

硅基双层复合自组装分子膜结构特性及其
润湿行为的分子动力学模拟

刘思思*, 童佳威, 张言

(湘潭大学 机械工程学院, 湘潭 411105)

摘 要: 用分子动力学方法模拟了单晶硅(Si)表面N-3-(三甲氧基硅烷基)丙基乙二胺(DA)-月桂酰氯(LA)(DA-LA)双层复合自组装分子膜(SAMs)的结构特性,得到膜层中DA和LA分子的最佳覆盖率及分布情况。进一步讨论了水滴在DA-LA双层复合SAMs表面的润湿过程,通过接触角和径向分布函数等参量对其润湿行为进行了分析。研究表明:DA分子在Si上覆盖率为50%、LA分子在DA自组装单分子膜(DA SAM)上接枝率为100%时,分子膜呈有序排布,体系能量最低,从分子角度揭示了Si表面覆盖致密SAMs的形成机制。当取最佳覆盖率体系进行润湿机制模拟时,DA-LA双层复合SAMs表面水滴接触角与实验值相似,表现出良好的疏水性。而DA SAM表面由于DA分子短而稀疏,暴露出底层更亲水的羟基分子,从而导致所得接触角较实验偏小;经测量及计算得出,羟基化Si表面自由能最高,表现出较强的亲水性;DA表面次之;DA-LA表面自由能最低,表现出良好的疏水性。进一步分析发现:羟基化Si表面、DA SAM表面与水滴间存在氢键,加强了表面的亲水性,而DA-LA双层复合SAMs表面与水滴间只存在弱范德华力,有利于表面呈现疏水性。

关键词: 单晶硅; 双层复合自组装分子膜; 结构特性; 润湿行为; 分子动力学模拟

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)02-0468-08

Molecular dynamics simulation of structural properties and wetting behavior of
silicon based dual composite self-assembled monolayers

LIU Sisi*, TONG Jiawei, ZHANG Yan

(School of Mechanical and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The structural properties of N-[3-(Trimethoxysilyl) propyl] ethylenediamine (DA)-Lauroyl Chloride (LA) (DA-LA) dual composite self-assembled monolayers (SAMs), which was prepared on silicon (Si) substrates, were investigated by molecular dynamics simulation. The optimal coverage rate and arrangement of DA and LA molecules were obtained. The wetting process of water droplet on the surface of DA-LA dual composite SAMs was further discussed, and the wetting mechanism was analyzed by contact angle and radial distribution function. The investigation shows that the system energy is lowest when the coverage rate of DA on Si surface is 50% and the coverage rate of LA bond DA is 100%. In the lowest energy system, molecules of DA-LA dual composite SAMs on Si surface are arranged orderly, it reveals the formation mechanism of dense SAMs on Si surface by molecular method. The wetting mechanism simulation was analyzed in the optimal coverage rate system. The contact angles of water droplets on the DA-LA dual composite SAMs surface are similar to the experiment results, and the surface shows good hydrophobicity. Meanwhile, the contact angles of water droplet on the DA SAM are lower than the experiment results, because the DA coverage rate is low and the chain is short, and the hydrophilic hydroxyl molecules are exposed to the upper layer. By means of measuring and calculating, the surface free energy of hydroxylated Si is high-

收稿日期: 2017-02-21; 录用日期: 2017-04-21; 网络出版时间: 2017-05-22 09:14
网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170522.0914.004.html>
基金项目: 国家自然科学基金 (51405413; 51605409; 51404209)
通讯作者: 刘思思, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为精密制造与摩擦学 E-mail: liusisi@xtu.edu.cn
引用格式: 刘思思, 童佳威, 张言. 硅基双层复合自组装分子膜结构特性及其润湿行为的分子动力学模拟[J]. 复合材料学报, 2018, 35(2): 468-475.
LIU Sisi, TONG Jiawei, ZHANG Yan. Molecular dynamics simulation of structural properties and wetting behavior of silicon based dual composite self-assembled monolayers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(2): 468-475 (in Chinese).

est, followed by DA surface, and the surface of DA-LA is lowest. Further analysis shows that the hydrogen bond exists between the hydroxy Si surface, DA SAM surface and the water droplet, which strengthens the surface hydrophilicity; however, the weak van Edward force exists between the DA-LA dual composite SAMs surface and the water droplet, which enhances the surface hydrophobicity.

Keywords: silicon; dual composite self-assembled monolayers(SAMs); structural properties; wetting behavior; molecular dynamics simulation

单晶硅(Si)具有良好的半导体性能和机械加工特性, 广泛应用于微/纳机电系统(MEMS/NEMS)。然而, 在以 Si 为结构材料的 MEMS/NEMS 器件中, 具有相对运动的微构件常常由于微观黏着和磨损而失效, 以致器件工作稳定性和使用耐久性降低^[1-2]。对 Si 表面进行减黏着改性^[3-5]是解决这类问题的有效途径, 改性后 Si 表面的微观黏着特性往往与此时表面的润湿性能密切相关^[6-7]。因此, 考察改性后 Si 表面的微观润湿机制, 并研究其与黏着特性的相互关系, 对有效解决 MEMS/NEMS 的失效问题具有重要意义。

分子自组装技术是一种重要的表面改性方法, 自组装分子膜具有良好的抗黏着和减磨损性能^[8-9], 已经成功应用于 MEMS/NEMS 中。相对单层自组装分子膜(SAM)来说, 多层复合自组装分子膜(SAMs)增强了分子膜的稳定性和承载能力, 可望成为更优异的表面改性剂, 其宏观性能的研究已较为广泛^[10-11], 而从分子水平对其本质进行的探讨亟待开展。

分子模拟技术通过将模型和力场结合, 能直观反映分子间能量和分子位置的变化规律^[12], 从而揭示理想化自组装分子膜的组装机理和结构特性。目前, 对 SAM 分子结构和润湿性能的研究已较为成熟^[13-15], 而对于多层复合 SAMs 分子结构特性对润湿行为的影响规律却鲜有公开文献报道。

由于多层复合 SAMs 是由多种分子通过不同类型分子键组装而成, 故本研究采用逐层分析的方式得到了 N-3-(三甲氧基硅烷基)丙基乙二胺(DA)-月桂酰氯(LA)(DA-LA)双层复合 SAMs 在 Si 基底上的最优覆盖率和排布方式, 随后建立了纳观尺度的润湿模型, 对 DA-LA 双层复合 SAMs 的微观润湿行为进行了探索, 进一步分析了 DA-LA 双层复合 SAMs 结构对微观润湿性能的影响规律, 为从分子水平探索 SAMs 结构与性能的相互作用机制, 设计理想的薄膜体系, 为进一步实现减黏和减摩作用提供了一定的理论基础和模拟方法。

1 模拟方法

1.1 覆盖率模拟体系建立

DA-LA 复合分子膜的实际反应过程如图 1 所示。DA 分子水解后可与由羟基化修饰的 Si 表面发生缩合反应生成硅氧键(—Si—O—), 故本研究以 Si 为基底, 在羟基上接枝 DA 分子, 使 Si 表面形成 DA SAM。DA 分子覆盖率模拟体系则由 Si 基底及其表面羟基基团和 DA 分子组成(见图 2(a))。首先将 Si 晶胞沿 $(1, 0, 0)$ 方向切割 2 层, 再加上 4 nm 真空层作为 Si 基底单元格, 然后在基底单元格上连接羟基分子作为羟基化的 Si 基底单元格, 最后将 DA 分子通过硅氧共价键与羟基化的 Si 基底相连, 形成 DA SAM 单元格, 复制此单元格得到 1×4 和 1×5 单元的 DA 分子覆盖率模拟体系, 此时 DA 分子取代 Si 表面羟基的比率即为 DA 分子覆盖率。

体系中平均链能可用来衡量体系中分子膜的整体能量和稳定程度, 平均链能越小, 分子的扭转和变形越小, 分子与分子的交错和倒伏也越少, 整个分子膜也越稳定。DA 分子覆盖率模拟体系的平均链能(E_{ave})计算如下:

$$E_{\text{ave}} = \frac{E - E_0}{n} \quad (1)$$

其中: E 为各覆盖率下模拟体系的能量(同一覆盖率下取代位置可能有若干种, 且能量稍有差别, 取其均值作为体系的能量); E_0 为覆盖率为 0 时体系能量; n 为 DA 分子数目。

在实际反应过程中(图 1), LA 分子可与由 DA

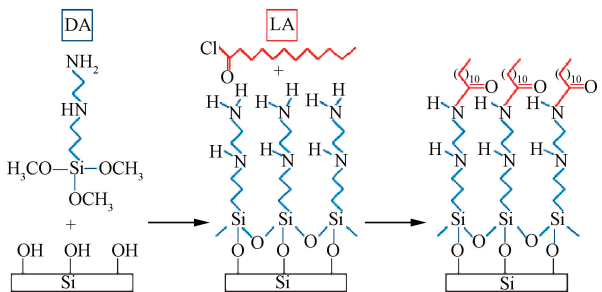


图 1 DA-LA 复合分子膜的实际反应过程

Fig. 1 Schematic drawing of the preparation of DA-LA composite film

SAM 修饰的 Si 表面反应脱去 H 和 Cl 而生成共价酰胺键(—NHC=O)^[16], 使其接枝在 DA SAM 上, 最终形成 DA-LA 双层复合 SAMs。故本研究中 LA 分子覆盖率模拟体系由 1×4 单元的 DA 分子覆盖率模拟体系和 LA 分子组成, 其模型如图 2(b) 所示。若干个 LA 分子接枝在 DA 分子上, 其相对 DA 分子数的比率即为 LA 分子覆盖率, 并采用平均链能评价 DA-LA 双层复合 SAMs 整体稳定性。

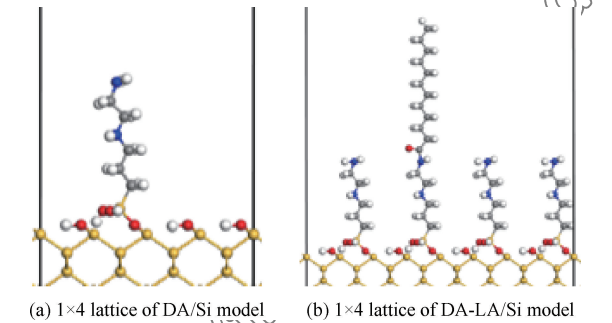


图 2 覆盖率模拟体系 DA/Si 和 DA-LA/Si 模型
Fig. 2 Molecular simulation modeling of coverage ratio

1.2 润湿模拟体系的建立

润湿模拟体系的初始构型如图 3 所示。模拟所需的 Si 基底是在 Si 晶胞基础上扩展成 $20\times 20\times 2$ 的超晶胞, 其尺寸为 $10.86\text{ nm}\times 10.86\text{ nm}\times 1.09\text{ nm}$, Si 晶胞空间群是 Fd3m, 其晶格参数为 $a=b=c=0.543\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。模拟所需的纳米液滴是由 483 个水分子随机分布生成的水团簇, 其半径为 1.5 nm , 将纳米水滴分别置于羟基化 Si 表面(图 3(a))、DA SAM 表面(图 3(b))和 DA-LA 双层复合 SAMs 表面(图 3(c))上 0.6 nm 处, 得到不同表面润湿模拟体系。

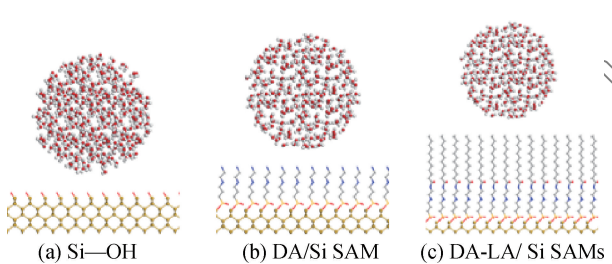


图 3 润湿模拟体系 DA/Si 和 DA-LA/Si 模型
Fig. 3 Molecular simulation modeling of wetting DA/Si and DA-LA/Si system

1.3 模拟方法

借助 Materials Studio(Accelrys, USA)软件,

使用 Discover 模块中的 Minimizer 工具, 选择 Smart 方法进行能量计算和结构优化, 计算精度为最多 20 000 次迭代计算。设置中采用 Atom based 方法计算范德华力, 采用 Group based 方法计算库仑力, 其截断半径取 1.25 nm , 其中 Spline width 取 0.30 nm , Buffer width 取 0.10 nm 。模拟润湿行为时, 以 x, y 方向为周期性边界条件, z 方向为镜像边界条件, 同时加适当的真空层用以容纳纳米水滴的扩散。体系在 COMPASS 力场下选择 Smart 方法优化后, 选用正则系综(NVT), 控制温度选用 Andersen 恒温器, 模拟步长为 1.0 fs , 共进行 $1\,000\text{ ps}$ 的分子动力模拟。COMPASS 力场把处理有机分子体系的力场和无机分子体系的力场进行了统一, 该力场包含本模拟所需的所有化学结构, 其势能函数^[17]的表达式为

$$E_{\text{total}} = E_{\text{nonbond}} + \sum_{\text{bond}} e(l) + \sum_{\text{angle}} e(\theta) + \sum_{\text{torsion}} e(\omega) + \sum_{\text{cross}} e(Q, \theta, \omega) + \sum_{\text{out-of-plane}} e(\lambda) \tag{2}$$

其中:

$$E_{\text{nonbond}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{ele}} \tag{3}$$

$$E_{\text{vdW}} = E_{\text{vdW_repulsive}} + E_{\text{ele_dispersive}} \tag{4}$$

2 结果与讨论

2.1 Si 表面 DA 分子覆盖率

不同覆盖率体系下 DA 分子的平均链能如图 4 所示。可以看出, 在 1×4 和 1×5 单元格的模拟体系中, 当覆盖率为 20% 时, 平均链能迅速下降为 -53.75 kcal/mol ; 当覆盖率为 50% 时, 平均链能最低, 为 -58.38 kcal/mol , 所对应覆盖率体系的能量也达到最低值; 随着覆盖率的继续增加, 平均链能逐渐增大, 当覆盖率达到 100% 时, 平均链能

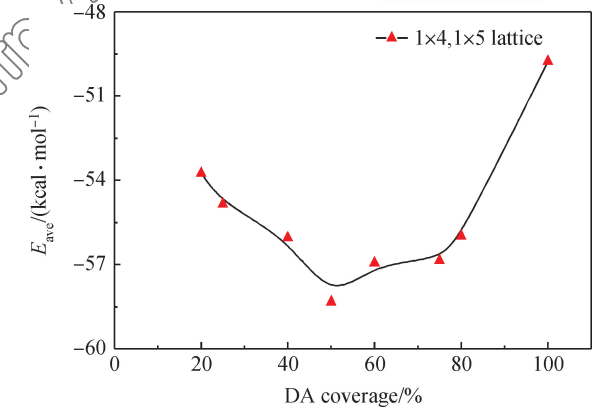


图 4 不同 DA 分子覆盖率下 DA/Si 体系平均链能
Fig. 4 Average chain energy E_{ave} of different DA coverage ratios of DA/Si

增大至-49.74 kcal/mol。由于平均链能越低, 体系将越稳定, 模拟所得的结果也越精确, 故由上述分析认为 DA 分子的最优覆盖率为 50%。

2.2 LA 分子接枝率

取 1×4 和 1×5 单元格的 DA SAM 模拟体系, 将 LA 分子接枝在 DA 分子上, 可组成不同接枝率的模拟体系。对平均链能进行模拟后其结果如图 5 所示。可知, LA 分子的接枝率为 20% 时, 平均链能迅速降至-69.64 kcal/mol; 随着覆盖率的继续增加, 平均链能进一步降低, 当接枝率为 100% 时, 能量最低, 为-76.73 kcal/mol, 所对应覆盖率体系的能量也达到最低值。由上述分析可知: 1×4 的模拟单元格中, 随着 LA 分子接枝率的增加, 平均链能均不断减小, 整体不断趋于稳定, LA 分子在 DA 分子层上接枝率达到 100% 时, 平均链能最低, 即体系能量最低, 整体最为稳定。

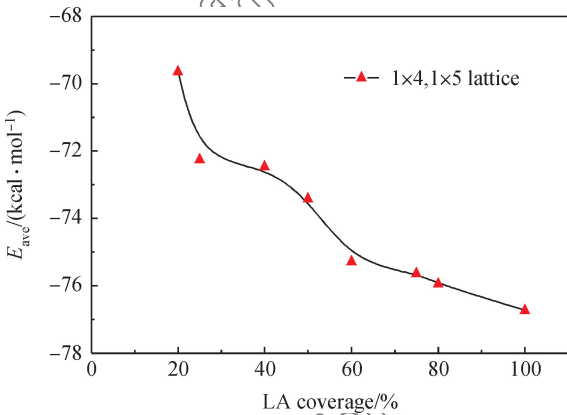


图 5 不同 LA 分子接枝率下 LA/Si 体系平均链能
Fig. 5 Average chain energy E_{ave} of different LA coverage ratios of LA/Si

2.3 Si 表面 DA 分子取代位置

由于分子间作用力的存在, 任意两个 DA 分子之间的距离是影响体系能量的一个重要因素, 当 DA 分子的覆盖率为 50% 时, 存在若干种取代位置组合, 且每种位置组合的能量都不相同。取 2×4 单元格模拟体系对任意两个 DA 分子的取代位置进行分析, 设相邻两个取代位置之间的最近距离为 a , 则对于 2×4 单元格模拟体系, 任意两个 DA 分子的距离可能是 a 、 $\sqrt{2}a$ 、 $2a$ 、 $\sqrt{5}a$ 、 $3a$ 、 $\sqrt{10}a$, 如图 6 所示。由组合计算方法可以得出 6 种距离下分别存在 10 种、6 种、4 种、4 种、2 种和 2 种排布情况。将每种排布情况进行能量模拟, 并分别取平均值, 得到表 1 所示的结果。可知, 两 DA 分子距离为 a 时, 由于距离较近

而使分子间作用力强, 斥力大, 导致能量很高; 随着两 DA 分子的距离增大, 斥力逐渐减小, 能量逐渐减小, 故当距离为 $2a$ 时, 能量为最小值; 随着 DA 分子间距继续增大, 分子相对独立性增强, 导致单个分子出现倒伏或扭转变形而呈现出整体分子膜的不稳定, 表现出能量逐渐增大, 故当距离为 $\sqrt{10}a$ 时能量为最大值。由上述分析认为, 任意两 DA 分子间的距离应处在适当范围, 当纵向间距为 $\sqrt{2}a$ 、横向间距为 $2a$ 时, 体系能量相对较低, 此时体系较为稳定。进一步分析认为: 当取代率为 50%、并以纵向间距为 $\sqrt{2}a$ 、横向间距为 $2a$ 作为排布距离时, 分子呈类锯齿状有序排布, 得到如图 7 所示的体系为最佳体系。据相关报道^[18-20], 具有一定致密度和相对有序的排布能有效增强体系的稳定性。

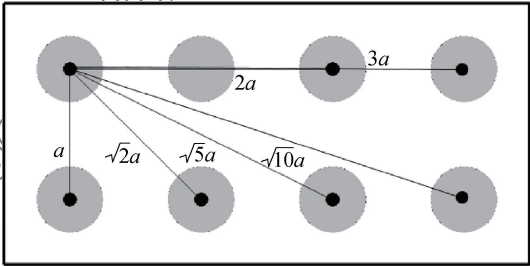


图 6 2×4 模拟 DA/Si 单元格中任意两 DA 分子间距
Fig. 6 Distance between any two DA chains at the 2×4 lattice of DA/Si

表 1 不同 DA 间距下的体系平均链能

Table 1 Average chain energy E_{ave} of different single-DA's ranges

DA distance	Average chain energy/(kcal·mol ⁻¹)
a	-55.80
$\sqrt{2}a$	-57.61
$2a$	-60.36
$\sqrt{5}a$	-56.34
$3a$	-56.08
$\sqrt{10}a$	-54.48

Note: a —The recent distance between any two chains.

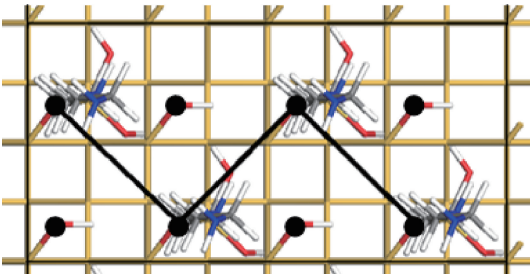


图 7 DA/Si 中 50% 覆盖率时 DA 分子链的分布形式
Fig. 7 Distribution of DA-chains at the 50% coverage of DA/Si

2.4 DA-LA 双层复合 SAMs 润湿行为模拟

取上述最优参量的 DA SAM、DA-LA 双层复合 SAMs 以及羟基化的 Si 基底，将纳米水滴置于其上形成润湿体系，随后进行 1 000 ps 的分子动力学模拟。水滴在 3 种表面的形态变化过程如图 8 所示。可以看出，在 100 ps 时，水滴在羟基化 Si 表面和 DA SAM 表面已经开始变形铺展，而 DA-LA 双层复合 SAMs 表面上只有少许水分子吸附，水滴形状变化不大；随着模拟的进行，在 400~700 ps 时，水滴在羟基化 Si 表面和 DA SAM 表面的铺展面积继续增大，而在 DA-LA 双层复合 SAMs 表面上，水滴逐渐开始小范围铺展；1 000 ps 时，水滴在 3 种表面的铺展情况均达到稳定，水分子没有进一步扩散的趋势。由上述可知，在纳米液滴润湿的情况下，羟基化 Si 表面和 DA SAM 表面表现出亲水现象，为亲水性表面；而 DA-LA 双层复合 SAMs 表面表现出疏水现象，为疏水性表面。

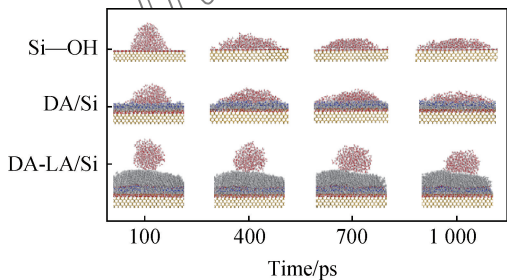


图 8 水滴在三种表面的润湿过程

Fig. 8 Snapshots of water droplets on three surfaces

2.4.1 接触角

为定量描述各表面的润湿性能，可采用等密度拟合法^[21]对模拟结果的接触角进行计算得到直观的数值。选取润湿体系模拟结果的一组等密度点，拟合可得到等密度轮廓线，如图 9 所示。 r 为表面基线过拟合圆所得弦的一半，接触角数值由式(5)或式(6)计算得到

$$\cos\theta = \frac{R-H}{R} \quad (H < R) \tag{5}$$

$$\sin(\theta - 90^\circ) = \frac{H-R}{R} \quad (H > R) \tag{6}$$

其中， R 为拟合圆半径； H 为拟合圆高度。

考虑到模拟过程中小液滴形状的变化，在小液滴铺展情况稳定后，每隔约 20 ps 取左右角度差在 2° 内的规则小液滴进行拟合计算，并取角度差在 5° 内的连续 5 组拟合计算数值的平均值作为最后接触角计算值。

同时，采用 250-F1 型接触角测定仪(Raméhart, USA)测量去离子水滴在羟基化的 Si 基底、DA SAM 以及 DA-LA 双层复合 SAMs 表面的接触角。测试的去离子水液滴体积为 5 μL，每个样片至少选取 5 个不同点进行测量，取其平均值，并且测试误差小于 5°。水滴在每类样品表面上的接触角计算值和实验值如图 10 所示。可看出，对于羟基化 Si 表面和 DA-LA 双层复合 SAMs 表面，模拟所得接触角数值与实验测量的接触角数值极为相近。据相关文献报道，润湿模拟所得的润湿接触角与实验结果存在一致性^[22]。但对于 DA SAM 表面，模拟所得的接触角数值稍小于实验所得的接触角数值，分析认为，实验过程中，由于分子生长的不可控，不易形成理想的均匀单层膜，而模拟使用的模型是覆盖率为 50% 的均匀 DA 单层膜，由于覆盖间隙的存在，底层的强亲水性的羟基会暴露出来，从而使模拟中 DA SAM 较实验更具亲水性，表观接触角也较之偏小。由模拟过程图(图 11)可看出，当润湿模拟体系稳定时，部分水分子穿过了 DA SAM 表层，沉积在羟基分子附近，从而使得到的计算接触角数值偏小，这进一步证实了上述现象。

反观 DA-LA 双层复合 SAMs 表面，由于接枝了 LA 使分子链变长，力场和水滴的作用下使双层分子

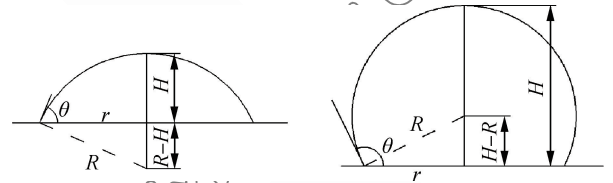


图 9 等密度拟合法计算接触角示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of contact angle calculation

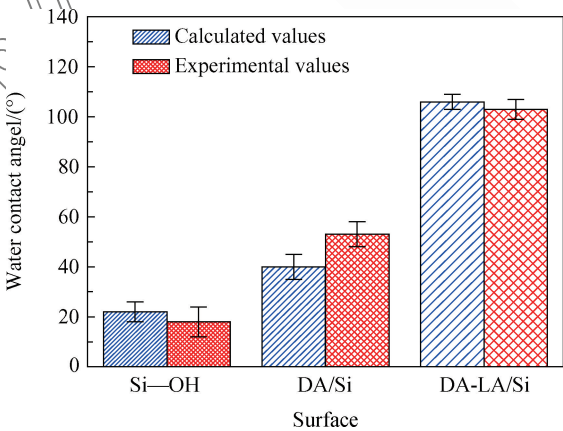


图 10 水滴在各表面接触角计算值和实验值

Fig. 10 Calculated and experimental contact angles of water droplets on different surfaces

朝一侧倒伏,如图 12 所示。DA-LA 双层复合 SAMs 整体呈现出相对致密性,而实验下也易得到致密的分子膜,因此模拟值与实验值得到的结果相近。

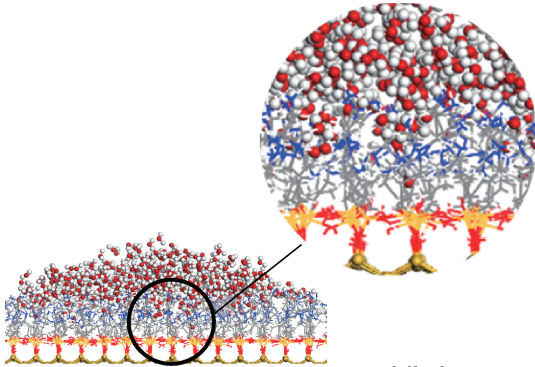


图 11 DA SAM 底部沉积水分子现象

Fig. 11 Phenomenon of water molecular deposited on DA SAM bottom

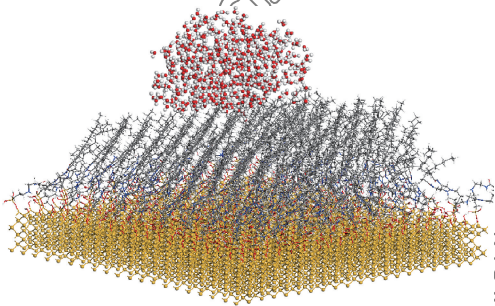


图 12 水滴在 DA-LA 双层复合 SAMs 上的润湿行为

Fig. 12 Wetting behavior of water droplet on the DA-LA dual composite SAMs

2. 4. 2 表面自由能、界面自由能及氢键

表面自由能、界面自由能是表面润湿性能表征的关键参数,通过表面自由能、界面自由能可计算出固液面间的黏附功 W 和润湿张力 A ,进一步可分析液体在表面的润湿情况,从而对表面的润湿性能作出定量说明。根据 Owens^[23] 提出的二液求解法,能很方便地求解出上述三种表面的自由能,进而得到黏附功 W 和润湿张力 A 。使用 5 μL 的去离子水液

滴(如图 13(a)~13(c)所示)和二碘甲烷液滴(如图 13(d)~13(f)所示),对 3 种表面进行接触角测量,由式(7)、Young 方程(8)和黏附功公式(9)可导出式(10):

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \tag{7}$$

Young 方程:

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos\theta \tag{8}$$

黏附力公式:

$$W = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{sL} = 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} + 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} \tag{9}$$

根据式(7)~(9)有:

$$\gamma_L (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} + 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} \tag{10}$$

润湿张力公式:

$$A = \gamma_L \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{sL} \tag{11}$$

其中: γ_s 和 γ_L 分别为固体、液体表面自由能; γ_s^p 和 γ_s^d 分别为固体极性力和色散力自由能; γ_L^p 、 γ_L^d 分别为液体极性力和色散力自由能; γ_{sL} 为固-液界面能。

将表 2 中水和二碘甲烷的各已知参数以及各测量所得接触角度数代入可求出各表面自由能的两个分量:极性力 γ_s^p 和色散力 γ_s^d ,随后利用式(10)可求出各表面自由能 γ_s ,将上述所得数值代入式(9)和润湿张力公式(11)即可求出水在各表面的黏附功 W 和润湿张力 A ,其数值如表 2 所示。可知,羟基化 Si 表面的自由能最高,其次是 DA SAM 表面,表面自

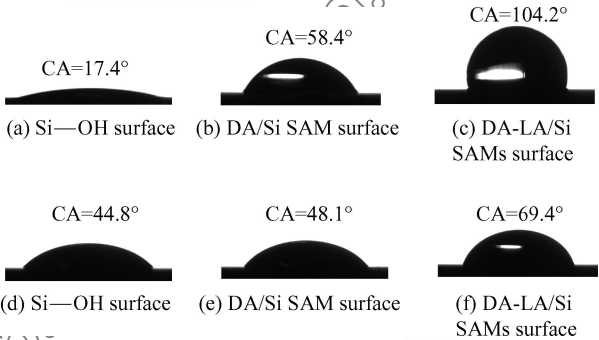


图 13 水和二碘甲烷液滴在各表面的接触角实验图

Fig. 13 Contact angle of water droplets and diiodomethane droplets on different film surfaces

表 2 各表面自由能及分量、黏附功和润湿张力计算结果

Table 3 Calculation results of surface free energies, adhesion work and wetting tension on different solid surfaces

Surface	Surface free energies/($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)			Adhesion work/($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)		Wetting tension/($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	
	γ^p	γ^d	γ	$W_{\text{water-surface}}$		$A_{\text{water-surface}}$	
Water	51.00	21.80	72.80	—		—	
Diiodomethane	1.30	49.50	50.80	—		—	
Si-OH	83.88	35.89	119.77	142.27		69.47	
DA/Si	45.35	35.06	80.41	110.95		38.15	
DA-LA/Si	4.67	23.70	28.37	54.94		-17.86	

Notes: γ^p —Dipole-dipole force; γ^d —Dispersion force; γ —Surface free energy.

由能最低的是 DA-LA 双层复合 SAMs 表面。从液体润湿表面的规律来看, 由于水在羟基化 Si 表面的黏附功和润湿张力均最高, 故水滴对羟基化 Si 表面的润湿性最强, 表现出较好的亲水性; 水滴在 DA SAM 表面的黏附功和润湿张力较羟基化 Si 表面小, 故亲水性次之; 而水滴在 DA-LA 双层复合 SAMs 表面的黏附功和润湿张力均小于上述两种表面, 故表现出良好的疏水性。

由于氢键对于表面的润湿性能存在一定的影响^[24], 为进一步探究各表面的润湿行为, 对各润湿体系表面与水滴间是否存在氢键进行研究。由文献^[25]可知, 氢键易出现在半径较小、电负性大的两个原子中, 如 N、O 和 F 等, 且当两个由 H 相隔的原子间距离小于其范德华半径时, 可认为存在氢键。通过径向分布函数(RDF)可得到两原子距离的分布, 进一步分析即可判断是否有可能存在氢键。各

表面的 RDF 如图 14 所示。对于羟基化 Si 表面(如图14(a)所示), $O(H_2O)-H(-OH)$ 的波峰出现的位置为 0.185 nm 处, 由于 $O-H\cdots O$ 的形成距离约为 0.27~0.32 nm, 因此极易形成氢键, 而氢键的存在能进一步使高表面自由能的羟基化 Si 表面的亲水性增强; 对于 DA SAM 表面(如图 14(b)所示), 由于 $N(DA)-H(H_2O)$ 的两组波峰出现在 0.101~0.193 nm 处, 易形成 $(N-H\cdots N)$ 氢键, 而使较高表面自由能的 DA SAM 表面的亲水性增强; 对于 DA-LA 双层复合 SAMs 表面, 由于 DA 分子上接枝的 LA 分子链较长, 只对 LA SAM 层表面 H 原子与水滴中 O 原子进行 RDF 分析, 由图 14(c)可看出, $O(H_2O)-H(DA-LA)$ 无波峰, 即 O、H 分布存在氢键的可能性极小, 此时主要是相对较弱的范德华力在对低表面能的 DA-LA SAMs 起作用, 故保证了良好的疏水性。

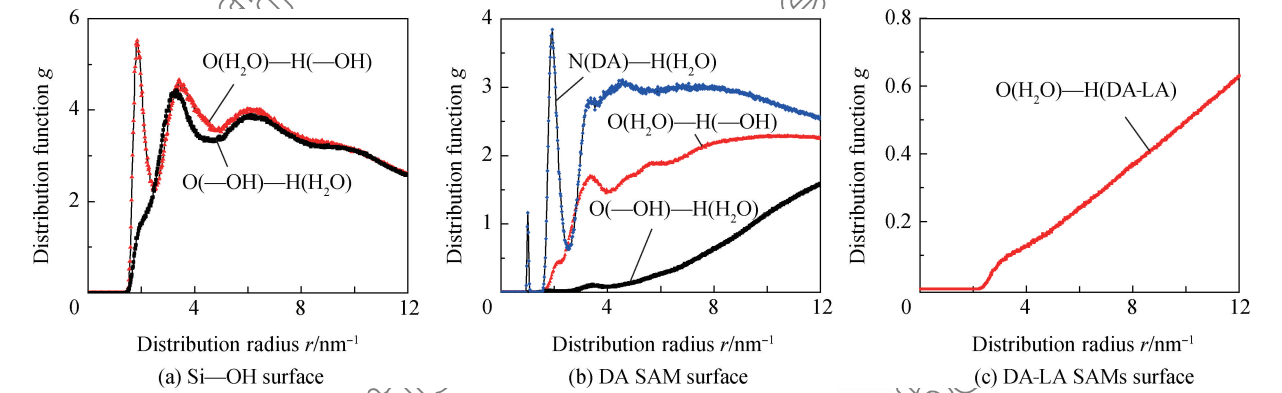


图 14 SAMs 体系各表面径向分布函数
Fig. 14 Radial distribution function of various surfaces in SAMs system

3 结 论

(1) N-3-(三甲氧基硅烷基)丙基乙二胺(DA)分子在 Si 基底上取最佳覆盖率 50%、且呈类锯齿状有序排布时, DA 自组装单分子膜(DA SAM)模拟体系最为稳定; 月桂酰氯(LA)分子在 DA SAM 层上取接枝率为 100%时, 所形成的双层复合自组装分子膜(DA-LA SAMs)体系最为稳定。

(2) 羟基化 Si 表面、DA-LA SAMs 表面水滴润湿模拟结果与实验测试所得的接触角存在一致性, 而模拟所得的水滴在 DA SAM 表面的接触角由于 DA SAM 覆盖不完全而暴露出羟基, 导致较实验接触角偏小。

(3) 羟基化 Si 表面的自由能最高, 表面最易润湿, DA SAM 表面自由能次之, DA-LA SAMs 表

面自由能最低, 表面表现出良好的抗润湿性; 水滴在羟基化 Si 表面和 DA SAM 表面极易形成氢键, 而氢键的作用进一步增强了高表面能表面的亲水性, DA-LA SAMs 表面不存在氢键, 表面与水滴间主要的作用力是弱范德华力, 使其保持了良好的疏水性。

参考文献:

[1] BHUSHAN B. Micro/nanotribology of MEMS/NEMS materials and devices[M]//BHUSHAN B. Nanotribology and Nanomechanics. Heidelberg: Springer, 2005: 1031-1089.
[2] BHUSHAN B, KOINKAR V N. Microtribological studies of doped single-crystal silicon and polysilicon films for MEMS devices[J]. Sensors & Actuators A Physical, 1996, 57(2): 91-102.
[3] BHUSHAN B, LIU H W, HSU S M. Adhesion and friction

- studies of silicon and hydrophobic and low friction films and investigation of scale effects[J]. *Journal of Tribology*, 2004, 126(3): 583-590.
- [4] EMS H, NDAO S. Microstructure-alone induced transition from hydrophilic to hydrophobic wetting state on silicon[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 339: 137-143.
- [5] NUNES B, SERRO A P, OLIVEIRA V, et al. Ageing effects on the wettability behavior of laser textured silicon[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2604-2609.
- [6] CRAIGHEAD H G. Nanoelectromechanical systems[J]. *Science*, 2000, 290(5496): 1532-1535.
- [7] ACHANTA S, CELIS J P. Nanotribology of MEMS/NEMS [M]//GNECCO E, MEYER E. *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*. Springer International Publishing, 2015: 631-656.
- [8] SONG S, ZHOU J, QU M, et al. Preparation and tribological behaviors of an amide-containing stratified self-assembled monolayers on silicon surface[J]. *Langmuir*, 2008, 24(1): 105-109.
- [9] BOOTH B D, VILTS G, LEWIS J B, et al. Tribological durability of silane monolayers on silicon[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2011, 27(10): 5909-5917.
- [10] OU J, WANG J, LIU S, et al. Self-assembly and tribological property of a novel 3-layer organic film on silicon wafer with polydopamine coating as the interlayer[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(4): 1155-1168.
- [11] YANG G, JIN F, YU L, et al. Tribological behavior of sandwich-like self-assembled films containing silver nanoparticles: The influence of outer molecular structure and chain length[J]. *Tribology Letters*, 2015, 57(2): 1-9.
- [12] 孙伟峰, 高俊国, 郭宁. 碳纳米管/聚乙烯复合物分子动力学模拟研究[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 286-294.
- SUN Weifeng, GAO Junguo, GUO Ning. Molecular dynamics simulation study of carbon nanotube/polyethylene nanocomposites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 286-294 (in Chinese).
- [13] ZHAO L, DUAN X M, XUE X G, et al. Self-assembled monolayers of oligosilane on the silicon (001) surface: Molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2011, 17(4): 721-726.
- [14] CHAI J, LIU S, YANG X. Molecular dynamics simulation of wetting on modified amorphous silica surface[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(22): 9078-9084.
- [15] XU Z, SONG K, YUAN S L, et al. Microscopic wetting of self-assembled monolayers with different surfaces: A combined molecular dynamics and quantum mechanics study[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2011, 27(14): 8611-8620.
- [16] XIE G, WANG Q, SI L, et al. Tribological characterization of several silicon-based materials under ionic-liquids lubrication[J]. *Tribology Letters*, 2009, 36(3): 247-257.
- [17] 莫尊理, 郭瑞斌, 陈红, 等. 石墨/树状大分子复合材料的分子动力学模拟[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(4): 58-62.
- MO Zunli, GUO Ruibin, CHEN Hong, et al. Molecular dynamics simulation study on graphite/dendrimers composite materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(4): 58-62 (in Chinese).
- [18] ZHANG L, WESLEY K, JIANG S. Molecular simulation study of alkyl monolayers on Si(111)[J]. *Langmuir*, 2001, 17(20): 6275-6281.
- [19] 苑世领, 蔡政亭, 刘永军, 等. 硅表面上构筑烷烃单层膜的分子模拟[J]. *中国科学: 化学*, 2002, 32(6): 502-508.
- YUAN Shiling, CAI Zhengting, LIU Yongjun, et al. Molecular modeling of alkane monolayer on silicon surface[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2002, 32(6): 502-508 (in Chinese).
- [20] SIEVAL A B, HOUT B V D, ZUILHOF H, et al. Molecular modeling of alkyl monolayers on the Si(111) surface[J]. *Langmuir*, 2000, 16(7): 2987-2990.
- [21] FAN C F, CAGIN T. Wetting of crystalline polymer surfaces: A molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(20): 9053-9061.
- [22] 任红梅, 孟庆春, 范忠钰, 等. 羟基化及硅烷化二氧化硅表面润湿行为的分子模拟[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2014(5): 172-177.
- REN Hongmei, MENG Qingchun, FAN Zhongyu, et al. Molecular simulation of wetting behavior on hydroxylation and silanization SiO_2 surface[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Sciences)*, 2014(5): 172-177 (in Chinese).
- [23] YAO Y W, HOU Z L, LIU Y Y. Transmission frequency properties of elastic waves along a hetero-phononic crystal waveguide[J]. *Chinese Physics Letters*, 2007, 24(2): 468-470.
- [24] WERDER T, WALTHER J H, JAFFE R L, et al. On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(6): 1345-1352.
- [25] TAYLOR R, KENNARD O. Crystallographic evidence for the existence of $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$, and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bonds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104(19): 5063-5070.