受限空间分子自扩散性质的耗散粒子动力学模拟

徐俊波^①, 温浩^①, 杨超^{②*}

① 多相复杂系统国家重点实验室; 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

② 中国科学院绿色过程与工程重点实验室; 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: chaoyang@ipe.ac.cn

收稿日期: 2014-09-01; 接受日期: 2014-10-30; 网络版发表日期: 2014-12-19

doi: 10.1360/N032014-00240

摘要 基于耗散粒子动力学模拟研究了强排斥壁面作用下圆管状受限空间内单粒子及柔性链分子自扩散系数的变化规律, 并对空间受限作用下分子扩散性质的各向异性进行了深入分析. 结果表明, 随着圆管管径的增大, 单粒子及柔性链分子的自扩散系数均呈现先减小后增大的变化规律, 且出现自扩散系数最小值对应的管径随链长的增加逐渐减小; 柔性链分子因其在圆管中异于体相的伸展状况, 自扩散系数的变化幅度随链长的增加而变大; 圆管中分子径向自扩散系数随管径的增大逐渐增大, 并与管径近似为指数关系, 分子轴向自扩散系数则随管径的增大先减小后逐渐收敛于体相自扩散系数.

关键词

自扩散系数
限域传质
耗散粒子动力学
各向异性
Rouse 链

1 引言

受限空间中分子的扩散性质因其在膜分离、微流控及药物输送等领域的应用受到人们的广泛关注. 受限空间是指分子所处的环境至少有一维的空间尺寸与分子的特征尺寸具有可比性, 在空间受限作用下, 壁面对流体的影响显著增强, 分子扩散成为传质过程的决定性因素. 受限空间中分子的有效扩散系数通常描述如下^[1]:

$$D_e = D_b \varepsilon F(\lambda) / \tau \quad (1)$$

式中 D_e 和 D_b 分别为受限空间中分子的有效扩散系数及体相扩散系数, ε 和 τ 分别为空隙率及曲折因子, $F(\lambda)$ 为受限因子, 其中 λ 为分子直径与孔径之比. 借助于理论分析及实验数据回归等手段, 研究人员提出了多种受限因子的表达式^[1-5]. 各种表达式均呈现出分子扩散系数随受限空间尺寸减小而减小的规律, 但在表达式形式上有所不同. 然而, 与受限空间传质受限结论相悖的实验结果频频出现. 例如, Fornasiero 等^[6]发现, 在 2 nm 的碳纳米管膜中, 离子的通量是经

典 Hagen-Poiseuille 方程计算值的 1000 倍; 水分子在氧化石墨稀叠层结构^[7,8]、碳纳米管^[9]、水通道蛋白的疏水内腔^[10]中具有远超体相的传质速率; 减压榨油超临界萃取窄馏分在 SiO_2 模型催化剂中出现了扩散受阻因子大于 1 的情况^[11]. 上述体系的共性特征是壁面对流体具有强排斥作用, 由此引发的受限流体异于体相的复杂结构^[12]及壁面处的速度滑移现象不满足传统宏观连续介质模型的基本假设, 是实验结果相悖于受限空间传质受限理论的主要原因. 此外, 空间受限作用引发的分子扩散性质的各向异性也并没有引起研究人员足够的重视.

作为理论及实验研究的重要补充, 近年来, 随着计算机模拟技术的发展, 研究人员从模拟角度研究受限空间中分子扩散性质的变化规律^[12-16]. 分子动力学(molecular dynamics, MD)通过对分子位置及速度的统计分析对分子扩散性质进行准确模拟, 但受计算条件的限制, 模拟大部分为小分子体系, 而且受限体系分子数量及体系样本数, 模拟结果统计性较差. 此外, MD 专注于某一特定化合物的特点也限

制了其模拟结果的应用范围. 相比于 MD 方法, 介观尺度耗散粒子动力学(dissipative particle dynamics, DPD)简化了粒子间的相互作用, 能够实现对更大时空尺度对象的模拟, 并可以通过调整模拟参数实现对某一类化合物共性特征的定量或半定量模拟, 已成功应用于微流体^[17,18]、生物薄膜^[19]、沥青质扩散性质^[20]等体系的模拟, 是研究纳微尺度流体限域传质机制的一个合理选择.

综上所述, 强排斥壁面作用下流体分子的限域传质机制尚无合适的计算模型. 本文采用 DPD 方法, 营造了强排斥壁面的基本特征, 研究了圆管内单粒子及柔性链分子自扩散系数的变化规律, 并分析了空间受限作用下分子扩散性质的各向异性.

2 计算模型

2.1 DPD 方法简介

DPD 是在 MD、布朗动力学以及格子气模拟基础上产生的一种介观模拟方法^[21,22], 旨在解决 MD 难以解决的流体时间和空间尺度问题. DPD 方法采用一个粒子表示一团分子或者原子, 粒子的运动通过牛顿运动方程描述, 并通过改进的 Verlet 算法^[22]求解运动方程获得粒子自由运动的位置和速度:

$$\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} = \mathbf{v}_i, \quad m_i \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} = \mathbf{f}_i \quad (2)$$

其中, 作用在一个粒子上的合力由保守力 $\mathbf{F}_{ij}^C$ 、耗散力 $\mathbf{F}_{ij}^D$ 和随机力 $\mathbf{F}_{ij}^R$ 组成. 这 3 种力均为短程相互作用力, 截断半径 r_c 为 1. 保守力 $\mathbf{F}_{ij}^C$ 用于描述分子间的相容性, 在体系密度为 3 的条件下, 保守力参数 a_{ij} 与 Flory-Huggins 参数 χ_{ij} 之间关系为^[22]:

$$\chi_{ij} = 0.306(a_{ij} - 25) \quad (3)$$

耗散力 $\mathbf{F}_{ij}^D$ 与随机力 $\mathbf{F}_{ij}^R$ 分别描述流体的黏滞作用及流体分子的布朗运动, 二者之间满足波动-耗散理论, 以保持模拟体系的温度恒定. 在 DPD 模型中, 所有的参数都是无量纲的, 依据模型的粗粒化程度, 模型中单位空间及时间尺度定义为^[23]:

$$r_c = 3.107(\rho N_m)^{1/3} \times 10^{-10} \quad (4)$$

$$\tau = 14.1 N_m^{5/3} \times 10^{-12} \quad (5)$$

其中 r_c 的单位为 m, τ 的单位为 s. 式中 ρ 为模拟体系密度, N_m 为一个 DPD 粒子等量于水分子的数量. 通常 N_m 为 3, 相应的单位空间及时间分别为 6.46 Å、

88.0 ps.

2.2 模拟条件及模拟结果统计分析

本文采用固定的 DPD 粒子来构造固体壁面, 构成壁面的固体粒子密度等同于流体相的粒子密度, 固体粒子与体系中其他粒子的作用采用 DPD 的基本形式, 且保守力作用参数设定为 50.0, 以营造壁面强排斥作用, 并防止流体粒子进入或者穿越固体边界. 体系中的单粒子及柔性链分子均由同种粒子构成, 粒子间的保守力作用参数为 25.0, 以消除因粒子类型不同而出现的分子聚集态结构对分子扩散性质的影响. 柔性链分子链节之间采用弹簧力描述, 弹性系数取为 2.0. 体系的密度设定为 3, 相应单粒子或柔性链分子重复单元的半径 r_p 约为 0.43. 为了准确反映圆管管径的影响, 文中管径相关的模拟结果横坐标均采用 r/r_p . 模拟时间步长为 0.03, 每个体系共进行 80000 步模拟, 10000 步后开始统计分析模拟结果. 模拟体系无因次温度为 1.0, 随机力系数 σ 和耗散力系数 γ 按惯例分别取为 3.0 和 4.5^[22], 二者之间的关系满足波动-耗散理论.

体相自扩散系数采用大小为 30×30×30 的周期边界盒子模拟计算, 对圆管状受限空间的模拟, 轴向(z 向)长度设定为 30, 圆管半径的取值范围为 1~28. 柔性链分子的链长取值范围为 3~10, 以保障模拟结果的统计性. 分子的自扩散系数通过下式计算:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) \right|^2 \right\rangle \quad (6)$$

式中右侧尖括号部分为均方位移(mean square displacement, MSD). 为了考察空间受限作用下分子扩散性质的各向异性, x 、 y 、 z 3 个方向的自扩散系数可通过下式计算^[13]:

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \left\langle \left| r_i(t) - r_i(0) \right|^2 \right\rangle \quad (i = x, y, z) \quad (7)$$

相应分子的总自扩散系数为 3 个方向自扩散系数的算术平均值:

$$D = \frac{D_x + D_y + D_z}{3} \quad (8)$$

3 结果与讨论

为了考察受限空间几何尺寸对分子扩散性质的影响, 本文首先采用周期边界盒子计算了体相中分

子的自扩散系数, 并通过与文献报道模拟结果及标度理论的比较检验了计算模型的可靠性, 进而研究了空间受限作用下分子自扩散系数与受限空间几何尺寸、分子结构之间的关系, 分析了扩散系数在 x 、 y 、 z 3 个方向上分量的变化规律。

3.1 体相中分子的扩散性质

体相中单粒子及柔性链分子的自扩散系数的变化规律如图 1 所示, 图中横坐标采用倒数坐标系。由图中可以看出, 单粒子(链长为 1 的分子)的体相自扩散系数 D_b 约为 0.34, 与 Groot 的估算结果^[22]近似一致。随着柔性链链长的增大, 分子的扩散能力逐渐减弱, D_b 与链长 N 的倒数呈线性关系, 拟合相似度 (Adj.R-square) 高于 0.99。由于模拟过程中分子链长较小, 分子链之间的缠结可以忽略, 因此 D_b 与 N 之间的关系满足 $D_b \propto N^{-1}$ 的 Rouse 链模型^[24]。此外, 从图 1 中还可以看出, 分子自扩散系数与其在 x 、 y 、 z 3 个方向上的分量(D_x 、 D_y 、 D_z)基本重合, 也表明在周期边界条件下, 分子的扩散是各向同性的。

体相中柔性链分子末端距 l_{pb} 与链长 N 间的关系如图 2 所示, 这里 l_{pb} 为模拟体系中所有分子首粒子与末端粒子间距离的算术平均值。由图中可以看出, 随着分子链长度的增大, l_{pb} 逐渐增大, 且正比于链段数量 $(N-1)$ 的 $1/2$ 次方 (Adj.R-square 高于 0.99), 与 Rouse 链的标度理论模型^[24]吻合。以上模拟结果均从不同角度验证了计算模型的合理性。

3.2 圆管中单粒子分子的扩散性质

在圆管中, 分子在圆管径向的运动受到抑制, 导

图 1 体相分子自扩散性质随分子链长的变化规律

图 2 链状分子末端距随分子链长的变化规律

致分子的扩散性质与体相中存在明显差异。体相中分子的扩散是各向同性的, x 、 y 、 z 3 个方向上的均方位移趋于一致, 且均方位移及其在 3 个方向上的分量与模拟时间步间均呈现很好的线性关系(图 3)。

圆管中分子的扩散性质则明显表现为各向异性(图 4): 与圆管径向相对应的 x 、 y 两个方向上的均方位移趋于一致, 且均呈现出随模拟时长先迅速增大后增速逐渐趋于平缓的变化规律; 与圆管轴向相对应的 z 向均方位移则与模拟时间步间呈现很好的线性关系, 且随着模拟时间的推移, 其在数值上明显大于其他两个方向。强排斥壁面作用下分子在圆管径向的置换是模拟统计之初径向均方位移迅速增大的主要原因, 随着置换过程的结束, 径向均方位移的变化逐渐趋于平缓。此外, 圆管管径越大, 置换过程所需要的时间越长。与圆管径向分子的扩散性质不同, 圆管轴向的扩散性质近似于分子体相扩散性质。

图 3 体相中分子均方位移的变化规律

图 4 圆管中分子均方位移的变化规律($r=17$)

圆管径向分子均方位移的异常为分子自扩散系数的计算带来了一定困难, 本文采用的处理方法是忽略均方位移快速上升的部分, 通过对均方位移增速平缓的部分进行直线拟合, 根据式(8)、(9)计算自扩散系数及其在 3 个方向上的分量. 由图 5 可以看出, 圆管内单粒子分子的自扩散系数小于体相扩散系数, 且随着管径的增大, 分子自扩散系数呈现先减小后增大的变化规律, 并可划分为快速下降区(I 区)、平稳波动区(II 区)及缓慢增长区(III 区), 与文献报道的 MD 模拟结果^[16]定性一致; 扩散系数最小值对应的 r/r_p 大于文献值, 其原因可能是统计计算过程中忽略 MSD 快速上升部分使自扩散系数的模拟结果在数值上被低估.

图 6 为自扩散系数在 x 、 y 、 z 3 个方向上的分量 (D_x 、 D_y 、 D_z)随管径的变化规律. 由图中可以看出, D_z 远大于 D_x 、 D_y , 这与前面提到的 3 个方向均方位移的变化规律一致. D_x 、 D_y 与管径 r 在双对数坐标系下近似为线性关系(图 6(a)), 拟合可得在我们模拟的取值

图 6 单粒子分子 D_x 、 D_y (a)和 D_z (b)随管径的变化规律

范围内 D_x/D_{xb} 、 $D_y/D_{yb} \propto (r/r_p)^{3.5}$ (Adj.R-square 高于 0.93). D_z 随管径的增大先减小后逐渐收敛于分子体相扩散系数(图 6(b)), 其中在 D_z 逐渐减小的区域, D_z 与管径 r 在双对数坐标系下同样近似为线性关系, 拟合可得 $D_z/D_{zb} \propto (r/r_p)^{-0.13}$ (Adj.R-square 高于 0.90, 图 6(b)插图). 鉴于分子在圆管中的轴向扩散为圆管通量的决定因素, 本文的模拟结果也定性解释了文献中受限空间传质加速的实验现象^[6-11].

圆管管径较小时, 壁面对流体分子的强排斥作用转化为分子轴向扩散的推动力是轴向扩散系数大于体相扩散系数的主要原因, 随着圆管管径的增大, 壁面对分子扩散的作用逐渐减弱, 轴向扩散系数逐渐收敛于体相扩散系数. 此外, 当 r/r_p 小于 26 时, D_x 、 D_y 趋近于零, D_z 随管径的增大迅速下降, 此时分子的总自扩散系数处于 D_z 控制区域, 对应于图 5 中的区域 I; 当 r/r_p 介于 26 与 51 之间时, D_x 、 D_y 、 D_z 的变化均不显著, 此时分子的总自扩散系数平稳震荡, 对应于图 5 中的区域 II; 当 r/r_p 大于 51 时, D_x 、 D_y 随管径

图 5 圆管内单粒子分子自扩散系数随管径的变化规律

的增大缓慢增大, D_z 平稳震荡, 分子的自扩散系数处于 D_x 、 D_y 控制区域, 对应于图 5 中的区域 III.

3.3 圆管中柔性链分子的扩散性质

与受限空间单粒子分子的扩散性质仅受空间尺寸的影响不同, 柔性链分子还受链伸展状况的影响. 图 7 为圆管中链状分子末端距与体相末端距的比值随管径的变化关系, 圆管中链状分子的末端距均大于体相, 且随着管径的增大, 末端距逐渐减小. 其中, 链长分别为 3、4 的链状分子, 其末端距随管径的增大呈现了迅速下降→平稳波动→迅速下降的变化过程, 并逐渐趋近于体相末端距, 与 Wang 等^[25]归纳的柔性链在方孔中伸展状况的变化规律定性一致, 其原因尚待进一步研究. 受本文模拟体系尺寸的限制, 链长大于 4 的链状分子仅呈现了前两种变化情况.

链的伸展状况越好, 意味着分子聚集态结构具有更好的有序性, 分子扩散的阻力更低. 图 8 为柔性链分子自扩散系数随管径的变化关系, 由图中可以看出, 与单粒子分子自扩散系数的变化规律相同的是, 圆管中柔性链分子的自扩散系数小于体相扩散系数, 随管径的增大, 链状分子自扩散系数同样经历了先减小后逐渐增大的变化过程. 随着链长的增大, 分子自扩散系数的平稳震荡区域逐渐减小. 扩散系数最小值对应的 r/r_p 值随链长逐渐减小, 链长为 3~6 时 r/r_p 约为 27.91, 链长为 7、8、9、10 时 r/r_p 分别为 23.26、18.60、18.60、9.30. 此外, 随着链长的增大, 链状分子在圆管中具有更好的有序性, 扩散阻力降低, 导致链状分子扩散系数的变化幅度更大.

图 9 为 D_x 、 D_z 随管径的变化规律, 由于圆管中 D_x 、 D_y 基本一致, 因此这里仅采用 D_x 描述柔性链分

子在圆管径向的扩散性质. 由图中可以看出, 与单粒子分子自扩散系数的变化相同的是, D_x 随管径的增大逐渐增大(图 9(a)), D_z 先减小后逐渐收敛于体相自扩

图 7 链状分子末端距随管径及分子链长的变化规律

图 8 圆管内柔性链分子自扩散系数随管径的变化规律

图 9 柔性链分子 D_x (a) 和 D_z (b) 随管径的变化规律

散系数(图 9(b)). D_x/D_{xb} 与 r/r_p 之间的关系可由 $D_x/D_{xb} \propto (r/r_p)^a$ 描述. 对模拟结果进行拟合, 指数 a 在 3.2~3.9 之间波动(Adj.R-square 均高于 0.90), 近似于单粒子分子模拟中得到的指数 3.5.

此外, 随着链长的增大, D_x 的变化更为显著, 分子在轴向的扩散则由于近似于体相, 除了 D_z 因链伸展状况不同导致的变化幅度上的区别外, 链长对 D_z 的影响并不显著. 链长越长, 分子径向扩散系数越大, 轴向扩散系数则相对稳定的模拟结果也解释了扩散系数最小值对应的 r/r_p 值随链长逐渐减小的原因.

4 结论

采用 DPD 方法模拟研究了强排斥壁面作用下圆管中单粒子及链状分子扩散性质的变化规律. 空间

受限作用下分子自扩散系数表现为各向异性: 固体界面的强排斥作用转化为分子轴向扩散的推动力, 分子轴向自扩散系数大于体相自扩散系数, 并随管径的增大先减小后逐渐收敛于体相自扩散系数; 径向空间约束作用使分子径向自扩散系数小于体相, 且与管径间的关系近似为 $D_x/D_{xb} \propto (r/r_p)^{3.5}$. 分子总自扩散系数也因此随管径增大经历了迅速下降→平稳波动→逐渐增大的变化过程. 链状分子在受限空间中具有更好的伸展状况及有序性, 自扩散系数的变化幅度更大. 受限模拟体系的尺寸, 模拟过程中随链状分子链长的增大分子总数降低, 统计性变差, 此外, 分子聚集态结构、分子间相互作用等因素对分子自扩散系数也有显著影响, 有必要进一步通过扩大模拟体系规模、调整力场参数等手段对流体限域传质机制进行深入研究.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21306199, 21490584)、国家重点基础研究发展计划(2012CB224806)和国家杰出青年科学基金(21025627)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Tsai CH, Massoth FE, Lee SY, Seader JD. Effects of solvent and solute configuration on restrictive diffusion in hydrotreating catalysts. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30: 22–28
- 2 Beck RE, Schultz JS. Hindered diffusion in microporous membranes with known pore geometry. *Science*, 1970, 170: 1302–1305
- 3 Chantong A, Massoth FE. Restrictive diffusion in aluminas. *AIChE J*, 1983, 29: 725–731
- 4 Ramos RL, Perez RO, Barron JM. External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chem Eng J*, 2012, 183: 141–151
- 5 Chen ZT, Xu CM, Gao JS, Zhao SQ, Xu ZM. Hindered diffusion of residue narrow cuts through polycarbonate membranes. *AIChE J*, 2010, 56: 2030–2038
- 6 Fornasiero F, Park HG, Holt JK, Stadermann M, Grigoropoulos CP, Noy A, Bakajin O. Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 17250–17255
- 7 Nair RR, Wu HA, Jayaram PN, Grigorieva IV, Geim AK. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 2012, 335: 442–444
- 8 Joshi RK, Carbone P, Wang FC, Kravets VG, Su Y, Grigorieva IV, Wu HA, Geim AK, Nair RR. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*, 2014, 343: 752–754
- 9 Holt JK, Park HG, Wang YM, Stadermann M, Artyukhin AB, Grigoropoulos CP, Noy A, Bakajin O. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, 2006, 312: 1034–1037
- 10 Agre P. Membrane water transport and aquaporins: looking back. *Biol Cell*, 2005, 97: 355–356
- 11 刘子媛, 陈胜利, 董鹏, 葛秀军, 孙昱东. 重油在催化剂中的有效扩散系数及扩散受阻因子. 石油化工高等学校学报, 2011, 24: 1–5
- 12 Zhu YD, Zhou J, Lu XH, Guo XJ, Lu LH. Molecular simulations on nanoconfined water molecule behaviors for nanoporous material applications. *Microfluid Nanofluid*, 2013, 15: 191–205
- 13 Liu YC, Wang Q, Lv LH. Transport properties of fluids in micropores by molecular dynamics simulation. *Chinese J Chem*, 2004, 22: 238–242
- 14 Bourg IC, Steefel CI. Molecular dynamics simulations of water structure and diffusion in silica nanopores. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 11556–11564
- 15 Zhu HC, Ghooifi A, Szymczyk A, Balanec B, Morineau D. Computation of the hindrance factor for the diffusion for nanoconfined ions:

- molecular dynamics simulations versus continuum-based models. *Mol Phys*, 2012, 110: 1107–1114
- 16 Taghavi F, Javadian S, Hashemianzadeh SM. Molecular dynamics simulation of single-walled silicon carbide nanotubes immersed in water. *J Mol Graph Model*, 2013, 44: 33–43
- 17 周吕文, 刘谋斌, 常建中. 微通道中高分子运动的耗散粒子动力学模拟. *高分子学报*, 2012: 720–727
- 18 Hu SW, Sheng YJ, Tsao HK. Polymer stretch in two-phase microfluidics: effect of wall wettability. *Biomicrofluidics*, 2012, 6: 024130
- 19 Chang HY, Lin YL, Sheng YJ. Structural characteristics and fusion pathways of onion-like multilayered polymersome formed by amphiphilic comb-like graft copolymers. *Macromolecules*, 2013, 46: 5644–5656
- 20 Wang SB, Xu JB, Wen H. The aggregation and diffusion of asphaltenes studied by GPU-accelerated dissipative particle dynamics. *Comput Phys Commun*, 2014, 185: 3069–3078
- 21 Hoogerbrugge PJ, Koelman J. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhys Lett*, 1992, 19: 155–160
- 22 Groot RD, Warren PB. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J Chem Phys*, 1997, 107: 4423–4435
- 23 Groot RD, Rabone KL. Mesoscopic simulation of cell membrane damage, morphology change and rupture by nonionic surfactants. *Biophys J*, 2001, 81: 725–736
- 24 Rouse PE. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *J Chem Phys*, 1953, 21: 1272–1280
- 25 Wang YW, Tree DR, Dorfman KD. Simulation of DNA extension in nanochannels. *Macromolecules*, 2011, 44: 6594–6604

Dissipative particle dynamics simulation of molecule self-diffusion under cylindrical confinement

Junbo Xu¹, Hao Wen¹, Chao Yang^{2*}

1 State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems; Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2 Key Laboratory of Green Process and Engineering; Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author (email: chaoyang@ipe.ac.cn)

Abstract: The self-diffusion coefficient of molecules of one bead or flexible chain type under cylindrical confinement with strong exclusion interface was simulated by dissipative particle dynamics, and the anisotropy of molecular self-diffusion was analyzed in detail. The simulation results show that the self-diffusion coefficients of molecules of one bead or flexible chain type first decreased and then increased with the increase of the cylinder radius, and the cylinder radius corresponding to the minimum self-diffusion coefficient decreased with the increase of molecule length. The variation range of the self-diffusion coefficient of flexible chain molecules was amplified with the increase of the molecule length, due to the difference of their extension between the confinement and the bulk state. With the increase of the cylinder radius, the radial self-diffusion coefficient increased and approximately has an exponential relationship with the cylinder radius; the axial self-diffusion coefficient first decreased and then gradually converged to the bulk self-diffusion coefficient.

Keywords: self-diffusion coefficient, mass transfer under confinement, dissipative particle dynamics, anisotropy of self-diffusion, Rouse polymer chain