

自洁仿生薄膜吸附模拟研究

吴晓宏¹, 易忠², 石小凤¹

(1. 哈尔滨工业大学 空间表面化学工程与防护研究中心, 哈尔滨 150001;
2. 北京卫星环境工程研究所 可靠性与环境工程技术重点实验室, 北京 100094)

摘要: 固体表面的自清洁性一直深受研究人员的关注, 但对其微观机理尚缺乏深入研究。文章利用分子动力学原理, 对以 ZnO 为基底的纳结构表面自清洁效果进行了模拟仿真, 探讨了方柱状纳结构尺寸对其自清洁性能的影响规律, 进而优化纳结构模型。结果表明, 自洁效果最好的纳结构表面尺寸为: 柱高度 7.05 Å, 柱边长 7.38 Å, 柱侧边距 2.16 Å, 最大接触角 140.8°; 同时, 与 Wenzel 模型相比, 模拟接触角与 Cassie 模型的预测值更能保持一致。

关键词: 自清洁; Wenzel 模型; Cassie 模型; 方柱状纳结构; 分子动力学模拟

中图分类号: V524.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-1379(2013)02-0122-04

DOI: 10.3969/j.issn.1673-1379.2013.02.002

0 引言

自 20 世纪 70 年代以来, 荷叶表面的自清洁效果引起了人们的极大兴趣^[1]。荷叶的这种超疏水自洁性能往往以接触角为衡量指标^[2], 接触角大于 90°时, 表面具有自洁特性; 接触角小于 90°时, 则不具备自洁性能。研究发现, 通过构筑合适的表面微观结构, 得到类荷叶的超疏水自清洁仿生表面, 即可降低污染物吸附^[3-4]。这一发现为人工构筑自清洁表面提供了灵感, 也为航天器防污染技术提供了新思路。但是, 对自清洁表面微观结构的研究依然停留于实验阶段, 缺乏对表面微观结构的深层次理解; 而分子动力学模拟方法^[5]是研究微观吸附机理的有效方法, 恰好可以弥补这一不足。

本文采用水分子为污染物, 以 ZnO 为基底, 模仿荷叶微观结构, 利用分子动力学原理对纳结构表面进行自清洁效果仿真, 建立具有自洁效果的纳结构及其表面污染物吸附模型, 并讨论纳结构尺寸对自清洁性能的影响, 进而优化纳结构模型。该研究将为在航天器关键部件上应用自洁防污染薄膜打下坚实的理论基础。

1 模拟方法及参数

选用 Materials Studio^[6]为建模软件, 以 LAMMPS^[7]

作为计算软件。在整个计算过程中, 采用 NVT 系综, 同时在 x 、 y 和 z 方向上均选用周期性边界条件, 侧面尺寸为 $250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$; 在高度方向上, 为防止周期性镜像中上方壁面对液滴产生影响, 模拟盒的高度选为 300 nm。结合使用 CVFF 和 CHARMM 两种力场, 水分子之间采用 SPC/E 模型, ZnO 原子间使用 Buckingham 势, 非成键部分作用选用 Lennard-Jones 势函数。模拟体系初始时, 水分子恰好置于 ZnO 表面上方。设定体系初始温度为 298.15 K, 利用速度分配函数赋予粒子初始速度。运动方程采用 leap-frog 算法^[8]进行积分, 时间步长为 5 fs, 对体系进行 2 ns 的平衡计算。

2 建立表面污染物吸附模型

超疏水自洁表面制备技术的关键就是要构建合适的表面微观结构, 其中纳结构表面设计是分子动力学模拟过程中自洁性能研究的基础工作。本文采用的是方柱状纳结构表面模型, 并以表面的接触角大小作为自洁效果的衡量标准——接触角越大, 自洁效果越好。模拟体系初始时, 水分子共 5000 个, 初始结构呈立方体, 恰好置于 ZnO 表面上方。图 1 和图 2 分别表示 ZnO 完美表面和纳结构表面的仿真初始模型。

收稿日期: 2012-12-30; 修回日期: 2013-03-22

基金项目: 可靠性与环境工程技术重点实验室开放基金项目(编号: KHZS-2011-3-KFJJ002); 中国科技部(编号: 2010DFR10720)

作者简介: 吴晓宏(1977—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事空间表面功能化与防护技术研究。E-mail: wuxiaohong@hit.edu.cn.

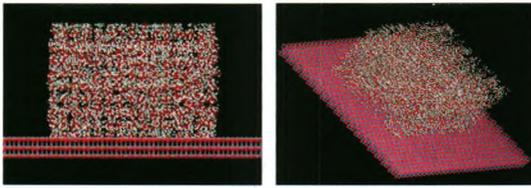


图 1 ZnO 完美表面仿真初始模型

Fig. 1 The initial simulation model of ZnO smooth surface

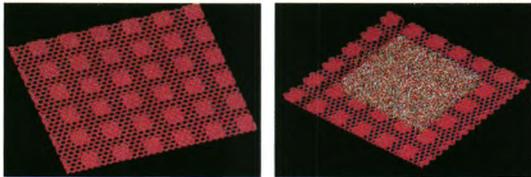


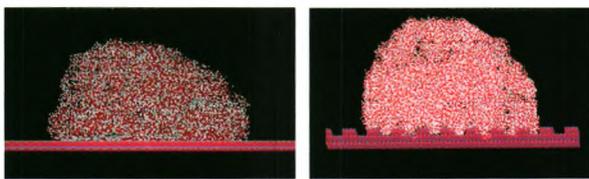
图 2 ZnO 纳结构表面仿真初始模型

Fig. 2 The initial simulation model of ZnO nanostructure surface

3 纳结构表面微观结构尺寸优化

3.1 完美表面与纳结构表面模拟后吸附模型状态

图 3 所示为水分子体系模拟 2 ns 后的最终状态, 其中图 3(a)为模拟后 ZnO 完美表面的最终状态, 图 3(b)为模拟后 ZnO 纳结构表面的最终状态。从图 3 可以看出, 在有纳结构的 ZnO 表面, 水分子的排列更接近于球形, 接触角明显大于 90° , 说明 ZnO 纳结构表面的水分子不能浸润, 其表面自洁性能得到提高; 而 ZnO 完美表面的接触角小于 90° , 不具备自洁性能。



(a) ZnO 完美表面 (b) ZnO 纳结构表面
图 3 体系模拟 2 ns 后的最终状态

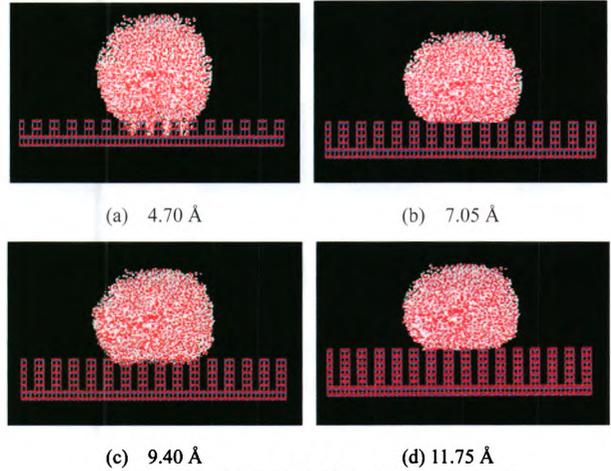
Fig. 3 The final state after 2 ns simulation of ZnO smooth surface and nanostructure surface

3.2 纳结构表面柱高对自洁性能的影响

保持柱间距 (6.56 \AA) 与柱边长 (5.19 \AA) 固定不变, 而柱高分别为 4.70 \AA 、 7.05 \AA 、 9.40 \AA 及 11.75 \AA 时的纳结构表面吸附模型如图 4 所示。

从图 4 中可以明显看出, 随着表面方柱高度的增加, 纳结构表面的模拟接触角逐渐增大; 当柱高度达到 7.05 \AA 时, 接触角出现拐点, 即增加柱高度, 但表面的接触角几乎保持不变, 接近于 136.9° 。此外还可看出, 当方柱高度小于等于 4.70 \AA 时, 水

分子符合 Wenzel 模型, 水分子扩散进入方柱状的空隙中, 如图 4(a)所示; 当方柱高度到达 7.05 \AA 时, 水分子模型悬浮于柱状结构表面, 而不能浸润固体壁面, 符合 Cassie 模型, 如图 4(b)、图 4 (c)和图 4(d)所示。



(a) 4.70 \AA (b) 7.05 \AA
(c) 9.40 \AA (d) 11.75 \AA

图 4 不同柱高的纳结构表面吸附模型

Fig. 4 The sorption model of nanosurfaces with different pillar heights

Wenzel 模型与 Cassie 模型这两种状态之间的转变主要是由自由能能垒 ΔG 控制, 如图 5 所示。当方柱高度大于某一特定值时, 水分子液滴原子难以克服两种状态间的能垒 ΔG , 致使液滴不能完全扩散到表面结构间隙, 只能以 Cassie 模型形式存在。Cassie 模型状态下, 比较模拟接触角与模型的预测接触角, 发现两者相接近, 这说明 Cassie 模型可以预测非完全浸润状态下的表面接触角, 从而为表面自清洁材料的设计提供了依据。

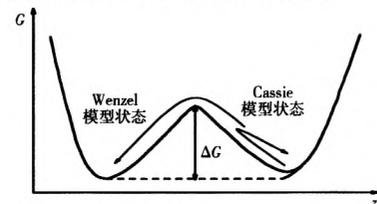


图 5 Wenzel 模型与 Cassie 模型间自由能示意图

Fig. 5 Schematic diagram of free energy between Wenzel model and Cassie model

3.3 纳结构表面柱边长对自洁性能的影响

保持柱高 (4.70 \AA) 和柱间距 (4.36 \AA) 固定不变, 而柱边长分别为 3.00 \AA 、 5.19 \AA 、 7.38 \AA 及 9.57 \AA 时的纳结构表面吸附模型如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 纳结构表面的模拟接触角随着柱边长增大而减小。当柱边长小于 7.38 \AA 时, 表面模拟体系处于 Wenzel 模型状态, 如图 6(a)和图 6(b)

所示；而当柱边长大于等于 7.38 \AA 时，模拟体系处于 Cassie 模型状态，如图 6(c)和图 6(d)所示。

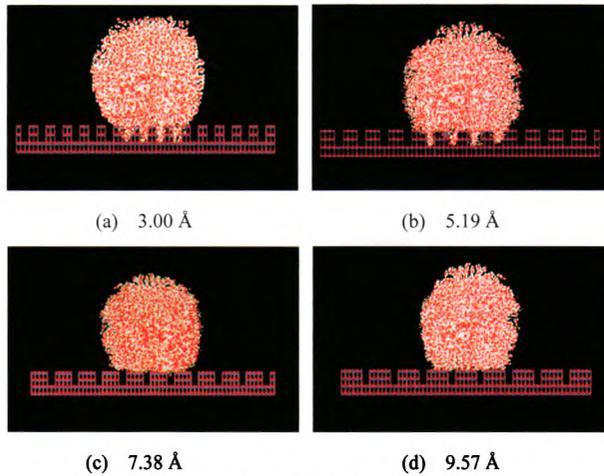


图 6 不同柱边长的纳结构表面吸附模型

Fig. 6 The sorption model of nanosurfaces with different pillar side lengths

在 Wenzel 模型状态中，比较模拟接触角和模型预测接触角，发现两者之间存在一定偏差。一方面，液滴中的部分水分子扩散进入表面方柱状结构的间隙中，从而导致了液滴体积的减小；另一方面，由于边沿效应的存在，使得 ZnO 表面边沿原子的密度大于主体原子密度，因而阻碍了液滴沿固体表面铺展。

3.4 纳结构表面柱间距对自洁性能的影响

保持柱边长 (5.19 \AA) 和高度 (4.70 \AA) 固定不变，而柱间距分别为 2.16 \AA 、 4.36 \AA 、 6.56 \AA 和 8.76 \AA 时的纳结构表面吸附模型如图 7 所示。

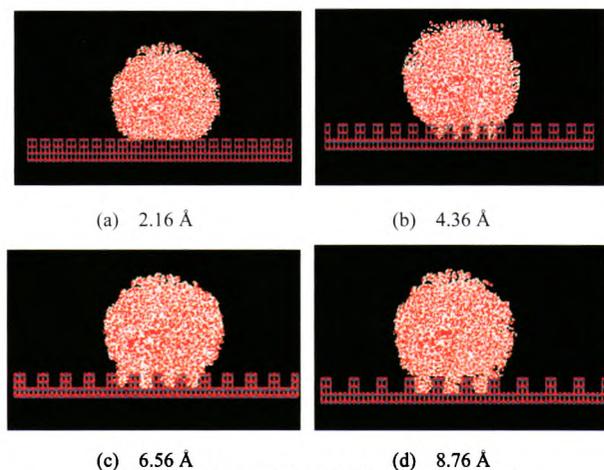


图 7 不同柱间距的纳结构表面吸附模型

Fig. 7 The sorption model of nanosurfaces with different pillar side margins

显然，纳结构表面的模拟接触角随着柱间距的增大呈减小的趋势。表面柱间距为 2.16 \AA 时，模

拟体系处于 Cassie 模型状态，接触角模拟值和模型的预测值差别不大，如图 7(a)所示，液滴悬浮于固体表面上；而当柱间距大于等于 4.36 \AA 时，模拟体系处于 Wenzel 模型状态，接触角模拟值与预测值有一定差别；而当柱间距在 2.16 \AA 和 4.36 \AA 之间时，模拟体系则处于 Cassie 模型到 Wenzel 模型状态的转变过程。

出现这种情况，可能是由于柱间距较小时，分子间作用力中排斥力起主要作用，限制了液滴扩散进入方柱结构的间隙；而柱间距较大时，原子能够克服 Wenzel 模型和 Cassie 模型两种状态间的自由能垒，从而进入方柱结构间隙。

3.5 最佳纳结构尺寸模型

综合前面的模拟计算，优化最佳方柱状纳结构尺寸，并进行了模拟验证，结果表明：高度为 7.05 \AA 、边长为 7.38 \AA 、柱间距为 2.16 \AA 时的方柱为最佳的方柱状纳结构尺寸模型，此时，接触角约为 140.8° ，符合 Cassie 模型，模拟接触角与模型的预测值基本一致，如图 8 所示。

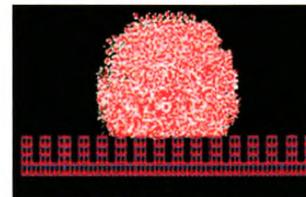


图 8 最佳纳结构尺寸吸附模型

Fig. 8 The sorption model of surfaces with the optimal size

4 结束语

以金属氧化物 ZnO 为基底，设计了方柱状纳结构表面，并以水分子为污染物建立了吸附模型；通过分子动力学原理对自清洁效果进行了模拟，讨论了不同微观尺寸的纳结构表面对污染物接触角大小及模型状态的影响。结果表明：水分子在 ZnO 表面吸附时，会有两种模型状态——Wenzel 模型状态和 Cassie 模型状态；相比前者，后者的模拟接触角与模型预测值更能保持一致。本文模拟得到最佳自洁效果的方柱状纳结构表面尺寸为：柱高度 7.05 \AA ，柱边长 7.38 \AA ，柱间距 2.16 \AA 。此时，最大接触角为 140.8° ，自洁效果最好。

参考文献 (References)

- [1] Barthlott W, Neinhuis W. Purity of the sacred lotus, or escape

- from contamination in biological surface[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8
- [2] 戴起勋, 赵玉涛, 罗启富, 等. 材料科学研究方法[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004: 75-77
- [3] Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(2): 1857-1860
- [4] 郑黎俊, 乌学东, 楼增, 等. 表面微细结构制备超疏水表面[J]. *科学通报*, 2004, 49(17): 1691-1699
- [5] Anderson H C. Molecular dynamics simulations at constant press and/or temperature[J]. *J Chem Phys*, 1980, 72: 2384-2391
- [6] 吴健. Materials Studio 在结构化学教学中的一些应用[J]. *高校实验室工作研究*, 2007, 93(3): 47-48
- [7] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117: 1-19
- [8] Hockney R W. The potential calculation and some applications[J]. *Methods in Computational Physics*, 1970, 9: 135-211

Simulation of the adsorption properties of self-cleaning bionic film

Wu Xiaohong¹, Yi Zhong², Shi Xiaofeng¹

(1. Center for Space Surface Chemical Engineering and Protection Research,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Science and Technology on Reliability and Environmental Engineering Laboratory,
Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094, China)

Abstract: The self-cleaning of the solid surface is an attracting field, and so far there is not enough knowledge about its microscopic mechanism. In this paper, with ZnO as the substrate, the influence of the nanostructure size on its self-cleaning capability is discussed and the optimal nanostructure model is obtained by using the molecular dynamics simulation to simulate the self-cleaning effect on the nanostructure. It is found that the optimal sizes of the pillar-type solid surfaces for self-cleaning are 7.05 Å, 7.38 Å, 2.16Å as the pillar height, the pillar side length and the pillar side margin, respectively, while the contact angle is 140.8°. The result also shows that the simulated contact angle agrees better with the predicted contact angle in the Cassie model than that in the Wenzel model.

Key words: self-cleaning; Wenzel model; Cassie model; pillar-type nanostructure; molecular dynamics simulation

(编辑: 许京媛)

权威发布

覆盖全球的“北斗”卫星导航系统开始研制

中国航天科技集团公司高级技术顾问、“北斗”卫星导航系统工程总设计师孙家栋 3 月 6 日向记者透露, 我国已开始“北斗”全球卫星导航系统的开发, 预计明年底发射第一颗实验卫星。

孙家栋说, 目前“北斗”卫星全球导航系统的开发研制工作正在进行中。为慎重考虑, 在正式发射卫星前, 将发射 4 到 5 颗实验卫星, 将关键技术及可能出现的问题研究清楚。“随后将发射正式卫星。届时, 30 颗星的发射密度将非常大。”

据了解, “北斗”卫星导航系统自 2012 年 12 月正式提供亚太区域服务。“从这两三个月的运转情况来看, 在区域范围内, 尤其在境内, “北斗”的信号和服务连续性完全能满足使用需求。”孙家栋说, 地面用户系统也在持续调整优化, 相信再经过一年, 地面服务质量会更好。

根据规划, 预计在 2020 年建立“北斗”的全球网络, 提供覆盖全球的高精度高可靠的定位、导航和授时服务并兼具短报文通信能力。

(摘自 2013-03-07 《科技日报》)