

水滴在碳纳米管中的热泳特性研究¹⁾王雨霏 张程雅 王 军²⁾ 夏国栋

(北京工业大学机械与能源工程学院, 北京 100124)

摘要 基于分子动力学模拟方法, 研究了温度梯度导致的碳纳米管中水滴的热泳驱动现象. 当碳纳米管两端存在温差时, 水滴总是沿着轴向由高温向低温方向运动. 但是, 水滴的布朗运动给热泳力的计算带来一定的困难, 其热泳机制尚不明确. 本文通过对水滴施加简谐回复力, 提出基于管内水滴的受力平衡计算得到了水滴所受的热泳力. 结果表明, 随着组成水滴水分子数的增加, 水滴与碳纳米管之间的相互作用能也逐渐增强, 热泳力会增大; 当碳纳米管的直径逐渐增大时, 由于单位面积的水分子数增加, 因而热泳力也会增大; 随着固-液结合强度增强, 水滴所经历的范德华势能增强, 热泳效应增强; 当系统温度升高时, 水分子更容易克服固-液界面的势垒而离开界面, 界面疏水性增强, 其热泳效应会减弱; 对系统施加外加轴向电场, 随着电场强度的增大, 热泳效应显著增强, 并且管内水分子偶极向量的方向会逐渐趋向与电场方向一致. 固-液界面张力随温度梯度的升高有缓慢降低的趋势, 因而液滴界面张力对热泳力的影响可以忽略. 揭示了水滴在碳纳米管中的热泳机理, 有助于理解在纳米受限结构中固-液界面的热泳现象.

关键词 碳纳米管, 水滴, 温度梯度, 热泳力, 分子动力学模拟

中图分类号: TK124

文献标识码: A

DOI: 10.6052/0459-1879-25-082

CSTR: 32045.14.0459-1879-25-082

THERMOPHORESIS OF WATER DROPLETS IN CARBON NANOTUBES¹⁾Wang Yufei Zhang Chengya Wang Jun²⁾ Xia Guodong

(School of Mechanical and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract The thermophoresis of water droplets in carbon nanotubes is studied by using molecular dynamics (MD) simulations. Owing to the temperature gradient in the carbon nanotubes, the water droplets can move along the axial direction from high to low temperature. However, it is difficult to calculate the thermophoretic forces on water droplets in carbon nanotubes owing to the Brownian motion of water droplets, and the mechanism of thermophoresis still unclear. In this paper, by imposing a harmonic force to the water droplet, the thermophoretic force acting on the water droplet can be obtained based on the balance between the thermophoretic force and the harmonic force. The results indicate that as the number of water molecules of the water droplets increases, the interaction energy between the water droplets and carbon nanotubes gradually strengthens, and the thermophoretic force increases. As the diameter of carbon nanotubes gradually increases, the thermophoretic force also increases due to the increase in the number of water molecules per unit area. As the solid-liquid bonding strength increases, the van der Waals potential energy experienced by water droplets

2025-02-26 收稿, 2025-05-09 录用, 2025-05-14 网络版发表.

1) 国家自然科学基金资助项目(12472268).

2) 通讯作者: 王军, 教授, 主要研究方向为纳米尺度流动与传热. E-mail: jwang@bjut.edu.cn

引用格式: 王雨霏, 张程雅, 王军, 夏国栋. 水滴在碳纳米管中的热泳特性研究. 力学学报, 2025, 57(7): 1577-1585

Wang Yufei, Zhang Chengya, Wang Jun, Xia Guodong. Thermophoresis of water droplets in carbon nanotubes. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2025, 57(7): 1577-1585

increases, enhancing the thermophoretic effect. As the system temperature increases, water molecules are more likely to overcome the potential barrier at the solid-liquid interface and detach from the interface, leading to enhanced interfacial hydrophobicity and a corresponding reduction in the thermophoretic effect. In addition, applying an external axial electric field to the system, as the electric field strength increases the thermophoretic effect significantly enhances, and the direction of the dipole vectors of the water molecules gradually be the same as the direction of electric field. The solid-liquid interfacial tension shows a gradual decreasing trend with increasing temperature gradient, so the influence of droplet interfacial tension on the thermophoretic force can be neglected. This paper reveals the thermophoresis mechanism of water droplets in the carbon nanotubes, which helps to understand the thermophoresis phenomenon at the solid-liquid interface in nano-confined structures.

Key words carbon nanotubes, water droplets, temperature gradient, thermophoretic force, molecular dynamics simulation

引言

过去几十年中, 纳米流体输送原理和应用迅速崛起, 促进了海水淡化^[1]、药物载体^[2]以及纳米过滤膜^[3]的发展. 比较常见驱动纳米流体通过纳米通道的方式包括压力驱动^[4]、浓度梯度驱动^[5]、电场驱动^[6]和温差驱动^[7]. 其中, 由温度梯度驱动的热泳(thermophoresis), 也称为 Soret 效应或 Ludwig-Soret 效应, 描述液体或气体中悬浮颗粒沿着温度梯度的反方向从高温区域向低温区域运动的现象^[8]. 热泳作为一种高效的纳米颗粒输送机制, 展示了其在纳米颗粒输送中的独特优势. 热泳已经被证实可以输运纳米颗粒, 比如金纳米颗粒^[9-10]、富勒烯^[11]、碳纳米管^[12-14]以及水滴^[15-16]. 随着纳米科技的不断发展, 热泳作为一种高效、可控的纳米颗粒输送机制, 未来有望在纳米材料组装、微流控芯片设计等领域发挥更加重要的作用^[17]. 水对地球上几乎所有的生命体而言都有着不可取代的作用. 由于水特殊的分子结构, 使之与其他的液体相比, 具有高表面张力、高比热等一系列特殊性质, 促使学者们对纳米水滴微观结构及界面特性开展研究^[18-19]. 而碳纳米管因其结构的均匀性和材料的稳定性, 具有与生物通道相似的输运性质. 由于自然界的生命体内分布着很多纳米级的通道, 研究水分子在其中的输运特性有着极其深远的意义. 由于表面张力的作用, 水分子往往难以进入到纳米通道中, 然而有研究人员采用分子动力学模拟的方法发现, 水分子不仅能够进入疏水的碳纳米管, 而且表现出快速输运的性质^[20], 其流速比红细胞膜中水通道蛋白中的水的流速还要快^[21]. 因此碳纳米管是研究受限水分子的动力学特性的理

想材料^[22].

与大尺度多孔介质中的水分子运移相比, 纳米尺度多孔介质中的水分子具有一些独特的特征, 为新型纳米材料的开发和应用提供了新的机遇. 例如, 在碳纳米管中, 水分子的流动行为与宏观尺度下的流体动力学模型预测结果存在显著差异, 碳纳米管中的水流速率比连续流体动力学模型的预测值高出 3 个数量级以上^[23]. 碳纳米管因其卓越的输水性能, 在水处理领域展现出巨大的应用潜力^[24]. 与体相水不同, 受限通道中的水分子具有特殊的性质, 固体纳米通道能够限制流体的输运, 并且构成壁面的固体原子与流体分子之间会产生额外的相互作用.

通过对碳纳米管施加温差, 在温度梯度的驱动下, 内部受限的流体会自发地沿温度梯度的反方向迁移, 这种运动被称为热泳运动. Oyarzua 等^[25]从动力学的角度解释了水分子由高温流向低温的原因, 在高温区域水分子通过与碳纳米管碰撞获得比低温区域更大的动量, 温度高的区域分子运动越剧烈, 向低温区域扩散也越快. Shiomi 等^[15]模拟了在具有温度梯度的单壁碳纳米管中水滴的输运情况, 证明了水滴在碳纳米管输运的可行性, 并且认为水分子间的固有势能是驱动水滴在碳纳米管中输运的主导因素, 产生的过剩焓是水分子在管中定向运动的根本原因. 水滴在碳纳米管中的热泳可以通过多种因素来调节. Zambrano 等^[26]发现液滴的速度与温度梯度线性相关; 而对碳纳米管进行变形可以有效地控制液滴的热泳运动, 当变形到一定程度时, 液滴的运动则会受到限制^[27]. 除此之外, 外加电场能够改变界面的亲疏水性^[28], Dang 等^[29]通过分子动力学模拟的方法发现外部电场的存在可以改变水分子的聚集状

态和取向,使水分子变得有序,随着电场强度的增强,使碳纳米管中水滴的热泳显著增强.随着新理论的提出以及新实验研究的开展,研究人员越来越认识到水分子在受限纳米通道当中具有独特的效应,比如有序性和亲疏水性等,这些效应得到了实际应用和理论研究的高度重视,常被用于污水处理和海水净化中.

一般而言,碳纳米管内的水滴热泳运动较弱,很容易被水滴自身的布朗运动所掩盖,因此关于碳纳米管内的热泳力计算往往比较困难,相关热泳机理尚有待深入研究.此外,传统的热泳力计算方法需通过速度-时间曲线拟合或约束模拟分离力的分量.水滴从一端运动到另一端所需的时间较短,导致其所受热泳力的计算误差较大. Shiomi 等^[15]和 Oyarzua 等^[16]均通过非平衡态分子动力学模拟的方法在碳纳米管轴向施加温度梯度,系统研究了受限水滴的输运特性,但需处理热泳力和速度相关的摩擦力之间的关系,计算过程较为复杂.

本文通过对水滴施加简谐回复力,提出基于管内水滴所受热泳力与回复力之间的受力平衡,计算得到水滴所受的热泳力,从而降低颗粒布朗运动对其热泳力计算的影响.该方法通过能够排除液滴布朗运动的干扰,简化了计算流程,为纳米尺度热泳力的精准计算提供了新思路.本文建立了纳米水滴在碳纳米管中的分子动力学模型,模拟了水滴在碳纳米管温度梯度驱动下的热泳过程,并对水滴所受热泳力进行了模拟计算,揭示了水滴在碳纳米管中的热泳机理及影响规律.

1 热泳过程的分子动力学模拟

本文采用 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator)^[30] 软件模拟了在具有温度梯度的碳纳米管中纳米水滴的热泳运动.模型选用直径为 1.357 nm,长度为 16 nm 的 (10,10) 单壁碳纳米管,水滴由 80 个水分子组成,如图 1 所示.固定碳纳米管最外两层的原子,以确保模拟过程中碳纳米管不会整体漂移.对固定端相连的区域 R_C 和 R_H 内的碳原子分别进行温度控制,控制温度分别为 T_H 和 T_C ,其中 R_H 和 R_C 区域在 z 方向的长度都为 1 nm.

采用 Tersoff 势函数来描述碳原子-碳原子 (C-C) 间的相互作用.所有的水分子模型均采用扩展的简

单点电荷 (extended simple point charge, SPC/E) 水分子模型^[31],它能够较好地反映水分子的性质,达成研究目的.采用 SHAKE 算法固定水分子的键长和键角,水分子 O-H 键长为 0.1 nm,键角为 109.47°.固-液之间的相互作用由短程的 12-6 Lennard-Jones (LJ) 势和长程的库仑力两部分组成

$$U_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{Cq_iq_j}{\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

式中, U_{ij} 为势函数,参数 ϵ 和 σ 分别代表相互作用势阱深度和势能为 0 时的距离, r_{ij} 为原子 i 和 j 之间的距离, C 为库伦常数, q_i 和 q_j 代表两个不同原子所携带的电荷量, ϵ_0 为真空的介电常数.固体与液体所用到的势能参数如表 1 所示.采用 PPPM (particle-particle particle-mesh) 方法来修正长程静电相互作用力来提升计算速度,两种相互作用力的截断半径为 1.0 nm.

在模拟中,首先限制碳纳米管和水滴的位移和转动,使用两个单独的 Berendsen 恒温器在 300 K 下对水滴和碳纳米管分别进行弛豫,然后限制碳纳米管两端不动,确保碳纳米管在模拟中不会发生平移和转动.碳纳米管两端的 R_H 和 R_C 区域分别连接两个 Langevin 热源,一端为高温 T_H ,另一端为低温 T_C ,以形成一个沿碳纳米管轴向的温度梯度,如图 2 所示.在系统达到稳态后,移除对水滴的限制,模拟结果表明,水滴在碳纳米管温度梯度的驱动下沿着轴线方向由高温向低温端运动.一方面,碳纳米管内的水滴热泳运动较弱,很容易被水滴自身的布朗运动所掩盖;另一方面,水滴在较短的时间内由碳纳米管



图 1 纳米水滴在碳纳米管中的热泳模型

Fig. 1 MD simulation model of nano water droplet in carbon nanotubes

表 1 LJ 势函数参数值

Table 1 LJ potential parameters

Atom pair	σ/nm	$\epsilon/(4.184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
O-O	0.316 6	0.207 5
H-H	0	0
C-O	3.19	0.126 2
C-H	0	0

中心处运动至边缘处(如图2所示),导致其所受热泳力的计算误差较大.

因此,为避免水滴布朗运动和热泳定向运动对其所受热泳力计算的影响,本文在水滴质心和系统中心施加额外简谐回复势能 U_{har} 计算水滴所受的热泳力

$$U_{\text{har}} = k_{\text{har}} |r_o - r_c|^2 \quad (2)$$

式中, r_c 为水滴的质心, r_o 为系统中心坐标, k_{har} 为简谐回复势能的弹性系数. 施加在水滴上的回复力将均匀地分布在构成水滴的每一个原子上. 简谐回复势给水滴所施加的回复力在3个方向上分别为 $\mathbf{F} = (F_x, F_y, F_z)$. 当系统达到稳态后,水滴达到了一个新的平衡位置. 基于热泳力和回复力的平衡,可得水滴所受到的热泳力为

$$F_T = -k_{\text{har}} |x_c - x_o| \quad (3)$$

关于热泳力随弹性系数 k_{har} 变化情况的相关研究表明,只要弹性系数 $k_{\text{har}} > 0.1\epsilon/\sigma^2$,其大小对结果影响就可以忽略不计^[32]. 本文取弹簧的弹性系数 $k_{\text{har}} =$

0.551 N/m.

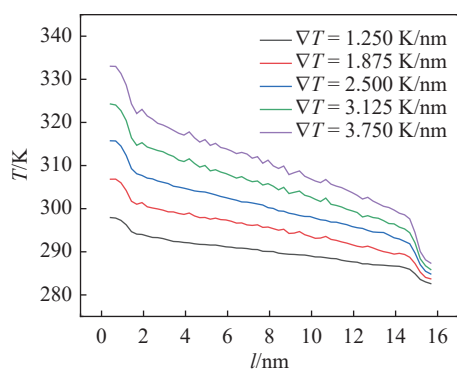
2 水滴在碳纳米管中的热泳特性

2.1 手性效应

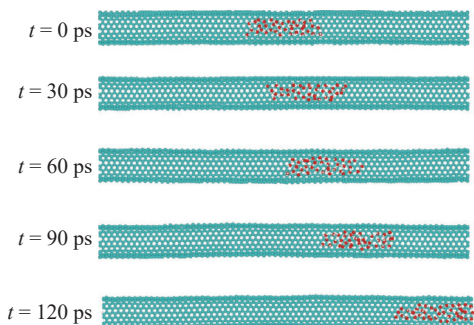
本文采用对水滴施加简谐回复力的方法,来模拟计算碳纳米管中水滴所受热泳力的大小. 通过改变碳纳米管的手性指数 (n, m) 获得了具有相同直径 (< 5% 误差) 但手性不同的3种碳纳米管,分别为扶手椅型 (10, 10)、手性 (12, 8)、锯齿形 (17, 0). 图3给出了这3种不同手性碳纳米管中水滴所受热泳力随温度梯度的变化,发现热泳力的大小随着温度梯度的增加,可以表示为近似线性的关系

$$F_T = \xi \nabla T \quad (4)$$

式中, ξ 为比例常数. 不同手性的碳纳米管的比例常数 ξ 各不相同,这表明水滴在具有温度梯度的碳纳米管中所受的热泳力与手性有关. 比例常数 ξ 的差异主要归因于水滴在不同手性的碳纳米管中所经历的界面势能分布的不同^[33].



(a) 碳纳米管的轴向温度分布
(a) Temperature distribution of carbon nanotube



(b) 水滴随模拟时间在碳纳米管内的截面图
(b) Snapshots of water droplet cross-section in CNT during simulation

图2 水滴在碳纳米管的运动及温度分布

Fig. 2 The motion of water droplet and temperature distribution

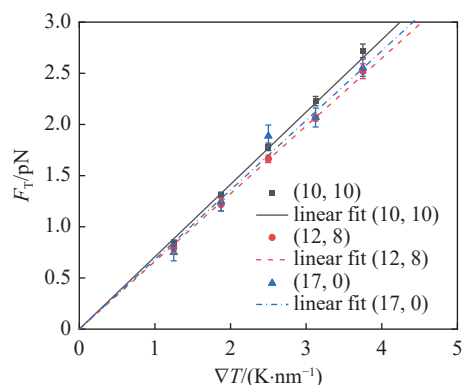


图3 不同手性碳纳米管中水滴所受热泳力随温度梯度的变化趋势
Fig. 3 The variation of thermophoretic force of water droplets in different chiral carbon nanotubes with temperature gradient

2.2 液滴尺寸效应

目前关于热泳力与运动颗粒的大小都没有明确的关系. 例如, 颗粒在气体介质中所受的热泳力取决于颗粒尺寸^[34]. 而对于液体混合物中的油滴, 没有发现热泳力与油滴的尺寸依赖性^[35]. 为了了解热泳力和纳米水滴的特定大小之间的关系, 图4所示是由40, 60, 80, 100和120个水分子组成的水滴在碳纳米管中所受的热泳力以及水滴与碳纳米管之间的相互作用能之间的关系. 结果表明, 作用在水滴上的热泳力的大小与液滴的特定大小直接相关, 随着组成水

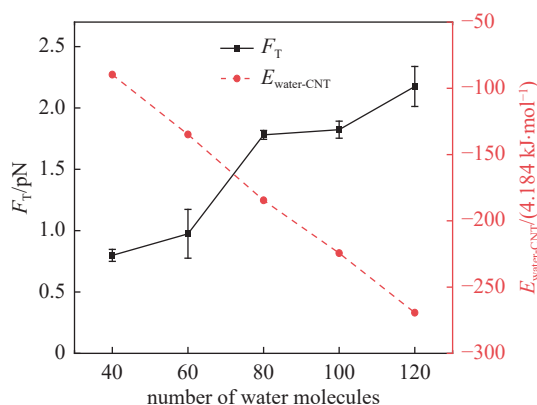


图 4 热泳力与水滴-CNT 相互作用能随水分子数的变化

Fig. 4 The thermophoretic force and interaction energy between water droplets and carbon nanotubes varying with the number of water molecules

滴的水分子数由 40 增加到 120, 水滴与碳纳米管之间的相互作用能也逐渐增强, 热泳力增大了 172.47%.

2.3 碳管尺寸效应

为了探究碳纳米管直径对受限水滴所受热泳力的影响, 维持碳纳米管两端温度分布不变, 选取了 5 种不同直径的扶手椅型的单壁碳纳米管 (10,10), (11,11), (12,12), (13,13) 和 (14,14), 为维持水滴与各个碳纳米管之间的相互作用能不变 (约 -771.95 kJ), 使组成水滴的水分子数成比例增加, 从而排除了相互作用能对热泳力的影响. 图 5 为纳米水滴所受热泳力的大小与碳纳米管直径之间的关系, 发现随着碳纳米管直径的增加, 水滴所受的热泳力逐渐增大.

由于水滴与碳纳米管界面的接触面积会随着管直径而发生变化, 引入系数 n 来定量分析单位面积

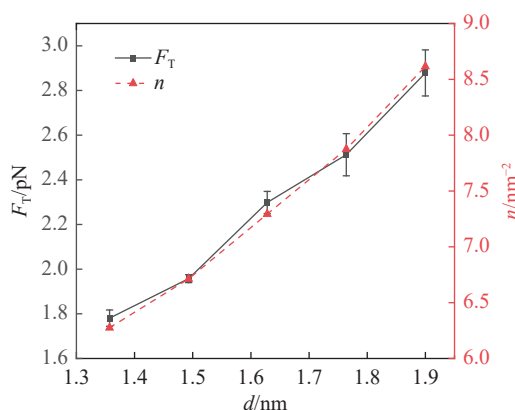


图 5 水滴所受热泳力与单位面积的水分子数随碳纳米管直径的变化

Fig. 5 The thermophoretic force and number of water molecules per unit area varying with diameter of carbon nanotube

的水分子数

$$n = \frac{N}{A} \quad (5)$$

式中, N 为碳纳米管中水分子的数量, A 为水滴与碳纳米管之间的接触面积, 表达式如下^[16]

$$A = 2\pi r_{\text{eff}} L \quad (6)$$

其中, L 为水滴与碳纳米管的接触长度, r_{eff} 为有效半径

$$r_{\text{eff}} = R - \frac{1}{2}\sigma_{\text{C-O}} \quad (7)$$

式中, R 为碳纳米管的半径, $\sigma_{\text{C-O}}$ 为 C-O 的 LJ 势的距离参数.

图 5 中虚线代表了单位面积的水分子数量随管直径的变化, 可以发现随着管直径的增大, 单位面积的水分子 n 随之增大, 靠近碳纳米管壁面的水分子增多. 而水分子在碳纳米管中获得的势能是氧原子与碳原子之间相互作用产生的范德华势能, 并且越靠近碳纳米管壁面范德华势能越大. 因此, 随着管直径的增大, 水滴所经历的范德华势场增强, 热泳力增大了 61.66%, 其热泳效应增强. 在设计纳米流体通道时, 这为通过调整通道直径来控制热泳力, 从而实现对流体运动的精确控制提供了思路.

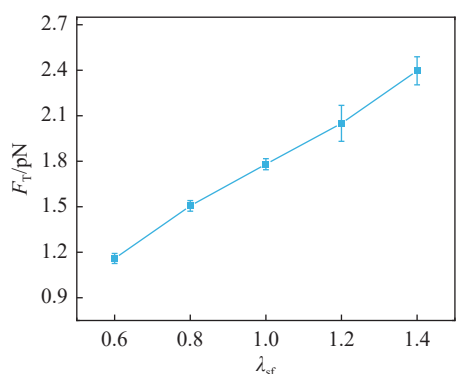
2.4 固-液结合强度影响

固-液结合强度是指固体表面与液体分子之间的相互作用强度, 在纳米尺度下对液体的行为、润湿性及流体动力学等有着重要影响^[36-37]. 为研究固-液结合强度对碳纳米管中水滴所受热泳力的影响, 引入固-液界面耦合系数 λ_{sf} 来调节固-液结合强度 $\varepsilon_{\text{C-O}}$, 系数 λ_{sf} 的变化范围涵盖了亲水和疏水界面

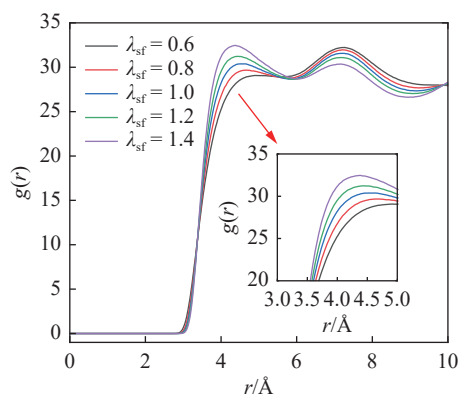
$$\varepsilon_{\text{sf}} = \lambda_{\text{sf}} \varepsilon_{\text{C-O}} \quad (8)$$

式中, λ_{sf} 为可在一定范围内变化的参数, 从 0.6 增大至 1.4, $\varepsilon_{\text{C-O}}$ 为 C-O 的 LJ 势的能量参数. 图 6(a) 为液滴所受热泳力随固-液结合强度的变化, 随参数 λ_{sf} 的增大, 固-液界面亲水性增强, 水滴所受的热泳力也逐渐增大.

由于固体与液体之间具有较强的相互作用, 固体表面会有部分液体原子吸附, 形成类似于固体的有序结构. 径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 常被用于研究液体层吸附效应, 反应了原子在不同位置出现的概率. 通过计算原子对之间的径向分布函数, 可以进一步分析碳原子和氧原子之间的



(a) 热泳力随界面耦合系数 λ_{sf} 的变化
(a) Variation of thermophoretic force with λ_{sf}



(b) 碳原子-氧原子(C-O)的径向分布函数
(b) Radial distribution function of C-O

图 6 水滴所受热泳力随固-液结合强度的变化

Fig. 6 Variation of thermophoretic force with solid-liquid bonding strength

微观结构特征. 图 6(b) 为碳原子-氧原子 (C-O) 的径向分布函数以及 C-O 径向分布函数的第一个峰值变化. 在不同的固-液结合强度下, C-O 径向分布函数第一个峰值出现的位置基本相同, 出现在 $2^{1/6}\sigma_{C-O}$ 处 ($0.382 \mu\text{m}$ 附近), 峰值却并不相同, 固-液结合强度越强, 界面越亲水, 峰值越高, 表明在碳纳米管壁面附近的水分子越多. 因此, 随着固-液结合强度增强, 水滴所经历的范德华势能增强, 水滴所受热泳力也随之增大了 106.79%, 热泳效应也增强.

2.5 系统温度影响

为探究水滴所受的热泳力与系统温度之间的关系, 如图 7 所示, 模拟了水滴所受的热泳力在不同系统温度下的变化趋势. 考虑了 5 种不同的系统温度 $T = 300 \text{ K}$, 310 K , 320 K , 330 K 和 340 K , 并维持碳纳米管两端的温差在 40 K ($\nabla T = 2.5 \text{ K/nm}$). 模拟结果显示, 当系统温度从 310 K 升高到 340 K 时, 水滴所受热泳力的大小随系统温度的升高有缓慢降低的趋势.

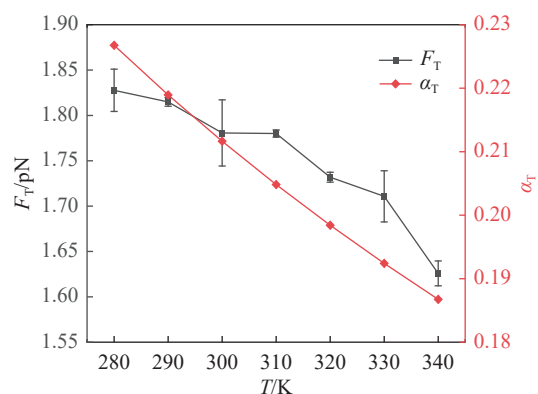


图 7 水滴所受热泳力及 α_T 随系统温度的变化

Fig. 7 Variation of α_T and thermophoretic force with system temperature

这是由于水滴所受的热泳力与界面区域内流体分子的动力学特性密切相关. 本文定义一个依赖于固-液结合能与温度的比值 α_T [38]

$$\alpha_T = \frac{\varepsilon_{C-O}}{k_B T} \quad (9)$$

式中 α_T 反映了流体分子动能与固-液结合强度之间相互竞争的关系. 当 α_T 较大时, 流体分子吸附在固体表面, 形成亲水表面; 当 α_T 较小时, 水分子更容易克服固-液界面的势垒而离开界面, 从而形成疏水表面. 因此, 系统温度升高, α_T 越小, 相当于界面疏水性增强, 水滴与碳纳米管之间的结合能减弱, 水滴所受的热泳力减小.

2.6 外加电场效应

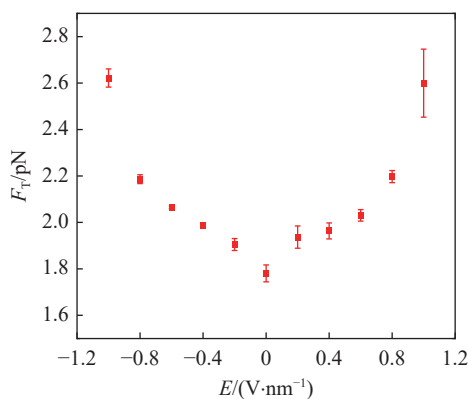
为了深入探究受限水在碳纳米管中结构特性, 研究者们采用了很多外部因素或方法来调控碳纳米管以改变水分子的排列. 例如, 通过施加外力使碳纳米管的几何形态改变 [39], 使碳纳米管的碳原子带电荷 [40] 以及在管壁或两端修饰官能团 [41] 等. 这些调控手段均导致受限水结构发生显著变化. 本文主要研究了外加电场对受限水滴的影响.

首先, 探究了轴向电场对水滴-碳纳米管系统热泳效应的影响, 模拟了水滴所受的热泳力与电场强度之间的关系, 如图 8(a) 所示. 模拟结果显示, 外加轴向电场可以显著增强碳纳米管中水滴的热泳, 但电场的方向不会影响水滴的热运动方向. 热泳力随电场强度的增强呈现上升的趋势, 并且关于 $E = 0.0 \text{ V/nm}$ 基本对称. 当 $E = 1.0 \text{ V/nm}$ 时与无电场相比, 热泳力增大了 46.62%. 这是由于电场强度的增大, 会使靠近碳纳米管的水分子逐渐增多, 如图 8(b)

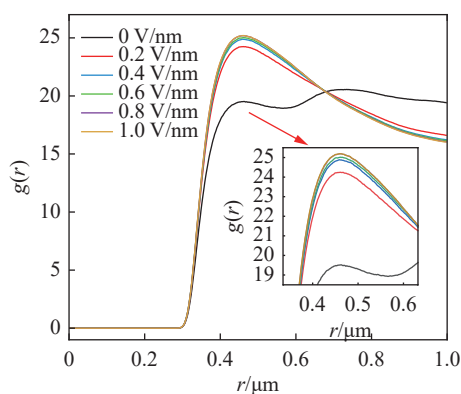
所示, 水滴-碳纳米管之间的相互作用势能增强, 因而其热泳效应也会得到增强。

在沿碳纳米管轴向的方向上施加电场强度范围为 $E = 0 \sim 1.0 \text{ V/nm}$ 的均匀电场, 通过观察在 6 种不同电场强度下的系统的轴向截面, 如图 9(a) 所示, 可以发现水滴的形状发生了显著变化, 随着电场强度 E 的增加, 水滴不再填充碳纳米管的整个横截面, 而是随着施加电场强度的增强, 水滴对碳纳米管壁的附着程度也随之增强。当不施加额外的电场时, 水分子以随机的方向聚集在一起。沿轴线方向施加电场会显著影响碳纳米管内部水的行为。随着电场强度的增加, 可以观察到碳纳米管中液态水分子会逐渐出现类似电冻结的现象^[42]。

碳纳米管中水分子偶极矩与碳纳米管轴的夹角是描述水分子结构的重要参数。电场对水分子最显著的影响就是使水分子偶极方向重新指向, 使水分子偶极方向倾向于和电场方向一致, 而碳纳米管内水滴结构的变化通常是由于偶极方向的变化导致



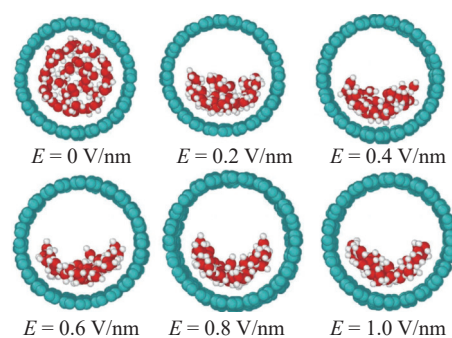
(a) 水滴所受热泳力随电场强度的变化
(a) The variation of thermophoretic force of water droplets with the strength of the electric field



(b) 碳原子-氧原子(C-O)的径向分布函数
(b) Radial distribution function of C-O

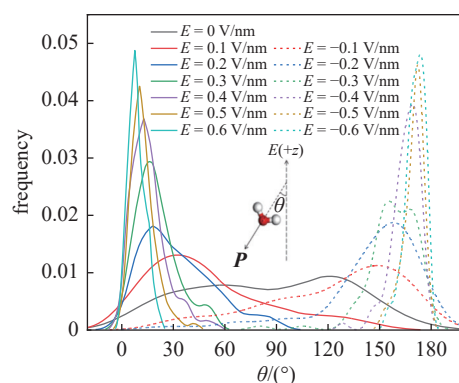
图 8 轴向电场对热泳力的影响

Fig. 8 The effect of thermophoretic force in axial electric fields



(a) 平行轴线电场下系统在不同电场强度下的轴向视图

(a) Axial views of the system under parallel axis electric field at different electric field strengths



(b) 轴向电场下偶极向量与 z 轴的夹角 θ 的密度分布

(b) Distribution of the angle between the dipole vector and the z -axis in an axial electric field

图 9 轴向电场作用下水分子结构及分布特性

Fig. 9 The structure and distribution characteristics of water molecules in an axial electric field

的。为更好地研究在轴向电场作用下水分子的偶极方向的变化规律, 定义角 θ 为水分子偶极矩向量与 z 轴方向 (即电场方向) 的夹角。图 9(b) 所示为水分子偶极矩的取向分布, 当电场不存在时 θ 均匀分布, 水分子随机聚集。随着电场强度的增大, 当电场方向沿 z 轴正方向时, 水分子偶极矩向量和 z 轴方向的夹角 θ 逐渐减小, 且集中分布在 10° 附近; 而当电场方向沿 z 轴负方向时, 水分子偶极矩向量和 z 轴方向的夹角 θ 逐渐增大, 夹角 θ 主要分布在 170° 。

2.7 界面张力效应

为探究液滴界面张力对水滴所受的热泳力的影响, 本文模拟了水滴所受的热泳力及界面张力随温度梯度升高的变化趋势, 如图 10 所示。水滴的界面张力 γ 由下式计算得到

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (10)$$

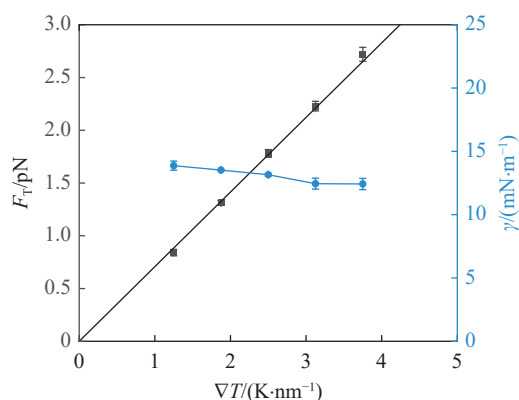


图 10 水滴所受热泳力及界面张力随温度梯度的变化

Fig. 10 Variations of thermophoretic force and interfacial tension on a water droplet with temperature gradient

式中, ΔP 为液滴内外的压差, R 为液滴的半径.

模拟结果显示, 当温度梯度从 $\nabla T = 1.25 \text{ K/nm}$ 升高到 $\nabla T = 3.75 \text{ K/nm}$ 时, 水滴所受热泳力的大小随着温度梯度的增加, 可以表示为近似线性的关系; 而固-液界面张力随温度梯度的升高几乎不变 (有缓慢降低的趋势). 这是由于温度升高会增强分子热运动, 削弱界面处分子间的相互作用力, 导致界面张力缓慢降低. 水滴所受的热泳力主要由温度梯度驱动下固-液界面处的分子动量传递主导, 且水滴上额外施加的回复力, 因此, 液滴界面张力对热泳力的影响可以忽略. 尽管界面张力不直接影响热泳力, 但在某些复杂系统中可能存在间接耦合, 在纳米尺度下对界面动力学作用不可忽视^[43-44].

3 结论

本文采用分子动力学模拟方法, 研究了水滴在具有温度梯度的碳纳米管中的热泳现象, 当碳纳米管存在温差时, 水滴总是沿着轴向由高温向低温方向运动. 本文采用对水滴施加简谐回复力的方法, 计算得到了水滴所受热泳力. 计算结果表明, 热泳力的大小与温度梯度成正比并且受到碳纳米管手性的影响; 随着组成水滴的水分子数由 40 增加到 120, 水滴与碳纳米管之间的相互作用能也逐渐增强, 热泳力增大了 172.47%; 在碳纳米管的直径逐渐增大的同时保证水滴之间的相互作用能保持不变, 由于单位接触面积的水分子数增加, 水滴所经历的范德华势场增强, 热泳力增大了 61.66%, 其热泳效应增强; 随着固-液结合强度的增强, 水滴所受热泳力也随之增大了 106.79%. 当系统温度升高时, 水分子更容易克

服固-液界面的势垒而离开界面, 界面疏水性增强, 其热泳效应会减弱; 对系统施加外加电场, 随着电场强度的增大, 其热泳效应也会得到增强, 当电场强度为 1.0 V/nm 时与无电场相比, 热泳力增大了 46.62%, 并且水分子偶极方向会越倾向于和电场方向一致. 本文揭示了水滴在碳纳米管中的热泳机理, 为在固-液界面上控制和诱导物质的输运提供了理论支持.

参 考 文 献

- 1 Suresh C, Chithambaram V, Muthucumaraswamy R, et al. Transformative nanofluid solutions: Elevating solar still performance for enhanced output. *Ain Shams Engineering Journal*, 2024, 15(12): 103088
- 2 Islam N, Akhtar Y, Ahmad S, et al. Advancing drug delivery: Neural network perspectives on nanoparticle-mediated treatments for cancerous tissues. *Nanotechnology Reviews*, 2024, 13(1): 20240129
- 3 Zhang HG, Quan X, Du L, et al. Electroreregulation of graphene-nanofluid interactions to coenhance water permeation and ion rejection in vertical graphene membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2023, 120(19): e2219098120
- 4 Secchi E, Marbach S, Nigues A, et al. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature*, 2016, 537: 210-213
- 5 Galal MA, Khan U, Zaib A, et al. Thermal performance of unsteady Blasius Rayleigh Stokes nanofluid flow in a non-Newtonian model driven by a waste discharge concentration. *Alexandria Engineering Journal*, 2025, 117: 221-229
- 6 Celebi AT, Beskok A. Molecular and continuum transport perspectives on electroosmotic slip flows. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(17): 9699-9709
- 7 Lin YH, Cao LQ, Tan Z, et al. Magnetohydrodynamics Marangoni boundary-layer copper/water nanofluid flow driven by surface temperature gradient over a rotating disk. *IOP Publishing Ltd*, 2024, 99(9): 095305
- 8 崔杰, 苏俊杰, 王军等. 自由分子区内纳米颗粒的热泳力计算. 物理学报, 2021, 70(5): 242-250 (Cui Jie, Su Junjie, Wang Jun, et al. Thermophoretic force on nanoparticles in free molecule regime. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(5): 242-250 (in Chinese))
- 9 Barreiro A, Rurali R, Hernandez ER, et al. Subnanometer motion of cargoes driven by thermal gradients along carbon nanotubes. *Science*, 2008, 320: 775-778
- 10 Schoen PAE, Walther JH, Arcidiacono S, et al. Nanoparticle traffic on helical tracks: Thermophoretic mass transport through carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2006, 6: 1910-1917
- 11 Rurali R, Hernández ER. Thermally induced directed motion of fullerene clusters encapsulated in carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2010, 497: 62-65
- 12 Hou QW, Cao BY, Guo ZY. Thermal gradient induced motion in double-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2009, 20(49): 495503
- 13 Leng JT, Guo ZR, Zhang HW, et al. Negative thermophoresis in concentric carbon nanotube nanodevices. *Nano Letters*, 2016,

- 16(10): 6396-6402
- 14 Servantie J. Dynamics and friction in double walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2006, 73: 125428
- 15 Shiomi J, Maruyama S. Water transport inside a single-walled carbon nanotube driven by a temperature gradient. *Nanotechnology*, 2009, 20(5): 055708
- 16 Oyarzua E, Walther JH, Zambrano HA. Water thermophoresis in carbon nanotubes: the interplay between thermophoretic and friction forces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(5): 3672-3677
- 17 关东石, 司廷. 微纳尺度流动与界面流动专题序. *力学学报*, 2024, 56(5): 1211-1213 (Guan Dongshi, Si Ting. Preface of theme articles on micro- and nano-scale flow and interfacial flow. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2024, 56(5): 1211-1213 (in Chinese))
- 18 刘永洪, 王意乐, 代明璐等. 黏弹性液滴撞击超疏水表面的反弹行为研究. *力学学报*, 2024, 56(6): 1552-1562 (Liu Yonghong, Wang Yile, Dai Minglu, et al. Bouncing dynamics of impinging viscoelastic droplets on superhydrophobic surfaces. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2024, 56(6): 1552-1562 (in Chinese))
- 19 王群, 富庆飞. 交变电场作用下单液滴蒸发的分子动力学模拟. *力学学报*, 2021, 53(5): 1324-1333 (Wang Qun, Fu Qingfei. Molecular dynamics simulation of single droplet evaporation under alternating electric field. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2021, 53(5): 1324-1333 (in Chinese))
- 20 Hummer G, Rasaiah JC, Noworyta JP. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, 2001, 414: 188-190
- 21 Kalra A, Garde S, Hummer G. Osmotic water transport through carbon nanotube membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, 100(18): 10175-10180
- 22 孙志伟, 何燕, 唐元政. 单壁碳纳米管受限空间内水的分布. *物理学报*, 2021, 70(6): 151-158 (Sun Zhiwei, He Yan, Tang Yuanzheng. Water distribution in confined space of single-wall carbon nanotube. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(6): 151-158 (in Chinese))
- 23 Holt JK, Park HG, Wang YM. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, 2006, 312: 1034-1037
- 24 Myriam B, Maurizio P. Carbon nanotube membranes in water treatment applications. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 9(1): 2101260
- 25 Oyarzua E, Walther JH, Megaridis CM, et al. Carbon nanotubes as thermally induced water pumps. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 9997-10002
- 26 Zambrano HA, Walther JH, Koumoutsakos P, et al. Thermophoretic motion of water nanodroplets confined inside carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 66-71
- 27 Cao QQ. Thermophoresis of nanodroplets in deformed carbon nanotubes due to nanoindentation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(49): 29750-29758
- 28 宋粉红, 马龙, 范晶等. 微纳液滴在粗糙固体壁面上的电润湿特性. *工程热物理学报*, 2019, 40(9): 1963-1968 (Song Fenhong, Ma Long, Fan Jing, et al. Electro-wetting characteristics of a nanodroplet on rough solid substrate. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2019, 40(9): 1963-1968 (in Chinese))
- 29 Dang H, Song DX, Lin ZZ, et al. Effect of axial electric field on confined water in carbon nanotube: Enhancement of thermophoresis. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 190: 122751
- 30 Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 1993, 117(1): 1-19
- 31 Berendsen HC, Grigera JR, Straatsma TP. The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(24): 6269-6271
- 32 Tsuji T, Iseki H, Hanasaki I, et al. Molecular dynamics study of force acting on a model nano particle immersed in fluid with temperature gradient: Effect of interaction potential. *AIP Conference Proceedings*, 2016, 1786(1): 110003
- 33 Sam A, Prasad KV, Sathian SP. Water flow in carbon nanotubes: The role of tube chirality. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(12): 6566-6573
- 34 Wang J, Li ZG. Thermophoretic force on micro- and nanoparticles in dilute binary gas mixtures. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2011, 84: 021201
- 35 Daniele V, Giovanni B, Roberto P. Thermophoresis of microemulsion droplets: Size dependence of the Soret effect. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2007, 75: 040401
- 36 郑海坤, 张培成, 盛伟等. 微纳结构超疏水表面液滴动态润湿特性研究. *工程热物理学报*, 2022, 43(5): 1393-1403 (Zheng Haikun, Zhang Peicheng, Sheng Wei, et al. Investigation of the droplet dynamic wetting characteristics on micro-nano structured super hydrophobic surface. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2022, 43(5): 1393-1403 (in Chinese))
- 37 丁怡, 王意乐, 孙莉杰等. 液滴润湿固体表面的移动接触线: 从吸附到滑动. *力学学报*, 2024, 56(8): 2203-2211 (Ding Yi, Wang Yile, Sun Lijie, et al. Moving contact line in droplet wetting: from adsorbing to sliding. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2024, 56(8): 2203-2211 (in Chinese))
- 38 Liu WW, Wang J, Xia GD, et al. Thermophoresis of nanoparticles in the transition regime. *Physics of Fluids*, 2023, 35: 083316
- 39 Wan RZ, Li JY, Lu HJ, et al. Controllable water channel gating of nanometer dimensions. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(19): 7166-7170
- 40 Li ZW, Han Q, Qiu YH, et al. Modulation of water transport in carbon nanotubes by local charges. *Carbon*, 2023, 202(1): 83-92
- 41 Foroutan M, Moshari M. Molecular dynamics simulations of functionalized carbon nanotubes in water: Effects of type and position of functional groups. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2010, 43(1): 359-365
- 42 王军, 朱星光, 张悦等. 外电场作用下纳米结构表面润湿转变机理研究. *北京工业大学学报*, 2024, 50(10): 1162-1169 (Wang Jun, Zhu Xingguang, Zhang Yue, et al. Wetting transition on a hydrophobic surface with nano-grooves under external electric field. *Journal of Beijing University of Technology*, 2024, 50(10): 1162-1169 (in Chinese))
- 43 Pan ZQ, Trusler MPJ, Jin ZJ, et al. Interfacial property determination from dynamic pendant-drop characterizations. *Nature Protocols*, 2024, 20(2): 1-24
- 44 Rheinlaender J, Schäffer ET. Measuring the shape, stiffness, and interface tension of droplets with the scanning ion conductance microscope. *ACS Nano*, 2024, 18(25): 8