分子模拟方法预测材料的水接触角

背景介绍

石墨烯是一种快速发展的二维材料。大量的研究工作集中在其非凡的力学性能、电学性能、热学性能和光学性能上。石墨烯的润湿性也是其在自清洁、涂层、防腐、防结冰和水净化等方面的广泛应用的一个重要特性。以往的研究表明，石墨烯是一种弱疏水材料，其水接触角测量范围在 87°-127°。事实上，石墨烯的性能可以通过化学功能化、微结构调制、机械负载、热负载或电化学方法等多种方法进行改性。通过改变石墨烯的润湿性，我们可以设计和优化不同种类的石墨烯基材料。由于石墨烯的热力学不稳定状态，以及石墨烯基底的不规则性，石墨烯的表面形貌总是皱褶的。更重要的是，褶皱的石墨烯可以被精确地设计。

研究表明，热膨胀和底物调节可以引起石墨烯的可逆起皱。此外，张力和振动是石墨烯在其使用周期中最常见和最可能的载荷。因此，了解水在皱褶或拉伸或振动载荷下的润湿行为具有重要意义，这可能在超疏水新型石墨烯导电涂层、电极、储能、复合材料和生物医药等领域有潜在的应用前景。

西北工业大学航空航天学院的 Chengpeng Huang 等通过 MD 模拟，考查褶皱形态、双轴拉伸和正弦振动对石墨烯的润湿特性的影响。首先，建立了理想石墨烯模型和水滴模型，研究了理想石墨烯的润湿特性。针对液滴接触角在分子尺度上测量不准确的问题，提出了密度剖面法，建立了一系列不同参数的正弦形态的褶皱石墨烯模型，并对其润湿性进行了研究。最后，分别研究了石墨烯在双轴拉伸载荷和振动载荷下的润湿性，**相关研究成果发表在《Computational Materials Science》上。**

研究内容

方法

当液滴尺度到达分子级别时，宏观的接触角测量方式将会产生不确定性，无法准确给出正确的接触角值。

研究中基于大规模原子分子并行模拟器(LAMMPS)，进行了分子动力学(MD)模拟，以探索石墨烯的润湿性和影响因素。图 1 显示了基于 MD 模拟盒子的初

始配置。如我们所见，这个盒子石墨烯模型为 120 Å *120 Å，含有 2197 个水分子。石墨烯是用正六边形排列的碳原子构成的。C-C 键长为 1.42 Å，键角为 120°，水的模型使用扩展简单点电荷(SPC/E)模型。在 SPC/E 模型中，水分子被认为是刚性结构，位于氧(-0.8476e)和氢(+0.4238e)。O-H 键长为 1 Å， H-O-H 键角为 109.47°。采用 SHAKE 算法保持结构的刚度。采用 PPPM 算法计算水分子间的远距离电荷-电荷静电相互作用，精度为 10^{-6}。静电势和 LJ 势的截止半径均为 15 Å。采用周期边界条件，在 x, y, z 方向上分别是 120 Å *120 Å *90 Å。采用速度 Verlet 算法对牛顿运动方程进行数值积分，时间步长为 2.0 fs。

模拟过程如下所示。首先，对初始构型进行能量最小化，以消除初始结构中多余的势能。然后系统在 NVT 系综中持续 200ps, Nosé-Hoover 恒温系统用于保持温度在 300k。之后，在 NVE 系综中运行 200 个 ps。当达到热力学平衡状态后，采样频率设置为 0.2ps，采样 100p，收集 500 个平衡后不同时刻的原子坐标数据。

MD 模拟包括三个阶段。第一，初始水分子在理想石墨烯上达到平衡。第二是石墨烯的形态由扁平变为褶皱，润湿性变化集中。第三，分别对石墨烯施加拉伸载荷和振动载荷，研究了这两个因素对石墨烯润湿性的影响。

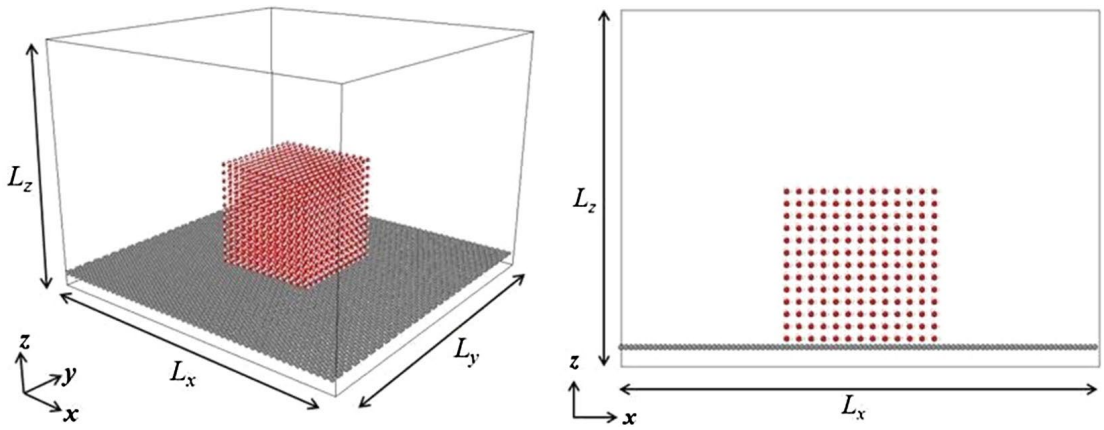


图 1 理想石墨烯和水分子的初始分子构型

结果讨论

1、理想石墨烯的润湿性

主要步骤如下：

（1）采集原子坐标数据

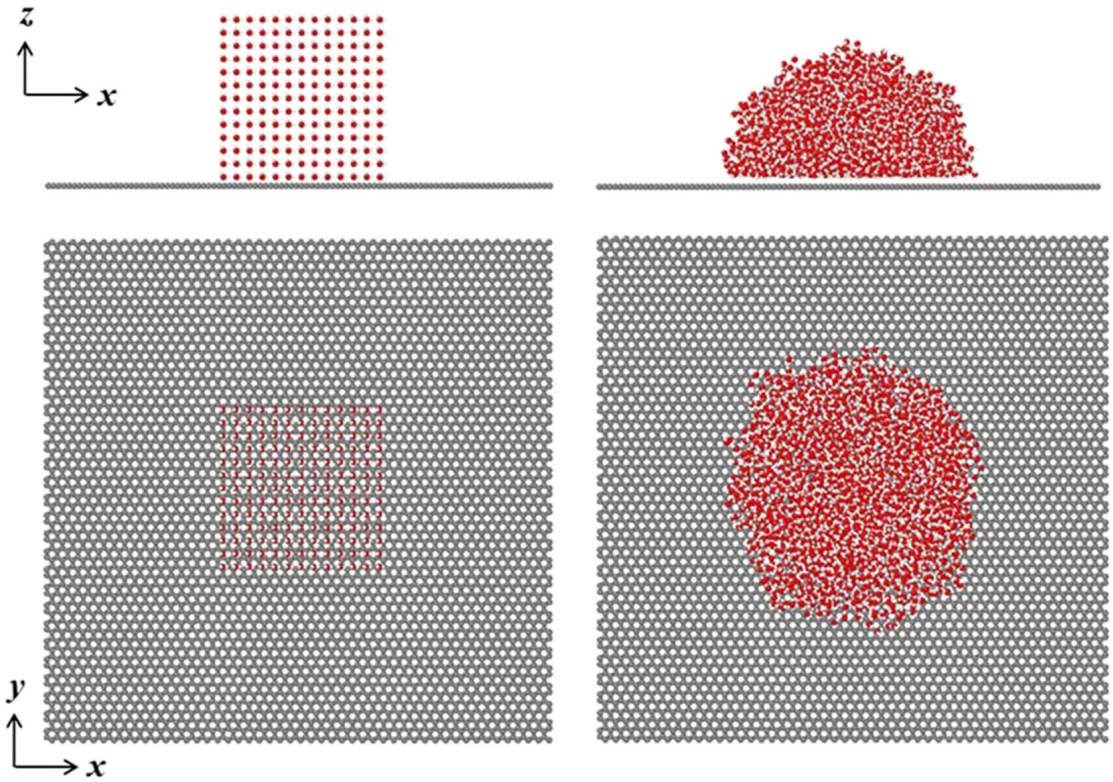


图 2 理想石墨烯上初始(左)和平衡(右)水滴的图像

（2）引入圆柱坐标系

（3）圆柱坐标系离散化

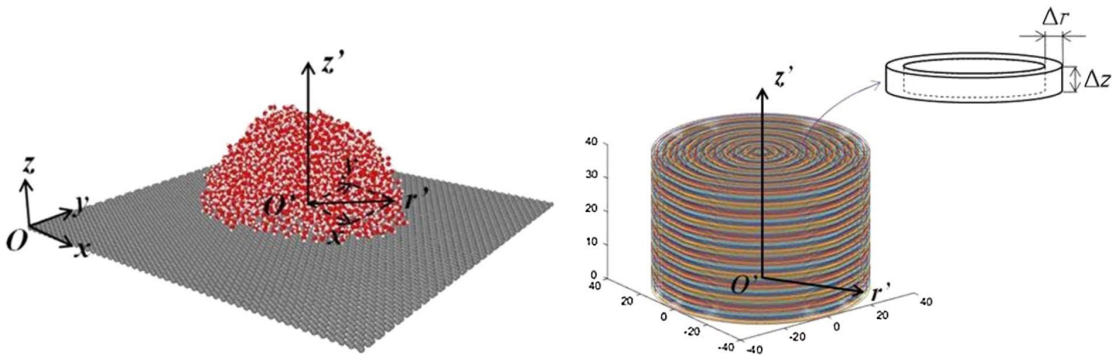


图 3 圆柱坐标系和啮合

（4）计算每个网格的密度

（5）获得水滴密度分布云图

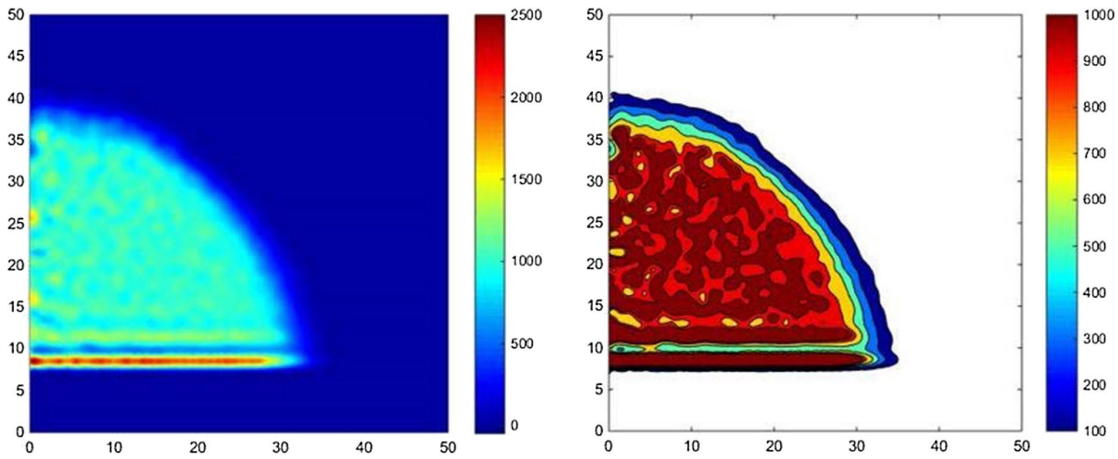


图 4 水滴密度分布及等容线分布

（6）计算水滴接触角值

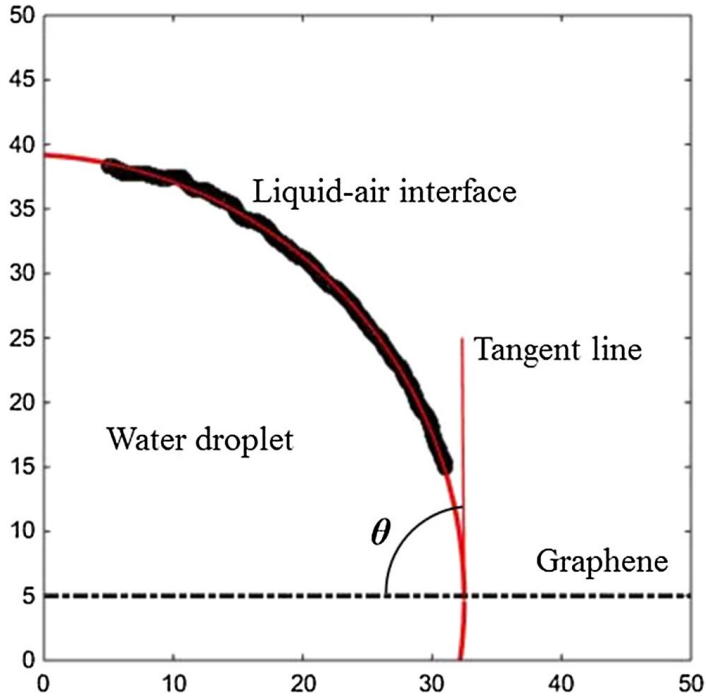


图 5 液滴界面的拟合

2、形态效应

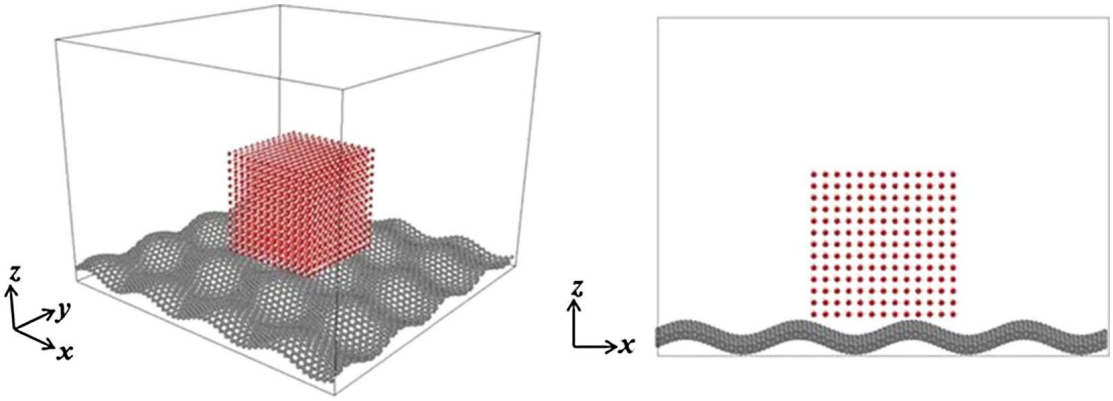


图 6 水立方在正弦褶皱石墨烯上的初始构型

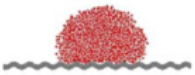
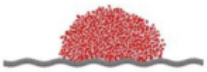
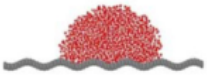
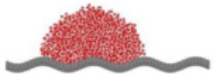
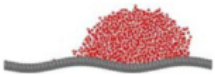
a \ λ	10Å	20Å	30Å	60Å
1Å				
2Å				
3Å	/			
4Å	/	/		

图 7 不同参数褶皱石墨烯上的水滴

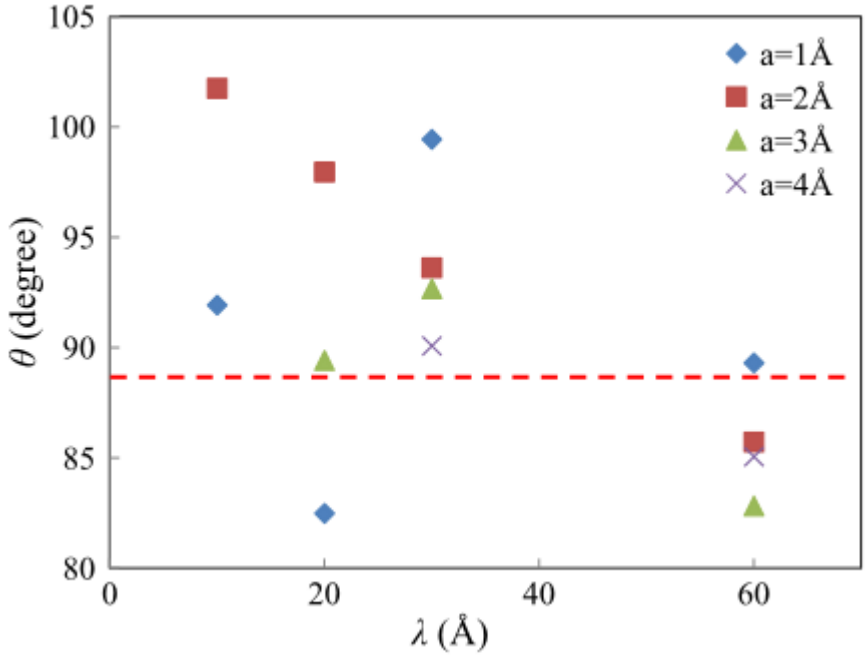


图 8 不同参数褶皱石墨烯的水接触角

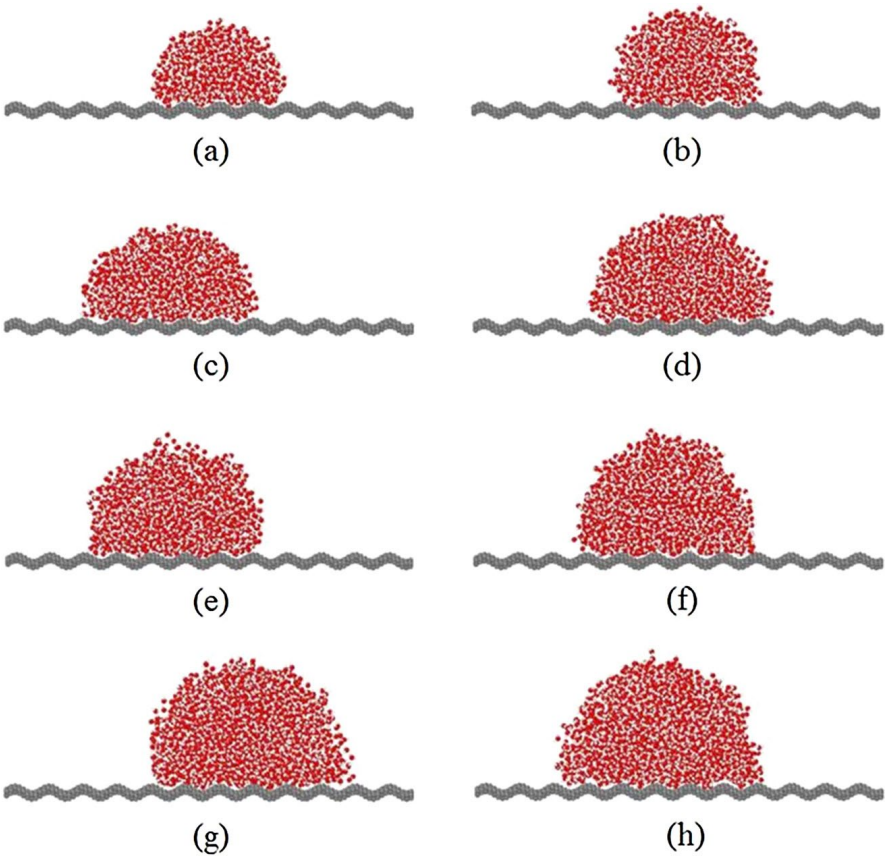


图 9 不同大小的水滴在皱褶石墨烯上的润湿状态。(a) N = 729，(b) N = 1000，(c) N = 1331，(d) N = 1521， (e) N = 1728， (f) N = 1859， (g) N = 2197， (h) N = 2366

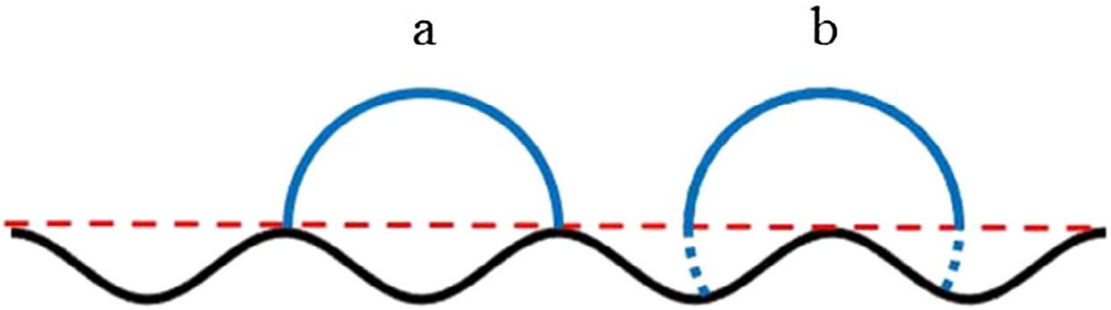


图 10 水滴在皱褶石墨烯上扩散的示意图，(a)水滴接触线位于峰顶，(b)水滴接触线位于山谷

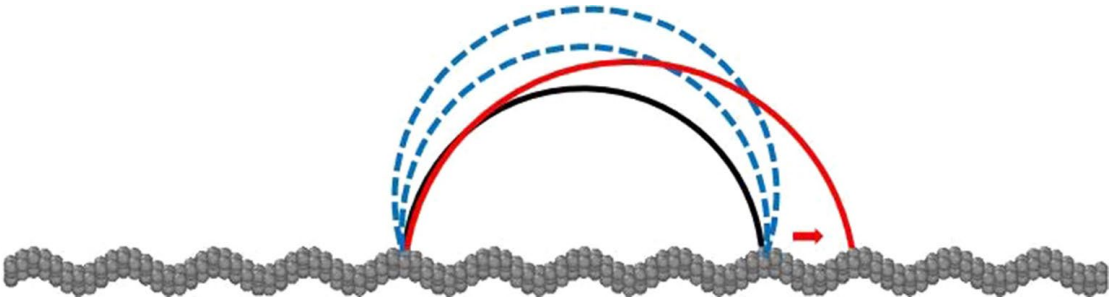


图 11 体积增大后水滴形状变化示意图

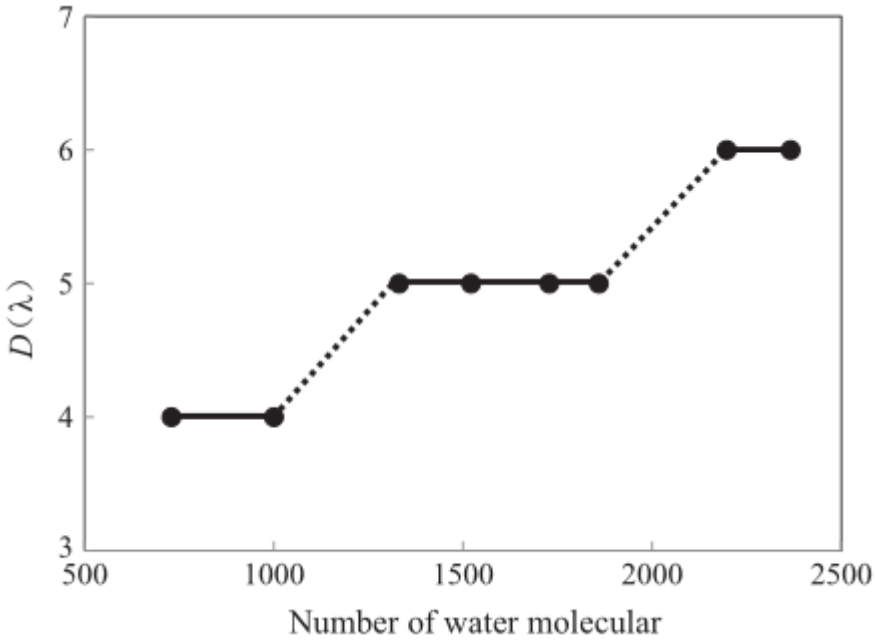


图 12 液滴直径随液滴体积的增大而变化

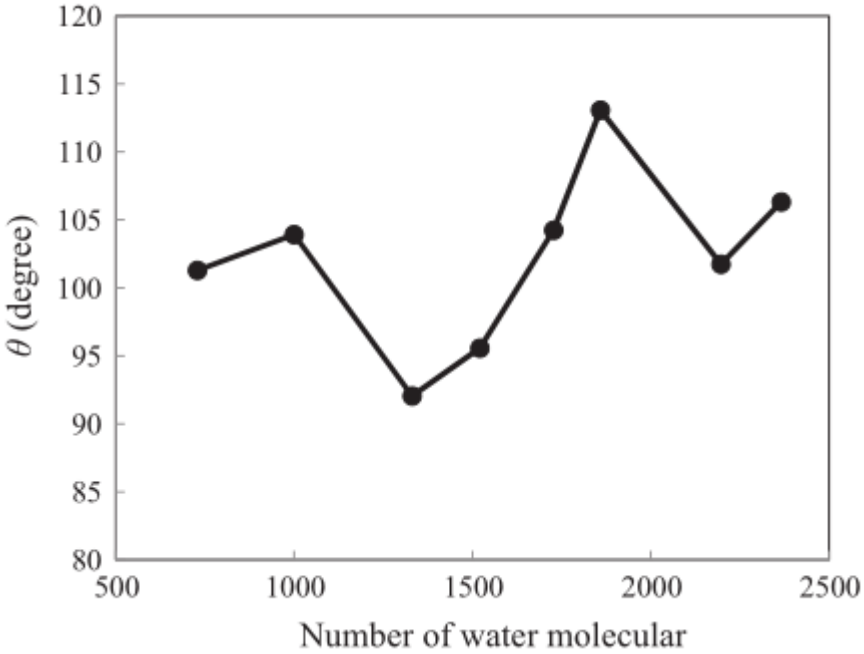


图 13 水滴接触角随水滴体积的增大而变化

3、张力效应

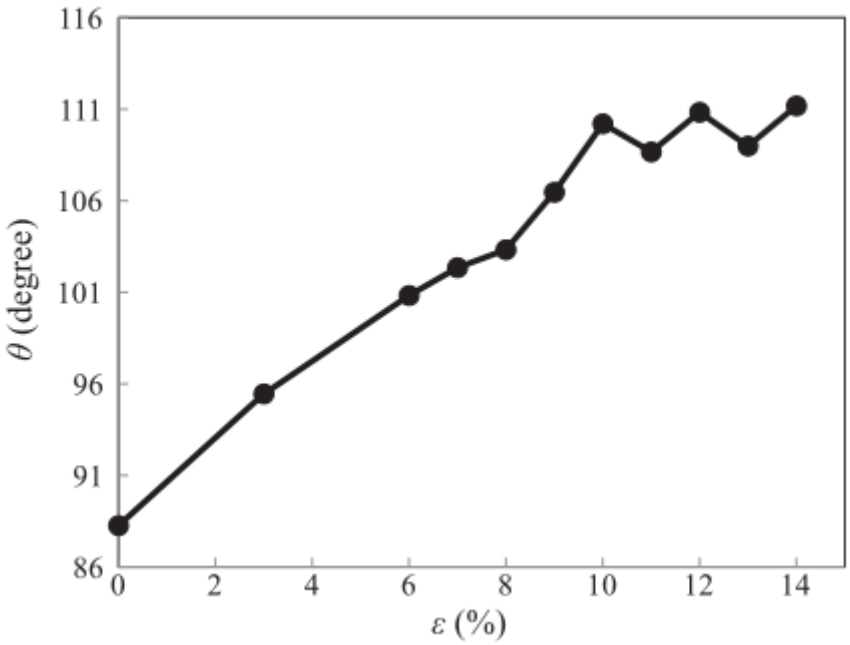


图 14 不同双轴拉伸应变石墨烯的水接触角

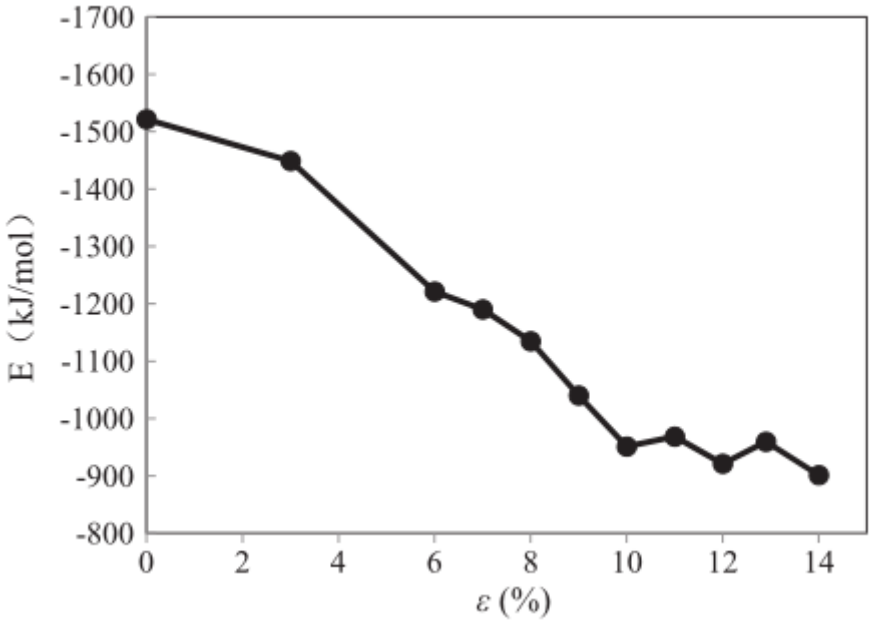


图 15 不同双轴拉伸应变的水-石墨烯相互作用能

4、震动效应

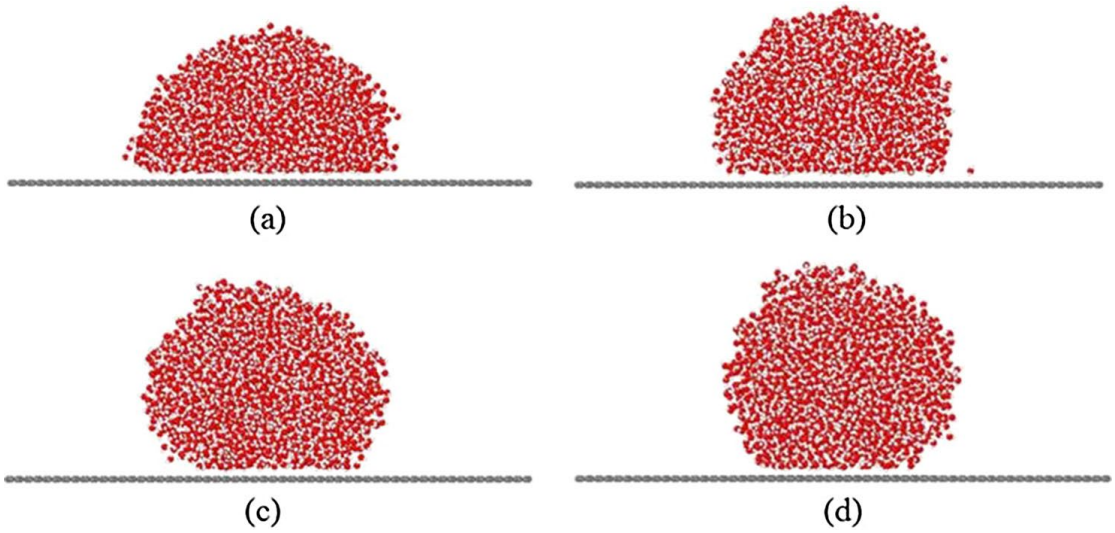


图 16 周期= 3 ps 时，不同振幅的振动石墨烯上水滴的图像；(a)振幅= 0.5 Å。(b)振幅= 1.5 Å。(c)振幅= 2.5 Å。(d)振幅= 3.5 Å。

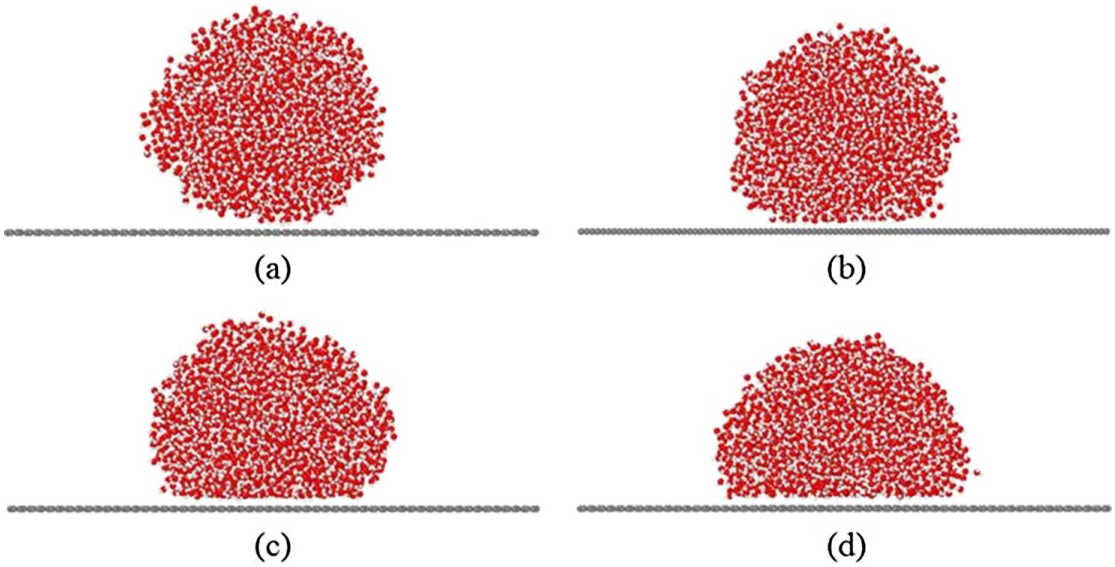


图 17 振幅= 2.5 Å 时，不同频率的振动石墨烯上水滴的图像；(a) Period = 1 ps. (b) Period = 2 ps. (c) Period = 3 ps. (d) Period = 4 ps。

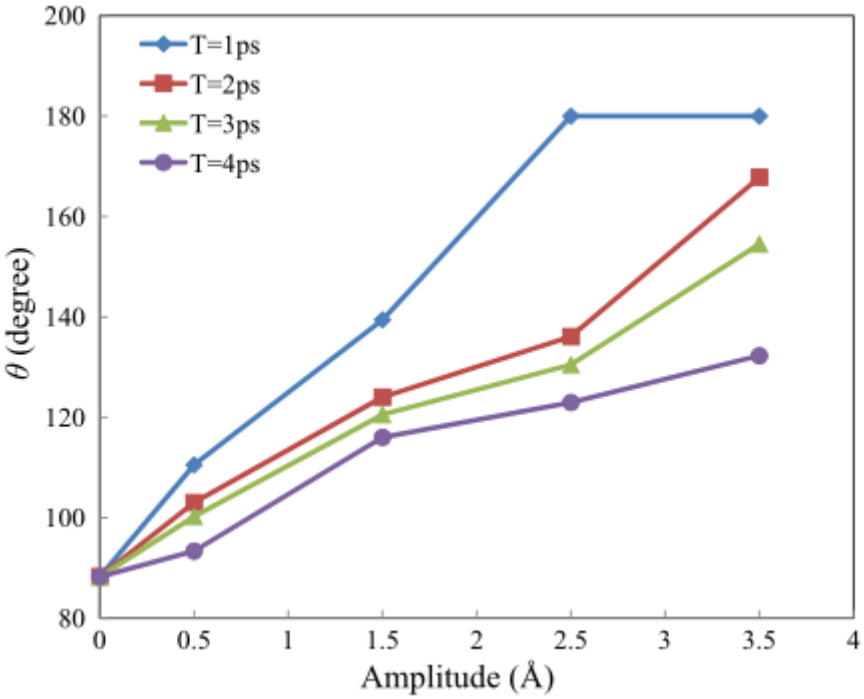


图 18 振幅和周期对液滴在石墨烯上接触角的影响

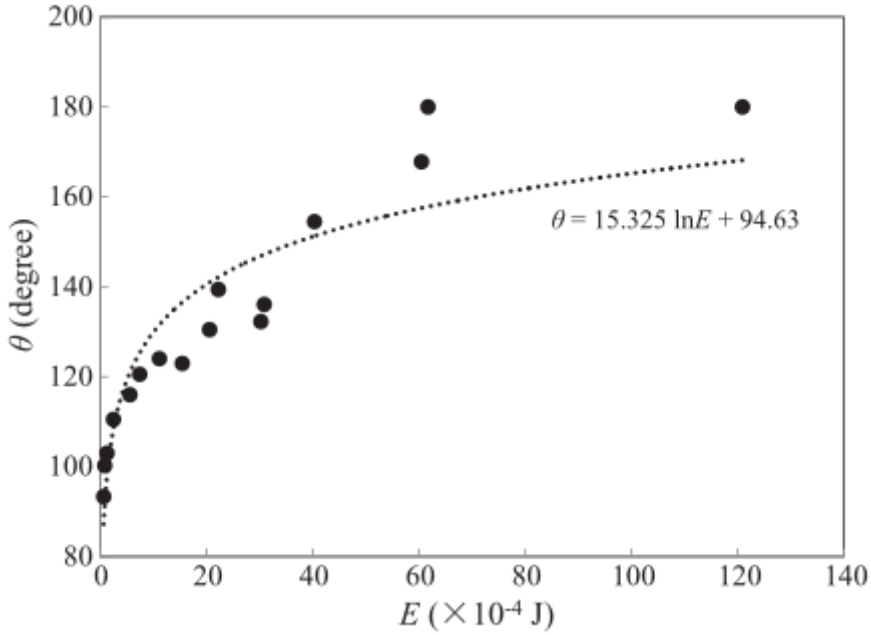


图 19 水滴在石墨烯上的接触角与振动能量的关系

结论

利用 MD 模拟研究了形貌、张力和振动对石墨烯润湿性的影响。模拟结果

表明，褶皱形态可以提高石墨烯的疏水性。液滴接触线始终停留在皱纹的顶部。对于具有一定参数的褶皱石墨烯，当液滴体积增大时，褶皱形成的能量势垒会阻碍水滴的扩散，使液滴接触线呈现钉扎效应。当液滴体积继续增加到足以克服这一障碍时，液滴接触线将迅速扩展到下一个波峰。这个现象是离散润湿效应。水滴在此过程中的接触角先增大后减小再增大。张力和振动也能显著提高石墨烯的疏水性。当拉伸应变小于 10%时，接触角随应变的增加呈线性增大，当应变大于 10%时，接触角基本稳定，保持在 110°左右。随着振动幅值的增大和振动周期的减小，水滴的接触角增大。液滴接触角与振动能量有关，振动能量可用对数函数表示。

参考资料: Huang C, Xu F, Sun Y. Effects of morphology, tension and vibration on wettability of graphene: A molecular dynamics study[J]. Computational Materials Science, 2017,139:216-224.

更多 Matcloud+教程可关注 **b 站迈高科技**。
更多动态请关注**迈高科技微信公众号**