

表面活性剂界面化学实验改进：实验与模拟融合的综合设计

鲁聪颖*, 仲非, 袁振宇, 李帅兵, 李佳瑶, 刘杰文, 胡贤阳, 孙莉群, 李睿, 胡美娟
大庆师范学院, 黑龙江省油田应用化学与技术重点实验室, 黑龙江 大庆 163712

摘要: 本实验聚焦化学领域科技前沿, 关注智慧教学发展, 将计算化学相关理念及方法融入传统实验, 对数据分析和体系可视化进行了改进。利用Packmol软件构建与实验体系相符的模型, 用Gromacs软件计算分析各体系中表面活性剂的倾斜角、回转半径、径向分布函数、氢键及溶剂可及表面积等数据, 从微观层面研究吸附特性。本综合实验能够使学生从原子尺度认识表面活性剂的吸附和乳化过程的微观变化, 激发学生学习兴趣, 提升了学生的软件应用能力及空间想象能力, 丰富物理化学实验有关界面化学实验的课程设计。

关键词: 界面化学; 表面活性剂; 分子动力学模拟; 物理化学实验; 计算化学; 智慧教学
中图分类号: G64; O6

Experimental Improvement of Surfactant Interface Chemistry: An Integrated Design for the Fusion of Experiment and Simulation

Congying Lu*, Fei Zhong, Zhenyu Yuan, Shuaibing Li, Jiayao Li, Jiewen Liu, Xianyang Hu, Liqun Sun, Rui Li, Meijuan Hu

Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Oilfield Applied Chemistry and Technology, Daqing Normal University, Daqing 163712, Heilongjiang Province, China.

Abstract: This experiment focused on the forefront and technology in chemistry, paid attention to the development of intelligent teaching, integrated computational chemistry concepts and methods into traditional experiments, and improved data analysis. Packmol was used to build models consistent with the experiment. Gromacs was used to calculate and analyze the tilt angle, rotation radius, radial distribution function, hydrogen bond and solvent-accessible surface area to study the adsorption characteristics from the microscopic level. This comprehensive experiment could enable students to understand the microstructure changes in the adsorption and emulsification process of surfactants from the atomic scale, stimulate students' interest in learning, improve their software application and spatial imagination ability, and enrich the course design of physical chemistry experiments related to interface chemistry experiments.

Key Words: Interface chemistry; Surfactant; Molecular dynamics simulation; Physical chemistry experiment; Computational chemistry; Intelligent teaching

1 引言

2016年, 教育部印发《教育信息化“十三五”规划》指出, 要依托信息技术营造信息化教学环境, 智慧教育融入课堂成为创新人才培养的一个重要教学研究课题。2022年10月, 国际纯粹与应用

收稿: 2023-08-28; 录用: 2023-10-16; 网络发表: 2023-11-01

*通讯作者, Email: laboo111@163.com

基金资助: 大庆师范学院教育教学改革一般项目(JY2308); 大庆市指导性科技计划项目(zd-2023-15); 大庆师范学院自然科学基金资助项目(21ZR09), 黑龙江省自然科学基金资助项目(LH2021B001)

化学联合会(IUPAC)公布了年度化学领域十大新兴技术, 其中“VR (Virtual Reality)辅助的交互式建模”作为其中一项, 引起广泛关注, 计算化学也为虚拟空间交互提供了更多可能。将计算化学作为智慧教学的教学手段与传统实验结合, 可以更好地让学生了解科技前沿, 关注化学领域新兴技术, 改善学生仅通过实验操作和仪器使用而无法直观和深入理解理论知识以及作用机理的问题^[1,2]。

分子动力学模拟(Molecular Dynamics Simulation, MD)作为研究复杂条件下多相体系相互作用的重要方法, 在界面性质预测、油水润湿特征分析、固体表面吸附等方面取得了丰富的研究成果, 数据结果能够提供原子级别的化学信息^[3]。因此可以在表面活性剂界面化学相关实验教学中, 借助分子动力学模拟与模拟轨迹分析手段, 在现有数据分析的基础上增加径向分布函数、倾斜角、溶剂可及表面积等新方法。在传统表面活性剂实验与分子模拟相结合的过程中, 可以利用实验测定数据验证模型的合理性和准确性, 帮助学生更好地理解表面活性剂的作用机理。利用VMD (Visual Molecular Dynamics)软件进行界面作用可视化, 生动形象地呈现出表面活性剂的界面吸附过程^[3]。

本实验将智慧技术(分子动力学模拟)融入传统实验项目, 结合了宏观数据与微观构象^[4], 拓宽学生科研视野, 激发他们的学习兴趣, 强化学生对界面化学理论知识的深层次理解^[5]。多种计算化学软件的引入培养学生计算机应用能力和解决实际问题能力。实验选择的腰果酚表面活性剂具有成本低、环境友好、方便易得等特点, 自然融入可持续发展等课程思政元素, 帮助学生更好地理解绿色化学理念, 为物理化学实验设计提供了新思路。

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 实验测试

(1) 表面张力。

实验采用铂金板法测定表面张力, 依据铂片受力平衡计算表面张力的大小。计算公式如下:

$$P = mg + L\sigma \cos\theta - \rho ghs \quad (1)$$

其中, P 为平衡力, m 为铂片质量, g 为重力加速度, L 为铂片周长, σ 为溶液表面张力, θ 为溶液表面与铂片之间的夹角, ρ 为液体密度, h 为铂片浸入深度, s 为铂片横切面积。

(2) 界面张力。

实验采用旋转液滴法测定界面张力。在样品管中用不同结构的表面活性剂溶液将其充满, 再向样品管中间充入一滴正己烷, 密闭装入玻璃管中。通过测定液滴的滴长(离心管轴向) L , 宽度(离心管径向) D , 结合两液体的密度差 $\Delta\rho$ 和转速 ω 计算界面张力值。计算公式如下:

$$\gamma = \frac{1}{4}\omega^2 D^3 \Delta\rho \left(\frac{L}{D} \geq 4 \right) \quad (2)$$

其中, γ 为界面张力, ω 为角速度, D 为液滴宽度, $\Delta\rho$ 为两相密度差。

(3) 吸附量。

实验采用吉布斯吸附等温式测试表面活性剂在固体上吸附情况。计算公式如下:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \times \frac{d\sigma}{dc} \quad (3)$$

其中, Γ 为表面活性剂溶液浓度为 c 时的吸附量, c 为平衡时表面活性剂溶液浓度, R 为气体常数, T 为吸附时的热力学温度。

2.1.2 模拟计算

(1) 回转半径。

回转半径数值可以反映表面活性剂的分子形态, 即拉伸程度。计算公式如下:

$$R_g = \left(\frac{\sum_i (r_i - r_c)^2 m_i}{\sum_i m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

其中, m_i 为 i 的原子质量, r_i 为 i 的原子坐标, r_c 为 i 的系统质心。

(2) 密度分布。

各相的密度分布计算公式如下:

$$\rho(z) = \rho_{\max} \exp\left[-\frac{(z-z_0)^2}{2w^2}\right] \quad (5)$$

其中, z_0 为密度剖面的分布中心, w 为分布宽度。

(3) 界面厚度。

根据各体系密度分布曲线的拟合结果, 计算出各相10%和90%的距离, 得到界面厚度。

(4) 吸附能。

$$E_{\text{adsorption}} = \frac{E_{\text{total}} - (E_{\text{SiO}_2} + E_{\text{water}}) - nE_{\text{surfactant}}}{n} \quad (6)$$

其中: $E_{\text{adsorption}}$ 为吸附能; E_{total} 为表面活性剂吸附后体系的总能量; E_{water} 和 E_{SiO_2} 为水和 $\text{SiO}_2\text{-OH}$ 的能量; $E_{\text{surfactant}}$ 为表面活性剂的能量; n 为表面活性剂的个数。

2.2 试剂及仪器

实验试剂: EO数分别为1、5、10的不饱和的腰果酚聚氧乙烯醚(EO-1、EO-5和EO-10)(南京俱孚国际贸易有限公司)、二氧化硅(分析纯)。

实验仪器: A601型表面张力仪(美国科诺工业有限公司)、TX-500C型旋转滴界面张力仪(上海中晨数字技术设备有限公司)、高速离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 实验部分

(1) 气液体系。

配制浓度范围在 1×10^{-5} – $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的表面活性剂溶液, 测定其表面张力。根据表面活性剂的浓度与对应表面张力的数据拟合关系曲线, 确定临界胶束浓度及后续实验浓度范围。

(2) 液液体系。

配制浓度范围在 1×10^{-4} – $1 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的表面活性剂溶液。将表面活性剂溶液作为外相, 正己烷(模拟油相)作为内相, 在转速 $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下测试1 h, 记录界面张力 γ , 拟合表面活性剂浓度 c 与界面张力 γ 的关系曲线。

(3) 固液体系。

配制浓度范围在 1×10^{-8} – $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的表面活性剂溶液各100 mL, 与20 g二氧化硅均匀搅拌30 min后, 静置3–5 min直到有明显分层。取约50 mL上层液体放置于高速离心机中, 转速为 $17000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时离心20 min, 抽取上清液测定表面张力, 计算表面吸附量 Γ 。

2.3.2 模拟部分

模拟中所用到的表面活性剂、水分子、正己烷分子和表面羟基化的二氧化硅纳米团簇($\text{SiO}_2\text{-OH}$)的初始结构均使用Avogadro 1.2.0绘制(图1), 并采用Avogadro中的GAFF力场对各分子的初始结构进行几何优化, 得到最优构型。利用Packmol软件按表1的分子数进行建模, 得到图2的各体系模型。

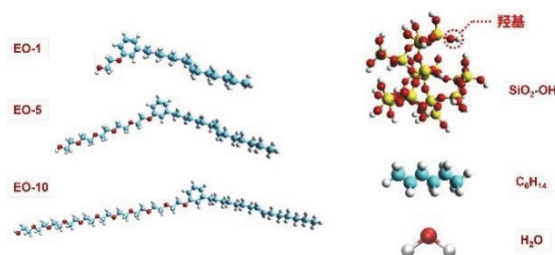


图1 模拟计算中分子结构模型

表1 各体系模拟细节参数

体系 类型	初始模型大小/nm ³			体系分子数/个				NPT-1/ ns	NVT/ ns	NPT-2/ ns
	EO-1	EO-5	EO-10	Surfactant	H ₂ O	C ₆ H ₁₄	SiO ₂ -OH			
气-液	4 × 4 × 10	4 × 4 × 10	4 × 4 × 10	8	1600	–	–	1	10	–
液-液	4 × 4 × 8	4 × 4 × 9	4 × 4 × 11	8	1600	220	–	1	–	10
固-液	6 × 6 × 6	6 × 6 × 6	6 × 6 × 6	6	7100	–	2	1	–	4

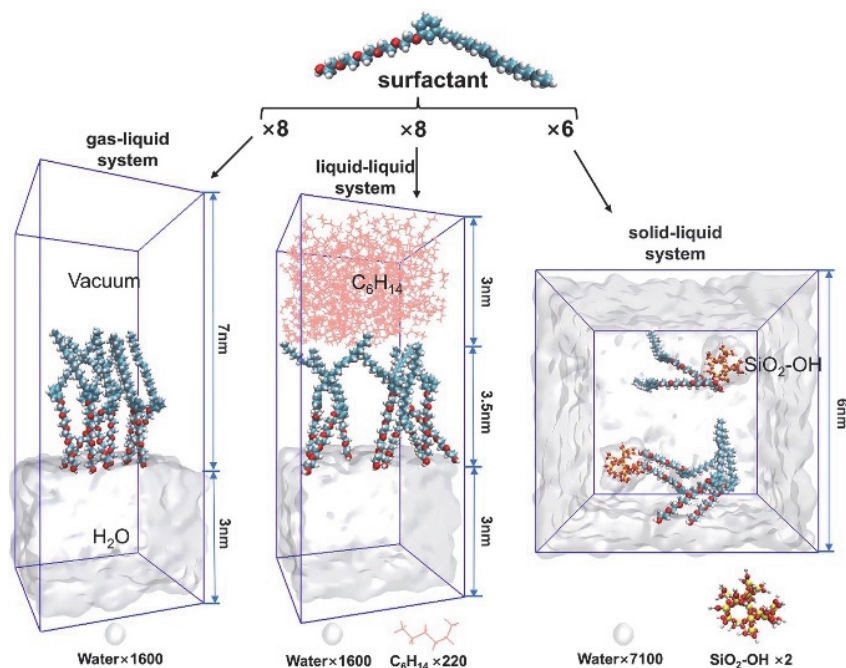


图2 各体系建模示意图

采用General Amber Force Field (GAFF)力场模拟计算。水分子模型为SPC/E, 模拟温度为298.15 K。使用最陡下降法进行能量最小化。温度由Velocity-Rescale控制, 松弛时间为0.1 ps。使用Berendensen维持系统压力(101.325 kPa), cutt-off法计算长程电荷相互作用。各体系先进行1 ns的NPT预平衡后, 气液体系继续进行10 ns的NVT模拟, 液液体系继续进行10 ns的NPT模拟, 固液体系继续进行4 ns的NPT模拟。分子动力学模拟通过Gromacs软件进行。

2.3.3 实验过程

本综合实验的实验操作部分内容可以线下进行, 模拟部分可以通过线上课程平台预习后, 连接计算平台操作, 具体操作流程如表2。实验操作约为1.5–2 h, 分子动力学模拟平台操作约为1.5 h, 实验操作共计约4 h, 如包括课前预习和课后数据处理时间约8 h。实验时间适合本科综合实验教学, 易于推广。

3 结果与讨论

3.1 表面活性剂构象对界面形态的影响

3.1.1 回转半径

图3显示了不同EO链长的表面活性剂在各个界面的回转半径。由于单个EO单元是刚性的, 几乎不能弯曲, 因此EO-1的回转半径较大。随着EO链长增加, EO链的可压缩性变强, 表面活性剂的回转半径变小, 分子更易呈现扭曲和折叠的形态吸附在界面上, 使体系保持稳定。

表2 本实验和模拟实施流程

实验体系	教学活动	课前准备	课堂教学	课后学习
气液体系	教学(教师)	实验 实验: 腰果酚表面活性剂 模拟: 1. 学习通上传表面活性剂、水参数文件 2. 准备气液模拟计算参数文件	实验 实验: 1. 讲解实验理论内容 2. 指导学生使用表面张力仪 模拟: 指导学生构建气液体系模型、模拟计算	理论 讲解 1. 利用学习通线上线下讲解实验数据处理方法 2. 讲解VMD软件的使用方法, 指导学生处理气液模拟相关数据
	学习(学生)	预习 学习通平台预习实验相关理论知识, 利用Avogadro软件优化表面活性剂结构模型	实验过程 实验: 1. 配制表面活性剂溶液 2. 调试仪器, 测表面张力, 并记录数据 模拟: 1. 使用Packmol构建模型 2. 使用Gromacs软件模拟计算	数据处理 1. 结合物理化学理论知识, 处理实验数据, 分析规律 2. 利用Gromacs软件处理模拟数据, 并绘图分析, 结合实验数据, 得到相关研究性结论
液液体系	教学(教师)	实验 实验: 腰果酚表面活性剂, 正己烷 模拟: 1. 学习通上传正己烷参数文件 2. 准备液液体系模拟计算参数文件	实验 实验: 1. 讲解实验理论内容 2. 指导学生使用界面张力仪 模拟: 指导学生构建液液体系模型、模拟计算	理论 讲解 1. 利用学习通线上线下讲解实验数据处理方法 2. 讲解VMD软件的使用方法, 指导学生处理液液模拟相关数据
	学习(学生)	预习 利用Avogadro软件优化正己烷结构模型	实验过程 实验: 1. 配制表面活性剂溶液 2. 调试仪器, 测界面张力, 并记录数据 模拟: 1. 使用Packmol构建模型 2. 使用Gromacs软件模拟计算	数据处理 1. 结合物理化学理论知识, 处理实验数据, 分析规律 2. 利用Gromacs软件处理模拟数据, 并绘图分析, 结合实验数据, 得到相关研究性结论
固液体系	教学(教师)	实验 实验: 腰果酚表面活性剂, 二氧化硅 模拟: 1. 学习通上传SiO ₂ -OH参数文件 2. 准备固液体系模拟计算参数文件	实验 实验: 讲解实验理论内容 模拟: 指导学生构建固液体系模型、模拟计算	理论 讲解 1. 配合学习通相关课程资料, 线上线下混合讲解实验数据处理方法 2. 讲解VMD软件的使用方法, 指导学生处理固液模拟相关数据
	学习(学生)	预习 利用Avogadro软件优化SiO ₂ -OH结构模型	实验过程 实验: 1. 配制固液体系溶液 2. 调试仪器, 测表面张力, 并记录数据 模拟: 1. 使用Packmol构建模型 2. 使用Gromacs软件模拟计算	数据处理 1. 结合物理化学理论知识, 处理实验数据, 分析规律 2. 利用Gromacs软件处理模拟数据, 并绘图分析, 结合实验数据, 得到相关研究性结论

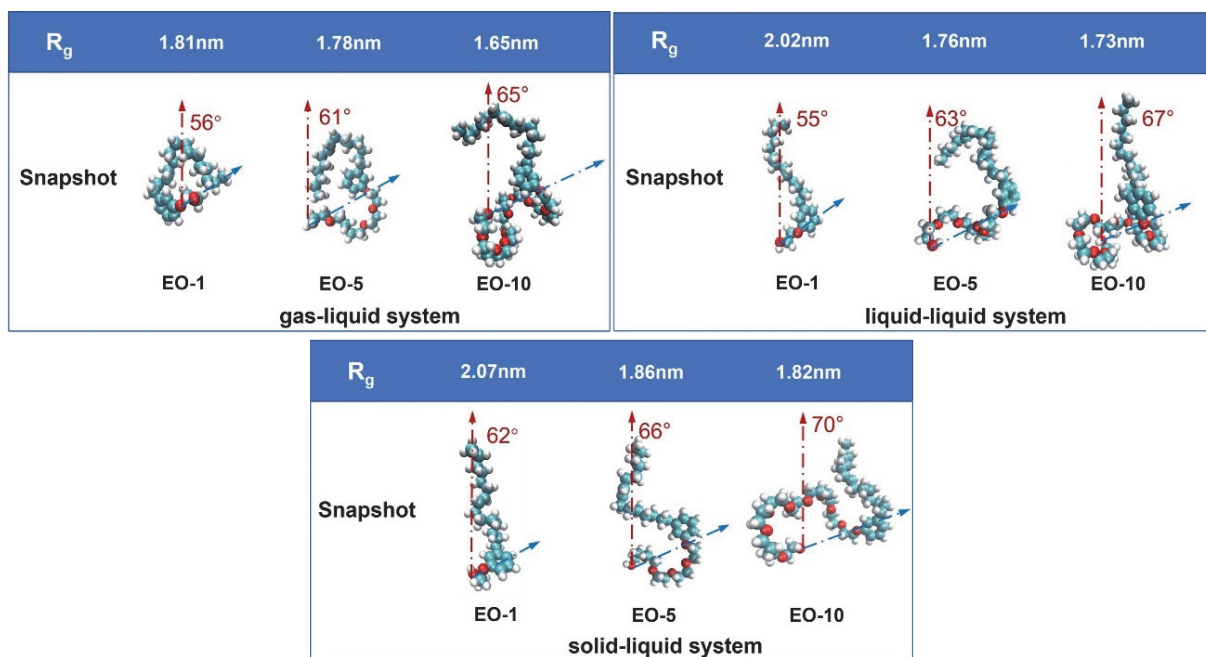


图3 不同体系各表面活性剂的回转半径及倾斜角(模拟)

3.1.2 倾斜角

以亲水基末端氧原子到EO链首个氧原子的向量与Z轴的夹角定义为亲水基倾斜角。表面活性剂在各体系的倾斜角分析结果见图3。由图可知，倾斜角随着EO链长增加而增大，表面活性剂与界面的接触面积随之增加，界面厚度增大。

回转半径和倾斜角的数据计算以及表面活性剂在界面吸附时形态信息的可视化构建，使学生更直观地了解表面活性剂构象对界面形态的影响，引导学生深入理解亲水链的作用机理。

3.2 表面活性剂对界面吸附的影响

3.2.1 气液体系

各溶液表面张力的测定结果如图4所示。根据曲线数据计算得到EO-1、EO-5、EO-10的临界胶束浓度分别为 8.00×10^{-5} 、 1.25×10^{-4} 、 $1.75 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。临界胶束浓度随着EO链长的增加而增加，表面张力下降。使用吉布斯吸附等温式计算溶液的饱和吸附量，进一步得到实验中表面活性剂吸附横截面积，分别为260.1、244.8、215.2 nm^2 。

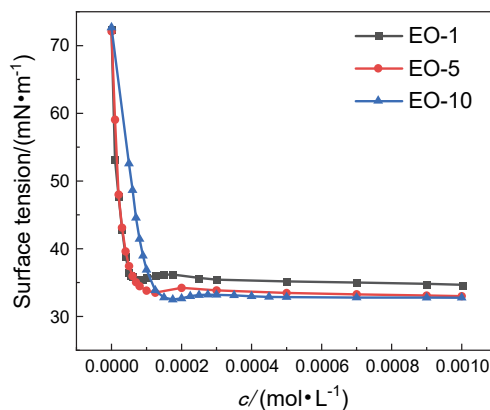


图4 各表面活性剂气液体系表面张力(实验)

MD模拟计算得到三种表面活性剂分子的溶剂可及表面积分别为37.12、51.45、72.04 nm²，均小于实验计算的表面活性剂吸附横截面积，说明构建模型的浓度在临界胶束浓度以下，避免了胶束的产生影响模拟结果。图5结果说明不同亲水基链长的表面活性剂在气液界面吸附的效果明显不同。EO链长越长，亲水基越易深入水相，表现良好的水溶性。实验和模拟综合设计使本综合实验兼具理论性和应用性。

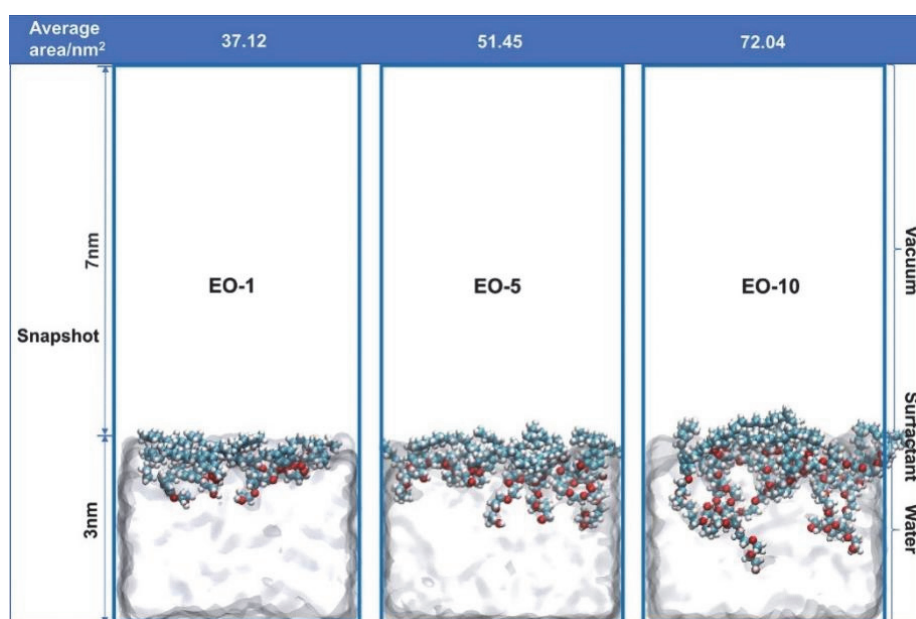


图5 不同表面活性剂在气液界面的平均吸附面积的快照(模拟)

3.2.2 液液体系

通过实验测定的界面张力(图6)结果，可以发现表面活性剂能够有效降低油水体系的界面张力。随EO链长越长，界面张力降低程度越大。由于实验难以从原子层面说明表面活性剂降低界面张力的作用机理，因此设计了MD模拟，可视化地展示表面活性剂在油水界面的吸附行为。根据结果可知，模拟体系中水相和油相的密度与理论值基本一致(图7)，说明模拟体系的模型构建、力场选择和参数设置合理准确，可以反映各个体系的界面现象。

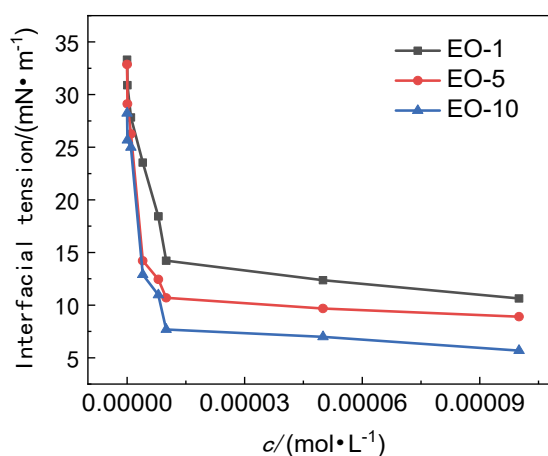


图6 各表面活性剂液液体系界面张力(实验)

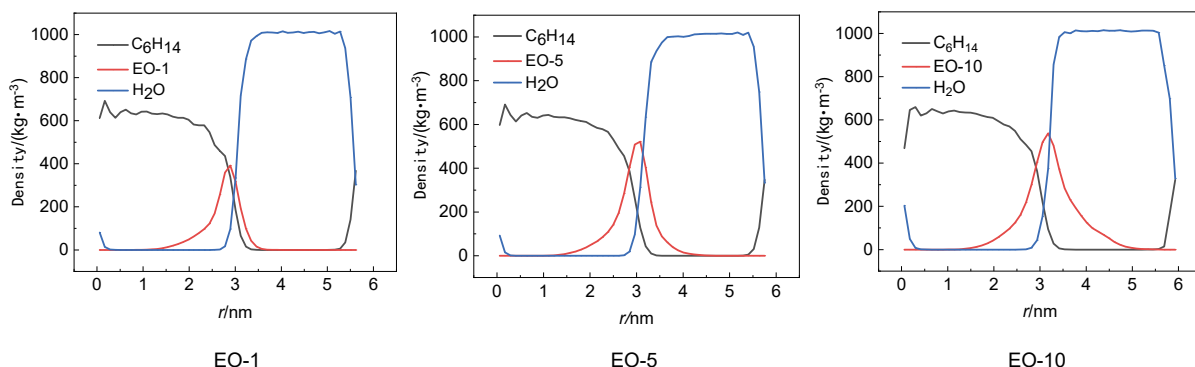


图7 油水体系不同表面活性剂的密度分布(模拟)

图8展示了油水两相之间形成了明显的界面。表面活性剂分子吸附在油水界面处，亲油基团和亲水基团分别渗透到油相和水相中，形成乳化效果。根据体系密度分布图计算体系的界面厚度，得出EO-1、EO-5、EO-10对应体系的界面厚度分别为7.7、10.1、15.4 Å (1 Å = 0.1 nm)。界面厚度随EO链长的增加而增大，说明表面活性剂在油水界面之间吸附程度增加，形成更好的聚集效果。学生可以使用VMD软件编辑吸附过程的动态视频的效果进一步观察表面活性剂在界面吸附形态的变化，锻炼学生对软件的使用能力，体现了教学设计的创新性。

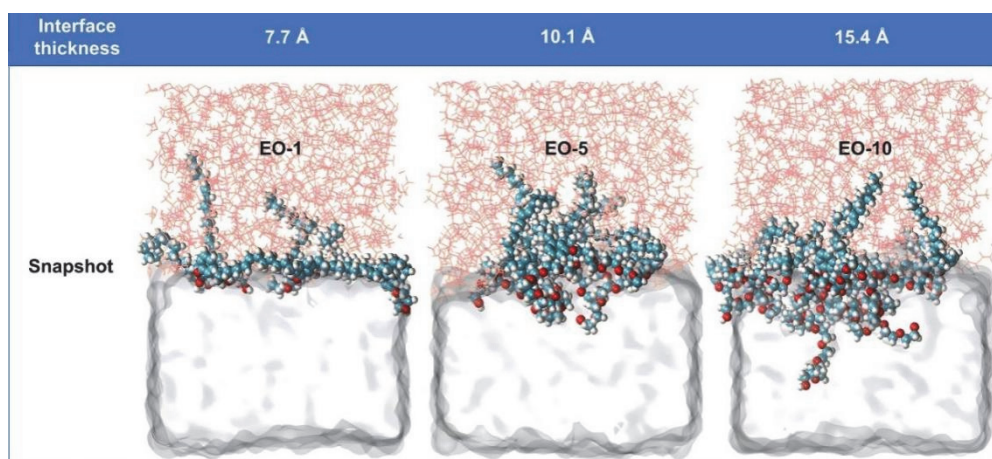


图8 不同体系平衡时快照(模拟)

3.2.3 固液体系

表面活性剂在SiO₂-OH表面的吸附量结果如图9所示。由图可知吸附量最终达到饱和，且随着EO链长的增加饱和吸附量也逐渐增大。

由于实验过程中，表面活性剂与二氧化硅颗粒混合时，无法了解两者吸附的微观状态。增加的MD的相关计算从微观角度展示出了表面活性剂与SiO₂-OH的动态吸附效果(图10)。不同表面活性剂在模拟初期和吸附平衡阶段与SiO₂-OH的作用现象明显不同。MD的增加将数据与图形相结合，共同说明了表面活性剂与SiO₂-OH的吸附效果。

表面活性剂对固体颗粒的吸附能计算结果如表3所示。三种表面活性剂在SiO₂-OH表面的吸附能均为负值，说明可以自发吸附。吸附能数值的绝对值的大小为EO-10 > EO-5 > EO-1，表明随着EO链长的增加，表面活性剂分子与SiO₂-OH表面之间的引力越大。吸附能的计算进一步解释了表面活性剂的固液体系的吸附作用。多种数据的分析方法结合可以帮助学生更好地掌握固液体系吸附机理，同时数据分析难度增加也提升了教学的高阶性和挑战度。

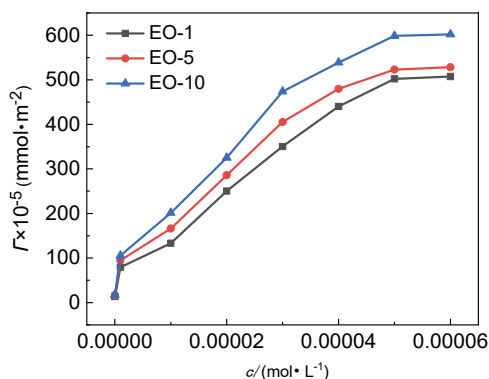
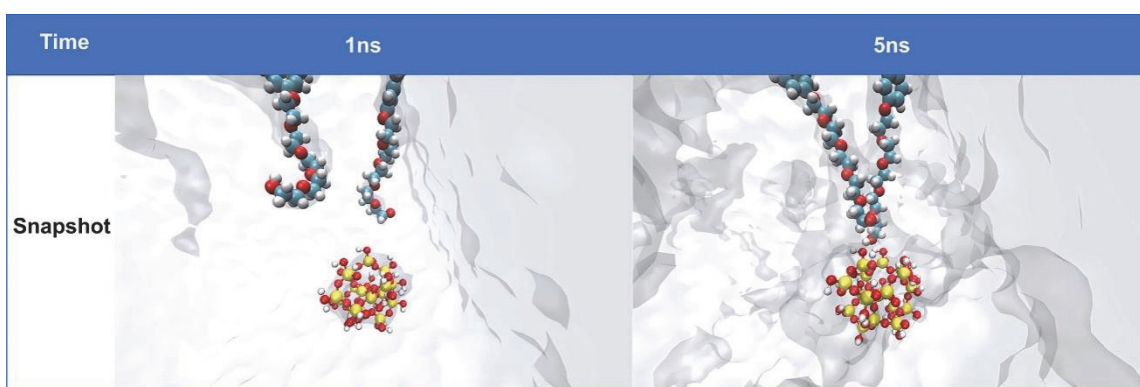

 图9 不同表面活性剂在SiO₂-OH表面的吸附量(实验)


图10 表面活性剂吸附前后的快照(模拟)

 表3 表面活性剂在SiO₂-OH表面的吸附能

表面活性剂	吸附后体系总能量 (kJ·mol ⁻¹)	表面活性剂能量 (kJ·mol ⁻¹)	水和SiO ₂ -OH能量 (kJ·mol ⁻¹)	吸附能 (kJ·mol ⁻¹)
EO-1	-445915.00	118.24	-367607.00	-13169.58
EO-5	-443114.00	688.94	-367607.00	-13273.44
EO-10	-439529.00	1434.02	-367607.00	-13421.02

3.3 表面活性剂对分子间作用的影响

3.3.1 径向分布函数

本节通过MD计算,引入径向分布函数(RDF)和氢键的数据分析方法辅助教学,配合实验数据,更好地研究不同作用力在界面吸附过程中发挥的作用^[6]。在气液、液液和固体系中,计算了表面活性剂与水分子的RDF,在固液体系中计算了表面活性剂与SiO₂-OH的RDF。

气液体系表面活性剂RDF曲线(图11a)峰值位置相差不大,且峰值均随EO链长增加而增大。在液液体系RDF中(图11b),第一个峰的位置和数值均相差不大,但是第二个峰的大小有明显差别。在两种体系中,第一个峰与第二个峰之间的距离约为0.23 nm,与氢键的距离相近(0.27 nm),说明它们之间存在氢键作用,并产生了两个水化层。综合比较图11和图12的结果可知,EO-10的表/界面作用更强。

图11c所示,各体系RDF的第一峰值出现在0.24 nm附近,位置差别较小,说明SiO₂-OH团簇与表面活性剂分子之间存在氢键相互作用,且峰值随着EO链长的增加而增大。由此可见,较长的EO链可以与SiO₂-OH的表面羟基形成更多的氢键,从而使表面活性剂更易吸附在SiO₂-OH表面。

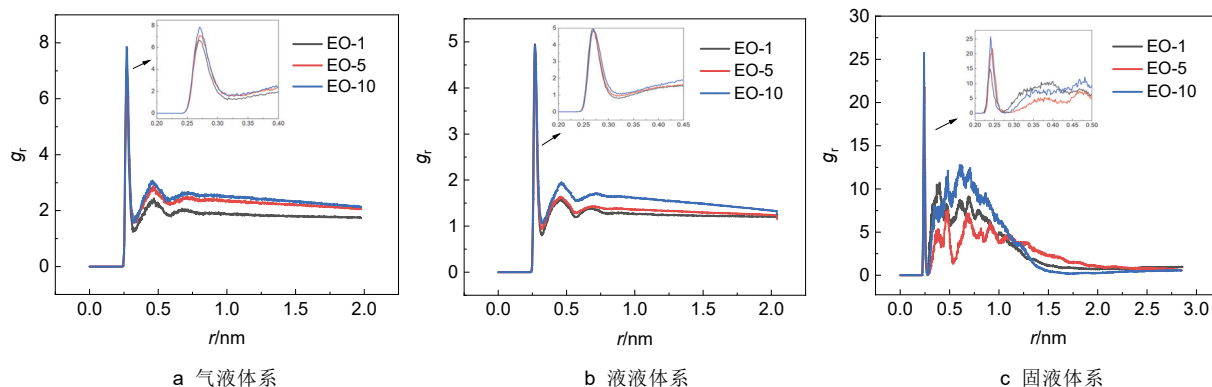


图11 各个体系不同表面活性剂的RDF曲线(模拟)

3.3.2 氢键

MD模拟分别计算了表面活性剂与水分子的氢键(气液、液液体系)和表面活性剂分子与SiO₂-OH的氢键(固液体系)。图12展示了各体系氢键个数变化,其趋势与RDF相同。进一步说明MD计算中的模型与计算方法能够准确反映出体系的界面性质。RDF和氢键(图13)从分子间作用力的角度进一步印证了实验测试中界面张力的变化趋势。弥补了传统实验中实验数据难以从微观角度解释体系规律的不足。同时,两者数据分析更好地体现了界面化学机理研究^[7],与物理化学理论课的内容结合非常紧密,形成“理论+实验”的创新性设计。

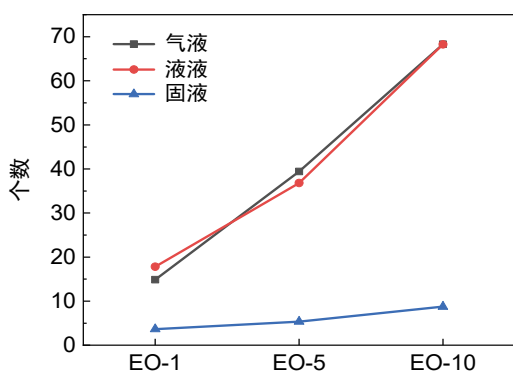


图12 各体系不同表面活性剂的氢键(模拟)

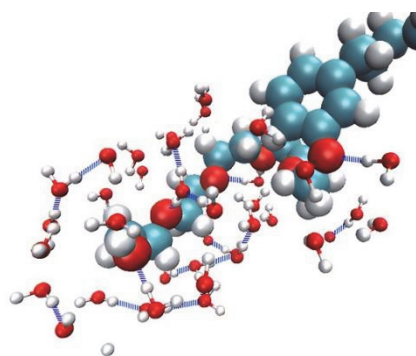


图13 表面活性剂亲水基氢键形成示意图(模拟)

4 结语

随着计算机的不断发展,计算化学实验也逐步应用于实验教学。本实验通过传统实验与计算化学实验的融合,提升了实验内容的高阶性和创新性。其中分子动力学模拟部分采用的软件(Packmol、VMD、Gromacs等)均为开源,便于推广。模拟部分实验可以通过计算平台后台运行,节约了线下实验教学时间,让学生合理利用时间更好地理解软件操作和数据分析相关知识,提高了课堂效率和教学效果。

参考文献

- [1] 艾玥洁. 大学化学, 2020, 35 (8), 122.
- [2] 张恒, 宋其圣, 贾春江, 苑世岭. 大学化学, 2023, 38 (5), 172.

- [3] Chen, B. W. J.; Xu, L.; Manos, M. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (2), 1007.
- [4] 张欣, 王思, 丰海松. 化学教育(中英文), **2023**, *44* (6), 53.
- [5] 冯刚, 石臻, 张荣斌, 卢章辉. 化学教育(中英文), **2020**, *41* (22), 89.
- [6] 高杰, 王磊. 化学教育(中英文), **2014**, *35* (7), 10.
- [7] 吴萍萍, 宋磊, 殷长龙, 李军, 白鹏. 化学教育(中英文), **2022**, *43* (4), 75.