

纳米摩擦中极性有机分子超薄膜的结构、对称性及能量机理*

张兆慧^{1)†} 李海鹏²⁾ 韩奎²⁾

1) (宿迁学院基础部, 宿迁 223800)

2) (中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2013年3月12日收到; 2013年4月3日收到修改稿)

采用分子动力学方法, 模拟了由脂肪酸 $C_nH_{2n+1}COOH$ 和 $C_{17}H_{35}COOH$ ($n = 12, 13, 14, 15, 16, 17$) 按 1:1 比例组成的 7 种混合单层 Langmuir-Blodgett (LB) 膜和由 $C_{16}H_{33}COOH$ 分子组成的单层膜的摩擦性质. 结果显示: 1) 随着混合单层膜内的不同分子链长差的减小, 其剪切压随之减小, 摩擦力主要来自单层膜间的库伦作用; 2) 混合膜内的两种不同分子的尾基排列对其摩擦性能影响较大, 当混合 LB 膜中所有分子尾基全同排列时剪切压较小. 当分子链长差为 1 个 C-C 键长时, 分子尾基排列对膜的摩擦性质影响较大. 3) 同种分子尾基全同排列组成的单层膜, 当上下两层膜的尾基呈镜面对称时, 其剪切压随着分子链长的增加而减小, 摩擦力主要来自膜间的库伦作用; 当上下两层膜的尾基呈中心对称时, 膜间摩擦力主要来自膜间的范德华 (VDW) 作用.

关键词: 分子动力学模拟, 纳米摩擦, 薄膜, 库伦能

PACS: 87.10.Tf, 81.40.Pq, 68.37.-d, 21.10.Sf

DOI: 10.7498/aps.62.158701

1 引言

有机超薄膜的摩擦性能的研究是摩擦学中研究的一个热点问题^[1-11]. 文献 [5] 的研究表明, 在摩擦过程中, C_{60} 分子被限制在由不同链长的分子组成的混合 LB 膜中, 这使得系统的 C_{60} 分子与 LB 膜组成的润滑系统的耐磨性和摩擦性能得到很大的改善. 文献 [6] 对碳探头与金基板之间的摩擦研究表明, 在纳米级尺度摩擦中, 宏观摩擦中的表面粗糙度对摩擦力的影响机理可以应用. 实验^[7] 研究表明分子链长差的增加, 导致其体变模量减小, 膜内出现构型缺陷, 从而导致摩擦增加. 在目前所开展的研究当中, 对尾基为极性有机分子超薄膜的分子排列与尾基构型在摩擦过程中的能量作用机理及表面结构间的联系研究开展的较少.

本文采用分子动力学模拟方法对长链脂肪酸 $C_nH_{2n+1}COOH$ 和 $C_{17}H_{31}COOH$ 按 1:1 组成 7 种理

想的混合 LB 膜 (其中 $n = 12, 13, 14, 15, 16, 17$, 本文中分别以 A, B, C, D, E, F, G 代表 7 种混合模型), 以及 $C_{16}H_{29}COOH$ 单层膜的两种模型 (H 和 I) 进行了原子尺度的分子动力学模拟, 以期进一步探究有机分子超薄膜的结构及能量作用机理之间的联系.

2 理论、模型及方法

模拟采用的模型如下: 模拟的系统是由两块相对的吸附在二氧化硅基板上的单层 LB 膜组成. 其中上层膜是由 72 根 $C_{17}H_{37}COOH$ 分子按三角排列方式尾基全同排列方式分布在基板表面, 下层膜是由 $C_{17}H_{37}COOH$ 和 C_nCOOH 分子以 1:1 比例按三角排列方式间隔分布在基板表面的混合单层膜, 每个分子平均所占面积为 0.21 nm^2 ^[8].

模型中的上层膜均为由 C_{18} 分子尾基全同排列的单层膜 (如图 2 中所示). 对于模型中的下层膜: 当混合单层膜中 $C_nC_{2n+1}COOH$ 分子的

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2013QNA34, JK126043) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zzhwise@163.com

$n = 12, 14, 16$, 即混合膜 A, C, E 中分子尾基呈非全同排列, 如图 2(a) 中的下层膜; 而当 $n = 13, 15, 17$, 即 B, D, G 单层混合膜的尾基呈全同排列, 如图 2(b) 中的下层膜. G 模型的下层膜是将 E 中的 C17 分子旋转 180° , 使其所有分子尾基全同排列. 另外的 2 种模型 H 和 I 模型的下层膜是由 C17 分子尾基全同排列而成的单层膜, 其中 H 模型下层膜中的 C17 分子尾基与上层 C18 分子尾基呈中心对称 (如图 2(c)), 而 I 模型下层膜中的 C17 分子尾基与上层 C18 分子尾基镜面对称 (如图 2(d)).

上下两个单层膜基板均平行于 XY 面. 初始时, 我们设定基板之间的距离为 4.7 nm.

本模拟中有机长链分子采用的势函数, 及所有的参数均来自文献 [9].

在本文中模拟主要分四步骤: 对初始系统构型, 其每个原子的初始速度由程序按 Maxwell 分布生成, 先对其进行 10000 步的系统弛豫; 第二步, 对模拟系统施加周期性边界条件, 并对系统采用 Noose-Hoover 热浴 [10,11] 使系统保持 300 K 的恒温, 对其进行 10000 步的分子动力学平衡; 第三步,

我们保持下层膜静止, 拉动上层膜沿 Z 轴负方向以 4 m/s 速度进行 10 万步的分子动力学模拟得到上下层薄膜间距为 3.9 nm, 并保持其间距不变; 最后, 保持下层膜静止并以 10 m/s 的速度沿 X 正方向拉动上层膜进行 100 万步的分子动力学模拟. 模拟采用 OPLS_AA 力场, 整个模拟中的时间步均为 0.002 ps, 范德华势 (VDW) 和库伦势的截距分别为 0.9 nm 和 0.9 nm.

所有模拟均在 Intel-Core Q6600 Fedora15.0 平台上采用 Gromacs4.5 程序包 [12-17] 完成.

3 讨论

3.1 分子链长差与与剪切压

剪切压是摩擦副之间的摩擦力和与其垂直的接触面积的比值. 当两相对的摩擦副间的接触面积不变时, 剪切压越大, 摩擦力越大. 采用剪切压对摩擦进行表示, 可以很好的对不同文献中的不同数目分子组成的模型的摩擦性质进行比较.

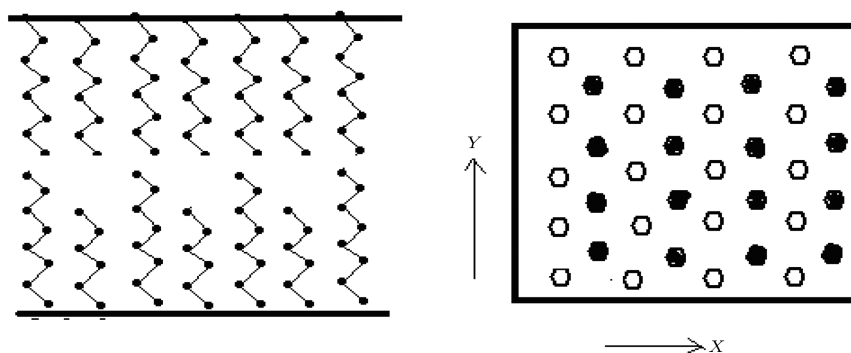


图 1 模型的侧视图、单层膜的俯视图

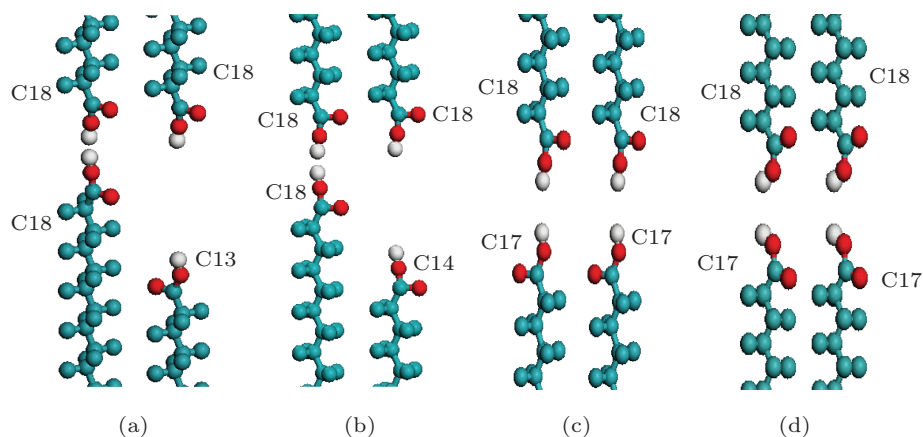


图 2 (a) A 模型侧面图; (b) B 模型侧面图; (c) H 模型侧面图; (d) I 模型侧面图

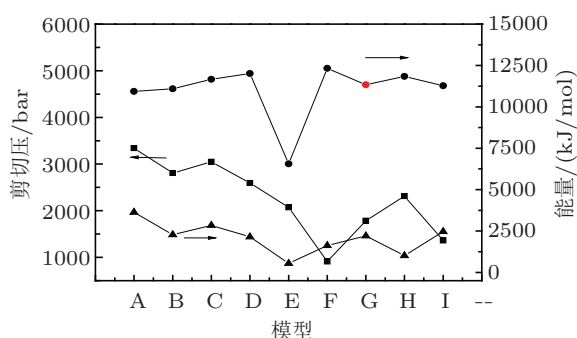


图3 9种模型的平均剪切压(—■—)、库仑(—▲—)及VDW作用能(—●—)

图3是9种模型的膜间剪切压、VDW作用及库伦作用. 从图3中的ABCDEF六种模型可以看出: 在相同的滑动条件下, 混合单层膜内两种不同分子尾基排列相同时, 其中ACE混合单层膜的C18与Cn的-COOH尾基排列相同, 其剪切压随着分子链长差的减小而减小; 同样, 模型BDF也呈现出了相同的规律. 对于这种情况, Scott^[7]认为这是由于链长差的减小, 体变模型的增加造成的. 我们在前面的研究中也认为, 在滑动过程中, 随着分子链长差的减小, 分子摆动幅度减小, 混合单层膜的构型稳定性增加, 从而使得剪切性增强.

3.2 混合膜中分子链长差与及其能量机理

为了进一步探究膜结构变化对摩擦性能的影响, 我们对不同混合膜在滑动过程中的能量作用机理进行了分析.

3.2.1 混合膜的VDW作用机理

首先, 我们对单层混合膜的膜内VDW及库伦作用进行了分析, 如图4. 从图中可以看出, 对于ABCDEF六种混合膜, 随着膜内的Cn分子的链长增加, 膜内的非键VDW作用呈线性增加, 与混合膜的分子排列无关, 这与实际也完全符合.

而对于混合膜在滑动过程中的VDW能量变化, 由图3中可以看出, 对模型ABCDEF, 其滑动过程中, 膜间VDW作用随着Cn分子的链长增减而增强. 这主要是由于Cn的链长增减, 使得Cn与上层膜之间更加接近, 非键VDW作用增强, 其呈现的线性增加关系正体现了这点. 对于模型E, 其上下膜间的VDW比其他模型小5000 kJ/mol左右, 我们认为这是由于E混合膜中的C17分子与C18分子之间尾基排列及链长差仅为1个C-C键长造成的: 在E混合膜中, 相邻C17分子与C18分子的尾基间呈镜面对称关系, 分子尾基中的双氧键间排斥作用

较强, 同时由于两种分子仅有1个C-C键长差, 使的混合膜中的两种分子倾斜的同时, 尾基发生扭转, 与其他分子形成氢键. 在ABCDEF模型中, 混合膜的分子链长在2个C-C键长以上, 不同种分子间尾基作用较弱, Cn分子倾斜较小, 能够保持较好的刚性; 在F模型中, C18分子的尾基呈全同排列, 分子受力相对均衡, 分子倾斜较E模型中来得小, 所以参与VDW作用的分子来得多, 分子非键VDW作用较强(这点我们将在后面的3.4中作详细分析).

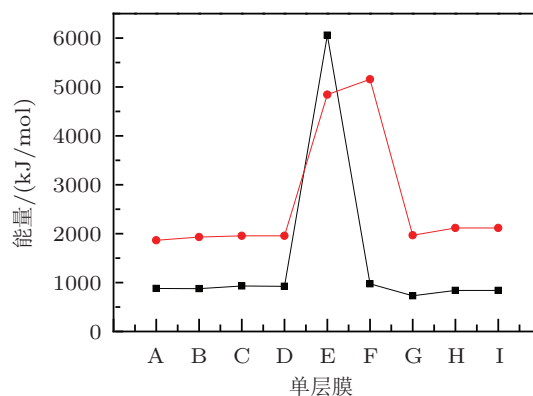


图4 9种单层膜的膜内库伦作用能(—▲—)和VDW作用能(—●—)

3.2.2 混合膜的库伦作用机理

从图4中我们可以看出: 对于ABCDE五种混合膜内的库伦作用随链长差的减小而呈线性增强关系, 混合膜的构型影响较小. 这是由于单层混合膜内Cn分子与相邻的C18分子链长差的减小, 这就导致相邻Cn分子与C18分子中发生库伦作用的原子逐渐增加, 分子间库伦作用随之增强.

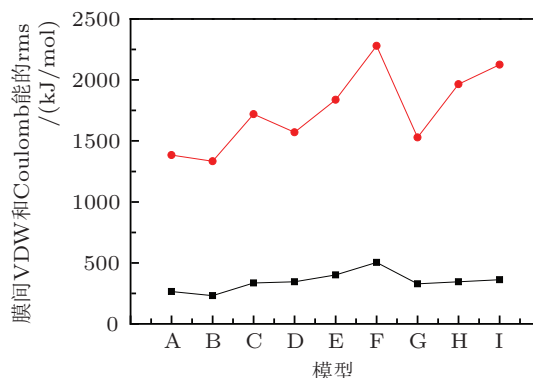


图5 9种混合单层膜的膜间库伦作用能(—▲—)和VDW作用能(—●—)的RMS

F膜是由C18分子全同排列而成, 膜内每个分子受力均衡, 分子不易发生倾斜, 分子间的库伦作用也相对较小; 而当分子链长在1个键长以上时,

混合膜内的分子受力并不均衡,分子发生扭转和倾斜^[1],相邻的分子接近,分子间的库仑作用增加.我们前面的研究^[1]也表明随着链长差的减小,混合膜内的分子摆动也随之减小.

滑动过程中的膜间库仑作用机理相对较复杂.从图3中可以看出:6种模型的膜间库仑作用并不呈线性减小的趋势,其中,混合膜内分子尾基呈全同排列的混合膜BDF,其膜间库仑作用能随膜内的分子链长差的减小的变化较缓;较非全同排列的ACE的膜来说,其膜间库仑能随分子链长差减小变化较剧烈.我们认为这两种不同的变化趋势主要是由混合膜内不同分子的尾基排列造成的.

3.2.3 滑动过程中的膜间能量机理与剪切压

在纳米级摩擦中,摩擦力主要来自摩擦副的分子间的作用力.从系统中的压强可以表示为

$$P = \frac{2}{V_{\text{box}}}(E_{\text{kin}} - \mathcal{E}), \quad (1)$$

其中 V_{box} 是模拟系统的体积, \mathcal{E} 是维里项,

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{2} \sum_{i \leq j} r_{ij} \otimes F_{ij} = 3C_6 r_{ij}^{-6}. \quad (2)$$

(2)式是张量形式,膜间沿着滑动方向的剪切压是其中一个分量.由方程(2)我们可知,在恒速摩擦下,动能保持不变时,压强主要与维里项有关,即与原子间的距离有关,而分子之间的距离变化导致其非键作用力也发生变化.其中的力是由势能的一阶导数,通过分析,我们发现:动能和VDW作用变化非常之小,分子的形变势能变化也非常小,对摩擦贡献较小.因此,我们认为模型中的剪切压主要来自VDW作用或库仑作用.

Kim等的研究^[18]认为摩擦力主要来自膜间的VDW作用力.我们从图3也可以看出,膜间的VDW作用确实比库仑作用来得要强,但同时我们也可以清晰地看出,随着链长变化,膜间的剪切压和膜间库仑作用变化趋势是一致的.因此我们认为极性分子超薄膜的膜间摩擦力主要来源是分子间的库仑作用力.

我们也分析了库仑能及VDW能量的变化.如图5,9各种模型的库仑作用能及VDW作用能的RMS变化曲线.从图中可以看出,ABCDEF模型的VDW作用能的RMS仅为120 kJ/mol左右,相较于膜间VDW作用能来说,其仅占1%左右.而对于库仑作用能,其RMS在850—1780 kJ/mol之间,其变化非常之大,这主要是由于薄膜在滑动过程中,分子发生摆动,导致其膜间的库仑作用发生变化剧烈.

3.3 混合膜中分子尾基排列对摩擦的影响

从前面的分析可知,混合膜ACF与BCD中的分子尾基排列方式,对膜间库仑能作用影响较大.为了更进一步探究尾基的排列对摩擦的影响,我们建立了模型G,它是将混合膜E中的所有C17分子的旋转180°,使其尾基与膜内的C18分子的尾基呈全同排列,即膜内所有分子的尾基全同排列.模拟结果如图3,模型G的膜间VDW作用能为11337 kJ/mol,比E模型大了1倍;其膜间库仑能为2210 kJ/mol,比E的540 kJ/mol大了3倍;G的剪切压为1784 kJ/mol,比E模型的2071 kJ/mol要小.这主要是由于,E混合膜内的两种分子尾基非全同排列使得2种分子间的排斥作用较强,膜结构不稳定,而G中下层膜的全同排列模式导致分子间受力相对均衡,分子形变较小,膜结构稳定,因此膜间摩擦性能得到改善.

我们对比F与G模型的模拟结果,发现其剪切压相差1倍,我们认为这主要是由于F模型中的C17与C18分子之间仅相差1个C-C键长,导致其形成的氢键容易断裂而使构型不稳定所致.文献[7]研究结果表明非极性的C10C17超薄膜的摩擦力是非极性的C17C17的3倍之多.本文中组成膜的分子是极性分子,在链长差相差1个C-C键长时出现剪切压1倍的差,我们认为与实际情况相符.

对于BC与DE模型的链长增加而剪切压却减小的情况,笔者经过分析认为:由于B与C,D与E中,Cn与C18分子的尾基-COOH的排列不同造成的.在模型A与C中,由于两种分子的链长差较大,发生倾斜时,单层膜内Cn与C18分子虽不形成氢键,但其相互接近的尾基中的双氧键对其构型的不稳定也有较大贡献;而在模型B与D中,混合单层膜内中的分子尾基全同分布,分子间作用较小.

3.4 上下层膜的对称性对摩擦的影响

前面,我们分析得出膜内分子的尾基排列对摩擦性能的影响较大,但是其排列方式的不同,其能量作用机理也不同,为了探究上下膜间的能量作用机理,我们设计了2个新的模型H和I,这两个模型的上层膜均和前面的所有的模型一样,是C18分子按尾基全同排列组成的膜,而下层膜是由C17分子尾基全同排列而成的膜,其中H模型下层膜中的C17分子尾基与上层C18尾基呈中心对称,而I模型中的C17分子尾基与上层C18尾基镜面对称(如

图 2). 上下层膜的尾基排列不同也决定了上下层膜的对称性不同.

模拟的结果为: H 模型的剪切压为 2314 比 I 模型的 1361 大接近 1 倍, 其膜间的 VDW 作用分别为 11845 kJ/mol 和 11276 kJ/mol, 相差 600 kJ/mol, 而库仑作用分别为 1014 kJ/mol 和 2649 kJ/mol. 数据表明上下层膜的对称性不同时, 在 H 模型中 (如图 2(c)), 上层膜的尾基中的 -OH 和 =O 分别与下层膜中的 =O 和 -OH 相作用, 导致单层膜内的分子间库仑作用减小, 虽然膜间库仑作用也随之减小, 但单层膜的稳定性减小, 膜间剪切压增加. 对于 H 模型, 其单层膜内分子的摆动剧烈程度较 I 中来得大, 使得 H 模型的膜间 VDW 作用较大一些, 且 VDW 变化幅度增大, 从而使得剪切压增加.

同时, 我们将 F 模型与 I 模型作了比较. 这两个模型的膜的排列完全相同, 不同之处仅在于 F 模型的下层膜是由 C18 分子组成而 I 为 C17 组成. 由图 3 我们可以看出, 模型 F 的膜间 VDW 为 12015 kJ/mol, I 为 11276 kJ/mol, 而其膜间的库仑作用分别为 1624 kJ/mol 和 2649 kJ/mol, 而其剪切压分别为 912 bar 和 1361 bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$). 这表明, 对于对称性完全相同的分子全同排列的膜, 随着其分子链长的增加, 其剪切压随之减小. 这个结果与

实验及模拟的结果^[7,19,20]相符.

4 结论

本文对有不同链长的极性分子 $C_nH_{2n+1}COOH$ ($n = 12, 13, 14, 15, 16, 17$) 和 $C_{17}H_{35}COOH$ 组成的 7 种单层膜及由 $C_{16}H_{33}COOH$ 组成的全同单层膜的 9 种模型进行了分子动力学模拟, 分析了摩擦过程中单层膜的结构、对称性与能量作用机理, 结果表明:

1) 由两种不同分子组成的混合膜, 当膜内分子尾基排列相同时 (A, C, E 或 B, D, F), 剪切压随分子链长差减小而减小. 其膜间的摩擦力主要来自膜间的库仑作用, VDW 作用对摩擦的贡献较小.

2) 分子尾基排列对膜的摩擦性质有一定的影响. 单层膜内分子的尾基全同排列时, 其膜内库仑作用较小, 而膜稳定性较强, 剪切压较小. 当分子链长相差 1 个 C-C 键长时, 尾基排列对膜的摩擦性能影响最大

3) 由同种分子尾基全同排列成的单层膜, 当上下层膜呈镜面对称性分布时, 其剪切压随着分子链长的增加而减小, 膜间摩擦力来自库仑作用; 而当其呈中心对称分布时, VDW 作用对摩擦性能影响较大.

- [1] Zhang Zh H, Han K, Cao J, Wang F, Yang L J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 028701 (in Chinese) [张兆慧, 韩奎, 曹娟, 王帆, 杨丽娟 2012 物理学报 **61** 028701]
- [2] Klein J, Kumacheva E, Mahalu D, Perhia D, Fetters 1994 *Nature* **370** 634
- [3] Zhang Zh H, Han K, Li H P, Tang G, Wu Y X, Wang H T, Bai L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3161 (in Chinese) [张兆慧, 韩奎, 李海鹏, 唐刚, 吴玉喜, 王洪涛, 白磊 2008 物理学报 **57** 3161]
- [4] Yuan S L, Zhang Y, Li Y, Xu G Y 2004 *Colloids Surf. A* **242** 129
- [5] Xue Q J, Zhang J 1995 *J. Tribol. Inter.* **28** 287
- [6] Mo Y F, Kevin T T, Iszabela S 2009 *Nature* **457** 1116
- [7] Perry S S, Lee S, Shon Y S, Colorado R Jr, Lee T R 2001 *Tribology Letters* **10** 81
- [8] Xue Q J, Zhang J 1996 *Ultra-thin Films with Molecule Ordering Structure and Their Applications in Tribology* (Liaoning Science and Technology Press) 37 (in Chinese) [薛群基, 张军 1996 分子有序系统超薄膜及其在摩擦学中的应用 (辽宁: 辽宁科学技术出版社) 第 37 页]
- [9] Koike A, Yoneya M 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 6060
- [10] Nose S 1984 *Mol. Phys.* **52** 255
- [11] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [12] Van der Spoel D, Lindahl E, Hess B, Van Buuren A R, Apol E, Meulenhoff P J, Tieleman D P, Sijbers A L T M, Feenstra K A, van Drunen R, Berendtsen H J C, Gromacs user Manual Version 4.0
- [13] Bekker H, Berendsen H J C, Dijkstra E J, Achterop S, Van Drunen R, van der Spoel D, Sijbers A, Keegstra H, Reitsma B, Renardus M K R. In *Physics Computing 92* (Singapore, 1993). de Groot, R A, Nadrchal, J, eds. World Scientific
- [14] Berendsen H J C, van der Spoel D, van Drunen R 1995 *Comp. Phys. Comm.* **91** 43
- [15] Lindahl E, Hess B, van der Spoel D 2001 *J. Mol. Mod.* **7** 306
- [16] Van der Spoel D, Lindahl E, Hess B, Groenhof G, Mark A E, Berendsen H J C 2005 *J. Comp. Chem.* **26** 1701
- [17] Wang H, Hu Y Z, Zhang T 2007 *Tribol. Inter.* **40** 680
- [18] Kim S Y, Park H S 2009 *App. Phys. Lett.* **94** 101918
- [19] Brandon D B, Steven G V, Mccake C, Jennings G K 2009 *Langmuir* **25** 9995
- [20] Zhang L Z, Leng Y S, Jiang S Y 2003 *Langmuir* **19** 9742

Relations between the structure, symmetry and the energy mechanism of the polar-organic molecule ultra-films during the tribology*

Zhang Zhao-Hui^{1)†} Li Hai-Peng²⁾ Han Kui²⁾

1) (The basic education department of SuQian College, Suqian 223800, China)

2) (College of Science, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China)

(Received 12 March 2013; revised manuscript received 3 April 2013)

Abstract

The molecular dynamics simulation has been used to study the tribological properties of the seven kinds mixed Langmuir-Blodgett (LB) monolayers, which composed of the fatty acids $C_nH_{2n+1}COOH$ and $C_{17}H_{31}COOH$ ($n = 12, 13, 14, 15, 16, 17$) by the ratio of 1:1, and the monolayers composed by $C_{16}H_{33}COOH$. The results showed that: (1) the shear pressure of mixed LB monolayers decreased as the chain-length of molecules C_n increased. The friction force main come from the coulombic interaction between the monolayers. (2) the arrangement of the two kinds of tails of the molecules influence the friction character. The shear pressure is smaller when all the tails are isotactic-arrangement than anisotactic-arrangement, especially when the difference of the chain-length is one C-C bondlength. (3) The shear pressure decreased as the chainlength decreased, and the friction force main come from the coulombic interaction, when tails of the up and down isotactic monolayers which are composed of one kind molecule are mirror symmetry, or the friction force main come from the van der Waals (VDW) interaction when tails are central symmetry.

Keywords: molecular dynamics simulation, tribology, ultrafilm, coulombic energy

PACS: 87.10.Tf, 81.40.Pq, 68.37.-d, 21.10.Sf

DOI: 10.7498/aps.62.158701

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant Nos. 2013QNA34, JK126043).

† Corresponding author. E-mail: zzhwise@163.com