

Lotuseffekt von fluorierten Oberflächen

Mikroskopische Mechanismen der Superhydrophobizität & Superlubrizität von fluorierten Alkanen

F. N. Brüning, P. Loche, D. J. Bonthuis und R. R. Netz, Institut für Theoretische Physik, Freie Universität Berlin

Kurzgefasst

- Fluorierte Oberflächen weisen wasser- als auch öl-abweisende Eigenschaften auf, dies ist allgemein als Lotuseffekt bekannt.
- Infrarot-Schwingungsspektren sind eine vielversprechende experimentelle Methode um die mikroskopische Struktur dieser Oberflächen zu entschlüsseln.
- Ab initio Molekulardynamiksimulationen, welche die atomare Bewegung mit größtmöglicher Genauigkeit, das heißt mit Hilfe der Quantenchemie simulieren, können experimentelle Infrarot-Schwingungsspektren reproduzieren und liefern darüber hinaus detailliertere Informationen über die atomare Struktur als durch Experimente zu erreichen ist.
- In diesem Projekt werden teilfluorierte Hexanmoleküle in Wasser mit diesen Methoden simuliert und Infrarot-Schwingungsspektren berechnet. Diese stellen das einfachste Modell für fluoridierte Oberflächen dar und bilden damit eine wichtige Grundlage für nachfolgende Forschungen.

Oberflächen in vielen experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht wurden, gibt es eine ganze Reihe von nicht verstandenen und kontroversen Ergebnissen. In diesem Projekt soll die Wechselwirkung zwischen Wasser und teilfluorierten einzelnen Alkanen untersucht werden. Diese Wechselwirkung ist wichtig um den Zusammenhang zwischen Oberflächenreibung, Oberflächenkontaktwinkel (sowohl von wässrigen als auch von öligen flüssigen Phasen) sowie die Struktur des Grenzflächenwassers zu verstehen. Dabei werden Simulationen auf atomarer Ebene zum Einsatz kommen. Für diese Art von Simulationen werden aufgrund der hohen Rechenzeit sowie der guten Parallelisierbarkeit die Ressourcen des HLRN verwendet. Aus den Simulationen von Wasser, Alkanen und fluoridierten Alkanen in Wasser werden Infrarot-Schwingungsspektren berechnet. In Zusammenarbeit mit der experimentellen Gruppe von Prof. Heberle (Freie Universität Berlin) werden oberflächensensitive Infrarot-Schwingungsspektren an fluoridierten Oberflächen aufgenommen, um zusammen mit den simulierten Spektren die mikroskopische Struktur des Grenzflächenwassers an fluoridierten Oberflächen zu entschlüsseln. Auf Grundlage dieses Projektes sollen im Anschluss in Zusammenarbeit mit der experimentellen Gruppe von Prof. Kokschi (Freie Universität Berlin) die Wechselwirkung zwischen teilfluorierten Protein Wasser Grenzflächen untersucht werden.

Das Lösungsverhalten von teilfluorierten oder perfluorierten Alkanen gibt eine Reihe von Rätseln auf. Fluoridierte Alkane sind gleichzeitig hydrophob, also wasserabweisend, und lipophob, also ölabweisend, und entziehen sich damit einer einfachen binären Klassifizierung [1]. Solche fluoridierten Moleküle sind vielversprechende Materialien für die Herstellung von superhydrophoben auch von superamphiphoben Oberflächen, die sowohl wasser- als auch ölabweisend sind. Ganz allgemein werden hohe Wasserkontaktwinkel auf hydrophoben Oberflächen durch schwache Adhäsionskräfte zwischen Wasser und Oberfläche verursacht. Diese schwachen Adhäsionskräfte führen zu einer nanoskopischen Verarmungsschicht zwischen Oberfläche und wässriger Phase, in der die Wasserdichte erheblich reduziert ist. Diese Verarmungsschicht verursacht letztendlich die niedrige Oberflächenreibung, die essentiell für den dynamischen Lotuseffekt ist und dazu führt, dass Tropfen von hydrophoben Oberflächen abperlen. Obwohl hydrophobe und insbesondere fluoridierte

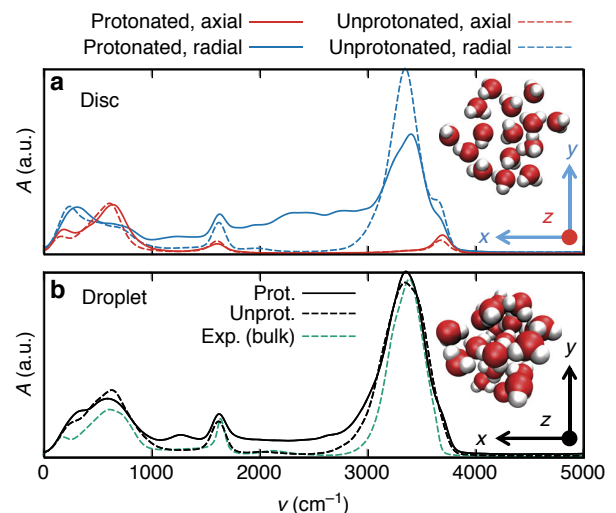


Abbildung 1: Axial und radial orientierte Infrarot-Absorptionsspektren von protonierten und unprotonierten, mikroskopischen Wasserkonfigurationen in planarer (a) und sphärischer (b) Geometrie, berechnet aus ab initio Molekulardynamiksimulationen [3].

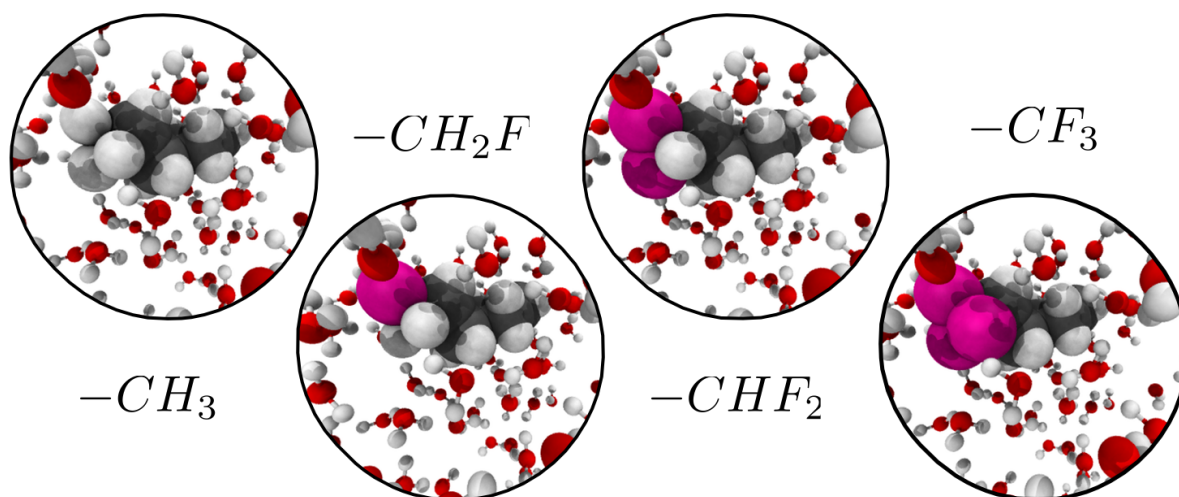


Abbildung 2: Momentaufnahmen von teilfluorierten Hexam mit verschiedenen Endtermini umgeben von Wassermolekülen.

Ab initio Simulationen berechnen die auf die Atomkerne wirkenden Kräfte aus einer geeigneten quantenmechanischen Näherungsmethode für die elektronischen Freiheitsgrade. Wir haben umfangreiche Erfahrung mit der Simulation von Infrarotspektren von Wasser in beschränkter Geometrie sammeln können, die theoretischen Vorhersagen konnten gut mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden [2,3]. In Abbildung 1 werden Infrarot-Absorptionsprofile einer planaren Wasserschicht gezeigt [3]. Hier werden Ergebnisse für eine neutrale Wasserschicht (gestrichelte Linien) mit Ergebnissen für eine Wasserschicht mit einem Exzess-Proton verglichen (durchgezogene Linien). Es werden die Absorptionsprofile für eine radiale E-Feld-Polarisierung parallel zur Ebene (blau) und für eine axiale E-Feld-Polarisierung senkrecht zur Ebene (rot) gezeigt. Man sieht, dass die radiale Absorption (blaue Linien) sehr viel stärker ist als die axiale Absorption (rote Linien), was mit der größeren Ladungsverschiebbarkeit in der Ebene erklärt werden kann. Diese Ergebnisse zeigen, dass ab initio Simulationen erlauben, Infrarotspektren in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen, und dass Anisotropieeffekte, die an Grenzflächen wichtig sind, sehr gut vorhergesagt werden können.

Ganz ähnliche Rechnungen sollen nun auch an fluorierten Oberflächen durchgeführt werden und mit den Messungen oberflächensensitiver Infrarotspektren verglichen werden. Auf Grundlage unserer vorherigen Simulationen einer Grenzfläche zwischen Wasser und Alkanen [2] wollen wir einzelne teilfluorierte Alkane mit Terminierung $-CH_3$, $-CH_2F$, $-CHF_2$, $-CF_3$, wie in Abbildung 2 gezeigt, in wässriger Umgebung mit ab initio Methoden simulieren und das Infrarotspektrum berechnen. Hier soll untersucht werden in wie fern sich die Reportergruppe an der Oberfläche als Indikator für die wässrige Umgebung eignet.

Dies soll die Grundlage bilden um in einem anschließenden Projekt fluorierte Oberflächen zu untersuchen. Wie in unserer publizierten Arbeit [3] werden wir sowohl das normale als auch das tangentielle Infrarotspektrum berechnen. Der Unterschied der beiden Spektren ist oberflächensensitiv und damit ein Indikator für die Grenzflächeneigenschaften. In einer zukünftigen Reihe von Simulationen werden, ganz wie in den Experimenten, dann elektrische Oberflächen-Felder angelegt und der Einfluss auf die Infrarotspektren untersucht werden. Aus den simulierten spektralen Verschiebungen wollen wir lernen, wie diese Verschiebungen mit den Grenzflächeneigenschaften (also Wasserorientierung aber auch Dicke der Verarmungsschicht zwischen Oberfläche und Wasser) korrelieren, um die experimentellen Spektren besser interpretieren zu können.

WWW

<http://www.fu-berlin.de>

Weitere Informationen

- [1] M. P. Krafft, J. G. Riess *J. Polym. Sci. A1* **45**, 1185–1198, (2007).
doi:10.1002/pola.21937
- [2] S. I. Mamatkulov, C. Allolio, R. R. Netz, D. J. Bonthuis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 1–6, (2017).
doi:10.1002/anie.201707391
- [3] J. O. Daldrop, M. Saita, M. Heyden, V. A. Lorenz-Fonfria, J. Heberle, R. R. Netz, *Nature Communications* **9**, 311 (2018).
doi:10.1038/s41467-017-02669-9

Projektpartner

AG Heberle, Freie Universität Berlin
AG Kokschi, Freie Universität Berlin