



溶液中离子液体有序聚集体微观结构的分子动力学模拟研究进展

赵玉灵, 万文亮, 仇记宽, 李志勇, 王慧勇, 裴渊超, 赵扬, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 河南省绿色化学重点实验室, 河南省精细化学品绿色制造河南省协同创新中心, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 新乡 453007

*通讯作者, E-mail: jwang@htu.edu.cn

收稿日期: 2021-04-19; 接受日期: 2021-06-21; 网络版发表日期: 2021-10-08

国家自然科学基金(编号: 21773058, 21733011)和河南省高校科技创新人才计划(编号:20HASTIT005)资助项目

摘要 具有两亲结构的离子液体在溶液中可以形成各种不同类型的有序分子聚集体, 这些聚集体作为微反应器或模板在化学、化工、材料、资源、环境等领域具有重要的应用前景. 因此, 深入研究溶液中有序聚集体的微观结构具有重要意义. 分子动力学模拟是研究离子液体有序分子聚集体微观结构和相互作用的重要手段. 本文综述了近年来分子动力学模拟技术在研究离子液体有序聚集体微观结构方面的研究进展, 系统总结了胶束、囊泡、溶致液晶等有序聚集体的微观结构及形成机理, 并对其未来发展趋势和需要解决的主要问题进行了分析.

关键词 离子液体, 有序聚集体, 微观结构, 分子动力学模拟

1 引言

离子液体是由阴、阳离子组成且熔点低于100℃的液体盐^[1]. 在通常条件下, 离子液体可燃性低、挥发性小, 并具有良好的化学稳定性和热稳定性, 目前已广泛应用于生物催化、分离科学及电化学等诸多领域^[2-6]. 与传统的熔盐相比, 离子液体同时具有极性和非极性基团. 由于这些基团之间存在着库仑相互作用和弱相互作用的局部平衡, 许多离子液体具有微观不均一性, 即局部的有序结构.

在许多情况下, 为了降低离子液体的黏度、改善传输性能、节约生产成本, 经常通过添加共溶剂或其他物质形成离子液体混合溶液体系^[7-9]. 在这些溶液

中, 离子液体可以形成不同的分子有序聚集体, 如胶束、囊泡和溶致液晶等^[10-14]. 这些有序聚集体可以作为软物质模板, 在化学反应、材料制备等领域具有重要的应用前景. 从本质上看, 离子液体溶液体系的宏观性质是由体系的微观结构决定的. 因此, 认识离子液体溶液体系的微观结构及相互作用一直是离子液体领域的研究重点之一.

为了深入认识离子液体有序聚集体的微观结构, 仅靠现有的实验技术难以满足实际研究工作的需要. 近年来, 随着计算机技术的发展和多种模拟软件的出现, 基于分子水平上的分子模拟方法得到了快速的发展. 其中以经典力学为基础的分子动力学模拟技术, 已经发展成为一种研究微观结构的重要手段^[15]. 分子

引用格式: Zhao Y, Wan W, Qiu J, Li Z, Wang H, Pei Y, Zhou Y, Wang J. Molecular dynamic simulation for the microstructure of ordered molecular aggregates in ionic liquid solutions. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1406-1414, doi: [10.1360/SSC-2021-0098](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0098)

动力学模拟是以分子的运动为主要模拟对象, 研究体系中所有粒子的运动状态随时间的演变过程. 它可以从微观的角度提供实验上难以观察和检测到的动态结构信息, 弥补实验研究的局限性. 同时, 它可以作为一种预测手段, 为实验研究提供新的思路. 因此, 分子动力学模拟已经成为研究离子液体有序聚集体微观结构的重要方法之一^[16-19].

本文综述了近年来分子动力学模拟技术在研究离子液体有序聚集体微观结构方面的研究进展. 首先介绍了分子动力学模拟的计算模型, 然后系统地总结了离子液体在溶液中形成的胶束、囊泡、溶致液晶等各种有序聚集体的微观结构及形成机理. 在此基础上, 展望了该领域未来的发展趋势, 并提出了需要解决的主要科学问题, 以期面对不同应用需求设计新型离子液体有序聚集体提供理论支持. 需要指出的是, 本文不包括离子液体单组分体系有序聚集体的研究.

2 计算模型

分子动力学模拟主要包括全原子、联合原子、粗粒化分子动力学及耗散粒子动力学等多种尺度的模拟^[20-22]. 其中, 采用全原子分子动力学模拟来研究有序聚集体的结构, 关键是建立准确的分子力场. 式(1)表示了一种常用的全原子力场形式. 前三项为成键原子间的相互作用, 包括键长、键角和扭转角, 后两项为非键相互作用, 包括范德华相互作用和成对静电相互作用.

$$U(r^N) = \sum_{\text{bond}} \frac{k_i}{2}(l_i - l_{i0})^2 + \sum_{\text{angle}} \frac{k_i}{2}(\theta_i - \theta_{i0})^2 + \sum_{\text{torsion}} \frac{V_n}{2}(1 + \cos(n\omega - \gamma)) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left[4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \quad (1)$$

传统的分子力场主要包括AMBER、OPLS、CHARMM、GROMOS等力场^[23-27]. 以力场为基础, 通过求解所有原子的经典牛顿运动方程(方程2)来进行分子动力学模拟.

$$\mathbf{F}_i(t) = m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2)$$

模拟的系综主要有正则系综(NVT)、微正则系综

(NVE)、等温等压系综(NPT)和等压等焓系综(NPH). 选择系综时, 首先选择NVE系综对体系加热, 然后用NPT系综得到体系的密度值, 通过恒温器(Langevin, Andersen或Nosé-Hoover热浴)和恒压器(Berendsen, Parrinello-Rahman或Nosé-Hoover)来控制体系的温度和压力. 保持体系密度不变, 再用NVT系综做进一步模拟, 体系达到平衡之后进行采样分析.

全原子力场的模拟会考虑体系内所有的原子, 可以得到体系中详细的结构信息, 比较适合于处理模拟尺度在10 nm以内的体系. 为了降低模拟所耗费的时间和资源, 将某些基团进行合并计算的方法称为联合原子模拟. 但是使用传统的全原子或者联合原子力场进行分子模拟研究, 在模拟体系增大后, 所需要的计算资源和存储空间都会大幅度增加. 因此, 对于长度范围为10~100 nm或更大的体系, 尤其是动力学行为在时间和空间尺度上都超出全原子分子动力学模拟能到达的尺度时, 需要采用粗粒化和耗散粒子动力学方法^[28,29]. 粗粒化模型是将多个原子或基团用一个粒子代替, 减少整体自由度, 而耗散粒子动力学中单个粒子则代表整个分子或包含多个分子, 它们的优势在于可实现更大时间与空间尺度的模拟计算.

表1列出了目前文献中离子液体在溶液中形成的各种有序聚集体的分子动力学模拟参数^[30-51]. 可以看出, 采用全原子和联合原子力场模拟的时间大部分在10~100 ns之间, 这可能不足以让系统探索到给定状态点的完整相空间. 然而, 即使存在系统大小和时间尺度的这些限制, 目前对于体积相对较小的胶束结构的分子动力学模拟, 仍然能够从随机初始配置开始捕获到自发聚集状态. 目前报道的粗粒化模拟的时间可以达到1000 ns以上(表1), 适合模拟一些大的胶束、囊泡体系. 时间尺度较长的模拟可以获得更精准的统计数据, 有利于研究聚集体之间在大尺度上的融合、生长等过程. 由于离子液体属于典型的带电体系, 因此正确处理电荷及相应的静电相互作用非常重要. 计算过程中长程静电作用一般采用Ewald加和方法计算, 设置合适的截断半径以节约计算时间. 在粗粒化模型中, 粗粒化粒子的电荷是组成粒子的所有原子的电荷加和的结果. 组成粒子数的减少可以显著减少模拟中处理静电相互作用的时间, 但与此同时, 计算精度也有所降低. 因此, 如何更准确地描述粒子间的相互作用一直是开发离子液体粗粒化力场模型所面临的主要挑战. 关于

表 1 各种有序聚集体的分子动力学模拟参数**Table 1** Parameters of molecular dynamics simulation for various ordered molecular assembly

有序聚集体类型	力场模型	模拟时间 (ns)	模拟尺度 (nm)	文献来源
胶束	全原子	5~70	4~12	[30~37]
	联合原子	25~600	6~12	[38,39]
	粗粒化	250~3000	15~18	[40,41]
	耗散粒子	1000~5000	14	[42,43]
囊泡	全原子	100	5~6	[44,45]
	联合原子	220~600	10~15	[46,47]
	粗粒化	1000	15	[48]
溶致液晶	全原子	16~38	4~10	[49~51]

采用耗散粒子动力学方法来模拟离子液体在溶液中形成的有序聚集体仅有个别报道, 模拟时间可以达到微秒级别. 耗散粒子动力学的模型是一个唯象的连续模型, 模型中粒子之间的势能是理想化的软势, 模拟基本上只考虑珠子之间的排斥力, 因此该方法适合处理更大的囊泡和胶束体系. 对于该方法来讲, 如何来粗粒化离子液体的珠子, 且粗粒化后体系的精度和实际的差异仍然是需要解决的具有挑战性的问题.

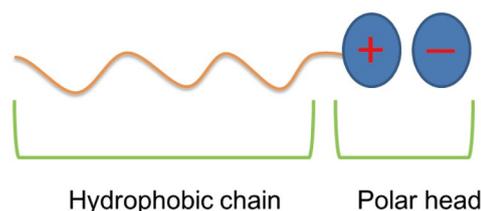
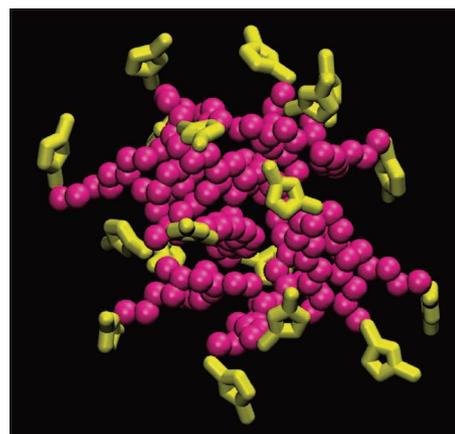
3 有序聚集体的微观结构

3.1 胶束

由于自身较大的体积、较强的静电作用力和氢键的方向性, 离子液体在体相中常常形成非均相结构. 这种结构的不均一性被认为是离子液体在溶液中形成胶束结构的重要特征之一^[11,12,52]. 通常情况下, 离子液体阳离子的两亲结构是导致溶液中离子聚集形成胶束的主要原因. 两亲分子结构一般是由亲水的极性头基和疏水的非极性尾链组成的. 具有较长烷基尾链的咪唑类离子液体是最典型的两亲分子. 如图1所示, 离子液体的头基通常是带正电荷和负电荷的极性基团, 疏水尾链通常是阳离子上的烷基链. 近年来, 关于离子液体在溶液中自组装形成胶束的实验研究已有较多的报道, 利用中子散射^[53]、透射电子显微镜^[54]和核磁共振^[55]等手段得到了一些重要的结果. 研究表明, 许多离子液体都可以形成球形胶束. 离子液体疏水烷基链的长度、阴离子的特性、阳离子头基的结构、离子液体的浓度等都会影响胶束的形成.

3.1.1 胶束的微观结构

目前大部分报道主要是研究离子液体在水溶液中形成的胶束结构. 具有长尾烷基链的咪唑类离子液体溶于水时, 可以自组装成有序的胶束结构. 相关文献分析表明, 目前采用分子动力学模拟方法研究的胶束结构大部分是似球形胶束或椭球形胶束. Bhargava等^[30,40,56]分别采用全原子和粗粒化分子动力学模拟方法研究了1-癸基-3-甲基咪唑溴盐 $[C_{10}mim]Br$ 在水溶液中的有序聚集体结构. 通过模拟可以观察到阳离子从均匀分布状态自发地自组装成小的球形胶束聚集体. 如图2所示, 离子液体的烷基链通常埋在聚集体中, 以减少它们与水的相互作用, 极性头基则主要位于胶束表面, 暴露在水中. Schröder等^[39]采用联合原子分子动力学模拟方法研究了离子液体1-十二烷基-3-甲基咪

**图 1** 离子液体的两亲结构示意图(网络版彩图)**Figure 1** Amphiphile structure diagram of ionic liquids (color online).**图 2** $[C_{10}mim][Br]$ 水溶液体系中胶束的快照图. 黄色代表咪唑阳离子的极性头基, 红色代表烷基尾链. 为了观察方便, 阴离子和水分子未在图中显示^[30] (网络版彩图)**Figure 2** Snapshot of a micelle taken from the MD simulation of bulk $[C_{10}mim][Br]$ in aqueous solution. Atoms represented with yellow color belong to polar headgroups and those represented with magenta belong to nonpolar alkyl tails. Hydrogen atoms, water, and counterions are not shown for clarity [30] (color online).

唑氯盐 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Cl}$ 在水中形成的纳米结构. 结果表明, 无论离子液体在水溶液中的初始结构是均一的还是预先形成液滴形状, 都会有大约20%的氯离子完全水化, 剩余的80%紧紧地结合在胶束表面. $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Cl}$ 的胶束为扁圆形状, 与球形胶束相比, 在构象上更加多样化, 更容易被水穿透. Nadimi等^[31]通过全原子分子动力学模拟研究了十二烷基甜菜碱氯盐($[\text{DB}][\text{Cl}]$)和十二烷基甜菜碱 N -乙酰甘氨酸盐($[\text{DB}][\text{AG}]$)在水溶液中的自组装. 结果表明, $[\text{DB}][\text{AG}]$ 的聚集数是50, 而 $[\text{DB}][\text{Cl}]$ 的聚集数是44. 这是由于 $[\text{DB}]^+$ 和 $[\text{AG}]^-$ 两者之间的氢键作用较强, 从而形成体积较大的聚集体, 因此用 $[\text{AG}]^-$ 阴离子代替 $[\text{Cl}]^-$ 可以改善胶束的特性.

Bhargava课题组^[32]采用全原子分子动力学方法研究了双阳离子型离子液体双(1-癸基咪唑)丙烷二溴盐($[\text{C}_3(\text{C}_{10}\text{im})_2]\text{Br}_2$)在Gemini表面活性剂水溶液中的有序聚集体, 发现离子液体的阳离子胶束表现出一种非常有趣的现象(图3): 聚集体之间由头基介导相互连接, 这种现象对具有单阳离子的离子液体是不存在的. 根据溶液中聚集体的结构可以预测, 在更高浓度的离子液体水溶液中可能会形成离子液体膜. 通过粗粒化分子动力学方法模拟双(1-癸基咪唑)戊烷二溴盐的水溶液, 表明双阳离子在水溶液中的聚集体的疏水核以近六边形排列, 并通过亲水性头基相互连接, 阴离子主要分布在极性头基附近^[41].

此外, 离子液体在水溶液中形成的棒状胶束也有报道(图4). 张锁江课题组^[38]采用联合原子分子动力学模拟的方法研究了 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 在水溶液中棒状胶束的形成机理和微观结构. 他们在初始结构为液滴和随机混合两种条件下分别进行了几次模拟, 在15 ns时, 观察到局部快速聚集形成棒状胶束, 但在另一个10 ns的模拟中胶束结构没有明显的变化. 虽然阴离子是亲水的, 但许多阴离子也倾向于与阳离子相互作用, 这与实验结果一致, 即许多溴离子被束缚在聚集体上.

采用分子动力学模拟方法在由两个离子液体组成的混合体系中也观测到动态的胶束结构. 例如, Lopes等^[33]采用全原子分子模拟方法研究了离子液体 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 在离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中聚集体的微观结构. 发现聚集体的微观结构主要受其浓度的影响, 在摩尔分数 $x=0.24$ 左右, $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ 离子的聚集效果最明显. 随着离子液体浓度的增加, 分子聚集体从最初的球形结构转变成非极性连续相, 增强了链与链

之间的相互作用. 由此可见, 离子液体表面活性剂在离子液体中的聚集体微观结构与离子液体在水中的有相似之处, 但是自组装效果比在水中的要差, 更接近于有机溶剂中的自组装^[57].

3.1.2 浓度的影响

许多研究表明, 离子液体在溶液中形成的胶束结

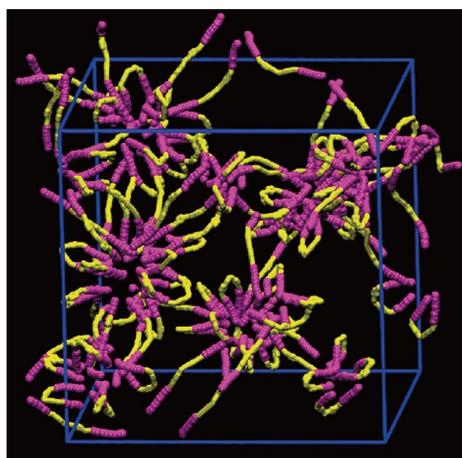


图3 离子液体 $[\text{C}_3(\text{C}_{10}\text{im})_2]\text{Br}_2$ 的阳离子在水溶液中的聚集. 黄色区域代表极性头基, 洋红色区域代表疏水烷基链上的原子. 为了方便观察, 氢原子、阴离子和水分子均未显示^[32](网络版彩图)

Figure 3 Aggregates of cations of $[\text{C}_3(\text{C}_{10}\text{im})_2]\text{Br}_2$ in aqueous solution. The yellow region represents the polar headgroup, while magenta spheres represent atoms belonging to the hydrophobic tail. Hydrogen atoms, anions, and water molecules are not shown for clarity ^[32] (color online).

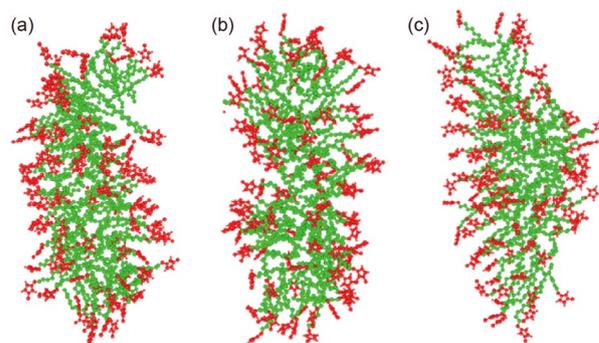


图4 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 在水溶液中形成棒状胶束的三次独立模拟快照^[38]. (a) 第一次模拟; (b) 第二次模拟; (c) 第三次模拟(网络版彩图)

Figure 4 Snapshot of the rodlike micelles in aqueous solution of $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ from three separate simulations. (a) First simulation, (b) second simulation, and (c) third simulation ^[38] (color online).

构与溶液的浓度有直接的关系. Ramya等^[34]使用全原子分子动力学模拟研究了水的含量对1-己基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐 $[C_6mim][NTf_2]$ 有序聚集体微观结构的影响. 模拟结果表明, 随着水含量的增加, 阴、阳离子之间的静电作用减小, 而与水分子之间的相互作用增强. 阳离子-阳离子径向分布函数的峰型发生了变化, 这说明随着水的加入, 离子液体中阴、阳离子和水分子之间出现了竞争作用. 模拟的快照图(图5)表明, 在低含量水的环境下, 水分子被离子液体的阴、阳离子对所包裹. 随着水含量的逐渐增加, 水分子的通道开始形成. 在中等水含量的溶液中, 阳离子的尾部开始聚集, 并且产生相分离现象. 在高浓度水的条件下, 阳离子尾部的聚集会更加显著, 并形成胶束. Bhargava等^[56]采用粗粒化力场模型, 对 $[C_{10}mim][Br]$ 的水溶液进行了分子动力学模拟. 研究发现, 水含量的不同可以使溶液体系形成不同的结构. 体系中水的含量为11%~16%时, 体系为层状结构; 当水含量增加到37%时, 体系的结构逐渐转变为低黏度的六方柱状结构.

3.1.3 烷基链长的影响

离子液体阳离子烷基链的长度也是影响胶束微观结构的重要因素. Bhargava等^[35]采用全原子分子动力学模拟方法研究了具有甲基、丁基、庚基和癸基四种不同烷基链的1-烷基-3-咪唑溴盐在水溶液中的自

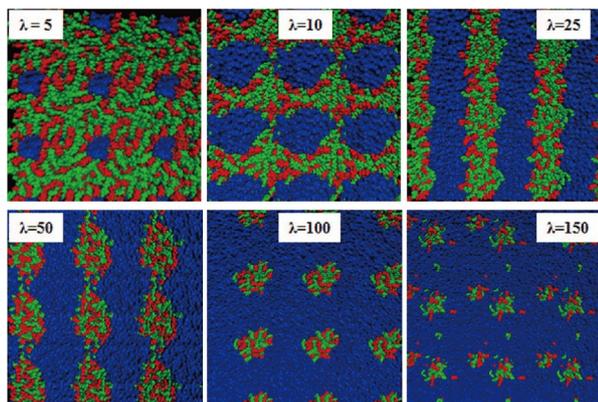


图5 20 ns时不同浓度的 $[C_6mim][NTf_2]$ 在水溶液中聚集体微观结构的快照^[34]. 绿色代表 $[C_6mim]^+$ 阳离子, 红色代表 $[NTf_2]^-$ 阴离子, 蓝色代表水分子, λ 定义为体系中水分子数目与离子液体之比(网络版彩图)

Figure 5 Snapshot from a 20 ns production run at various water contents in $[C_6mim][NTf_2]$ [34]. Color scheme: green, $[Hmim]^+$ cation; red, $[NTf_2]^-$ anion; and blue, water molecules. λ is defined as the molar ratio of water molecules to ionic liquid (color online).

组装. 聚集体的形貌由烷基链的长度决定. 随着烷基链的增长, 聚集数稳步增加. Anta等^[36]采用全原子分子动力学方法模拟了 $[C_nmim][Cl]$ ($n=4, 8$ 和 12)在低浓度和高浓度水溶液中聚集体的微观结构. 研究表明, $[C_4mim]^+$ 阳离子在低、高浓度水溶液中均呈均匀分布; $[C_8mim]^+$ 阳离子在低浓度时以自由离子的形式存在, 但在高浓度时, 它们聚集形成胶束, 聚集数平均小于30; $[C_{12}mim]^+$ 阳离子在低浓度下也能聚集, 在高浓度下, 它们会形成聚集数约为100的胶束. Sharma等^[37]通过全原子分子动力学模拟了一系列多头基离子液体表面活性剂的水溶液, 阐明了表面活性剂分子中的头基数目与由此产生的胶束结构之间的关系, 发现随着带电头基数目的增加, 聚集数显著减少, 形成尺寸较小的聚集体. 带电荷头基数目的增加引起的静电斥力的增加是导致同系物胶束聚集数降低的主要原因.

3.2 囊泡

离子液体在溶液中通过有序自组装也可以形成囊泡结构. 一般来讲, 随着浓度的增加, 体系先形成球形胶束, 然后形成蠕虫状胶束, 最后形成囊泡. 本课题组^[58]曾报道了在没有任何添加剂的情况下, 单尾咪唑基离子液体 $[C_nmim]Br$ ($n=10, 12, 14$)在水溶液中形成了单壁囊泡. 刘晓敏等^[46]通过联合原子分子动力学方法模拟 $[C_nmim]Br$ ($n=10, 12, 14$)水溶液, 阐明了 $[C_{12}mim]Br$ 自发聚集成单壁囊泡的整个过程. 如图6所示, 发现大部分阳离子的咪唑环分布在囊泡与水的界面附近, 十二烷基则位于由咪唑环组成的两层膜中间. 通过分析囊泡的径向密度分布, 表明囊泡的内层比外层致密. 随着烷基链上碳原子数目的增加, 阳离子更容易发生聚集. 随后, 该团队又对离子液体1-十二烷基-3-甲基咪唑水杨酸盐($[C_{12}mim][Sal]$)形成的单壁囊泡的微观结构和渗透性进行了研究^[47], 发现阴离子比阳离子头基更接近囊泡的中心. 在单壁囊泡的内层和外层, 水分子可以渗透到阳离子头基的区域, 但在阳离子的烷基链区域几乎没有水分子. 能量分析表明, 阳离子和阴离子之间的静电相互作用对囊泡的形成和稳定起主导作用. 径向密度分布函数表明, 最终稳定的囊泡为球形结构. 随着温度的升高, 囊泡的结构保持不变, 而囊泡内的水分子可以迅速完全交换. 这些结果表明, 囊泡有利于分子的富集或释放.

杜志平课题组^[48]开发了三硅氧烷咪唑离子液体

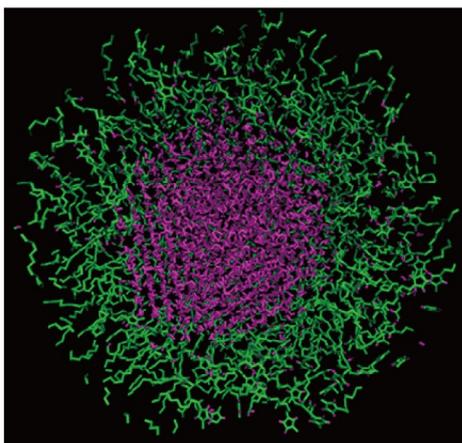


图6 220 ns时 $[C_{12}mim]Br$ 在水中囊泡的横切面视图^[46]。绿色代表 $[C_{12}mim]^+$, 红色代表水分子(网络版彩图)

Figure 6 Cross-sectional view of the vesicle of $[C_{12}mim]Br$ in water at 220 ns ^[46]. Green is used to depict $[C_{12}mim]^+$, and magenta is used to depict water (color online).

和吡啶离子液体的粗粒化模型, 并模拟了它们在水中的聚集行为。模拟结果表明, 这两种离子液体都能从随机初始状态演化为最终的球形囊泡, 该工作为建立含硅化合物的粗粒化模型提供了一种简便的方法。Viau课题组^[44]采用全原子分子动力学模拟方法研究了由1-烷基-3-甲基咪唑阳离子 $[C_nmim]^+$ ($n=4, 6, 8$)和布洛芬酸阴离子组成的离子液体在水中形成的聚集体。模拟结果表明, 在低浓度下, 咪唑阳离子和布洛芬阴离子之间形成了离子对, 阴离子的双尾结构导致了囊泡的形成。Ghatee等^[45]采用全原子分子动力学模拟方法研究了新型双链离子液体1,3-二甲基-4,5-烷基咪唑碘盐 $[2(Me)2(C_n)im]I$ ($n=7, 11, 15$)在水溶液中聚集体的微观结构。通过分析能量、径向分布函数、空间分布函数、团簇大小和数密度等, 证明了 $[2(Me)2(C_{15})im]I$ 离子液体在稀溶液中可以形成稳定的囊泡, 而在浓的水溶液中可形成膜。

3.3 溶致液晶

离子液体参与构筑的溶致液晶研究也有一系列报道^[59-62]。例如, 咪唑离子液体在水或醇/水混合溶剂中可以形成六角状液晶和层状液晶, 其烷基链增长会使液晶相的相变温度升高。一些功能化的咪唑离子液体单体也可以形成液晶相。实验研究表明, 阴离子的大小、几何对称性和键的指向性等因素都会显著影响体系的液晶结构。但是, 目前以离子液体为单体自组装构

建的溶致液晶结构的模拟研究报道比较少。在这一方面, Schenkel等^[49]采用全原子力场模拟了三种具有相同阳离子骨架但阴离子不同的液晶。结果表明, 离子液体阴离子的种类对所形成的溶致液晶的微观结构影响较大。阴离子为 Br^- 或 $[Tf_2N]^-$ 的离子液体构象中的阴阳离子带电区域和烷基链尾部区域形成无定型状态, 由于 $[BF_4]^-$ 阴离子的尺寸大小介于 Br^- 和 $[Tf_2N]^-$ 之间, 它与相邻阳离子的间距正好可以使烷基链整齐地交错排布, 因此烷基链区域有强烈的结晶倾向。王延颀课题组^[48]采用全原子分子动力学模拟了紫罗碱双氟酰亚胺盐离子液体液晶在不同溶剂中的自组装行为。结果表明, 溶剂的极性和浓度对离子的自组装有很大的影响。在乙腈这样的极性溶剂中, 离子聚集只能形成小的聚集体, 而且寿命相对较短。相反, 在非极性溶剂如二氯甲烷和氯仿中, 紫罗碱阳离子可以形成较大的有序聚集体, 寿命相对较长, 超过几十纳秒。Di Pietro等^[51]采用全原子分子动力学模拟研究了两种离子液晶 $[C_{12}C_1im]Cl$ 和 $[C_{12}C_1im][BF_4]$ 的微观结构, 获得了咪唑阳离子的有序度参数, 与实验结果基本一致。综上所述, 关于溶致液晶微观结构的研究相对较少, 形成机理有待进一步揭示。同时, 具有其他形貌的溶致液晶微观结构的研究是下一步的重要研究内容。

4 总结与展望

随着计算机计算速度的提升和分子模拟理论的快速发展, 分子动力学模拟方法在研究离子液体有序聚集体的微观结构方面会发挥越来越重要的作用。利用分子动力学模拟, 可以在分子水平上对分子有序聚集体的微观结构和形成机理进行研究, 揭示其构效关系及内在规律, 为特定功能离子液体有序聚集体的设计提供理论支持。由于这些有序簇集体不但可以进行药物的封装及输送等, 而且还能够提供化学反应所需要的“微反应器”。因此, 深入认识离子液体有序聚集体的微观结构有助于拓展其在化工、轻工、能源、医药、环境等领域中的应用。目前, 尽管对于离子液体有序聚集体微观结构的研究已取得了重要的进展, 但与快速发展的实验研究相比, 理论研究工作仍然相对滞后, 对许多问题的认识依然不够深入, 面临着以下三个方面的挑战。

(1) 目前关于离子液体似球形胶束及其微观结构

的研究相对较多, 而关于蠕虫状胶束、囊泡、溶致液晶等聚集体方面的研究相对较少, 这可能是由于计算速度与模拟时间及模拟尺度之间的矛盾造成的. 随着计算机技术的快速发展, 有望在其他特殊形貌的聚集体微观结构及相互作用研究方面有所突破.

(2) 粗粒化模型对一些尺寸较大的聚集体微观结构的研究非常有利, 但是目前开发的关于离子液体粗粒化模型的种类并不多, 精确性也有待提高, 尤其是力场中未包括弱相互作用的描述. 建立精确的力场是准确模拟体系微观结构的重要前提, 因此, 我们需要

进一步完善离子液体的粗粒化模型, 以揭示更多类型的有序聚集体的结构特征及相互作用规律.

(3) 目前离子液体在溶液中有序聚集体的应用主要包括萃取分离、纳米材料合成、药物增溶和传输等方面. 由于有序聚集体结构在其应用过程中扮演着重要的角色, 如何针对不同的应用进行分子设计是未来重要的研究方向. 因此, 深入研究这些聚集体在不同微环境中的微观结构变化及相互作用规律, 可以满足不同应用需求的聚集体结构的精确设计提供新的策略.

参考文献

- Dong K, Liu X, Dong H, Zhang X, Zhang S. *Chem Rev*, 2017, 117: 6636–6695
- Le Donne A, Bodo E. *Biophys Rev*, 2021, 13: 147–160
- Liu FG, Wang, Wang B, Zhang LY, Liu AM, Wang ZW, Shi ZN. *Prog Chem*, 2020, 32: 2004–2012
- Li Z, Li R, Yuan X, Pei Y, Zhao Y, Wang H, Wang J. *Green Energy Environ*, 2019, 4: 131–138
- Xu A, Wang F. *Green Chem*, 2020, 22: 7622–7664
- Zhao Y, Shi L, Qiu J, Pei Y, Wang H, Li Z, Fan J, Wang J. *J Mol Liquids*, 2020, 319: 114352
- Nordness O, Brennecke JF. *Chem Rev*, 2020, 120: 12873–12902
- Pei Y, Niu Y, Zhang W, Li Z, Wang H, Zhao Y, Wang J. *Sci Sin-Chim*, 2020, 50: 211–222 (in Chinese) [裴渊超, 牛亚娟, 张婉军, 李志勇, 王慧勇, 赵玉灵, 王键吉. 中国科学: 化学, 2020, 50: 211–222]
- HuYM, Han J, Guo R. *Acta Phys-Chim Sin*, 2020, 36: 1909049
- Wang YL, Li B, Sarman S, Mocci F, Lu ZY, Yuan J, Laaksonen A, Fayer MD. *Chem Rev*, 2020, 120: 5798–5877
- Chen S, Zhang S, Liu X, Wang J, Wang J, Dong K, Sun J, Xu B. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 5893–5906
- Zhang S, Huo F. *Green Energy Environ*, 2016, 1: 75–78
- Dong K, Huo F, Zhang S. *Green Energy Environ*, 2020, 5: 251–258
- Li Z, Feng Y, Liu X, Wang H, Pei Y, Gunaratne HQN, Wang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 15327–15335
- Zhao Y, Shi L, Qiu J, Wang H, Li Z, Liu X, Fan J, Wang J. *J Mol Liquids*, 2021, 326: 115282
- Zhao Y, Tian L, Pei Y, Wang H, Wang J. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 12935–12941
- Zhao Y, Wang H, Pei Y, Liu Z, Wang J. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 23238–23245
- Zhao Y, Wang J, Wang H, Li Z, Liu X, Zhang S. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 6686–6695
- Zhao Y, Liu X, Wang J, Zhang S. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 9042–9049
- Zheng X, Zeng X, Li Z. *Sci Sin-Chim*, 2020, 50: 1118–1131 (in Chinese) [郑小燕, 曾祥泽, 李占伟. 中国科学: 化学, 2020, 50: 1118–1131]
- Maginn EJ, Elliott JR. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 3059–3078
- Hoogerbrugge PJ, Koelman JMVA. *Europhys Lett*, 1992, 19: 155–160
- Ponder JW, Case DA. *Adv. Protein Chem*, 2003, 66: 27–85
- Warshel A, Sharma PK, Kato M, Parson WW. *Biochim Biophys Acta (BBA)*, 2006, 1764: 1647–1676
- Xie W, Pu J, MacKerell Jr. AD, Gao J. *J Chem Theor Comput*, 2007, 3: 1878–1889
- Patel S, Mackerell AD, Brooks CL. *J Comput Chem*, 2004, 25: 1504–1514
- Yang L, Tan CH, Hsieh MJ, Wang J, Duan Y, Cieplak P, Caldwell J, Kollman PA, Luo R. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 13166–13176
- Liu H, Zhang H, Hu Z, Qian H, Lu Z. *Sci Sin-Chim*, 2019, 49: 299–310 (in Chinese) [刘鸿, 张厚玉, 胡中汉, 钱虎军, 吕中元. 中国科学: 化学, 2019, 49: 299–310]
- Gubbins KE, Moore JD. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 3026–3046
- Bhargava BL, Klein ML. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 1898–1904

- 31 Nadimi H, Housaindokht MR, Moosavi F. *J Mol Graphics Model*, 2020, 101: 107733
- 32 Bhargava BL, Klein ML. *J Chem Theor Comput*, 2010, 6: 873–879
- 33 Bruce DW, Cabry CP, Canongia Lopes JN, Costen ML, D'Andrea L, Grillo I, Marshall BC, McKendrick KG, Minton TK, Purcell SM, Rogers S, Slattery JM, Shimizu K, Smoll E, Tesa-Serrate MA. *J Phys Chem B*, 2017, 121: 6002–6020
- 34 Ramya KR, Kumar P, Kumar A, Venkatnathan A. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 8839–8847
- 35 Palchowdhury S, Bhargava BL. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 6241–6249
- 36 Vicent-Luna JM, Romero-Enrique JM, Calero S, Anta JA. *J Phys Chem B*, 2017, 121: 8348–8358
- 37 Sharma A, Bhargava BL. *J Phys Chem B*, 2018, 122: 10943–10952
- 38 Liu X, Zhou G, He H, Zhang X, Wang J, Zhang S. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 1681–1688
- 39 Honegger P, Schmollngruber M, Hagn G, Baig O, von Baeckmann C, Steinhauser O, Schröder C. *J Mol Liquids*, 2018, 272: 766–777
- 40 Bhargava B, Klein M. *Mol Phys*, 2009, 107: 343–401
- 41 Bhargava BL, Klein ML. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 10439–10446
- 42 Kong X, Qian C, Zhao P, Lin Y, Fan W. *J Dispersion Sci Tech*, 2017, 38: 1011–1016
- 43 Dai C, Du M, Liu Y, Wang S, Zhao J, Chen A, Peng D, Zhao M. *Molecules*, 2014, 19: 20157–20169
- 44 Tourné-Péteilh C, Coasne B, In M, Brevet D, Devoisselle JM, Vioux A, Viau L. *Langmuir*, 2014, 30: 1229–1238
- 45 Ghaed-Sharaf T, Yang DS, Baldelli S, Ghatee MH. *Langmuir*, 2019, 35: 2780–2791
- 46 Liu X, Zhou G, Huo F, Wang J, Zhang S. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 659–667
- 47 Jiang K, Liu X, He H, Wang J, Zhang S. *Soft Matter*, 2020, 16: 2605–2610
- 48 Li E, Du Z, Wang G, Cheng F, Yuan SL. *J Dispersion Sci Tech*, 2014, 35: 1520–1527
- 49 Schenkel MR, Hooper JB, Moran MJ, Robertson LA, Bedrov D, Gin DL. *Liquid Crysts*, 2014, 41: 1668–1685
- 50 Li S, Saielli G, Wang Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 22730–22738
- 51 Di Pietro ME, Margola T, Celebre G, De Luca G, Saielli G. *Soft Matter*, 2019, 15: 4486–4497
- 52 Qian J, Yan R, Liu X, Li C, Zhang X. *Green Energy Environ*, 2020, 5: 105–113
- 53 Bowers J, Butts CP, Martin PJ, Vergara-Gutierrez MC, Heenan RK. *Langmuir*, 2004, 20: 2191–2198
- 54 Wang H, Wang J, Zhang S, Xuan X. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 16682–16689
- 55 Zhao Y, Gao S, Wang J, Tang J. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 2031–2039
- 56 Bhargava BL, Yasaka Y, Klein ML. *Chem Commun*, 2011, 47: 6228–6241
- 57 Wang J, Zhang L, Wang H, Wu C. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 4955–4962
- 58 Wang H, Zhang L, Wang J, Li Z, Zhang S. *Chem Commun*, 2013, 49: 5222–5224
- 59 Inoue T, Dong B, Zheng LQ. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 307: 578–581
- 60 Zhang S, Yuan J, Ma H, Li N, Zheng L, Inoue T. *Colloid Polym Sci*, 2010, 289: 213–218
- 61 Xu W, Wang T, Cheng N, Hu Q, Bi Y, Gong Y, Yu L. *Langmuir*, 2015, 31: 1272–1282
- 62 Bi Y, Wei H, Hu Q, Xu W, Gong Y, Yu L. *Langmuir*, 2015, 31: 3789–3798

Molecular dynamic simulation for the microstructure of ordered molecular aggregates in ionic liquid solutions

Yuling Zhao, Wenliang Wan, Jikuan Qiu, Zhiyong Li, Huiyong Wang, Yuanchao Pei, Yang Zhao, Jianji Wang*

Henan Key Laboratory of Green Chemistry, Collaborative Innovation Center of Henan Province for Green Manufacturing of Fine Chemicals, Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xixiang 453007, China

**Corresponding author (email: jwang@htu.edu.cn)*

Abstract: Ionic liquids can form various ordered molecular aggregates in solutions because of their amphiphilic structure. These aggregates may be used as microreactors or templates in chemistry, chemical industry, materials, biology, environment and other fields. Thus, it is of great significance to study the microstructure of ordered molecular aggregates of ionic liquids in solutions. Molecular dynamics simulation is an important mean to explore the microstructure and interactions in ionic liquid aggregates. In this review, the recent progress of molecular simulation in studying the microstructure of ordered molecular aggregates of ionic liquids was reviewed. The microstructure of ordered molecular aggregates, such as micelles, vesicles, and lyotropic liquid crystals, is systematically summarized, then the future development trend and main problems to be solved are also discussed.

Keywords: ionic liquids, microstructure, ordered molecular aggregates, molecular dynamic simulation

doi: [10.1360/SSC-2021-0098](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0098)