

对甲酚—哌嗪缔合物晶体与熔融液界面张力的分子动力学模拟

摘要

缔合结晶分离是一种新型分离结晶技术。利用哌嗪作为络合剂可优先选择性与对甲酚结合并将其从混合物中分离出。熔融液与晶体间的界面张力是结晶过程设计、优化的必需物性参数。本课题通过单晶硅 111 表面水的润湿角测定实验，运用球缺模型法和斜率法计算接触角数值分别为 65.1° 和 61.0° 。运用分子动力学模拟的方法，模拟计算 100 个水分子在硅表面上的接触角为 79.4° ，并使用相同的方法应用在对甲酚-哌嗪缔合物熔融液在其晶体上的接触角的分子动力学模拟。结果表明分子动力学模拟接触角法具有较强的仿真性和可视性，但与压应力法相比较，此方法耗费计算机资源大，计算时间长，并且对模拟终点的判断较困难以及润湿角斜率的计算存在较大误差。

关键词： 缔合结晶， 分子动力学， 界面张力， 润湿角

装

订

线

Molecular Dynamics Simulation of Interfacial Tension between p-Cresol/piperazine Adduct Crystal and Its Melt

ABSTRACT

Newly emerged adductive crystallization has been proved to be effective for close boiling point phenols such as m-, p-cresols. Using piperazine as the adduct agent, p-cresol can selectively associated and separated from the mother liquor using crystallization. Interfacial tension between crystal and its melt is a very important parameter in crystallization process design and optimization. The contact angle of H₂O on Silicon 111 surface was experimentally measured, angle value of 61.0° and 65.1° were obtained respectively using sphere segment and slope measurement method. Contact angle of 100 water molecules on Silicon 111 surface was simulated using molecular dynamics, angle value was found to be 79.4°. Same method was then applied to the simulation of the contact angle of p-cresol/piperazine adduct crystal and its melt. Estimation of interfacial tension using molecular dynamics contact angle emulation is good in process visualization but less effective in computation resources utilization when compare with numerical pressure-stress simulation method. Simulation time length and contact angle data reduction are also less determinative.

Key words: Adductive Crystallization, Molecular Dynamics, Interfacial Tension, Contact Angle

目 录

1 引 言.....	1
1.1 甲酚概述.....	1
1.1.1 甲酚.....	1
1.1.2 甲酚的应用.....	1
1.1.3 甲酚的生产.....	1
1.2 混合酚的分离现状.....	1
1.2.1 化学分离方法.....	1
1.2.2 物理分离方法.....	2
1.2.3 总结.....	2
1.3 缩合结晶法分离间甲酚与对甲酚.....	2
1.3.1 缩合结晶法.....	2
1.3.2 缩合结晶法分离间、对甲酚的研究.....	3
1.4 结晶成核理论.....	3
1.4.1 成核作用.....	3
1.4.2 均匀成核.....	3
1.4.3 非均匀成核.....	5
1.5 分子动力学.....	7
1.5.1 分子动力学方法.....	7
1.5.2 力场.....	7
1.5.3 温度控制.....	8
1.5.4 压力限制.....	9
1.5.5 系综.....	9
1.6 研究内容及意义.....	10
2 硅表面上水的润湿角测定实验.....	11
2.1 实验装置的搭建.....	11
2.2 实验步骤.....	12
2.3 润湿角计算方法.....	12
2.3.1 球缺模型法.....	12
2.3.2 斜率法.....	15
2.4 结果与讨论.....	15
2.4.1 引言.....	15
2.4.2 实验结果.....	16
3 分子动力学模拟计算.....	21
3.1 引言.....	21
3.2 润湿角的分子动力学模拟.....	21
3.2.1 水在硅表面接触角的分子动力学模拟.....	21
3.2.2 对甲酚-哌嗪熔融液在其晶体表面接触角的分子动力学模拟.....	23
3.3 结果与讨论.....	24
3.3.1 水在硅表面接触角的分子动力学模拟结果.....	25
3.3.2 对甲酚-哌嗪熔融液在其晶体表面接触角计算结果.....	25
4 总结与展望.....	27
4.1 总结.....	27
4.2 展望.....	27
附录 A.....	28

附录 B.....	28
参考文献.....	30
致谢.....	33

装

订

线

1 引言

1.1 甲酚概述

1.1.1 甲酚

甲酚是邻甲酚、间甲酚、对甲酚三种同分异构体混合物的总称，又称三混甲酚。其分子式为 C_7H_8O ，相对分子质量为 108.13。甲酚工业来源主要为化工合成或炼焦、油页岩干馏和城市煤气的副产品。甲酚各单体是重要的精细化工中间体，由甲酚开始的有机化工和合成工业已十分发达，其产品涵盖了包括树脂、农药、医药、染料、涂料、香料、抗氧剂、阻聚剂、燃料添加剂、紫外线吸收剂、橡胶助剂、饲料添加剂和合成材料等在内的许多行业。目前国内外对高纯度甲酚单体需求量日益增大，而由于分离困难及分离方法不成熟造成其生产量供不应求^[1]。

1.1.2 甲酚的应用

邻甲酚主要用作合成树脂、农药除草剂、医药、染料、抗氧剂等产品的原料^[2]。间甲酚是重要的精细化工中间体，可在合成农药、维生素 E、橡胶、塑料抗氧剂、医药、感光材料、染料及香料等的过程中做原料^[3]。对甲酚是一种非常重要的有机合成原料，用途十分广泛。在塑料工业中用于制备甲酚-甲醛树脂和增塑剂，也可用作涂料和浮选剂的原料，及制备载热体二甲苯醚、抗氧添加剂 2, 6-二叔丁基-4-甲酚(BHT)和各种重要的中间体，并广泛应用于染料、香料、农药、医药的合成^{[4][5]}。

1.1.3 甲酚的生产

甲酚的生产包括天然分离法和化学合成法。天然分离法即从煤焦油中分馏出甲酚。但由于其工艺过程复杂，分离装置众多等不足，此方法已逐渐被摒弃，而被后来开发出的化学合成工艺所取代。根据目前所报道的文献，已有近十种甲酚的化学合成路线。其中包括甲苯磺化碱熔法、甲苯氯化水解法、苯酚烷基化法、异丙基甲苯法、邻二甲苯氧化法、间二甲苯法、对甲基苯甲醛法、甲苯直接氧化法、甲代烯丙基氯闭环法等^[6]。其中前四种方法已经实现工业化生产。

1.2 混合酚的分离现状

常压下邻、间、对甲酚的沸点分别为 190.8 °C、202.8 °C、202.5 °C。因邻甲酚与间、对甲酚的沸点相差较大，可以用精馏方法将其从混合物中分离出而得到纯的邻甲酚。而间、对甲酚的沸点非常接近，采用一般的精馏方法很难将其分开得到纯品。间、对甲酚统称为混甲酚，目前国内外研究的分离混甲酚方法如下：

1.2.1 化学分离方法

A. 烃化法

间、对甲酚分别与异丁烯在发生烷基化反应所生成叔丁基甲酚的沸点不同，其差值大于间、

对甲酚的沸点之差，从而经精馏、重结晶、溶剂萃取等方法进行分离。烃化反应为苯环上亲电取代反应，需酸性催化剂在较低温度下（60℃~70℃）进行的可逆反应，此烃化物在较高温度（150℃~200℃）和酸存在下可发生脱烃反应，得到纯甲酚单体。采用此方法所得的间甲酚单体纯度和收率均高于络合分离法，且生产成本低、工艺流程短，更适于工业化生产。

B. 类螯合法

类螯合剂 COR_2 可与间甲酚发生类螯合反应而将其从混合物中提取出。此方法优点是制备工艺简单，可再生，但目前对于此方法的研究较少。

1.2.2 物理分离方法

A. 共沸蒸馏法

利用对甲酚钠作为第三组分进行共沸蒸馏，其产品中甲酚纯度可以达到 98% 以上。但此方法由于能耗过高已被淘汰。

B. 萃取法

利用间、对甲酚在苯和氢氧化钠水溶液中的溶解度和分配系数不同，经多次反复萃取，提纯出单体。对于萃取剂，德国 Zaretskij 等^[7]选用 N-甲基吡咯烷酮二甲亚砜等有机溶剂作为萃取剂成功获得甲酚单体。此方法得到的间甲酚纯度为 93%~95%，但对甲酚纯度较低，且使用大量有机溶剂造成污染量大，目前此方法已不再使用。

C. 结晶分离方法

根据间甲酚与对甲酚熔点相差较大的特点将其分离开来。若原料液中间甲酚含量小于 42%，则结晶可得到纯对甲酚；若间甲酚含量大于 89%，则能析出纯间甲酚；若间甲酚含量在 42~89% 之间，则不能用结晶法进行有效分离^[8]。

D. 吸附分离法

利用吸附剂对甲酚异构体的不同吸附能力，将甲酚选择性地吸附在吸附剂上，然后在一定条件下，用一种溶剂将其解吸，经后续简单分离可得到高纯度甲酚单体^[9]。

1.2.3 总结

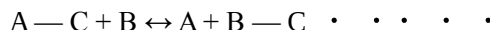
共沸法和萃取法由于其污染大、能耗高等问题，工业化生产受到限制；烃化法是目前国内生产甲酚单体的主要方法，工艺较为成熟，但产物较复杂，研制出新型高效催化剂需深入探索；吸附法由于能耗高，国内研究的还比较少，研制出具有高选择性的吸附剂，尤其是分子筛类吸附剂是其今后的可能的发展方向；结晶法由于工艺复杂，在国内尚属探索阶段；其它一些新的分离甲酚异构体的方法，根据文献报道只限于小型实验，对其工艺还有待研究。

1.3 缔合结晶法分离间甲酚与对甲酚

1.3.1 缔合结晶法

缔合结晶分离是一种新型分离结晶技术^{[10][11][12]}。利用组分间离解常数和分配系数的差异，

组分与缔合介质化学亲和力的不同以及缔合生成物在溶剂中的溶解度的不同来实现分离。两种需要分离的物质 A 和 B，加入缔合剂 C 后，A、B、C 间形成竞争反应



若 B-C 在溶剂中的溶解度较小，平衡就会右移，当达到过饱和状态时，析出晶体，从而达到分离的目的，反之亦然。

缔合结晶可应用于许多体系如二氯乙酸—三氯乙酸^[13]，3-甲基吡啶—4-甲基吡啶，对甲酚—间甲酚，取代苯胺等^[14]的分离。

1.3.2 缔合结晶法分离间、对甲酚的研究

国内外对于分离间、对甲酚的研究中，主要加合物有尿素、叔丁醇以及哌嗪等。

尿素结晶法是此类分离法中最具代表的方法之一，其专利报道和相关的研究都有很多^{[16][17]}。间甲酚与尿素分子形成白色粉状的缔合物后，经固液分离，再将间甲酚和尿素分子化合物升温分解即得纯的间甲酚。

同济大学余慧莺^[15]通过拉曼实时在线监测对间甲酚与尿素的反应进行了研究。文中提出间甲酚与尿素反应为连串反应： $A + 2B \rightarrow R$ ， $3R \rightarrow S + 3B$ （A 为尿素，B 为间甲酚，R 为间甲酚—尿素 2:1 缔合物，S 为间甲酚—尿素 3:3 缔合物）。通过拉曼光谱实验获得了该反应的动力学数据，从动力学方面解释了文献中尿素结晶法实验中最佳条件的选择问题。

清华大学包铁竹等人^[16]发明了一种缔合萃取结晶法分离提纯对甲酚的工艺。以哌嗪（或六水哌嗪）作萃取剂，正丁醚（或异丙醚、异戊醚）作溶剂，与甲酚同分异构体混合物相混合，萃取剂哌嗪选择性地与对甲酚反应生成缔合物。将此缔合物分离出来，溶于水中。再加入溶剂正丁醚，使对甲酚进入有机相，萃取剂哌嗪溶于水相。将有机相与水相分开，通过精馏将有机相中溶剂正丁醚蒸出即可得到产品对甲酚。

Gaikar^[17]等探索了哌嗪用于分离对甲酚与 2,6-二甲酚的可能性。在该分离物系中，哌嗪先与对甲酚形成缔合物。哌嗪在不同浓度的对甲酚与 2,6-二甲酚体系中的分离常数达到 100~500，而普通液相的分离常数在 30 左右。同时也比较了用乙醇胺作为缔合剂，所得的分离常数在 35~50 之间，远远小于哌嗪。

1.4 结晶成核理论

1.4.1 成核作用

当熔体过冷至熔点温度以下时，就会出现结晶现象。首先，在熔体中会形成许多大小不等、与固相结构相同的基元团，被称作晶胚。这些晶胚进一步凝聚而不断长大，形成晶核，继而发育成完整的晶体。整个结晶过程就是形成晶核和晶核不断长大的过程。

因此，所谓成核指新相在旧相中开始形成时，并非在亚稳系统的全部体积内同时发生，而是在旧相中的某些位置产生小范围的新相，这种在旧相中诞生小体积新相的现象就是成核。一次成核是指系统中不含有结晶物质时的成核。如果成核是自发产生的，而不是靠外来的质点或基底的诱发，这样的成核就是均匀成核。相反，如果成核是靠外来的质点或基底的诱发而产生的，这样的成核就叫做非均匀成核。有时，晶核可以在系统中已经存在的晶体附近产生，这种在有晶体存

在的条件下的成核现象叫做二次成核。

1.4.2 均匀成核

A. 成核功

在热力学上，成核过程的能量变化可用下式表示：

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_E$$

式中， ΔG_V ：体积自由能； ΔG_S ：界面自由能； ΔG_E ：固态形变能。

$$\Delta G(r) = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\Omega_s} \cdot \Delta g + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

式中， γ_{SL} 为晶体与流体相界面的比表面自由能。成核作用为促进成核过程进行的负体积自由能项和阻碍成核过程进行的正界面自由能项的总体效果。

令

$$\frac{\partial \Delta G(r)}{\partial r} = 0$$

则

$$\frac{4\pi r^2 \Delta g}{\Omega_s} = 8\pi r \gamma_{SL}$$

求得

$$r_C = \frac{2\gamma_{SL}\Omega_s}{\Delta g} \quad (2.2)$$

此为临界晶核。将式（2.2）代入式（2.1），即可求得形成临界晶核时，系统吉布斯自由能的变化。若这部分能量用 $\Delta G_C(r_C)$ 表示，则有

$$\Delta G_C(r_C) = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3\Omega_s^2}{3(\Delta g)^2} = \frac{1}{3} A_C \gamma_{SL} \quad (2.3)$$

式中， A_C 为临界晶核的表面面积。由上式可见，形成临界晶核时的自由能变化为正值，此时所释放的体积自由能只能补偿表面自由能增高的三分之二，还有三分之一的表面自由能必须从能量起伏中提供。这一结论与晶核形状无关。

$$\Delta G_C(r_C) = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3\Omega_s^2 T_m^2}{3l_m^2} \cdot \frac{1}{(\Delta T)^2} \quad (2.4)$$

根据上式，对于一定的材料而言，临界成核功主要取决于过冷度。过冷度越大，临界成核功则越小，即形成临界晶核时所需要的能量起伏越小。如果熔体的过冷度很低， $\Delta G_C(r_C)$ 很大，有可能使 $\Delta G_C(r_C)$ 的值超过体系内能量起伏的最大变化幅度，因而尽管此时熔体已经处于过冷，但仍无法自发形成晶核，这就是低过冷度熔体能较长时间保持亚稳状态而不结晶的原因。所以，过

冷只是熔体结晶的必要条件，而欲使结晶得以发生，亦即晶核自发形成，还必须使熔体的过冷度达到某一临界值。

B. 成核速率

晶核的形成速率是用单位时间、单位体积的亚稳相溶液中所形成的晶核数目 I 来表示的， I 值正比于晶核形成的几率。因此有

$$I = B \exp(-\Delta G_C / kT) \quad (2.5)$$

式中， ΔG_C 为临界成核功， B 为比例常数，它决定于生长的动力学因素。通常认为粘度与温度的关系可以表示成

$$\eta = A \exp(\Delta G_b / kT) \quad (2.6)$$

式中， A 为比例常数， k 为玻尔兹曼常数。

速率的方程中，比例常数 B 是与母液的粘度成反比的，即 $B \sim 1/\eta$ ，粘度越大，晶核形成的速率则越小。在此基础上，晶核形成的速率方程式（2.5）成为

$$I = K \exp(\Delta G_b / kT) \exp(\Delta G_C / kT) \quad (2.7)$$

式中， K 为比例常数。

1.4.3 非均匀成核

均匀成核中，晶核在亚稳流体相中各处的成核几率是相同的，同时需要克服相当大的表面能位垒，即需要相当大的过冷度（或过饱和度）才能成核。研究发现，由于在这些亚稳的流体相中总是包含微量杂质和各种外表面，进行相变的物质系统可通过在杂质或各种外表面上成核，以减少由于系统表面能增加所造成的障碍。结果是原有的界面被“消除”，而净表面能的变化就可获得某种程度的减少。

A. 润湿角

当把一液体滴在固体表面上时，就形成了一个固—液—气系统。平衡时，液滴可能会出现三种不同的情况：

- 不浸润， $\theta > 90^\circ$ ；
- 浸润， $\theta < 90^\circ$ ；
- 完全浸润， $\theta = 0^\circ$ ，液体铺开。

浸润程度通常用接触角 θ 来表示，它是指液体表面张力 γ_{LN} 和固—液界面张力 γ_{SL} 之间的夹角。固—气界面张力 γ_{SN} 是力图把液体拉平，掩盖固体的表面以使表面能得到下降。而液体的表面张力 γ_{LN} 和固—液界面张力 γ_{SL} 是力图使液体变成球形。当平衡时，在三个相的交点处，作用力应达到平衡，可成立下式：

$$\gamma_{SN} = \gamma_{SL} + \gamma_{LN} \cos \theta \quad \text{或} \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{SN} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LN}} \quad (2.8)$$

由上式可知：（1）如果 $\gamma_{SN} - \gamma_{SL} = \gamma_{LN}$ ，则有 $\cos \theta = 1$ ， $\theta = 0$ ，完全浸润，液体在固体表面铺展开来，当 $\gamma_{SN} - \gamma_{SL} > \gamma_{LN}$ 时， θ 角也是等于零；（2）如果 $\gamma_{SN} - \gamma_{SL} < \gamma_{LN}$ 时，则有 $1 > \cos \theta > 0$ ， $\theta < 90^\circ$ ，固体能被液体浸润；（3）当 $\gamma_{SN} < \gamma_{SL}$ 时，则 $\cos \theta < 0$ ， $\theta > 90^\circ$ ，固体不被液体所浸润。

在液相中于基底上形成一固相晶核的情况，认为表面张力等于表面自由能，同时定义：

σ_{LS} ：晶核与流体相之间的比表面自由能。

σ_{SB} ：晶核与基底之间的比表面自由能。

σ_{LB} ：基底与流体之间的比表面自由能。

在三相交点处，为了满足力学平衡条件，同样有

$$\sigma_{LB} = \sigma_{SB} + \sigma_{LS} \cos \theta \quad \text{或} \quad \cos \theta = \frac{\sigma_{LB} - \sigma_{SB}}{\sigma_{LS}}$$

B. 成核功临界半径

$$V_S = \frac{\pi r^3}{3} (2 + \cos \theta)(1 + \cos \theta)^2$$

$$A_{LS} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

$$A_{SB} = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta)$$

式中， r 为球冠状晶体的半径。当球冠状晶体在基底上形成球状晶核，系统中吉布斯自由能的变化为

$$\begin{aligned} \Delta G^*(r) &= -\frac{V_S}{\Omega_S} \Delta g + (A_{LS} \sigma_{LS} + A_{SB} \sigma_{SB} - A_{SB} \sigma_{LB}) \\ \Delta G^*(r) &= \left(\frac{4\pi r^3}{3\Omega_S} \Delta g + 4\pi r^2 \sigma_{LS} \right) \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \end{aligned} \quad (2.9)$$

将式（2.9）对 r 求微商，并令

$$\frac{\partial \Delta G^*(r)}{\partial r} = 0$$

可得球冠形晶核的临界曲率半径 r_C 为

$$r_C = \frac{2\sigma_{LS}\Omega_S}{\Delta g} \quad (2.10)$$

将式（2.10）中的 r_C 值代入式（2.9），可求得形成球冠状临界晶核所需要的成核功

$$\begin{aligned} \Delta G_C^*(r_C^*) &= \frac{16\pi\Omega_S^2\sigma_{LS}^3}{3\Delta g^2} \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \\ \Delta G_C^*(r_C^*) &= \frac{16\pi\Omega_S^2\sigma_{LS}^3}{3\Delta g^2} f(\theta) \end{aligned} \quad (2.11)$$

式中

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

比较式（2.3）和式（2.10），可以得到

$$\Delta G_C^*(r_C^*) = \Delta G_C(r_C) f(\theta)$$

由于接触角 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ ，故 $-1 \leq \cos \theta \leq 1$ ，由 $f(\theta)$ 的表示式可以看出，有 $0 \leq f(\theta) \leq 1$ ，因此可得

$$\Delta G_C^*(r_C^*) \leq \Delta G_C(r_C) \quad (2.12)$$

式（2.12）给出了为什么非均匀成核要比均匀成核容易的原因。非均匀成核所需要的能量起伏较

小，所以它可以在较小的过冷度下发生。

(1) 当 $\theta=0^\circ$ 时，这是完全浸润的情况， $f(\theta)=0$ ， $\Delta G_C^*(r_C^*)=0$ ，此时在无过冷度的情况下晶体即可成核生长，即在基底平面上形成晶核所需要的成核功为零，在基底上的流体相可直接转变成晶体。因为 $\theta=0^\circ$ ，等同于同质外延。

(2) 当 $\theta=180^\circ$ 时，这是完全不浸润的情况， $f(\theta)=1$ ， $\Delta G_C^*(r_C^*)=\Delta G_C(r_C)$ ，此时晶核只与基底相切于一点，球冠状晶核完全变成球形晶核，基底对成核不再起任何催化作用。

(3) $0^\circ<\theta<180^\circ$ 时， $-1<\cos\theta<1$ ， $\Delta G_C^*(r_C^*)<\Delta G_C(r_C)$ ，基底平面上形成晶核所需的成核功小于在自由空间形成球状晶核所需要的成核功。

1.5 分子动力学

1.5.1 分子动力学

分子动力学是一种分子模拟方法，该方法主要是依靠牛顿力学来模拟一定数量的一组分子体系的运动，以统计热力学计算体系的构型积分，并以构型积分的结果为基础计算系综的热力学量和其它宏观性质。

分子动力学模拟的第一步是确定起始构型，包括分子构型以及体系的构型。一个能量较低的起始构型是进行分子模拟的基础，一般分子的起始构型主要来自实验数据或量子化学计算，体系的构型则通过 Monte Carlo 建立。确定起始构型之后赋予构成分子的各个原子动速度，这一速度是可根据玻尔兹曼分布随机生成，由于速度的分布符合玻尔兹曼统计，因此在这个阶段，体系的温度是恒定的。另外，在随机生成各个原子的运动速度之后须进行调整，使得体系总体在各个方向上的动量之和为零，即设定边界条件保证体系没有平动位移。

由上一步确定的分子组成的体系，需要根据所选择的系综，对构型、温度、压力参数加以监控。

模拟运动计算后体系中的分子和分子中的原子开始根据初始速度运动，发生吸引、排斥乃至碰撞，这时就根据牛顿力学和预先给定的粒子间相互作用势来对各个粒子的运动轨迹进行计算。在这个过程中，体系总能量不变，但分子内部势能和动能不断相互转化，从而体系的温度也不断变化，在整个过程中，体系会遍历势能面上的各个点（理论上，如果模拟时间无限）。

用抽样所得体系的各个状态计算当时体系的运动状态，进而计算构型积分。

作用势即力场选择与动力学计算的关系极为密切，选择不同的作用势，体系的势能面会有不同的形状，动力学计算所得的分子运动和分子内部运动的轨迹也会不同，进而影响到运动状态计算。

分子动力学计算的基本思想是赋予分子体系初始运动状态之后利用分子的自然运动在相空间中抽取样本进行统计计算，时间步长就是抽样的间隔，因而时间步长的选取对动力学模拟非常重要。太长的时间步长会造成分子间的激烈碰撞，体系数据溢出；太短的时间步长会降低模拟过程搜索相空间的能力，因此通常选取的时间步长为体系各个自由度中最短运动周期的十分之一。

1.5.2 力场

力场的方法是使用一系列经验公式模拟原子间相互作用。处在不同化学环境中的原子被分为

不同的“原子类型”。忽略电子—电子、电子—核间的相互作用，力场方法是在原子水平上工作的。原则上，当所研究的性质与电子分布的详细信息无关时可使用力场的方法。对于大分子系统和凝聚相分子（几百至几百万个原子），力场方法具有明显的优势。作为原子模拟的基础，力场的发展越来越受到广泛关注。这些力场包括 MM3^[18]，MM4^[19]，Dreiding^[20]，SHARP^[21]，VALBON^[22]，UFF^[23]，CFF93^[24]，AMBER^[25]，CHARMM^[26]，OPLS^[27]，和 MMFF 等。其中，UFF 具有广泛的通用性，包含了周期表中元素任意结合成的分子，其力常数矩阵的对角线上的项使用的是简单的泛函形式。AMBER、CHARMM 和 OPLS 对于某相当集中区域的预测具有很高的质量，近年来用其预测冷凝相的性质的研究受到广泛关注。以上几种力场均使用简单泛函形式。为了提高预测各种不同分子的性质的精确性，包括分子结构、构象性质、振动频率、形成温度，MM3、MM4、CFF93 和 MMFF 力场使用了复杂的泛函形式，包括非对角交叉偶联形式和高阶（立方和四次方）力常数。其参数通过使用高质量经验数据(MM3/MM4)或量子力学原始数据(CFF93, MMFF)得到。基于泛函形式的灵活性以及试验中使用了大量数据，使得这些力场的参数具有高度精确性。在很多情况下，计算误差在实验允许的范围内。然而，对于凝聚相的分子使用这些力场则受到分子晶体的能量最小化的限制。

A. Compass 力场

大多数已精确参数化的力场，如 MM3、MM4、CHARMM、AMBER、CFF93，和 MMFF 主要用于模拟生物学所研究的分子。尽管人工合成高分子与天然高分子之间在力场参数化方面没有根本区别，我们急需利用材料科学中的力场方法来发展专门针对有机材料和有机高分子的力场^[28]。最初的蛋白质 CFF91 力场之后发展为 CFF93，十几个最常见的有机和无机高分子的官能团被参数化。关于此力场的一些发展情况已经被发表^[29]。此力场被命名为 PCFF（polymer consistent force field）。如 CFF93 一样，PCFF 是一种原始力场。大多数参数从原始数据获得。尽管这些力场的参数在许多方面均是合理的，但是这些参数不适用于特定温度下的分子动力学模拟。为了建立一种适用于凝聚相的力场，有必要模拟非键参数，因此，需要改变价参数，因为价参数与非键参数是配对的。基于 PCFF，运用原始方法和经验方法等混合动力方法得到了一种更通用的力场。除了 PCFF 力场中包含的分子种类，此力场也对许多新的分子种类进行了参数化。它是一种新的凝聚相优化力场原始力场，叫做 COMPASS(condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies)。

B. Universal 力场

参数和泛函形式是分子力学和动力场的重要基础。分子动力和能量最小化的一个最重要的用途是建立新分子的结构。然而，常用的力场是按照传统的方法建立的^[30]，他们局限于如蛋白质、有机物、核酸等特定的原子组合。于是人们开始研究原则上可以包含整个元素周期表的力场，尽管获得这些参数的系统程序还没有被发表^[31]。另外，这些标准力场所使用的角弯曲函数（谐波为 θ ）在描述非线性分子的接近 180° 的角变形时形状出现错误。这种泛函形式不能描述无机材料的动力学，如平衡角度为 $\sim 150^\circ$ 、热弯曲为 180° 、障碍反转为 ~ 1 kcal/mol 的沸石^[32]。为了便于研究各种不同的原子组合，我们基于原子间简单关系使用建立力场参数的通用规则，发展了一种新的力场。此系列基本参数仅以元素、元素的杂交和连接为基础，这种新的力场为 UFF（Universal force field）。UFF 中的角变形泛函形式作为大振幅位移的物理因素。用于产生 universal 力场的参数包

含一系列杂交原子键半径、一系列杂交角度、范德华参数、扭转和反转障碍和一系列有效核电荷。

1.5.3 温度控制

Andersen 温控是第一种为分子动力学而提出的温控方法，因此它在模拟中允许使用正则系综 (NVT)。Andersen 温控通过一种修正原子或分子动能的随机力将系统与一种热浴配对^[33]。两次碰撞的间隔时间或在一小段时间内的碰撞次数用下列泊松分布式随机决定：

$$P(t) = \nu e^{-\nu t}$$

其中， ν 表示随机碰撞频率，在一次“碰撞事件”中，原子（或分子）的新动量是由玻尔兹曼分布和温度 T 随机决定的。原则上 ν 可以采用任意值，然而，存在一个最佳选择：

$$\nu = \frac{2akV^{1/3}}{3k_B N} = \frac{2ak}{3k_B \rho^{1/3} N^{2/3}}$$

其中， a 是一个无量纲常量， k 是热导系数， V 是体积， k_B 是玻尔兹曼常数， ρ 是粒子的数密度； $\rho = N/V$ 。

1.5.4 压力限制

Berendsen barostat 是一种在分子动力学模拟中控制压力的方法。Berendsen barostat 是在运动方程的基础上加了影响压力变化的一项：

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{bath} = \frac{P_0 - P}{\tau_p}$$

其中， P_0 是参考压力， P 是瞬时压力， τ_p 是时间常量。此方案中的每一步都重新调整坐标和箱面。假设系统各向同性，在一个立方箱中比例因子 μ 由下式决定：

$$\mu = 1 - \frac{k_T \Delta t}{3\tau_p} (P_0 - P)$$

其中， k_T 是等温压缩性能。其只能取合理的值，例如，DLPOLY 和 GROMACS 均使用水的压缩性能，1atm 和 300K 下为 $k_T = 4.6 \times 10^5 \text{ bar}^{-1}$ ）。

1.5.5 系综

系综的概念是由约西亚·吉布斯在 1878 年提出的。在统计物理中，系综代表一大群相类似的体系的集合。对一类相同性质的体系，其微观状态（比如每个粒子的位置和速度）仍然可以大不相同。统计物理的一个原理（各态历经原理）是：对于一个处于平衡的体系，物理量的时间平均，等于对对应系综里所有体系进行平均的结果。体系的平衡态的物理性质可以对不同的微观状态求和来得到。

A. 正则系综

正则系综是统计力学中系综的一种。它代表了许多具有相同温度的体系的集合。正则系综是最普遍应用的系综。通常，系综内每个体系的粒子数和体积都是相同的。但每个体系都可以和系综内其他体系交换能量。同时系综里所有体系的能量总和，以及所有体系的总个数是固定的。在这些条件下，当系综内所有体系被分配到不同的微观态上，我们发现：每个微观态上的体系个数正比于 $\exp(-\beta E)$ 。其中 $\beta = 1/k_B T$ ， k_B 是玻尔兹曼常数， T 是绝对温度。

正则系综的配分函数是：

$$Z(\beta) = \sum \exp(-\beta E)$$

配分函数的对数就是亥姆霍兹自由能，符号为 F

$$F = -k_B T \ln Z$$

当配分函数计算出以后，平均能量可以直接从 $\ln Z$ 对 β 一阶导数中求得：

$$\langle E \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta$$

B. 微正则系综

微正则系综是由许多具有相同能量、粒子数、体积的体系的集合。它是统计力学系综的一种，其配分函数 Ω 是在能量 E_0 上的能态密度：

$$\Omega(E_0) = \sum \delta(E - E_0)$$

1.6 研究内容及意义

由成核理论得知，熔融体与晶体间的界面张力是结晶过程研究开发与优化中必不可少的过程参数。利用分子动力学计算界面张力，根据成核理论研究界面张力与结晶的关系，通过模拟计算，为间甲酚或对甲酚与络合试剂的络合反应提供理论依据，将有助于间甲酚与对甲酚混合物的分离而得到纯的甲酚单体。

装

订

线

2 硅表面上水的润湿角测定实验

2.1 实验装置的搭建

实验试剂：蒸馏水，单晶硅片
实验仪器：

表 2.1 实验仪器

仪器	型号	公司
LED 灯	TK566	CREE
光学平板	GX02-300x300	
显微镜	体视显微镜 XTL	中国北京电子光学设备厂
照相机	PC1228	佳能
微量进样器	Q/SUUA 01-2008	上海高鸽工贸有限公司
接杆座	GZ01-（25-150）	
不锈钢连接杆	LGG01-75	
交叉杆架	GZ02-12	
精密型手动升降台	SJ70-25	
压板	DY07	

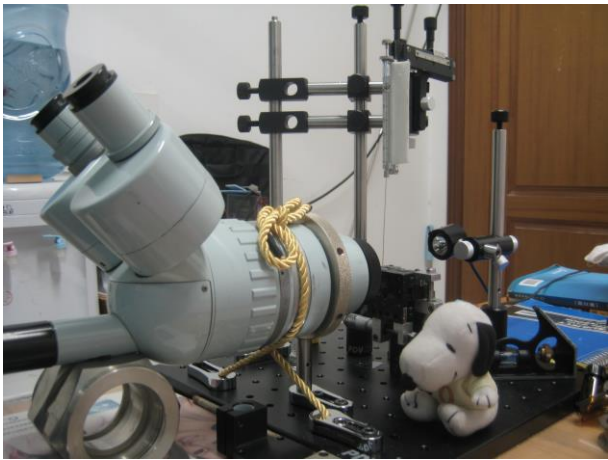


图 2.1 润湿角测定实验装置（自建）

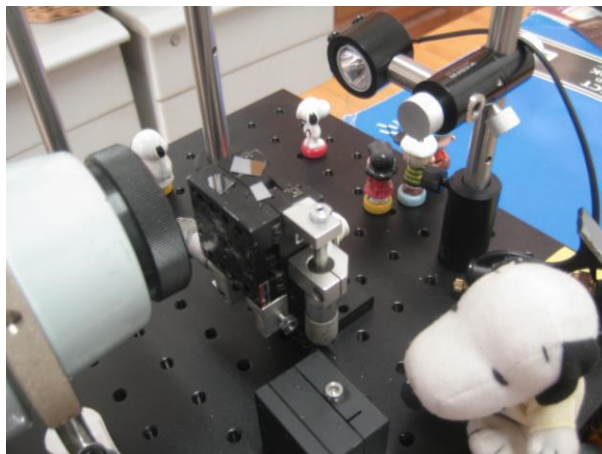


图 2.2 润湿角测定实验装置（自建）

2.2 实验步骤

将 LED 灯接通电源并放在正对载物台和显微镜的位置，使显微镜、载物台、照明灯在一条直线上，使其照亮载物台上的物体而在显微镜中清晰地成像。

转动千分尺调节手动升降台的高低，并从显微镜中观察，使载物台的最高面在显微镜中成像约在视野的 1/2 左右。取约 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 大小的硅片置于载物台上，调节硅片的位置，使其在显微镜中成像约在视野的正中间。

将 $1\mu\text{L}$ 的微量进样器悬于手动升降台上方的微动平台上，调节微动平台，使从显微镜中能观察到微量进样器的针头并约置于硅片正上方位置。

将微量进样器吸取 $1\mu\text{L}$ 蒸馏水，从显微镜中观察，调节微量进样器位置，使针头贴近硅片表面。

将照相机镜头对准显微镜的目镜，并设置成视频拍摄，开始视频拍摄。

迅速按下微量进样器针尾使液体冒出，此时由于水滴太小，尚不能自由地滴到硅片表面上，而是悬在微量进样器的针头上，调节微动平台使微量进样器下降，将水滴点到硅片表面上，然后迅速提升微量进样器使针头离开水滴，使水滴在硅片表面自由地产生润湿作用。

待水滴形状稳定并稍微持续些许即停止视频拍摄。

关闭电源，取下微量进样器，整理好载物台与微动平台，停止实验。

将视频存入计算机并按照适当的时间间隔截取数张照片，用于润湿角的计算。

2.3 润湿角计算方法

2.3.1 球缺模型法

图 2.3 给出了球缺法计算润湿角计算的模型。

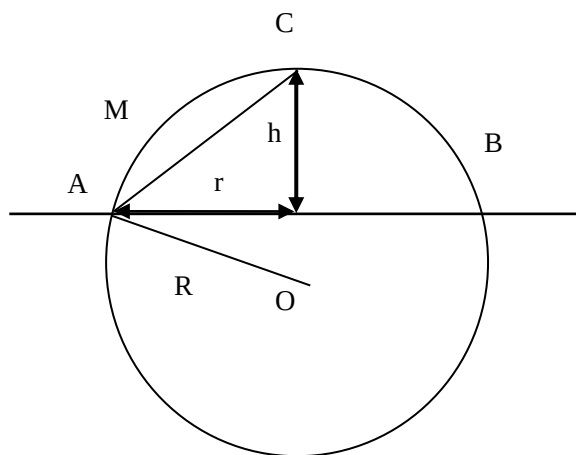


图 2.3 润湿角的计算模型

假设液滴在固体上铺展形貌为球缺状，如图 2.3 所示。球缺的体积公式为：

$$V = \frac{1}{3}\pi(3R - h)h^2 \quad (2.1)$$

式中 R 是球缺所对应的球的半径， h 是球缺的高。球缺的底面半径 r 和球的半径 R 的关系可由勾股定理求得：

$$(R - h)^2 + r^2 = R^2 \quad (2.2)$$

由 (2.1) 知，

$$R = V / (\pi h^2) + h / 3$$

将其代入式 (2.2) 并化简得

$$V = \frac{1}{6}\pi h(3r^2 + h^2) \quad (2.3)$$

因 $\theta = \angle COB$ ，所以 $\angle CAB = \theta / 2$ ， $h = r \tan(\theta / 2)$ 。将 h 代入式 (2.3)，得

$$\frac{6V}{\pi r^3} = 3 \tan(\theta / 2) + \tan^3(\theta / 2) \quad (2.4)$$

令 $\frac{6V}{\pi r^3} = k_0$ ， $\tan(\theta / 2) = x$ ，则式 (2.4) 可变为

$$x^3 + 3x - k_0 = 0 \quad (2.5)$$

只要求出 x ，即可算出润湿角的大小，利用切线法求解该方程。

切线法的求解过程如下：

令 $f(x) = x^3 + 3x - k_0$ ，则 $f'(x) = 3x^2 + 3$ ，设 $(a, f(a))$ 为 $f(x)$ 上一点，则

$$a_1 = a - \frac{f(a)}{f'(a)} \quad (2.6)$$

反复运用式（2.6），可求得具有足够精度的近似值。如求得方程 $x^3 + 3x - k_0 = 0$ 的解为 a_0 ，因 $\tan(\theta/2) = a_0$ ，则润湿角 $\theta = 2\arctan a_0$ 。因 $k_0 = 6V/(\pi r^2)$ ，实验时液体的体积 V 固定且已知，故需要先计算出 r 的值。

设读出图像中液滴左右两端点坐标值分别为 $A(x_1, y_1)$ ， $B(x_2, y_2)$ ，取左端点一侧适当距离的一点 $M(x_3, y_3)$ 测其润湿角的大小，即 $\angle MAB = \theta$ 。

由圆上三点坐标求圆的半径和圆心：

设线段 AB 的中点坐标为：

$$P_x = (x_1 + x_2)/2, \quad P_y = (y_1 + y_2)/2$$

线段 AB 的中垂线斜率：

$$k_1 = (x_2 - x_1)/(y_2 - y_1)$$

线段 AB 的中垂线方程为：

$$y - P_y = k_1(x - P_x) \quad (2.7)$$

线段 AM 的中点坐标为：

$$Q_x = (x_1 + x_3)/2, \quad Q_y = (y_1 + y_3)/2$$

线段 AM 的中垂线斜率：

$$k_2 = -(x_3 - x_1)/(y_3 - y_1)$$

线段 AM 的中垂线方程为：

$$y - Q_y = k_2(x - Q_x) \quad (2.8)$$

联立式（2.7）和（2.8）得到圆心坐标亦即球心坐标为：

$$x_0 = (Q_x + k_1 P_x - k_2 Q_x - P_y)/(k_1 - k_2), \quad y_0 = (k_1 k_2 Q_x + k_2 P_y - k_1 Q_y - k_1 k_2 P_x)/(k_2 - k_1)$$

则圆的半径亦即球的半径：

$$R' = \sqrt{(x_0 - x_1)^2 + (y_0 - y_1)^2}$$

球缺的高：

$$h' = R' - \sqrt{(x_0 - P_x)^2 + (y_0 - P_y)^2}$$

球缺底面半径：

$$r' = \sqrt{(P_x - x_1)^2 + (P_y - y_1)^2}$$

设实际球半径 $R = kR'$, 实际球缺高度 $h = kh'$, 实际球缺底面半径 $r = kr'$, 其中 k 为坐标尺度与实际尺度的比例系数。将 R 、 h 代入式 (2.1) 并令 $V=1$, 得到 $k = \sqrt[3]{3/(\pi(3R'-h')h'^2)}$ 。则

$$r = \sqrt[3]{3/(\pi(3R'-h')h'^2)} \sqrt{(P_x - x_1)^2 + (P_y - y_1)^2}$$

将 r 、 V 代入式 $\frac{6V}{\pi r^3} = k_0$, 得

$$k_0 = 2(3R'-h')h'^2 \sqrt[3]{(P_x - x_1)^2 + (P_y - y_1)^2}$$

进而将 k_0 代入方程 (2.5) 求解 x 的值, 从而求出润湿角 θ 的值。

2.3.2 斜率法

由上述图像液滴上三点 $A(x_1, y_1)$ 、 $B(x_2, y_2)$ 、 $M(x_3, y_3)$, 可知: 直线 AB 的斜率为

$$k_1 = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1)$$

则其倾斜角为

$$\theta_1 = \pi + \arctan k_1$$

直线 AM 的斜率为

$$k_2 = (y_3 - y_1)/(x_3 - x_1)$$

其倾斜角为

$$\theta_2 = \arctan k_2$$

则润湿角

$$\theta = \pi + \theta_2 - \theta_1$$

2.4 结果与讨论

2.4.1 引言

润湿现象^[34]: 在一块固体的表面上滴上少许液体, 在未滴液体之前固体是和气体接触的, 滴上液滴后取代了部分固—气界面, 产生了新的液—固界面。这一过程称之为润湿过程。

润湿过程可以分为三类, 即: 粘湿、浸湿和铺展, 它们各自在不同的实际问题中起作用。若液体在固体上的接触角 $\theta \leq 180^\circ$, 则发生粘湿; 若接触角 $\theta \leq 90^\circ$, 则发生浸湿; 若欲铺展, 要求最高, 则 $\theta \approx 0^\circ$ 。凡能铺展者, 必能浸湿, 更能粘湿。

铺展过程: 当液体滴到固体表面上后, 新生的液—固界面在取代气—固界面的同时, 气—液界面也扩大了同样的面积, 这一过程就是铺展。原来的气—固界面, 当液体铺展后转为液—固界面时, 气—液界面也增加了相同的面积。

在恒温恒压下, 可逆铺展一单位面积时, 系统 Gibbs 自由能的变化值为

$$\Delta G = \gamma_{l-s} + \gamma_{g-l} - \gamma_{g-s}$$

$$S = -\Delta G = \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{l-s}$$

式中 S 称为铺展系数，当 $S \geq 0$ 时，液体可以在固体表面上自动铺展。

2.4.2 实验结果

实验结果如图所示，为每隔 20s 所截取的图片。

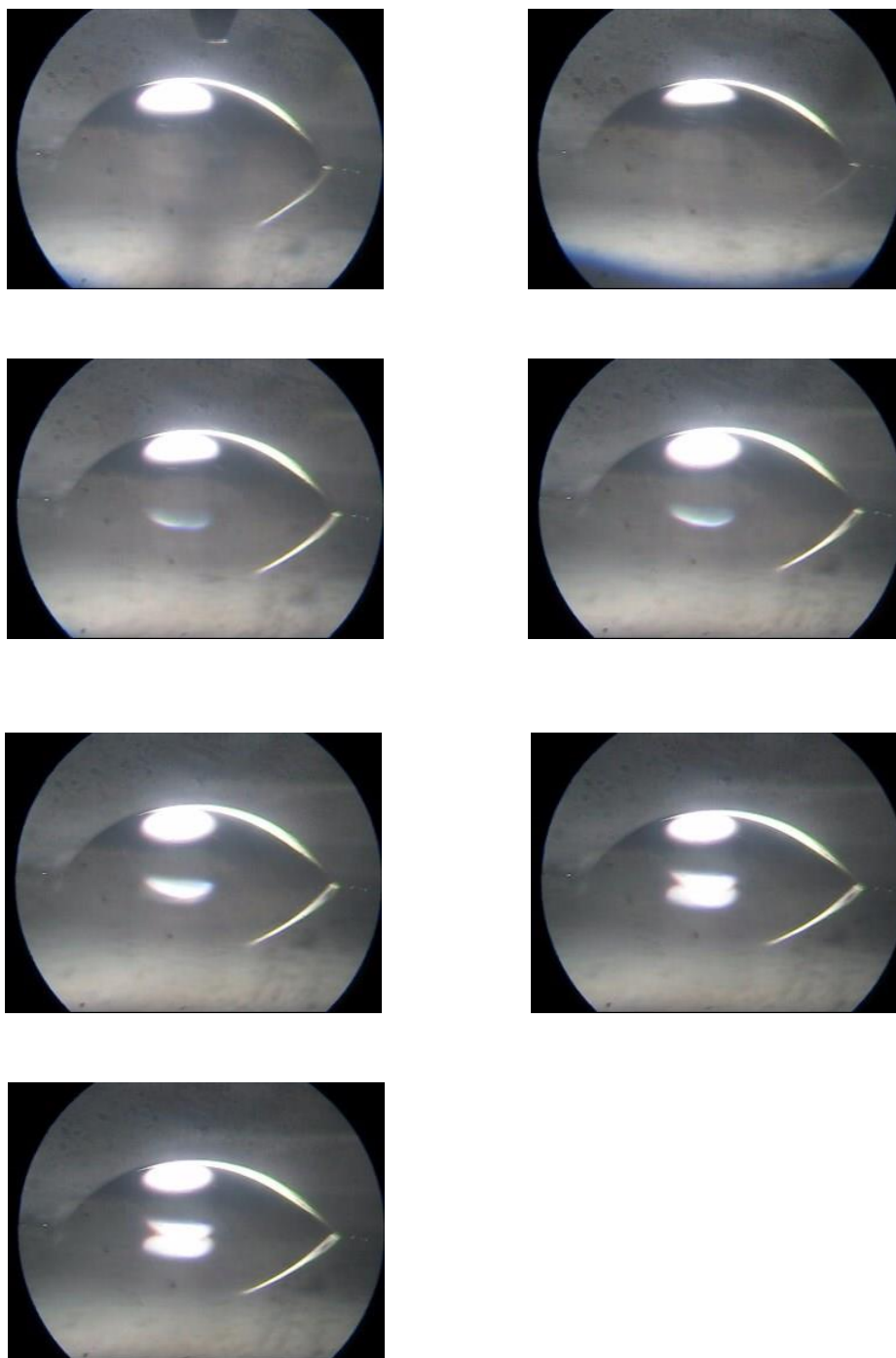


图 2.4 每间隔 20s 硅表面上水的润湿角实验图

表 2.1 斜率法计算结果

时间	x_1	y_2	x_2	y_2	x_3	y_3	θ_1	θ_2	θ
15"	42	128	272	135	45	123	178.257	59.036	60.779
35"	48	121	282	128	51	116	178.287	59.036	60.749
55"	48	122	281	129	51	117	178.280	59.036	60.757
1'15"	50	121	282	127	54	114	178.519	60.255	61.736

续表 2.1

时间	x_1	y_2	x_2	y_2	x_3	y_3	θ_1	θ_2	θ
1'35"	51	117	282	128	54	112	177.274	59.036	61.762
1'55"	48	123	279	129	51	118	178.513	59.036	60.524
2'15"	46	124	280	130	49	119	178.532	59.036	60.505

表 2.2 球缺模型法计算结果

时间	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3	r	k_0	a	θ
15"	42	128	272	135	45	123	0.956	2.179	0.640	65.282
35"	48	121	282	128	51	116	0.961	2.146	0.632	64.633
55"	48	122	281	129	51	117	0.961	2.150	0.633	64.706
1'15"	50	121	282	127	54	114	0.953	2.202	0.645	65.712
1'35"	51	117	282	128	54	112	0.945	2.258	0.659	66.807
1'55"	48	123	279	129	51	118	0.965	2.124	0.627	64.179
2'15"	46	124	280	130	49	119	0.96	2.124	0.627	64.180

2.4.3 讨论：

单晶硅表面能形成稳定的氧化物。将刚刚切出的硅表面暴露在氧化环境中（如水，氧气），即使在室温下也会形成一层很薄的（ $<20\text{\AA}$ ）氧化层。当暴露在更高温度的氧化环境中时，会以更快的速度形成更厚的氧化物。由于本次实验没有对硅表面作化学清理，所以硅片表面应存在一层氧化层，这必然对实验结果产生影响。Deal 和 Grove^[35]建立了数学模型，准确地描述了厚度大于 $300\text{\AA}$ 的氧化膜的生长运动。他们提出氧化过程是通过氧化剂在已生成的氧化物中扩散至 Si/SiO₂ 界面，再与 Si 发生反应生成 SiO₂。

现需要对氧化层厚度进行估算。为了保证本文的可读性，现将 Deal 和 Grove 模型的简介如下：

Deal 和 Grove 模型能够在很大的厚度、温度及氧化剂分压范围内准确地描述 Si/SiO₂ 在 Si 表面的生长情况。模型中假设氧化过程是由两股流量（单位时间内通过单位面积的原子或分子数）连续将氧化剂传至 Si/SiO₂ 界面，并在界面处第三股流量氧化剂被化学反应消耗掉。由于浓度差，氧化剂通过传质过程从气相主体（ C_g ）传至氧化物外表面（ C_s ）形成流量 F_1 ，并且 F_1 的大小正比

于浓度差，比例系数 h_g 被定义为传质系数：

$$F_1 = h_g (C_g - C_s) \quad (2.9)$$

由亨利定律：

$$C_0 = HP_s \quad (2.10)$$

$$C^* = HP_g \quad (2.11)$$

其中， H 是亨利系数； C_0 是氧化剂在固体氧化物外表面的平衡浓度； P_s 是氧化剂在氧化物表面处的分压； C^* 是氧化剂在氧化物主体中的平衡浓度； P_g 氧化剂在气相主体中的分压。

假设气体为理想气体，则有：

$$C_g = \frac{P_g}{kT} \quad (2.12)$$

$$C_s = \frac{P_s}{kT} \quad (2.13)$$

由式 (2.9) ~ (2.13) 可得：

$$F_1 = h(C^* - C_0) \quad (2.14)$$

其中，

$$h = \frac{h_g}{HkT} \quad (2.15)$$

其中， h 为气相传质系数。进入氧化层后，氧化剂在氧化物中扩散至 S_i / S_iO_2 界面处的过程由流量 F_2 表示：

$$F_2 = -D \left(\frac{dC}{dx_0} \right) = D \frac{(C_0 - C_i)}{x_0} \quad (2.16)$$

其中， D 是氧化剂在氧化物中的扩散系数， C_i 和 C_0 分别是氧化剂在 S_i / S_iO_2 界面处和氧化物表面处的浓度， x_0 是氧化膜厚度。

最后，参与氧化反应的氧化物流量 F_3 与界面处氧化剂浓度成正比：

$$F_3 = k_s C_i \quad (2.17)$$

其中， k_s 是化学反应速率常数。

在稳定状态下，三股流量相等，联立式 (2.14)、(2.16) 和 (2.17) 可得：

$$C_i = \frac{C^*}{1 + \left(\frac{k_s}{h} \right) + \left(\frac{k_s x_0}{D} \right)} \quad (2.18)$$

$$C_0 = \frac{C^* \left(1 + \frac{k_s x_0}{D} \right)}{1 + \left(\frac{k_s}{h} \right) + \left(\frac{k_s x_0}{D} \right)} \quad (2.19)$$

$$N \frac{dx_0}{dt} = F_3 = \frac{k_s C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x_0}{D}} \quad (2.20)$$

其中， N 表示单位体积氧化物中氧化剂的分子数。

由以上两式可知有两种限制情况。第一种是当扩散系数 D 很小时，氧化剂在 SiO_2 中扩散的流量远小于在 Si/SiO_2 界面处参加氧化反应的氧化剂流量，这种情况为扩散限制，此时 $C_i \rightarrow 0$ ， $C_0 \rightarrow C^*$ 。第二种情况是当 D 很大时则是反应限制，此时 $C_i = C_0 = C^*/(1 + k_s/h)$ 。此时提供到 Si/SiO_2 界面处氧化剂的量是有限的，氧化反应速率由 k_s 和 C_i 决定。

表 2.3 干氧化速率常数^[36]

温度 (°C)	1200	1100	1000	920	800
$B(\mu\text{m}^2/\text{hr})$	0.045	0.027	0.0117	0.0049	0.001
$A(\mu\text{m})$	0.040	0.090	0.165	0.235	0.370

表 2.4 氧气在无定型二氧化硅中的扩散系数^[37]

温度 (°C)	1000	300
扩散系数 $D(\text{cm}^2/\text{sec})$	1×10^{-4}	1.6×10^{-14}

利用初始限制条件 $t=0$ 时， $x_0 = x_i$ ，其中 x_i 为在室温下已经自然形成的氧化物或之前某一过程形成了的氧化物。式 (2.20) 的解为：

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau) \quad (2.21)$$

其中，

$$A = 2D\left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h}\right) \quad (2.22)$$

$$B = \frac{2DC^*}{N_1} \quad (2.23)$$

$$\tau = \frac{x_i + Ax_i}{B} \quad (2.24)$$

其中， τ 表示初始氧化膜 x_i 形成所需要的时间。

当氧化时间很长时间 $t \gg \tau$ ，式 (2.21) 简化为：

$$x_0^2 = Bt \quad (2.25)$$

由式 (2.23) 可知 B 与扩散系数 D 成正比，表明在氧化物的生长是扩散控制。

在式 (2.22) 中， $h \gg D$ ，因此，

$$\frac{2D}{h} \approx 0$$

$$A = \frac{2D}{k_s}$$

因为

$$D = D_0 e^{-E_D/RT}$$

$$k_s = k_{s0} e^{-E_s/RT}$$

所以

$$\frac{k_{s0}}{D_0} e^{(E_D - E_s)/RT} = \frac{2}{A}$$

$$\ln A = \ln\left(\frac{2D_0}{k_{s0}}\right) - \frac{E_D - E_s}{RT}$$

由表中数据得出 $\ln A$ 与 $1/T$ 的方程为:

$$y = 8515.4x - 8.7235$$

因此, 反应活化能与扩散活化能的关系为:

$$\frac{E_s - E_D}{R} = 8515.4$$

反应活化能远大于扩散活化能, 其结果是合理的。

速率常数 B 与温度 T 的关系式为:

$$B = B_0 e^{-E_a/RT}$$

其中, B_0 是指前因子, E_a 是氧化剂在氧化物中扩散的活化能, K 是玻尔兹曼常数, T 是温度, 单位为 K 。对上式两边求自然对数得:

$$\ln B = \ln B_0 - \frac{E_a}{RT}$$

上式表明 $\ln B$ 与 $1/T$ 成线性关系。由表 2.3 中数据可求得其方程:

$$y = -14919x + 7.167$$

代入公式可求出 $T=300K$ 时的速率常数 $B = 3.273 \times 10^{-19} \mu m^2 / hr$ 。

O_2 在二氧化硅中的扩散系数为:

$$D = D_0 e^{-E_D/RT}$$

同理由表 2.4 中数据可得出 $\ln D$ 与 $1/T$ 的线性方程为:

$$y = -23386x + 9.160$$

代入公式可求出 $T=300K$ 时的扩散速率常数为 $D = 4.784 \times 10^{-19} \mu m^2 / hr$ 。

由于式 (2.22) 中的 h 未知, 无法从中得到生长速率, 因此采用简法计算。查得常温下硅的氧化速率是每周 $1.7 \sim 1.9 \text{Å}$ ^[38], 且实验中所用硅片已放置约 12 年, 则其表面氧化膜厚度不应超过 1189Å 。已知当硅表面氧化膜厚度 $\leq 4000 \text{Å}$ 时, 其表面颜色无明显变化, 而实验所用硅片颜色没有发生变化与这一事实相符合。这一数据建议所测得的润湿角数值应介于化学处理后新鲜表面与二氧化硅之间。因此, 后面的模拟计算中将使用硅晶体模型进行计算。

3 分子动力学模拟计算

3.1 引言

从最早期的实验研究以来，报道称所测得的润湿角数值与硅的表面条件密切相关。将化学方法处理后的硅暴露于空气中时，表面会自然生成一层很薄的（小于 1nm）二氧化硅。Hermansson 等人将硅表面氧化物去除不同的量来测其接触角的值，所得到的结果为 $35^{\circ}\sim 96^{\circ}$ ^[39]。Martinez 通过去除硅表面由于蚀刻而自然产生的氧化物来研究硅以及由热效应而产生的二氧化硅^[40]，称硅表面及二氧化硅表面水的接触角分别为 89° 和 48° 。同样，Arkles 报道称经蚀刻的硅表面水的接触角值为 $86^{\circ}\sim 88^{\circ}$ ^[41]。在近期的一项研究中，Kim 等人测得了纯硅表面水的接触角值为 70.1° ^[42]。将刚刚蚀刻的硅暴露于室温下的空气中，会在 1 分钟内以对数的生长速率迅速生成 0.5nm 的氧化层^[43]。因此，文中述及的接触角的测量值随着二氧化硅厚度及实验条件的不同而不同。纯净的硅表面是疏水性的，而其氧化层增加了它的亲水性，且其亲水性增加的程度与氧化层的厚度有关。与第二章的结果吻合。

3.2 润湿角的分子动力学模拟

3.2.1 水在硅表面接触角的分子动力学模拟

（1）构建并优化 Si 晶体结构

从晶体库中引入 Si 的单晶晶胞结构，选用 Gradient-corrected functionals （GGA）中的 PBE 泛函^[44]对其进行几何优化，得到如图 3.1 的晶体结构

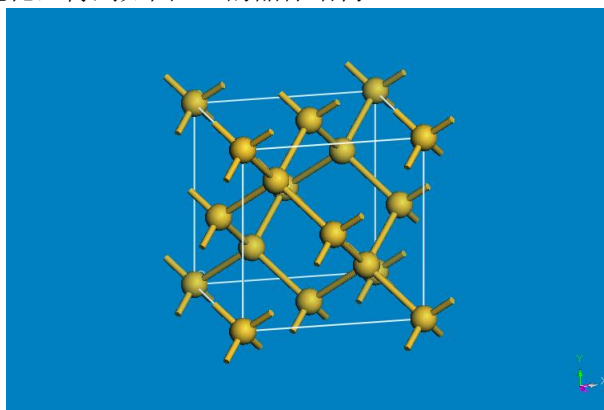


图 3.1 Si 的晶体图

（2）建立单晶 Si 超级胞

利用晶体的对称性质，将晶体扩展成 $n \times n \times n$ 超级胞，如图 3.2 所示。

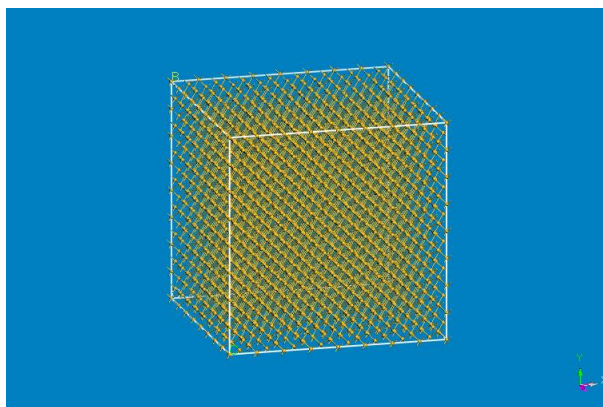


图 3.2 Si 的 8x8x8 超级胞

(3) 在此超级胞上切割 (1 1 1) 面

沿 (h k l) 晶体的朝向将超级胞切出 (1 1 1) 晶面。

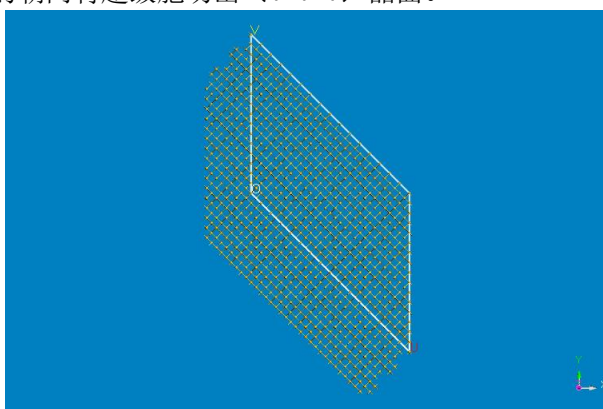


图 3.3 Si 的 (1 1 1) 面

(4) 晶体表面修饰

根据上节中文献综述中的实验结果，在切割后表面的悬空 Si-上随机键合 O 形成表面氧化硅。利用前述相同的方法做结构的几何优化。

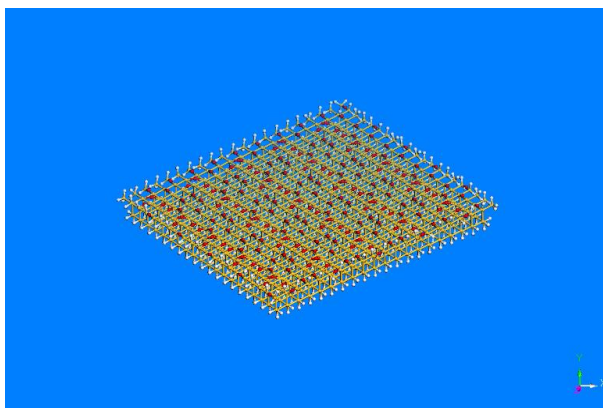


图 3.4 修饰后的 Si 的 (1 1 1) 面

（5）水分子原子模型

按照水的分子式勾画出水分子。采用密度泛函（DFT）选用 B3LYP 泛函，6-311G++基组优化得水分子的几何结构，优化后的结构如图 3.4 所示。

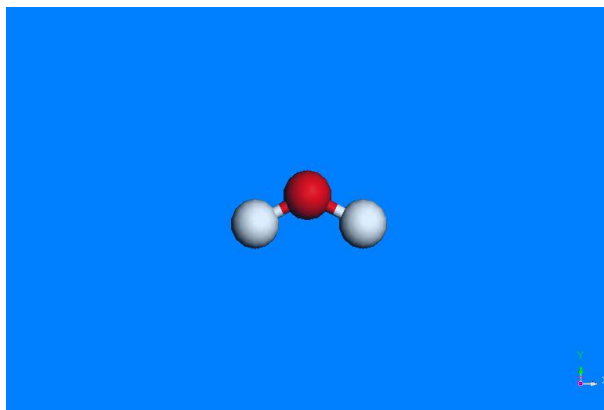


图 3.4 水分子模型

（6）建立 100 水分子构成的模拟盒

建立 100 水分子构成的模拟盒，将 Si（1 1 1）面及 100 个水分子添加到模拟盒中，组成润湿角模拟模型，如图 3.5 所示。

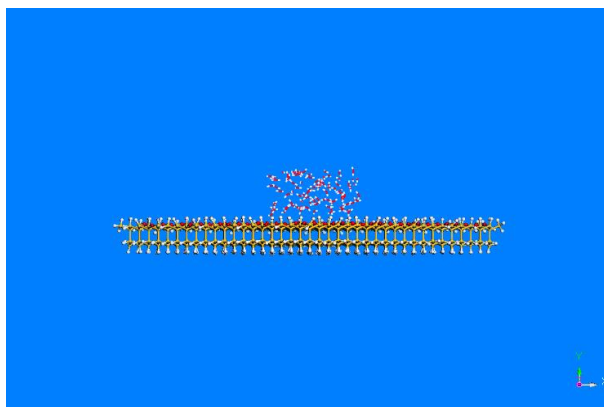


图 3.5 100 个水分子在 Si 的（1 1 1）面上

（7）润湿角计算

选择 Universal 力场，Anderson 温度控制，NVT 系综，首先对系统进行优化，然后在 298K，计算 500ps 以上，直到润湿角不再发生变化。

3.2.2 对甲酚-哌嗪熔融液在其晶体表面接触角的分子动力学模拟

首先根据 X-单晶衍射的实验结果建立晶体模型，再选用 GGA/PBE 对其进行几何优化。

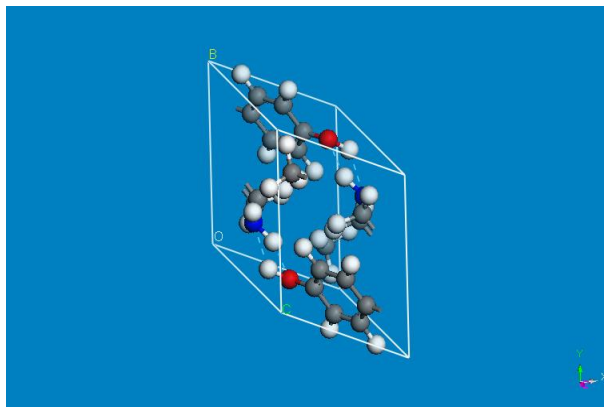


图 3.7 对甲酚-哌嗪缔合物分子单位晶胞

建立 12x12x12 超级胞，选取自然晶面，并放置液体立方体。选择 Universal 力场，Anderson 温度控制，NVT 系综；首先对系统进行优化，然后在 368K，直到润湿角不再发生变化。

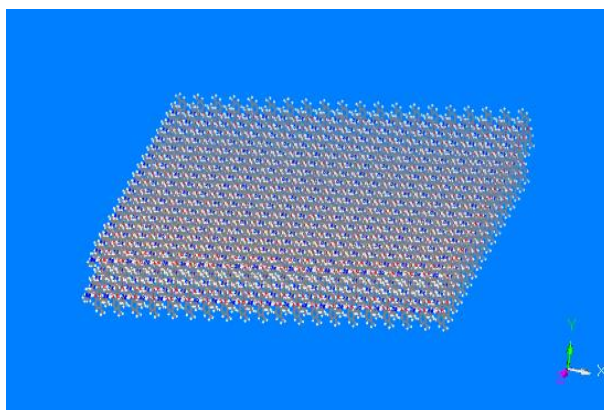


图 3.8 对甲酚-哌嗪缔合物分子超级胞

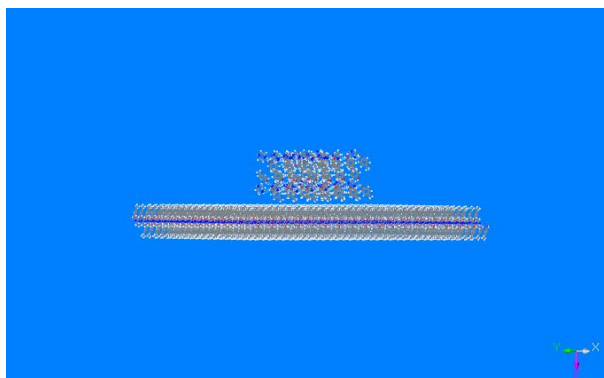


图 3.9 对甲酚-哌嗪缔合物液体与晶体间接触角计算模型

3.3 结果与讨论

3.3.1 水在硅表面接触角的分子动力学模拟结果

选择 Universal 力场, Anderson 温度控制, NVT 系综, 首先对系统进行结构优化, 然后在 298K, 做分子动力学计算直到润湿角不再发生变化, 如图 3.10 所示。由图 3.10 中的 6ns 时的接触角计算结果为 79.38° 。

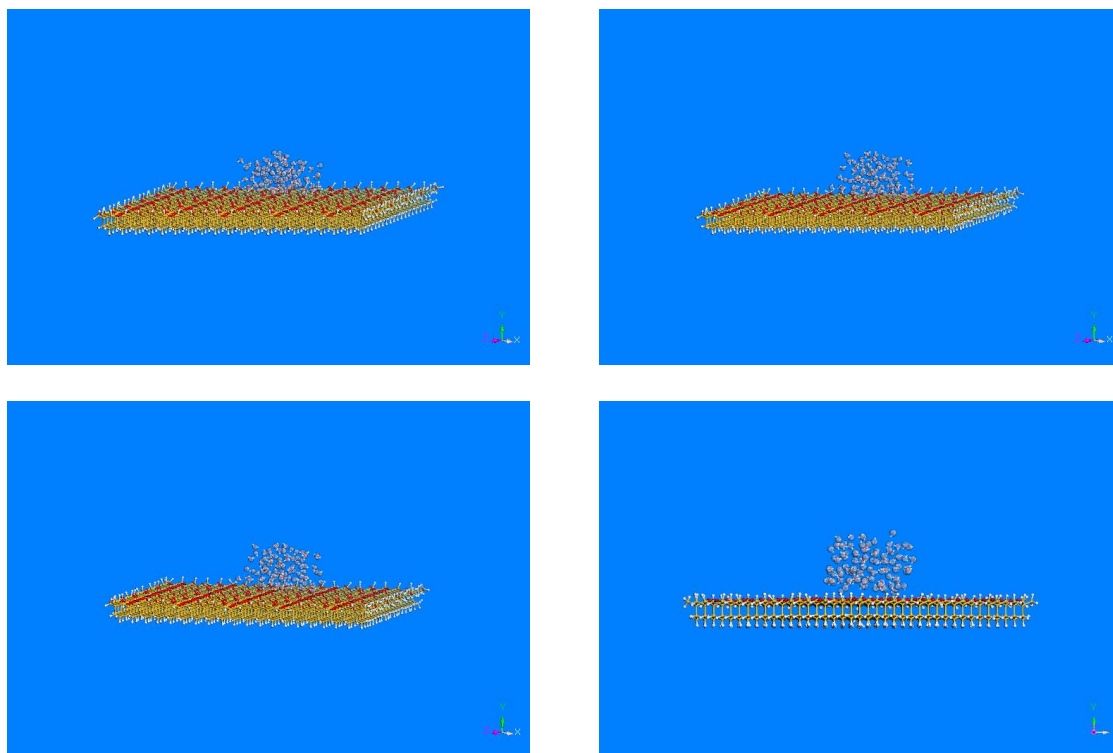
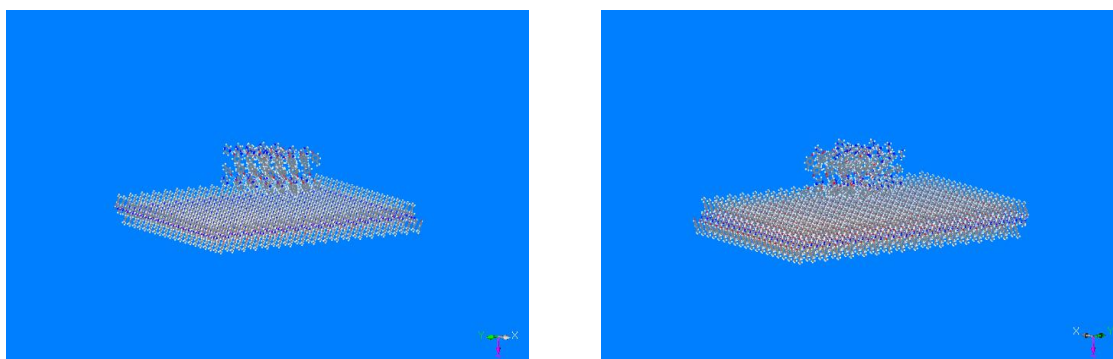


图 3.10 水在硅表面接触角的分子动力学模拟结果

由图 3.10 的 6ns 时的接触角计算结果为 79.38° 。

3.3.2 对甲酚-哌嗪熔融液在其晶体表面接触角计算结果

选择 Universal 力场, Nose 温度控制, NVT 系综, 首先对系统进行结构优化, 然后在 368K, 做分子动力学计算直到润湿角不再发生变化, 如图 3.11 所示。



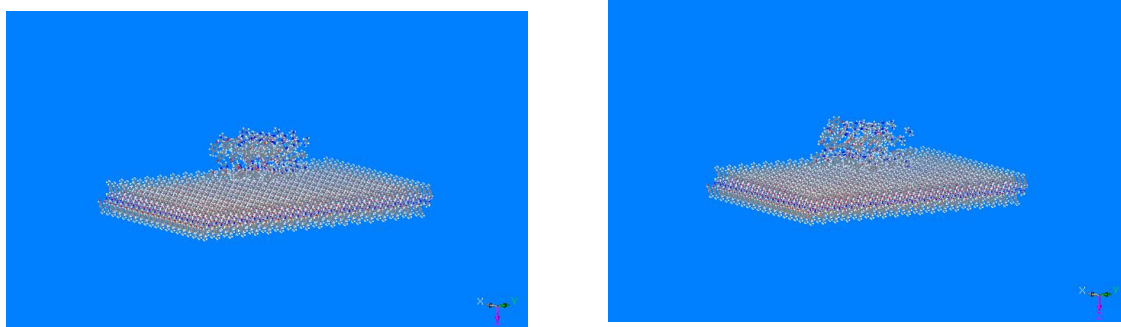


图 3.11 对甲酚-萘啉熔融液在其晶体表面接触角计算结果

由于对甲酚-萘啉熔融液体系较大，长时间计算后并未达到平衡。

装
订
线

4 总结与展望

4.1 总结

润湿角的分子动力学模拟方法是可行的，其优点是仿真性、可视性强。但缺点也很明显，表现在与本课题组的硕士生崔贤羨所使用的压应力方法相比较，耗费资源大，计算时间长；对模拟终点的判断较困难，润湿角斜率的计算误差较大。

4.2 展望

大大增加模拟盒中的分子数，以提高润湿角斜率计算的精度，或者采用压应力法进行计算。

附录 A 球缺模型法计算结果

时间	15"	35"	55"	1'15"	1'35"	1'55"	2'15"
x_1	42	48	48	50	51	48	46
y_1	128	121	122	121	117	123	124
x_2	272	282	281	282	282	279	280
y_2	135	128	129	127	128	129	130
x_3	45	51	51	54	54	51	49
y_3	123	116	117	114	112	118	119
P_x	157	165	164.5	166	166.5	163.5	163
P_y	131.5	124.5	125.5	124	122.5	126	127
k_1	-32.857	-33.428	-33.285	-38.666	-21	-38.5	-39
Q_x	43.5	49.5	49.5	52	52.5	49.5	47.5
Q_y	125.5	118.5	119.5	117.5	114.5	120.5	121.5
k_2	0.6	0.6	0.6	0.571	0.6	0.6	0.6
x	157.594	165.167	164.706	166.174	166.574	163.707	163.257
y	192.486	186.683	187.384	181.788	181.222	187.934	189.833
R_0	132.365	134.322	133.774	131.117	132.218	132.682	134.474
h_0	71.376	72.138	71.889	73.328	73.496	70.747	71.640
k	0.00831	0.00821	0.00824	0.00821	0.00817	0.00835	0.00824
R	1.101	1.104	1.103	1.077	1.081	1.108	1.108
h	0.593	0.592	0.592	0.602	0.601	0.591	0.591
r	0.956	0.961	0.961	0.953	0.945	0.965	0.965
k_0	2.179	2.147	2.151	2.203	2.258	2.124	2.124
a	0.586	0.586	0.586	0.598	0.598	0.583	0.583
$f(a)$	-0.218	-0.187	-0.191	-0.196	-0.250	-0.175	-0.176
$f'(a)$	4.0318	4.031	4.031	4.072	4.073	4.021	4.021
a_1	0.641	0.633	0.633	0.646	0.659	0.627	0.627
$f(a_1)$	0.00530	0.00389	0.00403	0.00426	0.00700	0.00340	0.00344
θ	65.283	64.634	64.707	65.713	66.807	64.179	64.180

附录 B 斜率法计算结果

时间	15"	35"	55"	1'15"	1'35"	1'55"	2'15"
x_1	42	48	48	50	51	48	46
y_1	128	121	122	121	117	123	124
x_2	272	282	281	282	282	279	280
y_2	135	128	129	127	128	129	130
x_3	45	51	51	54	54	51	49
y_3	123	116	117	114	112	118	119
k_1	0.0304	0.0299	0.0300	0.0259	0.0476	0.0260	0.0256
k_2	-1.667	-1.667	-1.667	-1.75	-1.667	-1.667	-1.667
θ_1	1.743	1.713	1.721	1.481	2.726	1.488	1.469
θ_2	-59.036	-59.036	-59.036	-60.255	-59.036	-59.036	-59.036
θ	60.779	60.750	60.757	61.737	61.763	60.524	60.505

参考文献

- [1] 肖梅. 甲酚生产现状与发展趋势[J]. 化工中间体, 2003, 10(2): 812.
- [2] 王延吉, 赵新强. 化工产品手册: 有机化工原料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 顾伟. 热点有机中间体生产与市场评析[J]. 化工中间体, 2002, 20: 4-6.
- [4] 中国化工产品大全编写组. 中国化工产品大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [5] Kirk O. Encyclopedia of Chemical Technology[M]. New York: John Wiley & Son Inc, 1997.
- [6] 杨华. 甲酚的开发与市场前景[J]. 精细化工原料及中间体, 2005, 8: 25-29.
- [7] Zaretskij M I. Extraction separation of isomers of cresol in fluid system[J]. Koks i Khimiya, 2002, (3): 30-33.
- [8] 郭宁宁, 黄伟. 间甲酚与对甲酚的分离研究进展[J]. 天然气化工, 2013(3): 84-89.
- [9] 邓国才, 崔春需, 马之福, 等. 对甲酚与间甲酚的分离[J]. 天津化工, 1995, 4: 12-15.
- [10] Putrawan I, Dewa G A. Separations of dimethylnaphthalene isomers by extractive crystallization[J]. Separation and Purification, 2004, 39(1): 79-88.
- [11] Ziyang F, Joshua L. Recovery of petroleum sulfonate from wastewater by extractive crystallization[J]. Advanced Materials Research, 2012, 2(524): 1852-1855.
- [12] Alamdari A, Ehsan N. Model development for deactivation of bisphenol-A adduct particles during crystallization under the influence of impurity[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 15(312): 2247-2253.
- [13] Raychoudhuri A, Gaikar V G. Adsorptive separations of 2,6-xyleneol/cresol mixtures with zeolites[J]. Separations Technology, 1995, 5(2): 91-96.
- [14] Vivek K J, Madhav R C, Narayan S T. Separation of p-cresol from its mixture with 2,6-xyleneol by adductive crystallization[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1991, 36(2): 249-251.
- [15] 余慧莹. 工业混合间、对甲酚结晶分离的研究[D]. 上海: 同济大学, 2012.
- [16] 包铁竹, 曾凡礼, 等. 络合萃取结晶法分离提纯对甲酚工艺: 中国, CN 1127241[P]. 1996-07-24.
- [17] Gaikar V G, Sharma M M. Dissociation Extractive Crystallization[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1987, 26(5): 1045-1048.
- [18] Lii J H, Allinger N L. Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 3. The vander Waals' potentials and crystal data for aliphatic and aromatic hydrocarbons[J]. Journal of the American Chemical Society, 1989, 111(23): 8576-8582.
- [19] Allinger N L, Chen K S, Katzenellenbogen J A, et al. Hyperconjugative effects on carbon-carbon bond lengths in molecular mechanics (MM4)[†][J]. Journal of Computational Chemistry, 1996, 17(5-6): 747-755.
- [20] Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(26): 8897-8909.

- [21] Allured V S, Kelly C M, Landis C R. SHAPES empirical force field: new treatment of angular potentials and its application to square-planar transition-metal complexes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113(1): 1-12.
- [22] Root D M, Landis C R, Cleveland T. Valence bond concepts applied to the molecular mechanics description of molecular shapes. 1. Application to nonhypervalent molecules of the P-block[J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115(10): 4201-4209.
- [23] Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations[J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114(25): 10024-10035.
- [24] Hwang M J, Stockfish T P, Hagler A T. Derivation of Class II Force Fields. 2. Derivation and Characterization of a Class II Force Field, CFF93, for the Alkyl Functional Group and Alkane Molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116(6): 2515-2525.
- [25] Cornell W D, Cieplak P, Bayly C I, et al. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117 (19): 5179-5197.
- [26] Mackerell A D, Wiorkiewicz-kuczera J, Karplus M. An all-atom empirical energy function for the simulation of nucleic acids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(48): 11946-11975.
- [27] Jorgensen W L, Maxwell D S, Tiradorives J J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(45): 11225-11236.
- [28] Halgren T A, Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94[J]. Journal of Computational Chemistry, 1996, 17(5-6): 490-519.
- [29] Sun H J. Force field for computation of conformational energies, structures, and vibrational frequencies of aromatic polyesters[J]. Journal of Computational Chemistry, 1994, 15(7): 752-768.
- [30] Bixon M, Lifson S. Potential Functions and Conformations in Cycloalkanes[J]. Tetrahedron, 1967, 23: 769-784.
- [31] Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(26): 8897-8909.
- [32] Nicholas J B, Hopfinger A J, Trouw F R, et al. Molecular modeling of zeolite structure. 2. Structure and dynamics of silica sodalite and silicate force field[J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113(13): 4792-4800.
- [33] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. The Journal of Chemical Physics, 1980, 72(4): 2384-2393
- [34] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 340-344。
- [35] Deal B E, Grove A S. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon[J]. Journal of Applied Physics, 1965, 36: 3770.
- [36] Stanley W, Richard N T. Silicon Processing for the VLSI Era[M]. California: Lattice Press, 1986:

208.

[37] Stanley W, Richard N T. Silicon Processing for the VLSI Era[M]. California: Lattice Press, 1986: 262.

[38] Morita M, Ohmi T, Hasegawa E, et al. Growth of native oxide on a silicon surface[J]. Journal of Applied Physics, 1990, 68: 1272.

[39] Hermansson K, Lindberg U, Hok B, et al. Wetting properties of silicon surfaces, Proceedings of the IEEE International Conference on Solid-State Sensors Actuators, IEEE, San Francisco, CA, 1991, 193–196.

[40] Martinez N. Wettability of silicon, silicon dioxide, and organosilicate glass[D]. America: University of North Texas, 2009.

[41] Arkles B. Hydrophobicity, hydrophilicity and silanes[J]. Paint & Coatings Industry Magazine, 2006.

[42] Kim B S, Shin S, Shin S J, et al. Micro-nano hybrid structures with manipulated wettability using a two-step silicon etching on a large area[J]. Nanoscale Research Letters, 2011, 6(1): 333–343.

[43] Haller I. Covalently attached organic monolayers on semiconductor surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 1978, 100(26): 8050–8055.

致谢

时光匆匆，转眼便是大学毕业时节。离校日期已日趋渐进，毕业论文的完成也随之进入尾声。从开始进入课题到论文的顺利完成，一直都离不开老师、同学、朋友给我热情的帮助，在这里请接受我诚挚的谢意！

在此，我向同济大学化学系的所有老师表示衷心的感谢，你们严谨的学风、渊博的知识、诲人不倦的品格一直感染和激励着我不断上进，使我大学四年的时光充实而有意义。感谢黄民导师对我论文的悉心指导，从开题到定稿，从材料的搜集到行文，无一不是在老师的指导下完成的，在此向您表示深深的谢意！很有幸能和熊敏学姐及王琳同学共同在导师办公室进行学习与实验，你们对实验一丝不苟、认真的态度深深触动了我，感谢你们为我树立良好的榜样。感谢我的室友张雨婷、殷悦对我生活上的关照以及对我论文演讲上给予的意见与建议，让我的论文答辩更加完善。感谢我的父母，你们自始至终都给予我满满的支持与疼爱，谢意无法言表，你们是我一生的最爱！

感谢身边所有的朋友与同学，谢谢你们四年来的关照与宽容，与你们一起度过的美好时光，将会是我一生珍贵的回忆。

[44]

装
订
线