目前需要解决的一个问题, 从而能够解答为什么 Ca^{2+} 的化学溶液可以对膨胀土进行改良。

本文在MS中建立锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石模型, 对其吸水膨胀现象进行模拟。分析了几何优化对于系统结构的影响, 经过分子动力学模拟得到蒙脱石体积、密度和层间距与水分子含量的关系, 测出并比较分析锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石吸附模型中阳离子和水分子浓度图谱和多种径向分布函数, 分析得出层间阳离子种类对于蒙脱石吸水的不同影响。利用锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石中阳离子和水分子的均方位移, 确定自扩散系数, 分析得到阳离子种类对层间阳离子和水分子扩散的影响。该研究工作将有助于人们对膨胀土的膨胀机理有更深层的认识, 更好地把握蒙脱石的力学行为, 更好地指导岩土工程中膨胀土的改良工作, 揭示化学改良的机理。

2 蒙脱石分子动力学模型

蒙脱石建模可选用单斜晶系 $C2/m$ 空间群, 对称型为 $L2PC$, 晶格常数 $\alpha=90^\circ$, $\beta=99^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $a\approx 5.23\text{ \AA}$, $b\approx 9.06\text{ \AA}$. 未吸附水分子时 $c\approx 9.60\text{ \AA}$, 含一层水时 $c\approx 12.5\text{ \AA}$, 含两层水时 $c\approx 15.5\text{ \AA}$, 含三层水时 $c\approx 18.5\text{ \AA}$. 本文在MS软件中构建了蒙脱石的分子模型, 首先构建了锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石单晶胞, 单晶胞球棍模型和多面体堆积模型如图1(a)和(b)所示^[20]. 然后在垂直于 c 轴方向生成多个单晶胞就可以得到超晶胞模型. 层间含有一价阳离子的超晶胞模型如图2(a)所示. 层间含有二价阳离子的超晶胞模型如图2(b)所示. 模拟超晶胞应用三维周期性边界条件. 模拟中力场采用UFF统一力场势能函数^[25]. UFF力场几乎包含了所有的元素, 适应范围很广, 文献中也采用了这一力场^[11,18-20], 因此本文也选择了UFF力场. 范德华作用能采用Lennard-Jones势函数进行描述^[26]. 短程相互作用的截断距离为 $12.5\text{ \AA}$.

然后利用MS中的Sorption模块, 分别在蒙脱石晶层中间吸附一层、二层、三层水分子. 水分子采用柔性SPC模型. 如图3(a)~(c)分别为吸附一层、二层、三层水分子时蒙脱石结构图.

3 蒙脱石分子模型的几何优化

利用MS中的Build模块构建出蒙脱石超晶胞, 再利用Sorption模块吸附水分子, 得到蒙脱石吸附水分子的结构, 但是这一结构并不是最优构型, 需要采用Forcite模块Calculation中的Geometry Optimization功能进行几何优化, 通过能量最小化得到最优构型.

3.1 优化前后结构变化

观察比较优化前后锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石吸

图1 (网络版彩图)蒙脱石单晶胞模型. (a) 球棍模型; (b) 多面体模型

图2 (网络版彩图)蒙脱石超晶胞模型. (a) 一价阳离子; (b) 二价阳离子

附模型的结构, 其中锂-蒙脱石吸附64个水分子的模型优化前后结构 XOY 面俯视图如图4所示, 锂-蒙脱石吸附64个水分子的模型优化前后结构 YOZ 面和 XOZ 面侧视图如图5和6所示. 可得出如下结论: (1) 优化前蒙脱石吸附模型呈现规则的硅氧四面体和铝氧八面体结构, 而优化后多面体结构有所改变; (2) 优化前层间阳离子按照建模时输入的坐标, 有规则地排列在硅氧环的中心, 优化后阳离子向类质同象代换位置靠近; (3) 优化前水分子较为集中, 且大多分布在中面上, 优化后水分子更为分散. 说明蒙脱石层间阳离子和吸收的水分子的位置受到层间电荷以及其位置的影响.

图3 (网络版彩图)蒙脱石吸附模型. (a) 吸附一层水分子; (b) 吸附二层水分子; (c) 吸附三层水分子

图4 (网络版彩图)锂-蒙脱石吸附模型优化前后结构XOY面侧视图. (a) 优化前; (b) 优化后

图5 (网络版彩图)锂-蒙脱石吸附模型优化前后结构YOZ面侧视图. (a) 优化前; (b) 优化后

图6 (网络版彩图)锂-蒙脱石吸附模型优化前后结构XOZ面侧视图. (a) 优化前; (b) 优化后

3.2 优化前后能量变化

分子结构系统的能量是非常重要的一个物理量, 主要由价电子能(键伸缩能、键角弯曲能、二面角扭转

能)和非键能(范德华作用能、静电作用能)组成. 锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石吸附模型优化前后能量变化如表1~4所示.

观察比较锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石吸附模型几何优化前后的能量变化, 可以得出如下结论: (1) 锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石吸附模型优化后总能量均降低, 且降低幅度较大; (2) 优化过程中键能和非键能均下降, 其中键能下降幅度较大, 下降约45%~50%, 在钙-蒙脱石中键能下降约占降低总能量的78%, 在锂-、钠-、钾-蒙脱石中键能下降约占降低总能量的56%; 非键能下降幅度较小, 下降约7%~10%; (3) 优化过程中键能下降, 其中二面角扭转能稍有增大, 键伸缩能和键角弯曲能均明显减小; 伸缩键能下降幅度最大, 下降幅度约90%; (4) 优化过程中非键能下降, 其中范德华力作用能的贡献变小; (5) 优化前静电势能对总能量贡献最大, 键伸缩能和键角弯曲能次之; 优化后仍然是静电势能对总能量贡献最大, 其次是键角弯曲能, 优化后键伸缩能对总能量贡献变小.

4 蒙脱石吸水膨胀的分子动力模拟

在经过分子构型优化以后, 采用Forcite中的Dynamics模块对蒙脱石吸水膨胀的过程进行分子动力(molecular dynamics, MD)模拟分析, 采用NVE系综, 温度设定为298 K, 时间步长为1.0 fs, 总的模拟时间为500 ps.

4.1 水分子浓度图谱

观察锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石吸附模型中, 水分

表1 锂-蒙脱石吸附模型优化前后能量变化

不同水分子 个数	优化	价电子能 (kcal/mol)			价电子能 (kcal/mol)	非键能 (kcal/mol)			非键能 (kcal/mol)	总能量 (kcal/mol)
		键伸缩能	键角弯曲能	二面角扭转能		范德华作用能	长距离 作用修正	静电作用能		
16	前	10359	22737	17.6	33113	-372	-26.6	-105426	-105825	-72712
	后	925	17397	21.2	18343	534	-31.5	-117456	-116953	-98610
32	前	10359	22737	17.6	33113	-357	-28.9	-106481	-106867	-73755
	后	929	17445	21.5	18396	498	-33.1	-118764	-118298	-99903
64	前	10359	22737	17.6	33113	-460	-27.3	-107000	-107488	-74376
	后	933	17466	21.3	18420	466	-31.8	-119405	-118971	-100551
96	前	10358	22737	17.6	33113	-479	-26.5	-108199	-108704	-75591
	后	931	17529	21.5	18482	481	-30.7	-120910	-120460	-101978

表 2 钠-蒙脱石吸附模型优化前后能量变化

不同水分子个数	优化	价电子能 (kcal/mol)			价电子能 (kcal/mol)	非键能 (kcal/mol)			非键能 (kcal/mol)	总能量 (kcal/mol)
		键伸缩能	键角弯曲能	二面角扭转能		范德华作用能	长距离作用修正	静电作用能		
16	前	10358	22737	17.6	33113	-390	-26.7	-105467	-105884	-72771
	后	936	17396	21.4	18353	523	-31.6	-117514	-117023	-98670
32	前	10359	22737	17.6	33113	-449	-29.0	-106637	-107114	-74002
	后	947	17440	21.4	18408	486	-33.4	-118944	-118492	-100084
64	前	10359	22737	17.6	33113	-398	-23.0	-106642	-107063	-73950
	后	921	17461	21.1	18403	487	-29.7	-119026	-118569	-100166
96	前	10358	22737	17.6	33113	-490	-26.6	-107420	-107937	-74824
	后	926	17494	21.2	18441	459	-30.5	-119957	-119529	-101088

表 3 钾-蒙脱石吸附模型优化前后能量变化

不同水分子个数	优化	价电子能 (kcal/mol)			价电子能 (kcal/mol)	非键能 (kcal/mol)			非键能 (kcal/mol)	总能量 (kcal/mol)
		键伸缩能	键角弯曲能	二面角扭转能		范德华作用能	长距离作用修正	静电作用能		
16	前	10359	22737	17.6	33113	-404	-26.9	-105642	-106074	-72961
	后	929	17376	21.2	18326	498	-31.4	-117668	-117201	-98875
32	前	10359	22737	17.6	33113	-443	-29.3	-106773	-107245	-74132
	后	948	17430	21.4	18399	479	-32.8	-119084	-118638	-119409
64	前	10359	22737	17.6	33113	-434	-23.2	-105928	-106386	-73273
	后	928	17437	21.2	18386	462	-29.2	-118135	-117702	-99316
96	前	10359	22737	17.6	33113	-528	-26.8	-106448	-107003	-73890
	后	930	17455	21.2	18406	406	-31	-118766	-118391	-99984

表 4 Ca-蒙脱石吸附模型优化前后能量变化

不同水分子个数	优化	价电子能 (kcal/mol)			价电子能 (kcal/mol)	非键能 (kcal/mol)			非键能 (kcal/mol)	总能量 (kcal/mol)
		键伸缩能	键角弯曲能	二面角扭转能		范德华作用能	长距离作用修正	静电作用能		
16	前	10359	22737	17.6	33113	-437	-26.9	-53588	-54052	-20939
	后	421	16150	21.5	16592	-150	-30.3	-58071	-58252	-41660
32	前	10359	22737	17.6	33113	-500	-29.2	-54696	-55226	-22113
	后	419	16172	20.8	16611	-205	-32.6	-59335	-59573	-42962
64	前	10359	22737	17.6	33113	-475	-23.1	-55145	-55643	-22530
	后	415	16185	21.1	16621	-180	-28.3	-59919	-60128	-43507
96	前	10359	22737	17.6	33113	-564	-26.8	-55805	-56396	-23283
	后	413	16196	20.7	16630	-249	-30.1	-60638	-60917	-44288

子沿 z 轴的浓度分布, 其中锂-蒙脱石吸附模型中水分子沿 z 轴的浓度分布如图7所示, 图7(a)显示蒙脱石吸附32个水分子时, 水分子沿 z 轴浓度出现一个峰值, 说

明水分子集中分布在层中央, 可看作是一层水分子. 图7(b)显示蒙脱石吸附64个水分子时, 主峰分裂成两个基本对称的次峰, 且峰值下降, 说明水分子由层中

央向上下层移动, 变得分散, 对应两层水分子分布的情况. 图7(c)显示蒙脱石吸附96个水分子时, 水分子沿z轴浓度明显出现3个峰值, 水分子变得更加分散, 且在上下层之间对称分布, 对应三层水分子分布的情况. 这一研究结果验证了蒙脱石吸水膨胀的特性并表明水分子在蒙脱石晶层中间具有分层排列的特点. 类似地, 对于其他阳离子基的蒙脱石也具有相似的性质.

4.2 层间距、体积、密度、晶格常数 β 的变化

进一步对模拟结果进行分析, 可以得到蒙脱石晶层间距、体积、密度、晶格常数 β 的变化规律. 锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石层间距、体积、密度和晶格常数与吸附水分子个数的关系见图8.

观察图8, 可知锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石层间距随着吸附水分子个数的增加而增加, 均呈现阶梯式增长. 吸附0~16, 32~48, 80~96个水分子时层间距增大的趋势较快. 在吸附16~32个水分子时层间距的增大放缓, 吸附32个水分子时甚至出现层间距减小的情况, 这说明第一层水分子即将填满. 吸附超过32个水分子, 层间距增大的趋势加快, 吸附48~80个水分子时层间距的增大放缓, 这与水分子的聚集以及二层水分子层的形成有关, 同时也开始吸附第三层水分子. 吸附80~96个水分子时层间距上升趋势稍有增加, 这说明三层水分子层趋于饱和.

观察锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石体积与吸附水分子个数的关系, 可知锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石体积变

图7 (网络版彩图)水分子沿z轴浓度分布(锂-蒙脱石). (a) 吸附32个水分子时; (b) 吸附64个水分子时; (c) 吸附96个水分子时

图8 (网络版彩图)锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石层间距(a)、体积(b)、密度(c)和晶格常数 β (d)与吸附水分子个数的关系

化规律与层间距变化规律类似. 锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石密度随着吸附水分子个数的增加而减小, 吸附 0~16 个水分子时密度减小的趋势很快, 吸附 16~32 个水分子时密度减小的趋势减缓, 甚至出现密度增加的现象, 这一现象产生的原因通过联系晶层间距的变化规律可知, 在第一层水分子层即将填满时, 体系体积增大不明显, 而质量增加较快. 吸附 32~48 个水分子时密度减小的趋势加快, 吸附 48~96 个水分子时密度减小的趋势逐渐减缓, 吸附 80~96 个水分子时密度几乎不再减少, 这是因为三层水分子层已趋于饱和, 体系趋于稳定状态, 蒙脱石层间距和体积变化微小. 锂-、钠-、钾-蒙脱石晶格常数 β 随吸附水分子无序变化验证了晶体内部在吸附不同水分子个数时, 其内部组成部分和受力状态的变化. 晶格常数 β 表示 Z 轴与 X 轴的夹角, β 变化表明沿着 c 轴, 随着吸附水分子个数的变化 Z 轴的位置也在发生变化, 晶层沿着平行于 XY 面发生平移或错动. 这种变化不是单向的, 没有规律可循. 但是钙-蒙脱石的晶格常数 β 的变化规律与其他的阳离子不同, 先缓慢增大, 在 64 个水分子后略有下降, 整个的变化幅度约 4° 左右. 这说明钙-蒙脱石的晶格结构比较稳定, 水分子的存在对于晶格结构的影响较小, 可能与 Ca^{2+} 所带电荷比较高, 形成稳定的强度较大的电场有关. 这也从另外一方面揭示了 Ca^{2+} 化学试剂改良膨胀土的机理之一.

4.3 径向分布函数

径向分布函数(radial distribution function, RDF)的物理意义表示距一个原子为 r 处出现另一个原子的几率密度. 径向分布函数既可以用来研究物质有序性, 也可以用来描述相关性. 径向分布函数通常用 $g(r)$ 来表示:

$$g(r) = \frac{n}{4\pi\rho^2dr}, \quad (1)$$

其中, n 代表与 A 原子距离为 r 到 $r+dr$ 球壳内的 B 原子数目, ρ 为 B 原子的密度.

利用Materials Studio软件中的Forcite模块中的Analysis-Radial distribution function可得到RDF曲线, 整理读取RDF图曲线峰值, 得到锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石多种径向分布函数RDF峰值 $g(r)$ 和相应半径 r 如表5所示.

由表5可知, 观察 M^{n+} -O径向分布函数, 可得一层

水合物中 Li^+ -O主峰在1.96 Å处, Na^+ -O主峰在2.20 Å处, K^+ -O主峰在2.52 Å处, Ca^{2+} -O主峰在2.52 Å处; 二层、三层水合物中 Li^+ -O主峰在2.04 Å处, Na^+ -O主峰在2.28 Å处, K^+ -O主峰在2.60 Å处, Ca^{2+} -O主峰在2.60 Å处. 观察 M^{n+} -H径向分布函数, 可知一层水合物中 Li^+ -H主峰在2.68 Å处, Na^+ -H主峰在2.84 Å处, K^+ -H主峰在3.00 Å处, Ca^{2+} -H主峰在3.08 Å处; 二层、三层水合物中 Li^+ -H主峰在2.76 Å处, Na^+ -H主峰在2.92 Å处; 二层水合物中 K^+ -H主峰在3.16 Å处, Ca^{2+} -H主峰在3.16 Å; 三层水合物中 K^+ -H主峰在3.24 Å处, Ca^{2+} -H主峰在3.24 Å.

从上述结果可以得到如下结论: 在锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石中, Li^+ 最容易组织氧原子和氢原子, Na^+ 次之, K^+ 和 Ca^{2+} 不易组织氧原子和氢原子. 这就表现为 Li^+ 更易水化, 而 Na^+ 次之, K^+ 和 Ca^{2+} 不易水化. 这是由于锂原子的离子半径最小, 金属键最强, 因此最易水化. 4种金属离子的半径大小顺序为 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$, 水化能力则为反序排列^[27]. 分子动力学的模拟结果是合理的, 正确地反映了这一点.

锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石的一、二、三层水合物中O-O径向分布函数主峰均在2.60~2.68 Å之间, 但峰值大小不同. 较大的峰值表示出现某个原子的概率比较大. 说明不同阳离子蒙脱石中氧原子周围其他氧原子的分布几率不同.

锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石的一、二、三层水合物中O-H径向分布函数主峰均在1.0 Å处, 次峰均在2.6 Å处左右, 但峰值大小不同. 主峰代表同一个水分子中和O结合的氢原子的分布几率, 次峰代表相邻水分子中的氢原子的分布几率. 峰值大小不同说明蒙脱石层间不同阳离子的存在会对水的结构和水分子的分布产生一定的影响.

径向分布函数结果表明, Li^+ 更易水化, 而 Na^+ 次之, K^+ 和 Ca^{2+} 不易水化. 这也意味着钠-、锂-蒙脱石比钾-和钙-蒙脱石更加稳定, 膨胀性较低, 这也解释了 K^+ 和 Ca^{2+} 化学试剂用于加固膨胀土的机理.

4.4 层间阳离子和水分子均方位移曲线及自扩散系数

分子动力学模拟中, 均方位移(mean square displacement, MSD)用来描述分子的运动轨迹. 均方位移MSD的计算式:

表 5 锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石径向分布函数RDF峰值 $g(r)$ 和所在半径 r

材料	吸附水分子个数	Li ⁺ -O主峰		Li ⁺ -H主峰		O-O主峰		O-H主峰		O-H次峰	
		<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)
锂-蒙脱石	16	1.88	8.88	2.60	13.60	2.68	4.67	1.00	11.80	2.60	10.00
	32	1.96	12.60	2.68	17.70	2.68	4.13	1.00	13.60	2.60	6.43
	48	1.96	12.00	2.76	14.60	2.68	4.08	1.00	16.00	2.60	5.25
	64	2.04	14.00	2.76	9.94	2.68	3.91	1.00	16.50	2.60	4.12
	80	2.04	18.60	2.76	15.10	2.68	3.84	1.00	18.49	2.60	3.74
	96	2.04	14.90	2.76	9.91	2.68	3.45	1.00	18.50	2.60	3.14
钠-蒙脱石	Na ⁺ -O主峰		Na ⁺ -H主峰		O-O主峰		O-H主峰		O-H次峰		
	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	
	16	2.12	7.71	2.84	14.00	2.60	4.49	1.00	11.80	2.52	10.00
	32	2.20	8.09	2.84	7.81	2.68	3.93	1.00	13.60	2.52	6.40
	48	2.20	13.20	2.92	14.80	2.68	4.21	1.00	16.40	2.60	5.35
	64	2.28	12.00	2.92	13.70	2.60	3.93	1.00	17.70	2.60	4.43
	80	2.28	13.40	2.92	11.60	2.60	3.74	1.00	18.30	2.68	3.71
96	2.28	18.10	2.92	12.10	2.68	3.58	1.00	18.90	2.68	3.17	
钾-蒙脱石	K ⁺ -O主峰		K ⁺ -H主峰		O-O主峰		O-H主峰		O-H次峰		
	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	
	16	2.52	5.03	3.00	6.92	2.68	4.59	1.00	12.00	2.52	10.20
	32	2.52	7.30	3.00	7.85	2.68	4.04	1.00	13.90	2.52	6.57
	48	2.60	7.58	3.16	8.99	2.60	4.27	1.00	16.70	2.52	5.45
	64	2.60	12.60	3.16	9.22	2.68	4.02	1.00	18.10	2.52	4.54
	80	2.60	12.00	3.24	11.50	2.60	3.78	1.00	18.60	2.52	3.76
96	2.60	9.61	3.24	8.89	2.60	3.49	1.00	18.50	2.52	3.14	
钙-蒙脱石	Ca ²⁺ -O主峰		Ca ²⁺ -H主峰		O-O主峰		O-H主峰		O-H次峰		
	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	<i>r</i> (Å)	<i>g(r)</i> (g ⁻¹)	
	16	2.52	9.37	3.24	12.30	2.60	7.08	1.00	12.40	2.60	10.50
	32	2.52	8.81	3.08	7.64	2.60	6.11	1.00	14.00	2.60	6.60
	48	2.60	10.10	3.24	11.00	2.60	6.67	1.00	16.60	2.60	5.44
	64	2.60	15.20	3.16	10.70	2.60	6.52	1.00	18.70	2.60	4.68
	80	2.60	10.50	3.16	8.06	2.60	6.03	1.00	18.60	2.60	3.77
96	2.60	12.60	3.24	9.56	2.60	5.82	1.00	19.00	2.60	3.23	

$$\text{MSD} = \langle |r(t) - r|^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |r(m+i) - r(r)|^2, \quad (2)$$

其中, $\langle \rangle$ 表示对所有元素的平均值.

当三维体系处于液态时, 均方根位移呈线性关系, 且斜率与自扩散系数关系如下:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle. \quad (3)$$

为了确定自扩散系数, 需要将MSD曲线进行拟合, 通过最小二乘法得到拟合直线 $y=ax+b$, 取其斜率 a , 可求得自扩散系数为

$$D = \frac{a}{6}, \quad (4)$$

其中, 自扩散系数单位为Å²/ps. 若改为常用单位m²/s, 公式应表达为

$$D = \frac{a}{6} \times 10^{-8}. \quad (5)$$

层间阳离子均方位移曲线的拟合直线见表6. 层间阳离子自扩散系数与王进等人^[18]、Chang等人^[28-30]模拟数据比较见表7. 本文的模拟结果显示二层水分子时Li⁺的自扩散系数比一层和三层水分子时较大一些, 一层和三层水分子的扩散系数结果接近. 这与文献中的结果并不一致. 王进等人^[18]和Chang等人^[29]的结果显示随着吸附水分子层数的增加, Li⁺的自扩散系数也相应增加. 本文的模拟结果更接近于Chang等人^[29]的模拟结果, 与王进等人^[18]的模拟结果相差较大. 对于Na⁺的层间自扩散系数, 本文和那平等人的^[11]模拟结

果均表明随着吸附水分子层数的增加, 其值增加, 王进等人^[18]和Chang等人^[28]的结果表明两层吸附水分子时, 自扩散系数的值最大. 对于K⁺的层间自扩散系数, 本文的模拟结果表明随着水分子层数增加, 其值增加, 王进等人^[18]的结果表明二层水分子时其值最小, Chang等人^[30]的结果表明二层吸附水分子时, 自扩散系数值最大, 本文的模拟结果与王进等人^[18]的结果较为接近, Chang等人^[30]的结果则偏大. 对于Ca²⁺的层间自扩散系数, 本文的模拟结果与那平等人的^[11]模拟结果较为接近, 均随着水分子层数的增加而增加.

本文模拟给出的4种不同阳离子基蒙脱石层间水分子的自扩散系数列于表9, 并列出了文献中的模拟结

表6 锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石层间阳离子均方位移曲线的拟合直线 $y=ax+b$

水分子层	Li ⁺		Na ⁺		K ⁺		Ca ²⁺	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
一层水	0.0040	0.19	0.0018	0.20	0.016	0.73	0.0018	0.22
二层水	0.026	1.81	0.0036	0.80	0.026	1.74	0.030	1.87
三层水	0.0028	0.70	0.0094	0.83	0.050	-0.92	0.048	-1.20

表7 锂-、钠-、钾-蒙脱石层间阳离子自扩散系数和文献中模拟数据比较

水分子层	Li ⁺ 自扩散系数 (m ² /s)			
	本文	王进等人 ^[18]	Chang等人 ^[29]	
一层水	6.6×10 ⁻¹²	3.9×10 ⁻¹¹	1.1×10 ⁻¹¹	
二层水	4.3×10 ⁻¹¹	3.3×10 ⁻¹⁰	6.7×10 ⁻¹¹	
三层水	4.6×10 ⁻¹²	2.5×10 ⁻⁸	4.3×10 ⁻¹⁰	
	Na ⁺ 自扩散系数 (m ² /s)			
	本文	王进等人 ^[18]	Chang等人 ^[28]	那平等人的 ^[11]
一层水	3.0×10 ⁻¹²	1.4×10 ⁻¹¹	3.9×10 ⁻¹¹	6.90×10 ⁻¹¹
二层水	6.0×10 ⁻¹²	5.8×10 ⁻¹¹	6.1×10 ⁻¹⁰	5.39×10 ⁻¹⁰
三层水	1.6×10 ⁻¹¹	5.3×10 ⁻¹¹	1.8×10 ⁻¹⁰	7.61×10 ⁻¹⁰
	K ⁺ 自扩散系数 (m ² /s)			
	本文	王进等人 ^[18]	Chang等人 ^[30]	
一层水	2.7×10 ⁻¹¹	5.1×10 ⁻¹¹	1.2×10 ⁻¹⁰	
二层水	4.4×10 ⁻¹¹	2.3×10 ⁻¹¹	2.5×10 ⁻¹⁰	
三层水	8.4×10 ⁻¹¹	1.7×10 ⁻¹⁰	2.4×10 ⁻¹⁰	
	本文Ca ²⁺ 自扩散系数 (m ² /s)		那平等人的 ^[11] Na/Mg-蒙脱石中的Mg ²⁺ 自扩散系数 (m ² /s)	
一层水	3.2×10 ⁻¹²		5.9×10 ⁻¹²	
二层水	5.0×10 ⁻¹¹		6.5×10 ⁻¹¹	
三层水	8.0×10 ⁻¹¹		1.02×10 ⁻¹¹	

表 8 锂-、钠-、钾-、钙-蒙脱石层间水分子均方位移曲线的拟合直线 $y=ax+b$

水分子层	锂-蒙脱石		钠-蒙脱石		钾-蒙脱石		钙-蒙脱石	
	a	b	a	b	a	b	a	b
一层水	0.010	0.83	0.001	0.90	0.026	1.45	0.004	1.01
二层水	0.022	1.56	0.040	3.92	0.145	5.23	0.357	1.73
三层水	0.034	2.12	0.038	2.23	0.052	1.14	0.064	2.55

表 9 锂-、钠-、钾-、钙-脱石层间水分子自扩散系数和文献中模拟数据比较

水分子层	锂-蒙脱石层间水分子自扩散系数 (m^2/s)		
	本文	王进等人 ^[18]	Chang等人 ^[29]
一层水	1.6×10^{-11}	6.3×10^{-11}	1.3×10^{-10}
二层水	3.8×10^{-11}	2.2×10^{-10}	4.5×10^{-10}
三层水	5.7×10^{-11}	2.6×10^{-7}	1.4×10^{-9}
	钠-蒙脱石层间水分子自扩散系数 (m^2/s)		
	本文	王进等人 ^[18]	Chang等人 ^[28]
一层水	1.8×10^{-12}	4.9×10^{-11}	2.5×10^{-10}
二层水	6.6×10^{-11}	2.5×10^{-10}	1.4×10^{-9}
三层水	6.3×10^{-11}	4.4×10^{-10}	1.3×10^{-9}
	钾-蒙脱石层间水分子自扩散系数 (m^2/s)		
	本文	王进等人 ^[18]	Chang等人 ^[30]
一层水	4.4×10^{-11}	8.5×10^{-11}	1.3×10^{-10}
二层水	2.4×10^{-10}	3.1×10^{-10}	8.5×10^{-10}
三层水	8.0×10^{-11}	2.3×10^{-10}	9.95×10^{-10}
本文钙-蒙脱石层间水分子自扩散系数 (m^2/s)		那平等人的 ^[11] 钠/镁-蒙脱石层间水分子自扩散系数 (m^2/s)	
一层水	7.4×10^{-12}	1.70×10^{-10}	
二层水	5.9×10^{-10}	1.14×10^{-9}	
三层水	1.1×10^{-10}	3.46×10^{-9}	

果进行比较. 本文和王进等人^[18]、Chang等人^[29]的模拟结果均表明, 锂-蒙脱石的层间水分子自扩散系数都随着水分子层数的增加而增加, 本文的结果数值最小, Chang等人^[29]的结果最大. 对于钠-蒙脱石的层间水分子自扩散系数, 本文和Chang等人^[29]的模拟结果均表明二层吸附水分子时其值最大, 三层吸附水分子时略有减小, 变化不大; 王进等人^[18]的模拟结果则显示随着吸附水层增加, 水分子扩散系数增大; 本文的模拟结果值最小, 王进等人^[18]的结果次之, Chang等人^[29]的模拟值最大. 对于K-蒙脱石的层间水分子自扩散系数, 本文的结果和王进等人^[18]的模拟结果接近, 并都显示两层水分子时扩散系数最大, 一层水分子时最小,

Chang等人^[29]的模拟结果值较大, 并且水分子扩散系数随着水分子层数增加而增加. 原因可能在于 Chang等人^[29]采用蒙特卡罗方法, 势能函数选取不同. 对于钙-蒙脱石的层间水分子自扩散系数, 本文的模拟结果显示两层吸附水分子时其值最大, 一层水分子时最小; 那平等人的^[11]的结果则显示水分子自扩散系数单调增加, 本文的模拟结果值小于那平等人的^[11]的模拟结果值约1个数量级, 可能由于那平等人的^[11]的模拟中是Na/Mg混合阳离子, 具有较强的吸附能力. 上述比较说明除了层间阳离子的种类, 层间阳离子和水分子的自扩散系数还受到模拟方法、模拟温度等外部条件的影响.

5 结论

应用Materials Studio软件, 对 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 四种不同阳离子基的蒙脱石开展了一系列的分子动力学模拟分析, 由分析结果可以得到如下结论.

(1) 蒙脱石分子结构的优化是一个重要的步骤, 优化后阳离子向类质同象代换位置靠近, 最初的规则排列结构改变, 优化后分子结构的能量也发生较大的变化, 系统的能量减小, 键能和非键能均减小, 键能减少约占减少总能量的56%. 二面角扭转能稍有增大, 结构的扭曲增加, 键伸缩能下降约90%.

(2) 分子动力学模拟结果显示, 蒙脱石的层间距和体积随着吸附水分子个数增加呈现阶梯式增长. 蒙脱石密度随着吸附水分子个数增加呈现阶梯式下降, 说明吸附约32, 64, 96个水分子时, 一、二、三层水分子层趋于饱和; 水分子层即将填满时, 密度变化不明显. 模拟结果再现了自然界中蒙脱石吸水逐渐膨胀的性质. 晶格常数 β 的变化说明钙-蒙脱石的结构比较稳定.

(3) 分子力学的模拟结果表明, 蒙脱石结构中的力主要来自价键作用中的键角弯曲力, 和非价键作用中的库仑力.

(4) 径向分布函数结果表明, Li^+ 更易水化, Na^+ 次之, K^+ 和 Ca^{2+} 不易水化. 这也意味着钠-, 锂-蒙脱石比钾-和钙-蒙脱石更加稳定, 膨胀性较低, 这也解释了 K^+ 和 Ca^{2+} 化学试剂用于加固膨胀土的机理.

(5) 由均方位移计算的自扩散系数表明, 层间物质的扩散行为与层间阳离子的种类有关, 本文的模拟结果表明四种不同阳离子基的蒙脱石中, 钙-蒙脱石中水分子的自扩散系数最大, 钾-蒙脱石中的 K^+ 自扩散系数最大. 这一结果也表明 Ca^{2+} 对水分子的吸附和约束作用比较弱, 较少的水分子即可满足 Ca^{2+} 水化的需求, 因而钙-蒙脱石的膨胀性弱.

(6) 本文的模拟结果与文献中的模拟结果进行了比较, 比较说明不同的模拟结果会有差异, 与采用的模拟方法和势能函数以及外部环境等有关.

参考文献

- 1 潘兆鲁. 应用矿物学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993
- 2 Zhuang G, Zhang Z, Fu M, et al. Comparative study on the use of cationic-nonionic-organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids. *Appl Clay Sci*, 2015, 116-117: 257-262
- 3 Bishop J, Murad E, Dyar M D. The influence of octahedral and tetrahedral cation substitution on the structure of smectites and serpentines as observed through infrared spectroscopy. *Clay Miner*, 2002, 37: 617-628
- 4 Luckham P F, Rossi S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv Colloid Interface Sci*, 1999, 82: 43-92
- 5 van Geet M, Volckaert G, Bastiaens W, et al. Efficiency of a borehole seal by means of pre-compacted bentonite blocks. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2007, 32: 123-134
- 6 Sparks A D W. Discussion: Laboratory and field studies of response of structures to heave of expansive clay. *Géotechnique*, 2000, 50: 197-198
- 7 殷宗泽, 袁俊平, 韦杰, 等. 论裂隙对膨胀土边坡稳定的影响. *岩土工程学报*, 2012, 34: 2155-2161
- 8 Qi S, Vanapalli S K. Influence of swelling behavior on the stability of an infinite unsaturated expansive soil slope. *Comput Geotech*, 2016, 76: 154-169
- 9 徐培苍, 张晓云, 李如璧, 等. 蒙脱石晶体结构和水结构的矿物物理特征. *西北地质科学*, 1991, 32: 14-32
- 10 Sun L, Ling C Y, Lavikainen L P, et al. Influence of layer charge and charge location on the swelling pressure of dioctahedral smectites. *Chem Phys*, 2016, 473: 40-45
- 11 那平, 张帆, 李艳妮. 水化Na-蒙脱石和Na/Mg-蒙脱石的分子动力学模拟. *物理化学学报*, 2006, 9: 1137-1142
- 12 Auerbach M S, Carrado A K, Dutta K P. Handbook of Layered Materials. Boca Raton: CRC Press, 2004
- 13 夏宗宁, 贺立, 吕允文. 材料科学中的计算机模拟. *化工新型材料*, 1996, 2: 1-6
- 14 Skipper N T. Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 1. Monolayer hydrates. *Clays Clay Miner*, 1995, 43: 294-303
- 15 Boek E S, Coveney P V, Skipper N T. Molecular modeling of clay hydration: A study of hysteresis loops in the swelling curves of sodium montmorillonites. *Langmuir*, 1995, 11: 4629-4631
- 16 Young D A, Smith D E. Simulations of clay mineral swelling and hydration: Dependence upon interlayer ion size and charge. *J Phys Chem B*,

- 2000, 104: 9163–9170
- 17 Bathija A P, Liang H, Lu N, et al. Stressed swelling clay. [Geophysics](#), 2009, 74: A47–A52
 - 18 王进, 曾凡桂, 王军霞. 锂-, 钠-, 钾水化蒙脱石层间结构的分子动力学模拟. [化学学报](#), 2006, 16: 1654–1658
 - 19 李彬. 温度对Na-, Cs-蒙脱石层间结构影响的分子模拟. 硕士学位论文. 太原: 太原理工大学, 2013
 - 20 李文华. 甲烷/二氧化碳在Na-蒙脱石中吸附扩散行为的分子模拟. 硕士学位论文. 太原: 太原理工大学, 2014
 - 21 Murty V R, Krishna P H. Stabilisation of expansive clay bed using calcium chloride solution. [Proc Inst Civil Eng-Ground Improv](#), 2006, 10: 39–46
 - 22 Zhao H, Liu J, Guo J, et al. Reexamination of lime stabilization mechanisms of expansive clay. [J Mater Civ Eng](#), 2015, 27: 04014108
 - 23 Helle T E, Aagaard P, Nordal S. *In situ* improvement of highly sensitive clays by potassium chloride migration. [J Geotech Geoenviron Eng](#), 2017, 143: 04017074
 - 24 Zhao H, Ge L, Petry T M, et al. Effects of chemical stabilizers on an expansive clay. [KSCE J Civ Eng](#), 2014, 18: 1009–1017
 - 25 Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. [J Am Chem Soc](#), 1992, 114: 10024–10035
 - 26 Jones J E. On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. [Proc R Soc A-Math Phys Eng Sci](#), 1924, 106: 463–477
 - 27 赵学庄. 阳离子半径的计算. [化学学报](#), 1980, 3: 11–16
 - 28 Chang F R C, Skipper N T, Sposito G. Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates. [Langmuir](#), 1995, 11: 2734–2741
 - 29 Chang F R C, Skipper N T, Sposito G. Monte Carlo and molecular dynamics simulations of interfacial structure in lithium-montmorillonite hydrates. [Langmuir](#), 1997, 13: 2074–2082
 - 30 Chang F R C, Skipper N T, Sposito G. Monte Carlo and molecular dynamics simulations of electrical double-layer structure in potassium-montmorillonite hydrates. [Langmuir](#), 1998, 14: 1201–1207

Molecular dynamics simulation of water molecules adsorption by different cations based montmorillonite

ZHAO HongHua^{1,2,3}, JIANG ShuQi^{1,2}, GE YuanYuan^{1,2} & LIU Cong^{1,4}

¹ State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

² Department of Engineering Mechanics, Faculty of Vehicle Engineering and Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

³ International Center for Computational Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

⁴ State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China

Using molecular mechanics and molecular dynamics methods, Li-, Na-, K-, Ca-cations based montmorillonite models are built in Materials Studio software. After absorbing 16, 32, 48, 64, 80, 96 water molecules, geometry optimization is performed to get the optimum configuration, the influences of geometry optimization on the total energy of the system is analyzed. Further, molecular dynamic simulations are carried out to investigate the influences of different cations on the swelling behavior of montmorillonite when absorbing water. After geometry optimization, cations are moving close to the position of isomorphism substitution, the initial regular structure changed, the total energy of the system also changed greatly, the total energy of the system is reduced, both bond energy and non-bond energy are reduced, the reduction of the bond energy is about 56% of the reduced total energy. Torsional energy of dihedral angle is increased a bit, indicating the increased structural distortion. The bond stretching energy is reduced about 90%. Molecular dynamic simulations indicate the montmorillonite volume and layer spacing are increased by multi-steps, but the density is reduced by multi-steps. Water molecule concentration profiles in lithium-, sodium-, potassium- and calcium-montmorillonite adsorption models show that the montmorillonite can form one, two and three layers of water molecules. The radial distribution function of Li-, Na-, K-, Ca-cations based montmorillonite is obtained for absorbing 16 to 96 water molecules. The results indicate that Li⁺ is easier to hydrate, follows by Na⁺, while K⁺ and Ca²⁺ are not easy to hydrate. Different types of cations between layers have different effects on the adsorption ability of montmorillonite. After obtaining the mean squared distance of different cations and water molecules, the self-diffusion coefficients are calculated by fitting mean squared distance curves with the least square method. Compared with the literature data by Wang, Chang, and Na, it indicates that different cations, simulation methods, potential function, and simulation temperature all affect the diffusion of the middle layer cations and water molecules. MD simulations revealed the mechanism of chemical stabilization of expansive soils from molecular level.

molecular dynamics, motmorillonite, geometry optimization, radial distribution function, self-diffusion coefficient

doi: [10.1360/N092018-00291](https://doi.org/10.1360/N092018-00291)