

Lotuseffekt von fluorierten Oberflächen

Mikroskopische Mechanismen der Superhydrophobizität & Superlubrizität von fluorierten Alkanen

M. Becker, F. N. Brünig, S. Carlson, P. Loche 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, dass heißt mit Hilfe der Quantenchemie, simulieren, können experimentelle Infrarot-Schwingungsspektren quantitativ reproduzieren und liefern darüber hinaus detailliertere Informationen über die atomare Struktur als durch Experimente zu erreichen ist.
- In diesem Projekt werden Wasser-Alkan und Wasser-Perfluoralkan-Grenzflächen mit ab-initio Methoden simuliert und Infrarot-Schwingungsspektren berechnet um zusammen mit experimentellen Ergebnissen den Lotuseffekt zu entschlüsseln.

gibt es eine ganze Reihe von nicht verstandenen und kontroversen Ergebnissen. Aufbauend auf vorherigen Arbeiten, in denen die Wechselwirkung von einzelnen teilfluorierten Alkanen mit umliegendem Wasser und die Wechselwirkung zwischen perfluorierten Ölen mit Wasser untersucht worden ist, sollen in diesem Projekt Grenzflächen zwischen Wasser und festem fluoriertem Oktan untersucht werden. Dabei werden Simulationen auf atomarer Ebene zum Einsatz kommen. Für diese Simulationen werden aufgrund der hohen Rechenzeit die Ressourcen des HLRN verwendet. Aus den Simulationen werden Infrarot-Schwingungsspektren berechnet. In Zusammenarbeit mit der experimentelle Gruppe von Prof. Heberle (FB Physik, FU Berlin) werden oberflächen-sensitive Infrarot-Schwingungsspektren an fluorierten Oberflächen aufgenommen, um zusammen mit den simulierten Spektren die mikroskopische Struktur des Grenzflächenwassers zu entschlüsseln. Auf Grundlage dieses Projektes werden außerdem in Zusammenarbeit mit der experimentelle Gruppe von Prof. Koks (FB BCP, FU Berlin) die Wechselwirkung zwischen teilfluorierten Proteinen und Wasser untersucht. Diese Kooperationen finden im Rahmen des SFB 1349 "Fluor-spezifische Wechselwirkungen" statt.

Ab-initio Simulationen berechnen die auf die Atomkerne wirkenden Kräfte aus einer geeigneten quantenmechanischen Näherungsmethode für die elektronischen Freiheitsgrade. Wir haben umfangrei-

Das Lösungsverhalten von teil- oder perfluorierten Alkanen gibt eine Reihe von Rätseln auf. Fluorierte Alkane sind gleichzeitig hydrophob, also wasser-abweisend, und lipophob, also öl-abweisend, und entziehen sich damit einer einfachen binären Klassifizierung [1]. Fluorierten Moleküle sind vielversprechende Materialien für die Herstellung von superhydrophoben und superamphiphoben Oberflächen, die sowohl wasser- als auch öl-abweisend 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 letztlich die niedrige Oberflächenreibung, die essentiell für den dynamischen Lotuseffekt ist und dazu führt, dass Tropfen von hydrophoben Oberflächen abperlen. Obwohl hydrophobe und insbesondere fluorierte Oberflächen in vielen experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht wurden,

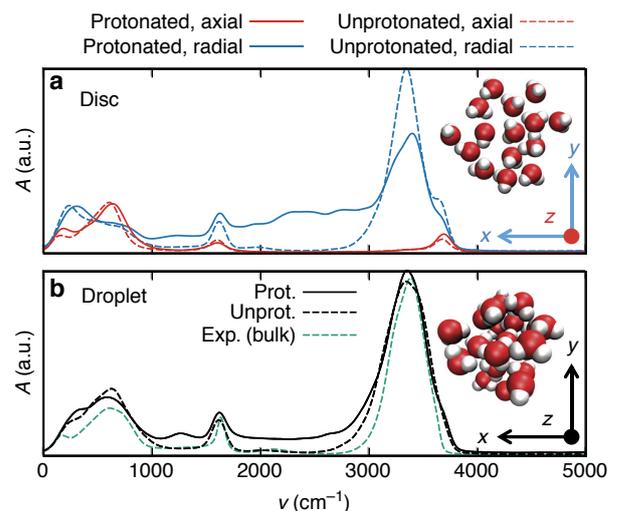


Abbildung 1: Axial und radial orientierte IR-Absorptionsspektren von protonierten und unprotonierten, Wasserkonfigurationen in planarer (a) und sphärischer (b) Geometrie, berechnet aus ab-initio Molekulardynamiksimulationen [3].

che Erfahrung mit der Simulation von Infrarotspektren von Wasser in beschränkter Geometrie sammeln können [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 sehr viel stärker ist als die axiale Absorption, was mit der größeren Ladungsverschiebbarkeit des Protons 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.

In den zurückliegenden Förderperioden haben wir zunächst einzelne Alkane mit teilfluorierter Terminierung $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CF}_3$ in wässriger Umgebung mit ab-initio Methoden simuliert. Im Anschluss wurden Grenzflächen zwischen fluorierten und nicht fluorierten Alkanölen mit Wasser simuliert und mit dem Spektrum von reinem Wasser verglichen. Die in Abbildung 2 gezeigte Verschiebung des rechten *peaks*, der Streckschwingungen in Wassermolekülen zugeordnet werden kann, weist beispielsweise

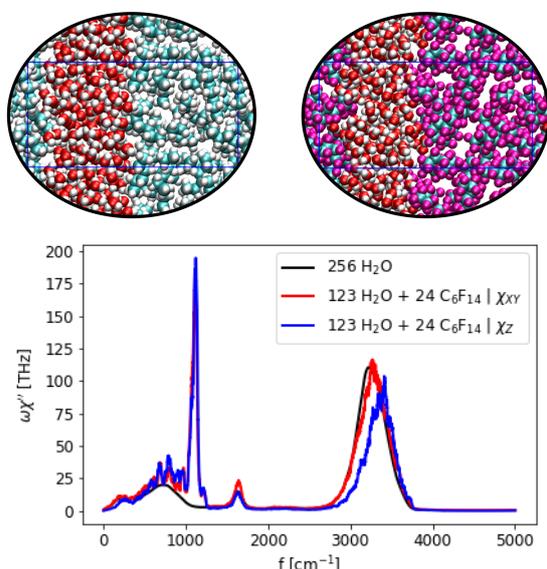


Abbildung 2: Oben: Momentaufnahmen der Wasser-Alkan-Grenzfläche sowie der Wasser-Perfluoroalkan-Grenzfläche, welche in der zweiten Projektphase mit ab-initio Methoden simuliert worden sind. Unten: Aus den Simulationen berechnetes IR-Absorptionsspektrum der Wasser-Perfluoroalkan-Grenzfläche aufgeteilt in Anteile normal (blau) und tangential (rot) zur Grenzfläche im Vergleich zu reinem Wasser (schwarz).

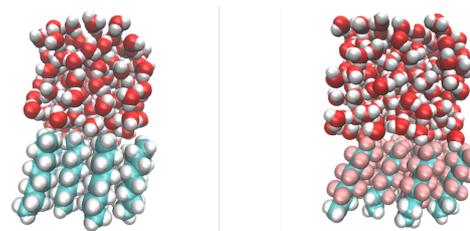


Abbildung 3: Momentaufnahmen der Grenzfläche zwischen selbstorganisierten Monoschichten aus Oktan (links) bzw. fluoriertem Oktan (rechts) und Wasser.

sowohl auf eine Einschränkung der Freiheit der Moleküle in normaler Richtung zur Grenzfläche, als auch auf Ausbildung von intermolekularen Bindungen zu den Fluoratomen hin.

Ähnliche Rechnungen sollen nun auch an festen Wasser-Alkan-Grenzflächen und Wasser-Perfluoroalkan-Grenzflächen durchgeführt werden. Dazu betrachten wir einschichtige Systeme aus (fluorierten) Alkanen, die auf Goldsubstraten angeordnet werden, in Kontakt mit flüssigem Wasser. Aus dem Vergleich der flüssig-flüssig und fest-flüssig Systeme wollen wir unterscheiden zwischen allgemeinen Oberflächeneffekten und fluor-spezifischen Effekten auf die Infrarotspektren. In einer weiteren Reihe von Simulationen werden, ganz wie in den Experimenten, elektrische Oberflächen-Felder angelegt und der Einfluss auf die Infrarotspektren untersucht. Wir wollen lernen, wie die simulierten spektralen 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