

# 液体水银在碳纳米管中传输的压力控制模型<sup>\*</sup>

张忠强 张洪武<sup>†</sup> 王 磊 郑勇刚 王晋宝

(大连理工大学工程力学系, 工业装备结构分析国家重点实验室, 大连 116024)

(2007 年 4 月 3 日收到, 2007 年 6 月 2 日收到修改稿)

碳纳米管在纳米技术中有一个很重要的应用, 就是它可以作为纳米管道传输液体. 本文用分子动力学模拟方法, 结合一个液体压力控制模型, 对液体水银由于外部压力作用在碳纳米管中传输的现象进行研究. 研究结果表明, 当液体水银的内部压强超过一个临界值时, 液体水银能够浸入到碳纳米管内部; 不断增大液体内部的压强, 碳纳米管可以连续地传输液体, 而当对液体水银进行循环加压时, 碳纳米管可以间断地传输液体水银.

关键词: 碳纳米管, 流体传输, 分子动力学

PACC: 6148, 6810, 6185

## 1. 引 言

自从 1993 年发现单壁碳纳米管以来<sup>[1-3]</sup>, 这种新材料在纳米技术应用领域中的巨大潜能不断在实验中得到证实. 其中包括分子电子学<sup>[4]</sup>, 储氢媒介<sup>[5-7]</sup>和显微镜尖端的扫描探针<sup>[8]</sup>等. 碳纳米管以其几乎没有缺陷的通道结构、特殊的电子、力学和化学特性, 尤其是不活泼的化学性质成为纳米流体系统的理想选择<sup>[9-11]</sup>.

目前, 碳纳米管的内部空心特征已经引起了人们的重视, 它为纳米管道内的液体流动研究<sup>[12]</sup>和胶囊状纳米纤维的电磁性态研究<sup>[13,14]</sup>提供了机会. 液体在微管道中的流动已经在纳米印刷、纳米机器人、原子光学、量子计算、化学传递过程和分子医学等诸多领域引起了很大的关注<sup>[15]</sup>, 关于微管道中的微流体控制的地位也日趋重要. 例如, Miller 和 Martin<sup>[16]</sup>通过实验研究了碳管薄膜的电渗透传输, 他们发现电渗透传输可以用来提高碳管薄膜中的流体传输效率.

众所周知, 当液体的表面张力足够低(液体的表面张力低于浸润的允许值)时, 碳纳米管在毛细力的作用下可以被液体填充<sup>[13]</sup>. 而当液体的表面张力大于 180 mN/m 时, 碳纳米管不能被浸润<sup>[17]</sup>. 也就是

纳米管的浸润仅限于表面张力较低的液体, 这就依赖于液体本身的物理化学属性. 一般有两种方法可以使具有较高表面张力的液体浸入到碳纳米管的内部: 一是对液体施加足够大的外部压力<sup>[18]</sup>, 二是施加外部电压以减小液体本身的表面张力<sup>[19]</sup>.

利用经典分子动力学模拟方法和一个宏观的电毛细管模型, Kutana 和 Giapis<sup>[20]</sup>完成了单壁碳纳米管在水银中电浸润现象的原子模拟, 该研究主要是用来解释他们的实验结果<sup>[21]</sup>, 即附在探针尖上的金涂层被溶解掉, 而在从水银液滴中取出的纳米管内部却找不到水银原子. 模拟结果表明电毛细管现象可以产生一个很大的驱动力, 从而使碳纳米管内部得到浸润; 由外部施加电压引起的电毛细作用力以及碳纳米管吸入水银的速度都和电压值成二次函数的关系. 同样是利用分子动力学方法, 曹炳阳等<sup>[22]</sup>研究了液态氩在铂纳米通道内的流动, 获得了流体和通道表面之间浸润性质不同时的滑移现象, 结果显示通道的亲水性或疏水性对液体的传输性质会有重要影响.

与以往工作不同, 本文用分子动力学模拟方法, 并结合一个液体压力控制模型, 对液体水银由于压力作用在碳纳米管中传输的现象进行了研究, 获得了一批有意义的结果, 为纳米管内液体压力输运模型的建立提供了理论依据.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 10721062, 10421202, 10640420176)和国家基础性发展规划项目(批准号: 2005CB321704)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zhanghw@dlut.edu.cn

## 2. 方法和模型

### 2.1. 势函数的选择

已有的工作表明,碳纳米管中液体运输模拟时碳原子之间的相互作用考虑与否对模拟结果的影响很小.因此,为了提高计算效率,在模拟中忽略了管壁上碳-碳间的相互作用,把碳纳米管看作刚性管.水银原子和碳原子之间的相互作用采用如下形式的LJ势来描述:

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6), \quad (1)$$

其中,  $\sigma$  和  $\epsilon$  是势能参数,  $r$  是两原子之间的距离.  $\sigma_{\text{HgC}} = 0.3321 \text{ nm}$  (采用 Lorentz-Berthelot 混和准则), 第二个参数  $\epsilon_{\text{HgC}}$  是由  $\epsilon_{\text{HgC}}/k_B = 14.7 \text{ K}$  决定的<sup>[20]</sup>, 其中  $k_B$  是 Boltzman 常数.

水银原子之间的相互作用势函数采用如下的多项式形式<sup>[20, 23]</sup>, 该函数可以很好地描述水银的一些基本特性, 如熔点和温度为 300 K 时的密度等. 其函数形式如下:

$$U_s^*(r) = \sum_{j=3}^9 a_{2j}^* r^{-2j}, \quad (2)$$

其中, 参数  $a_{2j}^*$  在表 1 中列出.

表 1 水银原子间相互作用势函数的参数

$a_{2j}^*$	参数值
$a_6^*$	$-1.036542 \times 10^{-2}$
$a_8^*$	$-1.539877 \times 10^{-3}$
$a_{10}^*$	$4.271609 \times 10^{-4}$
$a_{12}^*$	$-2.975002 \times 10^{-5}$
$a_{14}^*$	$9.965436 \times 10^{-5}$
$a_{16}^*$	$-1.633356 \times 10^{-6}$
$a_{18}^*$	$1.049907 \times 10^{-6}$

### 2.2. 液体内部压强的计算

本文中, 水银的内部压强是一个很重要的参数, 可以通过对液体内部的正应力的计算来得到液体的内部压强. 对于每个原子来说, 其应力张量  $\beta$  可以由以下公式计算:

$$\beta_i = \frac{1}{\Omega_i} \sum_{j \neq i}^N f_{ij} \otimes r_{ij}, \quad (3)$$

其中,  $i$  代表所考虑的原子,  $j$  是它的临近原子,  $r_{ij}$  是原子  $i$  和  $j$  的位置向量,  $N$  代表原子  $i$  的临近原子个

数,  $\Omega_i$  是指原子  $i$  的体积,  $f_{ij}$  是指原子  $i$  所受到的矢量力, 由下式计算:

$$f_{ij} = -\frac{r_{ij}}{r_{ij}} \left( \frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} \right), \quad (4)$$

$r_{ij}$  是原子  $i$  和  $j$  之间的距离,  $V(r_{ij})$  是指原子  $i$  和  $j$  之间的势能. 由于  $\beta_i$  是原子  $i$  的应力张量形式, 而整体的应力张量需要对体积进行平均, 就是

$$\sigma = \frac{1}{N^*} \sum_i^N \beta_i, \quad (5)$$

其中,  $N^*$  表示连续体体积内的原子总数. 最后, 液体的内部压强  $p$  可以通过  $p = \frac{\sigma_{ii}}{3}$  来计算.

### 2.3. 压力控制模型的建立

由于水银原子不能穿透碳纳米管的管壁, 所以在模型中, 我们用一个带有孔洞的碳层对液体进行加压, 如图 1(a)所示, 碳层的尺寸与模拟区域在  $x$  和  $y$  方向上的尺寸大小相同, 碳层中心处孔洞的尺寸与单壁碳纳米管的尺寸相符. 图 1(b)给出了模拟中的压力控制模型, 整个模拟体系包含 17280 个水银原子, 在  $x$  和  $y$  两个方向上施加周期性边界条件, 且在这两个方向上的模拟尺寸为  $6.582 \text{ nm} \times 6.582 \text{ nm}$ , 图 1 中碳纳米管已经以  $10 \text{ m/s}$  的速度插入到水银液体中, 直到下端距离液体底层为  $4.6 \text{ nm}$  为止, 碳原子数随不同碳纳米管的几何尺寸而定. 在  $z$  方向上底层水银原子被固定. 时间步长取  $0.001 \text{ ps}$  ( $1 \text{ ps} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ s}$ ). 初始状态下的碳层高度为  $10.3 \text{ nm}$  (假定水银底层原子  $z$  方向的坐标值为 0, 那么碳层高度就是碳层到水银底层原子的垂直距离). 碳层垂直向下移动, 速度为  $10 \text{ m/s}$ . 整个模拟过程中, 系统温度始终保持在  $300 \text{ K}$ .

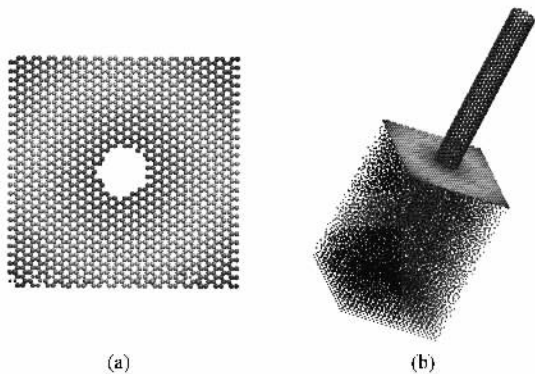


图 1 (a)带孔碳层模型;(b)碳纳米管中流体传输的压力控制模型

### 3. 结果与讨论

首先,我们用上面提到的原子模型对单壁碳纳米管在水银液体中压力作用下的浸润现象进行模拟. 插入过程完成后,碳纳米管被固定. 图 2 给出了 SWCNT10 (SWCNT<sub>n</sub> 是指手性指标为  $(n, n)$  的单壁

碳纳米管)在水银液体中的压力浸润过程. 随着碳层的下移,水银液体的体积在不断减小,液体的内部压强在逐渐增大,如图 3 所示. 当液体的内部压强足够大时,浸润现象开始发生,如图 2(c)所示. 而且随着压强的不断增大,会有更多的水银原子连续地浸入到碳纳米管的内部,如图 2(d)所示.

为了进一步了解传输动态,图 4 给出了 SWCNT10

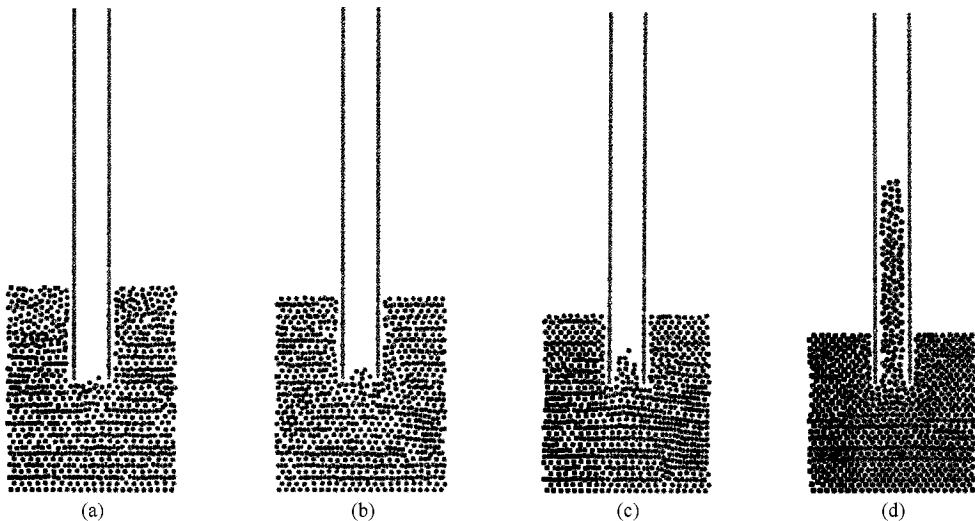


图 2 当碳层在不同高度时单壁碳纳米管(10,10)在液体水银中的压力浸润状态 (a)8.5 nm;(b)8.0 nm;(c)7.5 nm;(d)6.8nm

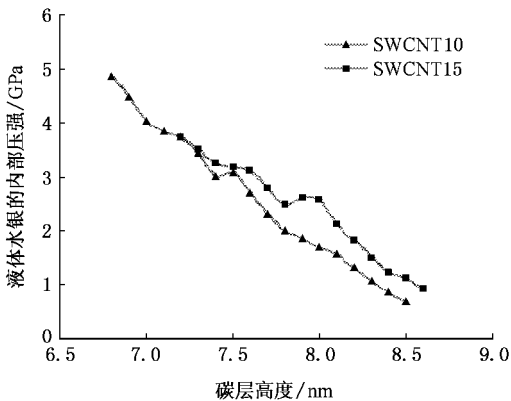


图 3 液体水银的内部压强随碳层高度的变化关系

和 SWCNT15 的内部浸入原子数随液体内部压强的变化关系. 由图 4 中可以看出,单壁碳纳米管在水银液体中从非浸润到浸润的过程中,液体的内部压强存在一个阈值,一旦超过这个阈值,单壁碳纳米管便能够快速的传输水银液体. 且 SWCNT10 情况下的阈值要大于 SWCNT15 情况下的阈值. 从图 4 中还可以很清楚地看出,SWCNT15 的传输效率要大于 SWCNT10 的传输效率. 当水银液体的内部压强达到阈值时,由于动力学效应,液体的内部

压强值会出现一个瞬间减小的现象.

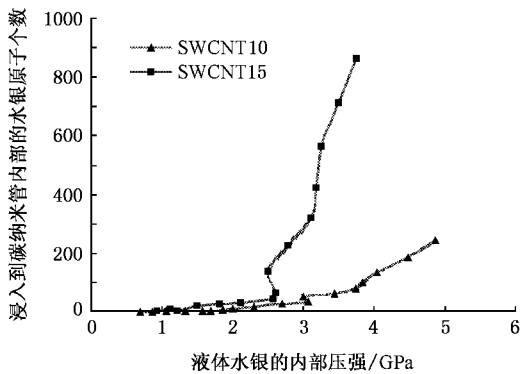


图 4 浸入碳纳米管内部的水银原子数随液体内部压强的变化关系

通过上面的研究可以发现,当连续加大液体的内部压强时,单壁碳纳米管可以很有效地传输液体水银. 但应当注意到,实际执行当中不可能无限地对液体加压,因此该模拟过程在实践中是很难实施的. 为此需要对压力模型采取新的控制方式. 在上述 SWCNT10 的模拟中,当碳层高度达到 7.3 nm 时(这时的液体内部压强已经超过浸润阈值,且有一部分水银原子已经浸入到碳纳米管的内部)瞬间去

掉碳层,使液体水银突然处于自由松弛状态.图5给出了水银液体自由松弛的整个过程.起初,在碳纳米管底端附近的液体会出现一个孔洞,如图5(b),(c)所示,然后逐渐消失,如图5(d)所示.出现这个现象的原因是:由于在加压过程中,纳米管底端附件的原子存在向管内部移动的趋势,当瞬间松弛后,造成外面区域的原子向相反方向移动,形成拉伸现象,

从而形成一个液体孔洞.更重要的现象是,在整个松弛过程中,在纳米管中运动的前端部分水银原子并没有受到下端原子回拉以及孔洞形成的影响,在纳米管中继续向前运移,直至运移到纳米管顶端,且冲出了纳米管上端的管口.由此可以知道,当液体压力超过阈值时,不需要持续对液体加压,碳纳米管仍然可以继续传输液体水银.

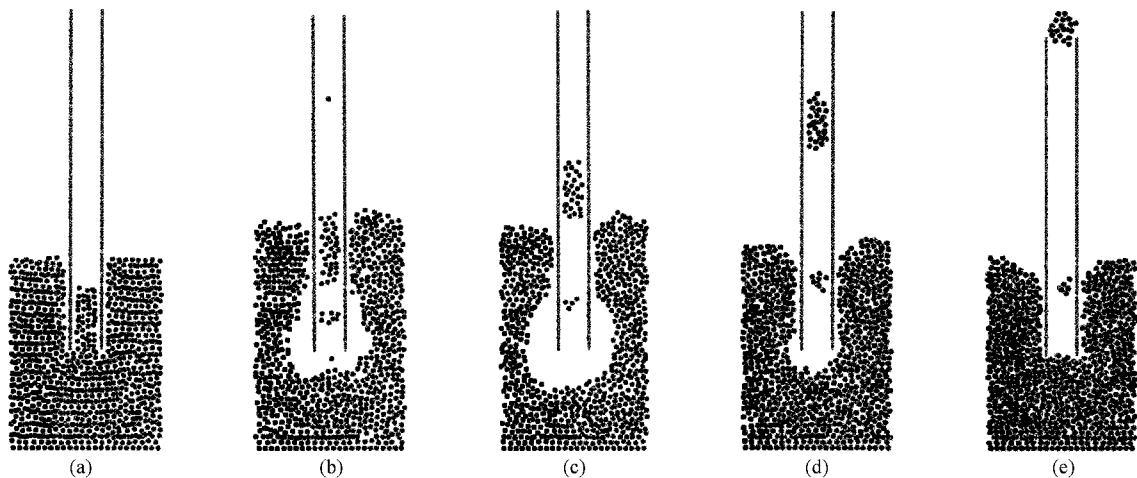


图5 系统松弛后,不同时刻水银的动态变化情况 (a) 10 ps ;(b) 30 ps ;(c) 50 ps ;(d) 80 ps ;(e) 150 ps

基于前面的模拟结果,我们提出一个新的压力控制传输液体的方法:碳层仍然从 10.3 nm 的高度以 10 m/s 的速度向下移动,当移动到 7.3 nm 时,不

再去除碳层,而是自由松弛 110 ps 后快速移动到 9.3 nm. 重复模拟这个过程,单壁碳纳米管可以间断地传输水银液体,如图6—8所示.

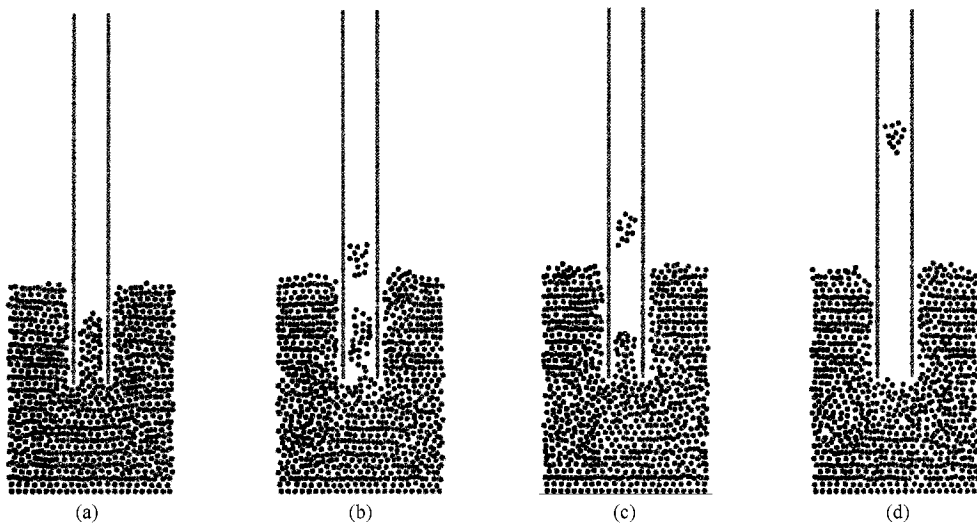


图6 第一次松弛过程中,液体水银在不同时刻的动态变化情况 (a) 10 ps ;(b) 30 ps ;(c) 50 ps ;(d) 110 ps

图6给出了在碳层高度首次达到 7.3 nm 后,让水银液体松弛 110 ps 的过程.从图6中可以看出,仍然有一部分水银原子浸入到纳米管内部并继续向

上移动.然后使碳层快速移动到 9.3 nm,这时我们发现,由于碳层对液体的限制,在液体内部没有孔洞出现.然后我们再次让碳层以相同的速度下移,如

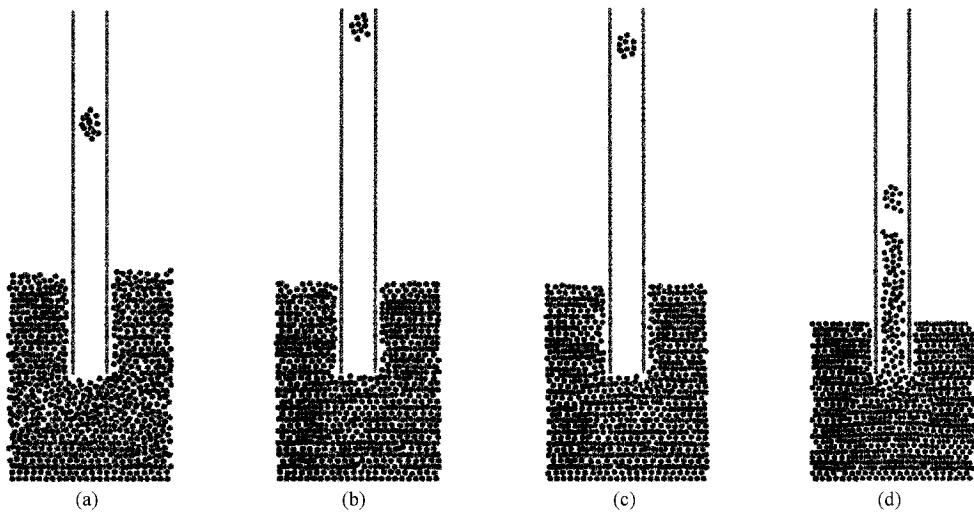


图7 第二次下压过程中,碳层在不同高度时液体水银在碳纳米管中的浸润情况 (a)9.2 nm;(b)8.6 nm;(c)8.5 nm;(d)6.9 nm

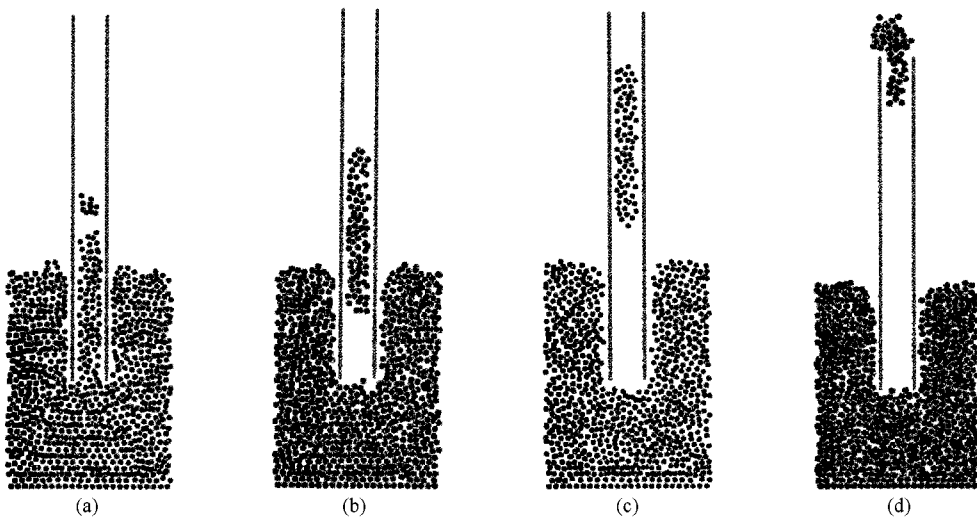


图8 第二次松弛过程中液体水银的动态变化情况 (a)10 ps;(b)30 ps;(c)70 ps;(d)150 ps

图7所示,又有一部分水银原子浸入到纳米管内部,如图7(d)所示.从图7中还可以看出,在第一次下压浸入纳米管内部的水银原子在第二次下压时仍然继续上移,当移动到上端管口处,由于液滴较小,被管口处碳原子的吸引力拉了回来,开始向下移动,直到与第二次浸入纳米管内部的水银液滴结合在一起,如图8(b)所示.由于第二次浸入纳米管内部的液滴较大,二者结合后继续向上移动,直到突破纳米管上端管口处碳原子的吸引而被传送到出去,如图8(d)所示.以上过程构成了纳米管压力浸润的“压力-松弛”模型,重复实施“压力-松弛”过程,可以达到间断传输水银液体的效果.

## 4. 结 论

本文用分子动力学模拟方法,结合一个液体压力控制模型,对液体水银由于压力作用在碳纳米管中传输的现象进行了研究.计算结果表明,当液体的内部压强超过一个临界值时,液体水银开始浸入到碳纳米管内部;当压强不断增大时,碳纳米管可以连续地传输液体,尺寸效应仍然存在.我们首次发现,当利用压力控制模型对液体水银循环进行“压力-松弛”过程,碳纳米管可以间断地传输液体水银.这种传输途径的主要优势是:不需要对液体持续加压,从而不必考虑在实践中压力过大条件的限制.

本文的研究工作为碳纳米管的流体传输研究提供了新的视角, 研究结果可以为纳米流体系统的设

计所参考. 诚然, 实验验证也是十分必要的工作, 这是未来需要进行的.

- [ 1 ] Iijima S, Ichihashi T 1993 *Nature* **363** 603
- [ 2 ] Bethune D S, Kiang C H, de Vries M S, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, Beyers R 1993 *Nature* **363** 605
- [ 3 ] Kiang C H, Goddard W A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2515
- [ 4 ] Tans S J, Verschueren A R M, Dekker C 1998 *Nature* **393** 49
- [ 5 ] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, Kiang C H, Bethune D S, Heben M J 1997 *Nature* **386** 377
- [ 6 ] Zheng H, Wang S Q, Cheng H M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4852 ( in Chinese ) [ 郑 宏、王绍青、成会明 2005 物理学报 **54** 4852 ]
- [ 7 ] Tang Y H, Lin L W, Guo C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4197 ( in Chinese ) [ 唐元洪、林良武、郭 池 2006 物理学报 **55** 4197 ]
- [ 8 ] Wong S S, Joselevich E, Woolley A T, Cheung C L, Lieber C M 1998 *Nature* **394** 52
- [ 9 ] Kemery P J, Steehler J K, Bohn P W 1998 *Langmuir* **14** 2884
- [ 10 ] Kuo T C, Sloan L A, Sweedler J V, Bohn P W 2001 *Langmuir* **17** 6292
- [ 11 ] Qiao R, Aluru N R 2003 *Nano Lett.* **3** 1013
- [ 12 ] Gogotsi Y, Libera J A, Yazicioglu A G, Megaridis C M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1021
- [ 13 ] Ajayan P M, Iijima S 1993 *Nature* **361** 333
- [ 14 ] Guerret-Plecoeur C, Le Bouar Y, Loiseau A, Pascard H 1994 *Nature* **372** 76
- [ 15 ] Darhuber A A, Troian S M 2005 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **37** 425
- [ 16 ] Miller S A, Martin C R 2002 *J. Electroanal. Chem.* **522** 66
- [ 17 ] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H, Tanigaki K 1994 *Science* **265** 1850
- [ 18 ] Ebbesen T W 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 951
- [ 19 ] Ajayan P M, Ebbesen T W 1997 *Rep. Prog. Phys.* **60** 1025
- [ 20 ] Kutana A, Giapis K P 2006 *Nano Lett.* **6** 656
- [ 21 ] Chen J Y, Kutana A, Collier C P, Giapis K P 2005 *Science* **310** 1480
- [ 22 ] Cao B Y, Chen M, Guo Z Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5305 ( in Chinese ) [ 曹炳阳、陈 民、过增元 2006 物理学报 **55** 5305 ]
- [ 23 ] Schwerdtfeger P, Wesendrup R, Moyano G E 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 7401

## Pressure control model for transport of liquid mercury in carbon nanotubes<sup>\*</sup>

Zhang Zhong-Qiang Zhang Hong-Wu<sup>†</sup> Wang Lei Zheng Yong-Gang Wang Jin-Bao

( State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment , Department of Engineering Mechanics , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China )

( Received 3 April 2007 ; revised manuscript received 2 June 2007 )

### Abstract

Carbon nanotubes have a significant application in nanotechnology as nanopipes conveying fluids. In this paper, a pressure control model for transport of liquid mercury through carbon nanotubes using classical molecular dynamics simulations in conjunction with an atomistic model is presented. Wetting of single-walled carbon nanotubes by mercury occurs above a threshold pressure of liquid mercury. The liquid mercury can be transported through carbon nanotubes with the continuous increase of its internal pressure. Also, we show that single-walled carbon nanotubes can transport liquid mercury discontinuously when a periodical pressure is applied on the liquid.

**Keywords** : carbon nanotube, transport of liquid, molecular dynamics

**PACC** : 6148, 6810, 6185

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10721062, 10421202, 10640420176 ) and the National Key Basic Research Special Foundation of China ( Grant No. 2005CB321704 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhanghw@dut.edu.cn