压力驱动纳米流控行为的计算模拟研究

曹国鑫*

北京大学应用物理中心, 北京大学工学院, 北京 100871

*联系人, E-mail: caogx@pku.edu.cn

收稿日期: 2016-09-25; 接受日期: 2016-10-14; 网络出版日期: 2017-02-16

国家自然科学基金(编号: 11172002)和国家重点基础研究发展规划(编号: 2013CB933702)资助

摘要 由于纳米流控实验技术的限制, 计算模拟已成为纳米流控行为的主要研究手段, 其中基于经验势函数的分子动力学模拟是目前计算模拟研究所采用的首选方法. 通过分子动力学模拟可以显性地获得液体分子在纳米通道中的具体运动细节(系统中所有原子的位移、速度和加速度), 从而能够准确了解液体在纳米通道中的行为与系统控制参量的相互关系, 包括外加载荷、纳米通道尺度、以及液体物理性质对纳米流控行为的影响. 目前压力驱动纳米流控行为相关研究主要包括压力驱动下液体对疏液性纳米通道的浸润行为(流体从通道外进入通道)、液体在纳米通道中的传输行为(包括稳态和非稳态传输)、以及最终充满整个通道的过程, 还涉及在纳米流控过程中液体的微观结构与势能变化. 这些研究结果对于发展基于纳米流控行为的潜在应用具有重要指导意义, 例如: 设计具有更高能量吸收密度以及可以重复使用的新一代能量吸收耗散材料等.

关键词 纳米流控行为, 计算模拟, 分子动力学, 能量吸收耗散

PACS: 81.07.-b, 47.11.Mn, 45.20.dh, 62.25.-g

1 引言

近年来随着纳米加工技术的快速发展, 压力驱动下纳米流控行为在很多重要领域内的潜在应用价值获得了越来越多研究者的关注, 例如: 离子分离^[1-7]、分子检测^[8-11]、药物运输^[12-17]、能量转换^[18-22]、非常规能源开采^[23-25]和冲击能吸收耗散^[26-30]等领域. 纳米流控研究主要关注如何通过外加载荷作用调控纳米流体的流动行为: 主要包括液体在外载荷驱动下如何进入疏液性纳米通道、在通道中传输以及最终充满整个通道的完整过程, 这个过程是和纳米通道内液体的密度、液体在通道内的微观结构、通道管壁与液

体之间的液固相互作用以及液体分子之间的相互作用密切相关的. 在宏观条件下, 液体在超过临界渗透压强(P_{cr})的压力作用下才能克服毛细斥力的作用流入疏液性微通道, P_{cr} 值可以由Young-Laplace (Y-L)方程估算^[31,32]:

$$P_{cr} = \frac{2\gamma\cos\theta_c}{R}, \quad (1)$$

其中 θ_c 为液固接触角, γ 是液体表面张力, R 是纳米通道半径. 式(1)可以被称作压力驱动下液体浸润疏液性微孔的浸润条件, 但目前关于Y-L方程在纳米尺度下是否仍然有效还存在很多争论. 另外, 产生液体流动

引用格式: 曹国鑫. 压力驱动纳米流控行为的计算模拟研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 070011
Cao G X. Computational simulations of pressure-driven nanofluidic behavior (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2017, 47: 070011, doi: 10.1360/SSPMA2016-00400

的最简单的加载方式是在通道两端施加一个恒定压强梯度, Navier-Stokes (N-S)方程可以准确描述外加载荷与液体流速之间的关系, 例如: 在等截面圆管两端施加恒定压强梯度作用后, 圆管内液体会发生稳态流动, 其流速分布可以表示为

$$v(r) = \frac{\Delta P R^2}{4\eta L} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right), \quad (2)$$

其中 L 是圆管长度, ΔP 是圆管两端施加的压强差, η 是液体黏度, r 是圆管柱坐标($r=0$, $r=R$ 分别代表圆管的轴心和管壁位置). 但是实验研究发现, 当通道尺度减小到纳米级时, 通道内流体的流动速度要比无滑移边界条件下的经典流体动力学预测值高3–5个数量级^[33–37], 由于采用无滑移边界条件会导致移动接触线处的应力奇异性和无穷大的能量耗散(即“Huh-Scriven佯谬”)^[38], 换言之, 传统的经典流体力学并不能准确描述纳米尺度下流体的稳态流动行为, 因此需要自下而上地考虑固液界面处的微观物理机制, 才能对纳米流控过程进行准确的描述; 而纳米流控研究中除了稳态流动外, 还往往涉及非稳态流动以及其他一些更加复杂的因素, 例如: 通道壁与液体之间的相互作用、液体分子之间相互作用都可能随通道尺度或流动速度发生变化, 因此经典理论可能很难对上述纳米流控过程进行准确的描述.

由于目前纳米流控实验技术的限制, 很难通过实验手段对压力驱动下的纳米流控行为进行全面机理性研究, 所以计算模拟已经成为研究该行为的主要手段, 利用计算模拟技术可以有效控制纳米通道孔径、形貌、以及不同液体环境等系统参量, 使得研究单一系统参量对纳米流动行为的影响成为可能, 从而可以有效了解压力驱动纳米流控机制, 而且理论计算结果还可以对实验研究提供有效指导, 以节省实验所耗费的人力、物力和财力. 基于经验势函数的分子动力学方法(MD)由于其同时具有较高的计算精度和计算效率已经成为目前计算模拟研究的首选方法^[39–46]. 在MD模拟中可以显性计算出系统所有原子的位移、速度、加速度信息, 因而能够直接给出纳米通道中液体分子在流动过程中的行为细节, 并可以根据这些细节进一步计算分析出一些纳米尺度下流体的热力学物性, 从而有助于全面理解压力驱动纳米流控过程中涉及的一些基本物理问题, 最终达到对纳米流控行为准

确描述的目的. 这些所涉及的基本物理问题主要包括: (1) 压力驱动下液体对疏液性纳米通道的浸润条件; (2) 外加载荷(ΔP)与渗透液体在纳米通道中传输行为的关系, 以及系统参量(纳米通道孔径和液体的物理化学性质等)对该关系的影响; (3) 液体在纳米通道内的微观结构、物理性质(密度、黏度和势能等)的变化对其流控行为的影响; (4) 压力驱动下纳米流控行为在能量吸收耗散方面的潜在应用. 在本文中将从上述这些基本物理问题出发综述通过MD模拟方法研究压力驱动下纳米流控行为的最新进展.

2 压力驱动纳米流控行为的计算模拟方法

基于经验势函数的MD模拟计算是目前研究纳米流控行为的主要方法, MD模拟计算通常由LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)^[47]完成, LAMMPS是在美国Sandia国家实验室开发的大规模原子分子并行模拟器, 是专门开发用来做分子动力学计算的开源软件. 在MD计算中, 液体分子之间以及液固之间相互作用主要通过非键合经验函数来描述, 主要包括两部分^[40–42, 48–52]: 范德华作用(VDW)和静电相互作用(主要存在于极性分子之间和带电荷离子之间). 其中VDW作用通常可以由Lennard-Jones (L-J)势能函数来描述^[53].

$$u_{\text{vdw}} = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3)$$

其中 r 为两原子间的距离, ε 和 σ 分别为能量参数(势井深度常数)和长度参数(原子之间的平衡距离常数); 液固之间的静电相互作用由Coulombic势函数描述:

$$u_e = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (4)$$

其中 q_i 和 q_j 分别为相互作用粒子所带电荷, ϵ_0 是介电常数. 为了去除边界效应, 在MD模拟中经常使用周期边界条件, 而且采用周期边界条件还会显著提高计算效率(特别是对于静电相互作用), 极性液体分子(比如水)之间的长程Coulombic作用一般采用particle-particle particle-mesh (pppm)算法^[54].

由于纳米碳管(CNT)具有光滑的表面, 电中性(每个碳原子所带电荷为零)以及简单的结构(由碳原子以正六边形结构均匀地分布在圆柱面上), 在改变直径的

时候还可以保持碳原子的几何分布模式不变,这就使得CNT成为最简单有效的纳米尺度通道模型,通过不同半径的CNT可以非常方便地研究纳米通道尺度对纳米流控行为的影响,又由于在实验中采用的纳米通道的壁厚度要远大于单壁纳米管,所以通常在MD模拟中采用刚性的CNT作为纳米通道的模型.另外,水是目前研究最为广泛的液体,由于分子尺寸较小(只包含两个H原子和一个O原子)、结构简单(只包含一个键长和一个键角)、化学性质稳定,并且水的经验势函数模型也已经非常成熟(例如:常用的有SPC, SPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP5P以及TIP6P等^[55-62]),因此研究水在刚性CNT的流控行为已经成为当前纳米流控行为研究中采用的最基本模型^[2,21,39,55,58,63-72].

2.1 纳米尺度下的浸润行为

液体对固体表面的润湿行为是由固-液-汽三相接触的平衡状态所决定的,可以由Young's方程($\gamma_{\text{SG}} - \gamma_{\text{SL}} = \gamma \cos \theta_c$,其中 γ_{SG} 和 γ_{SL} 分别为固汽和固液表面张力),当 $\theta_c < 90^\circ$ 时,固体表面被认为是可以被液体浸润,Yuan和Zhao研究组^[38,46,73-75]对纳米尺度下液体与可浸润固体表面之间的相互作用进行了详细的研究,指出液体浸润固体表面时首先形成一个前驱膜,然后液体主体在前驱膜的基础上进一步完成对固体表面的浸润过程;如果 $\theta_c > 90^\circ$ 时,就认为固体表面不能被液体浸润表面,而且液体也不能进入由非浸润表面构成的微孔道.液体对固体表面的浸润行为(包括宏观微通道的浸润条件)目前都是通过液体的表面张力 γ 和液固接触角 θ_c 来估算的(例如:Young's方程和式(1)),但是在纳米尺度下, γ 和 θ_c 是否等于其宏观值以及式(1)是否仍然有效还存在很多争论^[76-83].Tolman长度(δ)^[84]通常被用来描述液滴表面张力(γ_R ,具有有限曲率半径 R)与液体平面表面张力(γ_∞ ,曲率半径 R 为无穷大)^[83,85-87]之间的差别:

$$\gamma_R = \gamma_\infty (1 + 2\delta/R). \quad (5)$$

但是文献中报道的 δ 值还存在很多矛盾,例如:van Giessen等人^[87]通过DFT计算得到 $\delta = -0.1$,这说明液滴表面张力随着 R 的减小而下降;但是也有报道 δ 为正值,说明液滴的表面张力随着 R 的减小而增加^[80,88,89];Moody等人^[90]甚至还发现在低温时 δ 是正值,然后随着温度的升高又会变为负值.

在MD模拟中,纳米气泡法^[76-78]和纳米液滴法^[52,79,80]是目前直接计算液体 γ 和 θ_c 值尺度效应的主要方法:纳米气泡法是通过在充满液体分子计算区(具有宏观液体密度 ρ_0)内的一些液体分子上直接施加一个径向力作用(虚拟内压强),使它们向外移动产生一个空穴(即气泡),也可以通过增大计算区的尺寸(但保持分子数不变),这样由于计算区中液体的平均密度降低,空穴就可以通过系统热力学平衡自然产生(NVT系综);而纳米液滴法可以在计算区中直接放入给定数目的液体分子(或在一个平板基底上放给定数目的液体分子),通过系统热力学平衡(NVT系综),液体分子自然形成一个近似球形纳米液滴(或在平板上形成一个近似半球状液滴,如图1(a),(b)所示^[91]).通过计算纳米液滴(气泡)的半径 R 和通过液体表面的压强差(ΔP)就可以通过Y-L方程的另一种形式获得液体的表面张力 γ :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (6)$$

其中 R_1 和 R_2 为液面的两个主曲率半径,如果假设为球形 $R_1=R_2=R$.液面内外的压强差 ΔP 可以通过MD计算液滴局部压强张量来获得.在宏观条件下,液固接触角 θ_c 通常通过测量滴在平板上的液滴的二维投影和平板接触点的切线方向与平面之间的夹角确定,但是当液滴的尺度非常小时(例如纳米尺度),由于VDW排斥作用下,液滴并不直接接触平面,而是存在一个空隙区(~ 0.3 nm),通常要通过人为地外延液面轮廓线(假设为光滑回转曲线)去获得和平面的接触点,然后计算外延轮廓线在接触点处的切线与平面的夹角,如图1(c)所示^[91],图1(d)和(e)分别显示纳米液滴液面的密度和压强分布^[79].可以通过改变构成液滴的水分子数改变液体的尺度 R (对于气泡,可以通过进一步增大计算区的体积来增加气泡的半径 R),这样就可以通过不同尺度下的纳米液滴(气泡)计算获得的 γ 和 θ 值检验它们是否随 R 变化(即尺度效应).

Liu等人^[92]最近提出了一种新的MD模型可以计算纳米尺度下液体的表面张力 γ 和液固接触角 θ_c ,计算模型包括一个液池(密度为宏观密度),液池由上下两个挡板隔成(液体在隔板之间,侧向采用周期边界条件),上挡板固定,中心有一个圆孔,下挡板可以移动(用来模拟活塞).通过活塞向上移动可以增加液池密度(ρ)而升高液池内的压强(P),在压强作用下液体会从中心

图 1 (网络版彩图)通过液滴法研究水的表面张力和液固接触角的尺度效应。(a) 平板上纳米液滴的侧视图;(b) 俯视图;(c) 纳米液体与固体平板接触角的计算示意图;(d) 平板上纳米液滴液面的密度分布^[79];(e) 平板上纳米液滴液面的压强分布^[79]

Figure 1 (Color online) Nanodroplet method for calculating the size effects of surface tension and contact angle. (a), (b) The top view and the side view of nanodroplet on the carbon plate; (c) schematic for calculating the contact angle between nanodroplet and carbon plate; (d) density profile of the nanodroplet ^[79]; (e) pressure distribution of the nanodroplet ^[79].

圆孔(上挡板)向上凸出, 所对应的液体表面的曲率半径(R)将随着 P 的升高而减小, 分别测量水池的压强和孔上液面的曲率半径就可以获得 P - R 之间相互关系, R 不仅可以通过 P 改变, 还可以通过孔板上孔径 a 改变, 如图2所示^[92]. 这种方法的优点在于计算获得的 P 和 R 值的波动(或误差)非常小: 由于液体曲面在微孔上部形成, 所以很容易确定液面所在球面的球心和半径(R)的波动范围 $<2\%$ ^[92]; 而 P 值来自于水池压强, 可以很容易地根据活塞压强或者液体状态方程获得, 因而计算出的液体表面张力值的波动也非常小. 如果在上述模型中继续提高水池压强 P , 当 P 大于某个临界值(P_{cr})时, 液体曲面会失稳, 导致液体从液池中喷出. 根据Young's 方程可以确定液面的失稳条件, 当 $\gamma_{sg} - \gamma_{sl} > \gamma \cos \theta_c$ 时液面破裂, 即 $\theta > \theta_c$, 而根据临界失稳转态时的液面平衡方程(沿液面法向 z), 可以获得类似于式(1)的方程:

图 2 (网络版彩图)通过测量液池压强计算纳米尺度下液体的表面张力 γ 和液固接触角 θ_c 的新模型^[92]. (a) 计算液体表面张力和与亲液性固体之间 θ_c 的模型示意图;(b), (c) 计算液体表面张力和与亲液性固体之间 θ_c 的MD模型中包括的液池和中心微孔;(d), (e) MD模型中液池内压强升高后中心微孔上拱起液面的侧视图和俯视图;(f) 计算液体与疏液性固体之间 θ_c 的液池压强与活塞位移关系(插图为MD计算模型)

Figure 2 (Color online) Computational model for calculating the liquid surface tension (γ) and solid-liquid contact angle (θ_c) based on measuring the pressure of liquid reservoir ^[92]. (a) Schematic of the model used to calculate the size effect of γ and θ_c (between water and hydrophilic surface); (b), (c) water reservoir and the top plate with a nanopore of water reservoir at $P=0$; (d), (e) the side and top views of water surface over nanopore with $P>0$; (f) the relationship between the reservoir pressure and the displacement of piston for determining the value of θ_c between water and hydrophobic surface (the inset figure is MD simulation model).

$$P_{cr} = \frac{2\gamma \sin \theta_c}{a} \quad (7)$$

由液面失稳压强和已经计算获得的 γ 值就可以估算液固接触角 θ_c . 由于确定液池压强的精度要远高于确定液滴表面轮廓线的切线, 所以这样获得的 θ_c 值精度更高. 但是, 值得注意的是, 上述方法只能用于计算液体和亲液性固体表面的接触角, 而式(7)对于疏液表面($\theta_c > 90^\circ$)失效, 因为根据式(7)应用的最大范围是 $\theta_c = 90^\circ$ (P_c 取最大值); 而对于疏液性表面, 可以直接由MD计算液体进入疏液性纳米通道的临界浸润压强(P_{cr} , 即在液池的压强不变时, 活塞位移显著增加时对应的压强值, 如图2(f)所示), 然后通过式(1)估算其液固接触角.

这里还需要注意的是, 在上述研究中并没有考虑固体表面与液体之间的静电相互作用, 而研究电解质流体和一些具有电负性固体表面之间相互作用时, 还需要考虑液固之间的静电相互作用, 这样就会使得固液之间浸润条件更加复杂^[93].

2.2 恒压强梯度下纳米流动

在不施加外力场的作用, 液体也可以由扩散作用(例如: 浓度梯度或液体分子之间及与固壁之间的极化作用)驱动在纳米通道中传输^[22,40,94], 但是一般通道的尺度和流体在通道中的传输速度都较小, 即研究一种类似液体单分子链的动力学行为, Yuan等人^[22,94]提出的分子运动理论(Molecular Kinetic Theory, MKT)可以有效解释上述行为, 液体流动可以看作是在外场作用下液体分子在固体表面吸附和解吸附的过程.

恒压强梯度下纳米流动行为是最简单的载荷驱动纳米流控行为, 一般指在恒定外载荷(压强梯度)作用下产生的稳定的纳米流动行为——液体的流动速度、密度以及结构都不随时间发生变化(也称为稳态流动). 在宏观尺度下, 要使流体在纳米通道中形成稳态的流动, 根据经典流体力学要在通道两端施加一个稳定的压强差(式(2)), 在MD模拟中最直接的实现方法就是在纳米通道两端各连接一个水池, 水池之间保持一个压强差(ΔP), 通过长时间系统平衡后就能够形成流体在纳米通道内的稳定流动^[58,65,71,72], 如图3(a)所示. 这种加载方式从理论上最符合经典流体力学的要求, 但是由于水分子要不断地从处于高压的水池中流出, 为了维持长时间的稳态流动就要求水池的尺寸要非常大(包含足够多的水分子), 而且也限制了纳米通道的管径不能太大, 使得整体系统的计算代价非常大.

图3 (网络版彩图)恒压强梯度下稳态纳米流动MD研究模型. (a) 通过连接两个不同压强水池在纳米通道两端施加压强差; (b) 通过液体活塞法(FPM)对纳米通道内液体施加压强梯度

Figure 3 (Color online) MD simulation model for the equilibrated nanoflow driven by a constant pressure gradient. (a) The pressure gradient of liquid inside nanochannel is created by two reservoirs with the different pressure (the left one with a higher pressure and the right one with a lower pressure); (b) the pressure gradient of liquid inside nanochannel is created by the fluid piston method (FPM).

为了解决上述问题, 一种更加简单的产生纳米流动的方法“类重力场法”被提出^[95], 对纳米通道内的所有粒子沿流动方向施加一个均匀的类似于重力的力场, 粒子在力场的作用下产生流动, 但是这种方法的主要问题是产生的流动不稳定, 特别是对含有不同分子(离子)的混合流体. Hanasaki等人^[96]对上述方法进行了改进后提出了一种“液体活塞法(FPM)”, 在这种方法中将原有方法中施加的重力场减小到纳米通道端部的一个非常小的区域(区域长度要远小于通道长度), 对所有这个小区的液体原子施加一个固定轴向加速度 a_0 , 然后由这个小区内的粒子(类似于液体活塞)去推动通道内其他的粒子产生流动, 然后对远离活塞的纳米流体部分(中心部分)进行分析. 在沿纳米通道轴向引入周期边界之后, 目前这种加载方式已经成为研究压力驱动稳态纳米流动的一种主要方法^[60,63,64,97,98], 如图3(b)所示, 上述加载模型相当于对纳米通道内的液体施加了一个稳定压强梯度:

$$\frac{dP}{dL} \approx \frac{\Delta P}{L} = \frac{1}{\pi R^2 L} \sum_{i=1}^n m_i a_0, \quad (8)$$

其中 n 为液体活塞内的原子数, m 是原子质量. 另外, 稳态纳米流动还可以通过“反射粒子膜(RPM)”的方法产生^[69,99], 在纳米通道入口处设立RPM(沿轴向一个非常小的区域), 其中具有正流动速度(沿流动方向为正)的流体分子可以自由通过(RPM不发生任何作用), 但是

具有负流动速度的部分流体分子被改变为正(相当于粒子被弹性反射), 这样就相当于在通道口施加了一个压强(ΔP), 从而可以产生沿通道轴向的定向流动, ΔP 的大小可以通过控制粒子产生弹性反射的概率实现. 在RPM方法中, 一般也都在通道轴向采用周期边界条件.

2.3 载荷驱动下液体对纳米通道的充满过程

载荷作用下液体对纳米通道的充满过程是一种非稳态纳米流控行为, 进入纳米通道液体的密度、结构、速度和能量可能都会发生变化. 外加载荷在MD模拟中可以通过具有一定推速的活塞对液池施加, 在载荷驱动下液体渗透入纳米通道, 然后在通道内传输并最终充满纳米通道. 图4显示了研究载荷驱动下纳米通道充满过程的基本模型^[100–102], 该模型主要包括单纳米通道(由刚性CNT模拟)和与纳米通道相连的水池, 水池由两块相互平行的刚性挡板(由碳原子板模拟)围成, 其法线方向平行于CNT的轴线, 左边挡板在模拟中被完全固定, 右边挡板可以沿法线方向移动(类似活塞, 在外载荷作用下运动来改变水池中的压强), 为了消除水池边界效应, 在水池的侧向施加周期边界条件, 初始时水池的密度设为 0.997 g/cm^3 (如图4(a)所示). 水池的尺度(或水池中水分子的数目)要足够大, 使得最终的模拟结果和水池的大小无关. 水池中的水只能通过左边挡板中心孔进入纳米通道, 但是和CNT外部不能接触, 这样一方面可以显著降低系统中水分子的数目(降低计算代价), 另一方面可以消除由纳米通道外面水分子和通道内水分子的相互作用产生的对水-纳米通道之间浸润行为以及水在通道中传输行为的影响^[28,40]. 随后, 为了进一步研究流体充满纳米通道的行为, Liu等人^[103–106]在纳米通道的底部加入一个刚性挡板可以模拟通道底部(如图4(b)所示). 目前, 很多基于液体对纳米通道的充满过程的计算模拟研究都是基于上述模型(例如: 关于NEAS的吸能行为研究^[98,107–109]).

对液池施加的外部载荷可以通过由位移控制的活塞(模型中右边的挡板, 见图4)对水池施加, 准静态载荷可以通过NVT系综实现(利用Nose-Hoover热浴^[110]将水池温度控制在298 K), 左移活塞通过逐渐减小水池容积来增加水池密度, 从而增加水池内压强直到 P_c 值, 然后水池内水大量进入纳米通道^[28,101,108,111]. 水池内的

图4 (网络版彩图) 载荷驱动纳米通道充满过程的MD研究模型. (a) 无底部通道模型; (b) 有底部通道模型

Figure 4 (Color online) MD simulation model for the filling process of nanochannel by pressure-driven flow. (a) The model of the nanochannel without end; (b) the model of the nanochannel with end.

压强近似等于活塞上的压强, 可以由下式计算^[92,102]:

$$P = \frac{F}{ab} = \frac{1}{ab} \sum_{i=1}^{n_p} \sum_{j=1}^{n_w} f_{ij} \cdot f_{ij} = -\frac{du_{ij}}{dr_{ij}}, \quad (9)$$

其中 F 为水分子作用在活塞上的合力, n_p 和 n_w 分别为活塞上的原子数以及和活塞原子距离在截断半径内的水分子数, f_{ij} 和 u_{ij} 分别为活塞原子 i 与水分子 j 之间的非键结作用力以及L-J势能(由式(3)计算). 另外, 水池中液体的压强也可以由液体的状态方程(EOS)求得, EOS一般通过MD模拟宏观液体的压强-密度之间的关系获得, 下式是由MD获得的液体水的状态方程^[102]:

$$P = P_0 + 513 \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{4.8} - 1 \right], \quad (10)$$

式中 P_0 为常压(一个大气压), ρ_0 为常温常压下水的密度, 由式(9)和(10)获得的压强基本完全一致^[92].

具有一定加载速率的载荷在MD模拟中可以通过NVE系综实现, 用不同的活塞推速(v_p)给水池施加不同的加载速率: 通过位移控制活塞在每一个小固定时间段内向前移动一小段位移, 在总的活塞位移预先给定时, 通过位移步长控制加载速率(例如: 模拟 $v_p=100 \text{ m/s}$ 的加载速率, 活塞每10 fs移动0.001 nm)^[100,102–105]. 在这种位移加载模式下, 虽然可以准确控制载荷的应变率, 但是无法有效控制水池内的压强, 在高的加载速率下可能会产生比实验值高得多的压强值, 活塞对水池做的功可以表示为^[102]

$$W = \int_0^l P(x) dV = ab \int_0^l P(x) dx, \quad (11)$$

其中 a 和 b 是活塞的长和宽, x 表示活塞的位移, l 是活塞的最终位移. 在Liu等人^[103,104]的研究中, 活塞以恒定速度 $v_p=100\text{--}1000\text{ m/s}$ 对液体池进行动态压缩(活塞的总位移 $l=2\text{ nm}$), 活塞上的压强(或水池压强)随着 v_p 的增加迅速上升, 例如: 对于 $R=0.671\text{ nm}$ 的CNT, 当冲击速度从 100 m/s 升高至 1000 m/s 时, P 从 1820 MPa 升高至 3260 MPa ; 对于 $R=1.337\text{ nm}$ 的CNT, 当冲击速度从 100 m/s 升高至 1000 m/s 时, P 从 1010 MPa 升高至 3160 MPa . 图5显示了活塞在驱动不同浓度的甘油溶液充满CNT过程中所做的功(其中 $v_p=100\text{--}1000\text{ m/s}$), 由于甘油溶液具有比纯水更高的体积模量, 所以压强还随着甘油溶液体积分数的增加而进一步增加^[105]. 在MD模拟中, 虽然位移控制的动态加载模式会产生非常高的活塞压强(或水池压强), 但是由于CNT管壁的限制, CNT内渗透水的结构和密度均不同于宏观水, 它们并不取决于水池压强而是主要取决于CNT的管径, 所以模拟中较高的压强并不会影响渗透水在CNT中的传输行为^[103–105]. 另外, Abascal等人^[112]的研究也指出在较高压强下(低于GPa范围)水的分子动力学结果仍然是有效的.

真实的高应变率载荷(例如: 冲击载荷)通常表现为一个脉冲压强载荷, 可以由一个初始冲击动量(冲击初始速度和冲击质量的乘积 mv_p)产生, 所谓脉冲载荷就是一个压力波, 产生的压强 P 随时间迅速增加, 达到最大值之后又迅速减小直到零, 压强波形的加载段和卸载段近似对称, 在MD中也可以模拟这种脉冲载荷^[29,106,113]. 可以通过直接赋予水池右边的挡板(活塞)质量和初速度, 或者引入一个带有初速度的冲击质量块来实现. Liu等人^[106]通过改变初始冲击质量和冲击速度可以产生具有不同脉冲幅值的冲击载荷波(如图6所示), 脉冲宽度(载荷作用的时间长度)大约 80 ps , 随着质量块冲击速度的增加($v_m=50\text{--}90\text{ m/s}$), 脉冲载荷的压强幅值增加, 而脉冲宽度基本不变.

3 压力驱动下液体对疏液性纳米通道的浸润条件

目前Y-L方程已经被用于解释纳米流控研究中的一些结果^[114–119], 例如: 升高系统温度、加入乙醇溶液

图5 (网络版彩图)在位移控制活塞加载驱动下, 甘油溶液充满CNT过程中活塞做功与甘油溶液浓度的关系, 其中甘油溶液浓度由溶液中水的体积分数表示($c=1$ 表示纯水, $c=0$ 表示纯甘油)^[105]. (a) $R=0.671\text{ nm}$; (b) $R=1.33\text{ nm}$

Figure 5 (Color online) The relationship between the concentration of glycerol solution and the piston work required to fill the nanochannel with the different sizes (the piston is controlled by the displacement). In the figure, the concentration of glycerol solution is displayed by the volume fraction of water ($c=1$, $c=0$ represent pure water and pure glycerol, respectively) ^[105]. (a) $R=0.671\text{ nm}$; (b) $R=1.33\text{ nm}$.

可以降低 P_{cr} 值, 加入甘油溶液、氯化钠溶液可以提高 P_{cr} 值, 但是Y-L方程在纳米尺度下是否有效仍然存在疑问. Matsumoto等人^[76]通过研究L-J液体(分子间只存在VDW相互作用)内的纳米气泡发现液体的表面张力与纳米气泡的曲率无关; 然而Nejad等人^[77]以及Park等人^[78]的研究结果发现液体的表面张力随纳米气泡曲率的增大而增大(如图7(a)所示). 但是, 基于L-J液体构成的纳米液滴的研究结果又发现, 液体的表面张力随

图6 (网络版彩图)通过MD模拟具有一定 mv 的落锤产生的具有不同脉冲幅值的冲击载荷波^[106]. (a) MD模型; (b) 落锤产生的压强波形

Figure 6 (Color online) MD simulation of the infiltration behavior of water into nanochannel caused by a drop hammer impact^[106]. (a) MD simulation model; (b) the pressure profiles created by a drop hammer.

界面曲率的增大而减小^[79] (如图7(b)所示); 最近Homman等人^[80]发现水的表面张力与界面曲率之间并非单调变化关系, Sodt等人^[81]通过对具有一定曲率的辛烷-水界面的研究却又报道水的表面张力不存在尺寸效应. 另外, 基于压力驱动下水对CNT浸润行为的研究报道又发现, CNT的临界渗入压强 P_{cr} 随管径 R 的减小而升高, 但是 P_{cr} 并非如式(1)所述随 $1/R$ 线性升高^[60,100,108]; Walther等人^[120]的研究却发现 P_{cr} 与Y-L方程的预测结果相一致; 但是最近Mo等人^[82]又指出Y-L方程不再适用于纳米尺寸通道. 上述研究结果具有很大分散性的根本原因可能是由于目前无论是液滴法还是气泡法都无法准确地计算液滴(或气泡)液面内外压强差 ΔP 以及液滴(或气泡)的半径 R , 而 ΔP 和 R 的计算误差已经完全可以改变表面张力随 R 的变化趋势, 例如: 由于纳米液体(或气泡)的液面具有一定的厚度(根据密度分布确定), 而且形状与理想球形存在一定的差距, 所以准确确定液滴(气泡)的球心就比较困难, 而基于球心估算出的 R 值的误差就会更大(如图1所示). 由MD计算获得的液体应力张量沿液面法向分量值在液面附近的波动非常大(具有较大的梯度), 通常 ΔP 是通过对其积分获得, 一方面本身误差就比较大(如图1(e)所示), 另一方面由于液滴(或气泡)尺度非常小, 通过

图7 (网络版彩图)根据传统纳米气泡法和纳米液滴法由MD模拟获得的纳米尺度液体的表面张力和液固接触角 θ_c 随液面曲率的变化结果. (a) 表面张力随纳米气泡曲率的增大而增大^[77]; (b) 液体的表面张力随界面曲率的增大而减小^[79]; (c) 液固接触角 θ_c 随液滴尺度的变化, 在图中接触角由 $\cos\theta_c$ 表示, 液滴尺度由半径倒数($1/R$)表示^[91]

Figure 7 (Color online) The size effect of surface tension and contact angle of liquid at nanoscale determined from the conventional nanodroplet and nanobubble methods. (a) Surface tension increases with the curvature of nanobubble^[77]; (b) surface tension decreases with the increase of the curvature of nanobubble^[79]; (c) contact angle (θ_c) varies with the droplet radius, displayed as the relationship between $\cos\theta_c$ and $1/R$ ^[91].

上述积分来估算 ΔP 是否有效也受到质疑^[121]. Werder等人^[91]根据MD模拟发现水和石墨烯的接触角 θ_c 并不是一个常量, 随着 R 发生变化(如图7(c)所示). 但是对半径 R 非常小的液滴, 通过液滴外延轮廓线与平板交

点处切线获得 θ_c 的方法会产生较大的误差(如图1(c)所示,事实上这种外延处理造成的误差是不可避免的),而且误差随着 R 的减小会迅速增加,这很可能会造成纳米尺度下 θ_c 测量值(或计算值)的巨大波动^[91].

Liu等人^[92]通过液池-中心孔板模型却给出了完全不同的结果,通过测量在不同半径纳米孔($a=1.3\text{--}2.7\text{ nm}$)上液面的曲率半径(R)和液池中压强(P)的关系发现:水的表面张力是个常数并不随 R 的变化而改变,而且等于它的宏观值($\gamma=62.6\text{ mN/m}$),如图8(a)所示,虽然MD计算值略低于其实验测量值($\gamma=72\text{ mN/m}$),但是由于MD模拟中所采用水的经验势函数模型的精度造成的,而并不影响 γ 值不受液面尺度影响结论的准确性(目前已报道的根据MD模拟获得的宏观水的表面张力值基本均低于实验值^[114,122–124]).而且,在上述模型的MD模拟中,液面曲率半径和液池压强都可以非常准确的求得,图9(a), (b)分别显示了在压力作用下亲液性($\epsilon_{oc}=0.114333\text{ kcal/mol}$, $\sigma_{oc}=0.32751\text{ nm}$)和疏液性($\epsilon_{oc}=0.07493\text{ kcal/mol}$, $\sigma_{oc}=0.319\text{ nm}$)中心孔板上液面的形貌,可以看出实际液面和理想球面的差别非常小,所以可以比较准确地求出液面的 R 值;图9(c)给出了计算获得的液池压强 P 与密度 ρ 之间的关系,其中, P 既可以通过活塞压强求得(在图中显示为圆形图标),也可以由MD模拟获得的水的状态方程估算(在图中显示为实线),可以看出压强值的波动也是非常小的;图9(d)给出了由不同孔径、压强求得水的 γ 的计算方差分布,可见计算获得的 γ 的波动非常小(仅有 $\sim 1\%$),计算结果的可靠性远高于传统的纳米液滴(或气泡)模型.为了验证液体表面张力对其尺度不敏感的结论,Liu等人^[92]改变了一系列系统参数进一步计算 γ - R 关系,例如:采用了不同材质的中心孔板(采用不同 ϵ_{oc} 和 σ_{oc} 值, Ganjani等人^[109]通过研究指出随着 ϵ_{oc} 的增加固体表面可以从疏水性完全转变为亲水性),改变了孔的形状(从圆形变为椭圆形),采用不同的液体温度,并在水池中加入KCl电解质,所有的计算结果都再次验证了液体表面张力对液面尺度不敏感,另外,所得温度或电解质对表面张力的影响趋势也完全和宏观水相同(例如:水的表面张力会随着温度的升高而下降,而加入电解质会提高水的表面张力^[114–116]),如图8(b)所示.

Liu等人^[92]又通过MD模拟计算中心孔板上液面的失稳压强(P_c)与微孔半径 a 的关系,发现 P_c 和 a 呈现完美的反比例关系($P_c=k/a$),如图10(a)所示,甚至对于

图8 (网络版彩图)根据图2显示的液池-中心孔板模型通过MD模拟获得的不同微孔尺度和液池压强下的纳米尺度液体的表面张力^[92]. (a) 常温下液体水; (b) 不同温度下液体水和KCl溶液

Figure 8 (Color online) Based on the model shown in Figure 2, the surface tension determined from different pore sizes and reservoir pressures (corresponding to the different water surface curvatures) by MD simulations ^[92]. (a) Water under the room temperature; (b) water under the different temperatures and KCl solutions.

椭圆孔都是成立的(采用椭圆的等效圆面积对应的半径作为 a 值),然后就可以通过液体表面张力和式(7)估算液固接触角 θ_c ,例如:计算获得的水对于碳平板材料($\epsilon_{oc}=0.114333\text{ kcal/mol}$, $\sigma_{oc}=0.32751\text{ nm}$)的接触角为 $\theta_c=56.5^\circ$,比传统方法(见图1(c))测定的结果略低($R=3.94\text{ nm}$ 液滴, $\theta_c=65.4^\circ$ ^[91]),但是纳米液滴法给出的 θ_c 并不是一个定值,而随 R 的增大而减小(见图7(c)),如果考虑到传统方法中通过轮廓线外延引入的误差会随着 R

图9 (网络版彩图)根据液池-中心孔板模型(图2)通过MD模拟获得的不同孔板材料中心微孔上液面形状和液池内压强与液体密度关系^[92]. (a) 亲液性孔板($\epsilon_{\text{oc}} = 0.114333 \text{ kcal/mol}$, $\sigma_{\text{oc}} = 0.32751 \text{ nm}$); (b) 疏液性孔板($\epsilon_{\text{oc}} = 0.07493 \text{ kcal/mol}$, $\sigma_{\text{oc}} = 0.319 \text{ nm}$); (c) 液池内压强与液体密度关系; (d) 不同孔径、压强求得的水的 γ 的计算方差分布

Figure 9 (Color online) Based on the model shown in Figure 2, the determined liquid surface geometry over nanopore as well as the relationship between reservoir pressure and liquid density by MD simulations^[92]. (a) Hydrophilic surface ($\epsilon_{\text{oc}} = 0.114333 \text{ kcal/mol}$, $\sigma_{\text{oc}} = 0.32751 \text{ nm}$); (b) hydrophobic surface ($\epsilon_{\text{oc}} = 0.07493 \text{ kcal/mol}$, $\sigma_{\text{oc}} = 0.319 \text{ nm}$); (c) the relationship between reservoir pressure and liquid density; (d) the distribution of γ calculated from the applied pressure and the measured R_1 and R_2 .

的减小而增大,可能中心孔板给出的纳米尺度下的接触角更为可靠.为了进一步验证式(7)的有效性, Liu等人^[92]还分别计算了在不同温度下的液面失稳压强和NaCl溶液的失稳压强,并求得相应的接触角(如图10(b)所示),发现NaCl溶液在上述碳平板上的接触角约为 70.9° ;温度处于 $283\text{--}353 \text{ K}$ 时,水在上述碳平板上的接触角介于 $56^\circ\text{--}57.5^\circ$ 之间,这和宏观水的实验结果完全相符(Friedman等人^[125]报道当温度 $T < 80^\circ\text{C}$ 时,水在石墨或石英上的接触角对温度并不敏感, Zhang等人^[126]的研究指出NaCl溶液在玻璃表面上的接触角随着溶液浓度的升高而增加).液体对疏水材料的接触角可以通过MD模拟计算由这种材料制成的纳米孔的临界浸润压强求得^[92,120],例如:水进入CNT($R = 1 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{oc}} = 0.07493 \text{ kcal/mol}$, $\sigma_{\text{oc}} = 0.319 \text{ nm}$)的临界渗透压强为 47.5 MPa ,代入式(7)可以获得水和CNT的接触角为 110° (非常接近其文献报道值 112° ^[91]).

综上所述,虽然传统纳米液滴法(气泡法)无法给出确定的结论,但通过液池-中心孔板法的计算结果可以清楚看出:在纳米尺度下,液体表面张力以及液固接触角不随着液面的几何尺度变化,仍然是一个常数(等于其宏观值),所以,基于经典力学得出的Y-L方程在纳米尺度下仍然有效,可以继续用来估算压力作用下液体对纳米通道的浸润条件.

4 压力驱动下渗透入纳米通道液体的密度和微观结构

4.1 纳米通道中稳态流动的液体

为了提高计算效率、降低计算代价,目前关于恒压强梯度下纳米流动的大部分研究都是在沿纳米通道轴向采用周期边界条件(图3(b)),这样可以显著降低所研究系统内的流体分子数,因而,纳米通道中的液体

图10 (网络版彩图)根据液池-中心孔板模型通过MD模拟获得的微孔上液面的失稳压强(P_c)与微孔半径 a 的关系^[92]. (a) 常温下液体水; (b) 不同温度下液体水和KCl溶液

Figure 10 (Color online) Based on the model shown in Figure 2, the relationship between the burst pressure (P_c) and the pore radius (a) ^[92]. (a) Water under the room temperature; (b) water under the different temperatures and KCl solutions.

处于一个封闭环境, 其密度只取决于纳米流体的初始设定密度, 在整个流动过程中不再发生变化. 由于目前关于纳米流体的密度是否会影响其流动行为还没有明确的结论, 所以在很多关于上述稳态纳米流动的研究中直接假设纳米流体的密度($\rho = N_m M / R^2 \pi L A$, 其中 N_m 是通道内流体分子数, M 是流体摩尔质量, A 是阿伏伽德罗常数)等于其宏观流体密度(ρ_0 , 例如: 水的宏观密度为 $\rho_0 = 0.997 \text{ g/cm}^3$)^[51,60,63,98,107]; 另外一种确定纳米流体密度的方法是把空的CNT整体放入液体池中(液池密度 ρ_0), 液体可以自由地进入和流出CNT, 直到整个系统达到平衡后CNT内的流体密度即为其真实密度^[40,65,127,128], 这种方法对于管径或长度较大的纳米通道来说计算代价比较昂贵, 而且CNT内外的液体分子之间的相互作用可能会影响CNT内液体分子的结构(对小尺度CNT来说可能影响较大), 这种影响是否会影响其密度还不清楚. Thomas等人^[69]又做了进一步的改进: 直接把CNT联接到一个液体池(见图4(a)), 液体只能通过管口进入CNT, 不能和CNT外部接触, 液体缓慢的流过CNT, 当CNT内的流体密度稳定后就认为是其纳米流体的真实密度. 上述确定纳米流体密度的方式基本上是基于对CNT的准静态填充, 而更合理的方式应该是在稳态流动转态下填充CNT: 通过在CNT两端连接两个水池(见图3(a)), 水池之间维持稳定的压强差, 压强差导致水分子从高压强水池进入CNT, 然后在CNT内流动直到最后流入低压强水池, 需要弛豫足够长的时间直到整个系统达到完全平衡(管内的密度不再发生变化), 以保证渗透水分子有足够的时间调

整自身结构在CNT内形成一种稳态结构(能量最低构型), 这样获得的CNT中流体的密度(ρ)最为真实^[64,72]. Thomas等人^[69]还指出对于CNT从管径1.66 nm(长度80 nm)到管径4.99 nm(长度12 nm), 上述的3种方法得出的纳米流体密度非常相近.

根据上述研究发现CNT中流体的密度(ρ)并不等于流体宏观密度 ρ_0 , 而是CNT管径(R)的函数(随着 R 的增大而升高并最终趋向于 ρ_0). 根据直接把CNT放入水池(密度 ρ_0)中的方法, Alexiadis等人^[65]由不同水模型计算出的CNT中水的密度, 发现 ρ 只和 R 相关而和水模型无关, 他们根据 R 的不同把CNT的填充方式分为3类: (1) 对于 R 非常小的CNT($R < 0.415 \text{ nm}$), CNT中的水分子呈现单分子链形式; (2) 对于中等 R 值的CNT($0.415 < R < 1.24 \text{ nm}$), CNT中的水分子呈现壳层状排列; (3) 对于较大 R 值的CNT($R > 1.24 \text{ nm}$), CNT中的水分子的结构和宏观水分子类似. 对于后两类结构(2)和(3), 纳米流体的 ρ - R 关系可以分别拟合为下式:

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{\rho_0} &= 1 - \frac{\rho_1^*}{(2R/d_1^* + 1)^2}, \quad d_1^* = 2.06 \text{ nm}, \\ \rho_1^* &= 1.4 \text{ g/cm}^3, \quad R < 1.24 \text{ nm}, \\ \frac{\rho}{\rho_0} &= 1 - \frac{\rho_1^*}{(2R/d_1^* + 1)^2}, \quad d_2^* = 5.50 \text{ nm}, \\ \rho_1^* &= 0.6 \text{ g/cm}^3, \quad R \geq 1.24 \text{ nm}. \end{aligned} \quad (12)$$

液体在CNT内的结构可以通过液体分子的径向分布函数(RDF)来定量表征. RDF可以通过下面的公式计算得出^[103,104]:

$$\lambda(r) = n_r(r) / (\rho_0 2\pi r \Delta r L), \quad (13)$$

其中 n_r 为CNT内圆筒形区域(圆筒的内径 r , 外径 $\Delta r+r$)内所包含的水分子数. 图11显示了不同半径CNT内水分子分布的RDF^[65], 当 R 非常小时, 水分子在CNT内呈现为一位于管中央的分子链(图11(a)); 随着 R 的增大, 管中水分子的形貌变为一个半径大约0.2 nm的环形(图11(b)); 再进一步增大 R , 管中水分子的形貌从环形变为有心环形(图11(c)); 当 R 很大时, 靠近管壁的水分子呈现为一种壳层结构, 而远离管壁的水分子的结构和宏观水结构非常类似(图11(d)). 通过不同管径内水分子RDF可以看出CNT管壁的出现会显著改变水分子的结构, 这种影响随着管径的增加逐渐减弱, 对较大管径内的水分子而言, 只有靠近管壁的水分子才会受到影响, 远离管壁的水分子已经恢复到宏观水结构, 而且当管径再进一步增加时, CNT内水分子结构的变化开始减弱(主要体现在距离管壁最近的溶解壳层(第一个RDF峰)的高度上, 如图12所示^[63]). 另外,

还发现由于CNT和水分子之间的VDW排斥作用, 在CNT内距离管壁大约~0.26 nm区域内存在一个空隙区(随着 R 的减小这个区域的宽度略有上升), 水分子无法占据. Cao等人^[100]和Liu等人^[104]指出采用纳米流体在CNT内实际占据的体积计算其密度可能更为准确, 即 $\rho = N_m M / (R_c^2 \pi L A)$, 其中 R_c 为水分子实际占据的半径. 如果假设 $R - R_c = 0.26$ nm对不同管径均为一常数, 就可以计算出不同CNT中水分子的 R_c , 随着 R 增大, $(R - R_c)/R$ 不断减小; 如果 R 足够大, 那么 $R_c \approx R$. 图13显示了CNT中水分子的 ρ - R 关系^[65]和根据水分子的实际占据体积转换成的 ρ - R 关系, 从原始 ρ - R 关系可以看出, CNT内水分子的密度随着 R 的减小而减小(最小值大约为宏观液体密度的20%), 也就是说水分子在小尺度CNT内更接近于气相, 这显然是不正确的; 相反, 从由 R_c 计算出的 ρ - R 关系可以看出, ρ 随着 R_c 的减小而迅速上升, 也就是说水分子在小CNT内更接近固相. 由于管壁产生的固-液相互作用, 对水分子之间的氢键产生显著的变

图11 (网络版彩图)不同半径CNT内水分子分布的RDF^[65]. (a) 中央的水分子链结构; (b) 中央水分子环形结构; (c) 有心环形水分子结构; (d) 壳层水分子结构

Figure 11 (Color online) The radial distribution density (RDF) of water molecules inside the CNTs with different radius ^[65]. (a) Water-chain structure; (b) water-ring structure; (c) water-ring with center structure; (d) water solvation-shell structure.

图 12 (网络版彩图)距离管壁最近的溶解壳层(第一个RDF峰)随管径的变化^[63]

Figure 12 (Color online) The variation of the first solvation shell with the tube radius^[63].

图 13 (网络版彩图)根据CNT中水分子的实际占据半径 R_e 计算获得的CNT中水的密度与CNT半径 R 的关系,作为参考直接由 R 计算获得的CNT中水的密度也显示在图中

Figure 13 (Color online) The densities of water inside the CNTs with the different radius based on the real occupied radius of water (R_e); for reference purposes, the corresponding values calculated based on the tube radius (R) are also shown in the figure.

形, 水分子形成了更加规则的排布(类似于固体的短程有序结构), 因而也对应着更高的密度, 所以根据其实 际占据体积计算纳米通道内液体的密度更加合理, 后面水分子的势能变化计算会进一步证实这一点。

纳米流体的流动行为除了和流体分子的位置相关, 还取决于流体分子的取向(特别是靠近管壁的流

体分子), 例如: 对于水来说, 水分子取向可以根据其偶极方向(定义为从O原子到两个H原子连线中点的矢量方向), 以及OH键的方向和管径向所成的角度来定义。研究发现^[64], 靠近纳米通道管壁水分子的偶极方向以及OH键方向的分布会显著影响纳米通道中水的流速 v , 当水在疏水纳米通道(例如CNT)中具有较高的流速流动时, 靠近管壁的水分子的偶极方向和管径向夹角 $55^\circ < \theta_d < 80^\circ$, 它的一个OH键和管壁法向夹角 $\theta_{OH} < 15^\circ$ (说明这个OH键会指向管壁); 而当水在纳米通道中以较低的流速流动时(例如亲水性纳米通道Si管、壁面粗糙纳米通道等), 靠近管壁的水分子的 θ_d 和 θ_{OH} 都接近 90° (说明OH键不再指向管壁, 而靠近壁面的水分子更呈现出一种平行于壁面的柱面分布); 而且管壁固体原子所带电荷也会影响水分子的 θ_d , 例如: 水分子在(6,6)BN管由于扩散引起的流动中, $40^\circ < \theta_d < 70^\circ$ ^[94]。靠近纳米通道壁面水分子的氢键数量也与其流速密切相关(两个水分子之间是否存在氢键一般可以由两个指标判别: 其氧原子之间距离 $r_{O-O} < 0.35$ nm, 一个水分子的OH键和O-O连线之间夹角 $\theta_{H-O} < 30^\circ$), 远离管壁的水分子的平均氢键数量大约为3.7(和水池中的水分子类似), 而靠近管壁的水分子的氢键数量会明显下降, 而且流速越高氢键数量下降越明显。

4.2 纳米通道充满过程中的液体

对于液体对纳米通道充满过程的模拟, 一般沿流动方向无法采用周期边界条件, 纳米通道中液体密度是由渗透入纳米通道中的液体分子数自然决定的。在以一定速度的活塞推动下, 当液体池内压强达到纳米通道的浸润压强(P_{cr})后, 液体进入纳米通道并最终充满整个通道, 充满过程一般可以分为两个阶段: (1) 入射波的传播阶段——流体随入射波进入纳米通道并在通道内传输, 直至抵达纳米通道底部; (2) 反射波的传播阶段——入射波被纳米通道底部反射产生反射波, 反射波从孔底传播回孔口。纳米孔中液体分子的结构也可以根据是否受到反射波作用分为两类^[103,104]: 未受到反射波影响的渗透液体分子的结构定义为结构A(包括第1阶段中的液体分子以及第2阶段中未受到反射波影响的液体分子, 也就是指流动液体的结构); 已经与反射波发生相互作用的液体分子的结构被定义为结构B(第2阶段中受到反射波压缩的渗透液体分子, 它们已经失去净轴向流动速度, 即不流动液体的

结构).

Liu等人^[104]计算了不同活塞推动速率下渗透入CNT中水的密度, 如果活塞推进的速度非常慢(例如: $v_p=50$ m/s), 纳米通道中流体在第1阶段的密度($\rho_1=\rho_A$, 即水结构A的密度)与其稳态流动时非常相近(如图14所示^[104]), 图中虚线为稳态流动密度; 随着活塞推动速度的增加, 通道内流体的 ρ_1 值会下降(图中显示的是由水的宏观数量密度 ρ_0 归一化后的结果); 而进入第2阶段后, 通道中流体密度线性上升, 这主要是由于结构B渗透水的密度(ρ_B)要明显大于 ρ_A , 而且结构B组分随着反射波的传输迅速增加, 当反射波传输到纳米通道口时, 通道中水的密度就由 ρ_A 变为 ρ_B (第2阶段终止时通道内的液体密度, 也就是通道内液体的最大密度). 图15显示了在不同活塞推动速度下, 通道中水的 ρ_A 和 ρ_B 值与通道半径 R 的关系^[104], 其中图15(a)显示的密度是基于CNT容积计算获得的(即认为水分子可以全充满CNT, 所以密度计算时采用的是CNT管径 R , ρ_A 随活塞推进速度 v_p 的降低而逐渐升高, 并随 R 的增大而升高, 但是 ρ_B 对 v_p 的变化并不敏感, 在 $R=1.0$ nm的CNT内达到最大值; 在改用渗透水分子在CNT中占有的实际体积半径(R_e)计算CNT内水的密度后(如图15(b)所示), ρ_A 仍然随 v_p 的降低而逐渐升高, ρ_B 仍对 v_p 的变化不敏感, ρ_B 相对于 ρ_A 显著上升; 但是 ρ 随 R 的变化趋势对渗透水结构A, B均相同, 均随 R 的增大而减小(和稳态流动的趋势完全相同). 可以看出, 当 v_p 从1000 m/s降至100 m/s时, ρ_A 升高了~50%(对于小尺度CNT, $R=0.671$ nm), 而 v_p 对 ρ_A 的影响随着 R 的增加而降低(降到~33%对于 $R=1.337$ nm); 在小尺度和高的活塞推速下结构B和A密度的差别非常大($\rho_B/\rho_A=2.0$ 对于 $R=0.671$ nm和 $v_p=1000$ m/s), 并且 ρ_B/ρ_A 随 R 的增大和 v_p 的减小而快速降低.

综上所述, 在一定活塞推速作用下渗透入纳米孔的液体密度并不等于纳米通道中稳态流动液体的密度(ρ), ρ_A 值要小于 ρ , ρ_B 值要大于 ρ . 这主要是由于稳态流动的纳米流体密度是由对纳米通道的准静态填充, 或由稳态的低速流动产生的, 所以在稳态流动中, 通常认为 ρ 只是 R 的函数而和流速 v 无关, 这可能也因为很难形成具有高流速的稳态流动, 所以在稳定纳米流动中无法了解 ρ 和 v 的关系; 而在高推速 v_p 活塞作用下液体对纳米通道填充过程中, 可以明显得出 ρ_A 值随着 v_p 的增加而降低, 换言之, 在纳米通道中水要实现高速流动就可能需要采用一种低密度结构; 而当纳米通道

图14 (网络版彩图)在不同推速活塞驱动下, 水对CNT充满过程中第1阶段的液体密度, 作为参考水在CNT中稳态流动的密度也显示在图中(显示为细虚线)^[104]

Figure 14 (Color online) The densities of water inside CNT in the stage 1 of infiltration process driven by the different piston velocities; for reference purposes, the water density of equilibrated flow is also shown in figure (displayed as the thin dashed line) ^[104].

中的水失去流动速度后, 就会转变为另一种高密度结构来填充纳米通道. 这两种结构水的密度在小尺度CNT中差别明显, 这种差别随着 R 的增加逐渐减小, 最终都会趋于宏观水密度.

在纳米通道中渗透液体的结构也可以通过RDF定量表征, RDF可以通过式(13)计算. 渗透水分子结构A的RDF可以认为是整个第1阶段中CNT内水的结构的平均, 所以RDF的结果计算自从水分子在CNT中有一个有效渗透长度后直至水分子抵达CNT底部($L_{in}=L$)的整个过程中所有构型的统计平均; 渗透水分子结构B的RDF计算来自所有处于结构B(被反射波压缩后的水分子)中的水分子构型的统计平均. 图16给出了不同活塞推速下, 两种不同管径CNT内渗透水分子结构A与结构B的RDF^[104], RDF曲线的形状可以通过曲线峰值(λ_i^j)和位置(r_i^j)来确定, 其中 i 为波峰序号($i=1$ 代表最靠近管壁的波峰), j 代表水结构类型($j=A$ 或 B). 当活塞推速较低时($v_p=100$ m/s), 渗透水分子结构A的RDF和CNT内稳态流动的水的RDF非常相似^[64,96], 例如: 对于小管径CNT($R=0.67$ nm), 结构A水分子的O原子与H原子的RDF均包含一个完整的波峰(对于O原子, $r_1^A \approx 0.33$ nm)和另外半个波峰(位于CNT中心处, $r < 0.08$ nm) (图16(a)); 对于较大的CNT($R=1.33$ nm), 含有两个完整的波峰, 并且第一个峰值(λ_1^A)远大于第二个峰值

图 15 (网络版彩图)在不同推速活塞驱动下, 渗透入CNT中水结构A和B的密度(ρ_A 和 ρ_B)与通道半径 R 的关系^[104]. (a) 基于CNT实际管径 R ; (b) 基于渗透水分子的实际占有体积半径 R_e .

Figure 15 (Color online) The relationship between the infiltrated water densities of structures A and B (ρ_A and ρ_B) and the radius of nanochannel under the different piston velocities ^[104]. (a) Based on the tube radius R ; (b) based on the real occupied radius of water (R_e).

(λ_2^A); λ_1^A 随着 v_p 的升高而显著下降(例如: 对于两种不同管径的CNT, 在 $v_p=100$ m/s时O原子的 λ_1^A 均大约是在 $v_p=1000$ m/s时对应值的1.7倍, 图16(b)). 对于小管径CNT, 水分子结构B中O原子的RDF相对于结构A发生了显著的变化(图16(c)), 但H原子的RDF变化相对较小(对O原子, $\lambda_1^B/\lambda_1^A=1.8-2.8$, 对H原子, $\lambda_1^B/\lambda_1^A=1.2-1.7$, 比值范围是由不同 v_p 值造成的, 比值随 v_p 的升高而增大), 而且O原子和H原子的RDF的峰值位置均向右(更靠近管壁)移动了约0.04 nm($r_1^B-r_1^A \approx 0.04$ nm); 另外, 结构B水分子(O原子与H原子)的RDF对 v_p 的变化均不敏感,

例如: 当 v_p 从1000 m/s降至100 m/s时, O原子的 λ_1^B 升高了不到10%. 对于大管径CNT, 结构B水分子的RDF相对于结构A发生的变化要小于小管径CNT(对O原子, $\lambda_1^B/\lambda_1^A=1.3-1.8$, 比值也随 v_p 的升高而增大, 如图16(d)所示). 图16中的插入图也进一步显示了不同管径内结构A和B水分子的形貌变化: 可以看出在 $v_p=1000$ m/s时, 小管径CNT内水分子结构A和B具有显著差别, 结构A只包含一个溶解层(Solvation Shell), 管中心处被“水分子链”填充(类似于稳态流动时的水结构); 而结构B包含两个溶解层, 管中心处几乎没有水分子; 另外, 结构A溶解层中的水分子具有较多的指向管壁的OH键, 并且溶解层的名义厚度较大(RDF的波峰较宽); 而结构B溶解层中水分子含有较少的指向管壁的OH键, 并且溶解层的厚度明显变薄(RDF的波峰较窄). 所以, 小管径中渗透水分子与反射波发生作用后形成了新的水结构, 而对于大管径CNT, 除了结构B比结构A具有更高的密度之外, 它们从形貌上看没有明显的区别, 所以 v_p 对管内水结构的影响随着 R 的增大而减小^[104].

Liu等人^[104]进一步研究了渗透水分子结构A和结构B中位于第一个波峰(或第一个溶解层)附近的水分子的偶极(Dipole)方向与OH键方向分布与 R 和 v_p 的关系(水分子的偶极RDF极方向定义为从O原子到两个H原子连线中点的方向). 为了定量表征 R 和 v_p 对渗透水分子的偶极方向与OH键方向的影响, Liu等人^[104]通过MD计算了在不同 R 和 v_p 下水分子偶极方向和OH键方向的概率分布, 结果如图17所示, 在图中偶极方向和OH键方向由 α 和 β 两个角度表示(它们分别为水分子的偶极方向和OH键方向与CNT径向的夹角, 见图17(a), (c)中插图), α 和 β 两个角度的分布概率分别定义为 $P(\alpha)$ 和 $P(\beta)$. $P(\alpha)$ 对于 R 的变化并不敏感, 对于两种不同管径, $P(\alpha)$ 峰值均位于 $\alpha \approx 90^\circ$ 处; 而且对于结构A和B, 峰值均随 v_p 的升高而降低, 相对于结构A, 结构B的峰值较低但是分布较宽. 但是, 对于小尺寸的CNT, 渗透水分子结构A与结构B的 $P(\beta)$ 有比较明显的差异, 结构B的 $P(\beta)$ 峰值相对于结构A具有明显的左移: 结构A的 $P(\beta)$ 波峰位于 $\beta \approx 100^\circ-110^\circ$ 处(β 随 v 增大而增大), 然而在整个活塞推速范围内($v_p=100-1000$ m/s), 结构B的 $P(\beta)$ 波峰位置均左移至 $\beta \approx 90^\circ$; 而在较大尺寸CNT内, 结构A与结构B的 $P(\beta)$ 很相似, $P(\beta)$ 峰值均处于 $\beta \approx 90^\circ$, 而且峰值均随 v_p 的升高而降低.

上述研究充分表明 v_p 对CNT内渗透水分子的结构

图 16 (网络版彩图)在不同推速活塞驱动下, 渗透入CNT水分子的H, O原子的径向分布函数^[104]. (a) 水分子结构A($R=0.67$ nm); (b) 水分子结构A($R=1.33$ nm); (c) 水分子结构B($R=0.67$ nm); (d) 水分子结构B($R=1.33$ nm); 插图为 $v_p=1000$ m/s时CNT内水的构型形貌

Figure 16 (Color online) The radial distribution functions (RDF) of the H and O atoms in the infiltrated water molecules inside CNT under the different piston velocities ^[104]. (a) Structure A ($R=0.67$ nm); (b) structure A ($R=1.33$ nm); (c) structure B ($R=0.67$ nm); (d) structure B ($R=1.33$ nm). The inset figures are the water confirmation under $v_p=1000$ m/s.

(包括RDF, 偶极方向与OH键方向)有较明显的影响. 在稳态纳米流动中, 由于流体密度不随流速 v 发生变化, 所以通道中流体的RDF一般只和通道壁的物理和化学性质相关, 而在充满过程中的第1阶段, CNT内水分子的动能随活塞推速 v_p 的升高而增大, 而且水流动结构(结构A)的密度减小, 每个水分子活动范围就相应增大, 于是就更容易偏离液固相互作用的平衡位置, 导致水分子与CNT间的相互作用减弱(体现为RDF波峰的峰值较低), 导致在较大 v_p 作用下, 管内水分子的分布就表现得更加无序(水分子偶极方向与OH键方向分布较宽), 这也是高 v_p 下CNT内的液体密度较小的原

因; 而在第2阶段, 水分子传输到纳米通道底部, 就失去了净轴向速度, 在受到反射波压缩作用下, CNT内的水分子结构迅速发生改变, 由于在小管径CNT内水分子的实际体积半径与管径的差别较大($R-R_c$ 较大), 这种压缩作用可以引起明显的相变(即在管内形成一种新的水结构, 这可以通过RDF以及 $P(\beta)$ 分布变化明显看出); 但随着 R 的增加, 反射波压缩只会增加渗透水的密度, 而无法引起明显相变. CNT内水的密度和结构的变化, 都将引起管内水分子的势能发生变化, 而结构变化往往会引起更大的势能变化^[104], 所以水分子渗透入小孔径CNT会引起更大的势能变化(相对于其

图 17 (网络版彩图)在不同推速活塞驱动下, 渗透入CNT水分子RDF第一个波峰处水分子的偶极方向和OH键方向分布^[104]. (a) 偶极方向($R=0.67$ nm); (b) 偶极方向($R=1.33$ nm); (c) OH键方向($R=0.67$ nm); (d) OH键方向($R=1.33$ nm)

Figure 17 (Color online) The distributions of the dipole and OH bond orientations of water in the first solvation shell under the different piston velocities [104]. (a) The dipole direction ($R=0.67$ nm); (b) the dipole direction ($R=1.33$ nm); (c) the direction of OH bonds ($R=0.67$ nm); (d) the direction of OH bonds ($R=1.33$ nm).

宏观状态).

5 压力驱动下纳米流体流速

5.1 恒定压强梯度

和实验结果类似^[33-35], MD模拟结果也发现在恒定压强梯度驱动下液体在纳米通道内的流速远高于经典流体力学预测值(式(2)), 而且在引入滑移边界条件之后, 经典流体力学就可以准确预测在恒定压强梯度作用下圆管内纳米流体的流动速度^[33,63,69,129,130]:

$$v(r) = \frac{\Delta P R^2}{4\eta L} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) + \frac{\Delta P R b}{2\eta L}, \quad (14)$$

$$b = v / (\partial v / \partial r)|_{r=R},$$

其中 b 是滑移长度, 通过它可以表示流体在管壁处($r=R$)

的速度不为零($v(R)=\Delta P R b / 2\eta L$), 即整个流速分布不变, 只是上移一个 $v(R)$ 值, 当 $b \rightarrow 0$ 时, 式(14)又收敛到式(2). 对于不同的流体, 通过实验测量得到滑移长度的范围大约为 $3.4\text{--}68 \mu\text{m}$ ^[34]. 虽然根据经典力学的描述, 压力驱动下圆管中流体流速沿轴向是一个抛物线分布(管中心流速最大, 管壁处流速最小), 但是在CNT中的流体呈现出一种类似“栓塞流(Plugflow)”^[63], 即管壁处的流速和管中心差别较小, 所以纳米通道内流体的流速可以简化为流体沿 R 方向的平均流速(即单位管截面积通过的流量):

$$v_{\text{ave}} = \frac{\Delta P}{8\eta L} (R^2 + 4bR). \quad (15)$$

基于MD模拟, 可以计算不同外加压强梯度下在不同管径CNT内的流速, 发现计算获得的 v_{ave} 值显著

高于由式(2)计算获得值,但是目前所报道的 v_{ave} 值的分散度比较大,例如:对于在 $R=0.83$ nm的CNT中的水流, v_{ave} 可以比式(2)计算值高433倍^[69],这个值要比Holt等人^[35]的实验测试结果低一个数量级(9600倍);如果 R 增加到1.11 nm, v_{ave} 值增加了184倍(Joseph等人^[64]的MD模拟计算结果是459倍),这可能是由于在MD模拟中采用不同的加载方式造成的: Joseph等人采用的是液体活塞法(FPM),所产生的流速较高(100–300 m/s),而Thomas等人^[69]采用的是反射粒子膜法(RPM),所产生的流速较低(3–14 m/s).

Thomas等人^[69]还根据水在 $R=0.83$ –2.5 nm范围CNT内流动的计算结果发现 ΔP 与 v_{ave} 之间成近似线性关系,然后又进一步拟合出了 b 与 R 之间的经验关系:

$$b(R) = b_0 + C/R^3, \quad (16)$$

其中 $b_0=30$ nm是石墨烯的滑移长度(即 $R=\infty$), C 是拟合参数,对于 $R=0.83$ –2.5 nm的CNT, $b=30$ –110 nm(远低于其实验报道值),如图18所示. 虽然滑移长度的概念已被广泛的用于研究纳米流体,但是其物理意义并不明确,只是通过引入一个新的参数来弥补经典流体力学解和纳米流体测量值(或计算值)之间的差异. 为了从物理机制上更好地揭示纳米流体的高速流动,Chen等人^[63]引入了纳米流体名义黏度(η')的概念,认为纳米流体更类似于固体结构,它的名义黏度要远低于其宏观黏度. 可以通过和宏观流体类似的方法来定义纳米流体的 η' 值(即通过壁面剪切应力和平均流速之间的关

系),对于CNT内稳态流动的流体,壁面剪力和所施加的压强梯度平衡(壁面剪应力 $\tau = \Delta PR / (2L)$),和式(2)联立就可以得到 $\eta' = \tau \cdot R / (4v_{ave})$. 通过计算发现 τ 和 η' 都随 R 值的减小而减小,而 η' 下降的速率更快(如图19(a)所示);另外, τ 和 η' 也都随 v_{ave} 发生变化, τ 随 v_{ave} 增加而增加(近似为 $\tau \propto (v_{ave})^{0.5}$),但 η' 随 v_{ave} 增加而减小(近似为 $\eta' \propto (v_{ave})^{-0.5}$),如图19(b)所示). 但是需要注意的是,Chen等人^[63]的研究中直接假定纳米流体的密度和其宏观密度相等,这明显高估了CNT中水的密度(特别是对小尺度CNT),这种密度的高估可能会导致 τ 的高估,而且这种高估在 v_{ave} 较大时会更明显. 如果通过 η' 表示 v_{ave} 然

图18 (网络版彩图)在稳态流动条件下, CNT中水的滑移长度 b 和黏度 η 随管径 R 的变化^[69]

Figure 18 (Color online) The variations of the slip length b and the viscosity η with the tube radius R for the equilibrated flow ^[69].

图19 (网络版彩图)在稳态流动条件下, CNT中水与CNT壁面之间的剪应力 τ 和名义黏度 η' 随管径 R 的变化(a)和随平均流速的变化(b)^[63]

Figure 19 (Color online) The variations of the shear stress between CNT and water and the nominal viscosity with the tube radius R (a) and with the average flow rate (b) for the equilibrated flow ^[63].

后代入到式(15)中, 就可以得到 η' 与 b 之间的关系:

$$\eta' = R\eta / (4b + R). \quad (17)$$

无论是通过实验还是理论计算都发现 b 远大于 R , 上式可以简化为 $\eta' = R\eta / 4b$, 所以无论是从滑移长度还名义黏度角度出发解释纳米流动行为与宏观流体的差别, 这两种方法事实上是等价的.

上述纳米流动行为的研究都是根据相对较小的通道尺度得出的, Wang等人^[131]通过分子运动理论研究液体在较大尺度的纳米通道内($R=7.38$ nm)的流动行为时, 发现滑移\非滑移边界条件可以通过液固界面的临界剪切应力(τ_c)来确定, 而临界剪切应力直接和液固VDW相互作用参数 ϵ 之间相关(τ_c 随着 ϵ 增加迅速上升), 如果外加载荷(压强梯度 ΔP)不能克服 τ_c , 液体流速剖面为抛物线形(Poiseuille流动, 即为非滑移边界条件), 而当 ΔP 完全克服 τ_c 后, 液体变为栓塞流(即为滑移边界条件).

5.2 纳米通道的充满过程

在具有恒定活塞推速的作用下, 流体在纳米通道中可以以很高的速度传输, 图20给出了不同活塞推速下引起的甘油溶液和纯水在不同管径CNT中渗透长度(L_m)随模拟时间(t)的变化关系, 图中曲线的斜率即为传输速度(v)^[105], 结果显示 v 随着 L_m 的增加而增加, 当

L_m 达到一定值后 v 近似常数, 这可能是由于只有在 L_m 大于一定值时, 液体在CNT内才能形成一个稳定的结构(不随 L_m 进一步增大而变化), 这里只考虑稳定之后的 v 值.

当活塞推速非常高的时候(例如 $v_p=1000$ m/s), 活塞不仅通过压缩提高水池的压强, 而且还引入了动能($K \propto v_p^2$), 导致渗透入CNT的流体分子以近似于机械波的速度传输在CNT内传输直到抵达纳米管底部(流体的波速和 $(E/\rho)^{0.5}$ 成正比, E 是液体的体模量), 这时和稳态流体完全不同, 流速 v 对管径 R 基本不敏感(图中 R 的范围是0.67–1.33 nm), 这主要是由于在高 v_p 条件下, 流体的在CNT中的流速非常高, 流体分子不能像准静态条件下处于系统中的平衡位置, 偏离平衡位置会导致填充的分子数减小(即CNT内渗透水的密度降低, 如4.2节所述), 还会导致液固之间的作用力(壁面剪应力 τ)明显下降, 而且 τ 也不像稳态流动那样和 R 成正比, 所以流动对 R 不敏感. 另外, 纯甘油的 ρ 和 E 值分别要比纯水高大约26%和210%, 而黏度 η 要比纯水高1000倍, 但是, 纯甘油和纯水的流速 v 却没有较大的差别. 在相同的活塞位移下, 活塞对纯甘油做的功是纯水的大约3倍以上(根据 R 的不同, $W_g/W_w=3.0-3.4$, 下标 g 和 w 分布指甘油和水, 如图4所示), 如果假设活塞施加的压强比和做功相同($\Delta P_g/\Delta P_w=W_g/W_w$), 根据式(15), 纯甘油的滑移长度要达到水的近300倍($b_g/b_w \approx 300$)才能使它们产

图20 (网络版彩图)液体的渗透长度随计算时间的变化. (a) $\phi=1$ (纯甘油); (b) $\phi=0$ (纯水). 曲线斜率提现液体在CNT内的流速^[105]

Figure 20 (Color online) Variation of the infiltration length with the simulation time. (a) $\phi=1$ (pure glycerol); (b) $\phi=0$ (pure water). The curve slopes represent the flow rate of liquid through CNT ^[105].

生近似的流速, 而根据目前实验测量的结果^[33], 不同流体的 b 值差别都在20倍范围以内, 而且纯水的 b 值最大, 所以当 v_p 非常高的情况下, 流体的流速主要取决于 v_p , 而且不能由稳态纳米流体理论描述(式(15)), 这可能由于其密度远低于稳态流体密度造成的.

随着活塞推速 v_p 的降低, 活塞引入的动能 K 迅速下降, 水池的压强成为纳米流动的主要驱动力, 推动压强 ΔP 也随着 v_p 的降低而降低(由于活塞的总位移相同, 较高的 v_p 就会产生较高的推动压强 ΔP), 导致流速 v 也随之降低, 液固之间的作用力(壁面剪应力 τ)随之上升, 由于 τ 和 R 成正比, 所以管径 R 的作用就开始明显, 在图20中显示的 R 范围内 v 随着 R 的增加而减小. 另外, 纯水的流速略低于纯甘油, 例如: $v_p=100$ m/s和 $R=1.33$ nm时, 纯水的 v 值比纯甘油低大约30%, 而此时 $\Delta P_g/\Delta P_w=W_g/W_w \approx 5$ (见图4), 和较高 v_p 时类似, 稳态纳米流动式(15)仍然不能描述活塞推动产生的非稳态流动, 即使此时流体的密度已经接近稳态流体. 上述计算结果暗示在纳米尺度下, 纯甘油和纯水的黏度比应该远小于其宏观值, 这需要通过能量分析进一步验证.

Liu等人^[106]又研究了在脉冲载荷作用下液体对纳米通道充满过程中液体的传输速度(脉冲载荷的压强波形如图5所示), 液体在脉冲载荷的作用下也可以快速充满CNT. 图21显示了在脉冲载荷作用下CNT充满过程中CNT内液体分子数(N_{in})的变化(图中峰值对应于充满过程的第2阶段结束), 通过 N_{in} 峰值右移可以看出随着活塞冲击速度的降低, 水分子充满CNT所需的时间也随之增加(即水在CNT中的传输速度降低), 例如: 在活塞初始冲速 $v_m=50$ m/s, N_{in} 峰值对应时间 $t_{tot}=64$ ps, 如果假设入射波和反射波的传输速度相同, 渗透水分子到达CNT($L=10$ nm)底部只需要 $t_f \approx 32$ ps, 对应的平均传输速度为 $v_{ave} \approx 310$ m/s, 如果 v_m 提高到90 m/s($t_f=18$ ps), v_{ave} 增加到大约550 m/s. 按照图5, 在活塞初始冲速范围50–90 m/s, 活塞产生的最大压强 P_{max} 范围520–1110 MPa, 根据图中 $P-t$ 曲线在 $t \leq t_f$ 下的面积不变可以近似把脉冲压强等效为一恒定压强(范围大约为280–420 MPa). 如果对于恒压强梯度作用下的纳米流体(即根据式(15)), 并把图18给出的 b 值范围(取 $b=110$ nm)代入, 根据上述等效恒压强范围我们可以估算出 $v_{ave}=1540$ –2310 m/s, 远高于上面通过MD模拟获得的渗透液体在CNT中的流动速度, 这说明在纳米通道填充过程中, 液池压强与纳米通道中液体流速的关系不能

图21 (网络版彩图)在脉冲载荷作用下CNT充满过程中管内液体分子数(N_{in})随模拟时间的变化, 图中峰值对应于充满过程的第2阶段结束时刻^[106]

Figure 21 (Color online) The number of infiltrated water molecules (N_{in}) varying with the simulation time under the impact load and the peak of curves correspond to the end of the stage 2 of infiltration procedure^[106].

用式(15)来描述. 另外, 当脉冲载荷过去之后, 渗透入CNT的液体会缓慢地完全流出, 流出过程所需时间是充满过程的10倍(即流出平均速度 ~ 30 m/s), 液体流出的驱动力主要为CNT内液体和液池中液体的势能差.

6 纳米通道充满过程的能量分析

流体渗透并充满纳米通道的过程是通道中所有流体分子的总体运动行为, 而每个分子的运动决定于固体通道壁和它之间的相互作用以及其他液体分子和它之间的相互作用的矢量和, 因此纳米流动本质上可以认为是由液-固相互作用(管壁与流动液体之间)和液-液相互作用(流动液体内部)的共同作用结果, 它们可以由液-固相互作用能(U_{SL})和液-液相互作用能(U_{LL})分别表示, 而纳米流体和宏观流体流动行为的差异可以从机制上解释为是由液-固相互作用与液-液相互作用随管径 R 的变化引起的. 对于宏观无滑移边界条件, 可以认为液固作用强度非常大($b=0$), 液固作用可能随着管径 R 的减小而减弱; 同时, R 的减小也可能会引起液-液相互作用发生变化(事实上液-液相互作用可以通过液体黏度来表征). 已经报道的用来描述纳米流体的参数(滑移长度 b 以及名义黏度 η')事实上反映了液-固相互作用和液-液相互作用变化的叠加效应.

Cao等人^[102]和Liu等人^[103-105]研究了水渗透入不同尺度CNT的能量变化, 通过MD模拟可以计算出渗透液体进入CNT后的系统总势能(U_{tot})及其分量(管势能 U_{S} 和管中液体势能 U_{L})的变化以及系统参量(例如 R 和 v_{p})对这些值的影响, 在MD模拟中, 这些能量变化值可以由下式计算^[102]:

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{tot}} &= \Delta U_{\text{L}} + \Delta U_{\text{S}} + U_{\text{SL}}, \\ \Delta U_{\text{L}} &= U_{\text{L}} - N_{\text{in}} u_{\text{L}}^0, \\ \Delta U_{\text{S}} &= U_{\text{S}} - U_{\text{S}}^0, \\ U_{\text{SL}} &= U_{\text{tot}} - U_{\text{S}} - U_{\text{L}},\end{aligned}\quad (18)$$

其中 $\Delta U_{\text{S}}=0$ (通常模拟中采用刚性CNT), N_{in} 为CNT中液体分子数, u_{L}^0 为宏观态液体单分子势能($u_{\text{L}}^0=U_{\text{L}}^0/n$, 其中 U_{L}^0 是宏观液体总势能, n 是分子数). 如果是混合液体, 等效液体单分子势能可以定义为两种不同分子势能的加权平均, 以甘油溶液为例^[105]:

$$\begin{aligned}u_{\text{L}}^0 &= u_{\text{g}}^0 \phi + u_{\text{w}}^0 (1 - \phi), \\ u_{\text{g}}^0 &= (U_{\text{g}}^0 + 0.5 U_{\text{gw}}^0) / n_{\text{g}}, \\ u_{\text{w}}^0 &= (U_{\text{w}}^0 + 0.5 U_{\text{gw}}^0) / n_{\text{w}},\end{aligned}\quad (19)$$

其中 ϕ 是甘油溶液的体积分数, 其中 U_{g}^0 , U_{w}^0 以及 U_{gw}^0 分别为宏观甘油溶液中甘油的势能、溶液中水的势能以及甘油与水的相互作用能, n_{g} 和 n_{w} 分别为溶液中的甘油分子数和水分子数, u_{g}^0 和 u_{w}^0 是甘油和水的宏观相单分子势能.

Cao^[102]发现渗透入CNT水的单分子平均势能($u_{\text{L}}=U_{\text{L}}/N_{\text{in}}$)随着管径 R 的减小而升高(当 R 很大时收敛于 u_{L}^0), 并随着活塞推速 v_{p} 的增大而升高(流体流速 v 是和 v_{p} 成正比的). 液体分子的能量变化(Δu_{L})主要来自于分子之间作用能(u_{LL})的改变(即 $\Delta u_{\text{L}}=\Delta u_{\text{LL}}$), 而分子内部势能变化基本忽略, 又由于通常 $u_{\text{LL}}<0$, 所以 u_{L} 增加是由于 $|u_{\text{LL}}|$ 的减小造成的, 而这也意味着液体分子之间相互作用的减弱, 如果液体分子之间相互作用体现为黏度, 那么纳米流体的黏度将会不同于其宏观黏度. Thomas等人^[69]通过MD模拟发现在CNT内流动水的黏度会随管径 R 发生变化(如图18所示), 随着管径的减小水的黏度由0.8减小到0.66 mPa s(水的宏观黏度为1 mPa s), 进一步证实液液相互作用随管径的改变而发生变化. Cao^[102]也计算了水分子与CNT之间的平均作用能($u_{\text{SL}}=U_{\text{SL}}/N_{\text{in}}$, 通常 $u_{\text{SL}}<0$), 发现 u_{SL} 对活塞推速 v_{p} 并不敏感(即对流速 v 不敏感), 而且随着 R 的减小

而增加(即液固相互作用减弱), 液固相互作用减弱会改变管内流体的边界条件(从无滑移边界条件向滑移边界条件转变), 因而滑移更加容易($b>0$). 为了表示液固、液液相互作用的叠加效应并和管径直接挂钩, Liu等人^[103-105]定义了液固界面能密度(ξ , 单位面积的液固界面能)来研究液体对纳米通道充满过程中所需要的能量(即活塞功), 以及管径 R 和活塞推速 v_{p} 对其的影响. 液体渗透入CNT后系统能量的变化也可以认为是由于液固界面的产生造成的, 因而可以把系统总能量的变化(ΔU_{tot})被定义为界面能, 所以 ξ 可以表示为

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{\Delta U_{\text{tot}}}{2\pi R_{\text{e}} L_{\text{in}}} = \frac{\Delta U_{\text{L}} + U_{\text{SL}}}{2\pi R_{\text{e}} L_{\text{in}}} \\ &= \frac{U_{\text{tot}} - N_{\text{in}} u_{\text{L}}^0 - U_{\text{S}}^0}{2\pi R_{\text{e}} L_{\text{in}}},\end{aligned}\quad (20)$$

其中 L_{in} 是纳米通道中流体的渗透长度. 图22显示了压力驱动下液体(不同浓度的甘油溶液)对CNT充满过程中 R 和 v_{p} 对 ξ 的影响, 在填充第1阶段(流动阶段), 随着 v_{p} 的升高, 流速 v 就升高, 液体分子具有较高的动能, 很难处于液液、液固相互作用的平衡位置, 就导致渗透液体势能进一步提高, 所以 ξ 也随之升高; 随着 R 的升高, 渗透液体分子数 N_{in} 会快速增加(大约正比于 R^2), 虽然单个液体分子能量(u_{L})的升高会随着 R 的增加而降低, 但是如果 N_{in} 增加引起的能量变化超过了 u_{L} 减小的影响, 总能量还会随 R 升高, 所以 ξ 也随之升高.

在填充第2阶段(非流动阶段), ξ 随着密度(或 N_{in})的增加而迅速上升, 但不再随 R 单调增加, 在 $R=1$ nm处达到最大值(造成渗透溶液能量改变的最有效管径). 另外, 在整个填充过程中(第1, 2阶段), ξ 随着甘油体积分数的增加而增加. 如果从势能角度分析, 第1阶段所需要的活塞功非常低(以纯水为例, $\xi(2)/\xi(1)\approx 5$, 第1阶段系统的能量变化仅是CNT完全充满后的1/5), 所以活塞功在液体充满过程中主要消耗在第2阶段, 用于压缩CNT中的液体.

除了自身势能改变外, 液体在纳米通道中传输还会受到壁面剪力的作用(见图19), 也会消耗一定的活塞功. 在液体充满纳米通道的过程中, 液体在通道中是以一种栓塞流的形式流动, 即液体在CNT边界处的流速与在管中心处的流速非常相近^[104], 这时液体与CNT壁之间的液固相互作用(主要是VDW作用)是液体传输摩擦力(或液固界面剪力)的主要来源, Liu等

图 22 (网络版彩图)在不同推速活塞驱动下,甘油溶液充满CNT后形成的界面能密度 ξ 与甘油溶液浓度的关系. (a) $R=0.67$ nm; (b) $R=1.0$ nm; (c) $R=1.33$ nm. 在图中甘油溶液浓度由溶液中水的体积分数 c 表示($c=1$ 表示纯水, $c=0$ 表示纯甘油)^[105]

Figure 22 (Color online) The relationships between the interfacial energy density (ξ) and the concentration of glycerol solution under the different piston velocities. (a) $R=0.67$ nm; (b) $R=1.0$ nm; (c) $R=1.33$ nm [105]. In the figure, the concentration is denoted by c ($c=0$, 1 represents pure water and pure glycerol, respectively).

人^[103,105]计算了在液体充满CNT过程中液固之间的VDW作用做的功(如图22所示):

$$\psi(t) = \sum_{i=1}^{N_{in}} f_i s_i, \quad (21)$$

其中 f_i 为渗透液体分子 i 在 t 时刻受到的摩擦力(CNT与液体之间的VDW作用力在流动方向的投影,定义摩擦力方向与水流动方向相反时为正值), s_i 为水分子 i 的位移在流动方向的投影.结果显示 $\psi(t)$ 在 $\psi=0$ 附近来回振荡,即液体分子与CNT间的VDW力时而阻碍液体的流动($\psi>0$),时而促进液体的流动($\psi<0$), ψ 在正负区域内的振幅几乎相等,振幅随着冲速的升高而增大但对管径 R 的变化并不敏感,所以,无论是大管还是小管,也无论 v_p 升高还是降低,液固之间VDW力做的总功都很小,例如:对于 $R=1.34$ nm的CNT,在 $v_p=100$ m/s作用下,单位面积的CNT上摩擦力做的净功约为 0.0031 J/m²,大约比界面能密度低了2个数量级.图23中对应的摩擦力要远低于图19中给出的液体在CNT中稳态流动时的液固界面剪力(Chen等人^[63]),这种差异可能是由于CNT内液体的密度不同造成的,图19中的结果是基于非常高的液体密度(是根据液体的宏观密度和CNT体积来决定CNT中的水分子数),而根据图14,在具有一定推速活塞作用下,渗透入CNT中液体的密度要明显低于其宏观密度.

Liu等人^[106]又研究了在脉冲载荷作用下液体对纳米通道充满过程消耗的能量(脉冲载荷的压强波形如图5所示),液体在脉冲载荷的作用下也可以快速充满CNT.图24显示了在脉冲载荷作用下CNT充满过程中系统总能量变化 ΔU_{tot} (图中峰值对应于充满过程第2阶段结束),随着活塞冲击速度的降低, ΔU_{tot} 迅速下降(例如:活塞初始冲速 v_m 从90 m/s下降到50 m/s, ΔU_{tot} 下降了约50%),这和图21显示的结果完全相同.

通过上述纳米通道充满过程的能量分析可以发现液体渗透入纳米通道并传输到通道底部(充满过程第1阶段)只需要消耗非常低的能量(或活塞功),大量的能量消耗在渗透液体的压缩过程中(充满过程第2阶段),这种差别主要是来源于第1,2阶段渗透液体的密度差,这种密度差随着 v_p 的增加而增加,并随着 R 的增加而减小,所以导致了 ΔU_{tot} 有相同的趋势.另外,液体进入CNT后流动过程中的阻力非常小,远小于稳态流动时的壁面剪力,这是由于液体在充满过程第1阶段的

图 23 (网络版彩图)压力驱动下水充满CNT过程中管壁与水之间的VDW相互作用作的功^[103]

Figure 23 (Color online) The work done by the VDW interaction between CNT and water in the pressure-driven infiltration process [103].

图 24 (网络版彩图)在脉冲载荷驱动下, 水对CNT充满过程中系统总能量的变化(ΔU_{tot})^[106]

Figure 24 (Color online) The total energy (ΔU_{tot}) varying with the simulation time during the impact-driven infiltration process of CNT [106].

密度较小、液体分子具有较高的动能后极易偏离其平衡位置, 这就显著降低液固相互作用, 所以, 我们可以认为在压力作用下液体充满纳米通道的过程中, 外力功主要用于补偿纳米通道内外液体分子的势能差。

7 在能量吸收耗散领域的潜在应用

形成新的界面(例如: 裂纹面), 通过把外力功转变为为吸能材料内部的界面能是传统能量吸收耗散材

料的一种重要吸能机制, 材料的能量吸收密度(λ , 即单位体积吸能材料吸收的能量)是目前评价吸能缓冲材料优劣的最重要指标, 好的吸能材料一定要有较高的 λ 值(对于常规泡沫金属材料 $\lambda < 10 \text{ J/cm}^3$)。为了提高 λ 值, 就要提高单位体积内的界面能($\psi = \phi \cdot A$, 其中 A 是单位体积内的界面面积, ϕ 是界面能密度), 对于传统吸能材料, ϕ 由材料的化学性质决定, 当材料确定后 ϕ 就成为一个常数, ψ 的提高主要通过提高 A 实现, 把材料做成泡沫状(由无数非常小尺度均匀的胞状结构构成, 胞壁在材料内部形成了一个均匀的网状结构)可以最大程度地提高吸能材料的 A 值。普通块装材料在冲击载荷作用下, 也可以形成裂纹, 但是无法形成细小均匀分布的裂纹面, 而泡沫材料在冲击载荷作用下, 它内部包含的无数细小胞壁会发生断裂, 产生无数细小、曲折、分布均匀的裂纹面, 所以目前吸能缓冲材料多采用泡沫结构。但是, 为了使胞壁快速变形断裂, 胞壁的厚度需要远小于它的面内尺度, 于是胞的尺度就无法太小, 所以要吸收足够多的能量就需要较大的体积, 导致 λ 无法进一步提高。另一个关键性的问题是: 在传统固相吸能材料中形成的界面是无法恢复的, 例如: 裂纹面一旦形成就无法消除, 导致传统吸能材料只能使用一次, 一旦外力功转化为裂纹界面能就会永久的储存在材料内部, 吸能材料也就失效了, 无法再次吸能使用。

在外力驱动下纳米流控行为研究的发展下, 通过产生新的界面把外力功转化为界面能的吸能机制得到了革命性的发展^[26,30,102,132-137]: 对于一个由纳米多孔颗粒和非浸润液体构成的封闭系统, 通过外载荷(冲击)把液体压入到疏液性纳米通道内, 也同样会产生新的液固界面, 因而外力功也同样会转变为液固界面能 ψ , 这时 A 就成为纳米多孔材料的比表面积(很多纳米多孔材料的比表面积可以达到上千平方米/ cm^3 , 例如: 多孔硅胶颗粒和沸石颗粒等等), 显著大于传统泡沫材料(这是很容易理解的, 对于泡沫材料 A 值取决于胞壁的横截面积, 而对于纳米多孔材料则取决于纳米孔的内表面积); 对于纳米流控系统, ϕ 值即取决于纳米多孔颗粒的化学性质, 也取决于非浸润流体的化学性质, 根据目前的研究结果发现液体的性质更为重要, 由于液体进入疏液性纳米孔后, 系统总能量变化(即界面能)主要取决于纳米通道中液体(简称为纳米相)与其宏观液体(宏观相)的势能差。由于纳米多孔材料

的 λ 值非常大,如果在吸能过程中所有的纳米孔都能够被液体占据,这种基于纳米流控行为的能量吸收系统(NEAS)的吸能密度就可以显著高于现有吸能材料,例如: Liu等人^[103]根据由CNT阵列+水构成的NEAS模型预测出 λ 最大可以达到 0.40 kJ/cm^3 ,而且还发现 λ 值还可以进一步提高通过引入甘油溶液^[105].

除了具有高的吸能密度之外,纳米流控系统要成为一种有效吸能材料还需要满足如下条件: (1) 由于外加载荷只有大于临界浸润压强后,液体才能克服毛细作用进入到疏液性纳米通道中,系统才能够吸能,所以必须能够准确估算纳米流控系统的临界渗透压强,而根据目前研究已经发现Y-L方程在纳米尺度下仍然能够有效预测纳米通道的浸润条件^[92]; (2) 在外载荷作用下液体浸润纳米通道后必须能够快速流动,迅速充满纳米通道,因为只有纳米通过完全充满之后才能达到足够高的吸能密度,所以,吸能系统对外载荷的响应时间取决于纳米通道完全充满需要的时间(t_{tot}),前面第5节综述的计算模拟结果已经显示液体在疏液性纳米通道可以高速流动并迅速充满通道,图21显示在脉冲载荷驱动下液体在纳米通道中的传输速度大约 $300\text{--}550 \text{ m/s}$,如果假设纳米通道的实际长度为 $10 \mu\text{m}$,材料对冲击载荷的响应时间为 $0.04\text{--}0.07 \mu\text{s}$,已经完全足够对常规冲击载荷实施有效的吸能缓冲作用^[104-106]; (3) 由于纳米流控系统中产生的是液固界面,和固相泡沫材料产生的裂纹表面不同,这种液固界面是有可能回复的,即在卸载后如果纳米通道中的液体能够完全流出,那么在加载过程中形成的液固界面就可以完全回复,而这个过程已经通过计算模拟得以证实^[106],这样就使纳米流控系统实现重复吸能成为可能.

综上所述,纳米流控系统通过液体进入疏液性纳米通道产生液固界面能的方式吸收外载荷功,不仅显著地提高了系统的能量吸收密度,而且还保持非常短的的载荷响应时间(足以抵御常规冲击载荷),更有趣的是它形成的界面在卸载之后是可以回复的,这就使得吸能抵御多次冲击载荷成为可能,这是目前所有传统吸能材料都无法做到的,因此,压力驱动下纳米流

控行为的研究为发展新一代高效吸能材料提供了重要指导.

8 结语

本文综述了目前通过基于经验势场的MD模拟研究压力驱动纳米流控行为的主要进展. 压力驱动纳米流控行为主要包括: 压力驱动下液体对疏液性纳米通道的浸润、渗透入通道的液体在压力作用下在通道内的传输行为、以及液体在到达通道底部后进一步充满通道的整个过程,上述研究主要发现:

(1) 液体的表面张力以及液固接触角并不随液面的尺度变化(即没有尺度效应),而且Y-L方程在纳米尺度下仍然使用,可以用来估算压力作用下液体浸润疏液性纳米通道的浸润条件(临界浸润压强);

(2) 渗透入纳米通道的液体,在压力推动下可以在通道内高速传输直到抵达通道底部,在整个流动过程中液体保持较低的密度(远低于液体宏观密度),而且流速越高对应的渗透液体的密度就越低,使得液体分子在高速流动过程中可以远离平衡位置,液固相互作用(流动阻力)也随之明显降低;当液体分子达到通道底部后,在反射波的压缩作用下密度和结构都发生明显变化,导致密度迅速增加. 这些变化在小尺度通道中以及高应变率载荷下更为明显;

(3) 压力驱动下液体充满纳米通道过程中,系统总能量变化(外载荷功)主要体现在通道中液体势能(纳米相)与其宏观势能(宏观相)差,势能差随着通道尺度的减小以及外载荷应变率的增加而更明显;而液固之间作用能较小,在充满过程中液固界面摩擦消耗的能量非常小(可以近似忽略),导致流动阻力也非常小(小于稳态流动);

(4) 纳米流控系统在能量吸收耗散领域具有重要的潜在应用价值,可以成为一种新型高效的能量吸收耗散材料,能够具有传统泡沫材料更高的能量吸收密度、短的载荷响应时间(足以缓冲常规冲击载荷),而且还很可能实现多次吸能耗散使用.

参考文献

- 1 Kalra A, Garde S, Hummer G. Osmotic water transport through carbon nanotube membranes. *Proc Natl Acad Sci*, 2003, 100: 10175–10180

- 2 Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Water desalination across nanoporous graphene. [Nano Lett](#), 2012, 12: 3602–3608
- 3 Sint K, Wang B, Král P. Selective ion passage through functionalized graphene nanopores. [J Am Chem Soc](#), 2008, 130: 16448–16449
- 4 Vlassiounk I, Smirnov S, Siwy Z. Ionic selectivity of single nanochannels. [Nano Lett](#), 2008, 8: 1978–1985
- 5 Gong X, Li J, Xu K, et al. A controllable molecular sieve for Na^+ and K^+ ions. [J Am Chem Soc](#), 2010, 132: 1873–1877
- 6 Tu Q, Yang Q, Wang H, et al. Rotating carbon nanotube membrane filter for water desalination. [Sci Rep](#), 2016, 6: 26183
- 7 Lai C C, Chang C J, Huang Y S, et al. Desalination of saline water by nanochannel arrays through manipulation of electrical double layer. [Nano Energ](#), 2015, 12: 394–400
- 8 Arash B, Wang Q. Detection of gas atoms with graphene sheets. [Comp Mater Sci](#), 2012, 60: 245–249
- 9 Jiang C, Yang T, Jiao K, et al. A DNA electrochemical sensor with poly-L-lysine/single-walled carbon nanotubes films and its application for the highly sensitive EIS detection of PAT gene fragment and PCR amplification of NOS gene. [Electrochim Acta](#), 2008, 53: 2917–2924
- 10 Arash B, Wang Q, Varadan V K. Carbon nanotube-based sensors for detection of gas atoms. [J Nanotechnol Eng Med](#), 2011, 2: 021010
- 11 Arash B, Wang Q, Wu N. Gene detection with carbon nanotubes. [J Nanotechnol Eng Med](#), 2012, 3: 020902
- 12 Portney N G, Ozkan M. Nano-oncology: Drug delivery, imaging, and sensing. [Anal Bioanal Chem](#), 2006, 384: 620–630
- 13 Singh R, Pantarotto D, Lacerda L, et al. Tissue biodistribution and blood clearance rates of intravenously administered carbon nanotube radio-tracers. [Proc Natl Acad Sci](#), 2006, 103: 3357–3362
- 14 Wu N, Wang Q, Arash B. Ejection of DNA molecules from carbon nanotubes. [Carbon](#), 2012, 50: 4945–4952
- 15 Guo S, Meshot E R, Kuykendall T, et al. Nanofluidic transport through isolated carbon nanotube channels: Advances, controversies, and challenges. [Adv Mater](#), 2015, 27: 5726–5737
- 16 Zhang Z S, Kang Y, Liang L J, et al. Peptide encapsulation regulated by the geometry of carbon nanotubes. [Biomaterials](#), 2014, 35: 1771–1778
- 17 Zhu X, Yuan Q, Zhao Y P. Capillary wave propagation during the delamination of graphene by the precursor films in electro-elasto-capillarity. [Sci Rep](#), 2012, 2: 927
- 18 van der Heyden F H J, Stein D, Dekker C. Streaming currents in a single nanofluidic channel. [Phys Rev Lett](#), 2005, 95: 116104
- 19 van der Heyden F H J, Bonthuis D J, Stein D, et al. Power generation by pressure-driven transport of ions in nanofluidic channels. [Nano Lett](#), 2007, 7: 1022–1025
- 20 Ren Y, Stein D. Slip-enhanced electrokinetic energy conversion in nanofluidic channels. [Nanotechnology](#), 2008, 19: 195707
- 21 Liu L, Chen X. Fast ion transport and phase separation in a mechanically driven flow of electrolytes through tortuous sub-nanometer nanochannels. [Chem Phys Chem](#), 2013, 14: 2413–2418
- 22 Yuan Q, Zhao Y P. Hydroelectric voltage generation based on water-filled single-walled carbon nanotubes. [J Am Chem Soc](#), 2009, 131: 6374–6376
- 23 Yuan Q, Zhu X, Lin K, et al. Molecular dynamics simulations of the enhanced recovery of confined methane with carbon dioxide. [Phys Chem Chem Phys](#), 2015, 17: 31887–31893
- 24 Lin K, Yuan Q, Zhao Y P, et al. Which is the most efficient candidate for the recovery of confined methane: Water, carbon dioxide or nitrogen? [Extreme Mech Lett](#), 2016, in press
- 25 Wu H A, Chen J, Liu H. Molecular dynamics simulations about adsorption and displacement of methane in carbon nanochannels. [J Phys Chem C](#), 2015, 119: 13652–13657
- 26 Eroshenko V, Regis R C, Souillard M, et al. Energetics: A new field of applications for hydrophobic zeolites. [J Am Chem Soc](#), 2001, 123: 8129–8130
- 27 Lefevre B, Saugey A, Barrat J L, et al. Intrusion and extrusion of water in hydrophobic mesopores. [J Chem Phys](#), 2004, 120: 4927–4938
- 28 Qiao Y, Cao G, Chen X. Effects of gas molecules on nanofluidic behaviors. [J Am Chem Soc](#), 2007, 129: 2355–2359
- 29 Xu B, Qiao Y, Chen X. Mitigating impact/blast energy via a novel nanofluidic energy capture mechanism. [J Mech Phys Solids](#), 2014, 62: 194–208
- 30 Chen X, Xu B, Liu L. Nanoscale fluid mechanics and energy conversion. [Appl Mech Rev](#), 2014, 66: 050803
- 31 Ibach H. Physics of Surfaces and Interfaces. New York: Springer Verlag, 2006
- 32 Smirnov S, Vlassiounk I, Takmakov P, et al. Water confinement in hydrophobic nanopores, pressure-induced wetting and drying. [ACS Nano](#), 2010, 4: 5069–5075
- 33 Whitby M, Quirke N. Fluid flow in carbon nanotubes and nanopipes. [Nat Nanotech](#), 2007, 2: 87–94
- 34 Majumder M, Chopra N, Andrews R, et al. Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes. [Nature](#), 2005, 438: 44
- 35 Holt J K, Gyu Park H, Wang Y, et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. [Science](#), 2006, 312: 1034–1037
- 36 Qin X, Yuan Q, Zhao Y, et al. Measurement of the rate of water translocation through carbon nanotubes. [Nano Lett](#), 2011, 11: 2173–2177
- 37 Chen J, Guo X, Tang Q, et al. Nanomechanical properties of graphene on poly (ethylene terephthalate) substrate. [Carbon](#), 2013, 55: 144–150

- 38 Yuan Q Z, Shen W H, Zhao Y P. Physical mechanics investigations of moving contact lines (in Chinese). *Adv Mech*, 2016, 46: 201608 [袁泉子, 沈文豪, 赵亚涛. 移动接触线的物理力学研究. *力学进展*, 2016, 46: 201608]
- 39 Alexiadis A, Kassinos S. Molecular simulation of water in carbon nanotubes. *Chem Rev*, 2008, 108: 5014–5034
- 40 Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, 2001, 414: 188–190
- 41 Grujicic M, Cao G, Roy W N. Atomistic modeling of solubilization of carbon nanotubes by non-covalent functionalization with poly(p-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-m-phenylenevinylene). *Appl Surface Sci*, 2004, 227: 349–363
- 42 Grujicic M, Cao G, Roy W N. Atomistic simulations of the solubilization of single-walled carbon nanotubes in toluene. *J Mater Sci*, 2004, 39: 2315–2325
- 43 Wei N, Peng X, Xu Z. Breakdown of fast water transport in graphene oxides. *Phys Rev E*, 2014, 89: 012113, arXiv: 1308.5367
- 44 Wei N, Peng X, Xu Z. Understanding water permeation in graphene oxide membranes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 5877–5883
- 45 Wang L Y, Wang F C, Yang F Q, et al. Molecular kinetic theory of boundary slip on textured surfaces by molecular dynamics simulations. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2014, 57: 2152–2160
- 46 Yuan Q, Zhao Y P. Topology-dominated dynamic wetting of the precursor chain in a hydrophilic interior corner. *Proc R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 2012, 468: 310–322
- 47 Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J Comp Phys*, 1995, 117: 1–19
- 48 Mashl R J, Joseph S, Aluru N R, et al. Anomalous immobilized water: A new water phase induced by confinement in nanotubes. *Nano Lett*, 2003, 3: 589–592
- 49 Mann D J, Halls M D. Water alignment and proton conduction inside carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 195503
- 50 Wang J, Zhu Y, Zhou J, et al. Diameter and helicity effects on static properties of water molecules confined in carbon nanotubes. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6: 829–835
- 51 Huang L L, Shao Q, Lu L H, et al. Helicity and temperature effects on static properties of water molecules confined in modified carbon nanotubes. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 3836–3844
- 52 Werder T, Walther J H, Jaffe R L, et al. Molecular dynamics simulation of contact angles of water droplets in carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2001, 1: 697–702
- 53 Lennard-Jones J E. Cohesion. *Proc Phys Soc*, 1931, 43: 461–482
- 54 Hockney R W, Eastwood J W. Computer Simulation Using Particles. BocaRaton: CRC Press, 1988
- 55 Alexiadis A, Kassinos S. Influence of water model and nanotube rigidity on the density of water in carbon nanotubes. *Chem Eng Sci*, 2008, 63: 2793–2797
- 56 Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P. The missing term in effective pair potentials. *J Phys Chem*, 1987, 91: 6269–6271
- 57 Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J Chem Phys*, 1983, 79: 926–935
- 58 Falk K, Sedlmeier F, Joly L, et al. Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: Superlubricity versus curvature dependent friction. *Nano Lett*, 2010, 10: 4067–4073
- 59 Price D J, Brooks C L. A modified TIP3P water potential for simulation with Ewald summation. *J Chem Phys*, 2004, 121: 10096–10103
- 60 Xu B, Li Y, Park T, et al. Effect of wall roughness on fluid transport resistance in nanopores. *J Chem Phys*, 2011, 135: 144703
- 61 Guillot B. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *J Mol Liquids*, 2002, 101: 219–260
- 62 Mahoney M W, Jorgensen W L. Diffusion constant of the TIP5P model of liquid water. *J Chem Phys*, 2001, 114: 363–366
- 63 Chen X, Cao G, Han A, et al. Nanoscale fluid transport: Size and rate effects. *Nano Lett*, 2008, 8: 2988–2992
- 64 Joseph S, Aluru N R. Why are carbon nanotubes fast transporters of water? *Nano Lett*, 2008, 8: 452–458
- 65 Alexiadis A, Kassinos S. The density of water in carbon nanotubes. *Chem Eng Sci*, 2008, 63: 2047–2056
- 66 Falk K, Sedlmeier F, Joly L, et al. Ultralow liquid/solid friction in carbon nanotubes: Comprehensive theory for alcohols, alkanes, OMCTS, and water. *Langmuir*, 2012, 28: 14261–14272
- 67 Goldsmith J, Martens C C. Pressure-induced water flow through model nanopores. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 528–533
- 68 Liu L, Chen X, Lu W, et al. Infiltration of electrolytes in molecular-sized nanopores. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 184501
- 69 Thomas J A, McGaughey A J H. Reassessing fast water transport through carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2008, 8: 2788–2793
- 70 Li X, Shi Y, Yang Y, et al. How does water-nanotube interaction influence water flow through the nanochannel? *J Chem Phys*, 2012, 136: 175101
- 71 Lu H, Nie X, Wu F, et al. Controllable transport of water through nanochannel by ratchet-like mechanism. *J Chem Phys*, 2012, 136: 174511
- 72 Wang L, Dumont R S, Dickson J M. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of water transport through carbon nanotube membranes at low pressure. *J Chem Phys*, 2012, 137: 044102

- 73 Zhao Y P, Yuan Q. Statics and dynamics of electrowetting on pillar-arrayed surfaces at the nanoscale. *Nanoscale*, 2015, 7: 2561–2567
- 74 Yuan Q, Zhao Y P. Wetting on flexible hydrophilic pillar-arrays. *Sci Rep*, 2013, 3: 1944
- 75 Yuan Q, Zhao Y P. Multiscale dynamic wetting of a droplet on a lyophilic pillar-arrayed surface. *J Fluid Mech*, 2013, 716: 171–188
- 76 Matsumoto M, Tanaka K. Nano bubble—Size dependence of surface tension and inside pressure. *Fluid Dyn Res*, 2008, 40: 546–553
- 77 Nejad H R, Ghassemi M, Langroudi S M M, et al. A molecular dynamics study of nano-bubble surface tension. *Mol Simul*, 2011, 37: 23–30
- 78 Park S H, Weng J G, Tien C L. A molecular dynamics study on surface tension of microbubbles. *Int J Heat Mass Transfer*, 2001, 44: 1849–1856
- 79 Langroudi S M M, Ghassemi M, Shahabi A, et al. A molecular dynamics study of effective parameters on nano-droplet surface tension. *J Mol Liquids*, 2011, 161: 85–90
- 80 Homman A A, Bourasseau E, Stoltz G, et al. Surface tension of spherical drops from surface of tension. *J Chem Phys*, 2014, 140: 034110
- 81 Sodt A J, Pastor R W. The tension of a curved surface from simulation. *J Chem Phys*, 2012, 137: 234101
- 82 Mo J, Li L, Zhou J, et al. Fluid infiltration pressure for hydrophobic nanochannels. *Phys Rev E*, 2015, 91: 033022
- 83 Ghoufi A, Malfreyt P, Tildesley D J. Computer modelling of the surface tension of the gas-liquid and liquid-liquid interface. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 1387–1409
- 84 Zhao Y P. Surface and Interface Mechanics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2012 [赵亚溥. 表面与界面物理力学. 北京: 科学出版社, 2012]
- 85 Block B J, Das S K, Oettel M, et al. Curvature dependence of surface free energy of liquid drops and bubbles: A simulation study. *J Chem Phys*, 2010, 133: 154702, arXiv: 1009.0609
- 86 Ghoufi A, Malfreyt P. Local pressure components and surface tension of spherical interfaces. Thermodynamic versus mechanical definitions. I. A mesoscale modeling of droplets. *J Chem Phys*, 2011, 135: 104105
- 87 van Giessen A E, Blokhuis E M. Direct determination of the Tolman length from the bulk pressures of liquid drops via molecular dynamics simulations. *J Chem Phys*, 2009, 131: 164705
- 88 Joswiak M N, Duff N, Doherty M F, et al. Size-dependent surface free energy and tolman-corrected droplet nucleation of TIP4P/2005 water. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 4267–4272
- 89 van Giessen A E, Blokhuis E M. Determination of curvature corrections to the surface tension of a liquid-vapor interface through molecular dynamics simulations. *J Chem Phys*, 2002, 116: 302–310
- 90 Moody M P, Attard P. Curvature dependent surface tension from a simulation of a cavity in a Lennard-Jones liquid close to coexistence. *J Chem Phys*, 2001, 115: 8967–8977
- 91 Werder T, Walther J H, Jaffe R L, et al. On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 1345–1352
- 92 Liu H, Cao G. Effectiveness of the Young-Laplace equation at nanoscale. *Sci Rep*, 2016, 6: 23936
- 93 Yuan Q, Zhao Y P. Precursor film in dynamic wetting, electrowetting, and electro-elasto-capillarity. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 246101
- 94 Yuan Q, Zhao Y P. Transport properties and induced voltage in the structure of water-filled single-walled boron-nitrogen nanotubes. *Biomicrofluidics*, 2009, 3: 022411
- 95 Sokhan V P, Nicholson D, Quirke N. Fluid flow in nanopores: Accurate boundary conditions for carbon nanotubes. *J Chem Phys*, 2002, 117: 8531–8539
- 96 Hanasaki I, Nakatani A. Flow structure of water in carbon nanotubes: Poiseuille type or plug-like? *J Chem Phys*, 2006, 124: 144708
- 97 Zhao J, Culligan P J, Qiao Y, et al. Electrolyte solution transport in electropolar nanotubes. *J Phys-Condens Matter*, 2010, 22: 315301
- 98 Xu B, Wang B, Park T, et al. Temperature dependence of fluid transport in nanopores. *J Chem Phys*, 2012, 136: 184701
- 99 Li J, Liao D, Yip S. Coupling continuum to molecular-dynamics simulation: Reflecting particle method and the field estimator. *Phys Rev E*, 1998, 57: 7259–7267
- 100 Cao G X, Qiao Y, Zhou Q L, et al. Water infiltration behaviours in carbon nanotubes under quasi-static and dynamic loading conditions. *Mol Simul*, 2008, 34: 1267–1274
- 101 Cao G, Qiao Y, Zhou Q, et al. Infiltration behaviour of water in a carbon nanotube under external pressure. *Philos Mag Lett*, 2008, 88: 371–378
- 102 Cao G. Working mechanism of nanoporous energy absorption system under high speed loading. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 8278–8286
- 103 Liu H, Cao G. Interaction between mechanical wave and nanoporous energy absorption system. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 4245
- 104 Liu H, Cao G. Effects of impact velocity on pressure-driven nanofluid. *J Chem Phys*, 2013, 139: 114701
- 105 Liu H, Cao G. Super energy absorption system based on nanofluidic glycerol solution. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 25223
- 106 Liu H, Cao G. Reusable energy absorption performance based on nanofluidic systems. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 5213–5220
- 107 Liu L, Zhao J, Culligan P J, et al. Thermally responsive fluid behaviors in hydrophobic nanopores. *Langmuir*, 2009, 25: 11862–11868

- 108 Zhao J, Liu L, Culligan P J, et al. Thermal effect on the dynamic infiltration of water into single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev E*, 2009, 80: 061206
- 109 Ganjani S H, Hossein N A. Molecular dynamics simulation of the effects of the carbon-water interaction parameters on the nanofluidic energy absorption system. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 11864–11870
- 110 Hoover W G. Canonical dynamics-equilibrium phase-space distributions. *Phys Rev A*, 1985, 31: 1695–1697
- 111 Qiao Y, Liu L, Chen X. Pressurized liquid in nanopores: A modified laplace-young equation. *Nano Lett*, 2009, 9: 984–988
- 112 Abascal J L F, Sanz E, Vega C. Triple points and coexistence properties of the dense phases of water calculated using computer simulation. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 556–562
- 113 Hu D, Jiang H, Meng K, et al. The impact mitigation of a heterojunction nanotube–water system: Behavior and mechanism. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 7395–7403
- 114 Chen F, Smith P E. Simulated surface tensions of common water models. *J Chem Phys*, 2007, 126: 221101
- 115 Bhatt D, Newman J, Radke C J. Molecular dynamics simulations of surface tensions of aqueous electrolytic solutions. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 9077–9084
- 116 Weast R C, Astle M J, Beyer W H. Handbook of Chemistry and Physics. BocaRaton: CRC Press, 1986
- 117 Han A, Lu W, Punyamurtula V K, et al. Effective viscosity of glycerin in a nanoporous silica gel. *J Appl Phys*, 2008, 104: 124908
- 118 Kong X, Surani F B, Qiao Y. Effects of addition of ethanol on the infiltration pressure of a mesoporous silica. *J Mater Res*, 2005, 20: 1042–1045
- 119 Sun Y, Guo Z, Xu J, et al. A candidate of mechanical energy mitigation system: Dynamic and quasi-static behaviors and mechanisms of zeolite β /water system. *Mater Des*, 2015, 66: 545–551
- 120 Walther J H, Ritos K, Cruz-Chu E R, et al. Barriers to superfast water transport in carbon nanotube membranes. *Nano Lett*, 2013, 13: 1910–1914
- 121 Sampayo J G, Malijevský A, Müller E A, et al. Communications: Evidence for the role of fluctuations in the thermodynamics of nanoscale drops and the implications in computations of the surface tension. *J Chem Phys*, 2010, 132: 141101, arXiv: 1211.2196
- 122 Ismail A E, Grest G S, Stevens M J. Capillary waves at the liquid-vapor interface and the surface tension of water. *J Chem Phys*, 2006, 125: 014702
- 123 Lü Y J, Wei B. Second inflection point of water surface tension. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 164106
- 124 Shi B, Sinha S, Dhir V K. Molecular dynamics simulation of the density and surface tension of water by particle-particle particle-mesh method. *J Chem Phys*, 2006, 124: 204715
- 125 Friedman S R, Khalil M, Taborek P. Wetting transition in water. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 226101
- 126 Zhang X, Yan T, Huang Y, et al. Mediating relaxation and polarization of hydrogen-bonds in water by NaCl salting and heating. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 24666–24671
- 127 Zhou X Y, Lu H J. The structure and dynamics of water inside armchair carbon nanotube. *Chin Phys*, 2007, 16: 335–339
- 128 Alexiadis A, Kassinos S. Self-diffusivity, hydrogen bonding and density of different water models in carbon nanotubes. *Mol Simul*, 2008, 34: 671–678
- 129 Kannam S K, Todd B D, Hansen J S, et al. How fast does water flow in carbon nanotubes? *J Chem Phys*, 2013, 138: 094701
- 130 Jing D, Bhushan B. Effect of boundary slip and surface charge on the pressure-driven flow. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 392: 15–26
- 131 Wang F C, Zhao Y P. Slip boundary conditions based on molecular kinetic theory: The critical shear stress and the energy dissipation at the liquid-solid interface. *Soft Matter*, 2011, 7: 8628–8634
- 132 Kong X, Qiao Y. Improvement of recoverability of a nanoporous energy absorption system by using chemical admixture. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 151919
- 133 Surani F B, Kong X, Panchal D B, et al. Energy absorption of a nanoporous system subjected to dynamic loadings. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 163111
- 134 Chen X, Surani F B, Kong X, et al. Energy absorption performance of steel tubes enhanced by a nanoporous material functionalized liquid. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 241918
- 135 Li J C M. Damping of water infiltrated nanoporous glass. *J Alloys Compd*, 2000, 310: 24–28
- 136 Saada M A, Rigolet S, Paillaud J L, et al. Investigation of the energetic performance of pure silica itq-4 (ifr) zeolite under high pressure water intrusion. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 11650–11658
- 137 Punyamurtula V K, Han A, Qiao Y. An experimental investigation on a nanoporous carbon functionalized liquid damper. *Philos Mag Lett*, 2006, 86: 829–835

Computational simulations of pressure-driven nanofluidic behavior

CAO GuoXin^{*}

Center for Applied Physics and Technology, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Since experimental investigation at nanoscale is highly challenging, computational simulations have been the main tool for studying nanofluidic behavior, among which molecular dynamics simulations based on the empirical potential have been the most effective method. In molecular dynamic simulations, the details of liquid molecules transporting through nanochannels (including the displacements, velocities and accelerations of all atoms in the system) can be explicitly determined, based on which the relationship between the transport behavior of liquid through nanochannels and the controlling variables of system (e.g., the driven load, nanochannel size and physical properties of liquids) will be effectively understood. Currently, the studies of pressure-driven nanofluidic behavior mainly include the wetting behavior of liquid to hydrophobic nanochannel initiated by the external pressure (infiltration behavior of liquid to nanowetting nanochannel), the transport behavior of liquid through nanochannel (including both equilibrated and non-equilibrated flows), the filling process of nanochannel and the variations of the liquid structure and potentials inside nanochannel. These investigations can provide a useful guideline for the potential applications based on nanofluidic behavior, e.g., designing the new nanofluid energy absorption/damping systems which have a higher energy absorption density and can be repeatedly used.

nanofluidic behavior, computational simulations, molecular dynamics, energy absorption and damping

PACS: 81.07.-b, 47.11.Mn, 45.20.dh, 62.25.-g

doi: [10.1360/SSPMA2016-00400](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00400)