

氯化鈉吸附水分子之分子動力學模擬

魏志憲^{1*} 王中鼎² 廖杞昌³ 鄭育昆³

¹ 中國文化大學大氣科學系

² 日月光集團核心研發處

³ 國防大學理工學院環境資訊及工程學系

(中華民國一〇三年十二月二十二日收稿；中華民國一〇四年六月十三日定稿)

摘 要

大氣中微粒的吸濕性成長率對於大氣輻射傳遞及氣候預報有著重要的效應，而海鹽中的氯化鈉亦為大氣奈米微粒的主要組成之一，其尺寸大多小於 100 奈米。由於藉實驗量測小於 40 奈米的微粒的吸濕性行為，需克服尺寸效應與雜質影響等問題，因此本研究嘗試以分子動力學模擬技術，初步研究探討氯化鈉吸濕性的行為。在設定合適的參數與勢能函數與力場後，依序進行三組模擬實驗。在氯化鈉引進空隙結構分析中，發現空隙愈多，固態晶體的結構愈不容易維持長程有序的現象。而在氯化鈉雙表面吸附實驗，模擬結果顯示空隙愈多，對於吸附水分子的效果愈好，說明晶體表面具有一定的空隙量將有利於溶液的吸濕性成長。最後的氯化鈉團簇吸附實驗模擬，能說明大氣中凝結核吸附水分子行為，其結果顯示當水分子質量比大於 40.5% 時，第一層水分子幾乎已完全包覆氯化鈉團簇，且有更多的水分子凝結在第一層水分子之上。因此藉由分子動力學模式之模擬，有助於完整描述溶液的成長過程。

關鍵字：分子動力學模擬、氯化鈉、吸濕性

*通訊作者：魏志憲，Email: Email: g950101@gmail.com TEL: 02-28610511 ext 25833

一、前言

大氣中微粒的吸濕性成長率對於大氣輻射傳遞及氣候預報有著重要的效應(Adams et al., 2001)。而奈米微粒為對流層底部常見之懸浮微粒，其粒徑大小介於 8 至 100 奈米之間。海鹽中的氯化鈉亦為大氣奈米微粒的主要組成之一(Russell and Ming, 2002)，其尺寸多半小於 100 奈米(Clarke et al., 2003)。氯化鈉微粒會以晶體形式存在，並且被水或水溶液覆蓋。而這些覆蓋的水會改變氯化鈉與一氧化氮氣體或是硝酸等汙染物質之間的表面反應作用(Finlayson-Pitts and Hemminger, 2000; Hoffman et al., 2006)。

近年來針對氯化鈉之氣膠相關實驗和理論研究，大多是以建立巨觀的熱力學的模型並搭配量測數據來證實(Martin, 2000)。然而此一方式不易掌握平衡狀態時的資訊，並且對小於 40 奈米的微粒的進行實驗觀測時，將衍生單一粒徑(monodisperse)奈米微粒的生成與污染等問題(Biskos et al., 2006a, b)。此外，當水分子在平衡狀態底下被攝取時，現行實驗的技術無法提供其初始狀態的動能訊息。因此，分子動力學模擬(Molecular dynamic simulation)即成為用來研究水分子被奈米微粒攝取時之初始狀態的理想工具。由於溶解過程與晶體成長是一種相位轉換的現象，可對應到有序型態的消失與形成。因此藉由分子動力學模擬，可以獲得在任何一個瞬間熱力學的特性與系統的組態，並且可在整個溶解的過程中提供有用的動能資訊。

近年來分子動力學模擬已廣泛用於研究氯化鈉溶液以及結晶階段(Lyubartsev and Laaksonen, 1996; Koneshan and Rasaiah, 2000; Jungwirth and Tobias, 2001; Lisal et al. 2005)，並探討氯化鈉固體

和水的界面作用，以及氯化鈉與過飽和溶液之間的作用(Shinto et al., 1998a, b; Oyen and Hentschke, 2002)。然而這些研究在物理條件的設定上並未參考真實的大氣狀態，因此所觀察之固態與液態相間的交互作用仍是相當有限。實際上，分子動力學模擬可進行較少分子數量且尺寸小於 10 奈米以下之氯化鈉微粒的模擬，而毋須顧慮雜質的汙染問題，其結果可描述水分子在大氣中被攝取的結果。因此本研究將使用分子動力學模擬方式，初步分析氯化鈉微粒吸濕性之行為。為確實描述氯化鈉表面與水分子之交互作用，本研究參考 Bahadur et. al. (2006)之研究，第三、四章先分析氯化鈉表面空隙與水分子作用之現象，說明氯化鈉溶液之自由能型態，並同時驗證模擬實驗設定之合理性。第五章則以建立氯化鈉團簇之方式，呈現在不同水分子質量比下團簇之吸濕性行為，第六章為結論。

二、分子動力學理論

分子動力學理論首先由 Irvin and Kirkwood (1950)所提出，其主要是以一勢能模型描述分子間的交互作用，再經由計算運動方程式，已決定各分子的位置、速度，進而求取相應之物理性質及動態特性。

分子動力學的基本原理係假設系統中每一分子(或原子)的運動乃遵守牛頓運動定律，即個別分子之運動加速度，由其分子質量及分子所受外力之總合決定。而分子的受力，主要來自分子與分子之間以及分子與壁面固體分子之間的作用力。而總和能量則由分子的位能、動能(含平移動能、旋轉動能、及振動動能)、靜電能、及電磁偶矩能等來分配。分子與分子之間的作用力，取決於一位勢能函數，此位勢能係由分子間的凡得

瓦力作用與分子內部勢能、電荷力、化學鍵結、或磁力造成。當兩分子距離甚近時，此勢能對分子距離的導數將得出一排斥力，而在超過一定距離時，則表現出吸引力。

本研究所採用之分子動力學模式為 Ansys 公司所開發之 Materials Studio 5.0 版本，參數設定包含運動方程式算法、勢能函數(potential)、邊界條件、系綜(Ensemble)等，而溶液的型態與行為則以徑向分佈函數(Radial Distribution Function, RDF)方式來表示。

(一) 運動方程式

在分子動力學模擬中的運動方程式常採用的時間積分法分別為 Verlet 算法、Velocity Verlet 積分法及 Gear 五階預測修正算法等。其中 Velocity Verlet 積分法則是一種較為簡潔的運算法則，且其比 Gear 五階預測修正算法計算更為迅速，因此本研究採用 Velocity Verlet 積分法做時間的積分。

Velocity Verlet 積分法是以 t 時間的位置、速度、加速度求得在 $t + \Delta t$ 時的位置 r_i ，演算式如下：

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + V_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i} F_i(t)(\Delta t)^2 \quad (1)$$

再以 $(t + \Delta t)$ 時的位置求得 $(t + \Delta t)$ 的加速度，以 $(t + \Delta t)$ 和 t 的平均加速度算出 $(t + \Delta t)$ 時的速度

$$V_i(t + \Delta t) = V_i(t) + \frac{1}{2m_i} [F_i(t) + F_i(t + \Delta t)] \Delta t \quad (2)$$

每個原子的初始位置則以鈉的面心立方晶體(Face-centered cubic FCC)初始晶格結構當作參考點，而原子初始速度則以古典馬克斯威爾初始速度分佈率表示：

$$\frac{N(v_x) dv_x}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi \cdot k \cdot T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2\pi \cdot k \cdot T}\right) dv_x \quad (3)$$

式中 N 為系統的原子總數， $N(v_x)$ 為速度 v_x 之原子數， m 為原子質量， k 為波茲曼常數(Boltzmann's constant)， T 為系統既定溫度。

(二) 勢能函數

在分子動力學模擬過程中，最重要的莫過於原子間勢能的選取。勢能函數的不同將會影響整個系統所反映出的真實性。

由於氯化鈉屬陶瓷(Ceramics)材料，陶瓷材料是金屬和非金屬元素間的化合物，最具代表性的陶瓷材料大多是氧化物、氮化物和碳化物等。本研究初步以常用且較準確的「原子模擬態最佳化分子勢能」COMPASS (condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) 來估算勢能。

COMPASS 勢能是透由第一原理量子力學(ab initio)的方法，計算分子內的鍵結力參數，同時又採用以液態分子動力學為基礎的經驗方法，測得凡得瓦爾非鍵結力參數，而開發出的適合凝聚態應用的一個全新的分子力場。除了一般分子力場考慮的兩個實驗參照之外，它還採用液態密度作為參數化的實驗標準，而得到優於其它分子力場的計算結果。其優點在於準確預測分子特性，如有機、無機分子、聚合物、金屬離子等的界面。對於所有的有機分子和無機共價鍵分子體系，包括小分子和高分子，COMPASS 採用 CFF (Consistent Force Field) 分子力場的基本模式，函數形式由兩部分組成，鍵結項和非鍵結項。鍵結項包括對角和非對角的交叉偶合項，分別為鍵伸縮能 E_b ，鍵角彎曲能 E_θ ，鍵扭轉能 E_ϕ ，鍵角面外彎曲能 E_x 以及它們之間的相互偶合能 E_{cross} ，非鍵

結項有庫倫能 E_{elec} 及凡德瓦力能 E_{ij} ，則總能 E_{pot} 如下：

$$E_{pot} = E_p + E_\theta + E_\phi + E_x + E_{cross} + E_{elec} + E_{ij} \quad (4)$$

(三) 週期性邊界條件

一個實際的系統中通常包含了數量相當龐大的原子，以現今的電腦計算能力要將此一系統完全模擬，使其具有接近實際原子數量的系統是相當困難的，因此選取一個足以代表整體系統的單位空間，藉由空間的無窮週期排列，可在合理的範圍內假設系統行為會有週期性的重複，因此只需模擬其中一個週期區域（模擬系統），再由其它多個行為相同的週期區域（映象系統）組成真實的系統，此即所謂的週期性邊界條件，亦是本研究設定之邊界條件。

在具有週期性邊界條件的體系中，如離子型材料，靜電力相互作用通常占到總能量的 90% 左右，為主要的貢獻項。儘管庫倫定律公式很簡單，可是對於週期性體系，計算最複雜的就是靜電相互作用，原因在於對無限大尺寸的材料，離子之間的靜電相互作用隨著距離 r 的增大而減小，可是離子對的個數卻隨 $4\pi r^2$ 更快地成長，因此，計算其中的靜電相互作用就不能靠設置截斷閾值的方式，最佳的方法是 Ewald 方法，即在晶體中，每個粒子的電子雲不再簡化成點電荷，而是設想晶體是由很多單粒子構成的；而構成前後的粒子都是由一個 δ 函數的正電荷和同樣位置上的一個電荷密度為高斯函數的負電荷分布構成的，負電荷重心仍然認為和原子核重合，構成晶體後的勢能增值為：

$$U_{coul} = U_{final} - U_{initial} + U_{corr} \quad (5)$$

然而原子間作用力的計算數量仍相當的龐

大，以二體勢能 N 個原子的系統為例，其運算數量隨著原子數目的平方成長，造成系統模擬大部分的時間都花在計算作用力上，因此發展出截斷半徑法(Truncated Potential) (圖 1)，用以處理短程力的作用。可減少原子間作用力的計算次數。

此外，當考慮分子間之質點的距離時，應選擇為各影像質點間的最近距離，此稱為最近影像。假設系統中只有平面方向為週期性重複，如圖 2 所示，其中區塊 5 為實際之模擬系統，而其他 8

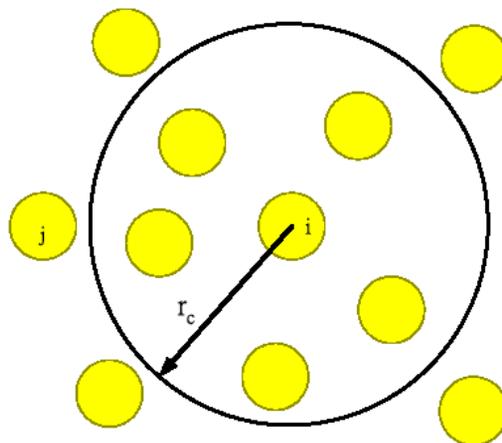


圖 1 截斷半徑法示意圖。 i, j 代表原子編號， r_c 為截斷半徑。

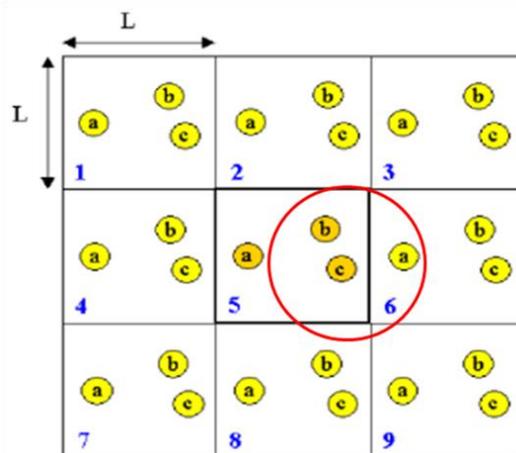


圖 2 最近映像法則在二度空間的示意圖。 L 為模擬系統之空間長度。

個區塊則為相同之映像系統。若考慮圖中質點 C 與 A 的交互作用時，應僅有一組最近距離之交互作用在截斷半徑之內，所以僅需計算在截斷半徑內，A 與鄰近盒子中的 C 之交互作用，以避免重複計算，這就是所謂的最小映像法則(Minimum Image Criterion)。程式運算中，通常使用其模擬系統總長的一半。以 x 軸為例， $Lx/2$ 為其原子和原子之間可作用力的最大距離，若超過其距離，則可將其距離的正負值加上或減上 Lx 值。如此作法要使原子對應於虛設的週期性邊界上最近的原子。然而在跟其虛設原子產生作用力時，仍是要遵循截斷半徑的準則。

(四) 系綜

系綜的概念是由 Gibbs 在 1878 年提出的，在統計物理中，系綜代表一大群相類似的體系的集合。統計物理上各態歷經的一個基本假設是：對於一個處於平衡的體系，物理量的時間平均，等於對應系綜裡所有體系進行平均的結果。系綜裡的每個體系都可以和其他體系交換能量，但是系綜裡所有體系的能量總和是固定的。體系平衡態的物理性質可以對不同的微觀狀態求和來得到。為了維持模擬系統的穩定，在微觀系統中會以引入熱力學系統的統計規律性概念，藉由特殊的約束條件處理之。本研究使用之系綜為控制系統之粒子數、體積和溫度的正則系綜(Canonical Ensemble, NVT)，另外本研究在氯化鈉引進空隙結構模擬時使用控制系統之粒子數、壓力和溫度的等溫-等壓系綜(isotherm-isobaric, NPT)。

(五) 徑向分佈函數

徑向分佈函數是一種簡便的結構分析方法，可以初步的檢視原子和原子互相排列的狀況，是本研究主要使用的分析方式，其數學定義如下：

$$g(r) = \frac{1}{nN} \left\langle \sum_i \sum_j \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (6)$$

N ：原子總數、 n ：密度、 r_{ij} ： i 與 j 原子距離

此函數以一原子(分子)為中心點，說明從中心位置向外一定距離內的原子(分子)密度有多少。固態物質的密度分布為每隔一段距離就有一個固定值，其徑向分佈函數如圖 3 中的曲線(1)(王, 1996)。而氣體由於無固定結構，密度的分佈在各方向均一致，呈現等方向性(Isotropic)，如圖中曲線(3)，些微的起伏部分是氣體原子(分子)的擾動。而液體有短距離的秩序，密度起伏似乎與固體的尖峰相對應，但卻又具有連續性，然而缺乏長距離的秩序，像是氣體一般無特殊結構，如曲線(2)。

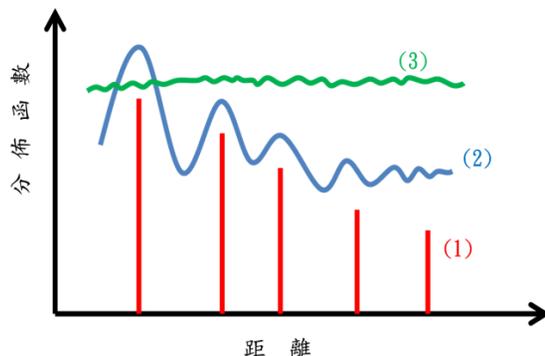


圖 3 X-繞射實驗觀測晶體之徑向分佈函數，直線(1)代表固態晶體，曲線(2)與(3)分別代表液態與氣態。(摘自王, 1996)

三、氯化鈉引進空隙之結構分析

氯化鈉的單位晶格結構為體心立方，所對應的晶格平面指數為(1 0 0)，本研究進行實驗時，設定氯化鈉在 X 方向之晶格重現週期厚度為一層，以此組成超級晶胞(圖 4)。鈉原子與氯原子各 128 顆，立方晶體的空間大小為 $22.48 \times 22.48 \times 8.43 \text{ nm}^3$ 。

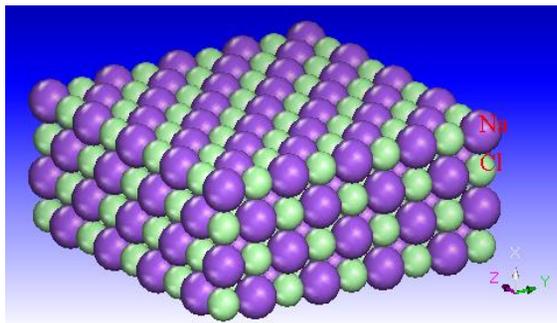


圖 4 本研究所設定之氯化鈉超級晶胞，所對應的晶格平面指數為(1 0 0)。紫色圓球代表鈉原子，綠色圓球代表氯原子。

本實驗首先設定氯化鈉無水分子環繞，並在氯化鈉表面建立空隙，空隙率設定範圍為 5% 至 40%。晶胞先進行能量與結構最佳化，使系統達到平衡的狀態，進而可得到較準確的結果。本研究所有實驗模擬的原子初始速度，皆以馬克斯威爾初始速度分佈率表示。此外為趨近真實大氣下狀態，系綜設定選用 NPT 系綜，即原子數目固定，溫度和壓力保持不變。本研究中溫度設定在 300 K，氣壓為 1 大氣壓，並藉由 Nosé 方法以統計表示系綜內的溫度，以此來演算熱力過程。長程的庫倫作用力則使用 Ewald 方法，初步設定總模擬時間為 25 ps (picoseconds, 10^{-12} s)，之後利用 Forcite 動力模組模擬完整動力過程。Forcite 模組是將原子核移動時的勢能表面以古典力學方式來近似。完整的分子動力學模擬之流程圖如圖 5。初步模擬方式是在氯化鈉表面建立空隙(void)，而空隙率計算為總離子對空隙數除以總原子數，並以 RDF 來觀察結構的變化。

此處設定 RDF 的截斷距離為 20 Å (10^{-10} m)，從空隙率為 5% 至 20% 的鈉離子與鈉離子的 RDF 中(圖 6a)，可以發現自由能的分布呈現非連續性的結果，每隔一段距離即出現峰值的型態，並隨著距離增加而減小，顯示固體結晶長程有序的

結構特性。然而將空隙率從 25% 增加至 40% 後(圖 6b)，峰值的強度明顯減小，甚至在較遠的位置上反而呈現具有較連續的型態。此一實驗證明空隙率越高，固態晶體的結構愈不容易維持長程有序的現象。

四、氯化鈉單表面與雙吸附實驗模擬

此實驗依據前一節所設定之氯化鈉(1 0 0)超級晶胞(supercell)，立方晶體的空間大小為 $22.48 \times 22.48 \times 8.43 \text{ nm}^3$ ，藉此模擬氯化鈉單表面吸附水分子的情況。此實驗加入 100 個水分子，並先藉由非晶質胞(Amorphous Cell Construction)模組模擬其動力過程(圖 7)，之後再將氯化鈉超級晶胞建立層狀介面將水分子結合，以建立如同晶體的表面層結構。此模擬實驗所使用之力場等各項參數設定參考前一節，然而系綜則改採用 NVT 系綜，即原子數目固定，溫度和體積保持不變。由於氯化鈉結構不易隨時間變化，所以體積以氯化鈉超級晶胞的體積為基準。此處設定溫度為 300 K，密度為 1.0003 g cm^{-3} ，同樣先經由能量與結構最佳化，使系統達到平衡的狀態，再利用 Forcite 動力模組模擬動力過程，總模擬時間同樣為 25 ps。模擬結果可發現水分子逐漸被氯化鈉單表面層空隙處吸附之趨勢(圖 8)。

然而此單表面層實驗模擬所使用的接觸面無法有效表現凝結核在大氣中實際情況，代表性不佳，因此將嘗試增加接觸面積，建立雙表面層方式進行實驗模擬，並且藉 RDF 分布探討吸附水分子之後氯化鈉超級晶胞的型態。

此實驗模擬中的立方晶體大小、力場參數與系綜均維持前一章之設定，惟為了明顯表現水分子吸附過程，此實驗僅加入 40 個水分子，均勻分

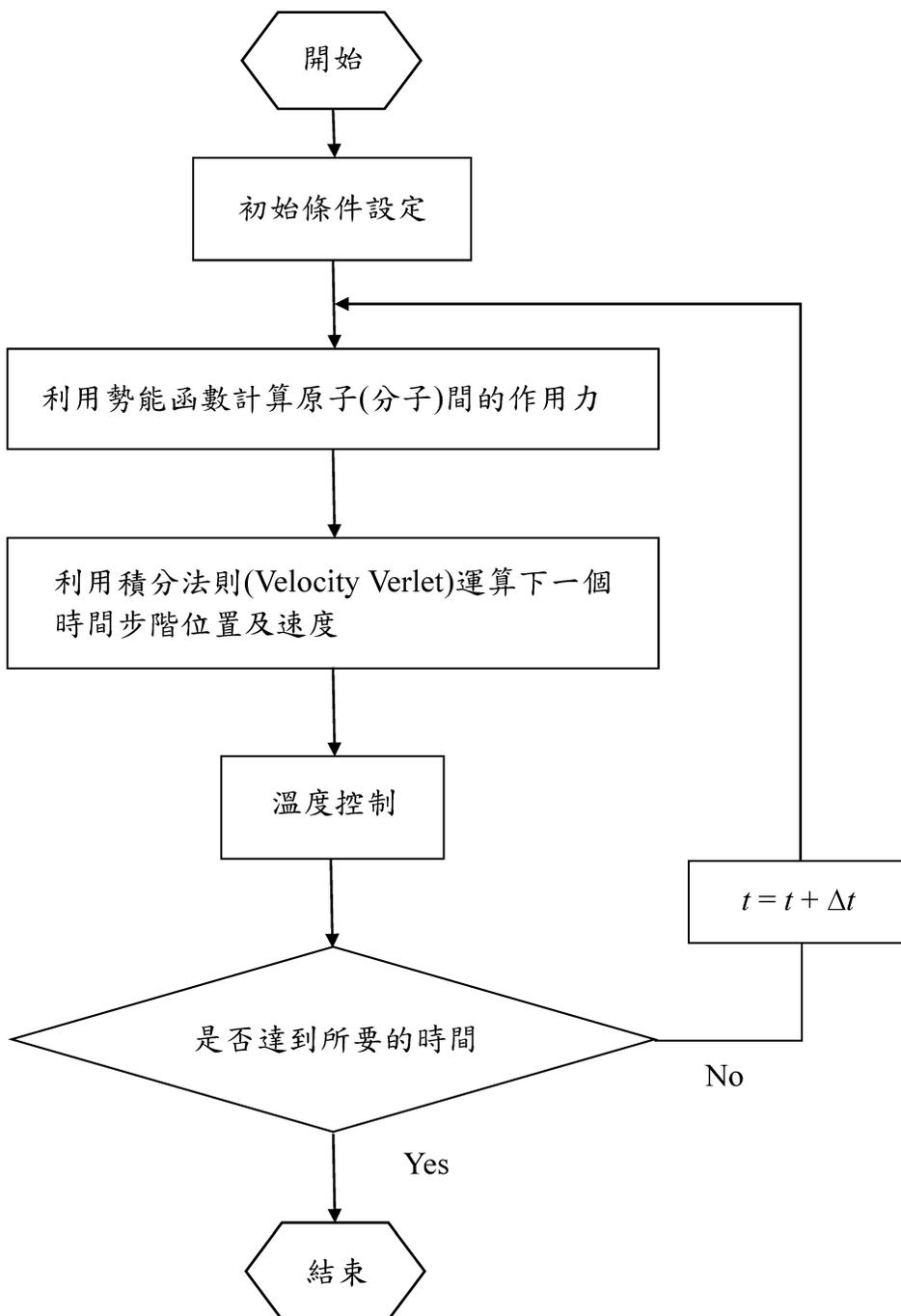


圖 5 本研究進行分子動力學模擬之流程圖

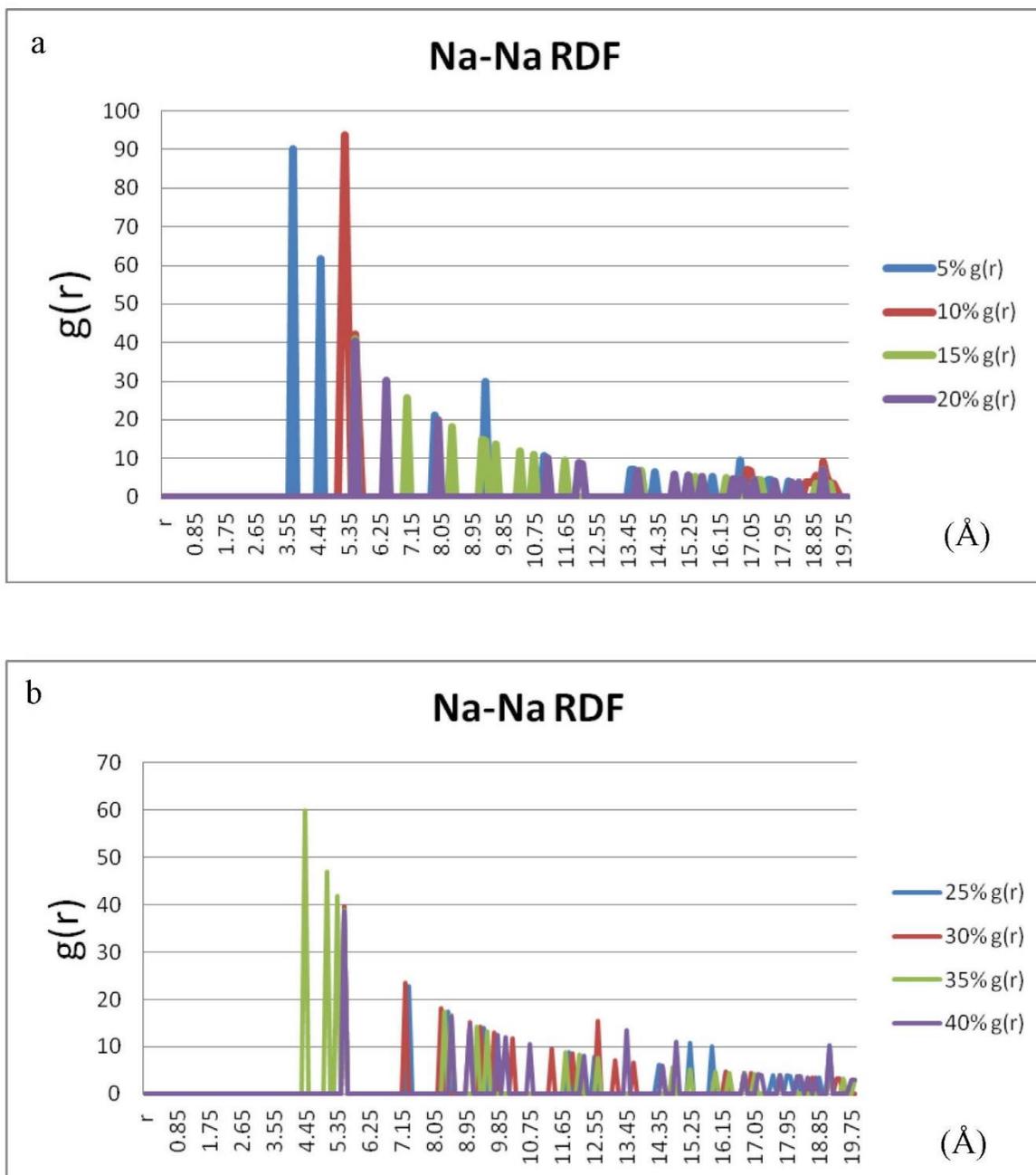


圖 6 鈉—鈉離子在無水分子作用的情況下，空隙率由(a)5%至 20%、(b)25%至 40%的徑向分佈函數圖，橫軸 r 為距離，縱軸 $g(r)$ 為自由能。

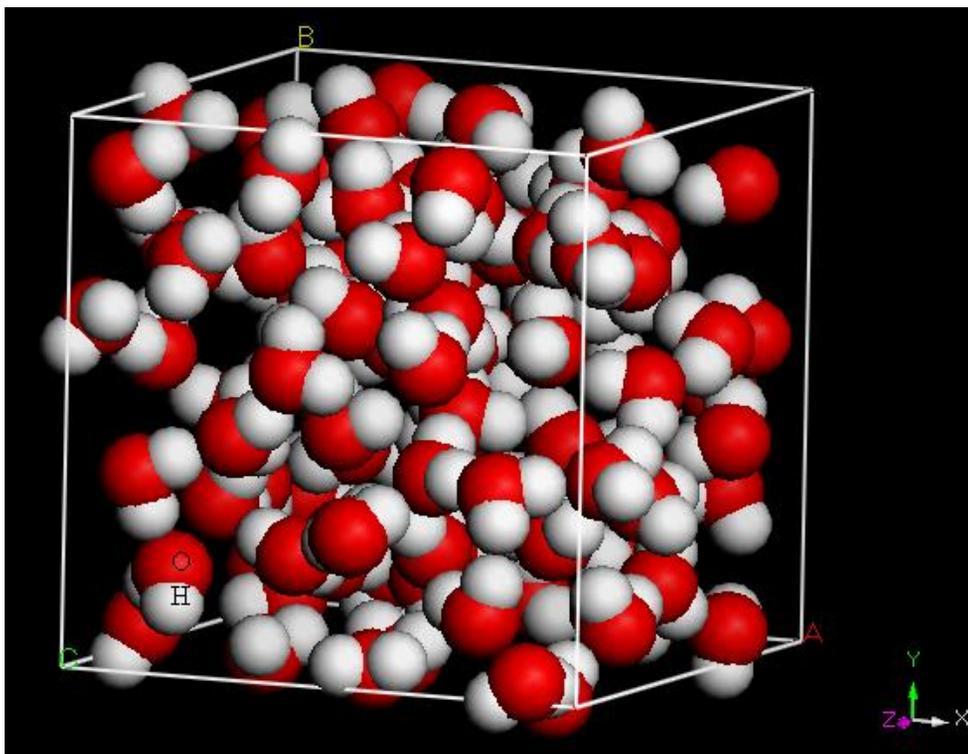


圖 7 水分子經由非晶質胞(Amorphous Cell Construction)模組模擬後結果。紅球代表氧原子，白色圓球代表氫原子。

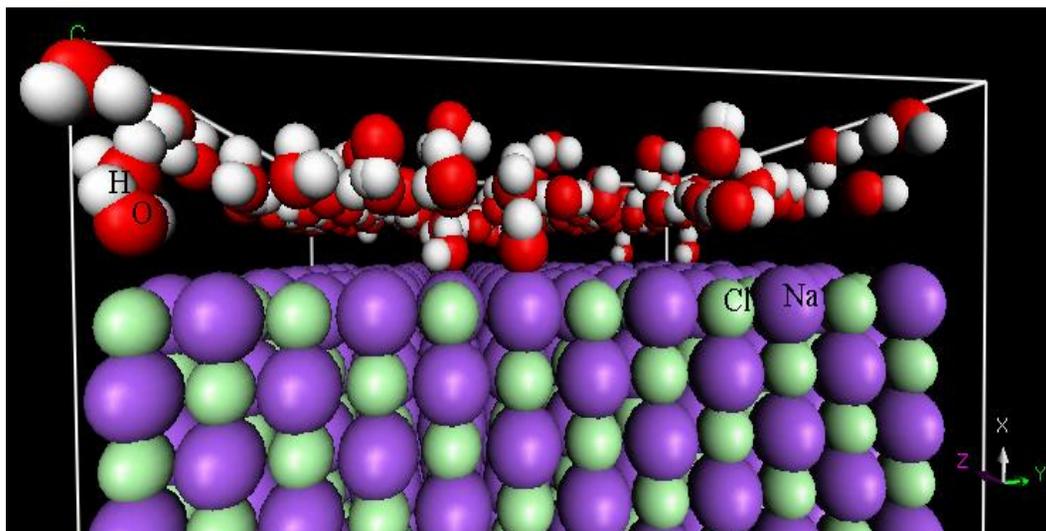


圖 8 氯化鈉(1 0 0)單表面層吸附水分子之模擬結果。紅白圓球代表水分子，紫綠圓球為氯化鈉晶胞。

布在兩表面層空間內。同樣藉由 Forcite 動力模組模擬動力過程，總模擬時間設定為 25ps，對氯化鈉(1 0 0)雙表面層空隙率 0%~30% 依序進行模擬，模擬結果(圖 9)顯示水分子會優先吸附在氯化鈉表面層空隙處，並且當空隙率越高時，水分子的吸附甚至會深入表面層之下。顯示出空隙愈多，所增加之表面積給予水分子的依附效果會愈好，確實有助於氯化鈉溶液之成長過程。然而當實驗進行時持續將空隙量提升至 40%，甚至更高時，水分子會穿過氯化鈉破壞結構形成溶解，尤其在晶胞邊緣，結構更容易崩解。Kerisit et al. (2003)利用數值計算研究方解石溶解狀態時，亦發現晶體溶解的現象先發生於晶格結構之邊緣與突出部。而此處模擬之結果亦可相互印證，說明模擬所設定之各項參數均在合理的範圍之內。

藉由 RDF 的表現，明顯可見在空隙率 0%~15%時，鈉-鈉原子的結構不受空隙率改變而有所變化，依然呈現長程有序之特徵。然而當空隙率在 20%以上時，鈉-鈉原子的結構開始呈現類液態之特徵，即短程有序、長程無序的狀態(圖 10)。比較本實驗與 Bahadur et. al. (2006) 所模擬之結果(圖 11)，自由能 $g(r)$ 峰值的位置呈現出一致性之狀態，然而當空隙率為 0%~15%時，本研究實驗自由能的峰值則高出兩倍，在 25%以上亦然。然而空隙率 20%時峰值的大小則相當近似。由於 Bahadur et. al. (2006)之研究在模擬設計上系綜為 NPT、水分子數共 196 個，且空隙量計算方式不同，該研究以表面連續的空隙量除以表面總空隙量。因此未來亦可提供本研究進行後續模式敏感度測試之依據。

五、氯化鈉團簇吸附實驗模擬

為能更接近在大氣中凝結核吸附水分子行

為，此處更進一步建立氯化鈉團簇吸附水分子之模擬實驗。

本實驗過程首先建立兩種不同大小的球形氯化鈉團簇模型(圖 12)，半徑分別為 5 Å 及 10 Å，而後建立水分子模型，再模擬並比較兩者對於水分子之吸附能力。由於氯化鈉團簇及水分子均屬非晶質材料，所謂非晶質是一種不具規則晶體結構材料，這類材料無長程有序排列，但在短程內，原子排列仍然有些規律性，因此模擬過程以非晶質胞(Amorphous cell)模組將兩種材料結合，力場選用 COMPASS，密度 0.100 g cm^{-3} ，溫度 300 K，長程的庫倫作用力則採用 Ewald 方法。經由能量與結構最佳化，使系統達到平衡的狀態，再利用 Forcite 動力模組模擬動力過程。總模擬時間分成 0 ps、50 ps、100 ps 等三階段。而水分子質量比為總組成的百分比與 Hai et. al. (2006)計算方式相同，類似於在大氣環境當中之比濕因子，等同於水氣的質量除以同體積空氣的質量，分別為 10.2%、20%、30.1%、40.5%、50%。

在模擬過程中，發現半徑 5 Å 之氯化鈉團簇，吸附結果較不明顯(圖未示)，因而此處以半徑 10 Å 之氯化鈉團簇進行分析。模擬結果發現，當水分子質量比增加，吸附水分子現象愈明顯。當水分子質量比為 10.2% (圖 13) 與 20% (圖 14)，模擬時間在 50 ps 時，仍可見部分水分子還游離在氯化鈉團簇周圍，即便模擬時間到 100 ps 時，水分子仍未完全被團簇所吸附。當質量比為 30.1%時(圖 15)，水分子被附著於團簇的程度已略為增加。然而當水分子質量達達 40.5%以上(圖 16)，在模擬時間為 50 ps 時可發現氯化鈉團簇明顯已幾乎完全被水分子包覆，特別在 100 ps 模擬時間時，吸附在團簇上第一層水分子之外圍已有額外的水分子凝結上來，形成第二層的包覆。由

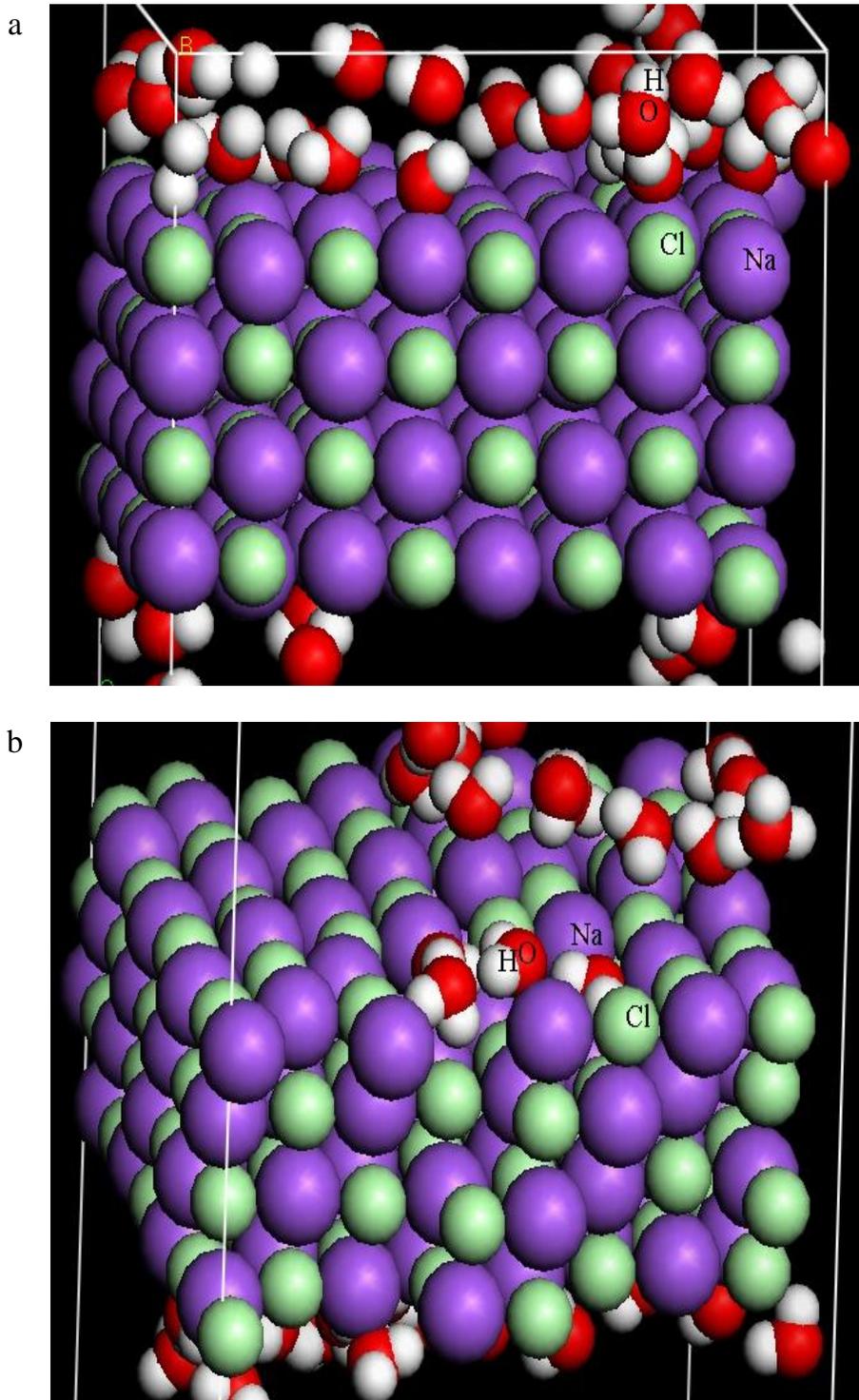


圖 9 氯化鈉(1 0 0)雙表面層吸附水分子之模擬結果。(a)空隙率 0%，(b)空隙率 10%，(c)空隙率 20%，(d)空隙率 30%。紅圓球代表水分子，紫綠圓球為氯化鈉晶胞。

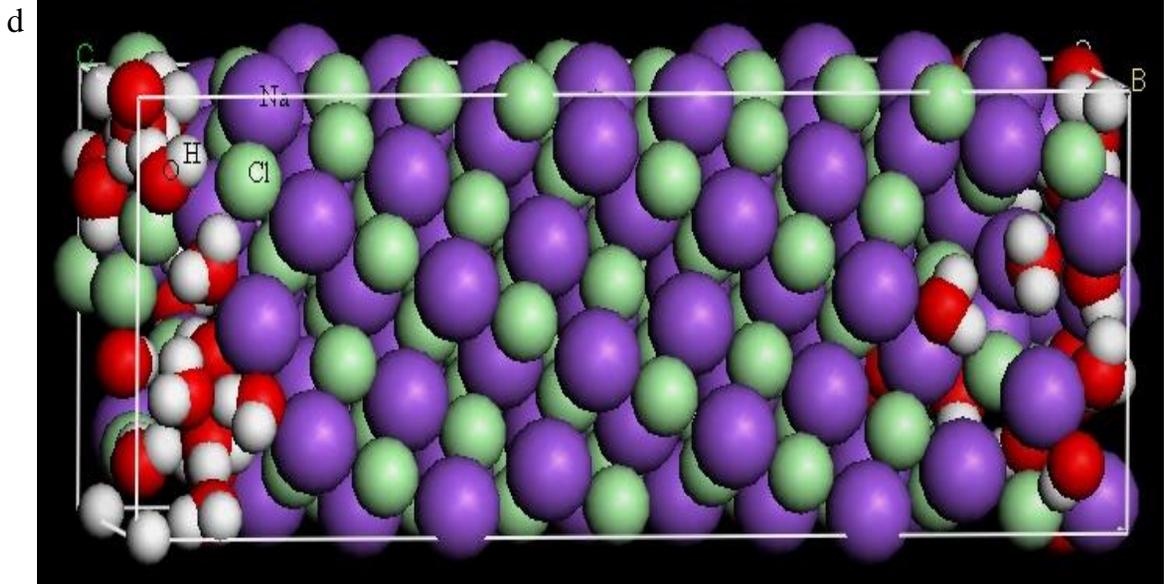
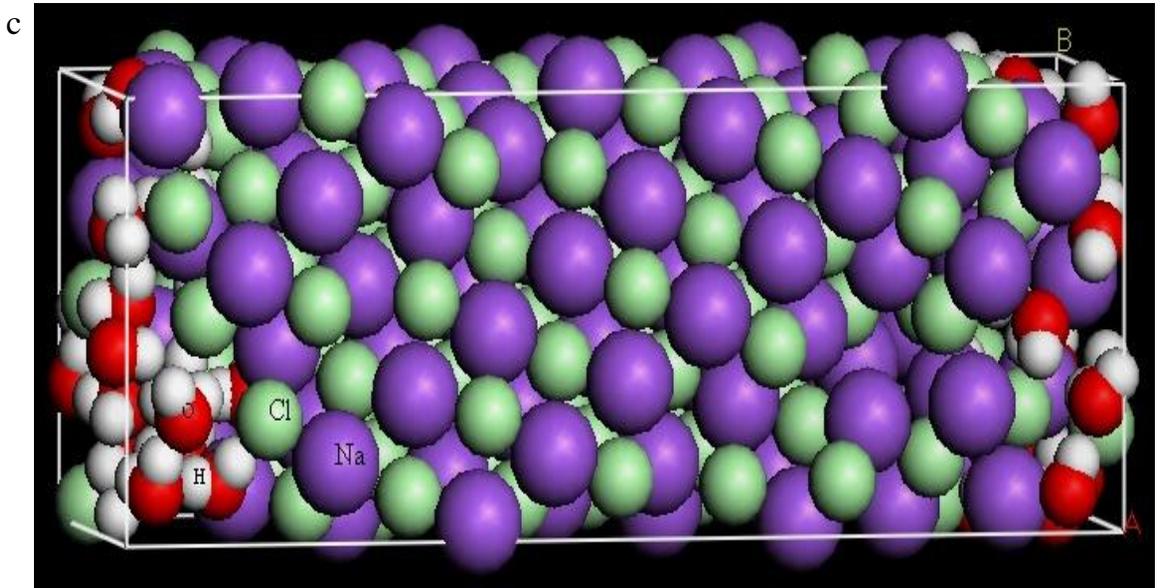


圖9 (續)

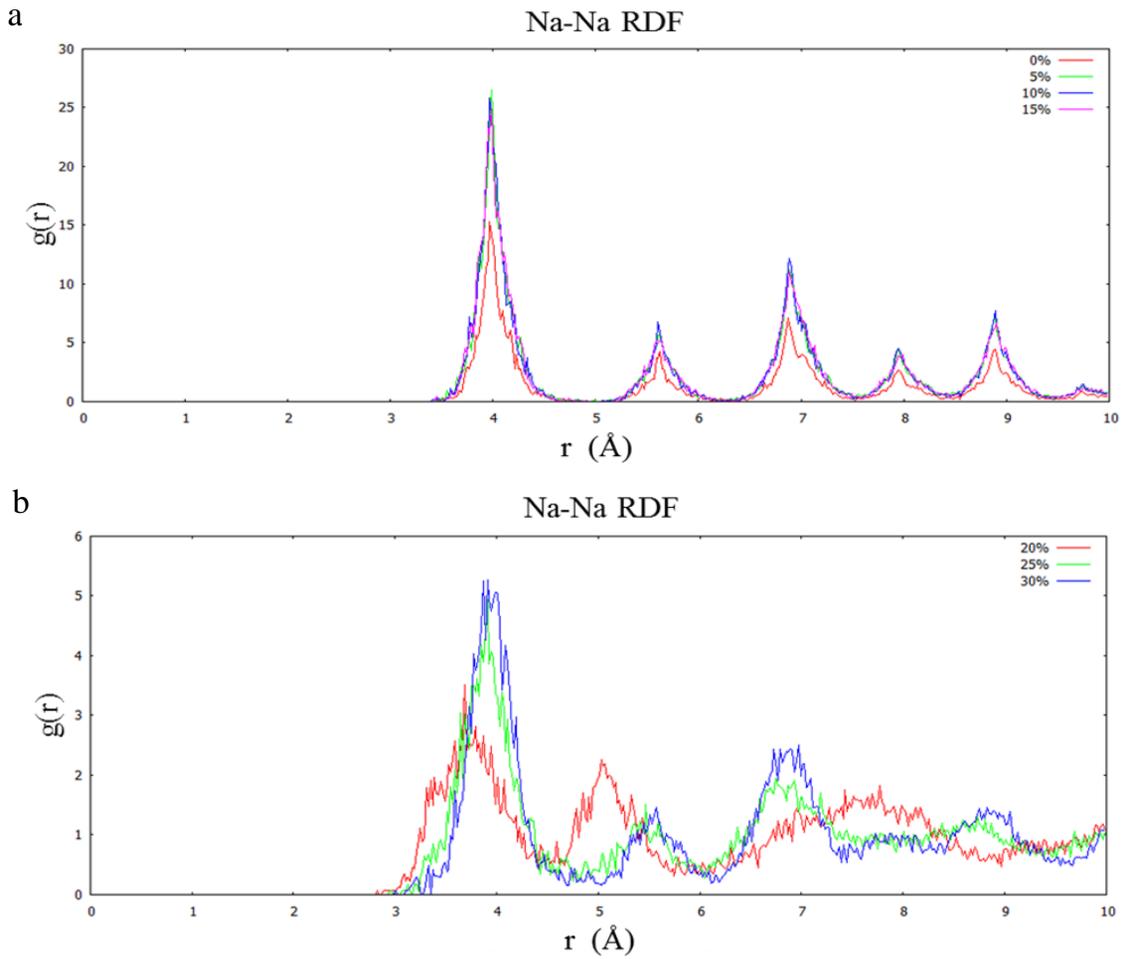


圖 10 鈉—鈉離子在不同空隙率下徑向分佈函數圖。(a)空隙率 0% 至 15%，(b)空隙率 20% 至 30%。橫軸 r 為距離，縱軸 $g(r)$ 為自由能。

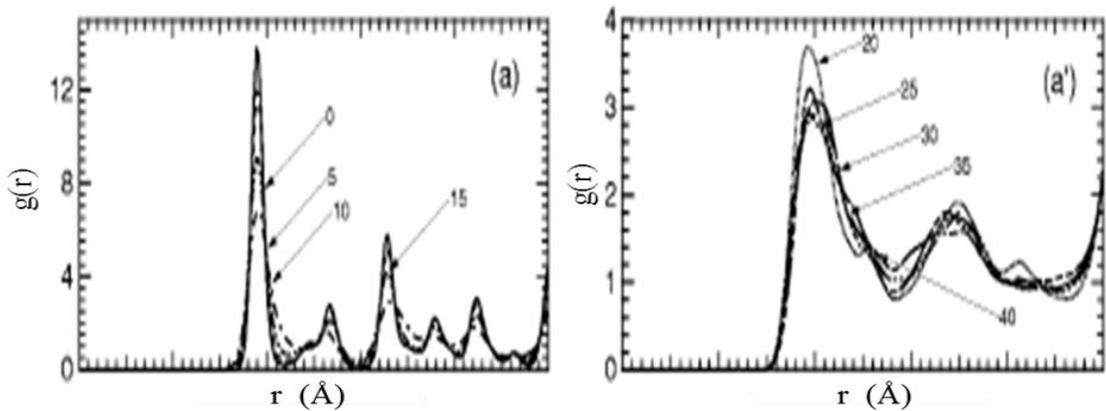


圖 11 同圖 10，但為空隙率為(a) 0% 至 15%，(b) 20% 至 40%。(摘自 Bahadur et. al. 2006)

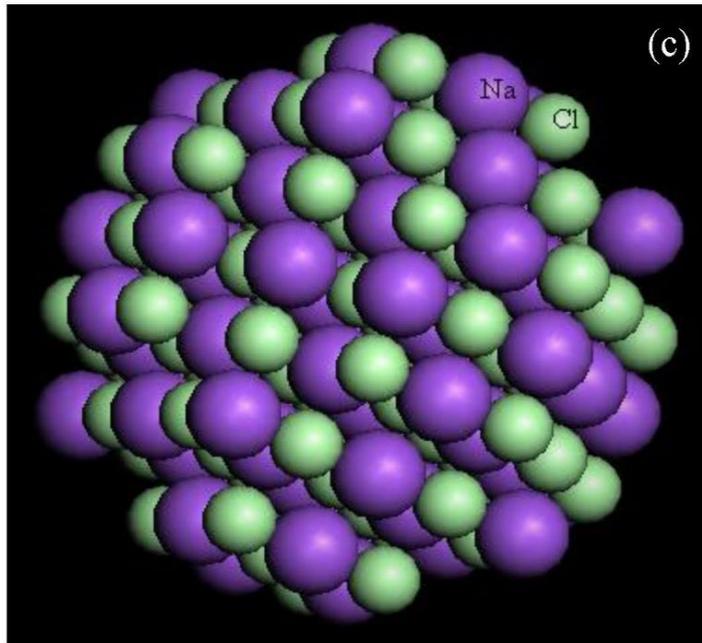


圖 12 模擬實驗所設計之半徑 10 \AA 的氯化鈉團簇。

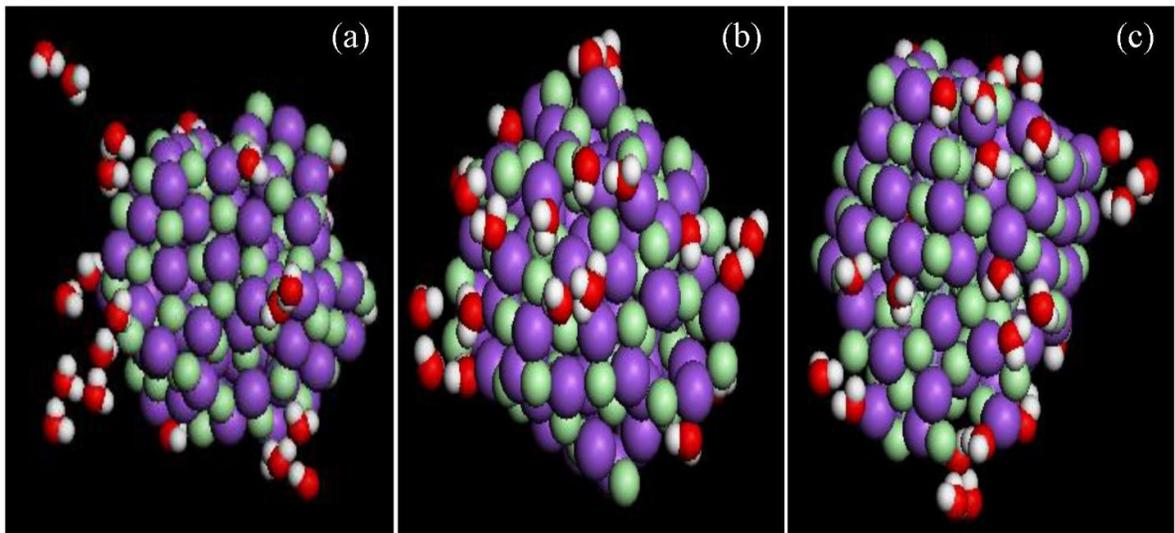


圖 13 水分子質量比 10.2% 模擬模擬之結果。時間分別為(a) 0 ps，(b) 50 ps，(c) 100 ps。

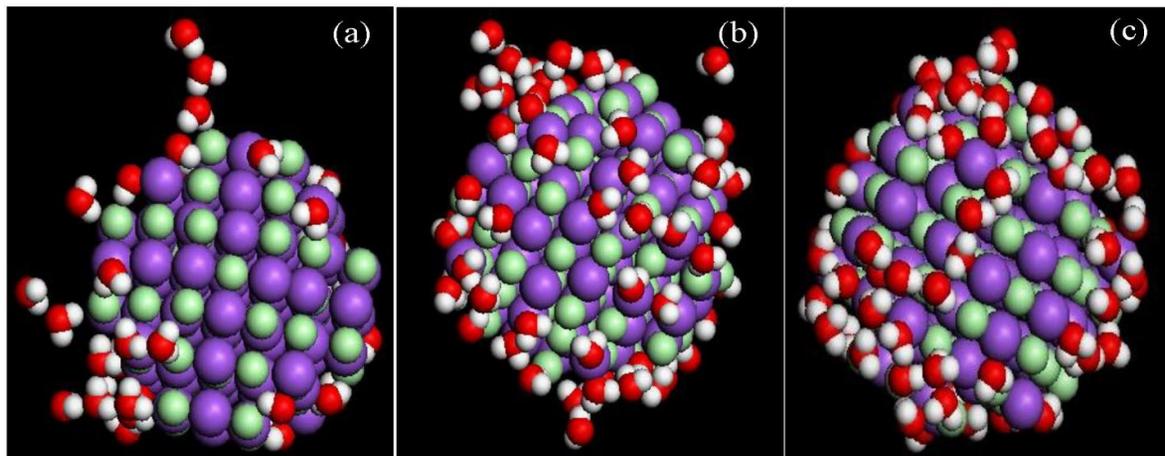


圖 14 水分子質量比 20% 模擬之結果。時間分別為(a) 0 ps , (b) 50 ps , (c) 100 ps 。

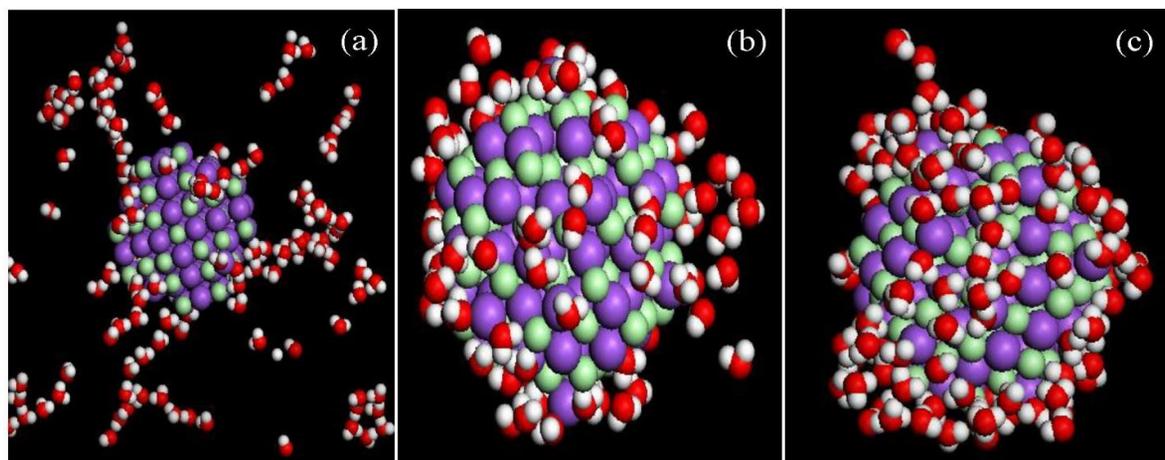


圖 15 水分子質量比 30.1% 模擬之結果。時間分別為(a) 0 ps , (b) 50 ps , (c) 100 ps 。

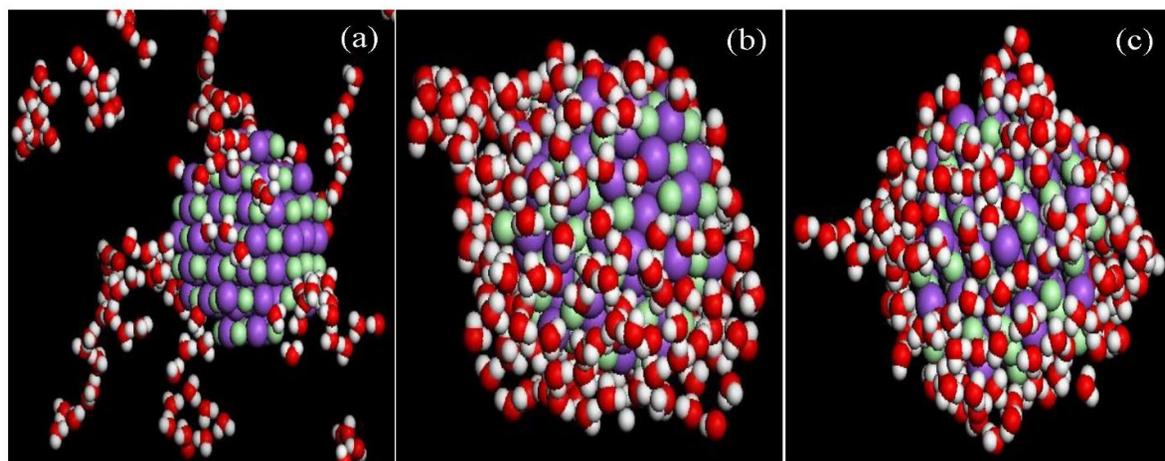


圖 16 水分子質量比 40.5% 模擬之結果。時間分別為(a) 0 ps , (b) 50 ps , (c) 100 ps 。

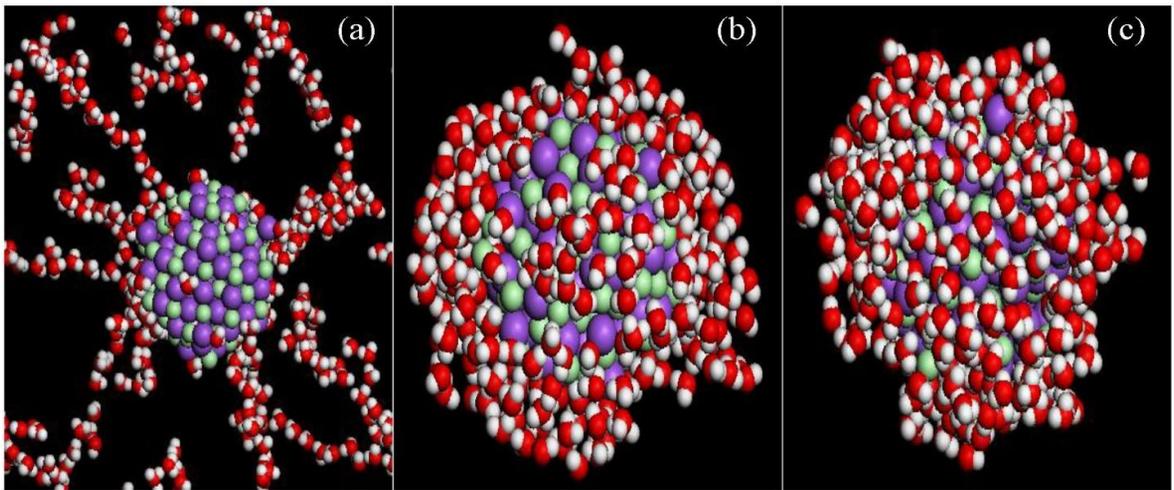


圖 17 水分子質量比 50% 模擬之結果。時間分別為(a) 0 ps，(b) 50 ps，(c) 100 ps。

於水分子凝結厚度愈來愈大，形成液滴機會也愈來愈大，使水分子依附在凝結核上，再以此不斷的讓水分子凝結上來，呈現吸濕性凝結的特徵使液滴長大成為小水滴，這種現象在水分子質量比達 50% 時更加明顯 (圖 17)，在 50 ps 模擬時間時水分子吸附之行為近乎已完成。本模擬設計雖與實際狀態仍存在不少之差距，然而可發現吸濕性之行為的反應時間是相當短暫的，這是傳統氣象模式在微觀尺度所看不到的現象。

利用 RDF 分布分析鈉-鈉原子、氯-氯原子在整個系統當中特徵之變化，當模擬時間為 0 ps，水分子質量比為 10.2% (圖 18a) 時，RDF 分布出現鋸齒狀之多峰值，不若典型長程有序之特徵。然而水分子質量比大於 20% 以上時，RDF 分布明顯出現長程有序之特徵 (圖 18b-e)，反倒當模擬時間為 50 ps 之後，水分子質量比為 10.2% 時之 RDF 則呈現短程有序、長程無序之特徵。然由於水分子質量比低 (圖 18a)，因此鋸齒狀之分布仍可分辨。而水分子質量比大於 20% 以上之 RDF 分布在模擬時間為 50 ps 之後 (圖 18b-e)，在半徑

大於 8 \AA 之位置上亦出現長程無序之特徵，及至水分子質量比增加至 50% 時狀態亦相似，惟密度函數值隨水分子質量比增加而增大。而在氯-氯原子的 RDF 分布上 (圖 19)，其特徵與鈉-鈉原子近乎相同，唯一差別僅在於密度函數數值較鈉-鈉原子為大。

上述模擬實驗中，從結構上觀察，雙表面層為晶質的超級晶胞與團簇的結構組成就有很大的不同。就表面吸附的結果看來，團簇所造成的吸附效益較佳。此外，由於氯化鈉離子鍵作用力比長程力強，因此在未建立空隙的情況下，氯化鈉不容易因為水分子被吸附而產生溶解，或水分子吸引造成原子脫離。因此上述實驗可看出，當水分子質量比例大於達 40% 以上時，形成液滴的機會才較顯著。

藉由隨時間之運動軌跡，更能表示出水分子依附的現象。藉由水分子質量比大於 40.5% 時之狀態，描述水分子之運動過程 (圖 20)。首先選取在模擬體積中離氯化鈉中心最遠的水分子，而水分子以氧原子的位置代表分子所在的座標。從模

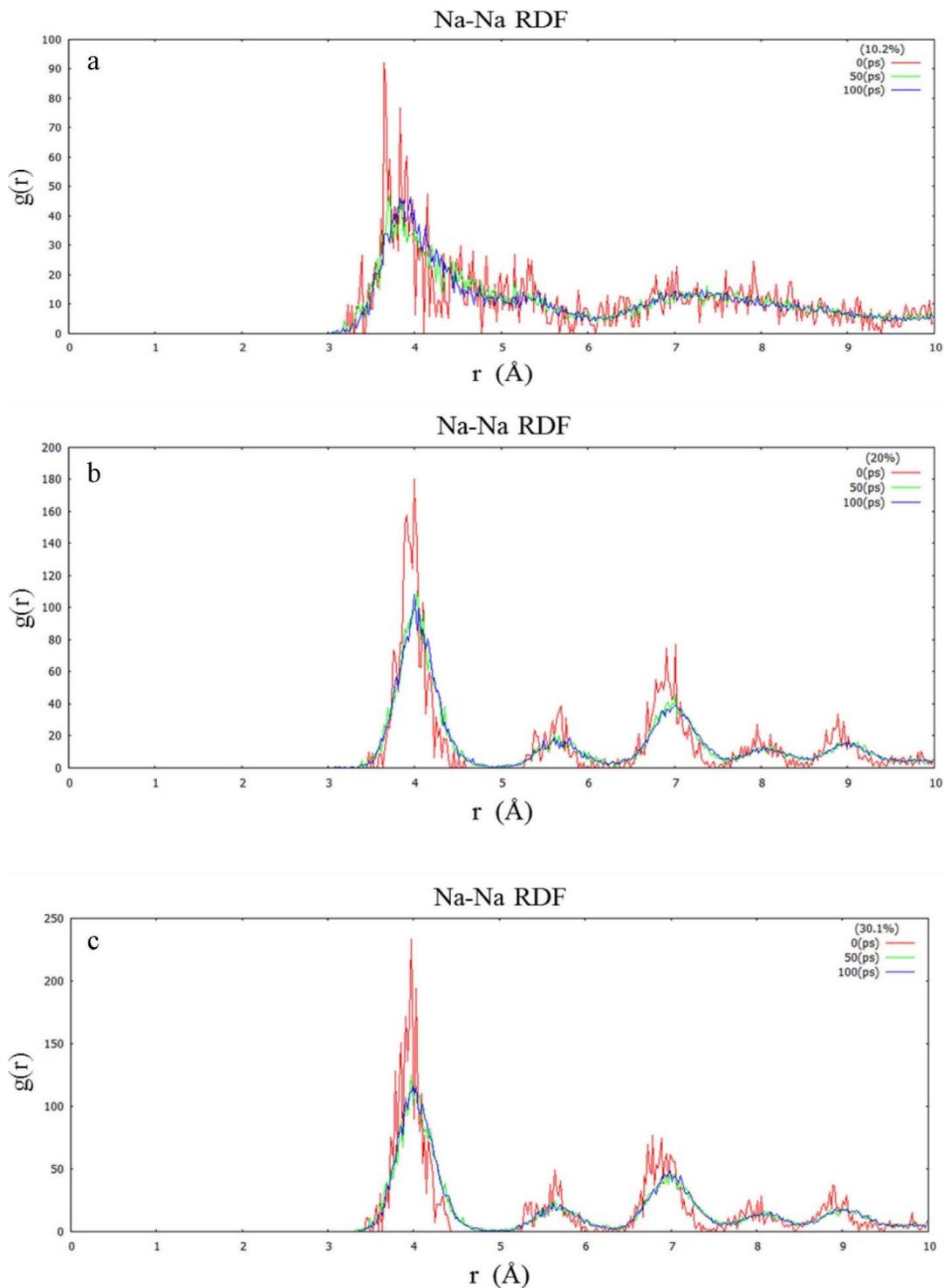


圖 18 模擬氯化鈉團簇在不同水分子質量比下，鈉—鈉原子之 RDF 分布圖。(a)水分子質量比 10.2%。(b)水分子質量比 20%。(c)水分子質量比 30.1%。(d)水分子質量比 40.5% (e)水分子質量比 50%。

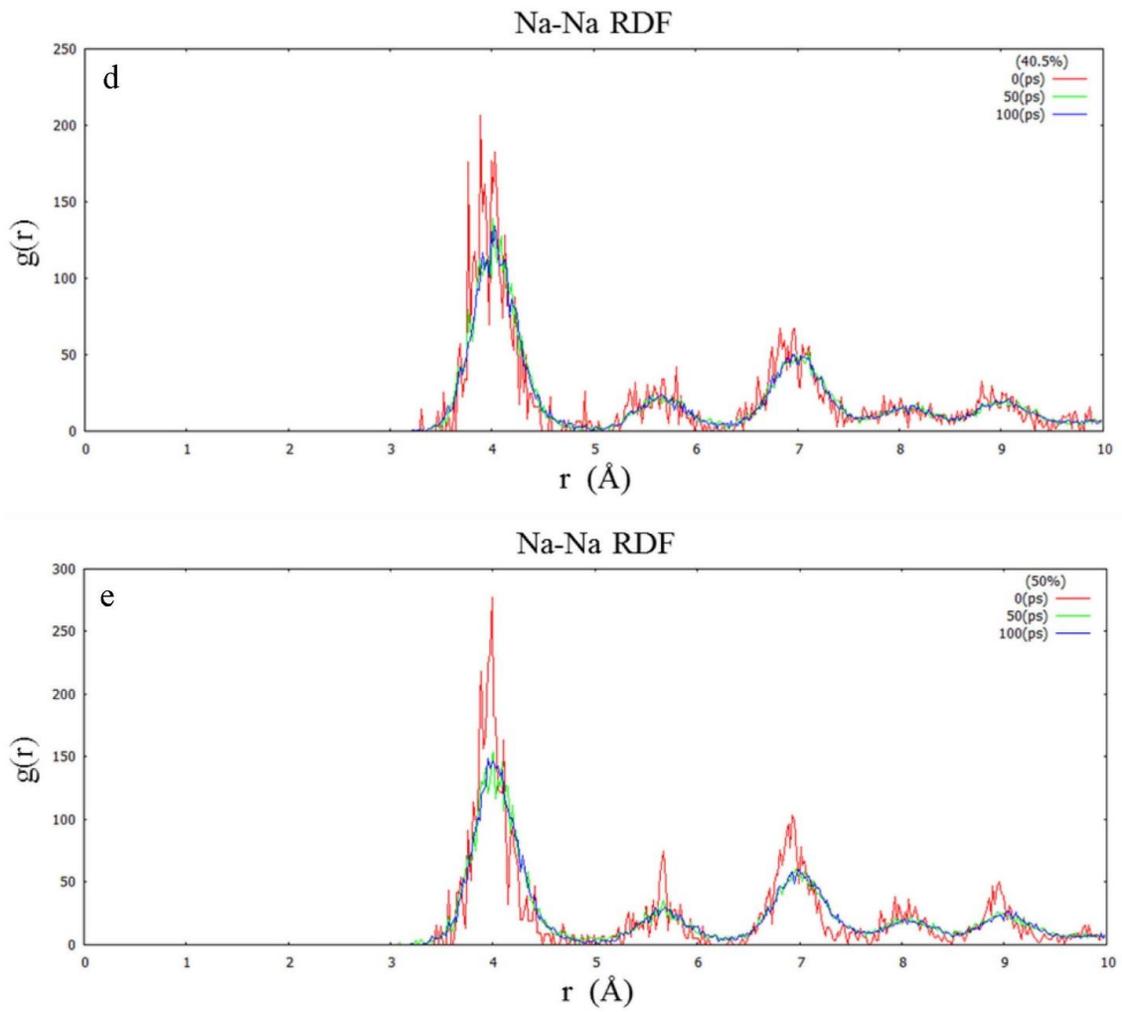


圖 18 (續)。

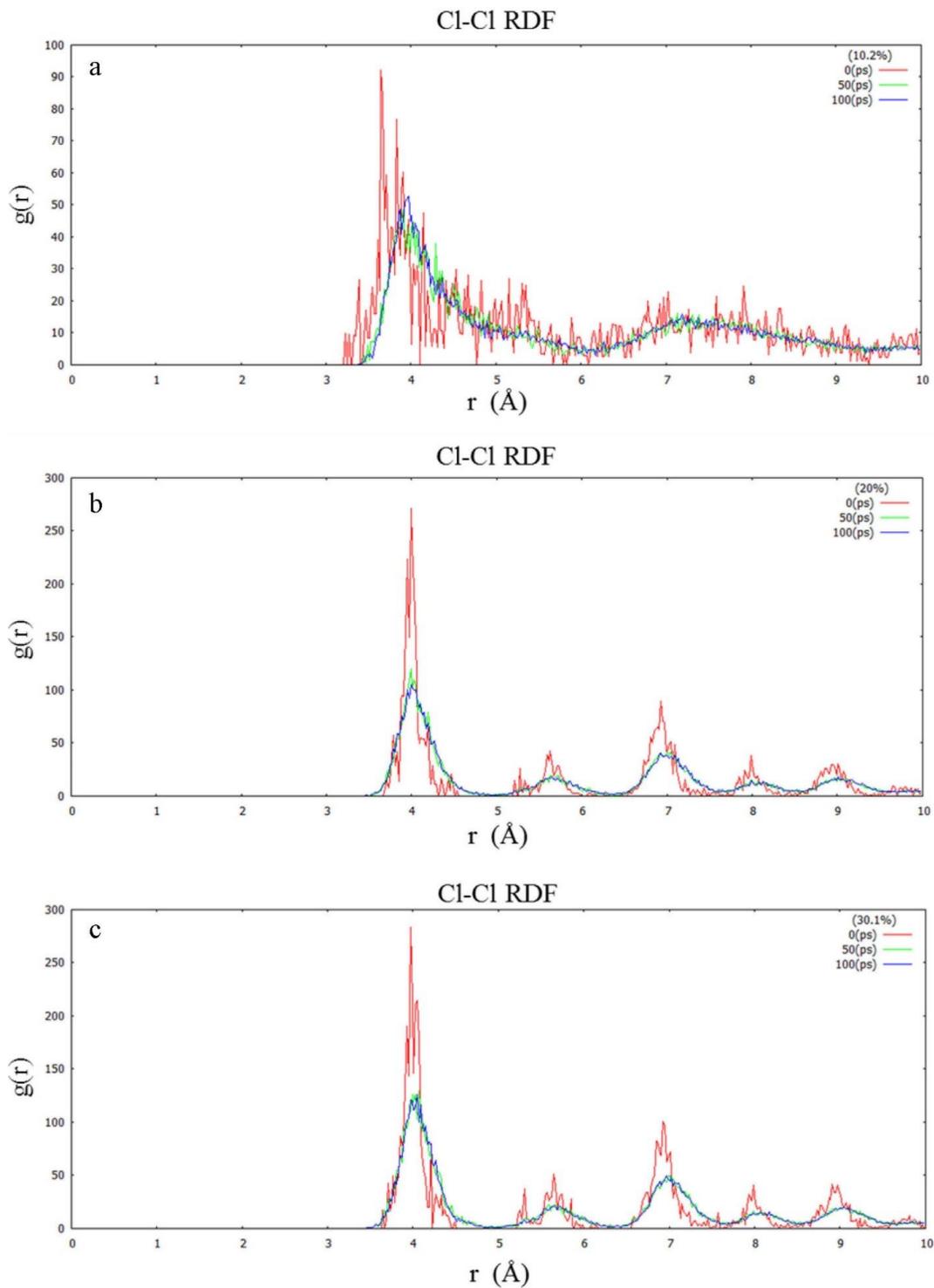


圖 19 模擬氯化鈉團簇在不同水分子質量比下氯-氯原子之 RDF 分布圖。(a)水分子質量比 10.2%。(b)水分子質量比 20%。(c)水分子質量比 30.1%。(d)水分子質量比 40.5%。(e)水分子質量比 50%。

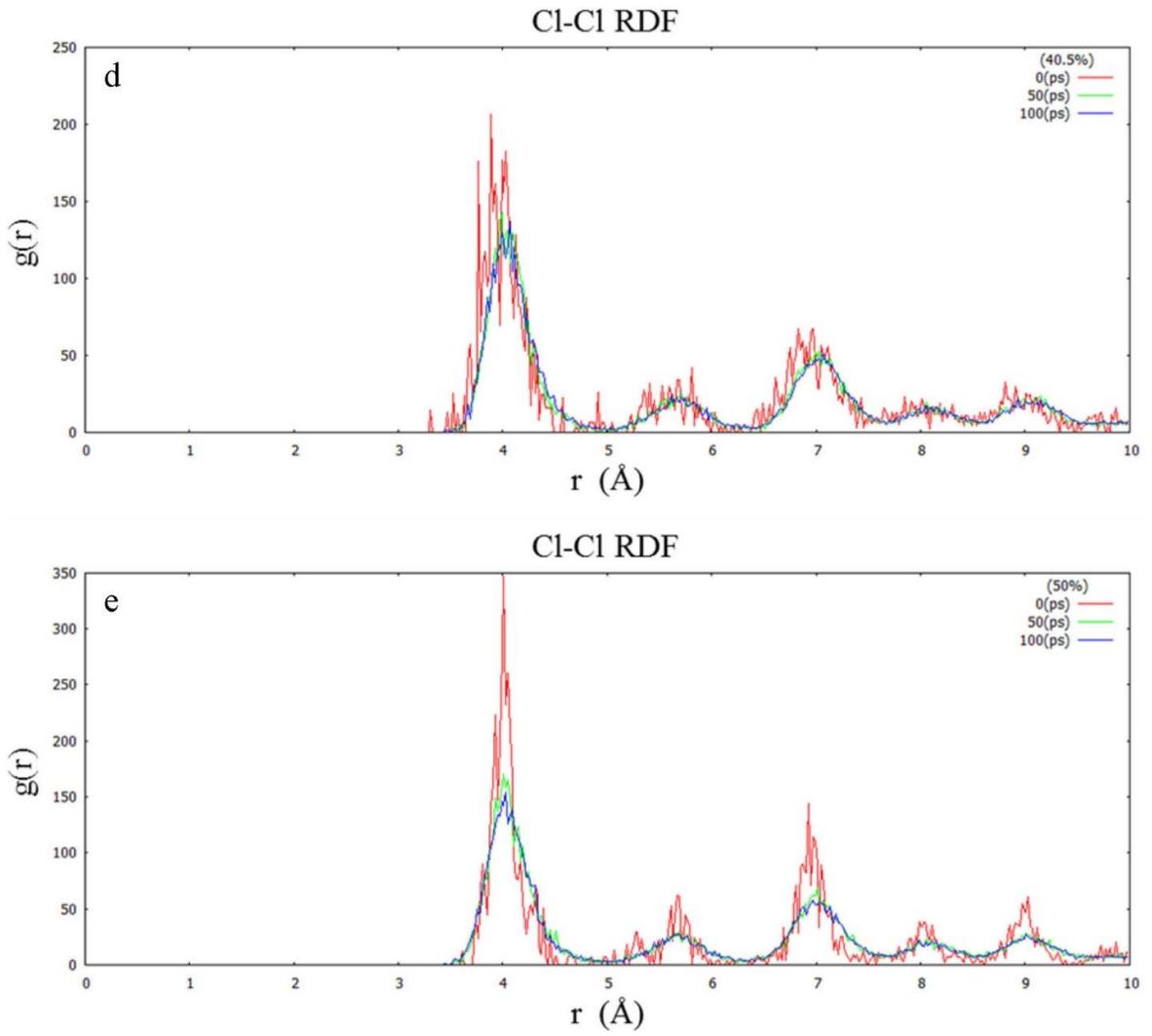


圖 19 (續)。

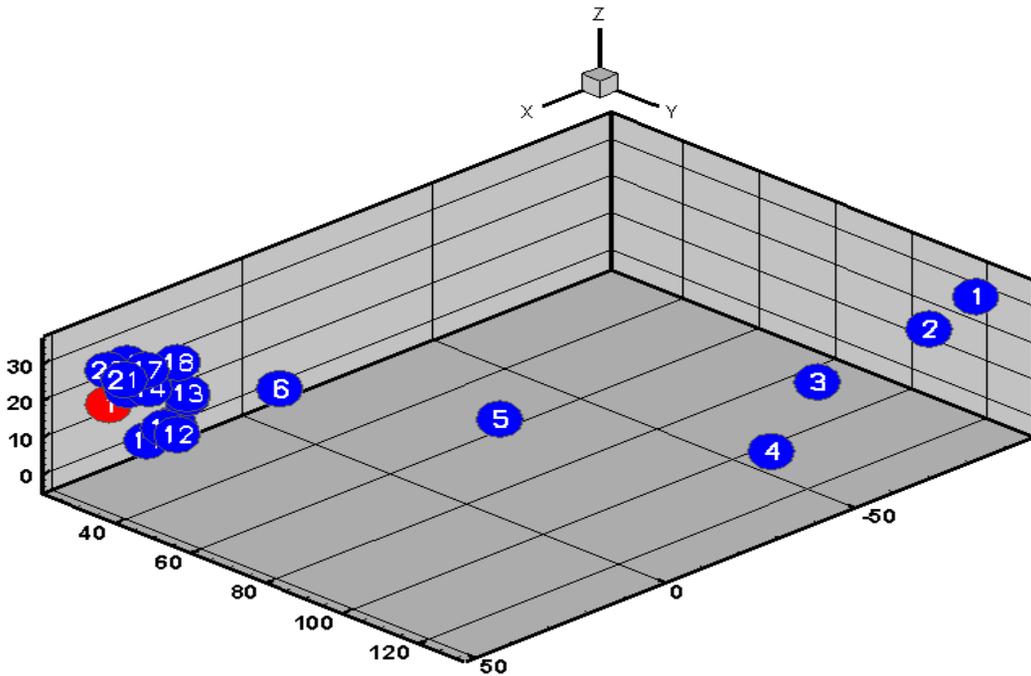


圖 20 水分子質量比微 40.5%，離氯化鈉中心（紅色圓點）最遠的水分子（藍色圓點）隨時間之運動軌跡。

擬時間 0 ps 至 100 ps，每 5 ps 描述分子位置的變化，可發現水分子在前 30 ps 時移動距離最大，在 30ps 之後已依附到氯化鈉團簇上，之後持續圍繞著 NaCl 團簇移動，應是受到其他水分子碰撞擠壓。此外從模擬體積內水分子隨時間離氯化鈉中心的平均距離（圖 21）。在分子質量比為 30.1%，氯化鈉吸附水分子的現象在 10 ps 已完成。而質量比為 40.5% 時，吸附水分子的現象則到 30 ps 完成，應是由於水分子數量較多，部分水分子被內層水分子吸附所致。然而顯示在團簇的形勢下，吸濕性凝結核的成長行為發展極為迅速。

六、結論與未來展望

大氣中微粒的吸濕性成長率對於大氣輻射傳遞及氣候預報有著重要的效應，而對流層底部的奈米微粒粒徑大小介於 8 至 100 奈米之間，由於

利用儀器實驗來量測奈米微粒的吸濕性的方式僅適用於尺寸大於 40 奈米的微粒，若要藉由儀器來量測較小奈米微粒的吸濕特性，將因著微粒尺寸效應與雜質影響而增生困難度。此外，利用一般氣象模式亦無法對如此的微觀尺度作用進行分析。因此，本研究應用分子動力學模式，針對奈米微粒的吸濕性行為進行初步的研究與探討。由於近年來叢集式電腦的運算速度不斷的提升，平行運算的技術亦日益成熟，藉由模式真實呈現分子團簇與溶液之間的表面作用已可實現。

本研究先嘗試以氯化鈉和水為主題，引進空隙植入晶體結構，研究凝結核吸附水分子的表面行為並融解過程。研究過程包含三組實驗設計，結果陳述如下：

- (1) 在氯化鈉引進空隙結構分析中，當空隙量小於 20% 時，RDF 顯示自由能在徑向的分布呈現明

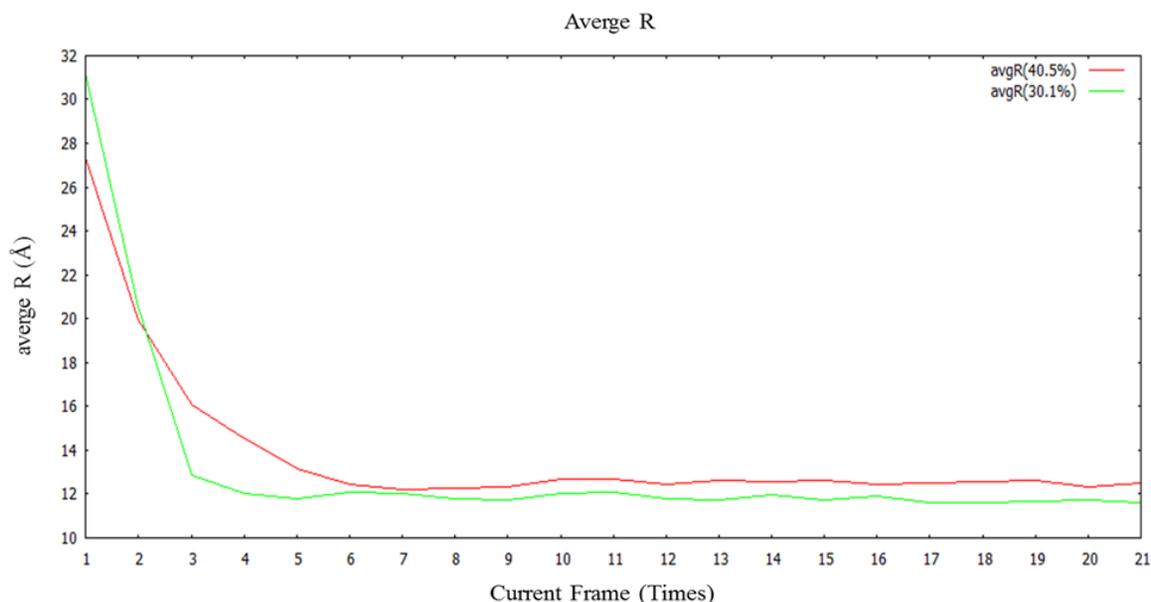


圖 21 模擬容積內水分子質量比分別為 30.1%、40.5% 時，隨時間離氯化鈉中心的平均距離。

顯的多峰值特徵，隨著的徑向距離增加自由能逐漸減小，符合固體結晶長程有序的結構特性。當空隙量大於 25% 時多峰值特徵則不甚明顯，反而呈現較連續的曲線，表示空隙愈多，固態晶體的結構愈不容易維持長程有序的現象，因此恰當的空隙量對於凝結核吸附水分子是有利的。

(2) 氯化鈉雙表面吸附實驗模擬，配合著不同空隙率 0%~30%、相同濃度的水分子，在 300 K，1 大氣壓，NVT 系綜模擬物理條件下，溫度和體積保持不變，總模擬時間為 25 ps。結果顯示空隙愈多對於吸附水分子的效果愈好，尤其在有空隙的地方吸附現象特別明顯，此與 Bahadur et al. (2006) 研究有類似的一致性，顯示空隙愈多，表面積增加給予水分子的依附效果愈好，但空隙量過多甚至會穿過氯化鈉破壞結構形成融解，尤其在晶胞邊緣結構更容易崩解。

(3) 氯化鈉團簇吸附實驗模擬，是本研究中最能代表在大氣中凝結核吸附水分子行為的一種模擬方式，以不同的模擬時間及水分子質量比進行模擬。結果顯示，水分子質量比增加，吸附水分子現象愈明顯，水分子質量比為 40.5% 時，第一層水分子幾乎已完全包覆氯化鈉團簇，且更有第二層凝結上來的水分子，水分子凝結厚度愈大，形成液滴機會也愈大。以 RDF 分析鈉-鈉、氯-氯離子，都接近長程有序結構，隨水分子質量比增加，自由能也增加，且氯化鈉離子鍵作用力較長程力強。隨時間的運動軌跡圖及總水分子隨時間各在 30.1%、40.5% 離氯化鈉中心的平均距離，水分子離氯化鈉中心距離愈來愈短，都能表示出水分子依附的現象，且吸濕性凝結核的成長行為發展極為迅速。

本研究僅是一系列有關分子模擬技術應用於奈米凝結核與水溶液表面作用研究的初步成果，

許多議題仍正持續進行，特別是勢能函數另可選取常用於離子與離子間短程吸引力和排斥力及靜電交互作用的 Born-Huggins-Mayer 勢能(Huggins and Mayer, 1933)，而分子模式則改採用提供該勢能函數的 LAMMPS 模式，該模式可提供更多關於勢能函數與力場的選項，能使本研究在未來更具拓展性，並有助於大氣科學與材料科學跨領域之發展與進一步之整合。

誌謝

感謝主編及兩位未具名的審查委員提供許多寶貴之修訂意見，使文章的結構和內容更加嚴謹。另研究所使用之相關數值運算資源為日月光集團核心研發處先進材料研究中心所提供，在此一併致謝。本文在科技部研究計劃 MOST 104-2623-E-606-004-D 經費支援下完成。

參考文獻

- 王寶貴, 1996: 雲物理學, 渤海堂文化事業有限公司, 台北市, 382 頁。
- Adams, P. J., J. H. Seinfeld, D. Koch, L. Mickley, and D. J. Jacob, 2001: General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulfate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system. *J. Geophys. Res.*, **106**, 1097-1112.
- Bahadur, R., L. M. Russell, S. Alavi, S.T. Martin, and P.R. Buseck, 2006: Void-induced Dissolution in Molecular Dynamics Simulations of NaCl and Water. *J. Chem. Phys.*, **124**, 1-9.
- Biskos, G., L. M. Russell, P. R. Buseck, and S. T. Martin, 2006a: Nanosize effect on the hygroscopic growth factor of aerosol particles. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, Article Number: L07801DOI: 10.1029/2005GL025199.
- Biskos, G., A. Malinowski, L.M. Russell, P.R. Buseck, and St. Martin, 2006b: Nanosize Effect on the Deliquescence and Efflorescence of Sodium Chloride Particles. *Aerosol Sci. Technol.*, **40**, 97-106.
- Clarke, A., V. Kapustin, S. Howell, K. Moore, B. Lienert, S. Masonis, T. Anderson, and D. Covert, 2003: Sea-Salt Size Distributions from Breaking Waves: Implications for Marine Aerosol Production and Optical Extinction Measurements during SEAS*. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **20**, 1362-1374. doi: [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426\(2003\)020<1362:SSDFBW>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426(2003)020<1362:SSDFBW>2.0.CO;2)
- Finlayson-Pitts, B. J. and, J. C. Hemminger, 2000: Physical chemistry of airborne sea salt particles and their components. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 11463-11477.
- Hai, B. F., E. K. L. Chan, C. K. Y. Wong, and M. M. F. Yuen, 2006: Investigation of moisture diffusion in electronic packages by molecular dynamics simulation. *J. Adhesion Sci. Technol.*, **20**, 1937-1947.
- Huggins, M. L. and J. E. Mayer, 1933: Interatomic distances in crystals of the Alkali Halides. *J. Chem. Phys.*, **1**, 643-647.
- Irving, J. and J. Kirkwood, 1950: The statistical mechanical theory of transport properties. IV.

- The equations of hydrodynamics. *J. Chem. Phys.*, **18**, 817-829.
- Jungwirth, P. and D. J. Tobias, 2001: Molecular structure of salt solutions: a new view of the interface with implications for heterogeneous atmospheric chemistry," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10468-10472.
- Koneshan, S. and J. C. Rasaiah, 2000: Computer simulation studies of aqueous sodium chloride solutions at 298 K and 683 K. *J. Chem. Phys.*, **113**, 8125-8138.
- Lyubartsev, A. P. and A. Laaksonen, 1996: Concentration effects in aqueous NaCl solutions: A molecular dynamics simulation. *J. Phys. Chem.*, **100**, 16410-16418.
- Lisal, M., W. R. Smith, and J. Kolafa, 2005: Molecular simulations of aqueous electrolyte solubility 1: The expanded ensemble osmotic molecular dynamics method for the solution phase," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 12956-12965.
- Martin, S. T., 2000: Phase transitions of aqueous atmospheric particles. *Chem. Rev.*, **100**, 3403-3454.
- Oyen, E. and R. Hentschke, 2002: Molecular dynamics simulation of aqueous sodium chloride solution at the NaCl(001) interface with a polarizable water model. *Langmuir*, **18**, 547-556.
- Russell, L. M. and Y. Ming, 2002: Deliquescence of small particles. *J. Chem. Phys.*, **116**, 311-322.
- Shinto, H., T. Sakakibara, and K. Higashitani, 1998a: Molecular dynamics simulations of water at NaCl(001) and NaCl(011) surfaces. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1974-1981.
- Shinto, H., T. Sakakibara, and K. Higashitani, 1998b: "Interfacial Microstructures and Interaction Forces between Colloidal Particles in Simple and Complex Fluids-Molecular Dynamics Simulation," *J. Chem. Eng.* **31**, 771-779.

Molecular Dynamic Simulation for the Process of Water Absorbed by Sodium Chloride

Chih-Hsien Wei¹ Chung-Tin Wang² Chi-Chang Liao³ Yu-Kun Cheng³

¹Department of atmospheric science, Chinese Culture University

²Corporate R/D center, ASE Group

³Department of Environmental Informatics and Engineering,
Chung Cheng Institute of Technology

(manuscript received 22 December 2014 ; in final form 13 June 2013)

ABSTRACT

The hygroscopic growth of atmospheric particles has important consequences for the atmospheric radiative transfer of aerosols and climate prediction. Sodium chloride (NaCl) nanoparticles from sea salt comprise a major component of atmospheric aerosols. The size range below 100 nm was found to dominate sea-salt number. Experimental observations of the growth factors at sizes smaller than 40 nm are limited by difficulties in the size effect and impurity concerns. Therefore, the study examines the process that water molecular is absorbed by sodium chloride by applying molecular dynamic simulation. The crystal surface of sodium chloride is introduced defects. Three simulation experiments were carried out with setting suitable parameters of the potential function and force field. For the experiment of introducing defects on the surface of sodium chloride, the result shows that the more the introduced defect, the more difficult the solid crystal maintains the long-range orientational order. The result from the experiment simulating the double surface absorption process of sodium chloride shows that the more the defect introduced, the better the effect for adsorbing water molecules. It indicates that the absorption is evident at where the defects are introduced. The last experiment is the sodium chloride cluster adsorption simulation, which is regarded as the experiment that can describe the hygroscopic behavior of aerosols in the real atmosphere. When the mass ratio of water molecule is larger than 40.5%, the first layer of water molecules have almost completely coated sodium clusters, and more water molecules consistently condense on the first layer of water molecules. Therefore, the molecular dynamic simulation is helpful for completely examine the growth of solution.

Key Words: Molecular dynamic simulation, Sodium chloride, Hygroscopic

