

分子模拟技术 在微纳米传感器研究中的应用

陈显平 著



北京航空航天大学出版社
BEIHANG UNIVERSITY PRESS

桂林电子科技大学学术著作出版基金

分子模拟技术

在微纳米传感器研究中的应用

陈显平 著

北京航空航天大学出版社

内 容 简 介

本书结合作者近年的部分研究成果,以及在不同科学研究中的经验积累,通过具体案例系统地阐述如何利用分子模拟技术设计和筛选高分子气敏材料研发微纳米气体传感器。

本书适用于高等院校和科研单位研究生、工程技术人员和研究人员,可作为材料、化工、微电子、计算科学、物理、化学领域等大类专业的教材、培训资料或参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

分子模拟技术在微纳米传感器研究中的应用/陈显平著. — 北京:北京航空航天大学出版社,2014.12
ISBN 978-7-5124-1655-0

I. ①分… II. ①陈… III. ①分子物理学—应用—传感器 IV. ①TP212

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 293890 号

版权所有,侵权必究。

分子模拟技术在微纳米传感器研究中的应用

陈显平 著

责任编辑 张军香

*

北京航空航天大学出版社出版发行

北京市海淀区学院路 37 号(邮编 100191) <http://www.buaapress.com.cn>

发行部电话:(010)82317024 传真:(010)82328026

读者信箱:goodtextbook@126.com 邮购电话:(010)82316936

中印集团数字印务有限公司印装 各地书店经销

*

开本:850×1168 1/32 印张:4.875 字数:131 千字

2015 年 3 月第 1 版 2015 年 3 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5124-1655-0 定价:30.00 元

若本书有倒页、脱页、缺页等印装质量问题,请与本社发行部联系调换。联系电话:
(010)82317024

前 言

由于具有成本低、可室温操作、制备简单、灵敏度高和响应时间短等优良特性,导电聚合物成为一种备受关注和广泛研究的化学传感器材料。采用纳米技术制备具有纳米线结构的聚苯胺,可极大提高其表面积体积比,使得基于聚苯胺的纳米线化学传感器能够快速探测到极低浓度的化学物质。与平膜的传统传感器相比,纳米线气体传感器呈现许多鼓舞人心的特性:

(i) 超灵敏度 (Ultra-sensitive) 和快速响应时间 (Ultra-fast response time)。由于其体积小,具有高表面积体积比和高表面活性,因此只需极少量的分子就足以改变感测元件的电性能。这使得传感器在几秒钟内就能检测到浓度非常低的气体。

(ii) 更高的选择性 (High selectivity) 和稳定性 (High stability)。随着纳米线气体传感器的发展,大的气体传感器阵列将被替换为一个“电子鼻”(E-nose),体现为一个单一的设备集成在一个芯片 (Chip) 上的传感和信号处理功能。电子鼻是基于纳米线阵列 (Nanowire array) 的气体传感器 (如纳米线电阻和场效应传感器),可改善气体传感器装置的选择性和稳定性。

(iii) 小质量,低功耗和无线通信能力。纳米线传感器尺寸小,质量小,功耗低,覆盖范围广,这些特点非常重要。随着纳米线技术的发展,可实现先进的气体传感器和无线通信功能,例如:通过分布式传感器网络,实现远程指导的各种气体检测。

(iv) 低温操作。极少量的气体即可改变纳米线的电气特性,使传感器工作在较低的工作温度。因此,基于导电性聚合物的纳米线传感器可被视为下一代高灵敏度、快速响应气体检测设备的重要组成模块。加强聚合物纳米线化学传感器的研究将有利于新

一代高灵敏、高性能化学检测仪器及设备的研发。

如何针对实际需求,设计和筛选气敏材料,是气敏性研究人员共同面临的课题。通过大量的实验寻找规律性并确定最佳性能的材料组分,是研究人员常用的材料设计方法,但这种方法极其费时费力,经济消耗很大。基于科学发展对材料设计的高效经济要求和预测性要求,利用分子模拟技术与实验验证相结合来设计和筛选气敏材料成为一种必然趋势和潮流。基于分子模拟技术研发气体传感器可缩短研发时间,降低研发成本,并不受时间和材料限制。分子模拟技术(Molecular simulation),如:量子力学(Quantum Mechanics, QM)、分子动力学(Molecular Dynamics, MD),已经广泛应用于气敏材料的研究,因此,展开相关的基础理论研究有利于指导聚苯胺材料的设计,也有利于聚苯胺传感器的深入研究和发 展。本书中,作者以基于分子模拟技术研发可用于温室二氧化碳监测的聚合物/涂覆聚合物纳米线二氧化碳传感器为例,来阐述如何利用分子模拟技术展开微纳米传感器的应用研究。

具有纳米线结构的化学传感材料的研究日新月异,为了使读者对该领域研究的最新进展有一个较为全面的了解,本书第 2 章给出了关于纳米线气体传感器的文献综述性研究,对目前主要的纳米技术做了分类比较。同时,对纳米线气体传感器的传感原理、构造及相关制造技术进行了总结。基于该研究,涂覆聚苯胺的纳米线场效应管(NanoFET)也被提议用于温室二氧化碳(CO_2)传感监测系统,该系统传感器结合了纳米线结构、场效应传感器和导电聚合物的综合优势。

选择正确的力场是任何分子模拟研究的关键部分。在第 3 章中,我们有效地评估了 COMPASS(Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies)力场和 PCFF(Polymer Consistent Forcefield)力场在预测本征态聚苯胺(EB-PANI)非晶态聚合物的物理和热性质方面的有效性,结合分析分子力学(MM)和分子动力学(MD)可以确定聚合物的性质,

包括密度(ρ)和溶度参数(δ),并利用比容(v)、非键合能($E_{\text{non-bond}}$)和溶度参数的温度依赖特性曲线来预测聚苯胺的玻璃态转变温度(T_g),并且将仿真结果与实验数据进行比较,能够阐明力场(COMPASS 和 PCFF)的准确性。通过比较研究发现,与 PCFF 相比,COMPASS 力场能更接近于实验数据的模拟结果,因此具有更高的仿真精度。所以,本书的模拟研究将全部选择 COMPASS 作为所有分子、离子的力场标定。

对于研发传感器来说,分析物在感应材料中的融合情况(其量化参数为溶度参数 δ),将决定传感器对该分析物的感应性能。因此,了解溶度参数对温度的依赖关系可为因温度变化而导致的灵敏度变化提供足够的分析依据。在本书的第 4 章里,提出了一种精简模型来描述由于温度影响造成的溶度参数变化情况。研究结果表明,在温室的工作温度范围内,温度对溶度参数的影响是有限的,并可以忽略不计。为了验证模拟计算的准确性,计算了两类分析值:(i)预测了 EB-PANI 在 298 K 的 δ 值并与文献报道的数据相比较;(ii)由 $\delta - T$ 曲线决定的聚合物玻璃态转变温度也与实验数据进行比较,结果显示通过分子模拟技术建立的 EB-PANI 的溶度参数-温度依赖特征曲线是准确而可信的。

聚苯胺用作二氧化碳气敏材料是基于其非氧化性质子酸掺杂机理,因此,如何构建聚苯胺的质子酸掺杂分子模型是研究聚苯胺用作二氧化碳气敏材料的灵敏度和选择性的关键。在本书第 5 章,通过合理的数学推导和大胆假设建立了精简的质子酸掺杂聚苯胺分子模拟模型,该分子建模包含三个关键步骤:(i)构建分子模型;(ii)定义掺杂条件;(iii)模拟质子酸的掺杂过程。利用所构建的质子酸掺杂聚苯胺分子模拟模型,准确预测了包括 $\text{pKa} - \text{pH}$ 和掺杂百分比- pH 的关系。通过比对,发现模拟计算结果与报道过的实验结果非常接近,从而证明构建的质子酸掺杂聚苯胺分子模拟模型是准确而可信的。

电荷载流子密度的变化会直接导致导电聚合物电导率的变

化,因此,准确预测宏观电导和电荷载流子密度之间的关系对于设计和评估聚苯胺用作化学传感材料时的气敏性能非常重要。在第6章里,借助第5章所构建的质子酸掺杂聚苯胺分子模型,能较为准确地预测 EB-PANI 的电荷载流子密度-pH 值关系和电导率-电荷载流子密度关系,发现聚苯胺的电导率与电荷载流子密度具有指数函数关系 $[\sigma = (An)^a]$ 。使用电导率-电荷载流子密度关系,并借助吸附模拟计算结果,可以评估 EB-PANI 及其衍生物 K-SPANI 酸性气体的选择性和灵敏度。模拟运算结果表明,通过引入官能团($-\text{SO}_3\text{K}$),K-SPANI 的灵敏度显著地提高了两个数量级,因此,导电聚合物 K-SPANI 是一种很好的酸性气体传感候选材料,比如高湿度条件下的氯化氢(HCl)、硫化氢(H_2S)或二氧化碳。

借助前面建立的模拟运算结果和基础,在第7章中进一步探讨了官能团修饰对聚苯胺用于温室用二氧化碳传感器的气敏性能的影响。通过引入官能团(NaSO_3-)修饰聚苯胺的苯环,分别构建了具有 0.6、0.5 和 0.4 的硫氮比(S/N)的水溶性磺化聚苯胺,并在分子模拟实验研究中严格考虑了室温下的湿度和二氧化碳情况。模拟研究结果表明:引入官能团(NaSO_3-)可有效改善 EB 的二氧化碳气敏性能,考虑到合成的成本和可操控性,认为具有 0.5 硫氮比的水溶性磺化聚苯胺是一种适用于在农业产业中 CO_2 探测的良好气敏材料。

本书着重介绍了“主要经典力场的验证与选取”,“分子模型的提取、构建与验证”,“分子力学、分子动力学和量子力学在设计、筛选和优化高分子气敏材料方面的具体应用”,“分子模拟技术如何预测气体传感器的工作性能”等内容,并通过实际案例来展示这些应用,以帮助读者更好地认识和快速掌握分子模拟技术。

总之,本书通过具体案例阐述分子模拟技术在微纳米传感器研究中的应用,对于如何使用分子模拟方法来设计和优化化学传感材料具有较好的借鉴和参考意义。

本书完稿之际，作者衷心感谢自己的博士后合作导师——中国长江学者特聘教授、国家杰出青年基金获得者、清华大学博士生导师任天令教授。在本书编写过程中，任老师给予了我大力支持和帮助，其为师为学，皆为我学习之楷模！

此外，在本书的写作过程中，我的硕士研究生梁秋华和蒋珺柯积极参与了本书的编辑与整理工作，特此致谢。

最后，作为一个刚步入科研领域的新人，我的研究工作先后得到国家自然科学基金项目(No. 51303033)、广西海外高层次人才“百人计划”专项基金、中国博士后科学基金一等资助项目(No. 2014M550065)、广西自然科学基金重点项目(2014GXNSFCB118004)、广西制造系统与先进制造技术重点实验室基金项目(No. 13-051-09-003Z)和桂林市科学研究与技术开发基金项目(No. 20140103-3)的大力支持，在此表示衷心的感谢。

本书所陈述的研究内容为作者近年的研究积累，我们希望能借助此书与各位具有相同研究背景或者对分子模拟技术感兴趣的朋友展开相互交流与学习。虽然我们在编写本书的过程中竭尽所能，但是由于水平有限，书中难免存在很多不足之处，敬请广大同仁多提宝贵意见，以期共同进步！

陈显平

2013 年 10 月

于桂林电子科技大学

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 背 景	1
1.1.1 导电聚合物气体传感器	2
1.1.2 传感原理	4
1.1.3 分子模拟	5
1.2 目 的	8
1.3 本书大纲	11
第 2 章 基于纳米线的气体传感器	13
2.1 引 言	13
2.2 纳米线的合成与制备	15
2.2.1 自顶向下和自底向上法	15
2.2.2 基于迭代热尺寸减少的自顶向下纳米制造法	18
2.3 传导机理和传感性能	20
2.3.1 金属纳米线	20
2.3.2 半导体纳米线	23
2.3.3 硅纳米线气体传感器	25
2.3.4 导电聚合物纳米线气体传感器	27
2.4 基于纳米线的气体传感器分类、构造及工作原理	28
2.4.1 基于纳米线的电阻型气体传感器	29
2.4.2 纳米线场效应气体传感器	31
2.4.3 光学纳米线传感器	33
2.4.4 基于纳米线的气体电离传感器	35

2.4.5	使用纳米线的石英晶体微天平传感器	36
2.4.6	使用纳米线的表面声波传感器	37
2.4.7	自供电型纳米线气体传感器	39
2.5	迈向“超越摩尔”	40
2.6	聚苯胺涂层纳米线 CO ₂ 传感器	41
2.7	讨论与结论	42
2.8	展 望	44
第 3 章	分子力场验证	46
3.1	引 言	46
3.2	分子模型与仿真	50
3.2.1	构建非晶态聚合物模型	50
3.2.2	仿 真	51
3.3	结果与讨论	53
3.3.1	模型验证	53
3.3.2	预测玻璃态转变温度	55
3.3.3	温度对非键能的依赖性	57
3.4	本章小结	58
第 4 章	温度对溶度参数的影响	60
4.1	引 言	60
4.2	计算方法	63
4.3	分子模拟的细节	64
4.3.1	构建非晶态聚合物体系	65
4.3.2	聚合物体系的几何优化与平衡	67
4.3.3	聚合物的玻璃—橡胶转变	68
4.4	结果与讨论	68
4.4.1	验证模型在预测溶度参数中的准确性	68
4.4.2	温度对比容和内聚能的依赖性	69

4.4.3 温度对与溶度参数有关的内聚能组件参数的影响·····	70
4.4.4 温度对溶度参数的依赖性·····	72
4.5 本章小结·····	74
第5章 聚苯胺的传感机理模型 ·····	75
5.1 引 言·····	75
5.2 构建分子模型·····	77
5.3 分子模型和仿真·····	80
5.3.1 分子模型·····	80
5.3.2 模拟质子酸掺杂·····	81
5.4 结果与讨论·····	83
5.4.1 模型验证·····	83
5.4.2 pKa 的 pH 依赖性·····	85
5.4.3 掺杂百分比的 pH 依赖性·····	86
5.4.4 化学传感材料的评估和选择·····	87
5.5 本章小结·····	88
第6章 聚苯胺的电导率—载流子密度关系 ·····	89
6.1 引 言·····	89
6.2 模型和计算方法·····	91
6.2.1 导电聚合物气体传感器·····	93
6.2.2 分子模型结构·····	94
6.2.3 计算电导率对电荷载流子密度的依赖性·····	95
6.2.4 评估聚苯胺的灵敏度·····	96
6.3 结果和讨论·····	98
6.3.1 模型验证·····	98
6.3.2 电荷载流子密度与 pH 之间的关系 ·····	99
6.3.3 电导率与电荷载流子密度之间的关系 ·····	100

6.3.4 评估 EB-PANI 和 K-SPANI 对 HCl 的灵敏度	101
6.4 本章小结	102
第 7 章 官能团对聚苯胺 CO₂ 气敏性能的影响	104
7.1 引 言	104
7.2 模型和模拟	106
7.2.1 传感原理	107
7.2.2 分子模型的构建	107
7.2.3 固定压力和模拟	109
7.2.4 固定加载模拟	109
7.3 结果与讨论	110
7.3.1 结构松弛和模型验证	110
7.3.2 加载数量的计算	111
7.3.3 聚合物分析物相互作用的数值分析	112
7.3.4 相对溶解度模型的基准测试	113
7.3.5 聚合物的电导率对二氧化碳浓度的依赖性	114
7.4 本章小结	116
第 8 章 结论与展望	117
8.1 结 论	117
8.2 展 望	120
参考文献	121

第 1 章 绪 论

1.1 背 景

化学传感器在药物研发、疾病诊断、生产流程分析、环境污染监测、矿产资源探测、气象观测和遥测、工业自动化、医学上远距离诊断和实时监测、农产品及生鲜保存、鱼群探测、防盗、安全报警和节能等各方面都有重要广泛的应用^[1]，因此，研究具有高可靠性、低成本、高灵敏度、高选择性并能快速地分析出以上各领域所涉及化学量的化学传感器将对人类健康生活产生极大的影响。感应材料的准确设计和选择是研发化学传感器的关键。

纳米结构材料，如纳米线^[2-7]和纳米管^[2-3]集中体现了小尺寸、复杂结构、高集成度和强相互作用及高比表面积等现代科学技术发展的特点。纳米尺度的材料很容易与外界的气体、流体甚至固体的原子发生反应。这些新颖而独特的物理和化学特性，使其被广泛用来设计和发展各种新型微纳米传感器。纳米线通常被定义为一种具有在横向上被限制在 100 nm 以下而纵向没有限制的一维结构^[2]。根据组成材料不同，纳米线可分为不同的类型，如金属纳米线、半导体纳米线和绝缘体纳米线。这些新型的纳米线展现了许多有趣而又迷人的特性，并已发挥其作用，可将其应用于纳米电子学、纳米光学，特别是纳米传感技术之中^[4-5]。这些纳米结构的尺寸与所检测的生物和化学物质的尺寸相差无几，从而使得传感器能直观地识别纳米结构的表面现象。因此纳米线传感器被认为是下一代超快化学传感器中的重要组成单元，比如电子鼻和电子舌传感器。王中林等人通过在一对铂电极上使用氧化锌纳米

线研究制备出了一个基于单纳米线高灵敏度的气体传感器^[6],如图1-1所示。纳米线气体传感器系统的市场应用主要取决于材料的可再生性及成本,涂覆聚合物纳米线传感器就能很好地满足应用需求。

2012年最新公布的世界报告指出,全世界市场对非军用传感器的投入从2006年的816亿欧元增长到2011年的1194亿欧元,并预算到2016年投入将增长到1841亿欧元。值得注意的是,在2006年至2011年和2011年至2016年期间的年均增长率分别为7.9%和9.0%,整个覆盖周期的年均增长率为8.5%^[7]。该研究报告还指出,到2016年,用于测量化学和生物特性的传感器将占世界传感器市场的10.9%^[7]。这是一个令从事这一领域的研究人员非常兴奋的新消息。

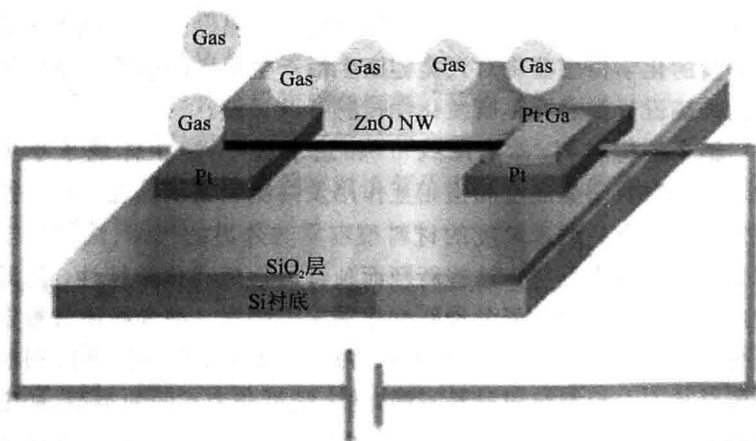


图1-1 氧化锌纳米线气体传感器

1.1.1 导电聚合物气体传感器

导电聚合物是一种具有导电性的高分子聚合物,又称导电塑胶或导电塑料。当高分子结构拥有延长共轭双键时,离域 π 键电

子不受原子束缚,能在聚合链上自由移动,经过掺杂后,可移走电子生成空穴,或添加电子,使电子或空穴在分子链上自由移动,从而形成导电分子。常见的导电聚合物有聚乙炔(Polyacetylene, PA)、聚苯胺(Polyaniline, PANI)、聚吡咯(Polypyrrole, PPY)、聚噻吩(Polythiophene, PTH)和聚(3,4-乙烯二氧噻吩)[Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT]及其衍生物。科学家研究发现像聚吡咯、聚苯胺、聚乙炔及其衍生物这些导电聚合物,其电导率受所接触的气体影响^[1,8]。利用这一特性,导电性聚合物可以做气敏材料;也正因为如此,越来越多的研究人员致力于发展基于导电性聚合物的高性能气体传感器^[9-11]。由于大多数导电聚合物是已知的且通过引入不同的取代基或与不同的单体相聚合便可调整其化学和物理特性,因此导电聚合物在气体传感器上的应用极具潜力^[9,12-14]。此外,导电聚合物材料对于探测室温下的气体与蒸气的灵敏度范围较大,还可以通过电化学聚合反应在两个微带电极之间的间隙控制条件下沉积到微电子结构中^[11,12]。导电聚合物还有一些优秀特性,例如机械柔韧性,易于加工,导电性可变,功耗较低且所需要的电子设备更简单等^[13]。在导电聚合物中,由于 PANI 的结构简单,掺杂/脱掺杂化学过程可逆,电气传导机制可逆和环境稳定性高等特性而受到了广泛的关注^[4]。PANI 已广泛用于检测各种有毒气体,如酸性气体(HCl, CO₂, H₂S 和 NO₂)^[1,6,9]或碱性气体(NH₃)^[14,15]。

日光温室(又称温室大棚)已在很多地区普遍推广使用,大棚种植已成为农民脱贫致富的一大支柱产业。研究表明不同的蔬菜及同种蔬菜的不同生长期对温度、光照、湿度、二氧化碳浓度等环境有不同的要求。通过传感器检测自动调节大棚内的温度、光照、湿度、气体等因素,形成适宜蔬菜作物生长的小气候、小环境,可以直接提升大棚种植的产量和质量,提高农户的经济效益。二氧化碳(CO₂)是进行光合作用的主要成分,德国农作物专家经过多年的试验证明,气候变暖及二氧化碳浓度的变化将对农作物的生长

产生一定影响,通常农作物的产量会增加,但质量会下降。利用二氧化碳气体传感器实时在线监测密闭环境空气里的二氧化碳含量对大棚种植来说很重要(图 1-2)。密闭温室里需要可靠且廉价的传感设备,使得无论在室温还是高湿度条件下都能直接、高灵敏、高选择性且快速地分析所要探测的气体。目前,基于金属氧化物的传感器是最常用的传感器,但是这种传感器还不能达到上述所说的要求^[11]。为了实现这些要求,我们正在开发使用导电聚合物的二氧化碳传感器,特别是 EB-PANI 及其衍生物,如磺化聚苯胺^[1,6,9,11,20,21]。



图 1-2 大棚花卉种植(安装有空气调节系统,以保障植物的最佳生长环境)

1.1.2 传感原理

由 Ogura 及其同事^[16]提出的 PANI 对 CO_2 的传感机理主要包括两个部分^[4]:(i) CO_2 与 H_2O 反应生成碳酸(H_2CO_3), H_2CO_3 离解成 H^+ 和 HCO_3^- ; (ii) 将质子酸掺杂到绝缘的 PANI 中形成导电聚合物。如图 1-3 所示纳米线场效应晶体管(NanoFET)

CO₂传感器就只使用了单一的涂覆 PANI 纳米线作为主要传感元件。当接触到所需探测的气体时, PANI 就能与气体发生反应从而改变自身的电阻, NanoFET 会将电阻的改变传给其他物理信号流。CO₂ 浓度的增加会导致掺杂程度的变化最终降低涂覆 PANI 纳米线的电阻, 从而就可以探测到 CO₂ 的浓度。聚苯胺的传感特性取决于目标分子与传感膜的可逆结合以及传感材料与化学种类或化学物质之间最小的相互作用, 这可能存在于传感环境中, 包括目标分析物(二氧化碳)和杂质气体(如氧气, 水等)。因此, 在分子水平上理解传感机理就能提供足够的信息来探讨分析物、水分及温度变化所引起的灵敏度和选择性变化问题。

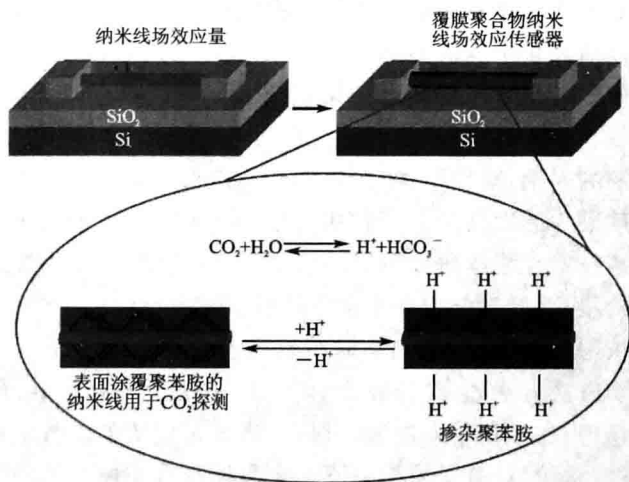


图 1-3 PANI 涂层 NanoFET 传感器对 CO₂ 的传感原理图

1.1.3 分子模拟

分子模拟,是指利用理论方法与计算技术,模拟或仿真分子运动的微观行为,进而模拟分子体系的各种物理化学性质,其包含了用于建模或模拟分子运动的所有理论方法和计算技术。分子模拟