

纳米通道内液体流动的滑移现象^{*}

曹炳阳[†] 陈 民 过增元

(清华大学工程力学系, 北京 100084)

(2005 年 7 月 25 日收到; 2005 年 12 月 17 日收到修改稿)

采用分子动力学模拟方法研究了液态氩在铂纳米通道内的流动, 通过改变流体和壁面之间的势能作用获得了流体和通道表面之间浸润性质不同时的滑移现象. 研究发现: 液体分子在亲水性通道表面附近呈类固体性质, 数密度和有序性较大, 而在疏水性表面附近的平均数密度降低, 形成一个低密度层; 液体流动在固体表面的速度滑移随着液体与表面势能作用的增强而减小, 当液体和表面的浸润性不同时可以发生滑移、表观无滑移和负滑移现象; 液体在固体表面的表观滑移是液体在固体表面的速度滑移、粘附和流体内部滑移的综合作用的结果.

关键词: 纳米尺度流动, 速度滑移, 浸润性, 分子动力学模拟

PACC: 4760, 4790, 0340

1. 引 言

近十几年来, 自然科学和工程技术发展的一个重要趋势是朝微型化和纳米化迈进, 微纳电子机械系统(MEMS/NEMS)将现代科学与技术真正推进到纳米尺度领域, 并在工业、生物工程及信息技术等领域获得了广泛的应用, 因而迫切需要弄清纳米尺度条件下的流体流动规律^[1-4]. 在常规尺度条件下, 液体在固体表面流动的速度滑移由于很小而常常被忽略, 但是对于纳米尺度流动, 流体系统极大的面体比使得表面现象成为影响流动的主导因素, 液体在固体表面纳米量级的滑移也会给流体输运带来重要的影响^[5]. 因此, 纳米尺度流动中的滑移现象研究近几年来受到了国际上微纳尺度流体力学领域的广泛关注.

液体流动在固体表面发生的速度滑移现象已得到了实验和分子动力学模拟研究的支持. 近几年的实验提供了液体流动在固体表面存在速度滑移的有力证据^[6-9], 并发现液体流动在疏水性表面容易产生较大的速度滑移, 但在亲水性表面还未得到肯定的结论, 另一方面, 由于实验条件和测量精度的限制, 对液体滑移现象的规律及其机理的认识还非常有限. 分子动力学模拟(MDS)方法以微观粒子之

间的作用模型为基础, 不引入常规假设, 在探索纳米尺度下的物理现象方面具有独到的优势, 进入 20 世纪 70 年代以来被用于探索纳米尺度的流体力学问题. Thompson 等^[10]采用分子动力学模拟方法研究了两种不混合流体在纳米通道内的 Couette 流动, 发现无滑移边界条件在接触线附近不成立. Thompson 等^[11]后来的模拟揭示了滑移长度随速度剪切率的关系, 并获得了从线性到非线性过渡的临界速度剪切率. Sun 等^[12]、Barrat 等^[13]和 Nagayama 等^[14]对纳米通道流动的分子动力学模拟研究都表明流体在疏水性表面会存在明显的速度滑移, 例如文献[13]获得液体和表面的接触角为 140°时的滑移长度达到了 30 个分子直径尺度, 但是流体和表面为亲水性时则没有速度滑移发生. Cieplak 等^[15]的分子动力学模拟则发现滑移长度和流体分子在壁面附近的组织形态有密切的关系. 从前人的研究来看, 液体同固体表面之间的浸润性是影响滑移现象的一个主导因素, 其滑移规律和物理机理还需要进一步研究.

本文采用分子动力学模拟方法研究液态氩在纳米通道内的 Couette 流动, 通道壁面为铂及其模型固体, 通过改变氩和壁面之间的势能作用来获得流体和通道表面不同的浸润性, 意在研究液体与通道表面之间的浸润性质对滑移现象的影响及其机理.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10372051)资助的课题.

[†] E-mail: caoby@tsinghua.edu.cn

2. 分子动力学模拟细节

模拟的纳米通道内液体的 Couette 流动系统如图 1 所示. 图中深色原子为以铂为模型的固体壁面, 两壁面都平行于 XY 面, X 、 Y 方向为周期性边界条件. 浅色原子为液态氩, 在上下两个壁面分别以相同的速率 U 沿 X 方向作反向运动的作用下, 通道内的液体形成 Couette 剪切流动.

氩原子之间以及氩原子和铂原子之间的势能作用均采用 Lennard-Jones (LJ) 势能函数, 即

$$\phi(r) = 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

其中 r 为原子之间的距离, 能量参数 ϵ 和距离参数 σ 的取值为^[16]: 对于氩原子之间的作用, $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{J}$, $\sigma = 3.405 \times 10^{-10} \text{m}$; 对于氩原子和铂原子之间的作用, $\epsilon_{\text{ArPt}} = 0.894 \times 10^{-21} \text{J}$, $\sigma_{\text{ArPt}} = 3.085 \times 10^{-10} \text{m}$. 氩原子的质量为 $m = 6.633 \times 10^{-26} \text{kg}$, 铂原子的质量为 $m_{\text{Pt}} = 3.24 \times 10^{-25} \text{kg}$.

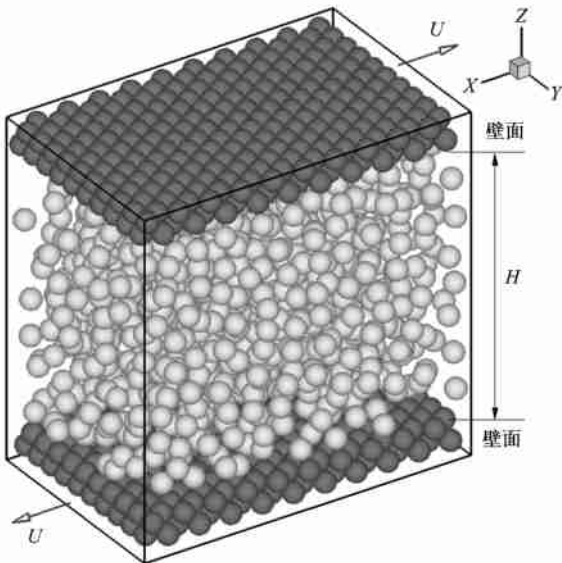


图 1 模拟纳米通道内液体的 Couette 流动系统

为反映流体与通道壁面之间不同的浸润性, 本文分子动力学模拟选取氩和固体壁面之间的 LJ 势能函数为

$$\phi_{\text{ArSo}} = 4c_{\text{ArPt}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{ArPt}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{ArPt}}}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

其中, ϕ_{ArSo} 表示氩原子和壁面原子之间的 LJ 势能, ϵ_{ArPt} 和 σ_{ArPt} 表示氩原子和铂原子之间的 LJ 作用势能量和距离参数. 其中的势能系数 c 用来调整氩液体

和壁面之间的浸润性, 其意义是指氩原子和壁面原子之间的作用力相对于距离相等的氩原子和铂原子作用力的倍数, c 越大则表示氩原子和壁面原子之间的势能作用越强, $c = 1$ 则表示氩原子和铂原子之间的势能作用. 这样, 液态氩和壁面之间的接触角可表示为^[17]

$$\cos \theta = 2 \frac{c_{\text{ArPt}}}{\epsilon_{\text{ArPt}}} - 1, \quad (3)$$

其中 $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{J}$ 为氩原子之间 LJ 作用势的能量参数. 液态氩和固体表面的作用势很强时, (3) 式的余弦值会有大于 1 的情况, 此时接触角认为是 0° . 本文研究的几种典型的势能系数对应的接触角如表 1 所示.

表 1 流体和通道表面势能作用不同时的接触角

势能系数 c	3.0	2.0	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2
接触角 $\theta / (^\circ)$	0	0	38	65	86	107	130

模拟流动系统的通道宽度为 $H = 9.0$ (3.07 nm), 系统在 X 和 Y 方向的计算域尺度为 $L_x \times L_y = 9.0 \times 5.0$. 壁面运动速度为 $U = 0.1 \text{ m/s}$, 其中 $\sigma = (\epsilon/m)^{0.5}$, 此时流动系统的速度剪切率满足 2 ns^{-1} , 流动的边界滑移规律仍符合 Navier 公式^[11]. 流体和固体壁面的温度都控制为恒温 $T = 119.8 \text{ K}$. 对于粒子之间作用力的计算, 选取搜寻效率比较高的元胞关联方法. 对于粒子的动力学方程, 采用 Verlet 蛙跳 (Verlet-Leapfrog) 算法^[18], 运动方程的积分时间步长为 $dt = 0.01$. 前 200000 时间步的模拟计算为系统稳定时间, 然后统计结果大约为 500000 时间步.

3. 模拟结果及讨论

3.1. 液体分子的分布

固体表面与流体分子间势能作用的影响域只有几个分子直径即纳米量级, 直接影响到的就是流体分子在表面附近的分布, 现有的文献也表明纳米通道内流体流动的滑移现象和流体分子在通道内的分布状态有密切的关系^[14,15].

流体与壁面原子势能作用不同时流体分子在纳米通道内的密度分布如图 2 所示, 其中横坐标表示与通道中心线的距离, 以 σ 为长度单位, 纵坐标为数密度, 单位 nm^{-3} 表示体积 nm^3 中的流体分子个数.

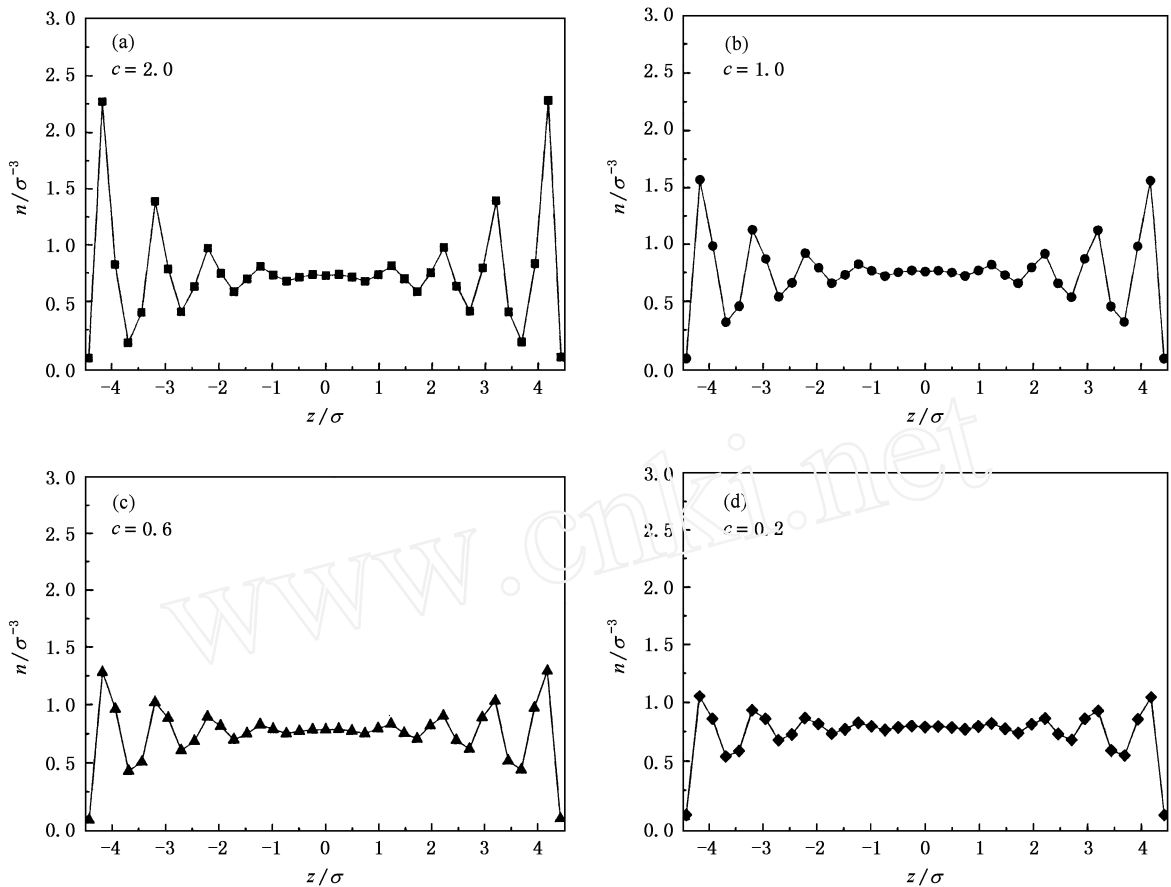


图2 纳米通道内流体分子的分布

势能系数为 $c = 2.0$ 和 $c = 1.0$ 时,液态氩同通道壁面之间的接触角分别为 0° 和 38° ,呈亲水性,流体分子在纳米通道内的统计数密度分布如图 2(a) 和 (b) 所示. 可以看出,由于流体分子和通道壁面之间较强的势能作用,流体分子在靠近壁面处存在较为明显的分层现象,大约有 3—4 个明显的分层,每个层的尺度大约为 1 个流体分子直径,通道壁面势能作用的影响区域大约为 1.0—1.4 nm. 第一层处于通道壁面势阱的流体分子相对稳定,呈较为有序的分布状态,这个流体分子层的分布结构已为前人的研究揭示,发现流体分子在壁面晶格结构的影响下其分布也近似于固体壁面原子的晶格结构,这种稳定有序的流体分子结构在前人的研究中常被称为“类固体”^[19]. 第一层外还存在约 3 个流体分子层,其密度逐渐降低,同时流体分子分布的有序性也下降,流体在通道的中心区不再受壁面势能作用的影响而趋近于宏观流体的性质. 当势能系数为 $c = 0.6$ 时,流体和壁面之间的接触角约为 86° ,流体分子之间的势能作用和流体分子与壁面原子间的作用大致相当,

此时流体分子的统计密度分布如图 2(c) 所示. 仍然可以看到壁面附近存在的层状的密度分布,但是,靠近壁面的流体分子层统计密度较之流体和壁面为亲水性时变小,此时由于流体分子和壁面之间的势能作用变弱,流体分子在靠近壁面的分布有序性也降低. 而当 $c = 0.2$ 时,流体和壁面之间的接触角约为 130° ,其浸润性质和汞在玻璃表面的接触角大致相当,此时流体和壁面之间为疏水性,流体分子的密度分布如图 2(d) 所示. 可以看到,壁面附近仍存在比较弱的非均匀密度分布,这种空间密度的涨落以及层和层之间的间隙使得近壁面流体的平均密度降低,形成疏水表面附近流体的低密度层. 前人的研究曾猜测液体的滑移源于液体在疏水性表面附近会存在低密度区域^[20],本文的分子动力学模拟也为其提供了支持.

综上所述,由于受壁面势能作用的影响,流体分子在纳米通道近壁区表现出层状的、空间涨落的并呈一定有序性的分布状态. 对于亲水性表面,流体分子的在通道壁面的附近呈类固体性质,流体密度

和流体分子的有序性增大;对于疏水性表面,流体在通道壁面附近的平均密度降低,形成一个低密度层.这种纳米通道内不同的流体分布状态会导致近壁面流体分子的动量运输能力的不同,和速度滑移的关系在下一节中给予分析.

3.2. 速度滑移现象

流体与通道表面的势能作用不同时,或者说流体与表面的浸润性不同时,分子动力学模拟获得纳米通道内液体 Couette 流动在 x 方向的流动速度分布如图 3 所示, a-d 分别为模拟获得的 4 种势能作用下典型的流动滑移现象,图中实线代表无滑移时的 Navier-Stokes (NS) 方程理论解的速度分布,虚线为模拟获得主流区速度分布的线性拟合. 对于不同的流体与通道壁面势能作用,在通道中心区, Couette 流动的速度分布都呈现出线性分布,和 NS 方程的理论预测符合,这也说明 NS 方程理论解对于几个纳米尺度的通道主流区的速度分布仍然适用,这个尺度也是前人研究纳米尺度流动广泛模拟的尺

度^[10-15],有的研究表明当通道减小到只有 4-5 个流体分子直径尺度时 NS 方程不再成立^[21]. 纳米通道内的液体流动在壁面附近的速度分布决定于流体与通道壁面的势能作用强度,当流体与壁面的势能作用不同时,流动在壁面附近会表现出不同的速度滑移现象.

当势能作用系数 $c = 3.0$ 时,模拟 Couette 流动的速度分布如图 3(a) 所示,此时流体和通道壁面的势能作用比较强,靠近固壁表面的第一层流体分子的平均宏观速度约为 $|u_x/U| = 1.00 \pm 0.02$,可见,靠近壁面的流体和壁面以相同的速度运动,相对速度为 0,从而形成一层稳定的壁面“粘附层”. 粘附层为距离固体表面大约 1 个分子直径区域,对应于流体分子密度分布中的第一层流体分子. 近壁面受到壁面势能作用影响的区域,流体流动的速度剪切率比通道中心区的流动要小,这反映出近壁面流体的粘度由于壁面势能作用的影响而增大^[22]. 按照 Navier 边界条件的定义,基于主流区速度分布的线性延长而计算的流动在壁面处的速度将超过壁面的

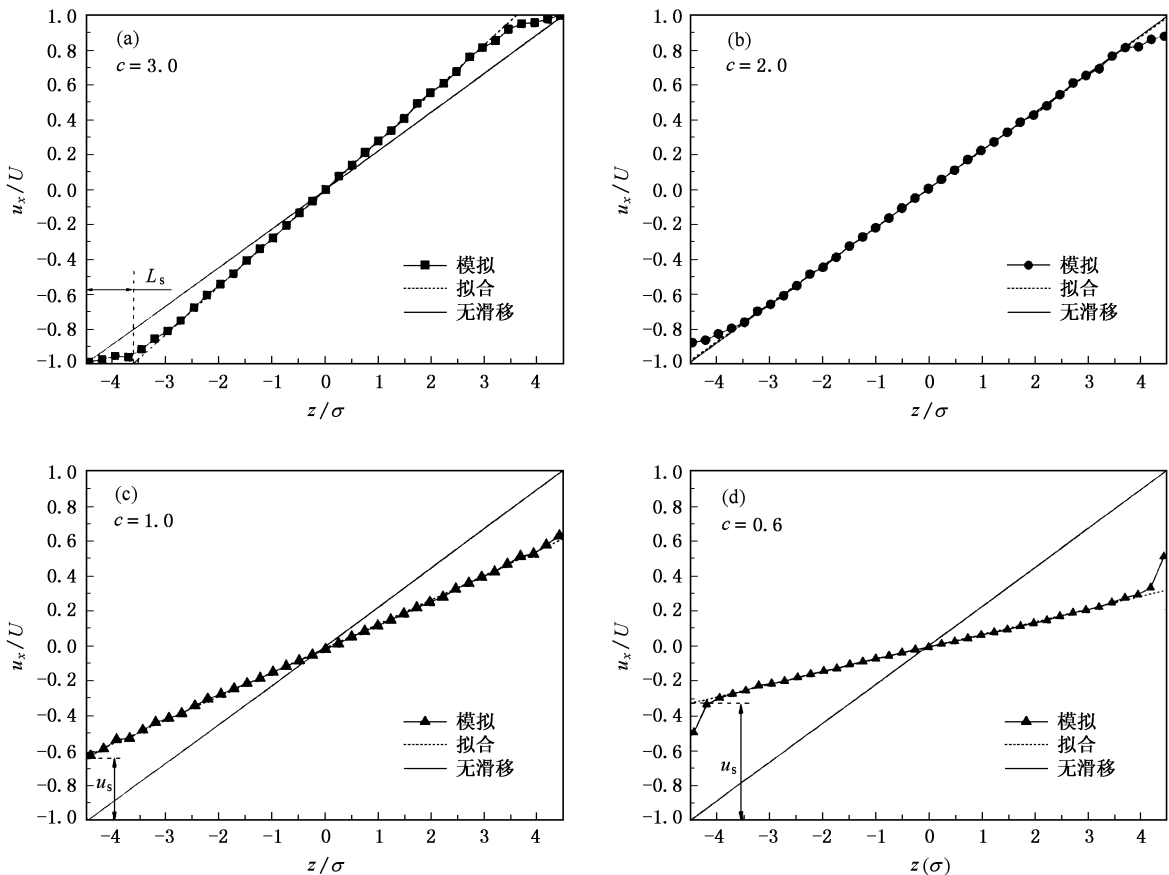


图 3 流体和通道表面势能作用不同时的速度分布

真实运动速度,这种边界条件常被定义为“负滑移”,当然,按照主流区速度分布的线性延长流体在通道内部即可到达壁面速度,此时的滑移长度 L_s 也定义为负值.

当系数 $c = 2.0$ 时,流动的速度分布如图 3(b) 所示,分子动力学模拟统计获得流体在壁面处的真实宏观流动速度为 $|u_x/U| = 0.89 \pm 0.02$,液体的真实流动在固体表面表现出明显的速度滑移,但是,由于壁面附近流体的粘度增大使得流动在壁面附近区域速度剪切率较之中心区域小,此时,按照中心区速度分布的延长获得的流体在边界处的虚拟流动速度为 $|u_x/U| = 0.99 \pm 0.02$,表观速度滑移却为无滑移.可见,纳米通道内液体流动的表现滑移是流体流动的真实速度滑移以及流体在壁面附近的粘附共同作用的效果.

$c = 1.0$ 时,液态氩流体在铂通道内的流动速度分布如图 3(c) 所示,流体流动在通道表面处的速度为 $|u_x/U| = 0.62 \pm 0.02$,表现出明显的边界速度滑移,此时的表面势能作用对近壁区流体的表观粘度影响不明显.

而当 $c = 0.6$ 时,流体与固体壁面的势能作用相对较弱,流动的速度分布如图 3(d) 所示. 流体流动在边界处存在更大的速度滑移,模拟统计获得流体在通道表面的真实宏观速度为 $|u_x/U| = 0.51 \pm 0.02$,但是,按照中心区速度分布的延长获得的流体在边界处的虚拟流动速度为 $|u_x/U| = 0.32 \pm 0.02$,表观速度滑移相比更大. 和势能作用较强时(如 $c = 3.0$ 时)相反,此时液体流动的边界滑移现象不但发生于流体与通道表面的界面处,还产生于靠近壁面附近的流体内部,这个区域就是前面揭示的疏水性表面附近的低密度流体层的一部分. 在低密度层内部,流体粘度比宏观流体小,这使得流体在疏水性表面的速度滑移增大. 因此,对于疏水表面,液体流动的滑移现象不但发生于界面处,也可能发生于靠近壁面的流体内部的低密度层内.

边界滑移规律可以由滑移长度 L_s 描述,根据 Navier 滑移公式定义为

$$L_s = u_s / \left. \frac{du_x}{dz} \right|_{\text{wall}}, \quad (4)$$

其中 $u_s = U - u_x|_{\text{wall}}$ 为滑移速度. 滑移长度受流体与壁面势能作用的影响如图 4 所示,其中滑移长度 L_s 的单位为 σ . 本文的分子动力学模拟中,通过改

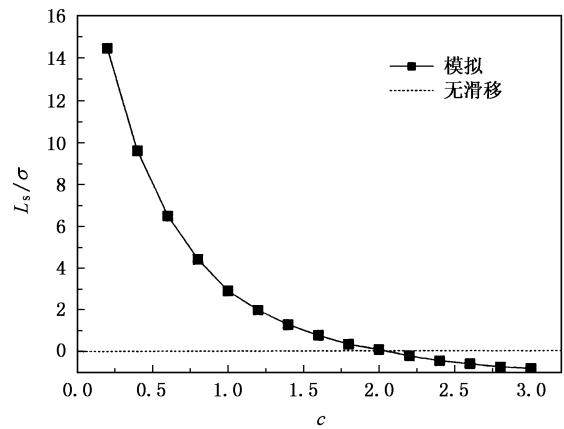


图 4 液体和壁面势能作用不同时的滑移长度

变固体壁面的运动速度来改变纳米通道内流体的速度剪切率,计算发现滑移长度和速度剪切率无关,而是只和流体与壁面作用的性质有关. 图中, $L_s > 0$ 代表滑移边界条件, $L_s = 0$ 代表无滑移, $L_s < 0$ 则代表负滑移. 可以看出, L_s 受到流体和壁面势能作用性质的重要影响,随着流体与壁面势能作用的增大而呈减小的趋势. 流体和固体表面的势能作用较弱时,即流体和壁面体现出疏水性时,流动在固体表面存在明显的速度滑移;流体和固体壁面的势能作用很强时,流体和壁面之间为亲水性,流动在边界处体现为表观负滑移;也存在某一势能作用强度可以使得滑移长度 $L_s = 0$,即流体在边界处表现为表观无滑移. 特别是, $c = 0.2$ 时,流体同固体壁面的接触角约为 130° ,流体在壁面出的滑移长度达到 14.47 (4.93 nm),这么大的滑移长度会对纳米尺度流动产生非常重要的影响.

4. 结 论

采用分子动力学模拟方法研究了液态氩在铂纳米通道内的 Couette 流动,通过改变氩和壁面之间的势能作用获得了流体和通道表面之间浸润性质不同时的滑移现象. 由于受壁面势能作用的影响,液体分子在纳米通道表面附近表现出层状的、空间涨落的、呈一定有序性的分布状态. 对于亲水性表面,流体分子在表面附近呈类固体性质,密度和分子的有序性较大;对于疏水性表面,流体在表面附近的平均密度降低,形成一个低密度层. 不同的流体分子分布导致流体和固体表面动量交换程度的不同,使得液体在固体表面的速度滑移随着液体与固体表面势

能作用的增强而减小,当液体和表面的浸润性不同时可以发生滑移、表观无滑移和负滑移. 液体在固

体表面的表观滑移是液体在固体表面的速度滑移、粘附和流体内部滑移的综合作用的结果.

- [1] Craighead H G 2000 *Science* **290** 1532
- [2] Ho C M, Tai Y C 1998 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **30** 579
- [3] Yu X M, Zhang D C, Wang C S *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 31 (in Chinese) [于晓梅、张大成、王丛舜等 2004 物理学报 **53** 31]
- [4] Ding Y T, Yao Z H, Shen M Y 2002 *Chin. Phys.* **11** 869
- [5] Gad-el-Hak M 2001 *Mec. Ind.* **2** 313
- [6] Craig V S J, Neto C, Williams R M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 054504
- [7] Zhu Y X, Granick S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 106102
- [8] Choi C H, Johan K, Westin A *et al* 2003 *Phys. Fluids* **15** 2897
- [9] Bizonne C C, Cross B, Steinberger A *et al* 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 056102
- [10] Thompson P A, Robbins M O 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 766
- [11] Thompson P A, Troian S M 1997 *Nature* **389** 360
- [12] Sun M, Ebner C 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 3491
- [13] Barrat J L, Bocquet L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4671
- [14] Nagayama G, Cheng P 2004 *Int. J. Heat Mass Transfer* **47** 501
- [15] Cieplak M, Koplik J, Banavar J R 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 803
- [16] Cao B Y, Chen M, Guo Z Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 091905
- [17] Cao B Y, Chen M, Guo Z Y 2005 *Chem. J. Chin. Univ.* **26** 277 (in Chinese) [曹炳阳、陈 民、过增元 2005 高等学校化学学报 **26** 277]
- [18] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer simulation of liquid* (New York: Oxford University Press)
- [19] Granick S 1991 *Science* **253** 1374
- [20] Trethewey D C, Meinhart C D 2004 *Phys. Fluids* **16** 1509
- [21] Travis K P, Todd B D, Evans D J 1997 *Phys. Rev. E* **55** 4288
- [22] Akhmatkaya E, Todd B D, Daivis P J *et al* 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 4684

Velocity slip of liquid flow in nanochannels^{*}

Cao Bing-Yang[†] Chen Min Guo Zeng-Yuan

(Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 25 July 2005; revised manuscript received 17 December 2005)

Abstract

Molecular dynamics simulations are carried out to investigate the velocity slip phenomenon of liquid flow in nanochannels. The liquid is argon, and the wall is taken to be platinum or its model solids. The effect of the surface wettability on the velocity slip is obtained through varying the potential interaction strength between the liquid and the wall. The simulation results show that the liquid adjacent to a hydrophilic surface is solid-like and has high density and orderliness. However, the liquid near a hydrophobic surface forms a gap of low density. The velocity slip of the liquid flow over solids decreases with the increasing interaction strength between the liquid and the channel surface. The slip, the no-slip and the negative slip are all possible to take place for different liquid-surface wettabilities. We find that the apparent slip of the liquid flow over solids is affected by the integrated factors of boundary slip, liquid sticking and liquid-internal slip.

Keywords: nanoscale flow, velocity slip, surface wettability, molecular dynamics simulation

PACC: 4760, 4790, 0340

^{*}Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10372051).

[†]E-mail: caoby@tsinghua.edu.cn