

文章编号:1000-582X(2010)08-091-05

纳米管内受限流体的微观静力学特性

刘娟芳¹, 李勤¹, 梁鑫俐²

(1. 重庆大学 动力工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆元隆装饰设计工程有限公司, 重庆 400010)

摘要:利用分子动力学模拟方法对纳米圆形管内流体微观静力学特性进行了研究。采用修正的 Lennard-Jones 势能函数描述流体间及流体与固壁间原子的相互作用, 并通过在势能函数中所引入的可调参数 α 改变流体与壁面间的浸润强度, 最后借用密度分布、双体分布函数和轴向速度分布展现受限流体的微观特性。模拟结果表明, 壁面对流体约束作用的强弱很大程度上影响着管内流体沿径向不同位置的微观分布, 改变着流体在不同径向区域的微观表征相和原子的运动特征。

关键词:分子动力学模拟; 纳米管; 受限流体; 微观静力学特性

中图分类号: TK121

文献标志码: A

Microscopical static properties of the confined fluids in nanometer tubes

LIU Juan-fang¹, LI Qin¹, LIANG Xin-li²

(1. College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China;
2. Chongqing Yuanlong Decoration and Design Engineering Co., LTD, Chongqing, 400010, P. R. China)

Abstract: The static properties of the confined in the nanometer cylinder tubes are investigated by molecular dynamics simulation. The modified Lennard-Jones potential function is adopted to describe the interaction between fluid-fluid and fluid-solid. In which, the introduced parameter α can be adjusted to change the wetting intensity between the fluids and solid wall. Furthermore, the microscopic properties of the fluids in the nanometer tube are characterized by the density distribution, the pair distribution function and the axial velocity distribution. The results show that the interaction strength of the atoms between the fluids and solid wall has a significant influence on the microscopic properties of the fluids as well changes the microscopic state in the different radial region and the motional properties of the atoms consisted of the fluids in the tube.

Key words: molecular dynamics simulation; nanometer tube; confined fluid; microscopic static properties

纳米碳管由于本身所拥有的潜在优越性及其在物理、化学和材料等科学领域的重大发展前景, 使得从原子水平上了解纳米尺度受限流体的特性具有很重要的意义。深入研究纳米管内流体的微观结构、热力学和动力学行为, 将有助于进一步拓宽纳米碳管的应用领域。

虽然有关实验^[1-3]已证实了纳米尺度受限流体

的一些特性, 如纳米尺度受限流体的剪切粘度比相应自由流体的大几个量级, 但借用实验手段研究这一复杂微观现象尚存在很大困难。随着计算机技术的高速发展, 计算机数值模拟对于探究纳米尺度流体行为和丰富实验研究有着很重要的作用。其中, 分子动力学模拟(MDS)方法成为从分子尺度探索微观流动和传热的有力工具。

收稿日期: 2010-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50276071); 重庆大学自然科学基金资助项目

作者简介: 刘娟芳(1976-), 女, 重庆大学博士, 主要从事微流体微观特性的研究, (E-mail) juanfang@cqu.edu.cn.

尽管宏观上平行板间流动和管内流动相似,但微观上由于形状不同流体微观特性存在很大差异^[4]。人们对平行板间流体的微观行为和特性进行了广泛研究^[5-18]。Ziaraan 等^[15]通过施加正弦和脉冲扰动,分析平行板间流体的速度和温度分布特征。Song 等^[16]分析了不同固体晶格面对微通道中流体水力特性的影响。Thomas 等^[17]讨论了固体表面的浸润性与平行板间流体密度的空间变化之间的关系。Nagayama 等^[18]则研究了纳米表面结构对平行板间固液界面热阻和液体薄膜蒸发速率的影响。虽针对具体的纳米碳管也有不少相关研究^[19-21]。然而,对于柱形孔内流体普遍规律的研究却相对较少,Cui^[22]分析了孔内流体的自扩散行为并与 Fick 定律进行比较。Huang 等^[23]用经典 N-S 连续模型和分子动力学模拟 2 种方法比较分析了有限长度纳米管内流体流动性质。

文中旨在利用分子动力学模拟方法探究纳米圆柱形管内流体所具有的微观静力学特性。

1 模拟模型及方法

构建了一圆柱型纳米孔,孔内充满液体。孔壁和流体均为通过 Lennard-Jones(LJ)势能函数相互作用的 LJ 粒子系统。其中,势能函数用以下方程描述:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

式中, r_{ij} 和 $U(r_{ij})$ 分别为两原子 i 和 j 间的距离和势能; σ 和 ϵ 分别为 LJ 势能函数的尺寸和能量参数, σ 对应着原子间的平衡距离, ϵ 为势阱,即原子间的最小势能;引入可调参数 α ,对不同种类原子间相互吸引作用的强度进行修正, α 增大,吸引作用增强, α 减小,排斥作用增强,因此 α 可表示一定的亲水性和憎水性,从而用来表征固液界面间的浸润程度。模拟中,为防止溢出,所有量均用液体氩的 σ 、 ϵ 和质量 m 作为特征量进行无量纲化。

模拟坐标原点位于纳米孔中心。孔内外半径分别为 3σ 和 4σ ,孔壁由按面心立方晶格(FCC)排列 960 个原子组成。为简化计算,固壁原子被冻结在其晶格位置。孔内共有 2 080 个液体分子,其中液体和孔壁原子的密度相等,均设为 0.8,但固壁原子质量为液体原子质量的 100 倍。图 1 给出了平衡后模拟系统的几何构型。

模拟中,只在纳米管轴向方向使用周期性边界条件。采用 Nose-Hoover 恒温器^[24]进行温度调节,其中的参数 Q 在本模拟中设定为 10.0。体系中各

原子的牛顿运动方程用 5 阶预测-修正法^[24]进行离散,时间步长取为 0.005。

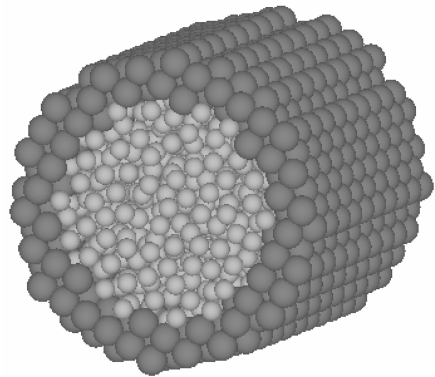


图 1 平衡后的模拟模型

2 模拟结果

文中主要对纳米管内受限流体有无外力作用 2 种情况下静力学特性进行研究和比较。

2.1 密度分布

沿径向方向将纳米孔分成厚度均为 δr 的同心圆柱壳,对其中的流体原子数目进行系综统计平均,利用式(2)可求得平衡后纳米管内流体平均密度沿径向方向距离的分布。

$$\rho(r) = \frac{\langle n(r, r + \delta r) \rangle}{A \delta r}, \quad (2)$$

式中, $\langle \rangle$ 表示系综平均; $n(r, r + \delta r)$ 为内外半径分别为 r 和 $r + \delta r$ 圆柱壳内流体原子数; A 为该微圆柱壳的表面积。

图 2 和 3 分别示出了管内受限流体在无外力作用和受外力作用下密度沿径向方向的分布。从图中可看出,密度分布沿径向出现不同高低的峰,离管中心越近,峰值越小,中心区域的密度接近于体相的密度值。这是由于流体与固壁间原子相互作用强度沿径向方向不同而导致管内流体呈层状分布,且离管中心区域越近,流体原子受壁面原子的约束越弱,越接近于自由流体。这与平行板间流体的分子动力学模拟得到相类似的结论。另外,从图中可看出 α 不同,即流体与固壁浸润性强弱不同,密度分布相对应的峰值则不同。当 α 不为零且无外力作用时,第一个峰还出现了分裂,表明第一层液体层中有部分原子被固壁所吸附,而且浸润性越强,裂峰的峰值越大,更多的流体原子吸附在壁面附近。而外力的拖曳作用又使这一尖峰消失,被吸附的流体分子又被曳到流体层。其他的密度峰值则随 α 减小而增大,

这是 α 越小,憎水性越强,流体分子被固壁排斥越强所致。

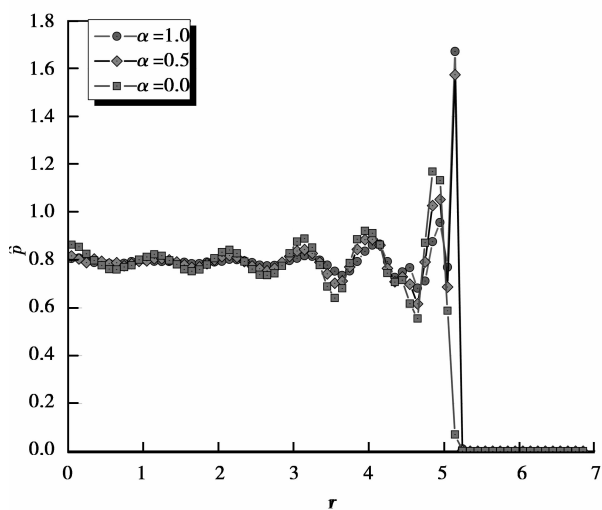


图 2 无外力作用时不同 α 的密度分布

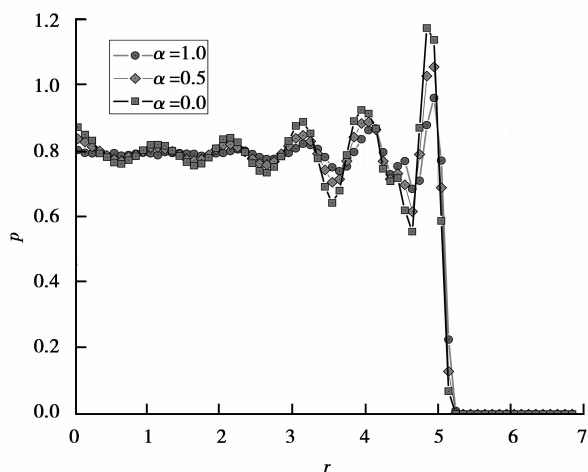


图 3 受外力作用时不同 α 的密度分布

从图 2 还可看出,在流体不受外力作用时,纳米管有效半径随流体与固壁浸润程度的不同而明显不同。随浸润性减弱,有效半径减小。这是由于 α 越大,流体与壁面浸润性越强,壁面对流体原子强的吸引力,使得流体原子更加靠近壁面。 $\alpha=1.0$ 和 $\alpha=0.0$ 两种情况,有效半径大约相差 0.12σ 。

图 4 示出了当管内流体与管壁浸润性强弱的表征参数 α 为 0.5 时,沿轴向方向对流体原子施加 $0.1\sigma/\epsilon$ 大小的外力和未施加外力时管内流体密度分布的比较。从图中可看出,2 种情况下,靠近壁面的密度分布差异较大,其余区域几乎无影响。未施加外力时,靠近壁面的密度分布上有一个较尖的峰,但有

外力作用时却没有。这是由于受外力作用流体原子与壁面形成了滑移边界条件,外力起到拖曳作用,使流体原子与壁面之间形成一条鸿沟。

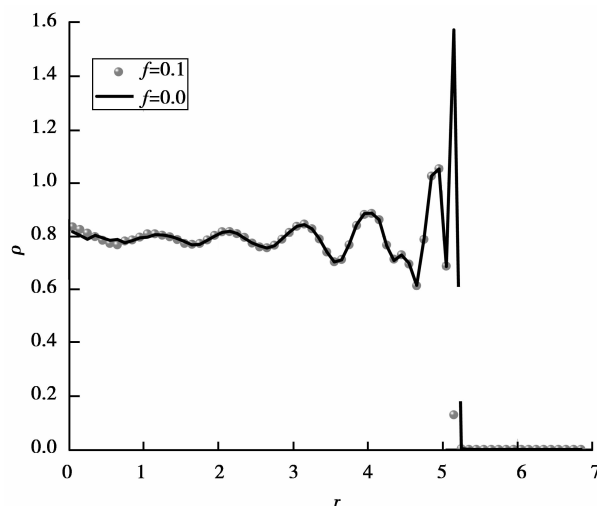


图 4 $\alpha=0.5$ 时有无外力作用时管内流体密度分布的比较

2.2 双体分布函数

双体分布函数是对流体微观结构静力学特性的一个重要描述,可用下式计算:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\bar{r} - \bar{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (3)$$

式中: $\delta(\bar{r} - \bar{r}_{ij})$ 为 δ 函数; V 为模拟系统的体积; N 为流体分子数。

双体分布函数可表征在系统中发现一对相距为 r 的原子对的概率与同一密度下完全随机分布的概率之比。利用双体分布函数 $g(r)$ 可很容易辨别出流体的微观相态。图 5 和 6 分别示出了当 $\alpha=1.0$ 时,纳米管中心和近壁面处流体的双体相关函数。从图中可看出,2 个区域的双体相关函数明显不同。管中心流体的双体相关函数在依次衰减的几个峰后,很快衰减为 1,之后在 1 附近振荡,表现出液体“短程有序,长程无序”的典型特征。这是由于管中心区域流体远离固壁面所诱发的有序,受固壁影响很小所致。而近壁面区域流体双体相关函数则在 1 附近有规律地振荡,表现出“长程相关”类似于固体的特性。受壁面作用,近壁面流体排列变得更加有序,但此区域内的流体并未结晶成固体。

2.3 轴向速度分布

$$\langle v_z(r) \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{N_c} \{1/[N(z)]_n\} \sum_{i=1}^{[N(z)]_n} [v_z(r)]_{n,i}}{N_c}, \quad (4)$$

其中, N_c 和 $N(z)$ 分别为统计步数和径向半径为

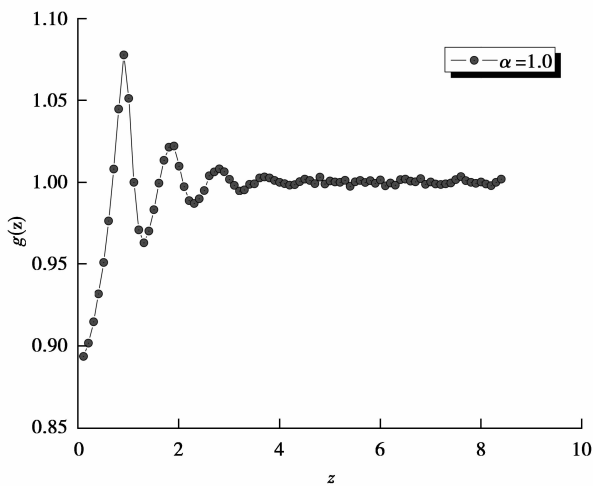


图 5 纳米管中心流体的双体相关函数

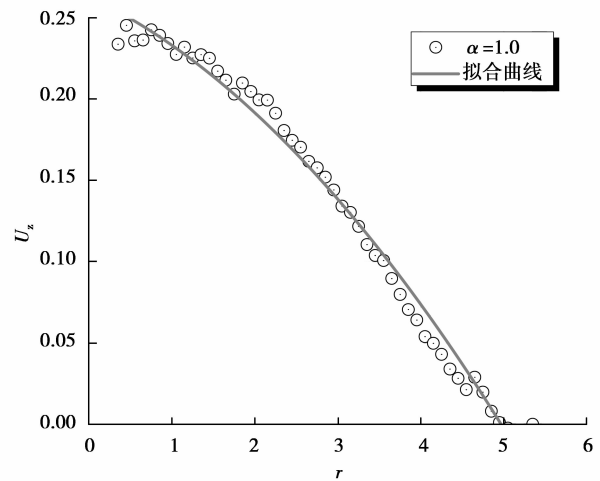


图 7 轴向速度分布

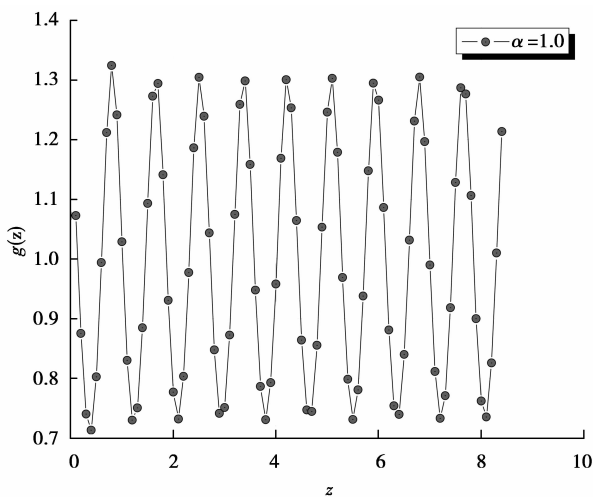
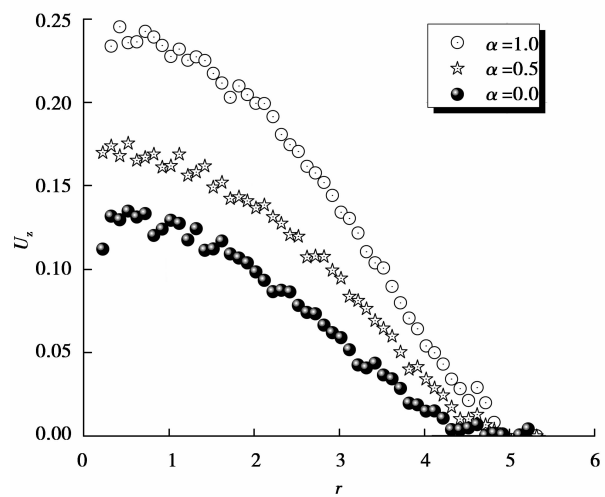


图 6 近壁面流体的双体相关函数

图 8 不同 α 时轴向速度分布的比较

$r-r+\delta r$ 圆柱壳内的流体原子数。

为了检验纳米尺度流的 Navier-Stokes 解的有效性,利用式(4)计算了纳米管轴向方向的速度。图 7 示出了当 $\alpha=1.0$ 时的系综平均轴向速度分布和相应的拟合曲线。从图中看出,纳米管内流体轴向速度分布近似为一抛物线,但由于固壁作用,使得近壁面处轴向速度和 Navier-Stokes 解有所偏离。另外,图 8 给出了外力作用相同 α 值不同时,管内流体轴向速度分布的比较。从图中可看出,即使外力作用同样大,不同的浸润程度对主流区的速度还是有一定影响。 α 越小,主流区的速度越小。

3 结 论

用分子动力学模拟方法研究了纳米圆形管内受

限流体的微观静力学性质。模拟发现,由于孔壁对流体较强的约束作用,使得流体在孔内并未均匀分布,而沿管径向方向呈层状分布;流体与固壁浸润程度改变着密度分布的峰值;无外力作用时,密度分布的第一峰出现了裂峰,其值随憎水性减弱而增大。近壁区域的流体表现为类似固体的长程有序特性,而管中心区域处流体却表现为“短程有序,长程无序”的液体特征;流体轴向速度分布也受到影。这些结论将有助于我们进一步对纳米管内流体的特性进行微观研究,为其工程应用提供必要的理论指导。

参考文献:

- [1] HU H W, CARSON G A, GRANICK S. Relaxation time of confined liquids under shear [J]. Physical

- Review Letter, 1991, 66 (21/27): 2758-2761.
- [2] TRAVIS K P, GUBBINS K E. Poiseuille flow of lennard-jones fluids in narrow slit pores [J]. The Journal of chemical physics, 2000, 112 (4):1984-1994.
- [3] WU H Y, CHENG P. An experimental study of convective heat transfer in silicon microchannels with different surface conditions[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003, 46(14):2547-2556.
- [4] SONG X, CHEN J K. A comparative study on poiseuille flow of simple fluids trough cylindrical and slit-like nanochannels[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2008, 51(7/8): 1770-1779.
- [5] THOMPSON P A, ROBBINS M O. Shear flow near solids; epitaxial order and flow boundary conditions [J]. Physical Review A, 1990, 41(12): 6830-6841.
- [6] SOMERS S A, DAVIS H T. Microscopic dynamics of fluids confined between smooth and atomically structured solid surfaces[J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 96(7): 5389-5407.
- [7] BARRAT J L, BOCQUET L. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface [J]. Physical Review Letter, 1999, 82(23): 4671-4674.
- [8] TRAVIS K P, GUBBINS K E. Poiseuille flow of lennard-jones fluids in narrow slit pores [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 112: 1984-1994.
- [9] FAN X J, PHAN-THIEN N, YONG N T, et al. Molecular dynamics simulation of a liquid in a complex nano channel flow[J]. Physics of Fluids, 2002, 14(3): 1146-1153.
- [10] MI X B, CHUANG A T. Molecular dynamics simulations of nanochannel flows at low Reynolds numbers[J]. Molecules, 2003(8): 193-206.
- [11] XU J L, ZHOU Z Q. Molecular dynamics simulation of liquid argon flow at platinum surfaces[J]. Heat Mass Transfer, 2004, 40(11): 569-859.
- [12] XUE L, KEBLINSKI P, PHILLIPOT S R, et al. Effect of liquid layering at the liquid-solid interface on thermal transport[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004, 47(3): 4277-4284.
- [13] ZIARANI A S, MOHAMAD A A. A molecular dynamics study of perturbed Poiseuille flow in a nanochannel [J]. Microfluid Nanofluid, 2005 (2): 12-20.
- [14] SONG C Y, YEN T H, TAENG P Y, et al. Molecular dynamics simulation of nanochannel flows with effects of wall lattice-fluid interactions[J]. Physical Review E, 2007, 76(3): 036303-1-13.
- [15] THOMAS J A, MCGAUGHEY A J H. Effect of surface wettability on liquid density, structure, and diffusion near a solid surface [J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(3): 034707-1-9.
- [16] NAGAYAMA G, KAWAGOE M, TOKUNAGA A, et al. On the evaporation rate of ultra-thin liquid film at the nanostructured surface: A molecular dynamics study[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2010, 49(1):59-66.
- [17] WERDER T, WALTHER J H, JAFFE R L, et al. Molecular dynamics simulation of contact angles of water droplets in carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2001, 12 (1):697-702.
- [18] ZHONG H L, LUKES J R. Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: Molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling[J]. Physical Review B, 2006, 74(12): 125403-1-125403-10.
- [19] THOMAS J A, MCGAUGHEY A J H. Density, distribution, and orientation of water molecules inside and outside carbon nanotubes [J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 128(16):1-6.
- [20] CUI S T. Molecular self-diffusion in nanoscale cylindrical pores and classical Fick's law predictions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123:054706-1-054706-4.
- [21] HUANG C, CHOIA P Y K, NANDAKUMAR K, et al. Comparative study between continuum and atomistic approaches of liquid flow through a finite length cylindrical nanopore [J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126: 224702-1-224702-12.
- [22] ALLEN M P, TILDESLEY D J. Computer simulation of liquids[D]. Clarendon: Oxford, 1990.

(编辑 陈移峰)