

• 研究论文 •

气液界面上阴离子表面活性剂单层膜的分子动力学模拟

苑世领^{*,a,b} 崔鹏^a 徐桂英^a 刘成卜^b

(^a 山东大学胶体与界面化学研究所 济南 250100)

(^b 山东大学理论化学研究所 济南 250100)

摘要 用分子动力学方法研究了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)在气液界面上的结构和动力学性质. 选择单分子占有面积分别为 0.45 和 0.68 nm² 的两个模拟体系, 通过径向分布函数表征了单层膜的厚度, 并根据疏水链中碳原子与极性头中硫原子之间组成的矢量分布和取向函数, 对比了不同界面单层膜的有序排列情况. 结果表明在分子占有面积较小达到饱和吸附的情况下, 界面上的 SDS 具有较好的有序性. 通过计算气液界面附近水分子的扩散系数发现: 由于氢键和静电作用的影响, 界面区域内的水分子较本体溶液中的水分子有较弱的迁移能力.

关键词 分子动力学模拟; 单层膜; 气液界面

Molecular Dynamics on the Monolayer of Anionic Surfactant at Vapor/Liquid Interface

YUAN, Shi-Ling^{*,a,b} CUI, Peng^a XU, Gui-Ying^a LIU, Cheng-Bu^b

(^a Institute of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

(^b Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The structures and dynamic properties of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) at the vapor/liquid interface were investigated using molecular dynamics method. Two systems in which the areas were 0.45 nm² and 0.68 nm² per molecule respectively were selected. The thickness of monolayer was calculated using radial distribution function (RDF), and the order of hydrocarbon chain at the interface for different systems were estimated through number density profiles and orientation correlation for the unit vector in different molecules. Using the diffusion coefficient calculated by mean square displacement (MSD) of water in the systems, it was found that the diffusion of water molecules in the interface was weaker than those in the bulky solution.

Keywords molecular dynamics simulation; monolayer; vapor/liquid interface

气液界面处表面活性剂分子的单层自组装膜可以作为生物膜、二维纳米材料、分子识别等新兴研究领域的模板^[1~4]. 这种单分子膜的特殊应用, 促使许多科研工作者采用不同的实验技术来研究其微观结构和聚集形态, 包括红外光谱^[5,6]、X衍射^[7]、非线性光学光谱^[8]、拉曼光谱^[9]、布鲁斯特角显微镜^[10]等. 最近几年, 分子动力学模拟方法也广泛用于研究气液界面自组装膜的

结构和动力学性质, 这些研究在分子水平上加深了人们对单层膜的认识^[11~13], 而许多有关自组装膜结构和分子排列取向的模拟预测已经被许多实验观察所证实^[14]. 在这些实验和模拟研究体系中, 十二烷基硫酸钠(SDS)是应用非常广泛的一种阴离子表面活性剂, 在工业和科研领域中倍受重视. 我们采用分子动力学模拟方法研究了 SDS 在气液界面上的单层膜结构, 选取径向分布函

* E-mail: shilingyuan@sdu.edu.cn

Received November 2, 2005; revised March 1, 2006; accepted April 21, 2006.

国家自然科学基金(No. 20303011)资助项目.

数、取向函数、均方根位移等动力学结构性质, 讨论了 SDS 分子在界面上的聚集形态、单层膜受 SDS 浓度的影响等.

1 模型和方法

为在气液界面搭建表面活性剂单层, 模拟中必须采用周期边界条件. 其中一种方法是先搭建一个单层膜, 然后在与单层接触的水层下方构建一个硬墙(hard wall)以限制溶液在垂直方向上的流动^[15,16], 但是这种方法需要增加大量的水分子, 以消除“硬墙”的存在对人为初始表面活性剂单层结构性质的影响; 而水分子的增加, 必然会延长模拟时间, 耗费机时; 另外一种方法是在水溶液的相反两个方向构建两个单层, 并使水层的厚度足以保证两个单层之间彼此有效独立, 同时需要在垂直方向上增加长度, 最大程度地消除由于周期边界条件对垂直方向上来自镜像格子静电相互作用的影响. 在第二种方法中, 虽然垂直方向上长度加大, 但是仍可以采用 Ewald 加和方法处理长程静电的相互作用. Tarek^[15]和 Chanda^[16]曾经选择第二种方法建立模型研究气液界面上的表面活性剂聚集行为, 我们在以下的模拟中也选择了第二种方法建立模拟模型. 模拟体系包括两个分子占有面积不同的体系, 详细的模型信息参见表 1.

首先搭建由十二烷基硫酸根离子组成的单层膜, 分别包括 25 个和 16 个分子, 采用全部顺式构象并垂直于由 x, y 轴组成的平面, 称作体系 I (单分子占有面积 0.45 nm^2) 和体系 II (0.68 nm^2). 需要说明的是, 不同的实验方法得到的 SDS 在气液界面饱和时单分子占有面积并不相同, 如: Kawai^[5]用红外反射光谱测定 SDS 在气液界面的单分子占有面积为 0.48 nm^2 , 而 Tajima^[17]采用表面张力方法测得的数据为 0.52 nm^2 . 我们在该模拟中选取这两个体系, 表示表面活性剂分子在气液界面上的饱和或不饱和两种状态. 事实上选取的体系 I 也接近 Domínguez^[18]采用分子动力学方法研究液液界面处 SDS 聚集行为时所选取的单分子面积 0.44 nm^2 .

构建完单层以后, 在每个单层的下方, 把表面活性剂极性头(OSO_3^-) 插入有 3 nm 厚度的水层表面. 有文献^[16]表明 2 nm 厚度的水层就足以保证水层中的水分子

性质接近本体溶液, 而且足以保证两个表面活性剂单层相互独立. 因此在模拟中, 根据水的密度构建了由 1100 个水分子组成的 3 nm 的水层, 其厚度保证自组装单层相互独立. 接着在体系 I 的水层中随机加入 50 个 Na^+ 以确保电中性体系, 此时由于 Na^+ 的加入而引起与水分子之间的结构重叠, 需要删除一些水分子; 相似的过程在体系 II 中重复进行. 为了减小由于在 z 方向上周期重复性对体系的影响, 我们把 z 轴扩大到 17 nm .

模拟中选择 PCFF 力场采用 NVT 系综进行动力学模拟计算. 模拟温度控制在 298 K , 通过 Hoover-Nose 方法保持温度恒定, 弛豫时间选择 0.2 ps ^[19]. 采用 Ewald 加和方法处理长程静电相互作用, van der Waals 相互作用的截断半径选择 1.5 nm . 执行 500 ps 的平衡动力学以后, 至少 1.5 ns 的模拟时间过程收集动力学信息. 在这个阶段, 每 0.2 ps 的时间间隔储存体系坐标以备后续分析. 模拟选择 1 fs 的步幅, 采用 Cerius² 4.6 模拟软件.

2 结果与讨论

2.1 界面形态

图 1 表示体系 I 单层膜形态随模拟步数的变化. 显然, 图形的特征与表面活性剂分子在气液界面的自组装形态实验是一致的^[16]: 极性头(OSO_3^-) 位于界面, 疏水链多数远离水层, 反离子(Na^+) 和极性头发生强烈的静电相互作用, 而且分布较宽. 在模拟过程中, 一小部分水分子能够进入靠近极性头附近疏水烷烃链所组成的单层膜中, 而且远离极性头的疏水尾部也存在少许水分子.

由图 1 可以发现, 随着模拟步数的增加, 表面活性剂单层初始的垂直界面发生了倾斜(图 1b), 显然模拟之初碳氢链之间的疏水相互作用和空间效应占据主导地位, 此时反离子 Na^+ 由于静电相互作用的影响而朝着界面极性头方向扩展. 随着模拟步数的增加, 烷烃单层中的有序现象被打破, 烷烃单层的结构变化不再很明显, 而反离子 Na^+ 的运动则加速. 此时静电相互作用和氢键作用变成了主要的推动作用. 这样相对于初始的有序结构, 较为无序的单层膜开始形成. 而模拟最后, 反离子也主要集中在极性头附近(图 1c).

表 1 SDS 单层中的详细模拟信息

Table 1 Details of the simulations SDS monolayers

System	Molecule area/ nm^2	Box dimension	Counterion	Number of water molecules
I	0.45	$3.35 \text{ nm} \times 3.35 \text{ nm} \times 17.00 \text{ nm}$	50	1061
II	0.68	$3.31 \text{ nm} \times 3.31 \text{ nm} \times 17.00 \text{ nm}$	32	1072

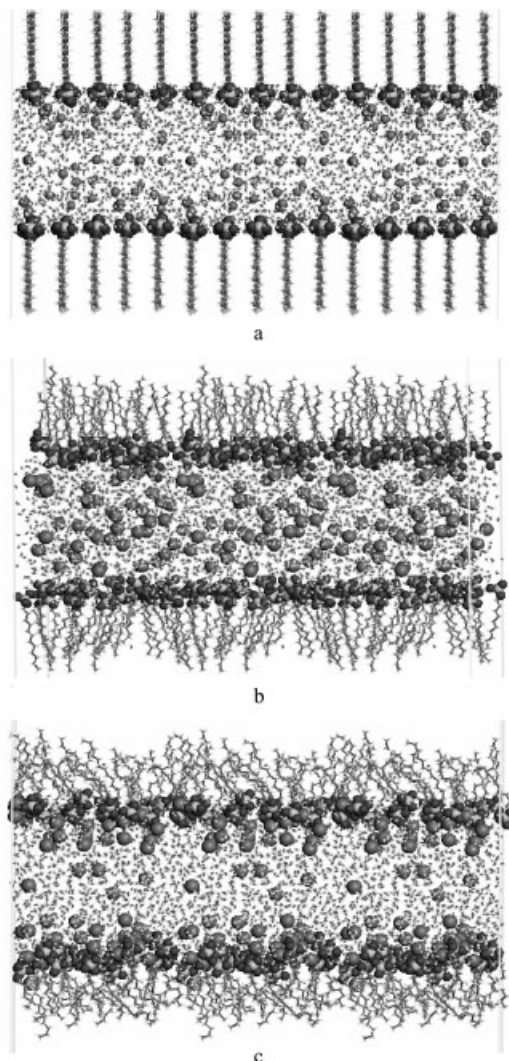


图1 体系 I 随模拟时间变化的模拟图形

(a) 0 ps; (b) 10 ps; (c) 1.2 ns. 为清楚起见, 图中 Na 离子采用 van der Waals 球, 水分子采用线状, 其它原子采用棒状形式显示. 本图形是在 x 方向上格子的三次重复结果

Figure 1 Snapshots of the configuration of the system I

(a) The original, 0 ps; (b) 10 ps; (c) 1.2 ns. For visual clarity, the sodium ions are drawn as van der Waals spheres, and water molecules are line style, and the other atoms are drawn by stick style. Three cells are repeated in the x -coordinate in order to show the interface clearly

对于体系 II, 由于界面浓度较小, 尽管表面活性剂分子也在溶液表面聚集, 但是疏水链却更趋于以无序形式聚集, 同样反离子仍然聚集在极性头附近. 造成两个体系结构差别的原因是当浓度低于饱和浓度时(例如临界胶束浓度), 尽管强烈的静电相互作用能够促使极性头插入水层, 但是尾部之间的疏水作用也会引起尾部无序单层的形成. 可以得出结论: van der Waals 作用促使烷烃链在水层表面聚集, 而静电相互作用会引起极性头和反离子之间相互靠近.

2.2 单层膜结构

动力学模拟通过在界面附近的水分子、极性头和反

离子可以获得单层的平均界面参数. 在以下的讨论中, 我们选择体系 I 通过径向分布函数[RDF, $g(r)$]来研究界面结构以及单链构象, 估计单层膜的厚度. 从模拟的图形(图 2)可知, 极性头中的硫原子与水分子中的氧原子 [$g_{SO}(r)$]、以及溶液中的钠离子 [$g_{SNa}(r)$]之间的径向分布函数有相同的峰位置, 表明在极性头周围的第一水层中也存在反离子 Na^+ . 极性头中的氧原子与水分子中氧原子之间的径向分布函数 [$g_{OO}(r)$]显示, 第一个峰(0.35 nm)和第二个峰(0.58 nm)之间相差 0.23 nm, 正好等于一个氢键之间的距离. 说明在极性头附近, 第一水层之外通过水分子之间的氢键作用形成第二水层.

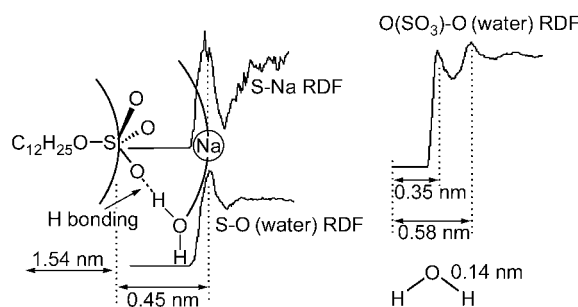


图2 界面示意图

Figure 2 The interface scheme

在分子动力学中可以通过径向分布函数定义表面活性剂分子在界面处的水层厚度. 如果把 SDS 分子与 xy 平面的夹角作为烷烃链在界面处的倾斜角度, 可以计算烷烃链的倾斜角度大约在 $30^\circ \sim 40^\circ$ 之间, 这样我们定义单层膜的厚度为(相关数值参见图 2):

$$d = L \cos \theta + g_{SO}(r) = 1.54 \cos(35 \pm 5)^\circ + 0.45 \\ = (1.70 \pm 0.08) \text{ nm}$$

其中 L 表示完全顺式构象时烷烃链的长度. 事实上烷烃链在模拟过程中并不以完整的顺式构象存在, 所以计算的单层膜厚度应该比这个数值稍小. 如果不考虑 0.45 nm 的水层 [$g_{SO}(r)$], 单层膜厚度应为 $(1.25 \pm 0.07) \text{ nm}$, 非常接近 Domínguez 的模拟结果 $1.15 \text{ nm}^{[18]}$.

为了更清晰地说明组成单层膜表面活性剂分子的结构形态, 我们随机选取一个单分子作为研究对象, 观察表面活性剂分子极性头附近的水分子和反离子形态. 图 3 表明在极性头附近 0.5 nm 范围内的水分子排列. 其中包括与极性头 (OSO_3^-) 中氧原子形成氢键的两个水分子. 很显然, 除了水分子彼此之间的氢键作用, 极性头与水分子、反离子之间同样存在氢键和静电相互作用.

2.3 不同界面浓度下的疏水烷烃链

气液界面的疏水烷烃链影响着单层膜的性质, 采用极性头中的硫原子和烷烃链上碳原子之间的距离分布

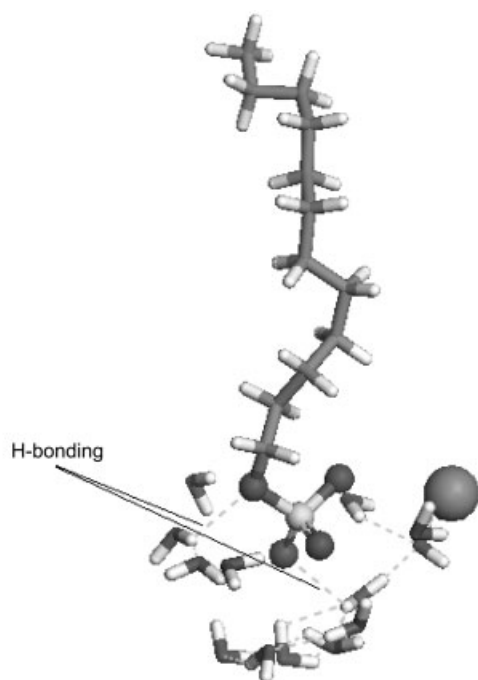


图3 表面活性剂分子头部附近的结构

其中仅选取在极性头 0.5 nm 范围内的水分子和 Na^+ 离子. 虚线表示水分子和极性头中氧原子之间形成的氢键

Figure 3 The structures around the headgroup of surfactant molecule

Water molecules and the sodium ions are included within 0.5 nm of sulphur atom in the headgroup. The dashed lines represent the H-bonding among water molecules

可以表示疏水烷烃链在界面处的分布和有序排列. 对体系 I, 很明显烷烃链的构象与其相对界面的距离有关(图 4). 靠近界面的分子链排列得更紧密, 也有较宽分布, 而且随着与极性头之间的距离加大, $\text{S}-\text{CH}_2$ (或 CH_3) 的矢量分布也相对体系 II 有序. 针对体系 II, 从第六碳到

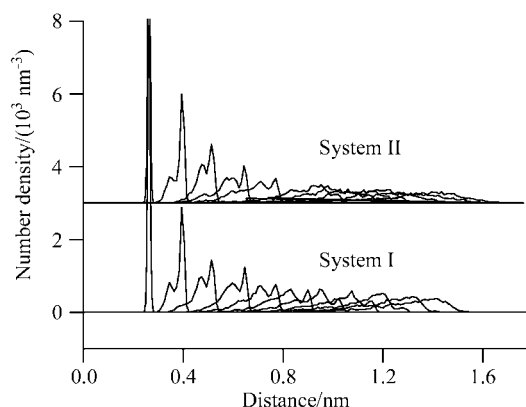


图4 烷烃链中甲基(或亚甲基)与极性头中 S 原子之间的数密度分布

Figure 4 Number density profiles of the hydrocarbon chain individual methyl(ene) groups normal to the interface with respect to the headgroup-sulphur position

第十二碳之间的分布, 并没有出现体系 I 中明显的峰, 表示表面活性剂烷烃单链在界面处更加无序. 另一个方面也表明, 在饱和浓度下, 烷烃单层之间的空间效应是烷烃链在界面有序性的主要推动作用, 而浓度较小的情况下, 由于空间较大, 烷烃链更倾向于无序发展.

另外一个表示气液界面烷烃单层有序的参数为取向函数. 在分子动力学模拟中通常根据二级 Legendre 多项式定义矢量方向, 表示聚合物链中与某个特定方向夹角的矢量方向变化. 取向函数定义为^[20]:

$$S_m(r) = 0.5 [3\cos^2\theta_{ij}(r) - 1] \quad (1)$$

其中 θ_{ij} 表示两个矢量 i 和 j 之间的夹角, r 代表两个矢量重心之间的距离. 在 SDS 分子中, 我们选取极性头中的硫原子和烷烃链中的碳原子组成一个矢量. 这个函数的物理意义可以表示表面活性剂烷烃单层之间的有序排列. 当 $S_m=1$ 代表烷烃链之间相互平行^[20], 其数值越接近于零时表示一种无序的状态. 不同体系的取向相关函数见图 5, 所有数值为最后 200 ps 内的时间平均. 从中可以发现对于体系 I, 随着烷烃链中碳原子数目的增加有序性逐渐增加, 而在第五个碳原子以后, 数值基本保持不变; 而对于体系 II, 方向相关函数基本在 0.5 左右, 表示有序程度明显低于体系 I. 这与针对图 4 的讨论相一致.

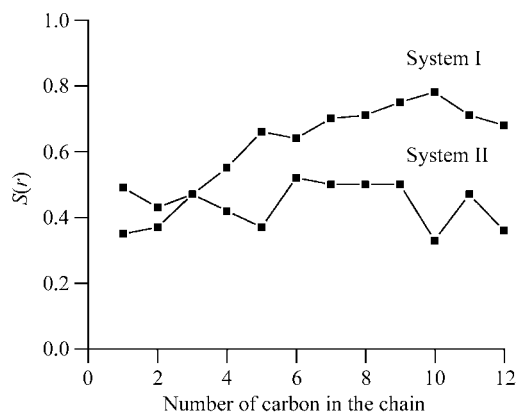


图5 不同体系中的 $\text{S}-\text{CH}_3$ 矢量与取向函数的关系

Figure 5 Orientation correlation $S_m(r)$ for the $\text{S}-\text{CH}_3$ unit vector in different molecules

2.4 不同界面浓度下水分子的动力学信息

对单层膜中水分子的动力学性质研究有助于我们完整理解吸附表面活性剂单层的微观结构和性质. 对于液体, 均方根位移(mean square displacement, MSD)会随着模拟步数的增加逐渐增大, 对水分子的模拟 MSD 也表现了这种趋势(图 6). 分子的扩散系数通过均方根位移与模拟时间的关系得到.

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \left[r_i(t) - r_i(0) \right]^2 \quad (2)$$

其中 N 表示体系中扩散分子的数目. 上述的微分项就是均方根位移与时间作图的斜率.

事实上界面附近的水分子对表面活性剂的聚集行为有着非常大的影响. 为了表示水分子在界面处运动方式的差异, 我们定义了两种不同界面区域的水分子: 区域 1 表示进入烷烃链疏水区域中的水分子, 区域 2 表示在极性头附近 0.8 nm 以内的水分子. 为了更好地与纯水溶液做对比, 相同模拟过程水分子的 MSD 也一并列于图 6.

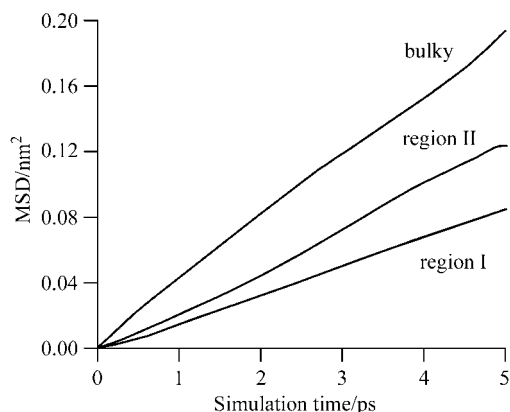


图 6 界面附近不同区域内水分子的均方根位移(MSD)

区域 1 表示在疏水链层中的水分子, 区域 2 表示在极性头 0.8 nm 以内水层中的水分子. 为了对比, 纯水溶液中水分子的 MSD 也一并列于图中

Figure 6 Mean square displacement (MSD) of the water molecules in different regions around the interface

Region I comprises water molecules that are within hydrocarbon chains from the headgroups; those that are within 0.8 nm of the water slab from the headgroups are in region II. The MSD of water molecules in pure bulky water is also shown for comparison

按照上述公式, 不同区域中水的扩散系数可以通过图中曲线的线形拟和得到, 相关数据列于表 2. 需要说明的是我们对纯水溶液中扩散系数的计算稍大于其它的模拟结果^[16], 可能是采用不同力场造成的. 但是我们在这里更关心的是不同区域内水分子扩散系数的对比. 数据表明: 区域 2 中的水分子比区域 1 和纯水体系中的水分子迁移能力要差. 这是由于极性头附近水分子的静电相互作用以及与极性头 (OSO_3^-) 中氧原子之间形成的氢键, 都限制了水分子在溶液中的迁移. 而进入烷烃单层的水分子(区域 1)受烷烃链之间疏水作用和空间排斥的影响, 水分子运动加剧, 扩散系数有所增加. 但是在界面区域范围内这两种水分子的扩散系数都小于本体溶液中水分子的扩散. 根据模拟结果我们在此定义了三种类型的水: 在疏水链间的捕获水(trapped water); 在界面附近由于极性头和水分子之间静电和氢键相互作用

的影响形成的结合水(bound water)和远离界面的本体水(bulky water). 相关示意图见图 7.

表 2 通过均方根位移计算得到的不同区域内水分子的扩散系数

Table 2 Diffusion coefficients of the water molecules in different regions obtained from their mean square displacements

Region	$D/(10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	
	System I	System II
Region 1 (in hydrocarbon tails)	4.32	4.36
Region 2 (within 0.8 nm in water slab)	2.89	2.97
Bulky water	6.17	6.17

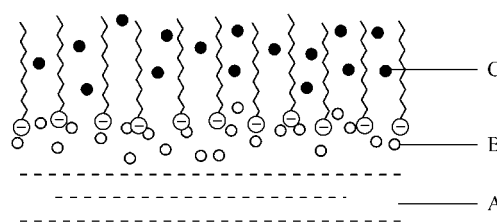


图 7 SDS 单层附近水分子的结构示意图

A—本体水; B—结合水; C—捕获水

Figure 7 The sketch structure of SDS monolayer in the air/water interface including three types of water molecules

A—bulky water; B—bound water; C—trapped water

对比表 2 中的数据, 可以发现体系 II 中不同区域的水分子的扩散系数与体系 I 非常接近, 严格区分相同区域不同体系 I 和 II 中水分子的扩散情况还有一定的难度. 在我们的模拟中, 我们更感兴趣的是同一体系中的不同区域内水分子的相对扩散情况, 也需指出的是我们的计算结果是一个相对数值. 尽管水分子扩散系数的数量级与文献一致^[16], 但是在这里我们仍然将其作为一种参考仅仅在同一体系中进行对比. 相应的, 有关不同三个区域水分子的扩散系数的阐述也适合体系 II.

3 结论

采用分子动力学方法研究了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)在气液界面上的结构和动力学性质. 选择不同单分子占有面积的模拟体系, 通过径向分布函数表征了单层膜的结构信息, 估算的单层膜厚度接近他人的模拟结果. 根据取向函数可以推测在分子占有面积较小达到饱和吸附的情况下, 界面上的 SDS 分子具有更好的有序性. 由气液界面附近水分子扩散系数的模拟计算发现, 由于氢键和静电作用的影响, 界面附近的水分子与本体溶液中的水分子相比有较弱的扩散能力.

References

- 1 Yoneyama, M.; Fujii, A.; Maeda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8188.
- 2 Liu, X.-H.; White, J.; Wang, X. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*(18), 1699 (in Chinese).
(刘孝恒, White, J., 汪信, 化学学报, **2005**, *63*(18), 1699.)
- 3 Yu, J.-C.; Hu, S.-W.; Xu, W.-J. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*(13), 1429 (in Chinese).
(俞建长, 胡胜伟, 徐卫军, 化学学报, **2005**, *63*(13), 1429.)
- 4 Koyano, H.; Bissel, P.; Yoshihara, K.; Ariga, K.; Kunitake, T. *Langmuir* **1997**, *13*, 5426.
- 5 Kawai, T.; Kamio, H.; Kondo, T.; Kon-No, K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4497.
- 6 Islam, M. N.; Ren, Y.; Kato, T. *Langmuir* **2002**, *18*, 9422.
- 7 Kjaer, K. *Phys. B* **1994**, *198*, 100.
- 8 Bain, C. D.; Davies, P. B.; Ward, R. N. *Langmuir* **1994**, *10*, 2060.
- 9 Kawai, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 243.
- 10 Hönig, D.; Möbius, D. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4590.
- 11 Dhathathreyan, A.; Collins, S. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 928.
- 12 Bandyopadhyay, S.; Chanda, J. *Langmuir* **2003**, *19*, 10443.
- 13 Domínguez, H.; Berkowitz, M. L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5302.
- 14 Gallet, X.; Deleu, M.; Razafindralambo, H.; Jacques, P.; Thonart, P.; Paquot, M.; Brasseur, R. *Langmuir* **1999**, *15*, 2409.
- 15 Tarek, M.; Tobias, D. J.; Klein, M. L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1393.
- 16 Chanda, J.; Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 471.
- 17 Tajima, K.; Muramatsu, M.; Sasaki, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1991.
- 18 Domínguez, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5915.
- 19 Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695.
- 20 Baaden, M.; Burgard, M.; Wipff, G. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11131.

(A0511023 ZHAO, C. H.; ZHENG, G. C.)