

· 综述 ·

## 耗散粒子动力学和纳维边界条件在微米纳米 流体力学模拟中的应用\*

周嘉嘉<sup>1,2\*\*</sup>

(北京航空航天大学<sup>1</sup>化学与环境学院<sup>2</sup>软物质物理及其应用中心 北京 100191)

**摘要** 耗散粒子动力学是一种粗粒化的计算模拟方法,在微米和纳米流体力学中有广泛的应用.由于界面在微小体积流体中的重要性,边界条件的选取在微米和纳米流体的研究中起到了关键性的作用.我们简单地介绍了耗散粒子动力学的模拟方法,并以此为基础,介绍了能够实现纳维边界条件的可调滑移长度的边界条件模拟方法.通过条纹状图案修饰的超疏水表面的流体力学行为研究,和高分子链在微米纳米流体器件中的运动研究2个例子,耗散粒子动力学结合纳维边界条件的模拟方法的实用性和可靠性得到了证实.

**关键词** 耗散粒子动力学, 可调滑移长度的边界条件, 微米和纳米流体力学, 计算机模拟

对于尺度在纳米和微米之间( $10^{-9} \sim 10^{-6}$  mm)的液体流动行为的研究,构成了所谓的微米和纳米流体力学<sup>[1]</sup>,是目前新兴的一门交叉学科.纳米和微米流体力学器件在工程、物理、化学、生物技术和纳米技术等众多领域都有着广泛的应用,成功的例子包括商用复印打印机的喷墨机头,在 Lab-on-a-chip 设备上合成与制备各种纳米颗粒或者高分子胶束,对生物大分子的调控与分离,以及临床病理学上的当场即时诊断等.因此对微米和纳米流体力学的研究无论是在理论探索或是实际应用中都有着重要的意义.对微米和纳米流体力学的模拟研究不但能帮助理解流体力学中所关注的基本问题,同时也为设计和制备现代的纳米和微米流体器件提供了理论性指导.

对于流体力学的计算方法普遍是以纳维-斯托克斯方程(Navier-Stokes equation)为基础<sup>[2]</sup>,在雷诺数(Reynolds number)比较小的情况下该方程简化为斯托克斯方程(Stokes equation).通过数值求解给定边界条件的纳维-斯托克斯方程,构成了拥有众多文献研究的计算流体力学(computational fluid dynamics).这种在连续空间下的计算方法,对于悬浮在流体中的纳米颗粒或者是高分子链的处理具有一定的挑战性,而且在纳米尺度上,纳维-斯托克斯方程的有效性还有待

确认.应此在这里我们着重于基于粒子的模拟方法.全原子的模拟方法虽然包含了具体的化学细节,但因为计算资源的限制,无法达到我们所希望考察现象的空间和时间尺度.近年来,基于粗粒化的众多模拟方法涌现,有效地填补了全原子模型和连续模型之间的介观尺度.常用的模拟方法包括耗散粒子动力学(dissipative particle dynamics)<sup>[3-5]</sup>、格点波尔兹曼(Lattice Boltzmann)<sup>[6,7]</sup>、多粒子碰撞动力学(multi-particle collision dynamics)<sup>[8,9]</sup>等.

在这篇简短的综述中,我们介绍了耗散粒子动力学的模拟方法,以及该方法在流体力学中的应用.耗散粒子动力学同时也被广泛应用于高分子相行为的研究中,感兴趣的读者可以参考文献<sup>[10,11]</sup>.当流体尺度变小时,一个重要的变化是对合理边界条件的选取,没有滑移的边界条件(no-slip boundary condition)会被更加普适的纳维边界条件(Navier boundary condition)所取代<sup>[12]</sup>.我们运用耗散粒子动力学模拟方法,结合可调滑移长度的边界条件,重点介绍在微米和纳米流体力学中的应用.本文首先简短地介绍了耗散粒子动力学的方法;随后介绍了如何在模拟中实现可调滑移长度的边界条件.最后还介绍了模拟方法在微米和纳米流体力学中的应用:讨论了超

\* 大分子理论模拟专辑;2016-03-02 收稿,2016-04-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 21504004)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: jzhou@buaa.edu.cn

疏水表面的流体力学行为,并介绍了悬浮在流体中的高分子链.希望通过本文的介绍,能够使对流体力学感兴趣的读者对耗散粒子动力学和可调滑移长度边界条件的计算模拟方法有一个大概的了解.

## 1 耗散粒子动力学

耗散粒子动力学是一种粗粒化的模拟方法<sup>[3-5]</sup>,我们在模拟中考察的最小单元并不是单个的流体分子,而是由若干个流体分子组成的流体粒子.粗粒化的方法有效的减小了所考察物理体系的自由度,从而能够在模拟中实现更大的空间尺度和更长的时间尺度.在耗散粒子动力学中,2个不同的流体粒子(这里用*i*和*j*来表示,参考图1(a))之间的相互作用取决于两者的相对位置 $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ 和相对速度 $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$ .粒子*i*受到了粒子*j*的作用力由两部分组成

$$\vec{F}_{ij}^{\text{DPD}} = \vec{F}_{ij}^{\text{D}} + \vec{F}_{ij}^{\text{R}} \quad (1)$$

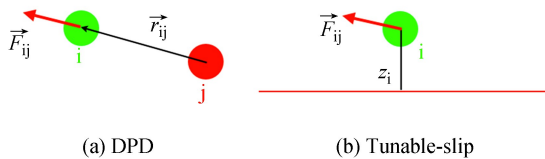


Fig. 1 Schematic of the interaction (a) between one pair of fluid particles in dissipative particle dynamics, and (b) between one fluid particle and the wall in tunable-slip boundary condition

方程(1)的第一项是耗散的部分,来源于粒子之间的相对运动,具体的形式如下:

$$\vec{F}_{ij}^{\text{D}} = -\gamma^{\text{DPD}} \omega^{\text{D}}(r_{ij}) (\vec{v}_{ij} \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij} \quad (2)$$

在耗散部分的表达式中, $\gamma^{\text{DPD}}$ 是类似摩擦系数的参量.从方程(2)中可以看到,耗散部分的力大小与2个粒子的相对速度在连接这2个粒子线段上的投影成正比,而方向相反.函数 $\omega^{\text{D}}(r)$ 是一个两粒子间距离的函数,它的形式选择可以有一定的随意性,常用的选择如下:

$$\omega^{\text{D}}(r) = \begin{cases} \left(1 - \frac{r}{r_c}\right)^2 & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (3)$$

在这里截断长度 $r_c$ 定义了相互作用的有效距离,当2个粒子间距大于 $r_c$ ,两者的相互作用为0.

方程(1)的第二项是随机的部分,表达式具有如下的形式:

$$\vec{F}_{ij}^{\text{R}} = \sqrt{2k_{\text{B}}T\gamma^{\text{DPD}}\omega^{\text{D}}(r_{ij})} \xi_{ij} \hat{r}_{ij} \quad (4)$$

在这里 $k_{\text{B}}$ 是波尔兹曼常数, $T$ 是体系所处的温度. $\xi_{ij}$ 是对称且没有关联的随机数,满足条件 $\langle \xi_{ij}(t)\xi_{ij}(t') \rangle = \delta(t-t')$ .相互作用力的耗散部分和随机部分是相互关联的,它们满足涨落-耗散定律(fluctuation-dissipation theorem),从而确保体系处于确定的温度.

耗散粒子动力学的模拟有如下几个特点:第一是模拟动力学常用的另外一种方法是郎之万动力学(Langevin dynamics)<sup>[13,14]</sup>.耗散粒子动力学与郎之万动力学最大的区别在于所有的相互作用力都是成对出现的,并且满足牛顿第三定律.这样的设定保证了体系的动量守恒,从而能够在大尺度上描述流体力学行为.第二是在经典的耗散粒子动力学中,方程(1)里还有一项保守力的贡献<sup>[5]</sup>,从而能够在化学上反映两个粒子之间相亲或者相斥的作用力.在与流体力学相关的模拟中,如果所考察的问题与流体具体的化学性质和粒子排布有关,则保守力部分不可忽略;如果主要关注流体力学相互左右,忽略保守力部分是一个可以接受的选择.第三在耗散粒子动力学的模拟中,有几个参数可以调节:流体粒子的密度 $\rho$ ,耗散系数 $\gamma^{\text{DPD}}$ ,截断长度 $r_c$ ,以及 $\omega^{\text{D}}(r)$ 的函数形式.对于确定的 $\omega^{\text{D}}(r)$ 的函数形式,增加 $\rho$ , $\gamma^{\text{DPD}}$ 和 $r_c$ 都会增加流体的黏度系数<sup>[15]</sup>.而从计算效率的角度而言,增加 $\rho$ 和 $r_c$ 则会增加模拟的计算量.综合各种因素,一个合理的参数选择是 $\rho = 3$ 和 $r_c = 1$ <sup>[5]</sup>.第四在通常的参数选择情况下,耗散粒子动力学描述体系的Schmidt常数接近于1.Schmidt常数是体系动力黏度(kinematic viscosity)和扩散系数的比值,比较小的Schmidt常数意味着动量的传递主要是通过粒子的扩散来实现的,而不是通过粒子间的碰撞.因此耗散粒子动力学所描述的流体更接近于气体.为描述液体,可以通过改变 $\omega^{\text{D}}(r)$ 的函数形式,来调节体系的Schmidt常数<sup>[16-18]</sup>.

## 2 纳维边界条件

当所考察的流体体系的体积变小时,体系的表面积与体积的比值则会增加,表面与流体之间的相互作用在流体所受到的各种相互作用中脱颖而出,成为占支配地位的作用力.因此在微米和纳米流体力学中,边界条件是影响流体力学行为的关键因素.对于宏观流体而言,最为常见的边界条件是不可滑移的边界条件,即流体速度在流体和

固体的交界面上为零. 在耗散粒子动力学的模拟中,通常的处理方法是将部分流体粒子固定形成固体表面<sup>[3,19]</sup>或者是固定随机分布在一个平面的粒子<sup>[20~23]</sup>,并同时引入相应的反弹条件来实现不可滑移的边界条件. 流体粒子在触及固体表面后反弹的条件有几种选择,包括镜面反射、弹跳反射以及麦克斯韦反射等.

当考察小尺度的流体力学行为时,特别是在疏水表面上,不可滑移的边界条件不一定适用. 在这里需要引入更为普遍的纳维边界条件.

假设固体和液体的表面处在  $xOy$  平面上,而流体占据了  $z > 0$  的部分(见图2). 考虑最简单的情况,在  $y$  方向上存在一个剪切流场,这个流场在界面 ( $z = 0$ ) 上的滑移速度用  $v_s$  来表示. 在界面上的单位面积上的压力,同时也是剪切应力张量的分量  $\sigma_{yz}$ ,在一级近似条件下,其大小是正比于滑移速度的:

$$\sigma_{yz} = \zeta_s v_s \quad (5)$$

这里  $\zeta_s$  表征了界面的摩擦系数. 对于最简单的牛顿流体而言,剪切应力同时也正比于剪切速率:

$$\sigma_{yz} = \eta \frac{\partial v_y}{\partial z} \quad (6)$$

其中  $\eta$  是流体的剪切黏度系数. 比较方程(5)和(6),可以得到纳维边界条件:

$$v_s = \frac{\eta}{\zeta_s} \frac{\partial v_y}{\partial z} = b \frac{\partial v_y}{\partial z} \quad (7)$$

流体在界面的滑移速度正比与在界面上的剪切速率,而对应的比值就是纳维滑移长度  $b = \eta/\zeta_s$ . 可以注意到,不可滑移的边界条件已经包含在纳维边界条件里,对应于  $b = 0$ ;而对于完全没有阻力的理想光滑界面,有  $b \rightarrow \infty$ . 从几何上来看,如果将流场在界面的速度外推到零点,这点与界面之间的距离就对应于滑移长度  $b$ .

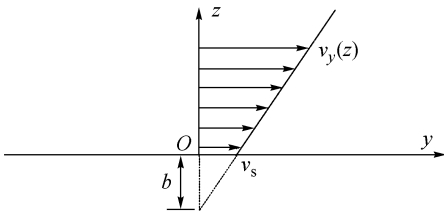


Fig. 2 Schematic representation of Navier boundary condition on a flat surface and the corresponding slip length

在介观尺度的模拟中实现纳维边界条件有多种选择. 对于格点玻尔兹曼方法可以参考文

献<sup>[24~26]</sup>. 在耗散粒子动力学方面,Smiatek 等提出了可调滑移长度的边界条件方法<sup>[27]</sup>. 和 2 个流体粒子之间的相互作用类似,界面和流体粒子之间的相互作用也可以写成耗散和随机两个部分:

$$\vec{F}_i^D = -\gamma_L \omega_L(z) (\vec{v}_i - \vec{v}_{\text{wall}}) \quad (8)$$

$$\vec{F}_i^R = \sqrt{2k_B T \gamma_L \omega_L(z)} \hat{\xi}_i \quad (9)$$

比较方程(2)和(8),注意到方程(8)中耗散部分用到的是流体粒子相对于界面的速度. 这里用  $\gamma_L$  来标识界面的摩擦系数,同时通过调节  $\gamma_L$  的大小来实现不同的滑移长度.  $\omega_L(z)$  是与方程(2)中的  $\omega^D(r)$  类似,在距离界面超过截断长度  $z_c$  时为 0,用来表征界面的有效作用力程. 随机部分(9)与耗散部分关联,满足涨落-耗散定律,其中  $\hat{\xi}_i$  是一个平均值为零,方差为一的随机矢量.

与流体粒子之间相互作用不同的是,在边界上还必须考虑界面的不可穿透性质. 这里可以通过引入一个只有排斥部分的 Lennard-Jones 相互作用来实现.

$$V(z) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{z} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & z < \sqrt{2}\sigma \\ 0 & z \geq \sqrt{2}\sigma \end{cases} \quad (10)$$

运用这个方法,可以实现不同的滑移长度. 滑移长度存在一个解析的表达式<sup>[27]</sup>,可以写成无量纲参数  $\alpha = z_c^2 \gamma_L \rho / \eta$  的函数. 对于线性的函数形式  $\omega_L(z) = 1 - z/z_c$ ,滑移长度可以写成:

$$\frac{b}{z_c} = \frac{2}{\alpha} - \frac{7}{15} - \frac{19}{1800} \alpha + \dots \quad (11)$$

这个解析公式当滑移长度比较大时十分准确,但是在接近不可滑移条件时存在一定的误差. 还可以通过模拟在 2 个平板受限下的压强驱动流场和简单剪切流场的方法来得到模拟中实际的滑移长度. 图3给出了滑移长度  $b$  和参数  $\gamma_L$  之间的关系. 通过这个关系,可以在模拟中选择合适的  $\gamma_L$  数值,来实现可调滑移长度的纳维边界条件.

### 3 超疏水表面的流体力学行为

由于固液界面在微小尺度流体中起到很重要的作用,可以通过对表面的图案化修饰来影响和调控微米和纳米流体的流体力学行为. 在自然界中存在着众多类似的例子,最典型的就是所谓的“荷叶效应”<sup>[28]</sup>. 在宏观尺度上光滑的荷叶表面,放大来看,其表面实际上存在许多微米量级的起

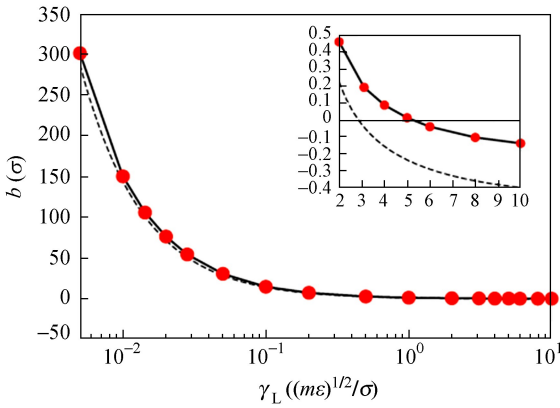


Fig. 3 Relation between the slip length  $b$  and wall friction parameter  $\gamma_L$ .

The inset shows an enlarged portion of the region where the slip length is close to zero. No-slip boundary condition can be implemented by using  $\gamma_L = 5.26 \sqrt{m\epsilon}/\sigma$ . Dashed curves show analytical prediction Eq. (11).

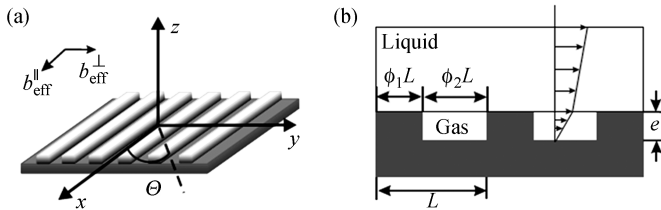


Fig. 4 Sketches of the striped surface:  $\theta = 0$  corresponds to longitudinal stripes;  $\theta = \pi/2$  to transverse stripes (a), and of the liquid interface in the Cassie state (b)

这里的  $\eta$  和  $\eta_g$  分别对于液体和气体的剪切黏度系数. 我们考虑的条纹状结构具有周期长度  $L$ , 表面固体和气体所占的面积分数比分别是  $\phi_1$  和  $\phi_2$ . 对于非均匀的表面, 它的有效滑移长度与角度有关, 在普遍情况下是一个二阶的张量<sup>[33]</sup>. 对于我们考虑的一维周期性条纹图案, 有效滑移长度张量的 2 个本征值分别对于流场平行于条纹走向 (最大滑移长度  $b_{\text{eff}}^{\parallel}$ ) 和垂直于条纹走向 (最小滑移长度  $b_{\text{eff}}^{\perp}$ ).

通过模拟得到的结果和数值解斯托克斯方程的结果, 以及一些特殊情况下的解析结果做比较. 对于条纹状图案, 如果空气和液体界面为理想滑移的状态 ( $b \gg L$ ), 有效滑移长度由下式给出<sup>[34,35]</sup>:

$$\frac{b_{\text{eff}}^{\parallel}}{L} = \frac{2b_{\text{eff}}^{\perp}}{L} \approx \frac{1}{\pi} \ln \left[ \sec \left( \frac{\pi\phi_2}{2} \right) \right] \quad (13)$$

对于任意数值的滑移长度  $b$ , Belyaev 和 Vinogradova 提出了近似表达式<sup>[36]</sup>:

伏不平. 当液体在荷叶表面流动时, 会有气体分子被囚禁在表面凹陷的部分. 由于气体与液体之间的相互摩擦力很小, 通过改变表面的粗糙度, 荷叶表现出很小的液体流动阻力和很强的疏水性. 随着在微小尺度下的刻蚀技术的发展, 当前已经可以人为的生成具有丰富多彩结构的表面<sup>[29]</sup>.

在这里重点介绍最简单的具有一维周期结构的超疏水表面 (图 4), 可以看作是对荷叶表面的一个理想化模型. 在固体和液体的表面, 不可滑移的边界条件依然满足; 在条纹状图案凹陷的部分, 由于气体的存在, 在气体和液体的界面上存在有限的滑移长度. 假设液体并不会进入到凹陷的部分, 也就是表面处于所谓 Cassie 状态<sup>[30]</sup>. 这个有限的滑移长度可以通过气体软垫模型 (gas-cushion model)<sup>[31,32]</sup> 给出:

$$b \approx \frac{\eta}{\eta_g} e \quad (12)$$

$$\frac{b_{\text{eff}}^{\parallel}}{L} \approx \frac{1}{\pi} \frac{\ln \left[ \sec \left( \frac{\pi\phi_2}{2} \right) \right]}{1 + \frac{L}{\pi b} \ln \left[ \sec \left( \frac{\pi\phi_2}{2} \right) + \tan \left( \frac{\pi\phi_2}{2} \right) \right]} \quad (14)$$

$$\frac{b_{\text{eff}}^{\perp}}{L} \approx \frac{1}{2\pi} \frac{\ln \left[ \sec \left( \frac{\pi\phi_2}{2} \right) \right]}{1 + \frac{L}{2\pi b} \ln \left[ \sec \left( \frac{\pi\phi_2}{2} \right) + \tan \left( \frac{\pi\phi_2}{2} \right) \right]} \quad (15)$$

这 2 个近似的表达式被证明在很大的参数空间都是准确的, 并且在  $b$  数值较大时满足方程 (13).

首先考虑改变外加压强的角度  $\theta$ . 所考察的条纹图案的参数为  $\phi_2 = 0.5$  以及  $b/L = 1.0$ . 图 5 给出了耗散粒子动力学的模拟结果, 以及理论的预测结果:

$$b_{\text{eff}}(\theta) = b_{\text{eff}}^{\parallel} \cos^2 \theta + b_{\text{eff}}^{\perp} \sin^2 \theta \quad (16)$$

从图 5 中可以看出, 模拟的结果和理论预测的结果吻合得很好, 确立了在不均匀表面图案下

的流场的各向异性,同时也证实了条纹状表面的有效滑移长度张量的概念.

接着考察改变条纹状表面的气体面积比  $\phi_2$  的效应. 图 6(a) 展示了有效滑移长度  $b_{\text{eff}}^{\parallel}$  和  $b_{\text{eff}}^{\perp}$  随  $\phi_2$  变化的趋势. 条纹状表面的参数为  $b/L = 1.0$ . 由图中可以看到, 气体面积比  $\phi_2$  是决定滑移长度最关键的因素; 当  $\phi_2$  趋向于 1 时, 两个方向上有效滑移长度都迅速的增加.

有效滑移长度随着空气部分滑移长度  $b$  变化的趋势在图 6(b) 中给出. 条纹表面的参数为  $\phi_2 = 0.5$ . 在图中同时给出了解析的表达结果, 和模拟的结果吻合得很好. 当  $b$  的数值很大时, 模拟和解析的结果都收敛为方程 (13) 给出的结果, 在图中用虚横线表示. 上述的模拟结果说明用耗散粒子动力学的方法来模拟条纹状表面是切实可行的, 模拟所给出的结果在数值计算和特定情况下的解析公式符合得很好.

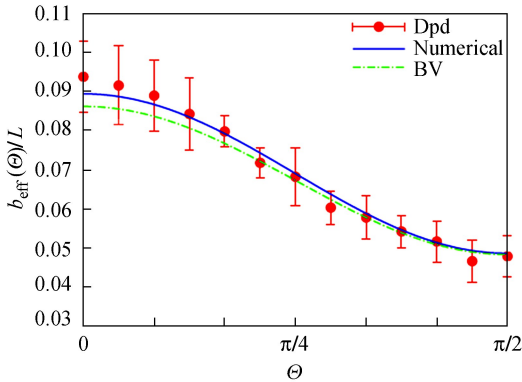


Fig. 5 Effective downstream slip length,  $b_{\text{eff}}(\Theta)$  as a function of tilt angle  $\Theta$  for a pattern with  $b/L=1.0$  and  $\phi_2=0.5$

Symbols with error bars are simulation data. Curves are theoretical values calculated using Eq. (16) with eigenvalues obtained by a numerical calculation (solid) and by Eqs. (14) and (15) (dashed).

前面主要考虑了一个条纹状表面, 当流体在 2 个平行的条纹状表面之间流动时, 情况会变得更加有趣而且复杂. 当 2 个平板之间的距离远大于条纹的周期时, 2 个平板对于流体的影响可以看作是相互独立的, 一个平面的结果同样可以适用. 但当平板之间的距离与条纹的周期长度相当甚至更小时, 2 个平板对于流体的影响会出现耦合. 由于条纹状平面具有方向性, 受限流体会出现所谓的横向现象 (transverse phenomena), 即当外加压强梯度沿着一个方向时, 流体出现与压强垂直方向上的流动. 图 7 中给出了耗散粒子动力学

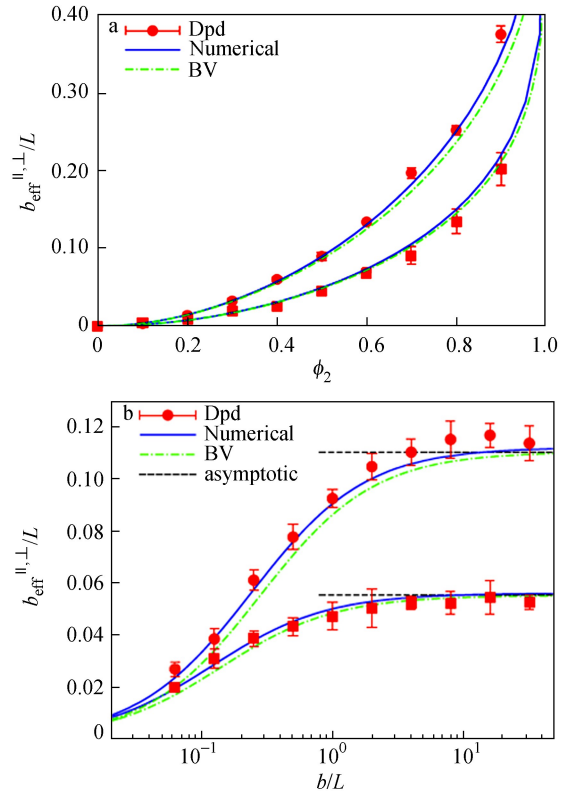


Fig. 6 (a) Effective slip length (symbols) as a function of gas-sector fraction  $\phi_2$  for  $b/L=1.0$ ; (b) Effective slip length as a function of local slip length  $b$  for  $\phi_2=0.5$

The numerical results are shown as solid curves. Also shown are analytic expression Eqs. (14) and (15), and asymptotic formulas Eq. (13) (dashed lines).

模拟的结果, 给出了与压强垂直方向上和压强方向上流通量的比值与平板间距的关系. 当 2 个平板间距减小时, 横向现象的效应更加显著.

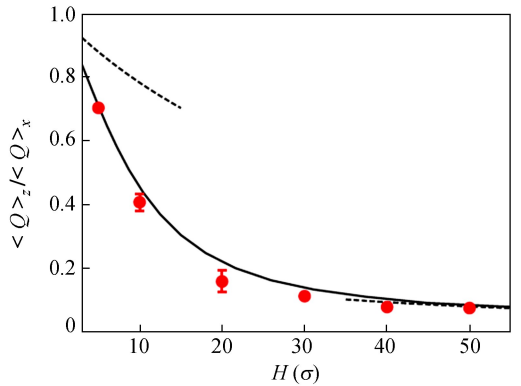


Fig. 7 The ratio between the transverse and longitudinal flow rates as a function of channel height  $H$  for a pattern with  $L=b=50\sigma$ ,  $\phi_2=0.5$  and  $\Theta=\pi/4$  (Reprinted from Ref. [37]; with the permission of AIP Publishing.)

进一步的研究已经将耗散粒子动力学结合可

滑移边界条件的模拟方法扩展到更加复杂的体系,比如具有不对称的条纹状表面的平板通道<sup>[38,39]</sup>,表面粗糙度为梯形的超疏水表面<sup>[40]</sup>,电渗透(electroosmosis)<sup>[41~43]</sup>,聚电解质的电泳等<sup>[44,45]</sup>.

#### 4 高分子在微米纳米流体器件中运动

微米纳米流体器件最常见的一个功用是用来控制和分离高分子链.当高分子链所处环境的尺度和高分子链的均方回转半径在一个数量级时,高分子链的构象会受到界面的影响.对于最简单的高分子链在平面受限的体系,文献中的研究有很多,Netz 和 Andelman 在最近的一篇综述文章<sup>[46]</sup>中有详细的总结,但大部分工作关注的是具有均匀表面性质的表面.浙江大学章林溪课题组运用多粒子碰撞动力学和分子动力学相结合的模拟方法,研究了半刚性链在 Poiseuille 流场下的构象和分布,系统的探索了半刚性链构象与流场剪切速率之间的关系<sup>[47]</sup>.中国科学院长春应用化学研究所陈继忠课题组研究了环形高分子链在剪切流场下的形貌和移动方式,系统的探索了高分子链的弯曲模量和排斥体积效应对高分子链构象的影响,同时确立了环形链的若干种不同的运动方式<sup>[48~50]</sup>.他们采用的方法也是多粒子碰撞动力学.在耗散粒子动力学方法中,主要的研究工作集中于考察高分子链在受限情况下的构象变

化<sup>[51~53]</sup>,而且固液界面的边界条件一般都是不可滑移的边界条件.在这里重点介绍通过微米和纳米流体力学器件来分离手性高分子的研究进展,并着重强调纳维边界条件对于手性分子分离的可能性.

手性(chirality)是生物体系中分子或者大分子常见的属性.手性分子的镜像与其自身并不完全相同,最典型的例子就是左旋和右旋的螺旋高分子链.虽然只是微小的区别,但不同的手性分子往往表现出截然不同的催化效应和物理化学性质.传统的手性分离方法是通过在体系中引入能与特定手性的分子或大分子发生化学反应的物质,即借助于化学手段来实现分离.近年来,运用物理的方法来分离手性分子和大分子的研究开始受到关注.Kostur 等设计了流场漩涡的方法,不同手性的分子在流场中被囚禁于空间中的不同位置<sup>[54]</sup>.Markino 和 Doi 提出利用不同手性分子具有不同的旋转-平动的耦合,利用剪切流场来实现分离<sup>[55,56]</sup>.更进一步,Eichhorn 建议通过引入不均匀的流场,利用模拟的方法实现了在微流体器件中的手性分子分离<sup>[57,58]</sup>.

在最近的一个研究工作中,运用耗散粒子动力学的方法,Meinhardt 等提出了通过调节器件表面滑移长度的方法来分离左旋和右旋的螺旋高分子链<sup>[59]</sup>.图 8 给出了他们设计的器件的示意图.

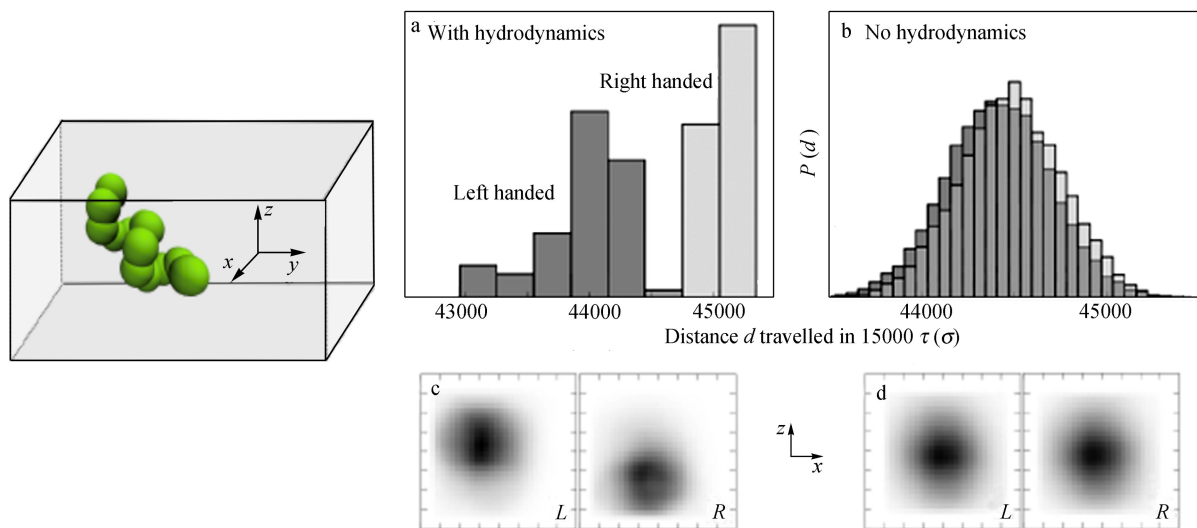


Fig. 8 Left: illustration of the separation device; Right: histogram of distances traveled in the time  $t = 1.5 \times 10^4 \tau$  for helices with different chirality (Reprinted figure with permission from Ref. [59]; Copyright (2012) by the American Physical Society)

Subplot (a) gives the results of dissipative particle dynamics simulation, and subplot (b) is from Langevin dynamics without hydrodynamics. Spatial distributions in the cross-section of the channel are shown in subplot (c) and (d) for the two cases. Separation is only realized in dissipative particle dynamics.

分离是在横截面为正方形的管道中实现的,器件的四个内表面上的滑移长度各不相同.在流场的驱动下,不同手性的螺旋链在横截面上处于不同的位置(见图 8(c)).同时由于流场的不对称性,在不同位置的流场速度也不一样,从而导致不同手性的螺旋链沿管道方向的速度不同.在  $y$  方向上处于相同初始位置的手性分子,在流场驱动下,逐渐在管道方向上分离开来.在这种分离方法中,流体力学相互作用起到了决定性的作用.如果采用郎之万动力学的方法模拟相同的体系,分离则不能够实现.

## 5 结论与展望

本文重点介绍了耗散粒子动力学模拟结合纳维边界条件在微米和纳米流体力学中的应用.当所考察的流体力学对象尺度很小时,特别是在疏水的表面上,传统的不可滑移边界条件不一定适用,需要考虑更加普适的纳维边界条件.当纳维边界条件被引入到模拟中后,可以通过设计表面图案来实现超疏水的表面,并且可以通过改变通道的滑移长度实现手性分子的分离.

耗散粒子动力学作为一种在介观尺度上的模拟手段,能够实现全原子模拟所难以达到的时间和空间尺度.与其他介观尺度的模拟手段,譬如格点玻尔兹曼方法和多粒子碰撞动力学,耗散粒子动力学的计算效率并不是最突出的.随着目前新的计算机硬件的进展,特别是以图形处理器为基础的计算方式,耗散粒子动力学的并行计算能力有了显著的提高.不少以图形处理器为主要计算单元的分子动力学程序,譬如美国密西根大学 Glotzer 课题组的 HOOMD-blue<sup>[60,61]</sup>和国内吉林大学吕中元课题组的 GALAMOST<sup>[62]</sup>,都包含了对耗散粒子动力学的优化.从模拟方法的角度而言,耗散粒子动力学的基本原理是从下而上的.如果需要考虑分子细节,粒子之间的相互作用可以由尺度更小的模拟方法中获取.这对于基于多尺度的计算模拟,特别是需要在不同尺度之间相互传递数据的计算方法是非常重要的.相信在考察流体与悬浮在其中的高分子或者胶体粒子,流体与复杂界面(包括固液表面和气液表面)之间相互作用的研究中,耗散粒子动力学的模拟方法将会有更广泛的应用.

## REFERENCES

- 1 Squires T M, Quake S R. *Rev Mod Phys*, 2005, 77: 977 - 1026
- 2 Batchler G K. *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000
- 3 Hoogerbrugge P J, Koelman J. *Europhys Lett*, 1992, 19: 155 - 160
- 4 Espanol P, Warren P B. *Europhys Lett*, 1995, 30: 191 - 196
- 5 Groot R D, Warren P B. *J Chem Phys*, 1997, 107: 4423 - 4435
- 6 Succi S. *The Lattice Boltzmann Equation*. Oxford: Clarendon Press, 2001
- 7 Duenweg B, Ladd A. *Adv Polym Sci*, 2009, 221: 89 - 166
- 8 Malevanets A, Kapral R. *J Chem Phys*, 1999, 110: 8605 - 8613
- 9 Gompper G, Ihle T, Kroll D, Winkler R. *Adv Polym Sci*, 2009, 221: 1 - 87
- 10 Bai Zhiqiang(白志强), Xia Yuzheng(夏宇正), Shi Shuxian(石淑先), Guo Hongxia(郭洪霞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (5): 530 - 536
- 11 Li Zhanwei(李占伟), Jia Xiaoxi(贾晓溪), Zhang Jing(张静), Sun Zhaoyan(孙昭艳), Lv Zhongyuan(吕中元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (9): 973 - 984
- 12 Bocquet L, Barrat J L. *Soft Matter*, 2007, 3: 685 - 693
- 13 Allen M, Tildesley D. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987
- 14 Frenkel D, Smit B. *Understanding Molecular Simulation*. London: Academic Press, 2002
- 15 Marsh C A, Backx G, Ernst M H. *Phys Rev E*, 1997, 56: 1676 - 1691
- 16 Fan X, Phan-Thien N, Chen S, Wu X, Ng T Y. *Phys Fluids*, 2006, 18: 063102(1 - 10)
- 17 Krafnick R C, Garcia A E. *J Chem Phys*, 2015, 143: 243106(1 - 5)
- 18 Yaghoubi S, Shirani E, Pishevar A R, Afshar Y. *Europhys Lett*, 2015, 110: 24002(1 - 6)
- 19 Boek E, Coveney P, Lekkerkerker H, van der Schoot P. *Phys Rev E*, 1997, 55: 3124 - 3133
- 20 Revenga M, Zuniga I, Espanol P. *Comput Phys Commun*, 1999, 121-122: 309 - 311
- 21 Duong-Hong D, Phan-Thien N, Fan X J. *Comput Mech*, 2004, 35: 24 - 29
- 22 Pivkin I, Karniadakis G. *J Comput Phys*, 2005, 207: 114 - 128

- 23 Liu Moubin(刘谋斌), Chang Jianzhong(常建忠). *Acta Physica Sinica*(物理学报), 2010, (11): 7556 – 7563
- 24 Benzi R, Biferale L, Sbragaglia M, Succi S, Toschi F. *Europhys Lett*, 2006, 74: 651 – 657
- 25 Benzi R, Biferale L, Sbragaglia M, Succi S, Toschi F. *J Fluid Mech*, 2006, 548: 257 – 280
- 26 Hecht M, Harting J. *J Stat Mech: Theor Exp*, 2010, P01018(1 – 23)
- 27 Smiatek J, Allen M, Schmid F. *Eur Phys J E*, 2008, 26: 115 – 122
- 28 Sun T, Feng L, Gao X, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 644 – 652
- 29 Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I. *Soft Matter*, 2008, 4: 224 – 240
- 30 Cassie A, Baxter S. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546 – 551
- 31 Vinogradova O I. *Langmuir*, 1995, 11: 2213 – 2220
- 32 Nizkaya T V, Asmolov E S, Vinogradova O I. *Phys Rev E*, 2014, 90: 043017(1 – 8)
- 33 Bazant M Z, Vinogradova O I. *J Fluid Mech*, 2008, 613: 125 – 134
- 34 Philip J R. *J Appl Math Phys*, 1972, 23: 353 – 372
- 35 Lauga E, Stone H A. *J Fluid Mech*, 2003, 489: 55 – 77
- 36 Belyaev A V, Vinogradova O I. *J Fluid Mech*, 2010, 652: 489 – 499
- 37 Zhou J, Belyaev A V, Schmid F, Vinogradova O I. *J Chem Phys*, 2012, 136: 194706(1 – 11)
- 38 Asmolov E S, Zhou J, Schmid F, Vinogradova O I. *Phys Rev E*, 2013, 88: 023004(1 – 9)
- 39 Nizkaya T V, Asmolov E S, Zhou J, Schmid F, Vinogradova O I. *Phys Rev E*, 2015, 91: 033020(1 – 7)
- 40 Zhou J, Asmolov E S, Schmid F, Vinogradova O I. *J Chem Phys*, 2013, 139: 174708(1 – 11)
- 41 Smiatek J, Sega M, Holm C, Schiller U D, Schmid F. *J Chem Phys*, 2009, 130: 244702(1 – 9)
- 42 Maduar S R, Belyaev A V, Lobaskin V, Vinogradova O I. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 118301(1 – 5)
- 43 Medina S, Zhou J, Wang Z, Schmid F. *J Chem Phys*, 2015, 142: 024103(1 – 13)
- 44 Smiatek J, Schmid F. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 6266 – 6272
- 45 Smiatek J, Schmid F. *J Comput Phys Commun*, 2011, 182: 1941 – 1944
- 46 Netz R R, Andelman D. *Phys Rep*, 2003, 380: 1 – 95
- 47 Wen X, Zhang D, Zhang L. *Polymer*, 2012, 53: 873 – 880
- 48 Chen W, Chen J, An L. *Soft Matter*, 2013, 9: 4312 – 4318
- 49 Chen W, Chen J, Liu L, Xu X, An L. *Macromolecules*, 2013, 46: 7542 – 7549
- 50 Chen W, Zhao H, Liu L, Chen J, Li Y, An L. *Soft Matter*, 2015, 11: 5265 – 5273
- 51 Guo Jiayi(郭佳意), Li Xuejin(李学进), Liang Haojun(梁好均). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2012, (2): 160 – 167
- 52 Zhou Lvwen(周吕文), Liu Moubin(刘谋斌), Chang Jianzhong(常建忠). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2012, (7): 720 – 727
- 53 Xu Shaofeng(许少锋), Wang Jiugen(汪久根). *Acta Physica Sinica*(物理学报), 2013, (12): 124701(1 – 9)
- 54 Kostur M, Schindler M, Talkner P, Haenggi P. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 014502(1 – 4)
- 55 Makino M, Doi M. *Phys Fluids*, 2005, 17: 103605(1 – 7)
- 56 Doi M, Makino M. *Prog Polym Sci*, 2005, 30: 876 – 884
- 57 Eichhorn R. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 034502(1 – 4)
- 58 Eichhorn R. *Chem Phys*, 2010, 375: 568 – 577
- 59 Meinhardt S, Smiatek J, Eichhorn R, Schmid F. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 214504(1 – 5)
- 60 Anderson J, Lorenz C, Travesset A. *J Comput Phys*, 2008, 227: 5342 – 5359
- 61 Glaser J, Nguyen T, Anderson J, Liu P, Spiga F, Millan J, Morse D, Glotzer S. *Comput Phys Commun*, 2015, 192: 97 – 107
- 62 Zhu Y, Liu H, Li Z, Qian H, Milano G, Lu Z. *J Comput Chem*, 2013, 34: 2197 – 2211



## Dissipative Particle Dynamics and Navier Boundary Condition Simulations in Micro- and Nanofluidics

Jia-jia Zhou<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>*School of Chemistry and Environment*, <sup>2</sup>*Center of Soft Matter Physics and Its Application, Beihang University, Beijing 100191*)

**Abstract** Dissipative particle dynamics (DPD) is an established method for mesoscale coarse-graining fluid simulations, and has a broad range of applications in studies of micro- and nanofluidics. The method is fully off-lattice and particle based and naturally includes thermal fluctuations. Due to the importance of surface interaction, the choice of boundary condition is essential to micro- and nanofluidic researches. No-slip boundary condition, where the fluid velocity vanishes at a fluid/solid interface, is widely accepted for macroscopic fluids. A more general boundary condition is the Navier boundary condition, which allows fluid to slip. Here we briefly reviewed the DPD method and the tunable-slip method that implements the Navier boundary condition. The applicability and reliability of the simulation methods are demonstrated using two examples: one is the study of flow over a superhydrophobic surface with striped pattern. The simulation results show good agreement with the theoretic and numerical predictions. The second example is the polymer dynamics in a microfluidic device. The modification of the boundary condition can induce different polymer dynamics under confinement. Both examples demonstrate that DPD simulations can provide guidance in the design of better and efficient micro- and nanofluidic devices.

**Keywords** Dissipative particle dynamics, Tunable-slip boundary condition, Micro- and nanofluidics, Computer simulation

---

\* Corresponding author; Jia-jia Zhou, E-mail: jjzhou@buaa.edu.cn