

分子动力学模拟 Ca^{2+} 对 SB12-3/SDBS 复配体系在油/水界面聚集行为的影响

李杰¹, 韩颖¹, 曲广淼^{1,2*}, 程杰成³, 薛春龙¹, 丁伟¹

(1. 东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318; 2. 南京科技职业学院, 江苏 南京 210048; 3. 大庆油田责任有限公司, 黑龙江 大庆 163002)

摘要: 采用分子动力学模拟方法对十二烷基磺丙基甜菜碱 (SB12-3)/十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 表面活性剂复配体系在油/水界面的聚集行为进行了考察, 在分子水平上讨论了 Ca^{2+} 对 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系性质的影响。模拟结果表明: SB12-3 与 SDBS 的物质的量之比为 4:6 时两者的协同增效作用最好。 Ca^{2+} 加入后可以取代油/水界面处 Na^+ 的位置, 压缩 SB12-3 和 SDBS 的极性头基使两者在油/水界面排布得更紧密。径向分布函数计算结果表明: Ca^{2+} 存在时 SB12-3 和 SDBS 中的 $-\text{SO}_3^-$ 与水分子的相互作用更强, Na^+ 更加靠近 SB12-3 的 $-\text{SO}_3^-$, 使其扩散双电层被压缩; 同时, SB12-3 和 SDBS 的溶剂可及面积明显减小, 使两者在界面排布得更紧密。通过计算疏水尾链序参数以及 SB12-3 和 SDBS 的极性头基与疏水尾链之间的角度, 发现 Ca^{2+} 可以使 SB12-3 和 SDBS 的疏水尾链与油相的相互作用增强, 降低油/水界面张力。

关键词: 分子动力学模拟; 十二烷基磺丙基甜菜碱; 十二烷基苯磺酸钠; 复配体系; 钙离子; 表面活性剂
中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 06-0956-08

Effect of Ca^{2+} on Aggregation Behavior of Mixed *N*-dodecyl-*N*, *N*-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate (SB12-3)/Podium Dodecyl Benzene Sulfonate at Oil/Water Interface: A Molecular Dynamics Study

LI Jie¹, HAN Ying¹, QU Guang-miao^{1,2*}, CHENG Jie-cheng³, XUE Chun-long¹, DING Wei¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China; 2. Nanjing Polytechnic Institute, Nanjing 210048, Jiangsu, China; 3. Daqing Oilfield Limited Company of Petrochina, Daqing 163002, Heilongjiang, China)

Abstract: Molecular dynamics simulation was used to study the aggregation behavior of mixed *N*-dodecyl-*N*, *N*-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate (SB12-3)/sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) surfactant system at oil/water interface. The effects of Ca^{2+} on the properties of the mixed surfactant system were investigated from a microscopic point of view. The simulation results showed that the mixed SB12-3/SDBS system with a molar ratio of 4:6 exhibited the best synergistic effects. The additive Ca^{2+} could replace Na^+ at the oil/water interface, which compressed the polarity head groups of SB12-3 and SDBS so that both the surfactants were arranged at oil/water interface more closely. Radial distribution functions indicated that the interaction between $-\text{SO}_3^-$ in SB12-3 and SDBS and water molecules increased with the addition of Ca^{2+} , Na^+ was closer to $-\text{SO}_3^-$ in SB12-3, which compressed the thickness of electric double layer. Meanwhile, the solvent accessible surface areas declined obviously in the presence of Ca^{2+} . By calculating order parameter and angles between the hydrophilic groups and hydrocarbon chains of SDBS and SB12-3, it was found that Ca^{2+} could enhance the interaction between oil and hydrocarbon chains of SB12-3 and SDBS, and reduce the oil/water interfacial tension.

Key words: molecular dynamics simulation; *N*-dodecyl-*N*, *N*-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate;

sodium dodecyl benzene sulfonate; mixed system; calcium ion; surfactant

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (51674085)

表面活性剂复配体系的研究近年来成为备受关注的课题^[1-3]。这是由于不同种类的表面活性剂之间可以产生协同效应, 例如: 两性离子表面活性剂具有很好的抗盐性, 同时也具有水溶性好、刺激性小、污染程度低等特点, 但成本较高。而阴离子表面活性剂产量大、造价低、应用范围广, 将两种表面活性剂复配既可以降低成本, 也可以提高体系的抗盐性, 具有很好的实用价值^[4-6]。近年来, 分子动力学模拟研究表面活性剂复配体系在界面聚集行为得到了认可, 与传统实验方法相比, 分子动力学模拟可以将体相分子和界面分子分开研究, 从微观角度解释表面活性剂在界面的聚集行为以及无机盐离子与表面活性剂之间的相互作用。Wang^[7]等采用分子动力学模拟的方法对阳离子表面活性剂十二烷基胺 (DDA) 和阴离子表面活性剂油酸钠 (NaOL) 的复配体系在气/液界面上的吸附行为进行了研究, 采用径向分布函数等参数对该复配体系的两亲性质进行了分析, 发现复配体系与只存在 DDA 或者是 NaOL 的体系相比, 水分子更易聚集在极性头基附近, 并且疏水尾链以更小的角度向气相伸展, 由此表明 DDA 和 NaOL 有良好的协同效应。Sun^[8]等将阴离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠 (AES) 分别与两性离子表面活性剂羧基甜菜碱 (CAB) 和磺基甜菜碱 (DSB) 进行混合, 采用分子动力学模拟的方法对以上两种复配体系在气/液界面的聚集行为进行分析, 并通过径向分布函数、均力势等参数考察了其抗盐性质。结果表明, 多价无机盐离子可以通过与表面活性剂的极性头基结合来影响表面活性剂分子在界面的吸附行为, 为高盐度条件下表面活性剂的应用提供了指导。李亚娉^[9]等采用分子动力学模拟对十二烷基硫酸钠 (SDS) 和甜菜碱 (Betaine) 的复配体系在油/水界面和气/液界面的聚集行为进行了研究, 对表面活性剂极性头基与无机盐离子之间的相互作用进行了分析。结果表明, 当 SDS 和 Betaine 的质量比为 4 : 6 时界面张力达到最低, 且在二价离子存在时, 复配体系的协同增效作用更好, 并且当 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 同时存在时, Mg^{2+} 的影响占主导地位, 该结论对两性离子/阴离子表面活性剂复配体系的抗盐性研究提供了理论支持。

本文通过分子动力学模拟的方法对十二烷基磺丙基甜菜碱 (SB12-3)/十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 表面活性剂复配体系的抗盐性进行研究, 讨论了 Ca^{2+} 对 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系在油/水界面

聚集行为的影响, 为表面活性剂的复配体系的研究提供了良好的理论支撑。

1 实验部分

本文以十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 和十二烷基磺丙基甜菜碱 (SB12-3) 为研究对象, 对两者的复配体系在油/水界面的聚集行为进行了分子动力学模拟。模拟工作采用 Gromacs5.0.7 程序包, 力场选用 Gromos53a6^[10] 联合原子力场。首先要保证分子的结构以及电荷信息的准确性, 使模拟体系合理。本文采用 GAMESS(US) (General Atomic and Molecular Electronic Structure System)^[11-12] 对 SDBS 和 SB12-3 进行分子结构的优化, 并计算电荷。分子的拓扑文件通过 ATB (Automated Topology Builder and Repository version 2.0) 生成, 具体方法参照文献[13], 优化后的分子结构及联合原子电荷分布如图 1 和表 1 所示。

然后通过 Packmol^[14] 软件堆砌如图 2 所示的模拟体系, 体系盒子大小为 4.8 nm×4.8 nm×16.0 nm, 盒子采用周期性边界条件^[15]。为了使 SDBS 和 SB12-3 之间能够有充分的相互作用, 两种表面活性剂被平均分布在油/水界面, 每层表面活性剂的总数为 60 个, 亲水基朝向水相, 疏水尾链朝向油相。体系两侧为油相, 每层包含 500 个正癸烷分子。中间部分为水相, 包含 5000 个水分子, 水分子采用 SPC/E 模型。采用最速下降法使体系能量最小化之后, 使用 NVT(正则系综) 进行 100 ps 的动力学模拟, 使模拟体系在 318.15 K 的温度下产生初速度, 然后在 NPT (等温等压) 系统下进行 1 ns 的动力学模拟以

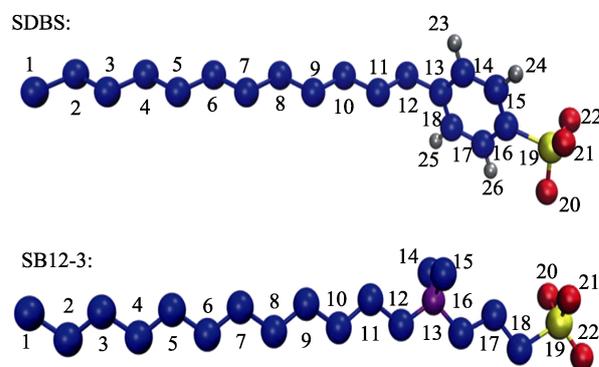


图 1 SDBS、SB12-3 通过 GAMESS 优化后分子结构 (蓝色代表碳原子、紫色代表氮原子、黄色代表硫原子、红色代表氧原子、白色代表氢原子)

Fig. 1 Molecular structures of SDBS and SB12-3 after GAMESS optimization (Blue, purple, yellow, red and white are, represented for C, N, S, O and H, respectively)

表 1 通过 GAMESS 优化后的 SDBS 和 SB12-3 的电荷分布
Table 1 Charge distribution of SDBS and SB12-3 after GAMESS optimization

原子序号	单位原子电荷/e		原子序号	单位原子电荷/e	
	SDBS	SB12-3		SDBS	SB12-3
1	-0.153	-0.092	14	-0.280	0.145
2	0.173	0.120	15	-0.051	0.145
3	-0.020	0.005	16	-0.044	-0.029
4	-0.016	-0.065	17	-0.051	0.244
5	-0.001	0.067	18	-0.281	-0.159
6	0.019	-0.024	19	0.876	0.908
7	-0.044	0.003	20	-0.584	-0.568
8	0.072	0.038	21	-0.584	-0.568
9	-0.088	-0.015	22	-0.584	-0.568
10	0.029	0.010	23	0.123	
11	0.098	0.157	24	0.106	
12	-0.167	-0.078	25	0.122	
13	0.225	0.324	26	0.106	

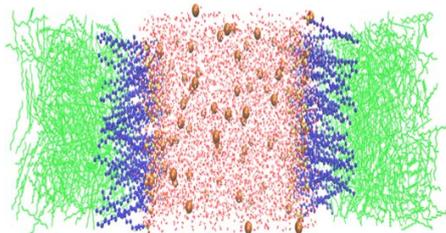


图 2 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系初始状态下的模拟体系示意图 [n(SB12-3) : n(SDBS)=4 : 6, 绿色代表油相、蓝色代表 C 原子、紫色代表 N 原子、黄色代表 S 原子、红色代表 O 原子、白色代表 H 原子、橙色代表 Na⁺]

Fig. 2 Schematic of the mixed SB12-3/SDBS system with a molar ratio of SB12-3 to SDBS in the initial state (Green, blue, purple, yellow, red, white and orange are represented for oil, C, N, S, O, H and Na⁺, respectively)

确保体系密度合理, 热浴控温方式使用 Velocity Rescaling^[16], 压浴控压方式采用 Berendsen^[17], 弛豫时间分别为 0.1 和 0.5 ps。最后进行 20 ns 的 NPT 模拟, 控温使用 Nose-Hoover^[18-19]热浴、控压采用 Parrinello Rahman^[20-21]压浴, 弛豫时间分别为 0.5 和 4.0 ps, 模拟采用步长为 2 fs, NPT 控压方式采用各项同性 (isotropic), 压力为 1×10⁻⁵ Pa。模拟方法的合理性已经由本课题组之前的研究成果验证^[22-24]。

2 结果与讨论

2.1 复配比例对 SB12-3/SDBS 复配体系的影响

本文通过界面生成能 (IFE) 考察了复配比例对 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系在油/水界面聚集行为的影响, 模拟体系及体系组成如表 2 所示。IFE 是指在界面上排布一个表面活性剂分子后使体

系能量的变化, 可以考察界面的稳定性。其值的大小与表面活性剂与水分子之间、表面活性剂分子之间、水分子之间的相互作用力大小相关^[25]。计算方法如式 (1) 所示:

$$IFE = [E_{total} - (E_{SDBS} \times n_1 + E_{SB12-3} \times n_2 + E_{ref})] / (n_1 + n_2) \quad (1)$$

式中: E_{total} —模拟体系达到平衡状态后的总能量; E_{SDBS} —单个十二烷基苯磺酸钠(SDBS)分子的能量; E_{SB12-3} —单个十二烷基磺丙基甜菜碱 (SB12-3) 分子的能量; E_{ref} —没有表面活性剂存在时癸烷/水界面体系的总能量, 以上参数单位均为 kJ/mol; n_1 —界面上吸附的十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 分子的个数; n_2 —界面上吸附的十二烷基磺丙基甜菜碱 (SB12-3) 分子的个数。

由于表面活性剂的加入会降低体系能量, 因此 IFE 是一个负值, 其绝对值越大说明使界面总能量降低的幅度越大, 越容易形成界面。表 3 为复配比例不同时各模拟体系的总能量以及 IFE 值。

表 2 模拟体系及其组成
Table 2 Simulation systems and their compositions

体系	$n_2 : n_1$	分子或离子数					
		SB12-3	SDBS	Water	Oil	Na ⁺	Cl ⁻ Ca ²⁺
B0S10	0 : 10	0	120	5000	1000	120	0 0
B1S9	1 : 9	12	108	5000	1000	108	0 0
B2S8	2 : 8	24	96	5000	1000	96	0 0
B3S7	3 : 7	36	84	5000	1000	84	0 0
B4S6	4 : 6	48	72	5000	1000	72	0 0
B5S5	5 : 5	60	60	5000	1000	60	0 0
B6S4	6 : 4	72	48	5000	1000	48	0 0
B7S3	7 : 3	84	36	5000	1000	36	0 0
B8S2	8 : 2	96	24	5000	1000	24	0 0
B9S1	9 : 1	108	12	5000	1000	12	0 0
B10S0	10 : 0	120	0	5000	1000	0	0 0
B4S6C20	4 : 6	48	72	5000	1000	72	40 20

表 3 各复配体系的总能量及 IFE
Table 3 Total energy and IFE of mixed systems

体系	$n_2 : n_1$	$E_{total}/(kJ/mol)$	IFE/(kJ/mol)
B0S10	0 : 10	-263947	-338.158
B1S9	1 : 9	-268200	-387.000
B2S8	2 : 8	-267364	-393.433
B3S7	3 : 7	-266016	-395.600
B4S6	4 : 6	-264881	-399.542
B5S5	5 : 5	-262947	-396.825
B6S4	6 : 4	-260993	-393.942
B7S3	7 : 3	-259007	-390.792
B8S2	8 : 2	-256991	-387.392
B9S1	9 : 1	-254968	-383.933
B10S0	10 : 0	-248792	-345.867
B4S6C20	4 : 6	-301621	-705.708
$E_{ref} = -179808$ kJ/mol	$E_{SDBS} = -363$ kJ/mol	$E_{SB12-3} = -229$ kJ/mol	

通过表 3 可知, 在 B4S6 体系中, SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系的 IFE 值达到最低且低于两种表面活性剂分别单独存在时的 IFE 值, 说明此时界面最稳定。表明 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系的性质与复配比例有关, 且 $n_2 : n_1 = 4 : 6$ 为该复配体系的最优配比。而在 B4S6C20 体系中, 体系内添加 Ca^{2+} 之后, IFE 值降低至 -705.708 kJ/mol , 说明 Ca^{2+} 可以改变 SB12-3 和 SDBS 在油/水界面的聚集行为, 使 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系形成的界面更稳定。

2.2 单分子层结构

为考察 Ca^{2+} 对 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系的影响, 选用 SB12-3 与 SDBS 物质的量之比为 4 : 6 时的模拟体系 B4S6 为例, 并与添加一定量 Ca^{2+} 的 B4S6C20 体系进行对比分析。

不同的模拟体系各组分沿 z 轴方向的密度分布见图 3。

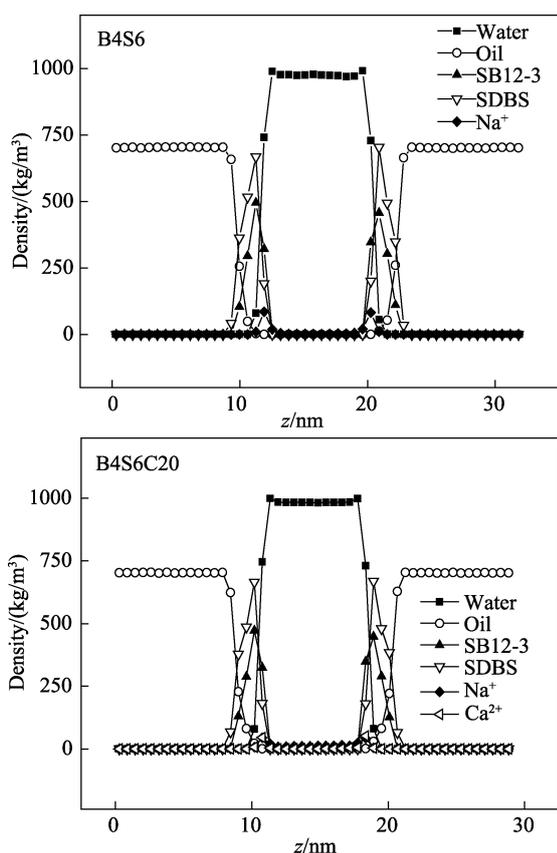


图 3 B4S6、B4S6C20 模拟体系中各组分沿 z 轴方向密度分布

Fig. 3 Mass density profiles of B4S6 and B4S6C20 systems along Z axis

由图 3 可知, SB12-3、SDBS、水和正癸烷已经在油/水界面形成了稳定的单分子层, 水相密度和正癸烷密度分别为 983.43 和 704.51 kg/m^3 , 与真实值密度相符^[26], 说明此时模拟体系已经达到平衡, 并且选择的力场以及水分子的模型均准确。在 B4S6

体系中, 两种表面活性剂聚集在油/水界面且 Na^+ 主要分布在油/水界面处, 此时的两个界面膜的平均厚度为 3.86 nm 。在 B4S6C20 模拟体系中, 两个界面膜的平均厚度为 3.49 nm , 小于 B4S6 体系中的界面膜厚度, 说明 Ca^{2+} 的加入可以压缩 SB12-3、SDBS 的极性头基, 使两者在油/水界面上的排布更为紧密。同时, Na^+ 在界面处的密度明显降低, 这是由于 Ca^{2+} 与表面活性剂极性头基的静电吸引作用大于 Na^+ , Ca^{2+} 逐渐向油/水界面处迁移, 并且取代了部分 Na^+ 的位置, 迫使 Na^+ 向水相中移动。

两种模拟体系在模拟至 20 ns 的示意图见图 4, 为了方便观察, 水相和油相被去除。

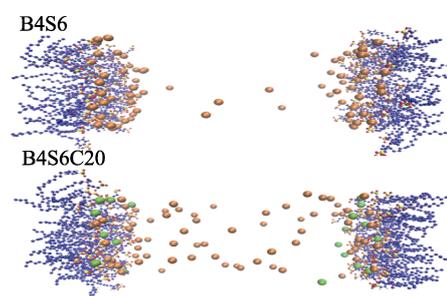


图 4 B4S6、B4S6C20 模拟体系示意图 (蓝色代表 C 原子、紫色代表 N 原子、黄色代表 S 原子、红色代表 O 原子、白色代表 H 原子、橙色代表 Na^+ 、绿色代表 Ca^{2+})

Fig. 4 Snapshots of B4S6 and B4S6C20 systems (Blue, purple, yellow, red, white, orange and green are represented for C, N, S, O, H, Na^+ and Ca^{2+} , respectively)

由图 4 可知, 经过长时间的分子动力学模拟, 表面活性剂呈现出弯曲交缠的形态并紧密地聚集在油/水界面处。加入 Ca^{2+} 后, 水相中的 Na^+ 含量明显增加, 部分 Na^+ 的位置被 Ca^{2+} 取代, 这与图 3 结果一致。上述结果说明, Ca^{2+} 与 SB12-3 和 SDBS 的极性头基— SO_3 的静电吸引作用强于 Na^+ , Ca^{2+} 可以改变 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系在油/水界面的聚集行为。

2.3 SB12-3/SDBS 复配体系中极性头基和反离子与水分子的相互作用

2.3.1 均方位移

分子动力学模拟计算时, 模拟系统中的原子从起始位置开始不停移动, 定义 $r_j(t)$ 为 t 时刻粒子 j 的位置, 粒子位移平方的平均值被称为均方位移 (mean square displacement, MSD)^[27], 计算方法如式 (2) 所示:

$$\text{MSD} = \left\langle (r_j(t) - r_j(0))^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[(r_j(t) - r_j(0))^2 \right] \quad (2)$$

式中: N —模拟体系中粒子的总数; $r_j(t)$ —体系中原子在 t 时刻的位置; $r_j(0)$ —体系中原子在模拟开始时的位置。

根据爱因斯坦扩散定律，当时间接近于无穷大时，MSD 近似为一条直线，公式如下：

$$MSD = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \left(r_j(t) - r_j(0) \right)^2 \right\rangle = 6Dt \quad (3)$$

由公式可知，MSD 的斜率为 6D，D 为粒子的扩散系数 (diffusion coefficient)，扩散系数 D 不变时，说明体系已经达到平衡状态。因此，当 MSD 呈现出一条直线时，模拟体系达到稳定。图 5 为 B4S6、B4S6C20 模拟体系中水的 MSD 曲线。

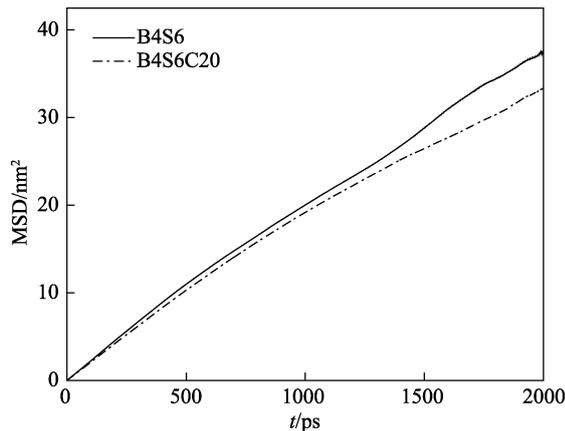


图 5 B4S6、B4S6C20 体系中水分子的均方位移
Fig. 5 Mean square displacement of water molecules in B4S6 and B4S6C20 systems

由图 5 可知，B4S6C20 模拟体系中 MSD 值明显低于 B4S6 模拟体系，这说明在加入 Ca²⁺之后，水分子的扩散系数 D 降低。这是由于 Ca²⁺使 SB12-3 和 SDBS 的极性头基与水的相互作用增强，能够有效地束缚住极性头基附近的水分子，阻止水分子的迁移，增强表面活性剂极性头基与水分子之间的相互作用，表面活性剂复配体系的亲水性质增强，进而降低油/水界面张力。上述结果表明，Ca²⁺可以改变 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系中极性头基与水分子之间的相互作用。

2.3.2 径向分布函数

径向分布函数 (RDF) [28-29] 表示一个基团或粒子出现在另一个基团或粒子周围的概率。本文主要通过 RDF 来判断在 Ca²⁺存在下 SB12-3 和 SDBS 中 -SO₃ 与水分子以及反离子之间相互作用的变化趋势 (SB12-3 中的 -SO₃ 用 1OS 表示，SDBS 中的 -SO₃ 用 2OS 表示，水中的 H 原子用 HW 表示)。

图 6 为 SB12-3 和 SDBS 中的 -SO₃ 与水中氢原子之间的 RDF。

由图 6 可知，在 B4S6 体系中，g_{1OS-HW}(r) 的第一水化层出现在 0.292 nm 处，且峰值为 3.29，这是由于 1OS 中的氧原子与水中的氢原子产生了较强的氢键作用形成的。随着距离的增大，氢键作用逐渐减弱，在 0.434 nm 处出现 g_{1OS-HW}(r) 的第二水化层，峰值为 2.27。而在 B4S6C20 体系中，g_{1OS-HW}

(r) 的第一和第二水化层出现的位置与 B4S6 体系中相同，但峰值分别为 3.55 和 2.46。两个峰值均高于 B4S6 体系中的峰值，这说明 Ca²⁺ 的加入可以使 1OS 和水分子之间的相互作用增强，使 SB12-3 的亲水性增强。

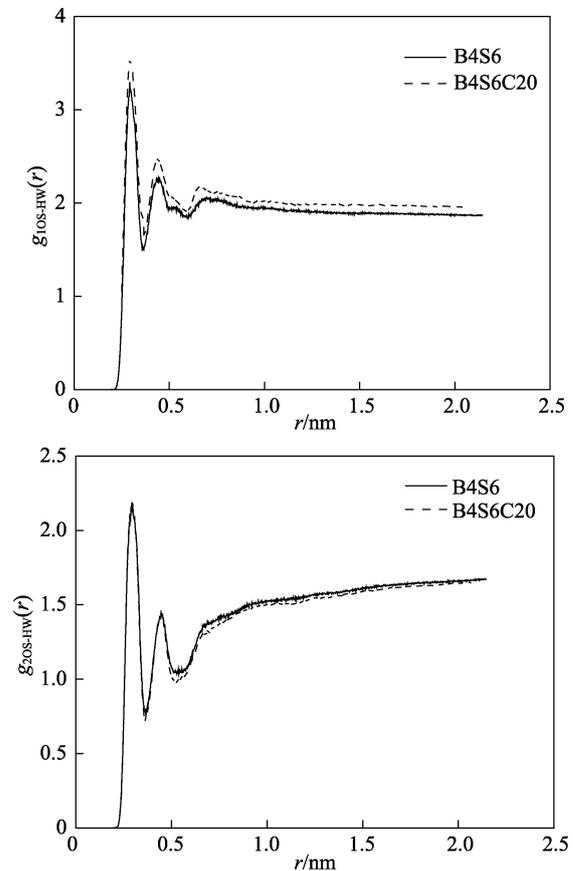


图 6 B4S6、B4S6C20 模拟体系中 -SO₃ 与水中氢原子之间的径向分布函数
Fig. 6 Radial distribution functions between -SO₃ and hydrogen atoms of water in B4S6 and B4S6C20 systems

g_{2OS-HW}(r) 在 B4S6 和 B4S6C20 体系中的第一水化层分别出现在 0.292 nm 和 0.294 nm 处，峰值分别为 2.17 和 2.19，第二水化层分别出现在 0.446 和 0.444 nm 处，峰值分别为 1.45 和 1.44。该结果表明，加入 Ca²⁺ 后，g_{2OS-HW}(r) 值并没有发生很大的变化，说明 Ca²⁺ 对 SDBS 与水分子之间的作用影响不大。同时，在两个模拟体系中 g_{2OS-HW}(r) 的值均小于 g_{1OS-HW}(r) 的值，这说明在 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系中，SB12-3 和水分子之间的作用要大于 SDBS 与水分子之间的作用。通过 gmx hbond 命令可以分别计算两个模拟体系中的氢键数量，各模拟体系的氢键数量见表 4。由表 4 可知，在 B4S6 和 B4S6C20 体系中，SB12-3 与水分子形成的氢键数量均远大于 SDBS，说明 1OS 中的氧原子更容易和水中氢原子产生氢键作用。而 Ca²⁺ 加入后，1OS-HW 的氢键数量明显提高，2OS-HW 的氢键数量却无明

显变化, 说明 Ca^{2+} 的加入主要改变了 SB12-3 中 SO_3^- 与水分子的相互作用, 这与图 6 所描述的现象是一致的。

表 4 B4S6、B4S6C20 体系中的氢键数量

Table 4 Amounts of hydrogen bonds in B4S6 and B4S6C20 systems

体系	B4S6		B4S6C20	
	1OS-HW	2OS-HW	1OS-HW	2OS-HW
氢键数量	316.15	242.78	361.00	242.03

图 7 为 B4S6、B4S6C20 体系中, Na^+ 与 1OS 和 2OS 的径向分布函数。如图 7 所示, 在 B4S6 体系中, Na^+ 的第一配位圈出现在 0.324 nm 处, $g_{1\text{OS}-\text{Na}^+}(r)$ 的峰值达到了 54.27, 这是由于 1OS 与 Na^+ 强烈的静电作用产生的, 远远大于此时 $g_{2\text{OS}-\text{Na}^+}(r)$ 的数值。这是因为 2OS 首先和 SB12-3 中的季铵基团产生静电作用相互吸引, 阻碍了 Na^+ 和 2OS 的进一步靠近, 导致 Na^+ 向 1OS 处迁移。因此, 此时的 Na^+ 几乎全部集中在 1OS 周围。这也进一步说明 SB12-3 可以和 SDBS 彼此靠近, 产生协同作用。而在 B4S6C20 体系中, $g_{1\text{OS}-\text{Na}^+}(r)$ 的峰值仍然远大于 $g_{2\text{OS}-\text{Na}^+}(r)$, 与 B4S6 体系中的现象是一致的, 说明加入 Ca^{2+} 后 SB12-3 和 SDBS 仍有良好的相互作用。

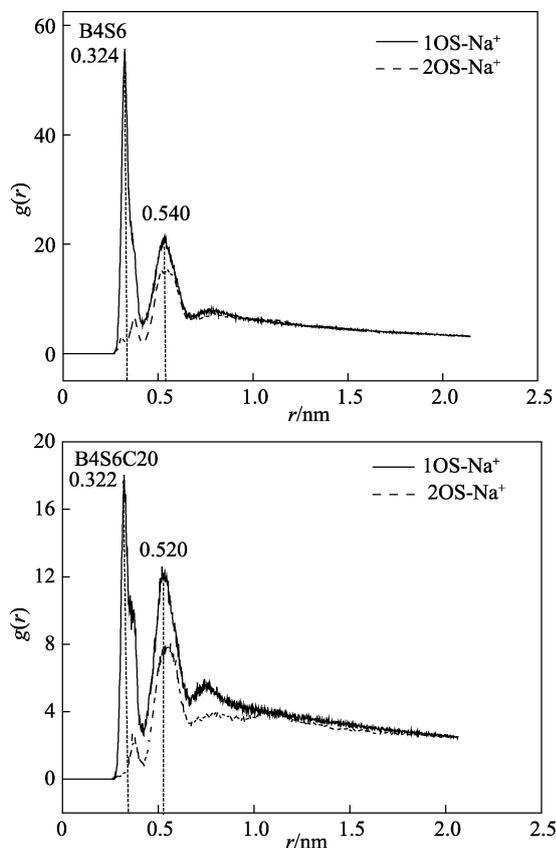


图 7 B4S6、B4S6C20 体系中 -SO_3^- 与 Na^+ 之间的径向分布函数

Fig. 7 Radial distribution functions between -SO_3^- and Na^+ in B4S6 and B4S6C20 systems

为进一步分析 Ca^{2+} 对 SB12-3 和 SDBS 在油/水界面聚集行为的影响, 本文又考察了在 B4S6C20 体系中, Na^+ 的第一配位圈和第二配位圈出现的位置。由图 7 可知, 加入 Ca^{2+} 后, Na^+ 的第一配位圈的位置为 0.322 nm, 与 B4S6 体系中的值 (0.324 nm) 相差不大, 但是第二配位圈的位置却由 0.540 nm 减小至 0.520 nm, 这说明 Ca^{2+} 的加入使 Na^+ 更加靠近极性头基, 使 SB12-3 和 SDBS 极性头基的电荷密度降低。扩散双电层厚度由 0.384 nm 减小至 0.356 nm, 说明表面活性剂在油/水界面的排布更加紧密, 油/水界面张力降低。通过 gmx energy 命令可以计算出两个模拟体系的油/水界面张力: B4S6 体系油/水界面张力为 31.73 mN/m, 而 B4S6C20 体系降低至 27.31 mN/m。进一步证明了 Ca^{2+} 可以对 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系在油/水界面的聚集行为产生影响, 并且使油/水界面张力降低。

2.4 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系中疏水尾链与油相之间的相互作用

2.4.1 溶剂可及面积

溶剂可及面积 A 可以考察表面活性剂在界面排列的紧密程度, A 越小, 说明表面活性剂在界面排列得越紧密, 疏水尾链在油相中应更为舒展, 亲油性能越好。图 8 分别为 B4S6 和 B4S6C20 体系中 SB12-3 和 SDBS 的 A 变化趋势。

由图 8 可见, 在 B4S6 体系中, SB12-3 和 SDBS 的 A 平均值分别为 205.59 和 230.24 nm^2 , 而在 B4S6C20 体系中, A 平均值却降至 54.19 和 90.66 nm^2 , 并且与 SDBS 相比, SB12-3 的 A 降幅更大, 说明 Ca^{2+} 加入使 SB12-3 和 SDBS 在油/水界面的聚集更加紧密, 起到了降低油/水界面张力的作用, 且 Ca^{2+} 对 SB12-3 在油/水界面的聚集行为影响更大。

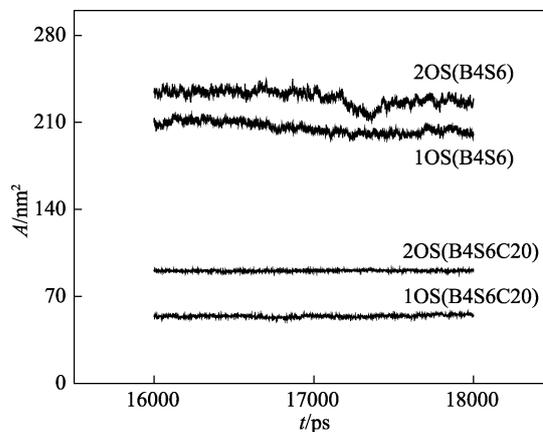


图 8 B4S6、B4S6C20 体系中 SB12-3 和 SDBS 的溶剂可及面积

Fig. 8 Solvent accessible surface areas of SB12-3 and SDBS in B4S6 and B4S6C20 systems

2.4.2 表面活性剂极性头基与疏水尾链之间的角度分布

通过 `gmx gangle` 命令计算 SDBS 和 SB12-3 在油/水界面极性头基部分和疏水尾链之间的夹角, 该夹角可以反映疏水尾链与油相分子间的相互作用, 夹角越大, 疏水尾链伸展性相对较好, 说明疏水尾链与油相的相互作用越好, 计算结果及示意图如图 9 所示。

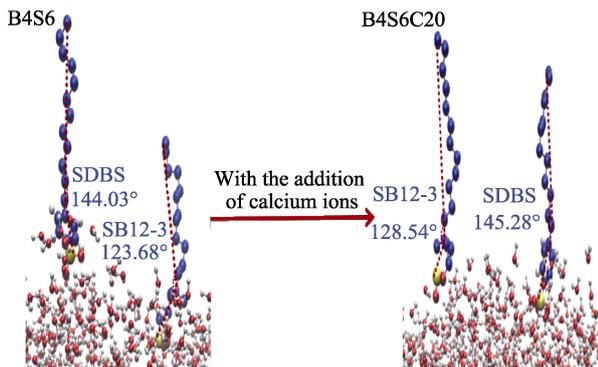


图 9 B4S6、B4S6C20 体系中 SB12-3 和 SDBS 极性头基与疏水尾链之间的角度

Fig. 9 Angles between hydrophilic groups and hydrocarbon chains of SDBS and SB12-3 in B4S6 and B4S6C20 systems

由图 9 可知, 在 B4S6 体系中, SB12-3 中的极性头基与疏水尾链之间的夹角为 123.68°, 而 SDBS 中两者的夹角为 144.03°, 较 SB12-3 更大。说明 SDBS 的疏水尾链在油中更为伸展, 疏水性较 SB12-3 更好。而在 B4S6C20 体系中, 加入 Ca^{2+} 后, SB12-3 的夹角增大到 128.54°, SDBS 的夹角增大到 145.28°, 两种表面活性剂的夹角均增大且 SB12-3 的夹角增幅更明显, 说明 Ca^{2+} 可以使 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系中的疏水尾链与油相之间的相互作用更强, 从而使 SB12-3 和 SDBS 的疏水性质增强, 油/水界面张力降低。结果表明, Ca^{2+} 的加入对 SB12-3 的疏水尾链在油/水界面的构象影响更大。

2.4.3 疏水尾链序参数

疏水尾链序参数 (S_{CD})^[30-31] 可以表示表面活性剂疏水尾链的有序性, 用于考察表面活性剂与油相之间的相互作用, 其公式如下:

$$S_{\text{CD}} = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (4)$$

式中: θ 为 C_{n-1} 和 C_{n+1} 原子之间分子轴与界面法线的夹角, 由公式 (4) 可知, S_{CD} 值在 $-1/2 \sim 1$ 变化, 当 S_{CD} 值为 $-1/2$ 时, 表明沿界面方向完全有序, 当 S_{CD} 值为 1 时, 表明沿界面法线方向完全有序, θ 值越小, S_{CD} 值越大。B4S6 和 B4S6C20 体系中 SB12-3 和 SDBS 的 S_{CD} 值见图 10。

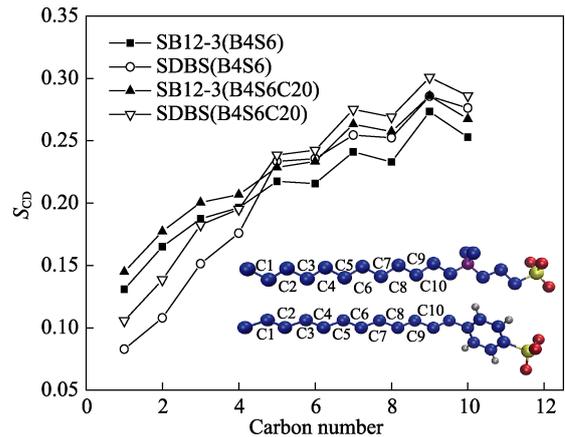


图 10 B4S6、B4S6C20 体系中 SB12-3 和 SDBS 的疏水尾链序参数

Fig. 10 S_{CD} of hydrocarbon chains of SB12-3 and SDBS in B4S6 and B4S6C20 systems

在 SB12-3/SDBS 表面活性剂复配体系中, 接近疏水尾链末端碳原子的 S_{CD} 值均呈现平稳的上升趋势, 且 SB12-3 的 S_{CD} 值大于 SDBS, 说明此时 SB12-3 和 SDBS 的疏水尾链逐渐接近与界面垂直的方向且 SB12-3 疏水尾链末端碳原子的有序性更好。而靠近亲水基附近的位置, SDBS 的 S_{CD} 更大, 说明此时 SDBS 的疏水尾链更接近与界面垂直的方向。在 B4S6C20 体系中, 加入 Ca^{2+} 后, SB12-3 和 SDBS 中的 S_{CD} 值增大, 说明 Ca^{2+} 的加入使 SB12-3 和 SDBS 的疏水尾链更加靠近与界面垂直的方向, 使 SB12-3 和 SDBS 在油/水界面排布得更加紧密, 与油相产生良好的相互作用, 起到降低油/水界面张力的作用。同时, 由图 10 可以明显看出, 加入 Ca^{2+} 后, SB12-3 中碳原子的 S_{CD} 值变化幅度大于 SDBS, 说明 Ca^{2+} 对 SB12-3 的疏水尾链的有序性影响更大, 这与 2.4.2 节所得出的结论是一致的。

3 结论

采用分子动力学模拟方法考察了十二烷基磺丙基甜菜碱(SB12-3)/十二烷基苯磺酸钠(SDBS)表面活性剂复配体系在油/水界面的聚集行为以及 Ca^{2+} 对该复配体系的影响。模拟结果表明, SB12-3 和 SDBS 可以产生良好的相互作用且在 SB12-3 与 SDBS 的物质的量之比为 4 : 6 时油/水界面张力达到最低。 Ca^{2+} 可以取代部分油/水界面聚集结构中的 Na^+ , 并压缩 SB12-3 和 SDBS 极性头基使两者在油/水界面排布的更紧密; Ca^{2+} 可以使 SB12-3 和 SDBS 中的极性头基与水分子的作用增强且对 SB12-3 的影响更大。同时, Ca^{2+} 降低了 SB12-3 极性头基的电荷密度, 可以使 Na^+ 与 SB12-3 的极性头基靠得更近, 压缩扩散双电层; Ca^{2+} 还可以改变 SB12-3 和 SDBS

的疏水尾链在油相中的构象, Ca²⁺存在下, SB12-3与SDBS的疏水尾链与油相的相互作用均增强且Ca²⁺对SB12-3的疏水尾链构象的影响更大。综上所述, Ca²⁺可以改变SB12-3/SDBS表面活性剂复配体系在油/水界面的聚集行为, 使其两亲性质增强, 并且对SB12-3在油/水界面的聚集行为影响更大。

参考文献:

- [1] Yang Zhen (杨振), Wu Minghua (吴明华). The foaming property of anionic and cationic surfactant blending system[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学学报), 2007, (2): 143-146.
- [2] Vafakish B, Barari M. Surface properties of an alcohol alkoxyate in the presence of a cationic surfactant[J]. Journal of Surfactants & Detergents, 2016, 19(6): 1-6.
- [3] Wang S, Zhao J, Li X, *et al.* Numerical simulations on effects of ionic/nonionic surfactant on oil-water interface using dissipative particle dynamics[J]. Asia-pacific Journal of Chemical Engineering, 2017, 12(2): 268-282.
- [4] Zhang Xueqin (张雪勤), Cai Yi (蔡怡), Yang Yajiang (杨亚江). Study of cooperative effect of mixed system of zwitterionic and anionic surfactants[J]. Chinese Journal of Colloid and Polymer (胶体与聚合物), 2002, (3): 1-5.
- [5] Danov K D, Kralchevska S D, Kralchevsky P A, *et al.* Mixed solutions of anionic and zwitterionic surfactant (betaine): surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics[J]. Langmuir, 2004, 20(13): 5445-5453.
- [6] Wang Xianzhong (王宪中), Kang Wanli (康万利), Meng Xiangcan (孟祥灿), *et al.* Ultra-low interfacial tension in high salinity reservoir driven by synergistic interaction of zwitterionic and anionic surfactants[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2012, 28(10): 2285-2290.
- [7] Wang L, Liu R, Hu Y, *et al.* Adsorption of mixed DDA/NaOL surfactants at the air/water interface by molecular dynamics simulations[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 155: 167-174.
- [8] Sun Y, Li Y, Li C, *et al.* Molecular array behavior and synergistic effect of sodium alcohol ether sulphate and carboxyl betaine/sulfobetaine in foam film under high salt conditions[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2015, 480:138-148.
- [9] Li Yapin (李亚娉), Lv Weiqin (吕韦钦), Cao Xulong (曹绪龙), *et al.* Study of synergistic effect of sodium dodecyl sulfate and betaine at the air/water and oil/water interfaces[J]. Acta Chim Sin (化学学报), 2014, (5): 615-623.
- [10] Oostenbrink C, Soares T A, Van der Vegt N F A, *et al.* Validation of the 53A6 GROMOS force field[J]. European Biophysics Journal, 2005, 34(4): 273-284.
- [11] Bolding B, Baldrige K. Multithreaded shared memory parallel implementation of the electronic structure code GAMESS[J]. Computer Physics Communications, 2000, 128(1): 55-66.
- [12] Gordon M S, Schmidt M W. Advances in electronic structure theory:GAMESS a decade later[J]. Theory and Applications of Computational Chemistry, 2005, 75(7): 1167-1189.
- [13] Ding Wei (丁伟), Gao Xiang (高翔). Method of generating GROMOS53a6 forcefield topology file for surfactant[J]. Advances in Fine Petrochemicals (精细石油化工进展), 2013, (3): 1-4.
- [14] Sommer B. Membrane packing problems: a short review on computational membrane modeling methods and tools[J]. Computational and Structural Biotechnology Journal, 2013, 5(6): 1-13.
- [15] Yang Ping (杨萍), Sun Yimin (孙益民). Method of molecular dynamics simulation and its application[J]. Journal of Anhui Normal University: Natural Science (安徽师范大学学报: 自然科学版), 2009, (1): 51-54.
- [16] Anderson J S, LeMaster D M. Rotational velocity rescaling of molecular dynamics trajectories for direct prediction of protein NMR relaxation[J]. Biophysical Chemistry, 2012, 168: 28-39.
- [17] Berendsen H J C. Biophysical applications of molecular dynamics[J]. Computer Physics Communications, 1987, 44(3): 233-242.
- [18] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. Journal of Chemical Physics, 1984, 81(1): 511-519.
- [19] Hoover W G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions[J]. Physical Review A, 1985, 31(3): 1695-1697.
- [20] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method[J]. Journal of Applied Physics, 1981, 52(12): 7182-7190.
- [21] Nosé S, Klein M L. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems[J]. Molecular Physics, 1983, 50(5): 1055-1076.
- [22] Qu G, Xue C, Zhang M, *et al.* Molecular dynamics simulation of sulfobetaine-type zwitterionic surfactants at the decane/water interface: Structure, interfacial properties[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2016, 37(12): 1710-1717.
- [23] Qu G, Xue C, Han Y, *et al.* Molecular dynamics study of *N*-dodecyl-*N*, *N*-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate mono-layer adsorbed at the air/water interface[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2016, 37(8): 1067-1075.
- [24] Xue C, Qu G, Han Y, *et al.* Molecular dynamics simulations of sulfobetaine-type zwitterionic surfactant at the decane/water interface[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2016, 37(10): 1480-1485.
- [25] Liu Meitang (刘梅堂), Pu Minfeng (浦敏峰), Ma Hongwen (马鸿文). Molecular dynamics simulation on absorbing behavior of anionic Gemini surfactants at decane/water interface[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2012, (6): 1319-1325.
- [26] Haynes, William M (Ed). CRC handbook of chemistry and physics [M]. 95th ed. Florida: CRC Press, 2014: 6-7.
- [27] Li X, Zhao Y, Wang S, *et al.* Molecular dynamics simulation study of a polynorborene-based polymer: A prediction of proton exchange membrane design and performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(36): 16254-16263.
- [28] Qu G, Guan Q, Pan Y, *et al.* Structural properties of *N*-dodecyl-*N*, *N*-dimethyl-3-ammonio-1-propane-sulfonate micelle in water by molecular dynamics simulation [J]. Journal of Dispersion Science and Technology(DOI: 10.1080/01932691.2017.1283511).
- [29] Xiao Hongyan (肖红艳), Zhen Zhen (甄珍), Sun Huanquan (孙焕泉), *et al.* Molecular dynamics simulation of anionic surfactant at water/*n*-alkane interface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2010, (2): 422-428.
- [30] Qu Guangmiao (曲广淼), Xue Chunlong (薛春龙), Chen Jiecheng (程杰成), *et al.* Effect of Na₂CO₃ on the aggregation behavior of 2,3-dimethyl-5-(5'-16alkyl) benzene sulfonate at oil/water interface [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(3): 283-294.
- [31] Stanishneva-Konvalova T B, Sokolova O S. Molecular dynamics simulations of negatively charged DPPC/DPPI lipid bilayers at two levels of resolution[J]. Computational & Theoretical Chemistry, 2015, 1058: 61-66.