

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

烷基芳基磺酸盐的分子动力学模拟与自由能微扰计算

丁伟^{1,*} 刘国宇¹ 于涛¹ 曲广森¹ 程杰成² 吴军政²¹大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318; ²大庆油田有限责任公司科技发展部, 黑龙江 大庆 163453)

摘要: 为研究不同结构的表面活性剂分子在溶液中胶束化能力的差异, 采用分子动力学方法模拟三种烷基芳基磺酸盐在真空和水溶液环境下的结构与相互作用. 利用自由能微扰(FEP)方法计算了水合自由能, 发现与用传统热力学表面张力法测定自制的烷基芳基磺酸盐结果一致. 研究表明: 烷基芳基磺酸盐在水溶液中的胶束化过程是自发进行的, 随着分子结构中芳环向长烷基链中间位置移动, 胶束化能力和胶束稳定性均下降; 疏水基周围水分子的“冰山结构”会影响胶束的稳定性, 而水分子中氢键的生存周期是反映冰山结构变化的重要指标; 同时, 亲水基与水分子间形成氢键的数目会增强或减弱分子脱离胶束体的趋势, 从而影响胶束结构的稳定性.

关键词: 分子动力学模拟; 烷基芳基磺酸盐; 胶束化; 水合自由能

中图分类号: O641

Molecular Dynamics Simulations and Free Energy Perturbation Calculations of Alkyl Aryl Sulfonate

DING Wei^{1,*} LIU Guo-Yu¹ YU Tao¹ QU Guang-Miao¹ CHENG Jie-Cheng² WU Jun-Zheng²¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, Heilongjiang Province, P. R. China;²Development Department of Science and Technology, Daqing Oil field Corp. Ltd., Daqing 163453,

Heilongjiang Province, P. R. China)

Abstract: To investigate the influence of surfactant molecular structure on micellization in solution, we used molecular dynamics to simulate the molecular structure and interaction of three alkyl aryl sulfonates in vacuum and in solution. The solvation free energy was calculated from the free energy perturbation (FEP) method and the obtained result was consistent with that obtained using the surface tension method. Research has shown that the micellization of alkyl aryl sulfonates in an aqueous solution is a spontaneous process as the aromatic ring shifts from the edge to the center of long carbonic chains, which results in a decrease in the ability of micelles to form and a decrease in their stability. Changes in the “iceberg structure” around the hydrophobic groups and the water molecules may affect the stability of the micelles and we studied the “iceberg structure” by considering the lifetime of the hydrogen bonds. Additionally, we find that the number of hydrogen bonds between the hydrophilic groups of the alkyl aryl sulfonates and the water molecules can affect the decomposition and stability of the micelles.

Key Words: Molecular dynamics simulation; Alkyl aryl sulfonates; Micelle; Solvation free energy

烷基芳基磺酸盐在三次采油中以其性价比高和来源广的特点而得到广泛应用, 在驱油用表面活性剂中占有重要地位^[1]. 近年来, 国内俞稼镛^[2]、赵宇等^[3]分别精细合成了结构明确、纯度较高的烷基芳

基磺酸盐, 并对其表面和界面性质方面的研究做了大量工作, 而对其在水溶液中胶束化能力及影响因素方面的研究较少.

众所周知, 表面活性剂在一定条件下可以自聚

Received: September 28, 2009; Revised: December 30, 2009; Published on Web: January 19, 2010.

*Corresponding author. Email: dingwei40@126.com; Tel: +86-459-6504071.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2005CB221300) and Postgraduate Innovative Science Research Program of Heilongjiang Province, China (YJSCX2008-044HLJ).

国家重点基础研究发展规划项目(973)(2005CB221300)和黑龙江省研究生创新科研项目(YJSCX2008-044HLJ)资助

形成球状、棒状、层状等排列有序的胶束, 统称为分子有序组合体^[4]. 胶束的结构、形态、大小各异, 有各自独特的性质和功能, 在石油开采、涂料、油漆工业、萃取过程、微乳液以及胶束催化和增溶等领域应用非常广泛^[1]. 表面活性剂胶束化能力不同的内因在于其自身的化学结构与浓度, 而外界条件如温度、溶剂类型、添加剂等因素也对其有很大影响, 因此, 近年来, 分子动力学(MD)由于可以在当前实验条件无法达到的体系下(比如高温、高浓度)很好地预测这些体系的热力学性质和相关动力学信息, 而被人们广泛用来研究表面活性剂^[5-9]. 如 Dhathathreyan 等^[7]用 MD 模拟了十八氨基二羟基水杨酸在水溶液中的胶束化过程, 发现其有序聚集体为层状结构且分子取向分析曲线与实验值一致. 自由能微扰(FEP)法是基于分子动力学和微扰理论建立起来的一种自由能计算方法, 丁厚强等^[8]曾经通过 FEP 方法研究了 α -环糊精对氨基酸的手性识别, 表明计算结果可得到与实验结果相同的结论, 即 α -环糊精对 L 型氨基酸具有较高的选择性, 且识别能力的顺序与实验结果也基本一致. 然而, 上述工作大多集中于生物大分子或高分子体系, 关于烷基芳基磺酸盐类表面活性剂的 FEP 研究国内还未见报道.

本文采用 MD 模拟与自由能微扰方法研究了三种烷基芳基磺酸盐从真空到水相的水合自由能变, 并从相互作用能、氢键和疏水作用等方面分析了影响溶液中胶束化过程的因素. 这对深入研究烷基芳基磺酸盐类表面活性剂结构与性能的关系及其作用原理具有重要的意义, 同时也对后人相关领域的研究具有一定的借鉴作用.

1 理论和方法

1.1 分子模型与 MD 模拟条件

三种烷基芳基磺酸盐单体为: 3 Φ C14S、5 Φ C14S 和 7 Φ C14S, 其中 Φ 表示间二甲苯, 14 表示长烷基链碳原子数为 14, 3、5、7 分别表示芳环在长烷基链的 3 号、5 号和 7 号碳原子上, S 表示磺酸盐. 它们的初始结构由 Dundee PRODRG^[9]在线数据库构建, 3 Φ C14S 结构如图 1 所示. 模拟时, 为考察分子间相互作用, 每个体系选择 8 个单体置于一个立方体水盒中, 并应用周期性边界条件(4 nm \times 4 nm \times 4 nm)溶剂化整个体系, 水分子采用 SPC(simple point charge)模型^[10]. 溶剂化后确定磺酸盐密度为 358.7116 g \cdot L⁻¹, 浓度为 0.8879 mol \cdot L⁻¹. 针对真空和溶液中的烷基芳

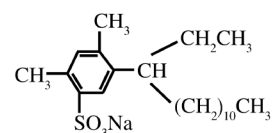


图 1 3 Φ C14S 的结构
Fig.1 Structure of 3 Φ C14S

基磺酸盐单体进行 6 次动力学模拟. MD 模拟计算在 ubuntu 操作系统环境下, 利用 Groningen 大学研制的免费分子动力学软件 Gromacs 4.0^[11]实现, 力场则采用修正过的 gromos96^[12]力场. 首先采用最速下降和共轭梯度法对体系在真空中的构型进行优化, 进行 5 ns 的平衡模拟后, 提取真空中各构型的平衡态置于包含 500 个水分子的溶液中, 再进行 3 ns 的分子动力学模拟. 真空和溶液中的积分步长分别为 0.5 和 2 fs, 选择系综分别为正则系综(NVT)和等温等压系综(NPT). NPT 系综模拟温度和压强分别为 298.15 K 和 1.01325 \times 10⁵ Pa. 真空和溶液中的范德华截断半径分别为 4 和 12 nm, 长程静电相互作用采用 Particle Mesh Ewald^[13]方法计算.

1.2 FEP 方法

经典的自由能计算方法主要可以分为两类: 自由能微扰(FEP)和热力学积分(TI)方法. 这两类方法在原理上规定比较严格, 计算结果也较为精确, 故为人们所广泛使用. 本文采用 Gromacs 4.0 程序包中配置的 FEP^[14]计算功能, 参考 DillGroup Wiki 程序^[15]实现所有的 FEP 计算. FEP 是在分子动力学和微扰理论的基础上发展起来的自由能计算方法, 其基本思想和微扰原理可参考文献[16].

根据统计力学, 对于非扩散分子体系, 自由能可直接由几率分布函数计算. 对于生物大分子或溶液中的分子, 由于其柔性较大, 直接计算体系的自由能较为困难, 常用自由能微扰方法计算两状态的自由能差来代替绝对自由能计算. 与文献[16]相似, 本文 FEP 算法如下:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda \quad (1)$$

其中哈密顿量 H 是状态耦合参数 λ 的函数, ΔG 为状态 1 和状态 2 的自由能差, $\langle \rangle$ 表示对哈密顿函数 H' 求平均及拟合运算, H 也可表示为:

$$H(\lambda) = \lambda H_1 + (1 - \lambda) H_2 \quad (2)$$

Gromacs 程序包通过 mdp 文件的 Free_energy 项控制 FEP 计算, λ 值则由 lamda_init 定义, 大小在 0($H=H_2(\lambda)$)和 1($H=H_1(\lambda)$)之间变化(后文 2.1 节中还

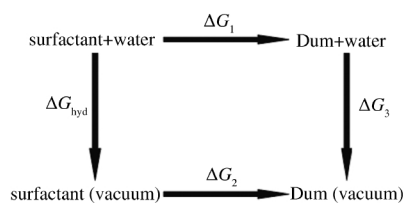


图2 热力学循环图

Fig.2 Plots of thermodynamic cycle

ΔG_{hyd} : hydration free energy; ΔG_1 : change of free energy (in water);
 ΔG_2 : change of free energy (in vacuum); ΔG_3 : free energy of dummy atoms (Dum)

有详述),这就将自由能计算分成许多步,每一步都可由输出文件得到与 λ 相应的 H' ,对 H' 进行平均和拟合运算并将拟合方程代入(1)式中即得到两状态间的自由能差。

图2为本文模拟体系的热力学循环图,由于在gromos96量子化真空中虚原子无非键作用,且键作用保持不变,因此 ΔG_3 为0,同时,本文所描述的自由能微扰(FEP)也可用于计算不同主配体分子间的结合自由能,结果为 ΔG_{hyd} 之差^[15]。

2 结果与讨论

2.1 三种烷基芳基磺酸盐结构的FEP

模拟体系平衡后,由输出文件提取 H' ,根据图2所示的热力学循环在每一取向上分别选取状态耦合参数 λ 用上述FEP方法计算自由能变, λ 从0-1按0.1等比例取点; λ 点的选取自由度很大,但都遵循基本的耦合模型,如图3所示,将溶剂(水)视为连续介质,则在周期性边界条件下,于连续性介质中腾出空穴(cavity)容纳溶质的过程即为溶液耦合模型,真空中则将介质全部视为空穴, λ 描述的就是真空、溶液或从真空到溶液的状态变化,取值一般以10-12个点为宜。本文选取10个 λ 点,三种结构共进行60次数据采集,耗时100-120h不等。

图4给出了真空和溶液中的 $(dH/d\lambda)-\lambda$ 变化,对图中曲线分别通过Matlab软件进行拟合,得到溶液中3 Φ C14S分子的拟合方程为:

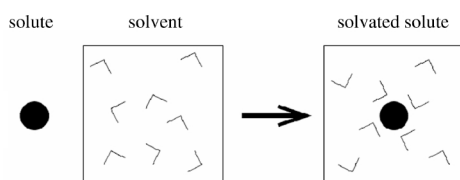
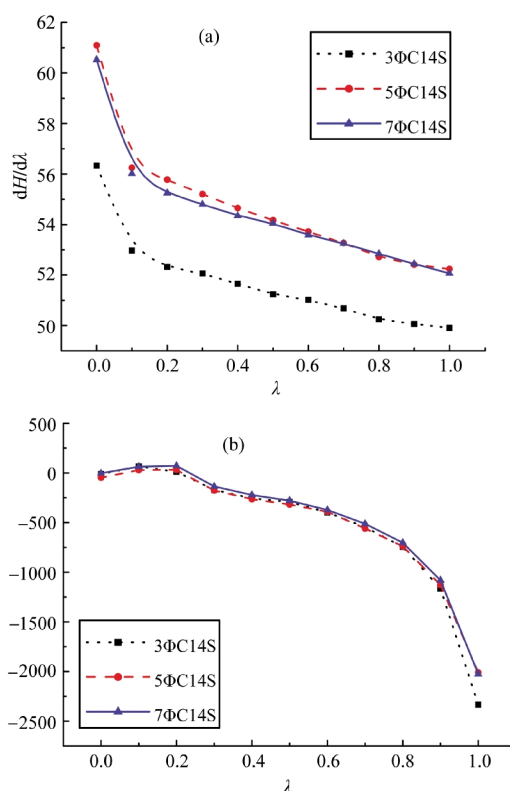


图3 耦合参数方法模型

Fig.3 The coupling parameter approach model

图4 298.15 K时3 Φ C14S、5 Φ C14S和7 Φ C14S的 $(dH/d\lambda)-\lambda$ 关系图Fig.4 $(dH/d\lambda)-\lambda$ plots of 3 Φ C14S, 5 Φ C14S, and 7 Φ C14S at 298.15 K

$dH/d\lambda$: change of Hamiltonian function, λ : coupling parameter of state;
 (a) in vacuum, (b) in solution

$$dH/d\lambda = -407.275\lambda^2 + 183.4125\lambda - 15.535 \quad (3)$$

将式(3)代入式(1)中进行积分运算,结果列于表1。其他几个体系的计算方法类似,表1中三种不同结构的烷基芳基磺酸盐水合自由能变 ΔG_{hyd} 及溶液中总的自由能变 ΔG_1 均为负值,且顺序为3 Φ C14S < 5 Φ C14S < 7 Φ C14S,说明烷基芳基磺酸盐在低密度(358.7116 g·L⁻¹)的纯水溶液中胶束化过程是自发进行的,三种结构中3 Φ C14S最易形成胶束。

为了验证FEP结果,我们采用传统热力学表面张方法测定了文献[17-18]合成的三种烷基芳基磺酸盐的热力学性质,并与其进行比较。实验以蒸馏水为溶剂配制磺酸盐密度为 $4.04 \times 10^{-5.25} - 4.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

表1 298.15 K时不同结构的烷基芳基磺酸盐溶剂化过程的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of the solvation alkylaryl sulfonate at 298.15 K

| Alkylaryl sulfonate | $\Delta G_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta G_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta G_{\text{hyd}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|---------------------|--|--|---|
| 3 Φ C14S | 6.421±0.002 | -59.587±0.005 | -66.008±0.007 |
| 5 Φ C14S | 6.810±0.002 | -57.710±0.005 | -64.520±0.007 |
| 7 Φ C14S | 6.791±0.002 | -53.286±0.005 | -60.077±0.008 |

一系列溶液. 图 5 为用滴体积法表面张力仪测定的表面张力-浓度对数(γ -lgc)曲线, 由曲线的转折点可求得 298.15 K 下, 三种不同结构的烷基芳基磺酸盐在纯水溶液中的临界胶束浓度(cmc), 利用公式(4)^[9]

$$\Delta G_m^0 = 2RT \ln \text{cmc} \quad (4)$$

即可得到吉布斯自由能变(ΔG_m^0). 表 2 中表面张力法的计算结果表明, 随着芳环向烷基链中间位置移动, 临界胶束浓度和吉布斯自由能变增大, 胶束稳定性变差, FEP 结果与之一致.

综合 FEP 与表面张力法计算结果可见, 烷基芳基磺酸盐在纯水溶液中的胶束化过程是自发进行的, 且这三种结构中 3 Φ C14S 最易形成胶束. 这是因为随着芳环向烷基链中间位置移动, 表面活性剂分子亲油基支化度增加, 形成胶束变得困难.

2.2 分子间相互作用对胶束化过程的影响

烷基芳基磺酸盐作为一种阴离子表面活性剂, 具有活性是因为可以在纯水溶液中胶束化形成有序聚集体, 而胶束化过程依赖于体系中各种相互作用: (1) 碳氢链-水相互作用; (2) 碳氢链-碳氢链相互作用; (3) 头基-头基相互作用; (4) 头基的溶剂化作用. 在 MD 中, (1)、(2)属于范德华相互作用范畴, (3)、(4)则属于静电相互作用(gromos96 力场中静电和范德华相互作用能分别由 Coulomb interaction 和 Lennard-Jones 势能描述^[10]). 因此, 探讨分子间相互作用能对烷基芳基磺酸盐胶束化过程的影响十分必要.

Gromacs 程序包的索引文件(index)^[12]可以进行

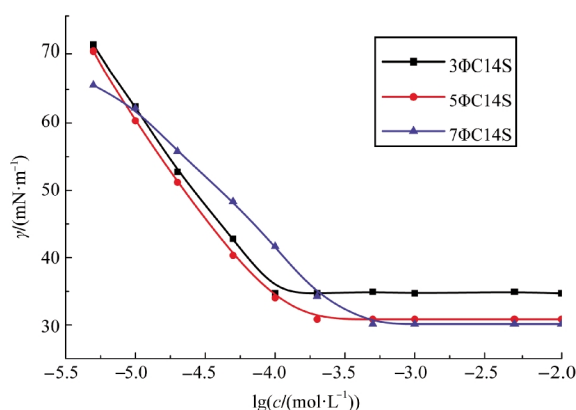


图 5 298.15 K 时不同结构的烷基芳基磺酸盐纯水溶液的 γ -lgc 曲线

Fig.5 γ -lgc plots of alkyl aryl sulfonates in aqueous solution at 298.15 K

γ : surface tension; c: concentration

小到原子大至上千分子团簇的组合与分割定义, 为使用者考察相互作用提供了极大的自由度, 也是其优于同类软件的亮点之一. 我们通过索引文件对三种结构体系中不同位置的 8 个烷基芳基磺酸盐分子单体分别进行 1-8 的编号定义, 并指定编号 1、2 的两分子为考察对象, 这就保证了三种体系中分子单体间距离和放置位置的对比性. 图 6(a-f)分别给出了模拟中溶质分子间的相互作用能, 从能量活跃程度(波动幅度)来看, 溶剂化过程中占主导地位的是范德华相互作用^[20], 这可能是高浓度环境下, 磺酸盐分子胶束化的主要驱动力是碳氢链间的疏水相互作用所致. 同时, 图 6 也表明与真空相比, 溶液中磺酸盐分子间的静电和范德华相互作用均有所增强(表 3 中溶液与真空中 ΔE_{elec} 和 ΔE_{vdw} 能差为正值). 静电相互作用的增强, 一方面是由于高浓度溶液中, 磺酸盐分子胶束化形成有序聚集体, 使得亲水基间距离缩短, 静电斥力增大; 另一方面, 磺酸基中负离子氧与周围水分子发生氢键作用而形成水化层, 水化层阻力造成彼此之间的排斥^[21]也使静电相互作用增大. 范德华相互作用的增大则主要是由于碳氢链间疏水作用的结果(后面 2.3 节还有介绍). 综上所述, 我们推测静电相互作用的增大会加强磺酸盐分子脱离胶束的趋势, 导致胶束体结构的不稳定. 相反, 范德华相互作用增大则会使构成胶束内核的碳氢链排列紧密, 从而增强胶束体结构的稳定性. 为此表 3 统计了图 6 中静电和范德华相互作用能平均值的增幅, 结果显示, 溶剂化过程中三种磺酸盐分子间静电相互作用能的平均值增幅 ΔE_{elec} 顺序为 3 Φ C14S<5 Φ C14S<7 Φ C14S, 范德华相互作用能则与之相反. 根据之前的推测, 7 Φ C14S 静电相互作用能增幅最大, 表明单体分子脱离胶束趋势最强, 胶束体结构最不稳定, 这与 FEP 及表面张力法自由能计算所得结论一致, 表明推测成立. 同时, 为深入研究 E_{elec} 中氢键作用形式及亲水基对胶束稳定性的影响, 我们提取了三种体系中代表性的结构进行分析(图

表 2 298.15 K 时不同结构的烷基芳基磺酸盐在纯水溶液中胶束化过程的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of the micellization of alkyl aryl sulfonates in aqueous solution at 298.15 K

| Alkyl aryl sulfonate | 10^3cmc (mol·L ⁻¹) | ΔG_m^0 /(kJ·mol ⁻¹) |
|----------------------|--|---|
| 3 Φ C14S | 0.9643 | -65.77 |
| 5 Φ C14S | 1.289 | -64.33 |
| 7 Φ C14S | 3.006 | -60.13 |

cmc: critical micelle concentration; ΔG_m^0 : micellization free energy

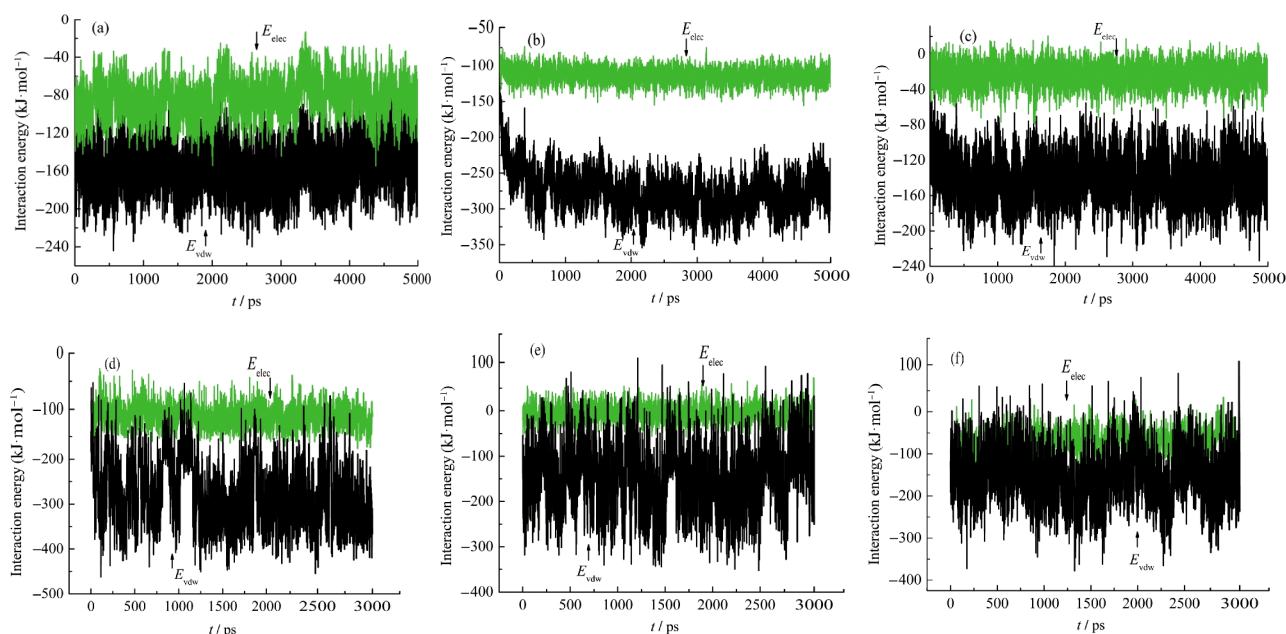


图 6 MD 过程中两个烷基芳基磺酸盐分子间相互作用能随时间的变化

Fig.6 Interaction energy plots of alkyl aryl sulfonates changing with time in vacuum and in aqueous solution (a–c) in vacuum, (d–f) in solution; (a, d) 3ΦC14S, (b, e) 5ΦC14S, (c, f) 7ΦC14S

表 3 MD 轨迹的统计分析

Table 3 Statistical analysis of MD trajectory

| Alkyl aryl sulfonate | $\Delta E_{elec}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta E_{vdw}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $N_{\text{alkyl-wat}}$ |
|----------------------|---|--|------------------------|
| 3ΦC14S | 2.351 ± 0.213 | 18.17 ± 0.321 | 2.340 ± 0.0001 |
| 5ΦC14S | 3.670 ± 0.205 | 15.92 ± 0.345 | 2.345 ± 0.0015 |
| 7ΦC14S | 6.635 ± 0.208 | 10.34 ± 0.331 | 2.380 ± 0.0013 |

ΔE_{elec} , ΔE_{vdw} : mean difference in water and in vacuum; $N_{\text{alkyl-wat}}$: average hydrogen bond number between hydrophilic group and water molecule

7), 并统计了每个磺酸盐分子与水分子间氢键数目的平均值(表 3 中 $N_{\text{alkyl-wat}}$); gromos96 力场中设有专项程序 `g_hbond`^[19] 计算氢键, 且氢键被认为是静电和范德华作用的自然结果. 氢键的差异主要体现在静电相互作用能的变化上, 氢键数目越多, 静电相互作用往往越强^[22]. 程序中氢键的判定标准采用图形准则^[23], 并参考文献^[24]将 SPC216 水模型 O—H···O 的

最大特征角度设为 30° , O···O 的最大特征长度设为 0.35 nm. 经过统计分析, 我们发现十四(烷基链长)系列烷基芳基磺酸盐亲水基的三个 O 原子都可与水分子形成氢键, 根据亲水基中 O 参与的数量, 我们对氢键的主要作用形式归纳如下: (1) 2:2 型, 即亲水基中两个 O 原子分别与两个水分子形成氢键; (2) 1:1 型, 即 O 原子与一个水分子形成氢键; (3) 1:2 型, 即 O 原子分别与两个水分子形成氢键. 这些作用形式表明烷基芳基磺酸盐分子亲水基可以与水形成明显氢键, 从而具有溶于水或脱离胶束体的趋势, 只是由于疏水基产生的疏水作用才维持了胶束体结构(疏水作用后面还有介绍), 这与文献[25]关于 SDBS 氢键配位的描述相符. 在三种磺酸盐结构中, 7ΦC14S 与水分子形成氢键数目最多, 表明其亲水

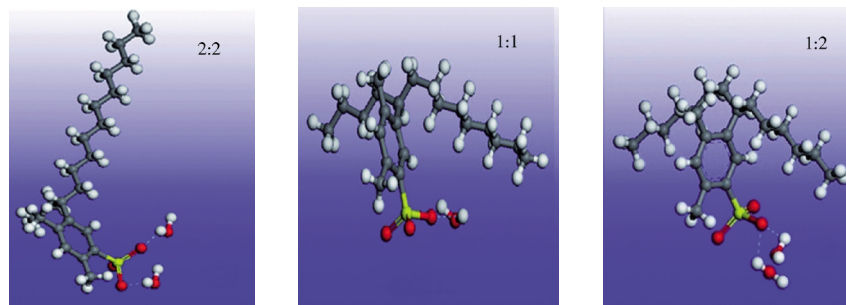


图 7 烷基芳基磺酸盐与水分子间氢键类型

Fig.7 Typical H-bonding between alkyl aryl sulfonate and water molecules

The ratio in the figure refers to the number ratio of hydrophilic group and water molecule for formation of H-bonding.

基水溶性最强, 单体分子脱离胶束的趋势最大, 胶束结构最不稳定(由于我们这里采用的 $O\cdots O$ 特征长度较小, 因此得到的平均每个分子参与的氢键数目相对较小).

上述分子间相互作用和氢键分析结果表明, 三种磺酸盐中 3 Φ C14S 胶束化结构稳定性最好, 这与自由能计算结果一致. 同时, $\Delta E_{vdw} > \Delta E_{elec}$ 也表明溶液中范德华相互作用更加活跃且占主导地位, 这在一定程度上说明了胶束化过程中疏水相互作用(范德华作用)是驱动力, 即熵驱动.

2.3 疏水效应——“冰山结构”对胶束化过程影响

传统热力学研究表明, 较大的正值熵变是室温下胶束化过程中导致自由能负值的主要原因^[21]. 但考虑到胶束化是表面活性剂分子由单体到有序聚合体的变化过程, 所以从构象熵变角度考虑熵变应得负值, 这与熵驱动论点中大的正熵变相矛盾. 对此 Frank 等^[20]指出活性剂分子溶于水后, 其疏水基的存在会隔断周围水分子原有的氢键结构; 而氢键的破坏会导致体系自由能上升, 故疏水基周围水分子将自动从新排布, 由原来的随机无序取向改为有利于形成氢键的取向, 形成“冰山结构”(iceberg structure)以降低体系的自由能. 但是, 冰山结构造成了水分子有序度增加, 导致体系熵减少, 自由能会继续上升, 不利于胶束的形成. 因此, Tanford^[27]又提出逆过程的存在, 即在高表面活性剂浓度下, 亲油基链间缘于疏水性和引力作用将相互缔合靠拢破坏“冰山结构”, 水分子从有序变回无序取向, 导致熵增加; 此过程焓变化不大, 所以体系的吉布斯自由能变化为负值 ($\Delta G < 0$); 胶束化过程同时伴随着“冰山结构”的“修建”与“破坏”, 当后者作用大于前者, 形成有序聚集

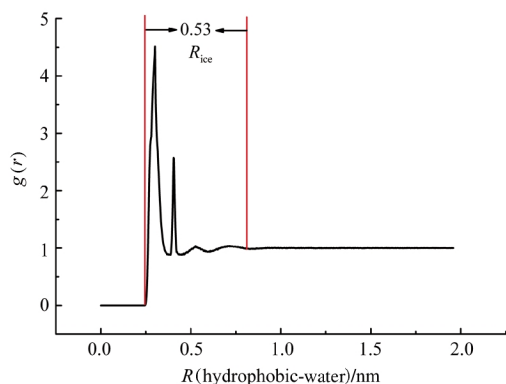


图 8 3 Φ C14S 疏水链与水分子间径向分布函数

Fig.8 Radical distribution function (RDF) of 3 Φ C14S between the hydrophobic group and water molecules

R_{ice} : iceberg region radius

体, 反之, 则呈单稳态分布, 二者作用统称为疏水效应, 也称之为“冰山结构理论”.

由于冰山结构理论可以解释构象与热力学统计熵变间的矛盾被人们所广泛接受. 然而, 有关“冰山结构”的理论也只是一种推测, 实验研究和报道较少. 氢键生存周期 τ ^[28] 由于可以反映氢键快速破裂和重建的进程, 是近些年动力学领域人们关注的热点^[29]. 本文采用 Gromacs 程序包提供的自相关函数 $C(\tau)$ ^[19] 研究疏水基间水分子氢键的生存周期, 以衡量三种磺酸盐分子疏水基缔合时破坏“冰山结构”的能力.

为有针对性的考察三种体系中“冰山结构”的变化, 本文提出用“冰径”来描述磺酸盐分子疏水基周围一定区域内水分子冰山结构的作用范围. 通过索引文件我们定义了两个 3 Φ C14S 分子的疏水尾链, 并给出尾链与水分子间的径向分布函数, 如图 8 所示. 可见, 在距疏水基 0.25–0.78 nm 区域内存在两个明显的主峰及多个小聚集峰, 这表明该区域内水分子受邻近磺酸盐分子(第一主峰)及次邻近分子(第二主峰)的疏水基影响最为强烈, 其余磺酸盐分子对其影响则较小(无峰或峰值接近 1). 因此, 我们推测 R_{ice} 即为冰山结构的“冰径”^[30](由于目的是为确定冰径, 而三种结构的大致 R_{ice} 皆为 0.53 nm, 为保持图像清晰, 不再给出其他两种结构的 $g(r)$ 图). 需要说明的是, 目前冰山理论还仅是一种推测, 故 0.53 nm “冰径”是否合理还有待实验观测手段的进一步检验.

根据冰径, 我们特别定义了磺酸盐单体两疏水基间直径为 0.53 nm 的球形“冰山”区域作为考察对象, 在该区域内疏水效应(冰山结构)影响最大. Gromacs 程序包中计算氢键存在周期 τ 公式如下:

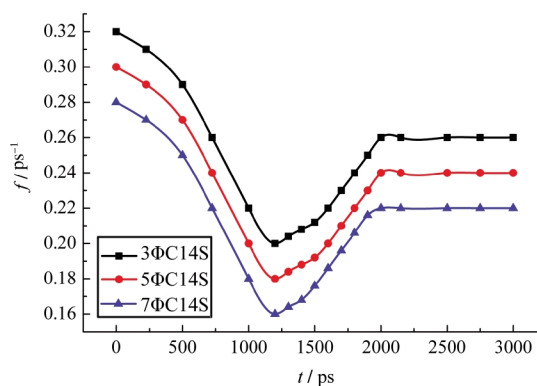


图 9 三种体系的“冰山区域”水分子弛豫率曲线

Fig.9 Plots of relaxation rate in three systems

f : relaxation rate

表 4 氢键生存周期及相关信息计算结果
Table 4 Summary of results of hydrogen bonding lifetimes

| Type | 3ΦC14S | | | 5ΦC14S | | | 7ΦC14S | | | Water | | |
|------------|--------------------------|-------|----------------------------|--------------------------|-------|----------------------------|--------------------------|-------|----------------------------|--------------------------|-------|----------------------------|
| | Rate (ps ⁻¹) | t'/ps | DG (kJ·mol ⁻¹) | Rate (ps ⁻¹) | t'/ps | DG (kJ·mol ⁻¹) | Rate (ps ⁻¹) | t'/ps | DG (kJ·mol ⁻¹) | Rate (ps ⁻¹) | t'/ps | DG (kJ·mol ⁻¹) |
| forward | 2.86 | 0.35 | 2.54 | 2.22 | 0.45 | 3.14 | 1.67 | 0.60 | 3.32 | 1.46 | 0.683 | 3.58 |
| backward | 12.50 | 0.08 | 0.39 | 6.66 | 0.15 | 0.65 | 3.85 | 0.26 | 1.12 | 3.29 | 0.30 | 1.58 |
| relaxation | 0.26 | 3.85 | 7.84 | 0.24 | 4.10 | 7.99 | 0.22 | 4.46 | 8.25 | 0.21 | 4.66 | 8.34 |

rate: response frequency; t': response time; DG: hydrogen-bonding energy

$$\tau_{\text{HB}} = \int_0^{\infty} C_{\text{HB}}(\tau) d\tau \quad (5)$$

$$C_{\text{HB}}(\tau) = \langle s_i(t)s_i(t+\tau) \rangle, s_i = \{0,1\} \quad (6)$$

s_i 为第 i 个氢键在 t 时刻的存在状态特征值, 如果 t 时刻氢键被破坏则为 1, 反之未破坏或被重建则为 0. 冰山区域的限制通过自编程序 grochange 实现. 与文献[27]不同, 本文 τ_{HB} 计算是在对所有氢键存在状态的自相关函数变化基础上求平均值的过程, 且积分变化时域为连续周期到极限周期, 虽然耗时较长 (大约 0.5–1 h), 但对氢键变化的考察更加全面, 信息度和普遍适用性更强.

为进一步考察氢键变化, 图 9 给出了冰山区域水分子弛豫率曲线^[31]. 可以明显看到在初始阶段表面活性剂尾基的影响下, “冰山结构”开始形成, 在分子间氢键作用下三种体系水分子弛豫时间增大, 弛豫率下降; 而随着溶液中胶束的形成, 亲油基链间缘于疏水性和引力作用开始相互缔合靠拢并破坏“冰山结构”, 加快了水分子的无序取向运动, 导致结构弛豫时间降低, 弛豫率增加直至达到平衡, 这与 Tanford^[27]所述相一致. 表 4 为程序分析的统计平均结果, 给出了计算过程中三种磺酸盐结构自定义区域内氢键断裂和重建的正向(forward)和逆向(backward)的反应常数及结构弛豫信息(relaxation). 由文献[24]可知, 氢键存在周期通常以正向反应时间为准, 故 τ_{HB} 为 3ΦC14S < 5ΦC14S < 7ΦC14S. 表中多种参数的变化也可得出如下规律: 水中 τ_{HB} 增大, 氢键被破坏频率减小, 结构弛豫需时延长, 氢键键能和氢键键强度增大, 冰山结构更加牢固, 最终导致疏水作用破坏“冰山结构”难度加大, 有序聚集体不易形成. 因此, 三种结构胶束体稳定性顺序为 3ΦC14S > 5ΦC14S > 7ΦC14S.

上述结果从“冰山结构”氢键变化的角度表明, 随着芳环向长烷基链中间位置移动, 表面活性剂分子胶束化过程变得困难, 且形成的胶束稳定性差, 即这三种结构中 3ΦC14S 最易形成胶束且形成的胶束最稳定. 同时, 表 4 也计算了纯水溶液(water)中氢键

的相关信息. 通过对比含活性剂溶液和纯水中正向及逆向的 rate 值我们发现, 表面活性剂的存在加快了水中氢键断裂和修建的进程, 而水中 0.683 ps 的氢键生存周期也与其它文献值 0.68^[32]非常接近.

3 结 论

利用分子动力学方法, 模拟了三种烷基芳基磺酸盐在真空和水溶液环境下的结构和相互作用, 并由模拟结果计算了溶剂化过程中的水合自由能. 通过专项程序分析了分子亲水头基与水分子间的氢键作用及疏水效应对胶束化过程的影响, 并根据径向分布函数确定的“冰山结构”作用范围考察了疏水基周围水分子中氢键存在周期. 研究表明, 溶液中烷基芳基磺酸盐分子胶束化过程是自发进行的, 其胶束化能力随芳环向烷基链中间位置移动而减弱; 溶剂化过程中分子间范德华相互作用增幅大占主导地位, 推动了胶束化进程; 随着亲水基与周围水分子形成氢键数目的增多, 分子水溶性增强, 胶束化能力减弱; 疏水基周围“冰山结构”中氢键存在周期越长, 疏水基破坏“冰山结构”难度越大, 胶束化过程越不易进行, 即分子胶束化能力越弱.

References

- Han, D.; Shen, P. P. The principle and application of surfactants in enhanced oil recovery. Beijing: Petroleum Industry Press, 2001: 24–27 [韩 东, 沈平平. 表面活性剂驱油原理及应用. 北京: 石油工业出版社, 2001: 24–27]
- Jiang, X. M.; Zhang, L.; An, J. Y.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2005**, **21**: 1426 [姜小明, 张 路, 安静仪, 赵 灏, 俞稼镛. 物理化学学报, **2005**, **21**: 1426]
- Zhao, Y. Synthesis and interfacial properties of pure alkyl benzene sulfonates [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006 [赵 宇. 系列烷基苯磺酸盐化合物的合成及界面性能的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2006]
- Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. Principles of surfactant action. Beijing: China Light Industry Press, 2003 [赵国玺, 朱玮瑶. 表面活性剂作用原理. 北京: 中国轻工业出版社, 2003]
- Shelley, J. C.; Shelley, M. Y. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*,

- 2000, 5: 101
- 6 Yuan, S. L.; Cai, Z. T.; Xu, G. Y. *Chin. J. Chem.*, **2003**, **21**: 112
- 7 Dhathathreyan, A.; Collins, S. J. *Langmuir*, **2002**, **18**: 928
- 8 Ding, H. Q.; Cai, W. S.; Shao, X. G. *Computers and Applied Chemistry*, **2006**, **7**: 584 [丁厚强, 蔡文生, 邵学广. 计算机与应用化学, **2006**, **7**: 584]
- 9 Schuettelkopf, A. W. *Acta Cryst.*, **2004**, **60**: 1355
- 10 Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F. *Intermolecular forces*. Reidel: Dordrecht, 1981: 331-342
- 11 Berk, H.; Carsten, K.; David, S.; Lindahl, E. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, **4**: 435
- 12 Van Gunsteren, W. F.; Billeter, S. R.; Eising, A. A.; Hünenberger, P. H.; Mark, A. E.; Scott, W. R. P. *The Gromos96 manual and user guide*. Switzerland: Hochschulverlag AG and ETH, 1996
- 13 Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 10089
- 14 Berk, H. *Free energy calculations*. 2nd ed. Espoo: Gromacs Workshop, 2007: 27-48
- 15 Online DillGroup Wiki. Solvation free energy[EB/OL]. [2004-1-19]. http://md.chem.rug.nl/education/Free-Energy_Course/2-hydration-fe.html.
- 16 Liu, X. T.; Liu, H. N.; Sun, M. *Journal of Zhanjiang Normal College*, **2003**, **24**: 51 [刘晓璐, 刘华鼎, 孙 命. 湛江师范学院学报, **2003**, **24**: 51]
- 17 Ding, W.; Wang, Y.; Yu, T. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **2007**, **24**: 1019 [丁 伟, 王 艳, 于 涛. 应用化学, **2007**, **24**: 1019]
- 18 Song, A. L. Synthesize of alkylaryl surfactants and study of structure-property relationship [D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, 2006 [宋爱莉. 烷基芳基磺酸盐的合成及结构与性能研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2006]
- 19 David, S. *Gromacs user manual*. version 4.0. Netherlands: University of Groningen, 2006
- 20 Sun, T. T.; Cai, W. S. *Sci. China Ser. B-Chem.*, **2008**, **38**: 301 [孙婷婷, 蔡文生. 中国科学 B 辑: 化学, **2008**, **38**: 301]
- 21 Zhao, J. X. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, **2002**, **32**: 39 [赵剑曦. 日用化学工业, **2002**, **32**: 39]
- 22 Xiao, J. X.; Zhao, Z. G. *Application principle of surfactant*. Beijing: Chemical Industry Press, 2003 [肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理. 北京: 化学工业出版社, 2003]
- 23 Guardia, E.; Marti, J.; Padro, J. A.; Saiz, L. *J. Mol. Liq.*, **2002**, **96**: 3
- 24 Van der Spoel, D.; Van Maaren, P. J.; Larsson, P. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 4393
- 25 Li, Z. Q.; Guo, X. L.; Wang, H. Y.; Li, Q. H.; Yuan, S. L.; Xu, G. Y.; Liu, C. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**: 6 [李振泉, 郭新利, 王红艳, 李青华, 苑世领, 徐桂英, 刘成卜. 物理化学学报, **2009**, **25**: 6]
- 26 Frank, H. S.; Evans, M. W. *J. Chem. Phys.*, **1945**, **13**: 507
- 27 Tanford, C. *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1978: 58-60
- 28 Chen, C.; Li, W. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**: 507 [陈 聪, 李维仲. 物理化学学报, **2009**, **25**: 507]
- 29 Lee, H. S.; Tuckerman, M. E. *J. Chem. Phys.*, **2007**, **126**: 164501
- 30 Southall, J. *J. Phys. Chem.*, **2002**, **106**: 521
- 31 Luzar, A. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**: 10663
- 32 Elola, M. D.; Ladanyi, B. M. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 184506