

季铵盐双子表面活性剂自组装增黏机制研究

李高峰¹, 任铁成¹, 王 勇², 武玉双³, 卫青松³, 徐加放⁴

(1. 华北油田分公司第三采油厂, 河北任丘 062450; 2. 胜利石油管理局机关, 山东东营 257001;
3. 华北油田分公司第五采油厂, 河北任丘 052360; 4. 中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580)

摘要:采用实验和粗粒化分子动力学(CGMD)模拟相结合的方法研究 N,N'-双(十六烷基二甲基)-1,2-二溴化丁二铵盐(16-4-16)自组装增黏机制;通过反向非平衡态分子动力学(RNEMD)模拟的方法研究蠕虫状胶束体系黏度。结果表明:双子表面活性剂具有较好的增黏效果,随着双子表面活性剂浓度增加,胶束尺寸逐渐增大;双子表面活性剂具有较低的胶束融合自由能,表现出更强的聚集能力,更容易聚集形成蠕虫状胶束。

关键词:双子表面活性剂; 自组装; 黏度; 粗粒化分子动力学

中图分类号:O 647.2 **文献标志码:**A

引用格式:李高峰,任铁成,王勇,等. 季铵盐双子表面活性剂自组装增黏机制研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(6):163-169.

LI Gaofeng, REN Tiecheng, WANG Yong, et al. Mechanism of viscosity increased by ammonium gemini surfactant self-assembly[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016,40(6):163-169.

Mechanism of viscosity increased by ammonium gemini surfactant self-assembly

LI Gaofeng¹, REN Tiecheng¹, WANG Yong², WU Yushuang³, WEI Qingsong³, XU Jiafang⁴

(1. The Third Oil Production Factory, Huabei Oilfield Branch Company, PetroChina, Renqiu 062450, China;
2. Geological Scientific Research Institute, Shengli Oilfield, Dongying 257001, China;
3. The Five Oil Production Factory, Huabei Oilfield Branch Company, PetroChina, Renqiu 052360, China;
4. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Experiments and coarse-grained molecular dynamics simulation (CGMD) have been performed to study the mechanism of wormlike micelles formation and solution viscosity increase caused by butane diyl-a,w-bis(dimethylcetylammmonium bromide) (referred to as 16-4-16) surfactant self-assembly. And the reverse non-equilibrium molecular dynamics (RNEMD) was used to investigate the viscosity of the wormlike micelles. The experimental results illustrate that the gemini surfactant has good effect on the increase of solution viscosity, and with the increase of gemini surfactant concentration, micelle size increases gradually. It is also found that the gemini surfactant has the low potential mean force (PMF), and its self-assembly ability is very strong, which results in the wormlike micelles formation easily in gemini surfactant solution.

Keywords: gemini surfactant; self-assembly; viscosity; coarse-grained molecular dynamic

双子表面活性剂是由联接基团靠共价键把两个传统的单链表面活性剂联接在一起的一类新型结构的表面活性剂,具有高表界面活性、低临界胶束浓度、优异的耐盐性和良好的配伍性等^[1]特征,其聚集行为

也更加复杂^[2-3]。季铵盐双子表面活性剂具有合成方法简单、性质优异、性能稳定等特点^[4-5],短联接链的季铵盐双子表面活性剂在较低的浓度下可自组装形成蠕虫状胶束^[6-7]。当蠕虫状胶束的浓度达到临界缠

收稿日期:2016-01-19

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2015CB251200)

作者简介:李高峰(1972-),男,高级工程师,研究方向为油气田开发。E-mail:cy3_lgf@petrochina.com.cn。

通讯作者:徐加放(1973-),男,副教授,博士,研究方向为钻井液与井壁稳定、水合物防治与开发、分子模拟。E-mail:xjiafang@upc.edu.cn。

结浓度时,蠕虫状胶束相互缠绕,使溶液表现出明显的黏弹性。基于溶液的黏弹性质,这类表面活性剂可作为压裂液和转向酸应用于油气田开发中^[8]。表面活性剂体系研究大多采用实验方法^[9-12],使用静态及动态流变仪表征体系的黏弹性等宏观流变性能,通过冷冻刻蚀电镜观测表面活性剂组装体系的微观形貌。分子模拟方法被用来研究表面活性剂体系自组装过程及解释表面活性剂的聚集影响机制。Li等^[13]研究了聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂在受限空间的自组装,发现逐层自组装现象;Wang等^[14]研究表面活性剂复配体系的自组装过程,详细刻画了囊泡形成过程;Sangwai等^[15-16]等研究水杨酸钠(NaSal)及氯化钠(NaCl)对十六烷基三甲基氯化铵胶束形貌转变的影响,通过分析胶束周围电荷分布及自由能曲线揭示了其转变机制;Sammaikorpi等^[17]研究盐浓度诱导胶束分裂,通过详细分析分裂过程中表面活性剂分布情况,解释了盐浓度降低诱导胶束分裂的原因。笔者采用实验与粗粒化分子动力学(CGMD)模拟相结合的方法,以N,N'-双(十六烷基二甲基)-1,2-二溴化丁二铵盐(16-4-16)为研究对象,通过与其相应单链表面活性剂(CTAB)对比,研究双子表面活性剂自组装行为及增黏性能,以深入认识双子表面活性剂的自组装机制及增黏机制。

1 实验

1.1 材料

实验材料:十六烷基二甲基叔氨(分析纯,四川光亚科技股份有限公司)、1,4-二溴丁烷(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司)、无水乙醇(分析纯,安徽安特生物化学有限公司)、丙酮(分析纯,天津市河东区红岩试剂厂)、乙酸乙酯(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

双子表面活性剂16-4-16的合成采用季铵化反应的方法:将7.5 g(过量10%)十六烷基二甲基叔胺和2.5 g的1,4-二溴丁烷加入到含200 mL无水乙醇的三口烧瓶中,磁力搅拌至分散均匀。升温到80℃至乙醇回流,反应48 h。待产物冷却后,旋转蒸发除去乙醇,得到白色粗产物。在丙酮/乙酸乙酯重结晶3次,抽滤,真空干燥后得到白色粉末状产品。采用红外光谱和核磁共振氢谱对产物的化学结构进行表征。

采用去离子水分别配制质量分数为1%、2%、3%、4%和5%的2种表面活性剂溶液,实验温度均

为30℃。溶液的表观黏度由美国Brookfield公司的DV2T黏度计在恒定转速(61#转子,转速为6 r/min)条件下测定。采用英国马尔文公司生产的配备10 mW固态氦-氖激光发射器的Zetasizer Nano S90型纳米激光粒度仪进行动态光散射(DLS)分析。入射光波长为633 nm,散射角为90°,所有样品超声20 min。

1.3 模拟方法

1.3.1 模型及粗粒化力场参数

采用CGMD研究16-4-16和CTAB溶液的自组装行为及增黏行为。在尺寸为20 nm×20 nm×20 nm的水溶液体系中随机放入900个16-4-16,为了保证模拟表面活性剂的尾链个数相同,在同样大小的另一个体系中放入1800个CTAB。

粗粒化力场采用Matini^[18]力场,根据Matini力场的划分规则和分子结构,以及相关文献报道^[15-16],16-4-16和CTAB的粗粒化方法如图1所示。其中C₁是由4个疏水烃基基团组成,而C₂则是由3个疏水烃基基团所构成,亲水头基Q₀是由三甲基氯化铵以及与其相邻的两个烃基所组成,带一个单位的正电荷。粗粒度分子动力学模拟中的水由4个水分子组成,力场类型为P4,为了防止水形成有序结构^[18],将一种力场类型为BP4的特别的水珠子BW(大约占有所有水分子的10%)加入溶液体系。粗粒度化反离子由一个Br⁻和3个水分子组成,力场类型为Q_a。

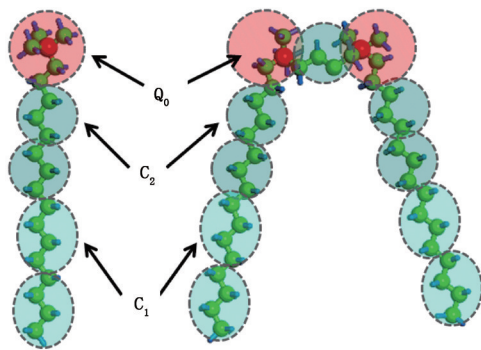


图1 16-4-16和CTAB的粗粒化方法
Fig.1 Coarse granulation method for 16-4-16 and CTAB

1.3.2 模拟参数设置

自组装部分采用Gromacs 4.5.5^[19]程序包实现。所模拟的体系3个方向均使用周期性边界条件。动力学过程采用NPT系综,温度设置为298 K,压强为1个大气压,时间步长设置为20 fs,系统的控温、控压方法采用Berendsen^[20]方法。非键相互作用截断半径设为12 Å,采用Gromacs标准移位函

数的分段处理的方法,范德华作用和静电相互作用分别在 0.9 ~ 1.2 nm 和 0 ~ 1.2 nm 加入截断函数,模拟总时间为 1 μs。

1.3.3 黏度计算方法

对自组装过程后的平衡体系进行黏度计算,模拟软件采用 Lammmps^[21] 软件,黏度计算采用反向非平衡态动力学 (RNEMD)^[22] 方法。原理见图 2。将模拟体系在 z 方向上划分 N 层,其中 N 为偶数。每 T 个时间步长选择第一层中质量为 m 且具有 x 轴方向负方向 i 个最大动量为 mv_{xi} 的 i 个粒子,同时也在第 N/2 层中选择质量同样为 m 且具有 x 轴正方向最大动量 mv_{xi} 的粒子,交换两者的速度。在 x 方向中产生动量流,ΔP_x=Σmv_{xi}-Σmv_{xi'},整个模拟过程中交换的动量为 P_x=ΣΔP_x。体系达到稳定后,沿 z 方向的动量通量为 j_z(P_x)=P_x/(2tL_xL_y),其中 t 为模拟的总时间。动量通量导致在 z 方向上产生速度梯度 ∂V_x/∂z。体系黏度计算公式为

$$\eta = \frac{P_x}{2tL_xL_y \langle \partial v_x / \partial z \rangle} \quad (1)$$

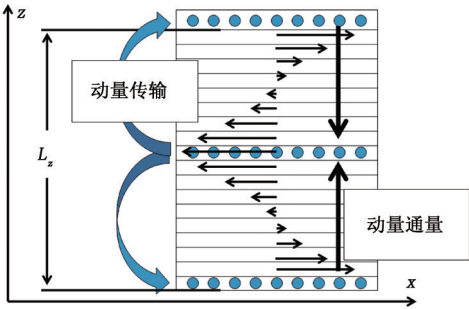


图 2 RNEMD 方法原理示意图

Fig. 2 Principle sketch map of RNEMD method

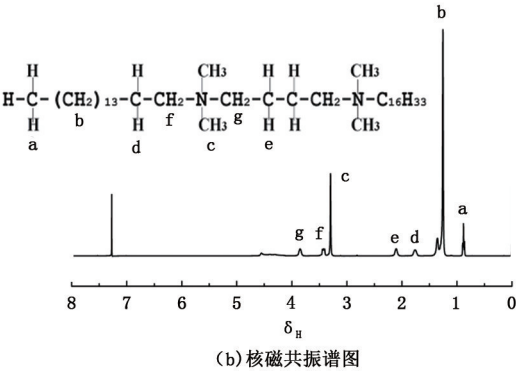
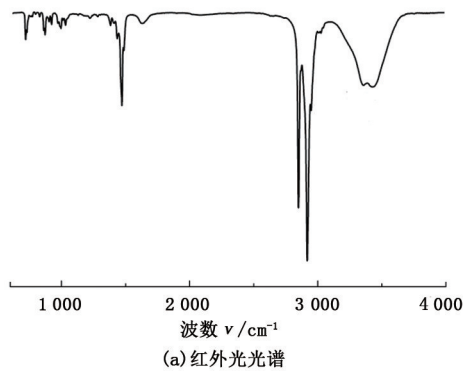


图 3 产物 16-4-16 的红外光光谱和核磁共振氢谱

Fig. 3 Infrared spectrum and ¹H-NMR spectroscopy of 16-4-16

2.2 体系表观黏度分析

图 4 给出了溶液的表观黏度随着表面活性剂质

本文中划分层数 N 为 20,每 T=50 步进行交换,为了产生不同的剪切速率,交换频率 i 可变,剪切速率与交换频率具有正相关性。采用 RNEMD 方法,体系的速度梯度通过交换内部粒子的动量得到,避免外界干扰对边界的影响及对自组装蠕虫状胶束的破坏,适用于自组装后体相剪切黏度计算。构型的可视化通过 VMD^[23] 软件实现。

2 结果分析

2.1 产物结构表征

实验得到的白色粉末产物分别用红外分光光度仪和核磁共振仪进行结构鉴定。产物的红外分析光谱见图 3(a),产物的核磁氢谱见图 3(b)。图 3(a)中,在 2917 和 2850 cm⁻¹有吸收峰,为 C—H 伸缩振动峰;在 1471 cm⁻¹有—CH₂、—CH₃ 的反对称弯曲振动吸收峰;在 720 cm⁻¹为 (CH₂)_n 的特征吸收峰;在 995 cm⁻¹处有季铵盐的特征吸收峰。综上,数据显示的合成产物具有目标产物的特征吸收峰。而在 3425 cm⁻¹有吸收峰,其为 O—H 的伸缩振动峰,在 1420 ~ 1330 cm⁻¹有 O—H 的面内变形振动,且在 1160 ~ 1000 cm⁻¹处没有 C—O 的伸缩振动吸收峰,推测产物中有少量 H₂O 的存在,这可能是由于合成的产物具有一定的吸湿性。图 3(b)中,¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 0.88 {6H, 2 [(CH₂)₁₃—CH₃]}; 1.20-1.50 {44H, 2 [N⁺—CH₂—CH₂—(CH₂)₁₂—CH₃]}; 1.85 [4H, 2 (N⁺—CH₂—CH₂—CH₂)]; 3.24 {12H, 2 [N⁺—(CH₃)₂]}; 3.41 [4H, 2 (N⁺—CH₂—CH₂)]; 3.91 (4H, N⁺—CH₂—CH₂—CH₂—N⁺)。由此可以证实产物为目标产物。

量分数的变化曲线,当质量分数小于 3% 时,两种表面活性剂溶液的表观黏度几乎不发生变化,当质量

分数大于 3% 时,双子表面活性剂溶液体系表观黏度随质量分数增加急剧升高,而单链表面活性剂溶液仍然维持较低水平。推测认为:当质量分数小于 3% 时,随着表面活性剂浓度升高,表面活性剂的聚集形态由单体到团簇再到球形胶束转变,两种体系黏度几乎不发生变化;当质量分数大于 3% 时,随着表面活性剂浓度的升高,双子表面活性剂的聚集形态由球形到棒状再到缠绕的蠕虫状转变,导致黏度急剧上升,单链表面活性剂聚集能力有限,不能发生由球形到蠕虫状胶束的转变,因此黏度几乎不变。在不同的双子表面活性剂浓度下,双子表面活性剂胶束尺寸分布如图 5 所示,随着浓度的增加,胶束尺寸逐渐增大,证实了聚集形态发生了由小到大的变化。为了揭示双子表面活性剂自组装形成蠕虫状胶束机制以及蠕虫状胶束增加体系黏度机制,进一步通过分子模拟的方法研究了双子表面活性剂的自组装行为以及组装体的增黏机制。

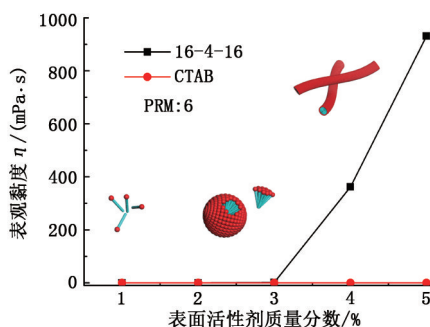


图 4 表观黏度与表面活性剂质量分数之间的关系
Fig. 4 Viscosity of surfactant solution at different mass fraction

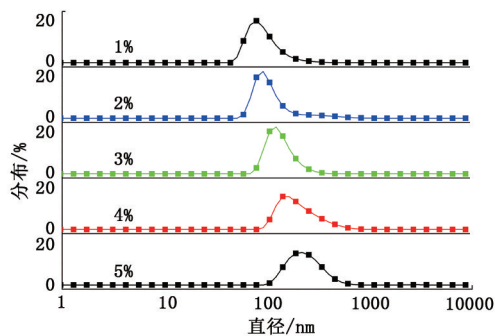


图 5 不同质量分数下 16-4-16 胶束的尺寸分布
Fig. 5 Size distributions of 16-4-16 micelles under different concentration

2.3 双子表面活性剂的自组装机制

CTAB 和 16-4-16 在不同时间的自组装过程快照见图 6。对于 CTAB 体系,由初始随机分布状态 ($t=0$ ns),快速形成表面活性剂小团簇 ($t=10$ ns),

然后这些小团簇相互融合,形成球形胶束 ($t=100$ ns),之后其形态保持不变。对于 16-4-16 体系,首先形成一些较大的团簇 ($t=10$ ns),这些较大团簇相互融合,形成球形胶束 ($t=100$ ns),球形胶束进一步融合形成蠕虫状胶束 ($t=1000$ ns)。

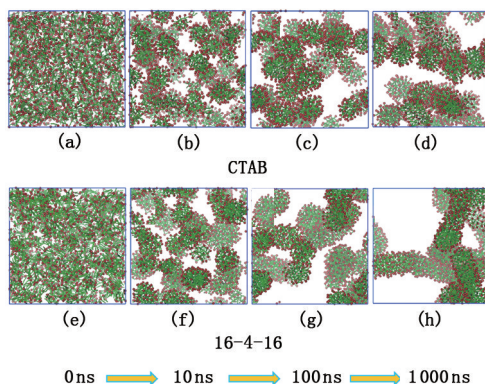


图 6 CTAB 和 16-4-16 自组装过程

Fig. 6 Self-assembly process of CTAB and 16-4-16

为定量分析 16-4-16 体系的自组装变化过程,计算了两种体系中胶束聚集个体数和最大聚集尺寸随时间变化曲线(图 7)。聚集体个数以及最大胶束尺寸在最后达到一个不变值,说明模拟基本达到平衡。在初始阶段,由于表面活性剂疏水作用,两种表面活性剂体系内聚集体个数骤减,最大胶束尺寸骤增,并且双子表面活性剂体系变化更加明显,说明双子表面活性剂在初始阶段就表现出很强的聚集能力。随后,最大胶束聚集尺寸呈现阶梯性变化,说明胶束尺寸增加是由不同的两个胶束相互融合所致;双子表面活性剂体系胶束融合形成更大的蠕虫状胶束,而单链表面活性剂只发生少量的胶束融合,形成聚集体个数较少的球形胶束,说明双子表面活性剂自组装成的胶束同样具有较强的聚集能力。

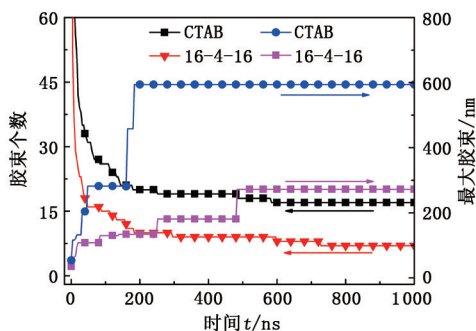


图 7 模拟体系中聚集体个数和最大聚集尺寸随时间变化曲线

Fig. 7 Evolutions of number of clusters and max cluster size for CTAB and 16-4-16

通过计算两个胶束融合过程中的自由能变化 (PMF^[16]),可以解释双子表面活性剂胶束具有较强聚集能力的原因。如图 8, CTAB 的 PMF 随着胶束间距离 r 的增加而增加,而 16-4-16 随着距离 r 的增加而减小,这说明双子表面活性剂胶束具有较强

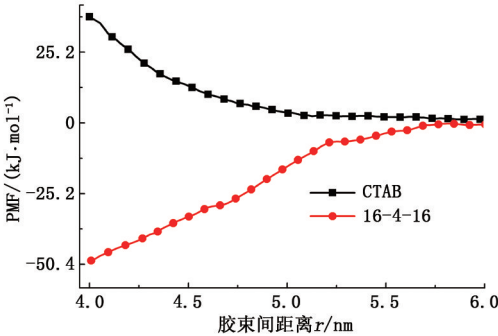


图 8 胶束融合过程中自由能变化曲线
Fig. 8 Potential of mean force (PMF) for CTAB and 16-4-16 micelles

的聚集能力。16-4-16 由于头基附近联接接团的存在,一方面使两条疏水尾链之间存在协同相互作用,另一方面使头基附近电荷密度更大,更容易吸附反离子,导致胶束表面 Zeta 电位降低,两者共同作用使双子表面活性剂胶束的聚集能力更强,导致其更容易聚集成蠕虫状胶束。

2.4 双子表面活性剂自组装体系的增黏机制

图 9 显示了 16-4-16 和 CTAB 分别在 3 种不同动量交换频率下的模拟快照。对于 CTAB,表面活性剂自组装形成球形胶束(图 6(d)),当交换频率较小时,对球形胶束形态影响较小,形貌几乎不发生变化(图 9(a));当交换频率进一步升高,在流层之间速度差异的影响下,球形胶束被破坏,并沿 z 方向定向排列,形成剪切带(图 9(b)、(c))。对于 16-4-16,表面活性剂自组装成蠕虫状胶束,这些胶束随机分布在整个体系中,没有固定的朝向(图 6(h));当提高交换频率时,在流层间速度差异的影响下蠕虫状胶束受到一个顺时针方向转动的扭矩,在扭矩作用下出现了一定程度的定向(图 9(d));随着交换频率进一步升高,这种定向作用越发明显,胶束在扭矩的作用下几乎已经完全沿着 z 方向定向分布(图 9(e));而当交换频率再次升高后,蠕虫状胶束在强剪切作用下被打散,成为了球棒共存体系(图 9(f))。

利用 RNEMD 方法,根据公式 1,计算了在不同动量交换频率下的剪切黏度,如图 10。由图可以看出,两种表面活性剂溶液体系的剪切黏度均随着交换频率的升高而下降。首先,随着交换频率的增加,

表面活性剂自组装形成的胶束在扭矩的作用下向着 z 轴正方向逐渐定向,导致其对不同流层间的阻力逐渐变小,表现为剪切黏度的快速降低;而当交换频率达到 10 之后,胶束已经表现为沿着 x 轴正方向的高度定向排列,这时继续增加剪切速率对胶束的排列分布影响已经微乎其微,因此在这一段剪切速率范围内剪切黏度对剪切速率的变化不再敏感;而随着剪切速率继续升高,超过 100 之后,胶束的缔合作用被剧烈的流层间速度差异所打破,导致黏度进一步降低。

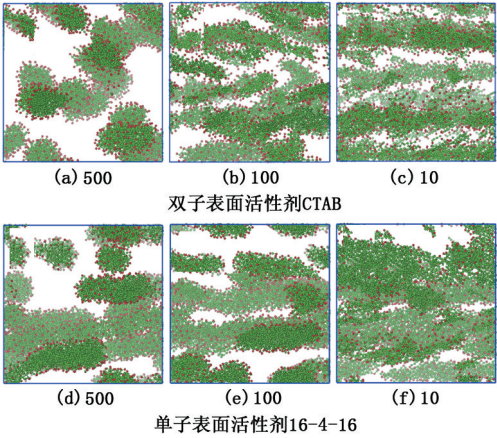


图 9 双子表面活性剂和单链表面活性剂在不同动量交换频率下的构型

Fig. 9 Snapshots of surfactant solution under different swap frequency

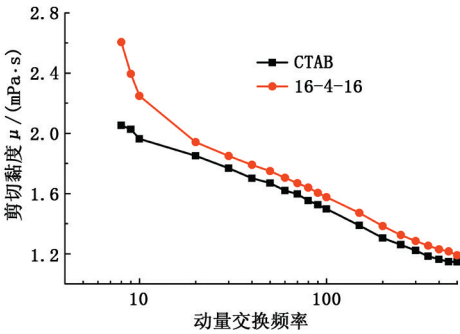


图 10 两种表面活性剂溶液体系剪切黏度随动量交换频率变化曲线
Fig. 10 Evolutions of shear viscosity with swap frequency

由图 10 看出,在整个动量交换频率下,16-4-16 的剪切黏度均大于 CTAB 的剪切黏度,并且在低动量交换频率下的黏度差值更加明显。因此蠕虫状胶束具有增加体系黏度的能力,与实验结果一致(图 4)。当表面活性剂自组装形成球形胶束时,球形胶束体积较小,容易在体系中扩散运移,而当形成蠕虫状胶束后,胶束体积较大,蠕虫状胶束内表面活

性剂的相互牵制导致表面活性剂扩散能力下降(图11(a))。胶束具有束缚水分子运动的能力,蠕虫状

胶束较低的扩散性能导致水的扩散运移能力下降(图11(b)),最终导致体系黏度升高。

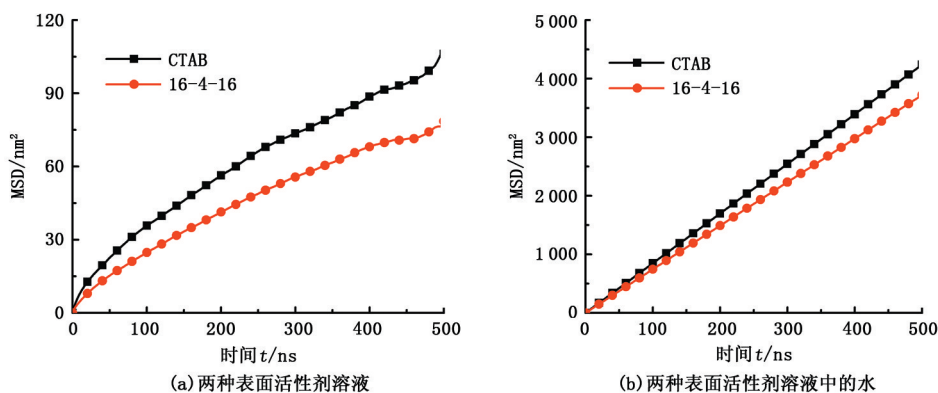


图11 MSD曲线

Fig. 11 Mean square displacement curves

3 结 论

(1) 双子表面活性剂体系增黏效果明显,推测双子表面活性剂聚集形成蠕虫状胶束是引起体系黏度增加的原因。

(2) 双子表面活性剂可通过胶束融合形成蠕虫状胶束,双子表面活性剂的胶束融合自由能较低,其聚集能力更强,因此双子表面活性剂更容易自组装形成蠕虫状胶束。

(3) 模拟计算的剪切黏度的变化规律与实验结果一致,蠕虫状胶束增黏的原因是其内表面活性剂的相互牵制导致表面活性剂扩散能力下降,进一步引起水的扩散能力下降,导致体系黏度升高。

参考文献:

- [1] 唐善法,刘忠运,胡小冬. 双子表面活性剂研究与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [2] ZANA R. Dimeric and oligomeric surfactants behavior at interfaces and in aqueous solution: a review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2002, 97(1): 203-253.
- [3] 游毅,邓永淑,李二军,等. Gemini 表面活性剂烷基尾链在吸附和聚集过程中的疏水协同效应[J]. 物理化学学报, 2010, 26(8): 2200-2204.
- [4] 赵剑曦. Gemini 表面活性剂: 连接链在自组织中的作用及意义[J]. 化学进展, 2014(8): 1339-1351.
- [5] ZHAO Jianxi. Gemini surfactants: role and significance

of its spacer in self-assembly[J]. Progress in Chemistry, 2014(8): 1339-1351.

- [5] 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, 32(1): 214-226.
- [6] FAN Yaxun, HAN Yuchun, WANG Yilin. Effects of molecular on aggregation behavior of gemini surfactants in aqueous solutions [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2016, 32(1): 214-226.
- [7] BERNHEIM-GROSWASSER A, ZANA R, TALMON Y. Sphere-to-cylinder transition in aqueous micellar solution of a dimeric (gemini) surfactant [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(17): 4005-4009.
- [8] DANINO D, TALMON Y, ZANA R. Alkanediyl- α , ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants (dimeric surfactants) (5): aggregation and microstructure in aqueous solutions [J]. Langmuir, 1995, 11(5): 1448-1456.
- [9] YANG J, GUAN B, LU Y, et al. Viscoelastic evaluation of gemini surfactant gel for hydraulic fracturing [R]. SPE 165177, 2013.
- [10] LI Q, WANG X, YUE X, et al. Wormlike micelles formed using gemini surfactants with quaternary hydroxyethyl methylammonium headgroups [J]. Soft Matter, 2013, 9(40): 9667-9674.
- [11] PEI X, ZHAO J, LI E. Micellar growth: role of molecular geometry and intermolecular hydrogen bonding [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 420: 59-63.
- [12] LIU S, WANG X, CHEN L, et al. Aggregation morphologies of a series of heterogemini surfactants with a hydroxyl head group in aqueous solution [J]. Soft Matter, 2014, 10(45): 9177-9186.

- [12] PEI X, XU Z, SONG B, et al. Wormlike micelles formed in catanionic systems dominated by cationic gemini surfactant: synergistic effect with high efficiency [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014,443:508-514.
- [13] LI Z, WANG P, MA Y, et al. Tuning the self-assembly of surfactants by the confinement of carbon nanotube arrays: a cornucopia of lamellar phase variants [J]. Nanoscale, 2015,7(14):6069-6074.
- [14] WANG P, MA Y, LIU Z, et al. Vesicle formation of catanionic mixtures of CTAC/SDS induced by ratio: a coarse-grained molecular dynamic simulation study [J]. RSC Advances, 2016,6(16):13442-13449.
- [15] SANGWAI A V, SURESHKUMAR R. Coarse-grained molecular dynamics simulations of the sphere to rod transition in surfactant micelles [J]. Langmuir, 2011, 27(11):6628-6638.
- [16] SANGWAI A V, SURESHKUMAR R. Binary interactions and salt-induced coalescence of spherical micelles of cationic surfactants from molecular dynamics simulations[J]. Langmuir, 2012,28(2):1127-1135.
- [17] SAMMALKORPI M, KARTTUNEN M, HAATAJA M. Micelle fission through surface instability and formation of an interdigitating stalk [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008,130(52):17977-17980.
- [18] MARRINK S J, RISSELADA H J, YEFIMOV S, et al. The MARTINI force field: coarse grained model for biomolecular simulations [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007,111(27):7812-7824.
- [19] HESS B, KUTZNER C, van der SPOEL D, et al. GRO-MACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2008,4(3):435-447.
- [20] BERENDSEN H J, POSTMA J V, van GUNSTEREN W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. The Journal of Chemical Physics, 1984,81(8):3684-3690.
- [21] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995,117(1):1-19.
- [22] MÜLLER-PLATHE M. Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: an easy way to calculate the shear viscosity of fluids[J]. Physical Review E, 1999, 59(5):4894-4898.
- [23] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics, 1996,14(1):33-38.

(编辑 刘为清)