

文章编号:1673-5005(2014)05-0172-06

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2014.05.025

羟基化及硅烷化二氧化硅表面润湿行为的分子模拟

任红梅^{1,2}, 孟庆春^{1,2}, 范忠钰², 刘媛², 曾庆桥², 胡松青³

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 华北油田公司勘探开发研究院, 河北任丘 062552;
3. 中国石油大学理学院, 山东青岛 266580)

摘要:采用分子动力学模拟方法研究水团簇在羟基化及不同链长硅烷化二氧化硅表面的微观润湿行为,通过相互作用能、径向分布函数及扩散系数等参量对微观润湿机制进行分析。结果表明:羟基化二氧化硅表面具有极强亲水性,而硅烷化表面疏水性较强,且疏水性随烷基链增加呈增强趋势;羟基化二氧化硅表面与水分子存在强相互作用,使团簇底部水分子优先向表面移动,并带动其余水分子向表面迁移,促进水团簇在表面铺展,表现出强亲水性;硅烷化二氧化硅表面与水之间主要为范德华作用,不足以克服团簇内部相互作用而破坏水滴结构,表现出强疏水性,随着烷基链增长,表面与水分子的相互作用强度逐渐减弱,疏水性增强。

关键词:界面; 二氧化硅; 羟基化; 硅烷化; 分子模拟

中图分类号: O 647 **文献标志码:** A

引用格式: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,2014,38(5):172-177.

REN Hongmei, MENG Qingchun, FAN Zhongyu, et al. Molecular simulation of wetting behavior on hydroxylation and silanization SiO₂ surface[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2014, 38(5): 172-177.

Molecular simulation of wetting behavior on hydroxylation and silanization SiO₂ surface

REN Hongmei^{1,2}, MENG Qingchun^{1,2}, FAN Zhongyu², LIU Yuan², ZENG Qingqiao², HU Songqing³

(1. College of Chemical Engineering in East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. Exploration and Development Research Institute, Huabei Oilfield Company, Renqiu 062552, China;
3. College of Science in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The microscopic wetting behavior of water on silica surface was investigated by molecular dynamics simulation, in which the hydroxylation surface and silanization surfaces with different alkyl chain length were considered. And the wetting mechanism was analyzed using interaction energy, radial distribution function and diffusion coefficient. It is observed that the hydroxylation surface has strong hydrophilicity. However, the silanization surface exhibits hydrophobicity, and the hydrophobicity is enhanced with lengthened alkyl chain. Also the results indicate that the water cluster has strong interaction with hydroxylation silica surface, which makes the water molecules in the bottom of cluster move towards surface preferentially. In this way the pre-absorbed water molecules would promote the adsorption of the rest water molecules. Then, the water cluster spreads completely on hydroxylation silica surface, and exhibits strong hydrophobicity. On the contrary, the interaction between water cluster and silanization SiO₂ surface is mainly originated from van der Waals potential, which cannot overcome the hydrogen-bond interaction between water cluster, and presents strong hydrophobicity. With the increase of alkyl chain length, the van der Waals potential between water cluster and silanization surface becomes weak, and the hydrophobicity is improved.

收稿日期:2014-03-08

基金项目:国家自然科学基金项目(51034007, 51302321);中石油智能纳米驱油剂项目(2011A-1001);中国石油大学(华东)自主创新项目(14CX02002A, 14CX06004A)

作者简介:任红梅(1967-),女,博士研究生,研究方向为油田管道防腐。E-mail:zhangtiantian211@163.com。

通讯作者:胡松青(1967-),男,教授,博士,博士生导师,从事油田腐蚀与防护研究。E-mail:ccupc@163.com。

Key words: interface; silica; hydroxylation; silanization; molecular simulation

SiO₂ 晶体具有良好的机械性能和电学性质,广泛应用于微电子器件的制造^[1]。普通二氧化硅结构中含有较多的 Si—OH 基团,使其表面表现出较强的亲水性质,极易与环境中的水分子相结合导致 Si—O—Si 键断裂。通过对二氧化硅的表面修饰,可改变其表面的润湿性,提高其疏水性。随着二氧化硅表面 Si—CH₃ 基团增加,二氧化硅表面的疏水性逐渐增强。Coninck 等^[2]通过模拟液滴在固体表面的吸附行为,测量了液体团簇的动态润湿角,并与分子运动学说推导出的润湿角结果一致。Blake 等^[3-4]利用分子动力学模拟(MD)研究了液滴在固体表面完全或者部分润湿机制,模拟结果与理论预测结果相一致。Werder 等^[5-6]研究了水在石墨表面的润湿行为,系统地研究了水分子与碳原子之间的相互作用对润湿行为的影响,发现水分子与石墨表面的结合能与润湿行为存在线性关系。笔者采用分子动力学模拟的方法研究水团簇在二氧化硅羟基化和硅烷化表面的吸附行为,计算水团簇在二氧化硅表面的结构参数,考察这两类二氧化硅表面润湿能力的差异;通过对相互作用能、径向分布函数及扩散系数等参量进行分析,探讨不同类型二氧化硅表面的微观润湿机制。

1 研究方法

采用 Materials Studio 软件包进行模型的构建和计算。利用 Visualizer 工具从数据库中导入 α-石英晶体,其晶格参数为 $a = b = 0.4910 \text{ nm}$, $c = 0.5402 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;切取(001)晶面,将该单元扩展为 14×8 的超晶胞,得到尺寸为 6.87 nm×6.80 nm×1.26 nm 的表面;通过表面 O 原子加 H 实现表面羟基化(—OH);根据单链占有面积为 21 Å²,将表面连接上 —CH₃、—(CH₂)₃CH₃、—(CH₂)₇CH₃、—(CH₂)₁₁CH₃ 实现表面硅烷化处理^[7];运用 Build Nanostructure 工具构建一个包含 479 个水分子的水团簇,将其置于各表面上;得到的模拟初始构型如图 1 所示,其中红色的代表 O 原子,白色的代表 H 原子,灰色的代表 C 原子,黄色的代表 Si 原子。建模及模拟过程中力场选择 COMPASS^[8],其势能函数形式^[9]为

$$E_{\text{pot}} = \sum_{\text{bond}} u_b(l) + \sum_{\text{angle}} u_\theta(\theta) + \sum_{\text{dihedral}} u_\omega(\omega) + \sum_{\text{out-of-plane}} u_\chi(\chi) + \sum_{\text{cross}} u(l, \theta, \omega) + E_{\text{ele}} + E_{\text{vdW}}$$

其中

$$E_{\text{ele}} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

$$E_{\text{vdW}} = \sum \varepsilon_{ij} \cdot \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right].$$

式中, l 、 θ 、 ω 和 χ 分别为键长、键角、二面角和离平面振动的角度; E_{ele} 和 E_{vdW} 为非键相互作用,分别表示静电相互作用和 van der Waals 相互作用; q 为电荷; r 为分子之间不同原子的作用距离; ε 为势阱深度; i, j 代表不同的原子。

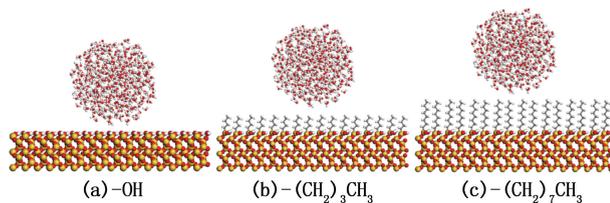


图 1 水团簇在羟基化和硅烷化 SiO₂ 表面的初始构型

Fig. 1 Initial configuration of water cluster on hydroxylated and alkane silanized silica surface

模拟中,固定二氧化硅基体中所有原子的坐标,首先通过 Discover 模块^[10]中 Minimizer 工具,采用 COMPASS 力场选择 Smart 方法对体系进行 20 000 步的结构优化,然后在 298 K 温度下进行 1 000 ps 的分子动力学模拟,选择正则系综(NVT),控制温度措施为 Andersen 恒温器^[11],体系中粒子的初始速度和位置依据麦克斯韦-波尔兹曼分布随机得到。考虑周期性边界条件的影响,假设时间平均可转化为系综平均,牛顿方程通过 Velocity Verlet 算法^[12]进行求解。采用 Atom Based 方法计算范德华作用力,库仑相互作用力则通过 Group Based 方法进行计算,截断半径为 1.25 nm (spline width: 0.30 nm, buffer width: 0.10 nm),大于截断半径的分子间作用力则通过平均密度近似进行计算。模拟步长为 1.0 fs,以 1 000 fs 为间隔记录体系演化信息,共输出 1 000 帧构型图像。模拟过程中发现,500 ps 后各体系开始达到平衡状态,最后 250 ps 体系充分平衡,所以各参量的统计平均值通过最后 250 ps 轨迹信息进行取样平均计算得出。

2 结果分析

2.1 水滴在羟基化及硅烷化二氧化硅表面的润湿行为

从微观角度来说,水分子在固体表面的分布形态能够直观反映水对该固体表面的润湿能力。图 2

给出了随着模拟时间的增加,水团簇在-OH、-CH₃、-(CH₂)₃CH₃、-(CH₂)₇CH₃、-(CH₂)₁₁CH₃ 修饰的二氧化硅表面上分布形态的变化。

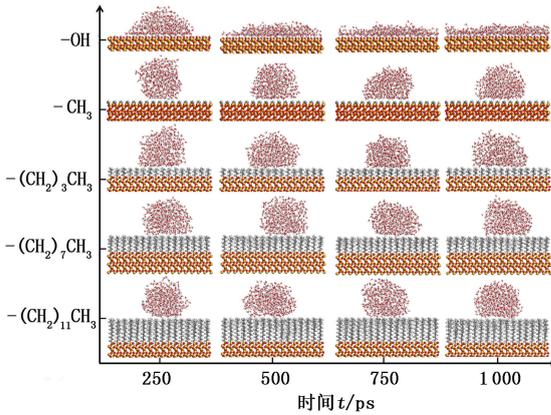


图2 不同修饰二氧化硅表面上水滴随模拟时间变化的构型图

Fig.2 Snapshots of water droplet on hydroxylated and silanized silica surface

由图2看出,对于羟基化二氧化硅表面,在250 ps时水团簇中靠近表面的水分子已在表面发生吸附,团簇结构变为半球形;750 ps后,团簇结构完全破裂,水分子完全铺展在羟基化二氧化硅表面上形成一层水膜,表明该表面对水具有很好的润湿性。而对于硅烷化二氧化硅表面,随着模拟时间增加,水分子始终保持团簇结构,这表明水在硅烷化二氧化硅表面润湿性很差。为了定量描述二氧化硅表面的水湿性,计算了水团簇在各个表面的润湿角。根据Fan^[4]提出的方法,将平衡态时的水滴近似看作理想球形的一部分,如图3所示,其中h为水滴的高度;r为水滴与表面接触圆面的半径;R为水球的半径,接触角(θ)可通过以下公式计算得出:

$$\cos \theta = 1 - h/R, \tag{1}$$

$$(R-h)^2 + r^2 = R^2. \tag{2}$$

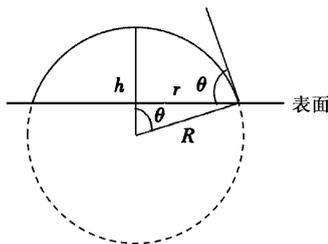


图3 接触角计算示意图

Fig.3 Schematic diagram of contact angle calculation

平衡态时水团簇的接触角如表1所示。可以看出,模拟计算值和实验值基本一致,表明运用该模型研究固体表面的润湿性是合理的。值得注意的是,

对于-OH表面,水滴最终铺展在表面上形成水膜,已不具有类似球状结构,故计算存在一定的误差。从润湿角也可以发现羟基化二氧化硅表面的亲水性更强。对于4种硅烷化二氧化硅表面均表现出疏水性,且随着烷基碳链增长,疏水性呈现增强趋势。

表1 水滴在各表面上接触角的计算值和实验值

Table 1 Calculated and experimental contact angle of water droplets on different surfaces

表面	接触角/(°)			
	计算值	实验值 ^[13]	实验值 ^[14]	实验值 ^[15]
-OH	28.5	26.8	—	—
-CH ₃	92.3	—	82.5	—
-(CH ₂) ₃ CH ₃	103	—	—	102
-(CH ₂) ₇ CH ₃	109.5	—	110	109
-(CH ₂) ₁₁ CH ₃	113.1	—	112	110

2.2 羟基化及硅烷化二氧化硅表面的润湿机制

对于上述各表面,羟基化处理的二氧化硅表面具有优异的亲水性,而硅烷化处理的则具有较强的疏水性。从微观角度来讲,这主要是由水分子自身的团聚作用及其与各表面的作用过程、作用类型及作用强度等因素造成的。

2.2.1 水分子与岩石表面的作用强度

液体与固体表面之间的相互作用能可以有效衡量两者之间的作用强弱,该值越大,说明相互作用越强。水分子与模拟二氧化硅表面的相互作用能定义为

$$E_{total} = (E_{mol} + E_{surf}) - E_{system}. \tag{3}$$

式中, E_{total} 为相互作用能; E_{mol} 为孤立水滴的能量; E_{surf} 为孤立表面的能量; E_{system} 为水滴与模拟二氧化硅表面体系的总能量。

从分子动力学模拟层次来讲,水分子与固体表面之间的非键相互作用包括库仑相互作用和范德华相互作用,同样,它们也可以通过式(3)计算得到。

表2列出了水滴与各表面相互作用能、库仑相互作用和范德华相互作用的计算结果。从表中可以看出,羟基化表面与水滴的相互作用能为5156.35 kJ·mol⁻¹,而水滴与硅烷化表面的相互作用能很小,仅为200 kJ·mol⁻¹。进一步分析认为,这种差异是由表面性质不同造成的。对于羟基化体系,二氧化硅表面上存在大量羟基,水分子为极性分子,故两者间的库仑相互作用很强,从表2中可以看出,库仑相互作用占总能量的90%以上;相反,硅烷化表面为非极性表面,其与水分子之间的相互作用以范德华作用为主,范德华作用占到总能量的95%以上。范德华作用的强度要远小于库仑作用,因此导

致水团簇与两个表面相互作用能产生明显的差异。此外,从表 2 还可以看出,随着烷基链增长,相互作用能降低。这是由于硅烷化表面的非极性程度随着烷基链长的增加而增强,与极性水分子的范德华作用减弱,最终导致相互作用能降低。

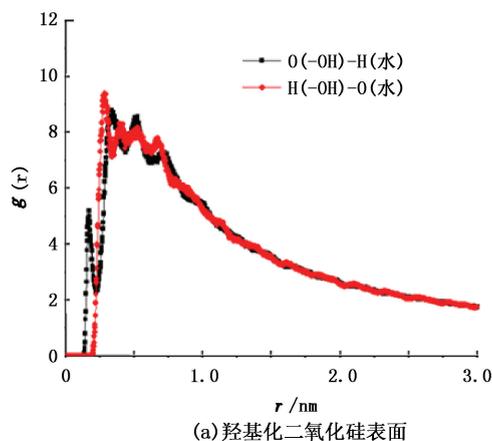
表 2 水滴与表面的相互作用能及库仑相互作用能、范德华作用能

Table 2 Different interaction energy between water droplet and modified silica surface

表面	$E_{total}/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$E_{coul}/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$E_{vdW}/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
—OH	5 156.35	4 796.01	360.34
—CH ₃	203.63	0	203.63
—(CH ₂) ₃ CH ₃	185.28	0	185.28
—(CH ₂) ₇ CH ₃	147.19	5.25	141.94
—(CH ₂) ₁₁ CH ₃	146.52	4.73	141.79

2.2.2 氢键作用

水分子与亲水岩石表面之间可能存在氢键作



用,这也是相互作用能力增强的重要因素,通过径向分布函数(RDF, $g(r)$)进行分析讨论。测定了亲水岩石表面与水分子中 O 和 H 原子的径向分布函数(图 4(a))。表面 H 与水中 O 间的 RDF 的第一个峰值位于 0.283 nm 处,超出了形成氢键的距离;而表面 O 与水中 H 原子间 RDF 的第一峰值出现在 0.169 nm,说明它们之间形成了氢键^[16]。因此,表面与水分子间存在氢键相互作用,这进一步增强了两者的作用强度。图 4(b)给出了—(CH₂)₃CH₃和—(CH₂)₁₁CH₃表面甲基中 H 原子与水中 O 原子的径向分布函数。可以看出,对于—(CH₂)₃CH₃表面,在 0.4 nm 附近出现一个小的峰值,而在—(CH₂)₁₁CH₃表面这一峰值基本消失,—CH₃和—(CH₂)₇CH₃表面分别与两者具有类似的分布规律。表明水分子与硅烷化岩石表面之间无氢键形成,主要为较弱的范德华相互作用。

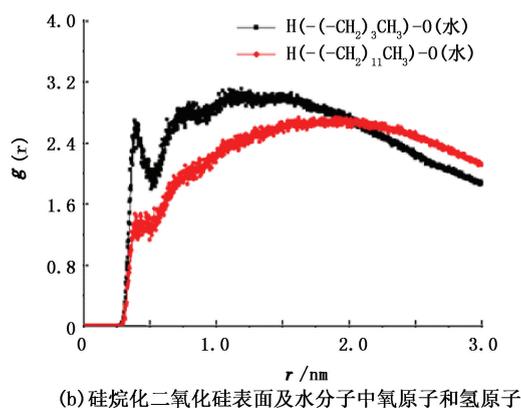


图 4 径向分布函数

Fig. 4 Radial distribution function

2.2.3 水团簇的内聚作用

液体的内聚能可以有效衡量其分子间内聚能力的强弱,该值越大,说明分子间的内聚作用越强。水团簇的内聚能定义为

$$E_{cohesive} = nE_{water} - E_{mol} \quad (4)$$

式中, $E_{cohesive}$ 为内聚能; E_{water} 为单个水分子的能量; n 为水团簇中水分子的数目; E_{mol} 为水团簇的能量。

通过计算得到水团簇的内聚能为 3905.69 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,可以发现水团簇的内聚能远远大于其与硅烷化表面的相互作用能。这表明对于硅烷化二氧化硅表面,其与水滴之间的相互作用能很弱,不足以克服水滴内部的缔合作用,水滴始终保持团簇结构,水分子间的团簇作用是阻碍其在硅烷化表面的铺展的主要因素,硅烷化表面呈现出疏水性。对于羟基化表

面,其与水滴间的相互作用能大于水团簇的内聚能,水分子与表面的强相互作用促进了水分子在表面完全铺展,最终形成水膜,羟基化表面呈现出亲水性。

图 5 为水分子在羟基化表面平衡构型的侧视图。可以看出,二氧化硅表面并没有被水分子完全覆盖,而是存在许多空洞结构,如图中黄色区域所示。这表明在水分子吸附于羟基化二氧化硅表面的过程中,其团簇结构并没有完全破裂形成单个的水分子,而是在表面形成了许多小的团簇结构。

通过对径向分布函数的分析也可以反映上述问题,图 6 中黑色和红色曲线分别对应着羟基化体系中水团簇中的 O 和 H 原子在初始构型和平衡构型的径向分布函数。可以看出,这两条曲线峰分布的位置是一样的,均在 0.18 nm 和 0.36 nm 处出现了

第一和第二个峰,这说明水分子间的距离分布并没有随着模拟时间的增加而发生变化。平衡构型中径向分布函数的峰值要小于初始构型,这表明相对于初始构型的团簇结构,水分子间缔合的数目减少,形成了许多小团簇结构。这与上述的分析结果是一致的。

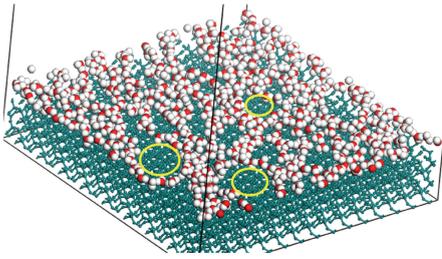


图5 水分子在羟基化表面平衡构型的侧视图

Fig.5 Side view of water molecules equilibrium configuration on hydroxylated silica surface

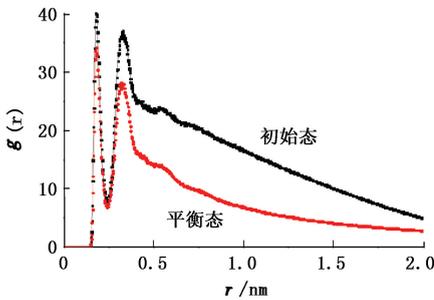


图6 羟基化二氧化硅表面水分子中氧原子和氢原子的径向分布函数

Fig.6 Radial distribution function between water molecules and hydroxy on silica surface

由上述分析可知,在羟基化表面,水分子的团簇结构并没有完全破坏。推测在水团簇润湿表面的过程中,那些靠近羟基化表面的水分子与表面发生相互作用优先向表面移动;而与表面相距稍远的水分子由于与优先吸附的水分子存在强相互作用,也陆续向表面迁移,从而促进了水团簇在表面铺展。为了验证这一猜想,将羟基化二氧化硅表面的水团簇剖分成上、下两部分,分别计算这两部分的扩散系数。

扩散系数(D)可以有效衡量水分子迁移扩散能力的强弱,其定义^[17]如下:

$$D = (1/6) \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_i^n \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle / dt. \quad (5)$$

式中, $R_i(0)$ 表示初始时刻第*i*个粒子的位置; $R_i(t)$ 表示*t*时刻时第*i*个粒子的位置坐标。

如果猜测是合理的,即水团簇上层水分子通过与下层水分子发生作用而在二氧化硅表面吸附铺展,那么这两层水分子沿*X*、*Y*方向的扩散系数将不

会有很大差别,唯一的不同是上层水分子沿*Z*方向的扩散路径要大于下层水分子(图7)。表3为水团簇上、下两部分的扩散系数及其在*X*、*Y*、*Z*方向的分量。可以看出,水滴上半部分的扩散系数大于下半部分,并且这两部分水分子扩散系数的差别主要由沿*Z*方向的分量导致,而沿*X*、*Y*方向的扩散系数相差不大。这从扩散的角度验证了猜测是正确的。

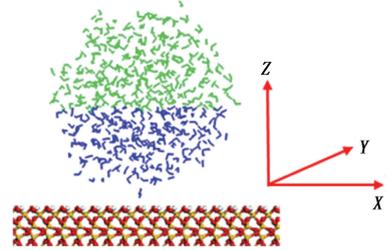


图7 羟基化二氧化硅表面水团簇上下两部分划分结构示意图

Fig.7 Schematic diagram of the upper and lower part of water cluster on hydroxylated silica surface

表3 水团簇上、下两部分的扩散系数及其在*X*、*Y*、*Z*方向的分量

Table 3 Diffusion coefficient upper and lower part of water cluster and component in three directions

水滴位置	扩散系数 $D/(10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$			
	共计	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
上部	0.1610	0.0523	0.0553	0.0534
下部	0.1058	0.0553	0.0436	0.0068

为了直观地反映这一微观过程,从水团簇上、下两部分各取一个水分子作为示踪分子,观察不同区域的水分子在羟基化二氧化硅表面的吸附运移行为,结果见图8。可以看出,靠近表面的水分子优先吸附,并沿表面继续向边缘区域扩散;同时,在与优先吸附水分子的作用下,上层水分子逐渐向表面运移,并逐步向四周扩散,直至达到动态平衡。

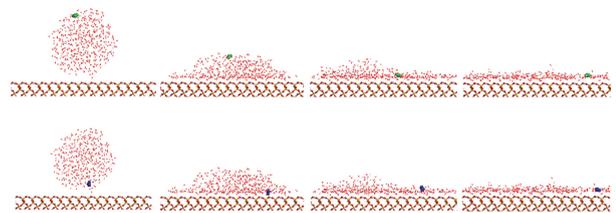


图8 不同区域水分子在羟基化二氧化硅表面吸附运移的微观过程

Fig.8 Micro adsorption and diffuse process of different area water moleculars on hydroxylated silica surface

3 结 论

(1)羟基化二氧化硅表现出强亲水性;硅烷化二氧化硅表面则呈现疏水性,且随着烷基链长增加,其疏水性加强。

(2)水分子在二氧化硅表面的吸附铺展行为是由表面的性质和水团簇内部的作用共同决定的:①羟基化二氧化硅表面与水分子在库仑力和氢键的综合作用下,使得靠近羟基化表面的水分子优先向表面移动;而与表面相距稍远的水分子与优先吸附的水分子间存在强相互作用,也逐步向表面迁移,促进了水分子在表面的铺展,形成水膜,表现出强亲水性。②硅烷化二氧化硅表面与水分子之间主要为范德华作用,相对较弱,不足以克服水团簇内部的相互作用而破坏水滴结构,表现为强疏水性;随着烷基链增长,表面与水分子的相互作用强度逐渐减弱,疏水性增强。

参考文献:

- [1] QING X T, HONG X L, YA B S. In situ patterning of organic single-crystalline nanoribbons on a SiO₂ surface for the fabrication of various architectures and high-quality transistors [J]. *Adv Mater*, 2006, 18 (22): 3010-3014.
- [2] BLAKE T D, CLARKE A, CONINCK D J, et al. Contact angle relaxation during droplet spreading: comparison between molecular kinetic theory and molecular dynamics [J]. *Langmuir*, 1997, 13(7): 2164-2166.
- [3] BLAKE T D, CONINCK D J. The influence of solid-liquid interactions on dynamic wetting [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2002, 96(1): 21-36.
- [4] FAN C F, CAGIN T. Wetting of crystalline polymer surfaces: a molecular dynamics simulation [J]. *J Chem Phys*, 1995, 103(20): 9053-9061.
- [5] WERDER T, WALTHER J H, JAFFE R L. On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(6): 1345-1352.
- [6] 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*, 2011, 27(14): 8611-8620.

- [7] KAPILA V, DEYMIER P A, RAGHAVAN S. Molecular dynamics simulations of friction between alkylsilane monolayers [J]. *Modelling Simul Mater Sci Eng*, 2006, 14 (2): 283-297.
- [8] SUN H. Compass: an abinitio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [9] 于维钊, 乔贵民, 张军, 等. 沥青质在石英表面吸附行为的分子动力学模拟 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2012, 28(1): 76-82.
YU Weizhao, QIAO Guimin, ZHANG Jun, et al. Molecular dynamics simulation of asphaltene adsorption on quartz surface [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2012, 28(1): 76-82.
- [10] FREDERIC P M, AGNES F V, JOHN M. *Materials Studio* [M]. New York: Alphascript Publishing, 2010: 35-57.
- [11] ANDERSEN H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *J Chem Phys*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [12] ALLEN P, TILDLESLEY J. *Computer simulation of liquids* [M]. New York: Oxford University Press, 1987: 6-32.
- [13] JANCZUK B, ZDZIENNICKA A. A study on the components of surface free energy of quartz from contact angle measurements [J]. *J Mater Sci*, 1994, 29(13): 3559-3564.
- [14] WASSERMAN S R, TAO Y T, WHITESIDES G M. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates [J]. *Langmuir*, 1989, 5(4): 1074-1087.
- [15] BOOTH B D, VILT S G, LEWIS J B. Tribological durability of silane monolayers on silicon [J]. *Langmuir*, 2011, 27(10): 5909-5917.
- [16] CHAI J, LIU S, YANG X. Molecular dynamics simulation of wetting on modified amorphous silica surface [J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255(22): 9078-9084.
- [17] SALLES F, JOBIC H, DEVIC T. Self and transport diffusivity of CO₂ in the metal-organic framework MIL-47 (V) explored by quasi-elastic neutron scattering experiments and molecular dynamics simulations [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 143-152.

(编辑 刘为清)