



钙离子对表面活性剂单层膜聚集结构的影响

程玉桥^{①②}, 延辉^②, 张继超^①, 苑世领^{②*}, 马宝东^①, 张本艳^①

① 中国石化胜利油田分公司地质科学研究院, 东营 257015

② 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100

*通讯作者, E-mail: shilingyuan@sdu.edu.cn

收稿日期: 2011-08-13; 接受日期: 2011-10-09; 网络版发表日期: 2012-06-28

doi: 10.1360/032011-524

摘要 采用分子动力学模拟研究了气液界面上钙离子对阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠单层膜聚集结构的影响. 结果表明, 单层膜结构与表面覆盖度及 Ca^{2+} 离子存在与否均有关. Ca^{2+} 离子能够压缩表面活性剂极性头使聚集结构排列更加紧密, 均力势体现了 Ca^{2+} 离子与极性头之间的结合能力强弱, 二者之间的相互作用与稳定的溶剂分离极小值有关, 而 Ca^{2+} 离子需要克服一个溶剂能障才能与之发生相互作用, 并引起极性头周围水分子结构的重排. 模拟表明, 分子动力学方法可以在分子水平上研究无机盐离子对表面活性剂单层膜水化结构的影响, 解释无机盐离子在界面膜中的动力学行为.

关键词

表面活性剂
钙离子
分子动力学模拟
单层膜
聚集结构

1 引言

众多实验方法可获取表面活性剂在界面上的微观结构以及动力学性质, 如界面张力^[1]、界面粘弹性^[2]、小角中子散射^[3]和 X 光衍射^[4]等. 早期的脉冲梯度场核磁共振实验可以测量界面上各个组分的扩散系数^[5], 激光光散射可以研究气液界面上表面活性剂的排列和水分子的结构^[6], 尽管这些现代化实验手段可以获得不同组分的密度剖面、单层膜厚度以及分子排列等表面活性剂在界面上的微观性质, 但是仍然缺乏在分子层次上对聚集结构的描述, 特别是表面活性剂聚集过程中的动力学行为.

最近计算机模拟方法包括分子动力学和 Monte Carlo 方法可以提供原子层次上的三维结构和动力学信息, 已经成为实验和理论相衔接的桥梁, 广泛用于表面活性剂体系^[7-9]. Wijmans 等^[10]采用 Monte Carlo 方法研究了非离子表面活性剂在亲水固体表面的自组装, 发现表面活性剂在低于临界胶束浓度以下即可在固体表面发生一定程度的聚集; Jang 等^[11]采用分

子动力学方法研究了带支链的烷基苯磺酸盐在界面上的分子结构, 发现其有更紧密和超低的界面张力; 我们也曾经采用分子动力学方法研究了气液界面和油水界面表面活性剂单层膜的微观性质^[12-14]. 模拟结果对实验现象的解释和补充, 使得分子模拟方法成为研究复杂体系的重要理论手段. 但是在众多研究体系中, 大多关注表面活性剂吸附单层膜的性质, 而很少系统地研究无机盐对聚集结构的影响^[15]. 无机盐阳离子如 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 可以与阴离子表面活性剂产生强烈的相互作用, 对表面活性剂溶液和界面性质产生重大影响. 例如 3 次采油中多数表面活性剂会在高矿化度下失去活性, 而磺酸盐型表面活性剂耐盐性能优异, 因而目前大庆油田和胜利油田均采用烷基苯磺酸盐替代其他类型阴离子表面活性剂作为驱油剂使用. 通过分子模拟方法从微观层次上探讨磺酸盐表面活性剂的耐盐性能, 对其进行理论解释, 将对寻找其它合适驱油用表面活性剂有积极的理论指导作用.

本研究将以 3 次采油中应用比较广泛的烷基苯

磷酸盐阴离子表面活性剂为研究对象, 采用分子动力学方法研究表面活性剂分子在气液界面上的聚集结构, 以期能够从微观上探讨水溶液中二价离子 Ca^{2+} 在气液界面的吸附, 以及对表面活性剂聚集行为的影响, 为驱油用表面活性剂的研究和开发提供可能的数据积累。

2 材料与方法

模拟中我们采用 OPLS-AA 全原子力场^[16], 选择分子动力学方法对阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-ph-SO}_3\text{Na}$, SDBS)在气液界面上的吸附行为进行模拟计算。OPLS-AA 力场本身不包含 -SO_3^- 基团的参数, 在此我们选择 Tummala 等^[17]所应用的 -SO_3^- 体系的力场参数。对于库仑作用项中的电荷, 疏水烷烃链依据力场进行分配, 而对苯磺酸基团的电荷设置依据文献^[18]定义。模拟体系中离子如 Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- 均采用 OPLS 势^[19], 水分子则采用 SPC/E 模型^[20], 这种模型可以很好地描述水分子的介电和热力学性质。模拟的势能函数包括成键伸缩势、键角弯曲势、离平面势和非键相互作用, 其中非键相互作用中的范德华作用采用 Lennard-Jones 势。

首先构建模拟模型, 这里我们采用近年来常用的一种构建气液界面的方法, 即在一个溶液层的上下两端均放置一个吸附层, 并保证溶剂层有足够厚度以避免周期边界条件下两层吸附层之间产生影响。本文中选取吸附层厚度为 3 nm。为了减小 z 方向上界面与其镜像之间的相互作用, 模拟体系格子大小设定为 $3 \times 3 \times 13 \text{ nm}^3$, 其中选择含有 900 个水分子的水层来代表本体水, 放于格子中间。对不同表面活性剂体系, 模拟中都采用了两种表面覆盖度(即 2 和 $4 \mu\text{mol m}^{-2}$), 代表表面活性剂在气液界面的不饱和吸附和饱和吸附, 分别定义为体系 A 和 C, 以此相对应, 我们在体系 A 和 C 的基础上加入 18 个 CaCl_2 分子, 其中 CaCl_2 的浓度大约是 0.24 mol L^{-1} , 组成体系 B 和 D, 构建四个模拟体系, 见表 1。

表 1 模拟体系: 不同体系中不同组分的含量

System	DBS ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺
A	18	18	—	—
B	18	18	36	18
C	36	36	—	—
D	36	36	36	18

所有模拟计算均采用 GROMACS4.0.5 程序包^[21]。对所有体系首先利用最速下降法进行能量优化以消除可能的构象重叠, 随后采用分子动力学方法模拟表面活性剂单层膜性质。计算中通过 Berendsen 热浴法控制体系的温度, 采用 LINCS 算法约束分子键长。Lennard-Jones 势的截断半径设定为 1.2 nm, 粒子间的长程作用采用 Ewald 加合法^[22]。模拟中水分子和表面活性剂分子的键长分别采用 SETTLE^[23] 和 LINCS^[24]方法来约束。模拟温度为 298 K, 模拟计算选择 NVT 系综, 步长设定为 1 fs。首先进行 2 ns 的动力学模拟使体系达到预平衡, 然后再进行长达 10 ns 的模拟计算, 其中最后 5 ns 采用每 20 fs 的间隔储存轨迹信息, 以备后续分析。

3 结果与讨论

3.1 表面活性剂单层膜的结构性质

图 1 为不同体系中 SDBS 在气液界面上达到平衡时(12 ns)的聚集结构。可以看出, 表面活性剂分子确实能够在气液界面发生聚集, 表现为亲水的极性头伸向水相, 而疏水尾链伸向气相。从构型图的侧面来看, 在低覆盖度情况(体系 A)下, 表面活性剂分子在界面上分布相对无序且其聚集体比较疏松, 当加入 CaCl_2 后(体系 B), 表面活性剂的聚集结构较前体系紧密, 在界面上呈现出孤岛状结构。对于反离子而言, 体系中无 Ca^{2+} 存在下, 在低浓度下(体系 A)有 88.9%(16 个 Na^+)的 Na^+ 离子分布在气液界面处与极性头结合, 说明表面活性剂极性头与 Na^+ 之间存在静电相互作用, 而高浓度下(体系 C)也有 83.3%(30 个 Na^+)的 Na^+ 离子分布在界面。但是当加入 Ca^{2+} 以后, 体系 B 仅有 33.3%(6 个)的 Na^+ 离子分布在界面, 而体系 D 降到了 22.2%(8 个)。相反二价离子 Ca^{2+} 在界面的分布随着表面活性剂浓度的增加从 77.8%(14 个, 体系 B)增加到 100%(36 个, 体系 D)。此变化意味着静电相互作用使 Ca^{2+} 更多的占据了原先 Na^+ 位置, 进入了吸附层。说明尽管 Ca^{2+} 的体积(水化半径 = 0.412 nm)大于 Na^+ (0.358 nm), 但前者电荷电量大于后者, 使 Ca^{2+} 与表面活性剂中极性头 -SO_3^- 的静电引力大于 Na^+ 。事实上, 表面层的聚集结构是反离子与 -SO_3^- 间的静电作用、水化作用以及空间位阻等多种因素共同作用的结果。局部放大图表明, 部分 Ca^{2+} 占据了原先 Na^+ 的位置(图 1(f)), 与极性头上

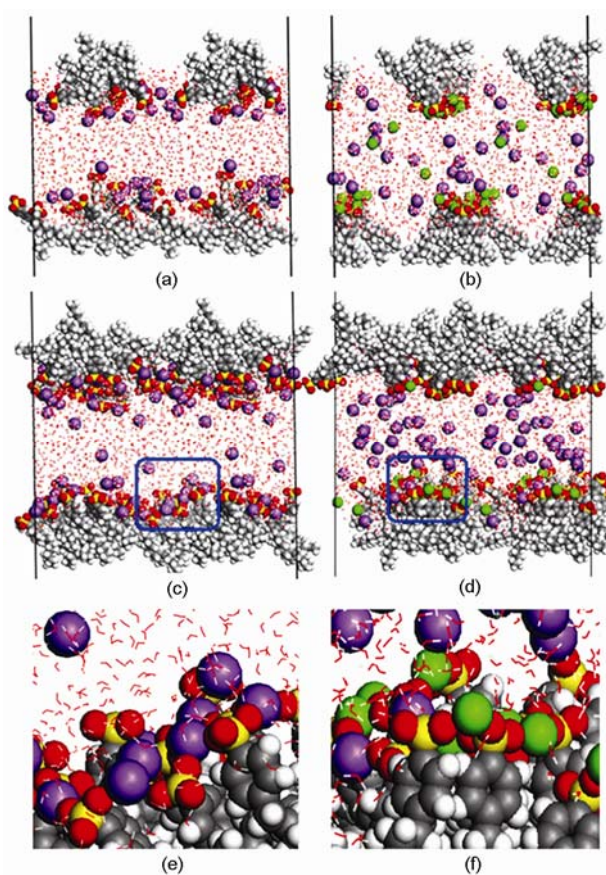


图 1 四个模拟体系(体系 A-D)的最终模拟构型图. (a)–(d)分别代表体系 A–D, (e)和(f)为(c)和(d)中聚集结构的局部放大. 为清晰显示聚集结构, 模拟中水分子采用点线模型, 表面活性剂为 CPK 模型. 图中黄色球代表极性头中硫原子, 红色为氧原子, 紫色为 Na^+ 离子, 绿色为 Ca^{2+} 离子

的氧原子形成了更多的盐桥结构.

3.2 数密度曲线和组分吸附位置

通过数密度图能够更清晰的反映吸附单分子层的结构. 以图 2(a)为例, 我们发现水层厚度大约为 3 nm(2×1.5), 在水层外为疏水的烷烃单层, 极性头更多的伸入水层, 而中间的苯环处在二者之间. 在高浓度下也表现了这种趋势(图 2(b)), 但是二者的区别在于表面活性剂(包括极性头和苯环)伸入水层中的程度不同, 后者较小. 这说明高浓度下表面活性剂在气液界面形成一个更紧密的单层膜, 阻碍了表面活性剂更多的伸向水相, 而低浓度下多数表面活性剂聚集形成岛状结构, 在极性头被更多的水分子包围. 事

实上我们更关注 Ca^{2+} 加入后无机盐离子 Na^+ 的分布变化. 我们发现随着 Ca^{2+} 的加入, 研究体系中的表面活性剂中的各个基团均向气相发生了移动, 体现无机盐离子对表面活性剂极性头有较强烈的静电相互作用, 促使表面活性剂分子聚集, 进而相对水相有排斥作用而向气相移动(图 2(c)和图 2(d)). 但是对于反离子 Na^+ 而言, 由于二价离子与极性头之间的静电相互作用更强, Ca^{2+} 可以屏蔽掉 Na^+ 与极性头之间的相互作用, 而自身与极性头相结合, 最终更多的 Ca^{2+} 与极性头之间形成离子对, 而游离的 Na^+ 向水相移动. 这与图 1 中所示一致.

3.3 表面活性剂与水分子的相互作用

径向分布函数代表粒子周围距离为 r 处出现另一个粒子的几率, 反映了溶液中粒子之间的结构信息. 图 3 为两个浓度下有无 Ca^{2+} 的四个体系中, 表面活性剂极性头中的氧原子与水分子中的氧原子之间的径向分布函数. 由此可以看出, 表面活性剂浓度高低对径向分布函数影响并不大(体系 A 和 C), 峰值数量、强度等均表现一致. 其中在距离极性头中 O 原子 0.27 nm 处出现了水中氧原子的第一配位圈, 即极性头周围的第一水层, 在 0.50 nm 处出现第二个水层(图 3 体系 A 和 C). 当加入 Ca^{2+} 后, 极性头周围第一水层向外移动了约 0.01 nm, 达到 0.28 nm 处, 说明有部分 Ca^{2+} 进入第一水层并影响了极性头周围水分子的重新排列(图 3 体系 B 和 D). 我们也注意到极性头周围第二水层由于 Ca^{2+} 的加入强度有所降低, 而且在 0.43 nm 处出现更明显的中间峰(图 3 中箭头所指), 说明 Ca^{2+} 在表面活性剂极性头周围的存在确实影响了第一水层和第二水层中水分子的空间结构. 但是仅通过径向分布函数还很难画出极性头周围水分子结构图.

在模拟体系中, 空间分布函数表示一种粒子在另一种粒子周围的三维结构上的分布情况. 以体系 A 和 B 为例, 我们用空间分布函数显示了表面活性剂极性头周围水分子、 Na^+ 和 Ca^{2+} 的分布, 如图 4 所示. 更高浓度下的空间分布函数与之相近(体系 C 和 D), 此处不再赘述.

由图 4(a)可见, 水分子在极性头中氧原子周围形成比较明显的三个圆环, 说明水分子与极性头中的氧原子形成一定角度的氢键, 而 Na^+ 在强静电相互作用下在 S–O 键延长线上与之形成离子对; 当 Ca^{2+} 加

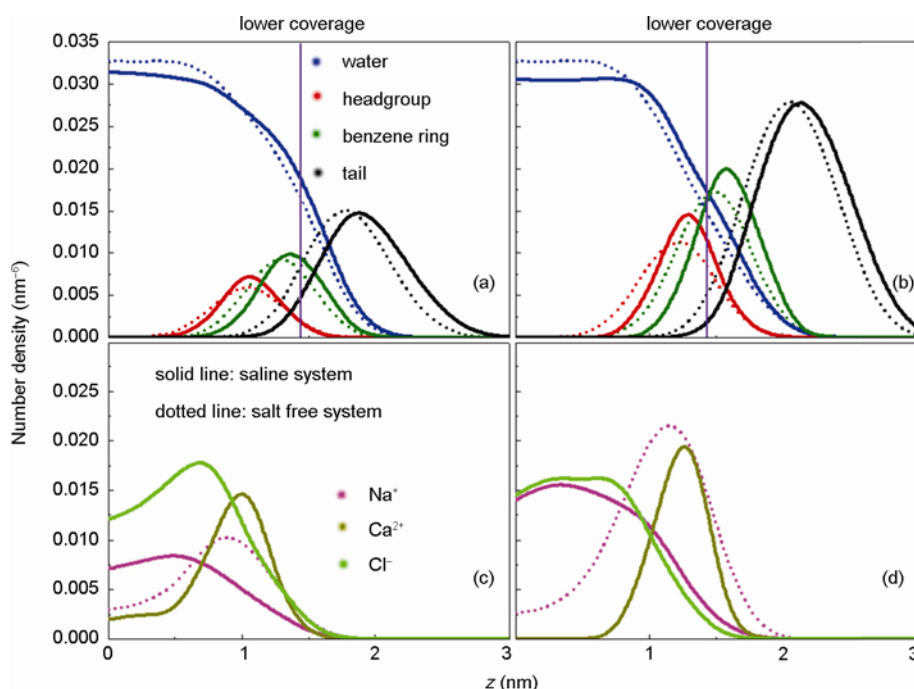


图2 不同体系中各个组分的数密度图(实线为加入 Ca^{2+} 离子后相应的组分数密度). (a)和(c)表示体系 A 和 B 的比较; (b)和(d)为体系 C 和 D 的比较

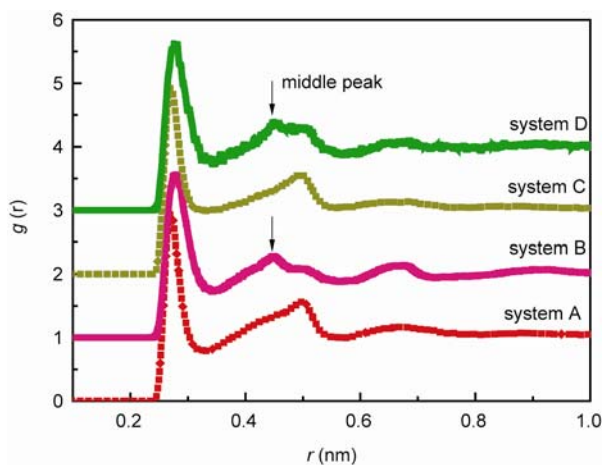


图3 极性头中的氧原子与水分子之间的径向分布函数

入后(图 4(b)), 我们发现围绕极性头周围的圆环有所减小, 说明第一水层中的水分子数目有所减小. 此时代表 Ca^{2+} 的黄色圆盘已经覆盖 Na^{+} 离子云团占据了反离子的位置, 更为明显的是在水分子圆环外围形成三个更明显的圆盘, 比较它们与极性头中氧原子的距离可知, 此圆盘的位置正好是图 3 中径向分布函数出现的中间峰位置. 说明 Ca^{2+} 的加入影响了极性头周围的水分子结构.

根据以上径向分布函数(图 3)和空间分布函数(图 4), 我们大体可以勾勒出极性头周围水分子的空间结构: 在无 Ca^{2+} 存在下, 水分子与极性头之间通过氢键形成了两个明显的水层(如 5(a)所示, 体现在图 3 中的径向分布函数中的两个峰), 并主要通过第一水层中 O 原子和第二水层中的 H 原子形成氢键, 即第一水层中的水分子是氢键供体(donor)而第二水层中水分子为氢键受体(acceptor); 当 Ca^{2+} 加入溶液中后, 在强烈静电相互作用下 Ca^{2+} 首先与极性头发生相互作用, Ca^{2+} 周围也会受水分子包围. 由于水分子中氧原子带有部分负电荷, 带有正电荷的 Ca^{2+} 也会促使第二水层中的水分子向 Ca^{2+} 发生移动, 原来的第二水层结构遭到破坏(这是径向分布函数第二个峰值减小的原因), 而在第一和第二水层之间围绕 Ca^{2+} 形成一个新的水合结构(径向分布函数中第三个中间峰出现的原因), 此时部分第一层中水分子从氢键供体变成氢键受体, 结构示意图见图 5(a)和图 5(b).

3.4 表面活性剂分子和离子的相互作用

由上述分析可知, Ca^{2+} 可以进入到极性头水合层, 从而影响极性头的水合结构. 但是我们知道, Na^{+} 与 Ca^{2+} 均为带相反电荷的反离子, 既然 Ca^{2+} 可以影响极

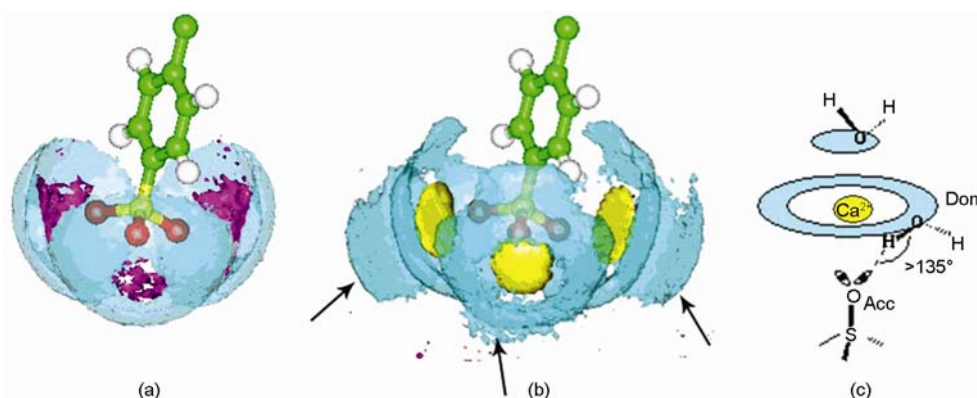


图4 表面活性剂极性头周围的水分子(蓝色)、钠离子(橙色)和钙离子(黄色)的空间分布函数. (a)无 Ca^{2+} 离子存在的体系 A; (b) Ca^{2+} 离子存在下的体系 B; (c)极性头周围水分子和 Ca^{2+} 离子分布示意图. 图中显示为水中氧原子平均原子密度的 3.5 倍

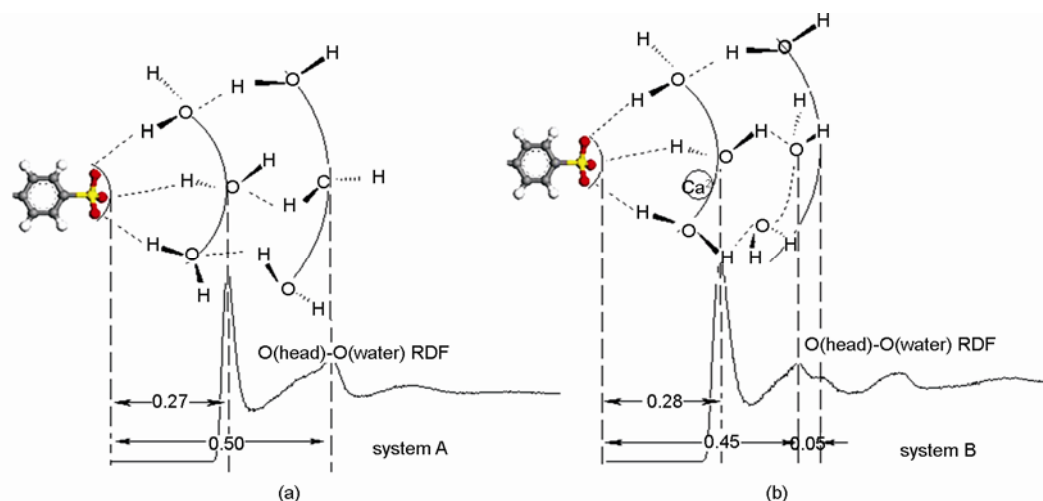


图5 极性头周围氢键结构示意图(单位 nm)

性头周围的水合结构, 那么在没有 Ca^{2+} 存在下(体系 A 和 C) Na^+ 也应该能够吸附到界面, 显然从径向分布函数和空间分布函数来看, Na^+ 对极性头周围的水合结构影响较小, 接下来我们将分析 Na^+ 对极性头周围的水合结构影响较小的原因.

图 4(a) 中的空间分布函数已经表明 Ca^{2+} 或 Na^+ 都可以通过静电吸引作用与负电荷的阴离子表面活性剂相结合, 从而进入表面活性剂的水合层. 事实上表面活性剂与离子之间的结合所需要的能量肯定与二者之间的相互作用有关. 在此我们定义阴阳两个离子可以组成一个离子对, 二者从高能排斥到相互吸引, 最终随着距离的增加逐步接近为零, 这个过程中的能量曲线可以用离子对均力势(potential of mean force, PMF)表示. PMF 可以通过方程

$E(r) = -k_B T \ln g(r)$ 计算, 其中 k_B 是玻尔兹曼常数, T 是模拟的温度, $g(r)$ 是离子对之间的径向分布函数.

针对 SDBS 表面活性剂分子, 我们分别计算了其极性头和钠、钙离子之间的 PMF, 如图 6 所示. 以体系 A 和 C 中极性头和 Ca^{2+} 的离子对(图 6(a))为例, 说明以下几点: (1) 势能曲线极小点(contact minimum, CM)大约在 0.27 nm 处, 表示极性头和一个 Na^+ 直接接触的距离. (2) 势能曲线上的第二个低点大约在 0.45 nm, 是指溶剂分离极点(solvent-separated minimum, SSM). CM 和 SSM 对应的能量数值决定了离子和极性头结合的稳定性. (3) CM 和 SSM 中间是一个比较高的能垒, 也就是溶剂能垒(barrier of solvent, BS), 表示离子从极性头周围第二水层进入第一水合层后, 与极性头之间相结合所需要克服的溶剂能垒. 随

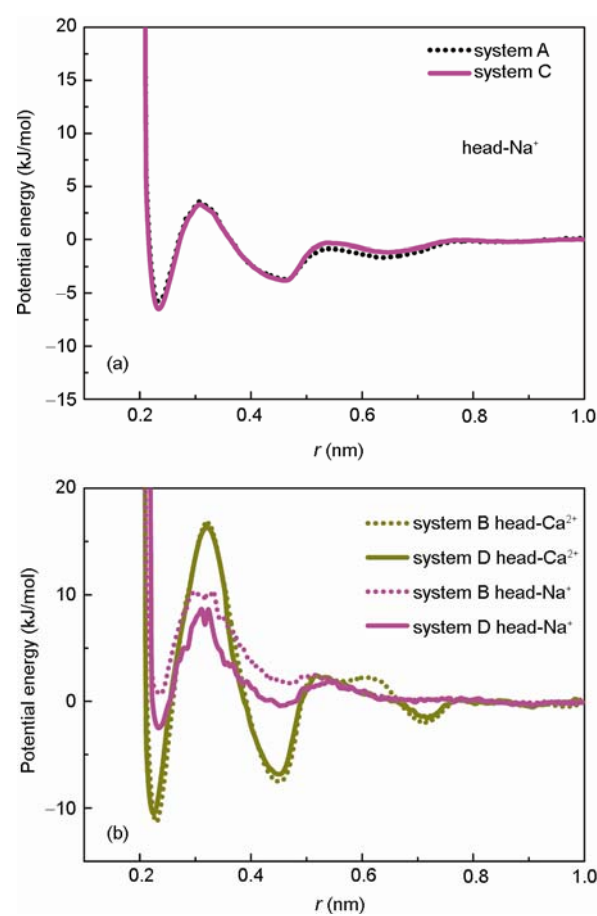


图6 极性头与不同离子之间的均力势

着离子和极性头距离的增长, PMF 趋向于 0.

极性头和离子的结合能量取决于 SSM 和 BARR, 即 $\Delta E^+ = E_{\text{BARR}} - E_{\text{SSM}}$; 而其解离能量取决于 CM 和 BARR, 即 $\Delta E^- = E_{\text{BARR}} - E_{\text{CM}}$. 表 2 为各个体系中计算的能量. 以低浓度表面活性剂聚集结构为例, 讨论 Na^+ 、 Ca^{2+} 与极性头之间的均力势变化. 体系 A 中 Na^+ 的结合能和解离能分别为 7.21 和 9.25 kJ/mol, 当加入 Ca^{2+} 以后(体系 B), 其数值稍有增加 2 kJ/mol, 但是均远小于 Ca^{2+} 与极性头之间的结合能(24.22 kJ/mol)和解离能(28.00 kJ/mol). 说明相对 Ca^{2+} 而言, Na^+ 进入极性头水合层与其结合相对比较容易, 另一方面由于其解离能也比较低, Na^+ 与极性头的结合并不是处于一个非常稳定的状态, 容易脱离极性头水合层. 而对于具有高结合能和高解离能的 Ca^{2+} 而言, 其对极性头的结合容易, 但是解离更难, 是多数表面活性剂在

表 2 表面活性剂与不同离子之间的结合能(kJ/mol)

System	Na^+		Ca^{2+}	
	ΔE^-	ΔE^+	ΔE^-	ΔE^+
A	9.25	7.21	—	—
B	10.24	9.25	26.83	23.17
C	9.73	7.07	—	—
D	11.63	9.53	28.00	24.22

高矿化度下特别是 Ca^{2+} 存在下容易失去活性的主要原因. 结合考虑 Na^+ 和 Ca^{2+} 的水合半径及其化合价, 证实 Na^+ 不容易停留在极性头的水合层中, 因此 Na^+ 对于极性头周围水合结构的影响也就比较微弱.

不同浓度下, 随着界面覆盖度的增加, 离子和极性头的结合能稍微升高, 此时大部分的 Ca^{2+} 存在于表面活性剂的界面处. 根据前面的讨论我们知道在 $4 \mu\text{mol m}^{-2}$ 的体系中, 表面活性剂聚集结构更为致密, 此时的一个 Ca^{2+} 可以桥联两个或者以上的极性头. 表面活性剂分子对于二价离子就构成了更多的竞争吸附, 二者解离需要的能量升高.

4 结论

采用分子动力学模拟研究了十二烷基苯磺酸钠在气液界面上的吸附行为, 以及 Ca^{2+} 对吸附结构和极性头水合结构的影响. 模拟结果显示表面活性剂分子的吸附结构不仅与表面覆盖度有关, 也受 Ca^{2+} 的影响. 在无 Ca^{2+} 存在的体系中, 表面活性剂聚集结构比较松散, 而加入 Ca^{2+} 以后, 二价离子会压缩表面活性剂极性头周围的水合结构使得表面活性剂聚集更加紧密. 表面活性剂水合层也会由于 Ca^{2+} 与极性头的结合而受到影响, 二者之间的结合和解离由均力势(PMF)中的稳定极小点所决定. 相对 Ca^{2+} , Na^+ 在均力势随距离的变化过程中由于有相对较小的结合能和解离能, 对表面活性剂在单层膜的聚集影响较小; 而 Ca^{2+} 由于有相对较大的结合能和解离能会有更多的离子聚集在极性头附近, 占据原先 Na^+ 的位置进而促使更多的 Na^+ 进入溶液. 模拟发现无机盐离子对表面活性剂聚集性质的影响在分子尺度上可由均力势表示, 通过离子对之间的结合能和解离能可以解释表面活性剂与离子之间的作用大小, 进而影响气液界面上表面活性剂单层膜的聚集结构.

致谢 本文得到国家自然科学基金(21173128)和山东省自然科学基金(ZR2011BZ0003)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Luo M, Dai LL. Molecular dynamics simulations of surfactant and nanoparticle self-assembly at liquid-liquid interfaces. *J Phys: Condens Matter*, 2007, 375109
- 2 Alahverdijeva VS, Grigoriev DO, Fainerman VB, Aksenenko EV, Miller R, Mohwald H. Competitive adsorption from mixed hen egg-white lysozyme/surfactant solutions at the air-water interface studied by tensiometry, ellipsometry, and surface dilational rheology. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 2136–2143
- 3 Berret JF, Herve P, Aguerre-Chariol O, Oberdisse J. Colloidal complexes obtained from charged block copolymers and surfactants: A comparison between small-angle neutron scattering, cryo-TEM, and simulations. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 8111–8118
- 4 Reynolds PA, McGillivray DJ, Gilbert EP, Holt SA, Henderson MJ, White JW. Neutron and X-ray reflectivity from polyisobutylene-based amphiphiles at the air-water interface. *Langmuir*, 2003, 19: 752–761
- 5 Schwartz LJ, DeCiantis CL, Chapman S, Kelley BK, Hornak JP. Motions of water, decane, and bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt in reverse micelle solutions. *Langmuir*, 1999, 15: 5461–5466
- 6 Zhang ZH, Tsuyumoto I, Kitamori T, Sawada T. Observation of the dynamic and collective behavior of surfactant molecules at a water/nitrobenzene interface by a time-resolved quasi-elastic laser-scattering method. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 10284–10287
- 7 Petrov M, Minofar B, Vrbka L, Jungwirth P, Koelsch P, Motschmann H. Aqueous ionic and complementary zwitterionic soluble surfactants: Molecular dynamics simulations and sum frequency generation spectroscopy of the surfaces. *Langmuir*, 2006, 22: 2498–2505
- 8 Sun W, Bu Y, Wang Y. Interaction between Glycine/Glycine radicals and intrinsic/boron-doped (8,0) single-walled carbon nanotubes: A density functional theory study. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 15442–15449
- 9 Bandyopadhyay S, Chanda J. Monolayer of monododecyl diethylene glycol surfactants adsorbed at the air/water interface: A molecular dynamics study. *Langmuir*, 2003, 19: 10443–10448
- 10 Wijmans CM, Linse P. Surfactant self-assembly at a hydrophilic surface. A Monte Carlo simulation study. *J Phys Chem*, 1996, 100: 12583–12591
- 11 Jang SS, Lin ST, Maiti PK, Blanco M, Goddard WA, Shuler P, Tang Y. Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane-water interface: Effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 12130–12140
- 12 Yuan SL, Ma LX, Zhang XQ, Zheng LQ. Molecular dynamics studies on monolayer of cetyltrimethylammonium bromide surfactant formed at the air/water interface. *Colloids Surf A*, 2006, 289: 1–9
- 13 Yuan SL, Chen YJ, Xu GY. Molecular dynamics studies on octadecylammonium chloride at the air/liquid interface. *Colloids Surf A*, 2006, 280: 108–115
- 14 Yan H, Yuan SL, Xu GY, Liu CB. Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions on surfactant solutions investigated by molecular dynamics simulation. *Langmuir*, 2010, 26: 10448–10459
- 15 Zhao TT, Xu GY, Yuan SL, Chen YJ, Yan H. Molecular dynamics study of alkyl benzene sulfonate at air/water interface: Effect of inorganic salts. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 5025–5033
- 16 Jorgensen WL, Maxwell DS, Tirada-Rives J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 11225–11236
- 17 Tummala NR, Striolo A. Role of counterion condensation in the self-assembly of SDS surfactants at the water-graphite interface. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 1987–2000
- 18 He XB, Guvench O, MacKerell AD, Klein ML. Atomistic simulation study of linear alkylbenzene sulfonates at the water/air interface. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 9787–9794
- 19 Tsuzuki ST, Shinoda W, Saito H, Mikami M, Tokuda H, Watanabe M. Molecular dynamics simulations of ionic liquids: Cation and anion dependence of self-diffusion coefficients of ions. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 10641–10649
- 20 Aqvist J. Ion-water interaction potentials derived from free energy perturbation simulations. *J Phys Chem*, 1990, 94: 8021–8024
- 21 Spoel DV, van Buuren AR, Apol E, Meulenhoff PJ, Tieleman DP, Sijbers A, Feenstra K. Gromacs User Manual, Version 4.0, 2009
- 22 Essman U, Perera L, Berkowitz ML, Darden T, Lee H, Pedersen LG. A smooth particle mesh Ewald method. *J Chem Phys*, 1995, 103: 8577–8593
- 23 Miyamoto S, Kollman PA. Settle: An analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithm for rigid water models. *J Comput Chem*, 1992, 13: 952–962
- 24 Hess B, Bekker H, Berendsen HJC, Fraaije JGEM. Lincs: A linear constraint solver for molecular simulations. *J Comput Chem*, 1997, 18: 1463–1472

Effect of calcium ions on the monolayer aggregates of surfactant

CHENG YuQiao^{1,2}, YAN Hui², ZHANG JiChao¹, YUAN ShiLing^{2*}, MA BaoDong¹,
ZHANG BenYan¹

1 Institute of Geology Science, Shengli Oilfield Ltd. Co., Dongying 257015, China

2 Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education; Shandong University, Jinan 250100, China

*Corresponding author (email: shilingyuan@sdu.edu.cn)

Abstract: The effect of Ca^{2+} ions on the hydration shell of sodium dodecyl sulfonate (SDSn) monolayer at vapor/liquid interface was studied using molecular dynamics simulations. The result showed that the aggregation structures relate to both the surface coverage and the calcium ions existing. Ca^{2+} ions can bind to the head group to make the aggregation much more compact. The potential of mean force (PMF) between Ca^{2+} and the headgroups showed that the interaction was prevented by a stabilizing solvent-separated minimum in the PMF. Among contributions to the PMF, the major repulsive interaction was due to the rearrangement of the hydration shell after the calcium ions entered into the hydration shell of the head group. The simulation showed that the method of molecular dynamics can research the effect of the inorganic ions on the monolayer of the surfactants' hydration structure in the molecular level, and interpret the dynamic behavior of the inorganic ions on the monolayer at the Vapor/Liquid interface.

Keywords: surfactant, Ca^{2+} ions, molecular dynamics simulation, monolayer, aggregation