

分子模拟研究疏水段结构对阴离子型氟表面活性剂气/液界面结构的影响

吴盼,任涛,李嘉辰,张丽

(浙江理工大学理学院化学系,杭州 310018)

摘要: 氟表面活性剂广泛应用于工业各领域,表面活性剂的各种应用均与其在气/液界面的吸附层结构密切相关,探讨氟表面活性剂分子结构对气/液界面层结构的影响具有重要的应用价值和理论意义。文章采用分子动力学模拟探讨了阴离子型氟表面活性剂疏水段结构对其气/液界面结构的影响。研究结果表明含氟链段的长度影响阴离子表面活性剂 PFOS 的界面结构,当氟碳原子数目为 8 的时候,该表面活性剂在界面处形成有序性单分子吸附层。疏水段的氟化程度对 PFOS 链段在气/液界面层排布的有序性以及疏水链段角度分布影响较大。当氟化程度较高时,表面活性剂单分子层在界面有序性较好;随着氟化程度降低,表面活性剂单分子层有序性降低,表面活性降低。

关键词: 气/液界面结构;氟表面活性剂;分子动力学模拟;疏水链段结构

中图分类号: O647.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)01-0133-07

0 引言

表面活性剂是具有双亲性质和非对称结构的有机分子,其结构通常由亲水的极性基团与疏水链段所构成,含氟离子型表面活性剂是重要的特种表面活性剂之一,广泛应用于石油工业、消防、材料科学、金属表面处理以及造纸工业领域^[1-2]。前人的研究结果表明表面活性剂的在界面性质受其亲水头基结构^[3]和疏水链段结构^[4]影响。近几十年来,已有学者采用表面张力、X 射线反射(X-ray reflection, XR)小角中子散射法(small-angle neutron scattering, SANS)^[5],中子反射法(neutron reflectivity, NR)^[6],及频振动光谱法(vibrational sum-frequency spectroscopy, SFG)^[7]等方法对不同种类分子在气液界面的微观结构,分子分布以及其他界面性质进行了系统研究。Cross 和 Jayson^[8]发现表面张力方法测试精度较低,容易受溶液中的杂质及测试方法影响而产生较大的误差。Giulier 等^[4]使用掠角 X 射线衍射(grazing-incidence X-ray diffraction, GXID)揭示

氟化表面活性剂在界面处结构,研究表明氟化程度较高的疏水段容易在界面形成有序的六方晶格结构,而引入的碳氢 CH_2 会影响疏水段在气液界面堆叠的有序性。Ma 等^[9]结合频振动光谱与同位素标记方法研究了对二棕榈酰磷脂酰胆碱在气/液界面上的相转变过程,发现在不同相中疏水段烷基链呈现出不同的构象。

近年来随着计算机技术的发展,分子模拟被广泛应用于研究表面活性剂相关体系的性质,研究涉及表面活性剂分子在不同界面的吸附行为以及溶液中的自组装结构等^[10-11]。例如,Zhao 等^[12]使用分子动力学方法研究了无机盐对苯磺酸钠在气/液界面吸附行为影响,模拟结果与中子散射结果一致。Chanda 等^[13]比较了 C_{12}E_2 分子链段在油/水界面与气/水界面的倾斜角分布及分子的构象变化,发现表面活性剂分子在油/水界面比在气/水界面的构象更为伸展。Chen 等^[14]比较了几种抗衡离子对 SDS 的气/液界面层结构中烷基链段的有序性参数的影响,

收稿日期:2016-04-19 网络出版日期:2017-01-03

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY13B030008);国家自然科学基金项目(20904048)

作者简介:吴盼(1992-),江西抚州人,硕士研究生,主要从事计算机分子模拟方面的研究。

发现加入 MgCl_2 后,有序性参数会明显降低。这些成果不仅在分子尺度上加深了人们对表面活性剂气/液界面层结构的认识,同时也为实验遇到的问题做了有效补充和解释。在我们前期的工作中已经探讨了非离子型氟化表面活性剂和碳氢表面活性剂气/液界面结构差异及原因^[15]。本文在本课题组已有研究的基础上,以离子型表面活性剂全氟辛基磺酸钠($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$, perfluorooctanesulfonate, PFOS)为例,研究了不同长度的含氟疏水链段 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n=2,4,6,8$) 对氟化程度不同的疏水链段表面活性剂气/液界面结构的影响,揭示疏水段长度和氟化程度对阴离子型氟表面活性剂气/液界面层结构的影响。最终为含氟离子型表面活性剂的设计提供参考信息。

1 模型的构建和模拟细节

1.1 模型构建

以离子型表面活性剂全氟辛基磺酸(PFOS, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$)为例,每个PFOS分子占有面积为 35 \AA^2 ^[16],其气/液界面的初始模型构建如下:首先确定盒子的空间尺寸,设定其在空间直角坐标系中 x 、 y 、 z 方向的边长分别为 60 \AA , 60 \AA , 400 \AA ,其中心位置坐标设置在原点, x — y 平面为气/液界面水平方向, z 轴为法线方向。在盒子中心添加水分子,水分子层的厚度为 80 \AA 。再将指定数量的表面活性剂分子以单分子层形式平铺与水层的两个表面(x — y 平面方向),形成类似“三明治”的结构。表面活性剂的亲水基团朝向水分子,而疏水链段则远离水面。整条表面活性剂分子链以完全伸展的构象垂直排列于 x — y 平面。整个体系的质心与盒子中心重合。为确保体系总电荷为 0,向体系中加入数量与表面活性剂分子数相等的 Na^+ 离子。

1.2 力场参数及模拟细节

本文中所讨论的离子型表面活性剂的简称及其化学结构式列于表 1,所有表面活性剂分子结构均采用全原子模型。表面活性剂原子之间相互作用参数取自 CHARMM^[17] 力场,相互作用势能模型表达式如下:

$$U = \sum_{\text{bonds}} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{Urey-Bradley}} k_{UB} (s - s_0)^2 + \sum_{\text{dihedrals}} k_\varphi (1 + \cos(n\varphi - \delta)) + \sum_{\text{impropers}} k_\omega (\omega - \omega_0)^2 + \sum_{\text{non-bonded}} \left\{ \epsilon_{ij}^{\min} \left[\left(\frac{R_{ij}^{\min}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{ij}^{\min}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} +$$

$$\sum_{\text{residues}} U_{\text{CMAP}}(\varphi, \Psi) \quad (1)$$

表面活性剂分子中各原子电荷通过列于表 2,其中含氟链段电荷参数取自 Rossky 的工作^[18],所有模拟均使用 NAMD 2.7 软件包^[19]进行动力学模拟。表面活性剂的相互作用参数来自 CHARMM 力场,水分子模型为 TIP3P 刚性模型^[20]。模拟体系均为 NVT 系综,并采用 Langevin 动力学方法控制体系温度^[21],保持体系在恒温 298 K。范德华作用的截断半径设置为 12 \AA ,并采用 PME (particle mesh ewald) 方法^[22]来处理长程静电作用,不同原子之间的相互作用参数采用 Lorentz-Berthelot 混合物规则获得^[23]。模拟过程在 x 、 y 方向均采用周期边界条件; z 方向上不采用周期边界条件,模拟的步长设置为 2fs,分子动力学模拟运行总时间为 10ns,取最后 1ns 的结果进行统计分析。

表 1 所采用的阴离子型氟表面活性剂的简称及其分子式

简称	分子式
PFOS-2F	$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{-Na}$
PFOS-4F	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{-Na}$
PFOS-6F	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{-Na}$
PFOS-8F	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{-Na}$
PFOS-2F6H	$\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SO}_3\text{-Na}$
PFOS-6F2H	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{-Na}$
PFOS-4F4H	$\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{-Na}$

表 2 离子型表面活性剂分子中个原子的电荷

原子(基团)	电荷
C_{CF_3}	0.510
F_{CF_3}	-0.170
C_{CF_2}	0.240
F_{CF_2}	-0.120
C_{CH_3}	-0.450
H_{CH_3}	0.150
C_{CH_2}	-0.300
C_{CH_2}	0.150
H_{CH_2}	0.650
S_{SO_3}	-0.550
O_{COO^-}	-0.760
C_{COO^-}	0.520

2 结果与讨论

2.1 氟化段长度对气/液界面结构的影响

Stephenson 等^[24]研究结果表明当氟表面活性剂的碳氟链段长度为 8 个碳时其降低表面张力的效果最好;而具有同样亲水基团结构的碳氢表面

活性剂,其疏水段要达到 12 个碳的长度才能达到最佳效果,即疏水链段长度不一样,表面活性剂在气液结构不一样,因此本节中探讨阴离子型表面活性剂全氟辛基磺酸中氟化段长度对其气/液界面结构的影响。

图 1(a)和图 1(b)分别表面活性剂 PFOS-2F 与 PFOS-8F 体系的瞬时构型,图 1(c)和图 1(d)分别为水分子及表面活性剂疏水链段在 z 方向的密度分布。不难发现,当含氟段长度为 2 时,PFOS-2F 分子表现出较好的水溶性,大量的表面活性剂分子与 Na^+ 均匀分散在水相中,与图 1(c)所示的密度分布图能够较好的吻合。即 PFOS-2F 体系中表面活性剂分子在溶液中有分布,且该表面活性剂在界面

处的密度分布强度最弱。随着含氟链段长度不断增加,水相中的表面活性剂分子逐渐减少,气/液界面层吸附的表面活性剂分子数逐渐增多,表面活性剂分子在界面处的密度分布逐渐增强。当含氟段长度为 8 时,PFOS-8F 体系表现出较好的表面吸附能力,几乎所有表面活性剂分子都吸附在气/液界面处,并形成致密的吸附层;钠离子则在亲水头基附近形成一层离子层。综上所述,当含氟段较短时,PFOS- n F 表现水溶性较强,随着表面活性剂分子中疏水链段长度增加,分子的水溶性变差,其气/液界面吸附的能力增强,当含氟链段长度为 8 时,表面活性剂分子能够在气液界面处形成有序性较好的单分子吸附层。

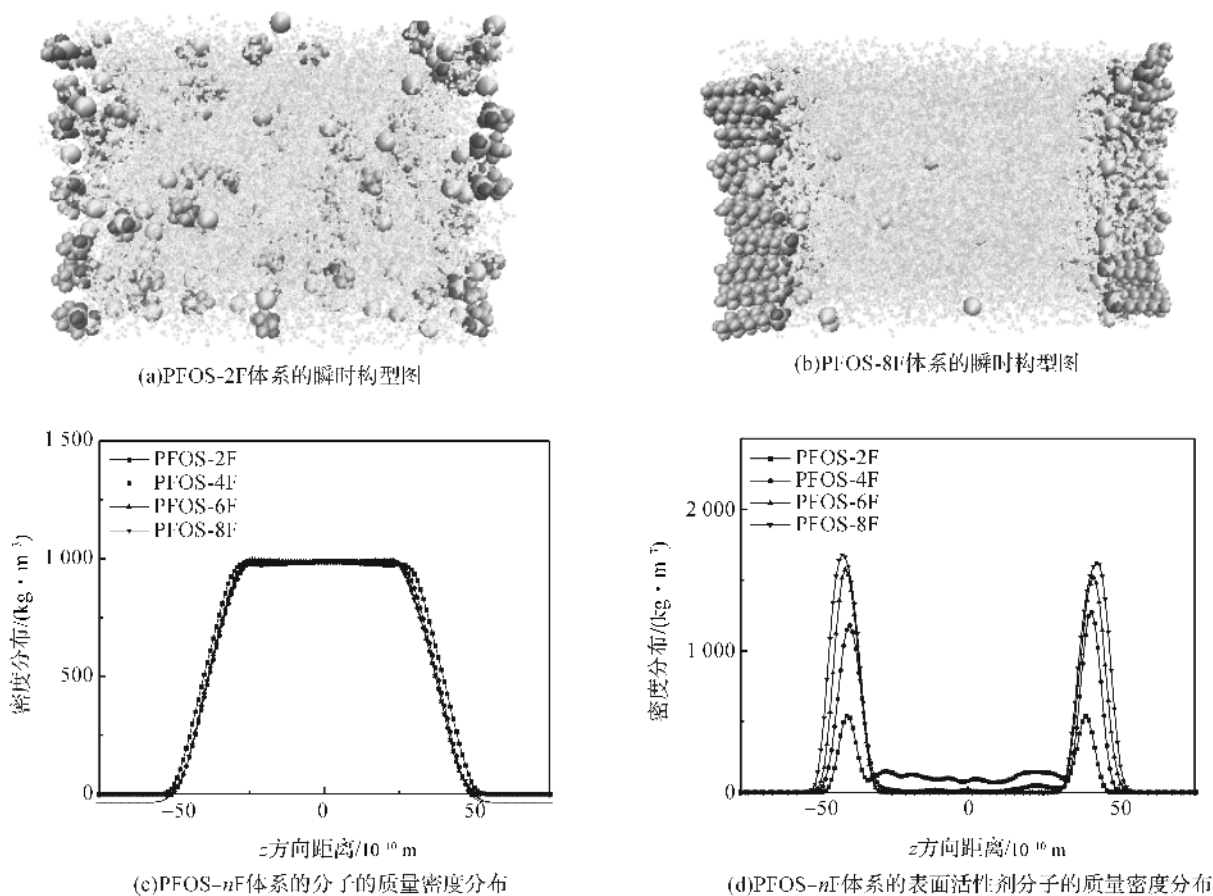


图 1 表面活性剂 PFOS-2F 与 PFOS-8F 体系的瞬时构型和 PFOS- n F 体系的水分子及表面活性剂分子的质量密度分布图

密度分布的结果只能反应体系中不同组分沿 z 轴方向的分布情况,而无法得到表面活性剂分子的取向、排布以及构象等信息,而通过分析疏水链段的取向角分布则能更好的分析此类信息。表面活性剂中疏水链段与 z 方向夹角 θ 定义为表面活性剂分子中第一个 CF_2 基团与 CF_3 之间的矢量与 Z 轴之间的夹角。从图 2 所示的 PFOS- n F 体系疏水链取向角

的概率分布图可以发现 PFOS-2F 体系含氟链段与 z 方向夹角分布最宽,其范围包含于整个区间,这可能时大量表面活性剂分子溶解在水中所致,导致其疏水链段取向角会呈现无序的宽分布。随着 PFOS- n F 分子疏水段长度变长,疏水链段角度分布由宽变窄,且峰值出现的位置逐渐靠近 0 度角,即随着含氟链段长度增加,表面活性剂分子更倾向于以与

界面垂直的排布。这是由于随着含氟链段增加,表面活性剂分子水溶性变差,表面吸附作用增强,分子链段倾向于在气液界面处有序堆积,从而使得溶液表面活性提高,稳定性增强。当含氟链段长度增加到8时,表面活性剂在气/液界面主要角度分布在 250° 。

图2(b)为疏水尾链链端的 $C(CF_3)$ 原子间的径向分布函数图。从图中不难发现,随着PFOS- nF 分

子含氟段长度的增加,径向分布函数的峰值逐渐升高,且表现出周期性规律;其中PFOS-2F只在 5.15 \AA 附近出现了一个峰,且峰值只有6.72左右,而PFOS-8F则分别在 5.36 \AA 、 10.26 \AA 、 15.22 \AA 、 20.34 \AA 出现周期峰,且随着含氟段长度的增加,这种趋势越来越明显,即PFOS- nF 在界面的长程有序性变好。

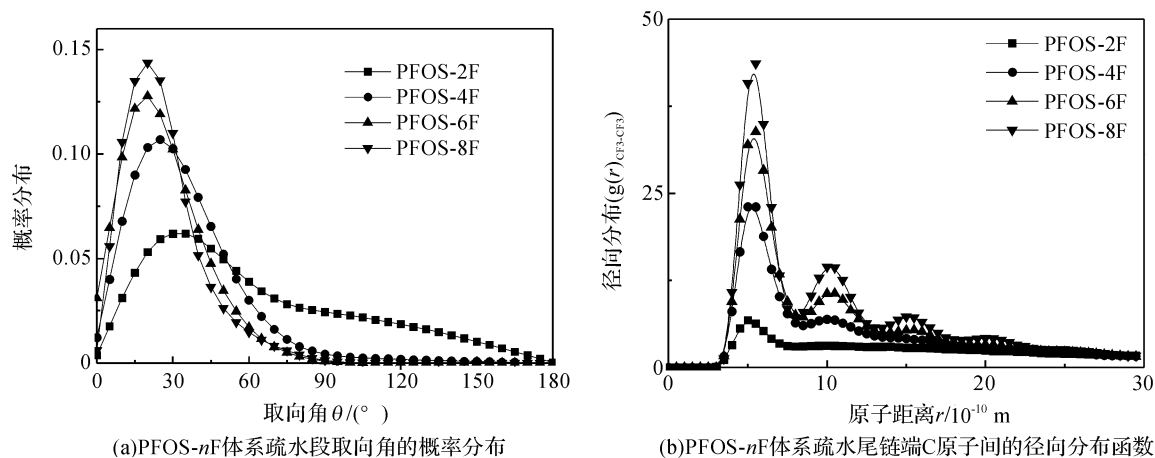


图2 PFOS- nF 体系疏水段取向角的概率分布与链端C原子间的径向分布函数

角度分布虽然均可以解释疏水链在界面处的排列结构及构象信息,但是得到的结果均为定性的结果,不够精确。基于此,我们引入了有序性参数^[25]。计算有序性参数 S_m 的公式如下:

$$S_m = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \alpha - 1 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \langle \vec{i}_i \vec{i}_j \rangle^2 - 1 \rangle \quad (2)$$

公式中 i 和 j 向量为连接基 CH_2 与沿疏水尾链方向各个氟碳的向量, α 为 i 和 j 向量之间的夹角。在以往的工作中^[16]我们已经计算了不同表面活性剂疏水链段在气液界面处有序性参数,并数并与表面张力结果进行比较。研究表明随着碳氢链段长度的增加,疏水链段有序性参数逐渐增加,表面张力越低。换言之,对于具有相同头基的表面活性剂链段,疏水链段在气液界面排列越有序,该表面活性剂溶液表面张力越低。图3为PFOS- nF 体系中疏水段在气液界面处的有序性参数,其中PFOS-2F分子在界面处的有序性参数值最低,接近于0,即PFOS-2F分子在界面处呈无序排布;这与前面所示的角度分布结果一致。不难发现随着疏水段长度的增加,界面层分子的有序性逐渐升高,PFOS-8F分子在界面处的有序性最好,接近0.6。该研究结果表明随着含氟链段长度增加,氟化表面活性剂溶液的活性增加,表面张力降低。我们采用同样的方法研究了全碳氢表面活性剂(PFOS-8H)分子在气液界面结

构,研究结果表明相比于PFOS-8F在界面能够形成有序单分子层,PFOS-8H在界面有序性较差,其有序性参数约为0.2,即全碳氢表面活性剂在界面接近无序状态,该结果能够较好的吻合,碳氟表面活性剂能够更好的降低溶液的表面张力。

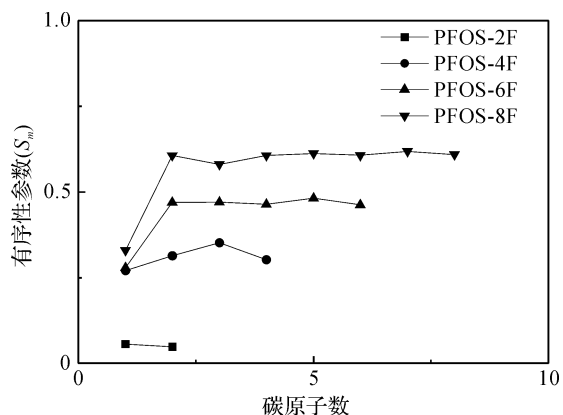


图3 PFOS- nF 体系疏水段的有序性参数

表面活性剂分子在界面层的吸附行为不仅与其疏水段的结构相关,还受亲水头基结构的影响。基于此进一步分析了亲水头基中氧原子与周围水分子之间的径向分布图,结果如图4所示。随着含氟链段长度增加,亲水头基附近的水分子数减少,当疏水段长度较短,表面活性剂分子的水溶性较好,同时表面活性剂分子间排布的不够紧密,还存在较多空隙供

水分子进入。当疏水段长度增加,表面活性剂分子在界面层排列的有序性升高,亲水头基间的密度增加,分子间的间隙减少,大量水分子被排开;为揭示亲水头基附近水分子的状态与疏水段长度间的关系,进一步利用爱因斯坦方程^[26]统计第一壳层中水分子扩散系数:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \| r_i(t) - r_i(0) \|^2 \rangle_{i \in A} = 6D_A t \quad (3)$$

其中, $r_i(t)$ 是 A 分子中 i 原子在 t 时刻的位置;对于体系中含有多个分子时, r_i 是分子质心的位置。图 4 所示的氧原子与水分子表面活性剂分子亲水头基第一水化层定义为 PFOS- n F 体系中亲水头基第一壳层中水分子均方位移 (mean square displacement, MSD)^[27] 结果如图 5 所示。第一壳层中水分子扩散系数 (D) 以及水分子之间的平均氢键数结果列于表 3。不难发现第一壳层中水分子的扩散系数随着疏水链段长度的增大而减小,即随着含氟段的长度增加,头基附近的水分子的运动能力减弱。通过比较头基氧原子与水分子形成的平均氢键数发现,平均氢键数随疏水段长增加而变小,也印证了之前的分析结果,即随着疏水段长度增加,头基间的密度升高,头基附近的水分子数量减少了。

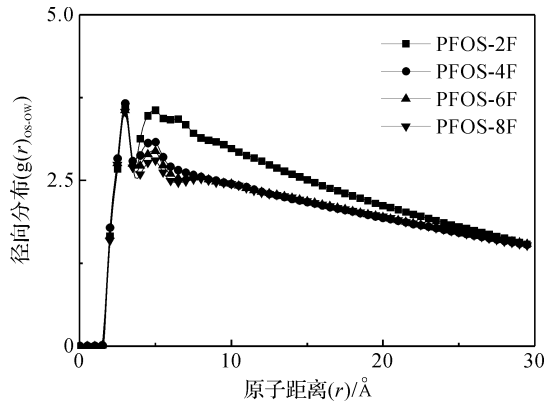


图 4 PFOS- n F 体系亲水段的头部 O 原子与水中氧原子间的径向分布函数

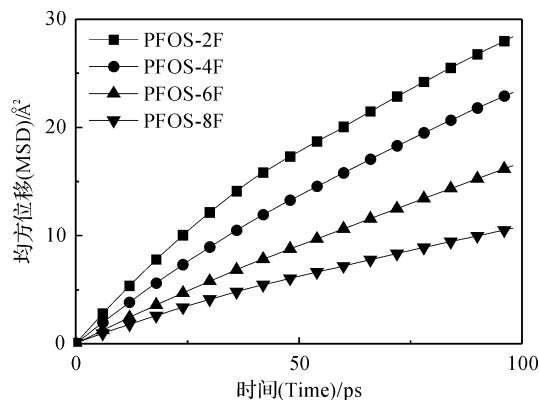


图 5 PFOS- n F 体系中亲水头基附近水分子的均方位移

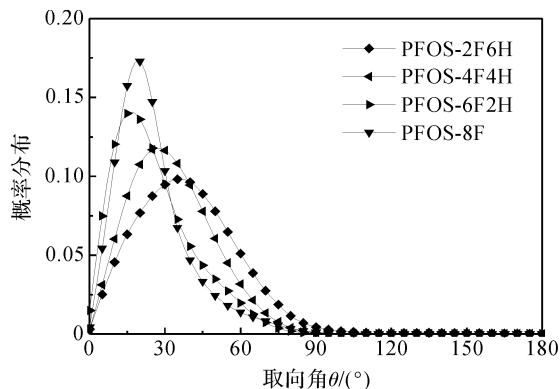
表 3 亲水头基附近水分子的扩散系数与平均氢键数

表面活性剂	扩散系数 $D(\text{\AA}^2/\text{ps})$	平均氢键数
PFOS-2F	0.1038	1.495
PFOS-4F	0.0817	1.279
PFOS-6F	0.0581	1.139
PFOS-8F	0.0384	1.096

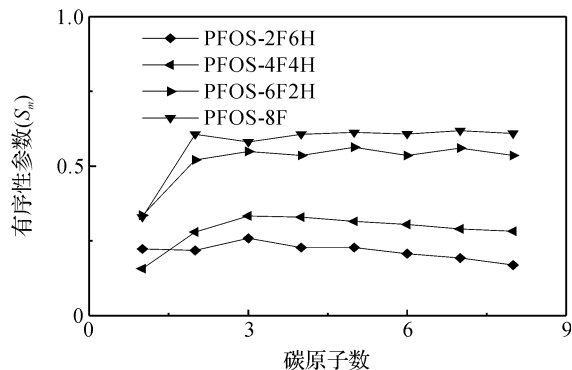
2.2 氟化程度对气/液界面结构的影响

上节研究结果表明含氟链段为 8 时,表面活性剂能够在界面处形成有序结构,能够有效的增强表面活性,在此基础上进一步探讨了疏水段氟化程度对阴离子型氟表面活性剂气/液界面结构的影响。其中表面活性剂结构式列于表 1 中。

图 6 (a) 为不同氟化程度表面活性剂分子中疏水段在气液界面处取向角的概率密度分布。当含氟链段长度为 2、4、6、8 个氟碳原子时,其峰值角度分别出现在 42° 、 30° 、 20° 和 15° 附近,即随着疏水段氟化程度的升高,体系的取向角度分布逐渐变窄,且角度值逐渐靠近法线方向。对比 PFOS-6F2H 与 PFOS-8F 体系中角度分布图不难看出,当疏水段包含一定长度的



(a) 不同氟化程度的 PFOS- n FmH 体系的疏水段在气液界面处取向角



(b) 不同氟化程度 PFOS- n FmH 体系的有序性参数

图 6 不同氟化程度的 PFOS- n FmH 体系的取向角分布和有序性参数

CH₂ 链段时,可以改善疏水段的刚性,使其角度分布发生细微变化;但是当 CH₂ 链段过长,又会影响表面活性剂分子在界面的有序性排布。总体来说表面活性剂分子在界面越容易形成紧密的吸附层角度分布图结果表明随着疏水段氟化程度升高。

图 6(b)为不同氟化程度 PFOS-*n*F*m*H 体系的有序性参数,从图中不难发现随着氟化程度逐渐升高 PFOS-PFOS-*n*F*m*H(*n*+*m*=8)体系疏水段的有序性逐渐升高。当含氟段长度大于 6 个碳原子时,有序性有一个显著的提高,而 PFOS-6F2H 与 PFOS-8F 之间的差距已经很小。文献中曾报道含氟表面活性剂的碳氟疏水段达到 8 个碳的长度时其降低表面张力的效果最好,模拟结果则发现当 8 个碳的长度时,疏水段有较高的有序性。

与前文类似,通过计算不同氟化程度体系中亲水头基附近第一水化层中水分子的均方位移及扩散系数,可以获取亲水头基与水分子间相互作用的信息。从图 7 可以发现随着氟化程度升高,水分子的 MSD 和扩散系数逐渐减小(如表 4 所示):当疏水段氟化程度升高,表面活性剂分子与水分子间的相互作用变强,水分子运动受限。通过计算平均氢键数发现,当氟化程度升高,平均氢键数也会逐渐下降,这可能主要与空间位阻有关,表面活性剂头基分子间的排列较为紧密,则形成氢键的数量就会减少;而当亲水头基间密度减小时,其平均氢键数也会增加。

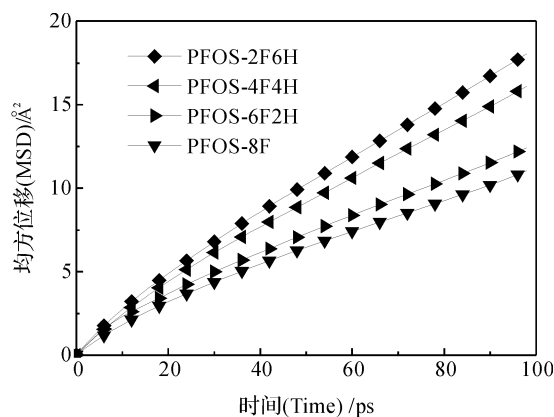


图 7 不同氟化程度 PFOS 亲水头基附近第一水化层中水分子的 MSD

表 4 亲水头基周围的水分子的扩散系数及平均氢键数

表面活性剂	扩散系数 $D(\text{Å}^2/\text{ps})$	平均氢键数
PFOS-2F6H	0.0618	1.31
PFOS-4F4H	0.0553	1.29
PFOS-6F2H	0.0429	1.15
PFOS-8F	0.0384	1.096

3 结 论

本文主要探讨了阴离子型氟表面活性剂的疏水段结构对溶液气/液界面层结构的影响。揭示了疏水段的氟化程度、氟化位置以及氟化段长度与表面活性剂分子在气/液界面层的有序性、角度分布以及密度分布之间的关系。主要结论如下:

a) 氟化段的长度将影响阴离子表面活性剂 PFOS 的疏水性。当氟化段长度为 2 个碳时,其水溶性较好,较多表面活性剂分子溶于水;随着含氟链段长度的增加,表面活性剂分子在界面处的有序性增加,当含氟碳原子数目增加到 8 的时候,该表面活性剂在界面处形成有序性单分子吸附层,表面活性最强。

b) 疏水段的氟化程度对阴离子氟表面活性剂 PFOS 在气/液界面层排布的有序性以及角度分布影响较大。当氟化程度较高时,疏水段与 z 轴间的夹角较小,且表面活性剂单分子层的有序性较好;当氟化程度降低,疏水段与 z 轴夹角会变大,且表面活性剂单分子层的有序性随之降低,表面活性降低。

参考文献:

- [1] 肖进新,邢航. 氟表面活性剂和氟聚合物(I)—性能、合成(生产)及应用概述[J]. 日用化学工业, 2016(1): 13-20.
- [2] XU J, SHIMPI P, ARMSTRONG L, et al. PFOS induces adipogenesis and glucose uptake in association with activation of Nrf2 signaling pathway [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2016, 290: 21-30.
- [3] 范雅珣,韩玉淳,王毅琳. Gemini 表面活性剂分子结构对其水溶液中聚集行为的影响[J]. 物理化学学报, 2016(1): 214-226.
- [4] GIULIERI F, JEANNEAUX F, GOLDMANN M, et al. Impact of the spacer on the condensing effect of fluorinated chains investigated by grazing incidence X-ray diffraction on ultrathin Langmuir monolayers[J]. Langmuir, 2012, 28(33): 12022-12029.
- [5] CURSCHELLASC, KOHLBRECHER J, GEUE T, et al. Foams stabilized by multilamellar polyglycerol ester self-assemblies[J]. Langmuir, 2012, 29(1): 38-49.
- [6] CHEN M, DONG C, PENFOLD J, et al. Adsorption of sophorolipid biosurfactants on their own and mixed

- with sodium dodecyl benzene sulfonate at the air/water interface[J]. *Langmuir*, 2011, 27(14): 8854-8866.
- [7] TANG C Y, HUANG Z, ALLEN H C. Interfacial water structure and effects of Mg^{2+} and Ca^{2+} binding to the COOH headgroup of a palmitic acid monolayer studied by sum frequency spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 115(1): 34-40.
- [8] CROSS A W, JAYSON G G. The effect of small quantities of calcium on the adsorption of sodium dodecyl sulfate and calcium at the gas-liquid interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 162(1): 45-51.
- [9] MA G, ALLEN H C. DPPC Langmuir monolayer at the air-water interface: Probing the tail and head groups by vibrational sum frequency generation spectroscopy[J]. *Langmuir*, 2006, 22(12): 5341-5349.
- [10] SHELLEY J C, SHELLEY M Y. Computer simulation of surfactant solutions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000, 5(1): 101-110.
- [11] TAREK M, BANDYOPADHYAY S, KLEIN M L. Molecular dynamics studies of aqueous surfactants systems[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 1998, 78(1): 1-6.
- [12] ZHAO T, XU G, YUAN S, et al. Molecular dynamics study of alkyl benzene sulfonate at air/water interface: effect of inorganic salts[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(15): 5025-5033.
- [13] CHANDA J, BANDYOPADHYAY S. Molecular dynamics study of surfactant monolayers adsorbed at the oil/water and air/water interfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(46): 23482-23488.
- [14] CHEN M, LU X, LIU X, et al. Specific counterion effects on the atomistic structure and capillary-waves fluctuation of the water/vapor interface covered by sodium dodecyl sulfate [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(33): 19205-19213.
- [15] ZHANG L, LIU Z, REN T, et al. Understanding the structure of hydrophobic surfactants at the air/water interface from molecular level [J]. *Langmuir*, 2014, 30(46): 13815-13822.
- [16] UNSAL H, AYDOGAN N. A new strategy to form multicompartment micelles: Fluorocarbon? hydrocarbon ion-pair surfactant[J]. *Langmuir*, 2009, 25(14): 7884-7891.
- [17] MACKERELL A D, BASHFORD D, BELLOTT M, et al. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(18): 3586-3616.
- [18] DALVI V H, SRINIVASAN V, ROSSKY P J. Understanding the effectiveness of fluorocarbon ligands in dispersing nanoparticles in supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(37): 15553-15561.
- [19] KALÉ L, SKEEL R, BHANDARKAR M, et al. NAMD2: greater scalability for parallel molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1999, 151(1): 283-312.
- [20] JORGENSEN W L, CHANDRASEKHAR J, MADURA J D, et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(2): 926-935.
- [21] BRÜNGER A T. X-PLOR: version 3.1: a system for x-ray crystallography and NMR [M]. London: yale University Press, 1992: 138.
- [22] DARDEN T, YORK D, PEDERSEN L. Particle mesh Ewald: an Nolog (N) method for Ewald sums in large systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(12): 10089-10092.
- [23] HIRSCHFELDER J O, CURTISS C F, BIRD R B, et al. Molecular theory of gases and liquids [M]. New York: Wiley, 1954: 656.
- [24] STEPHENSON B C, BEERS K J. Determination of the interfacial characteristics of a series of bolaamphiphilic poly (fluorooxetane) surfactants through molecular dynamics simulation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(39): 19393-19405.
- [25] EGBERTS E, BERENDSEN H J C. Molecular dynamics simulation of a smectic liquid crystal with atomic detail[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1988, 89(6): 3718-3732.
- [26] ALLEN M P, TILDESLEY D J. Computer simulation of liquids [M]. Oxford: Oxford University Press, 1989: 60.
- [27] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 112.

Preparation of Gd-doped and Gd/N-codoped TiO_2 Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance Research

JIANG Le, WEI Qi, Zhou Bin, WANG Yang

(College of Materials and Textiles; b. School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Gd-doped and Gd/N-codoped nano TiO_2 photocatalysts were prepared by sol-gel method. The morphology and microstructure of TiO_2 photocatalyst were characterized by XRD, TEM and EDS. The optical properties were tested by UV-Vis DRS and PL. Influence of Gd and Gd-N doping on the TiO_2 performance degradation of methyl orange under uv light and visible light was studied and its mechanism was studied. The results showed that 1.5% Gd-doped TiO_2 for 7.6 h under uv light could degrade 100% of methyl orange; 8.0% Gd-0.5% N doped TiO_2 for 7.6 h under visible light irradiation could degrade 68.4% of methyl orange.

Key words: TiO_2 ; Visible light degradation; Sol-gel method; Gd/N-codoped

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 139 页)

The Effect of Hydrophobic Segment Structure on Liquid/Air Interface Structure of Anionic Fluorinated Surfactant: A Molecular Simulation Study

WU Pan, REN Tao, LI Jiachen, ZHANG Li

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Fluorinated surfactants play a key role in many fields, and all the applications are closely related to the absorption layer structure of fluorinated surfactants at the air/liquid interface. Therefore, this paper discussed the effect of hydrophobic segment structure on liquid/air interface structure of anionic fluorinated surfactant through molecular dynamics simulation. It is found that the length of fluorine-containing segment influences the interface structure of anionic surfactant PFOS. When the number of carbon atoms is 8, the surfactants form an ordered monomolecular adsorption layer at the interface. The fluorination degree on the hydrophobic segment plays a great role for PFOS segment layout orderliness at air/liquid interface and the angle distribution between hydrophobic tails and xy plane. When the fluorination degree is high, the monomolecular layer of surfactant has good orderliness at the interface. As the fluorination degree decreases, the orderliness of monomolecular layer of surfactant reduces and the surface activity also lowers.

Key words: air/liquid interface structure; fluorinated surfactants; molecular dynamics simulation; hydrophobic segment structure

(责任编辑: 许惠儿)