

Molecular Dynamics Study on Polyethylene Fluids in Nano-channels



A Thesis Submitted to Chongqing University
in Partial Fulfillment of the Requirement for the
Degree of Master of Thermal Power Engineering

By
Jie Feng

Supervised by Prof. Qiang Liao
Major: Thermal Power Engineering

College of Power Engineering of
Chongqing University, Chongqing, China

December, 2010

摘 要

近几十年来,随着微纳米加工技术的发展,高分子聚物流体在微纳米尺度下的流动被广泛关注,但因为高分子聚物流体表现出异于牛顿流体的独特性质,目前针对高分子聚物流体流动理论的建立并不全面,所以无论在实验上还是理论上,研究高分子聚物流体在微纳尺度上的流动都是当今的热点话题。随着电子显微镜及其相关先进观察设备的高速发展,很多学者在实验上也获得了高分子聚合物在微纳通道中运动过程的一些研究成果,但因为实验设备、环境因素以及加工技术的限制,使得相关的实验数据并不丰富,因此更多的学者采用分子动力学模拟的方法对微纳尺度下的聚物流体流动进行研究,也提出了很多经验模型。但采用经验模型得到的数据结果有时与实验数据差距大,并且对某种特定的聚物流体缺乏指导意义,在采用分子动力学模拟聚乙烯分子链的特征数值被公布之后,本文成功模拟了聚乙烯流体在各种微纳通道中的流动过程并得到了很多有指导意义的结果,对高分子聚物流体在微纳尺度下的流动的研究提供了技术支持。

因为在变截面通道模型中,常用的分子动力学处理虚拟热壁面的全反射壁面处理方法和随机反射壁面处理方法存在局限性,所以本文首先提出了一种适用性更强的虚拟热壁面处理方法——半反射壁面处理方法,然后采用纳米间距平行平板通道中氩流体和纳米矩形通道中氩流体的平衡态分子动力学模拟的结果验证这种方法的正确性和可应用性。此后,采用半反射壁面处理方法,对纳米间距平行平板通道中聚乙烯流体的平衡态、非平衡态,纳米矩形通道中聚乙烯流体的平衡态、非平衡态采用分子动力学方法进行模拟。在此工作的基础上,本文针对纳米注射这种广泛应用的技术,采用分子动力学方法模拟了变截面纳米通道内聚乙烯分子注射过程。通过本文的研究主要得到以下主要结论:

- 1) 采用半反射壁面条件处理方法不仅可以在分子动力学模拟中体现恒壁温条件和壁面不光滑的物理条件,而且也可以在分子动力学模拟中真实反映粒子反射后的位置;还可以在不规则纳米通道中应用,简化速度矢量计算方法,从而便于计算;
- 2) 在其它条件相同的通道中,分子链链长主要影响聚乙烯分子链的重心分布,链长 300 相对于链长 30 的聚乙烯分子链更加集中分布在中心轴附近;
- 3) 在其它条件相同的通道中,在非平衡态流动的纳米间距平行平板通道中和平衡态的纳米矩形通道中,壁面对聚乙烯分子链发生吸附作用,随着通道宽度(矩形通道高度与宽度比值)增大,聚乙烯分子链的分布重心由壁面逐渐向中心轴转移,聚乙烯分子链的集中对聚乙烯的流动除了具有阻力的影响之外,还起到了

稳定聚乙烯流体流动速度的作用；

- 4) 在其它条件相同的通道中，亚甲基粒子和聚乙烯分子链随着系统平均密度的增大而逐渐呈现出均匀分布；
- 5) 在其它条件相同的通道中，随着外力增大，粒子平均速度增大；
- 6) 无论是链长 30 还是链长 300 的聚乙烯流体，在锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的纳米通道中施加外力 $f = 20 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ 更有利于分子链有序地进入到变截面通道中完成注射过程。

关键词：分子动力学模拟，壁面边界条件处理方法，聚乙烯流体，纳米通道

ABSTRACT

With the development of nano-manufacturing in recent years, macromolecule polymer fluids in micro- and nano-channels have received much attention. A polymer fluid exhibits unusual viscoelastic behavior in a micro- or nano-channel, whereas researchers have not yet established the theories about polymer fluids in micro- and nano-channel completely. With the rapid invention of electron microscope and related advanced equipment, some results on movement of polymer fluids in micro- and nano-channels have been attained. Molecular dynamics simulations avoid the difficulties of experimental investigation and limitation of manufacturing, and have become an effective tool in analyzing the rheological behavior of polymer fluids. One can distinguish from literatures three models, namely the dumbbell model, the freely jointed chain model and the Rouse model, to simplify the structures of the polymer chains. The results obtained using these models are sometimes not in agreement with experimental observations, and assigning values to the representative parameters of the polymer is crucial to the accuracy of molecular dynamics simulations. Some researchers recently reported characteristic parameters for polyethylene, which has been used as a typical polymer in many fields. So in present paper, molecular dynamics method is developed to simulate the process of polyethylene fluids in variable nano-channels, and to get some guidable results.

To avoid the limitation of specular and random reflection which usually be used in literatures in variable cross-section nano-channels, a new sem-reflection boundary condition is proposed in Chapter 3. Polyethylene fluids in nano-size parallel planes or nano-channels are carried out using equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics, respectively, from Chapter 4 to Chapter 7. For injection molding of polymers is also utilized in many areas, molecular dynamics method is developed to simulate the injection of polyethylene chains in a nano-channel with variable cross-section, and to analyze the impacts of channel structure and external force in Chapter 8. The crucial conclusions are summarized as follows:

- (1) Constant wall temperature, rough surface and real reflected position could be achieved by using sem-reflection. Furthermore, the calculation of velocity vector is also simplified in non-straight nano-channels.
- (2) The mass of center of polyethylene chains moves from wall to the center line with

increasing the chain length in all nano-channels.

- (3) Absorption occurs in nonequilibrium nano-size parallel planes and equilibrium nano-channels. The mass of center of polyethylene chains moves from wall to the center line with increasing channel's size. The concentration of polyethylene chains not only resists the polyethylene fluids along the flow direction but also stabilizes the velocity of the fluids.
- (4) The methylene particle density and polyethylene chain density achieve a uniform distribution with increasing the average density of polyethylene fluids in all nano-channels.
- (5) The average velocity increases with increasing the external force in all nano-channels.
- (6) Applying an external force of $20 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ in the channel with $\alpha=45^\circ$ facilitates accomplishment of the injection process with both 30- or 300-length polyethylene chains.

Keywords: molecular dynamics simulation, boundary condition, polyethylene fluid, nano-channel

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
1 绪 论.....	1
1.1 高分子聚合物模拟的研究背景及意义	1
1.1.1 高分子聚合物	1
1.1.2 高分子聚物流体的研究意义	1
1.2 采用分子动力学模拟高分子聚合物的研究现状	2
1.2.1 分子动力学发展概况	2
1.2.2 分子动力学模拟高分子聚合物的意义和技术手段.....	3
1.2.3 分子动力学模拟高分子聚合物的研究现状	5
1.3 本文的主要工作	7
1.3.1 研究目的	7
1.3.2 研究内容及创新性	7
2 分子动力学基本方法与原理.....	9
2.1 基本物理原理	9
2.2.1 基本物理原理及实现步骤	9
2.1.2 势能函数	10
2.2 分子动力学模拟基本方法	11
2.2.1 初始位置和初始速度的设定	11
2.2.2 边界条件	12
2.2.3 力的计算方法	14
2.2.4 数值算法	15
2.3 宏观物理量的统计方法	17
2.3.1 宏观物理量的统计	17
2.3.2 系综	17
2.4 小结	19
3 半反射壁面边界条件处理方法	21
3.1 壁面边界条件处理方法概述	21
3.2 半反射壁面边界条件基本原理及处理方法	21
3.3 半反射壁面边界条件处理方法验证	23
3.3.1 纳米间距平行平板通道中氩流体的平衡态分子动力学模拟.....	23

3.3.2 纳米矩形通道内氩流体的平衡态分子动力学模拟	26
3.4 小结	29
4 纳米间距平行平板通道中聚乙烯流体的分子动力学模拟	31
4.1 聚乙烯流体的分子动力学模拟	31
4.2 平衡态分子动力学模拟	33
4.2.1 模拟方法及系统	33
4.2.2 聚乙烯分子链链长对聚乙烯流体性质的影响	35
4.2.3 通道宽度对聚乙烯流体性质的影响	40
4.2.4 系统平均密度对聚乙烯流体性质的影响	42
4.3 非平衡态分子动力学模拟	45
4.3.1 模拟方法及系统	45
4.3.2 聚乙烯分子链的松弛过程	46
4.3.3 聚乙烯分子链链长对聚乙烯流体流动性质的影响	47
4.3.4 通道宽度对聚乙烯流体流动性质的影响	51
4.3.5 系统平均密度对聚乙烯流体流动性质的影响	53
4.3.6 外加作用力对聚乙烯流体流动性质的影响	55
4.4 小结	57
5 纳米矩形通道中聚乙烯流体的分子动力学模拟	59
5.1 平衡态分子动力学模拟	59
5.1.1 模拟方法及系统	59
5.1.2 聚乙烯分子链链长对聚乙烯流体性质的影响	60
5.1.3 通道尺寸对聚乙烯流体流动的影响	63
5.1.4 系统平均密度对聚乙烯流体流动的影响	66
5.2 非平衡态分子动力学模拟	68
5.2.1 模拟方法及系统	69
5.2.2 聚乙烯流体的松弛过程	70
5.2.3 聚乙烯分子链链长对聚乙烯流体流动的影响	70
5.2.4 通道尺寸对聚乙烯流体流动的影响	73
5.2.5 系统平均密度对聚乙烯流体流动的影响	76
5.2.6 外加作用力对聚乙烯流体流动的影响	78
5.3 小结	81
6 变截面纳米通道内聚乙烯分子注射过程的分子动力学模拟	83
6.1 模拟方法及系统	83
6.2 聚乙烯分子链的松弛过程	84

6.3 短链聚乙烯流体注射过程的模拟	85
6.3.1 纳米通道结构对聚乙烯流体注射流动的影响.....	86
6.3.2 外加作用力对纳米通道内聚乙烯流体流动的影响.....	91
6.4 长链聚乙烯流体注射过程的模拟	94
6.4.1 纳米通道结构对聚乙烯流体注射流动的影响.....	95
6.4.2 外加作用力对纳米通道内聚乙烯流体流动的影响.....	99
6.5 小结	102
7 结 论.....	105
7.1 本文主要结论	105
7.2 后续工作	106
致 谢.....	107
参考文献.....	109
附 录.....	115
A 作者在攻读硕士学位期间发表的论文及申请专利目录.....	115

1 绪 论

1.1 高分子聚合物模拟的研究背景及意义

1.1.1 高分子聚合物

聚合物是由很多小分子连接在一起组成，例如，在催化酶的作用下，乙烯分子 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 通过加成聚合反应可以形成长链聚乙烯分子 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。我们把 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 看成一个单体， CH_2 -单元看成聚合链的化学组成部分，而把 CH_2-CH_2- 看成单体组成部分^[1]。很多聚合物都可以通过不同的单体组成，根据单体的情况，可以把聚合物分为两大类，如果构成聚合物的所有单体相同，我们称这一类聚合物为均聚物(monopolymer)，如果构成聚合的单体有两种或两种以上，我们称这一类聚合物为随机共聚物(random copolymer)或者大共聚物(block copolymer)^[2]。

1.1.2 高分子聚合物流体的研究意义

一直以来，变形和流动本来是属于两个范畴的概念，流动一般均指液体属性，反之变形则是固体的属性^[3]。液体的流动产生永久变形表现出粘性行为，形变无法恢复同时会耗散部分能量；而固体的变形表现出弹性行为，当外力撤销时这种弹性形变可以被恢复，同时还原能量。在我们研究深入的过程中，发现一些材料表现出更为复杂的力学性质，例如：粘土、沥青、橡胶、蛋清、血浆、化工原材料和石油等，尤其是各种各样高分子材料和制品，它们既有粘性也有弹性，既能流动也能产生形变，学者们称这种性质为流变性。这类材料的出现让人们意识到仅用牛顿流动定律或者是胡克弹性定律都已经无法全面描述这类材料的规律和性质。随着人们对自然界的深化研究和认识，人们开始对流变学进行研究，而高分子聚合物流体正式具有这样的性质。

高分子聚合物流体在外力作用下表现出区别于牛顿流体的许多奇异流变现象，现列举其中几种著名的高分子特征流变现象：

- ①高粘度和“剪切变稀”行为：一般来说低分子液体的粘度都比较小，例如室温下水的粘度约为 $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，温度确定，低分子液体粘度也基本不会随流动状态发生变化。反之，高分子液体的粘度一般很高，例如 190°C 下高密度聚乙烯熔体的零剪切粘度为 $2\times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，此外，对大部分高分子聚合物液体而言，在温度不发生变化的条件下，粘度会随着剪切速率的增大而下降，这就是典型的“剪切变稀”行为；
- ②Weissenberg 效应：容器里的高分子液体，当插入圆棒在容器中旋转扰动时，与牛顿流体不同的是，液体并没有因为惯性作用而被甩向容器壁，而是环绕在圆棒附近，出现沿着圆棒向上爬的“爬杆”现象，这就是所谓的 Weissenberg 效应，又被

称作“包轴”现象；

③挤出胀大现象：指高分子流体被强迫挤出模型出口时，挤出物尺寸大于口模尺寸，截面形状也会发生变化的现象，而牛顿流体不具有挤出胀大现象或只有很小的口型变化；

④无管虹吸：对牛顿流体而言当虹吸管提高到离开牛顿流体液面时，虹吸现象马上终止。但是对于高分子流体，当虹吸管提高到离开液面时，容器中的液体仍然能够源源不断的通过虹吸管流出，这就是所谓的无管虹吸现象。

以上列举的各种高分子流体的奇异流变现象都与高分子聚合物具有弹性行为等独特的特性相关，正是因为这种独特性，高分子流体的现象已不能用针对牛顿流体一系列已经成熟的公式和计算方法来处理，而了解高分子聚合物的流变特性对了解越来越多出现的高分子聚合物具有重要研究意义，于是研究高分子聚合物的流变性在科学发展过程中显得日趋重要。目前研究聚合物流变学的理论还不成熟，仍然有很多未知和疑难问题需要我们解决。

1.2 采用分子动力学模拟高分子聚合物的研究现状

1.2.1 分子动力学发展概况

近三四十年来，自然科学以及工程技术的一个重要趋势是向微、纳米尺度的研究迈进，人们把注意力从宏观物理逐渐转向小尺度的现象及空间上来，对微纳尺度下流体的研究更是极大地推动了这一研究的热潮^[4, 5]。流体是许多生物、生产技术以及能量运输的载体，微纳尺度下流体流动特性与宏观尺度下流体流动特性相比，呈现出很大的差异性^[6-9]，如出现温度阶跃和速度滑移等现象，此时宏观尺度下经典的连续介质假设也不再适用。正因为微纳尺度下流体表现出的特殊现象，使得很多学者对微纳尺度下流体的流动表现出浓厚的兴趣。但因为实验上技术条件的限制，人们意识到计算机模拟实验不受加工条件限制、省时以及重复性高等优点。

分子动力学的提出出现在 20 世纪 50 年代，它是在古代原子论和经典牛顿运动方程的基础上发展起来的。1957 年，Alder 和 Wainwright 第一次采用分子动力学模拟方法与硬球模型，研究了气体和液体的状态方程，开创了采用分子动力学模拟研究物质宏观性质的首例，此后，人们在逐步对这一方法进行改进，并采用此方法对流体流动做了大量研究。分子动力学模拟的方法被研究者们认为是一种昂贵的模拟方法^[10]，因为这种方法的出现对计算机性能的要求很高，也是因为早期计算机在速度和内存上的限制导致早期模拟无论在空间尺度上或者是在时间尺度上都受到了很大的限制。直到 20 世纪 80 年代，计算机技术快速发展，计算机的运算能力大大提高，同时，多体势函数被提出和发展，越来越多复杂的物理问

题都可以用分子动力学模拟的方法解决，并且由分子动力学模拟实验得到的结果与实验结果越来越接近，此时，分子动力学模拟已经开始作为一种基本工具被广泛应用到各种理论和实践的研究中。

分子动力学模拟式从最基本的物理模型出发，根据牛顿运动方程模拟分子运动的轨迹，从而揭示出物质的微观现象，再根据统计力学，统计出系统的动能、势能和温度等宏观参数。

现在，分子模拟在部分行业已经从纯研究阶段开始进入到商业应用阶段。例如，在制药和生物技术行业，一种分子模拟设计的软件已初步具备依据针对新药的要求设计药物分子结构和工艺的功能。而在美国，一种催化剂触媒也已经在基于“分子设计”方法上被成功设计开发出来。而关于分子动力学模拟技术在很多领域已被或正在被研究，如今关于分子动力学模拟的文章每年发表的文献就有上千篇^[11]。日本国内支持的尖端技术研究中有三分之一研究与分子技术有关。在研究流体领域，分子模拟技术已经成为研究分子微纳尺度物理问题的重要工具。国外采用分子动力学模拟对流体的研究已经持续了二十多年，特别是在美国和日本科学技术高度发展的国家，流体的微纳尺度的分子模拟越来越普遍，越来越受到很多学者的重视，分子动力学方法也被看成除了理论分析、实验之外，第三种认识微纳尺度现象的重要方法。在中国，虽然我们利用分子动力学模拟在医药和高分子化工等领域已经取得了一些成绩，但采用分子动力学来描述流体流动的特性及其机制的研究才刚起步，所以采用这一方法与实验相结合的手段来揭示微纳尺度流体流动现象和规律显得十分必要和紧迫^[12]。

1.2.2 分子动力学模拟高分子聚合物的意义和技术手段

很多学者在几十年前就开始从实验的角度开始研究高分子聚物流体的粘性流动^[13]，以及高分子聚合物在拉伸流^[14, 15]、剪切流^[16]及其它状态流动中的动力特性，随着电子显微镜及其相关先进观察设备的高速发展，很多学者也获得了高分子聚合物在微通道中运动过程的一些相关数据^[17, 18]。但因为实验设备、环境因素以及加工技术的限制，使得相关的实验数据并不丰富，因此计算机模拟作为一种新颖可行的技术被广泛地运用到研究高分子聚物流体流动流变性的各种研究中，使得采用分子动力学方法研究高分子聚物流体的流变特性成为可能。

模拟高分子聚合物一般有三种方法：Monte Carlo 法^[19]，布朗动力学法 (Brownian Dynamics)^[20]和分子动力学法。Monte Carlo 法通常用来模拟长链^[21]和高浓度流体^[22]，在证明平衡态的特征尺度规律方面十分有效，但 Monte Carlo 法有只可以模拟出预先设定好的随机过程的缺点，不能真实反应出高分子聚合链的运动和变形过程。布朗动力学方法是一种随机模拟方法，可以定量地描述相对于分子动力学法更长时间的高分子聚合物长链的非平衡态特性。目前采用布朗动力学模

拟流体流动的文献很丰富，例如：Nitsche 等人采用布朗动力学法描述了在受限几何空间中高分子聚合链的运动过程^[23-25]，Doyle 等人采用布朗动力学法模拟了稳态线性流动^[26]、拉伸流^[27]以及剪切流^[28]的运动过程等。但值得指出的是，布朗动力学法在全面考虑随机力的影响方面存在不足。而分子动力学法不需要对输送性质或热力学状态等性质作出假设，而是以计算结果得出高分子聚合物的流变性质，正是这些优点使得分子动力学适用于在宏观尺度和介观尺度无法刻画系统，成为计算多体体系平衡以及传递性质的有效数值模拟手段，并且分子动力学在模拟高分子聚物流变特性上也已经取得很多优秀成果。

人们在采用分子动力学模拟高分子聚合物的过程，因为高分子聚合物的种类繁多，结构的复杂，所以渐渐发展了很多简化高分子聚合物链的模型，下面做一简要介绍。

1934 年 Kuhn 提出哑铃模型(dumbbell model)^[29]，该模型是对高分子聚合物简化运用最多的最简单的模型之一，在模拟过程中，把聚合物的链状结构简化成势能模型，整个高分子聚合链被简化成一对通过胡克弹簧连接的小球。后来在此基础上发展了 FENE 势能模型的弹性哑铃模型^[30]，这个模型把小球之间的连接想象成一个零质量的弹簧，弹簧可以在一定限制长度内自由拉伸。哑铃模型简单，在模拟过程中易于实现，但因为忽略了高分子聚合链内部大量自由度，在准确性方面受到限制。

Rouse 模型因为是在 Rouse 在 1953 年提出，所以被称为 Rouse 模型，该模型是把高分子聚合看成很多刚性小球连接而成，小球之间通过胡克弹簧连接，高分子聚合物内部的相互作用力简化为弹性势能。Rouse 假定高分子聚合物在流动中对与周围流体之间没有影响，流体可以在简化的聚合链之间自由穿行，这与实验观测得到的结果很不一样。

在之前的介绍中，我们知道高分子聚合物是由重复的相同或者不相同的单体组成的。基于上述思想，自由连接模型(freely jointed chain model)在 1986 年被提出来^[31]，该模型把高分子聚合物看成由很多刚性小球组成小球之间用不占体积的刚性拉杆连接，一对球杆结构组成一个单体链，任何一个单体链的可以随机自由的出现在任意位置，换句话说就是单体链之间是相互独立的结构，互不相关，也被称为“随机行走”^[2]。自由连接模型相对于哑铃模型，加入了自由度方面的考虑，但忽视了键角(bending angle)、二面角(torsion angle)以及一些其他几何因素对自由度的影响，模拟结果也表明采用“随机行走”的假设获得的平衡态分布函数以及在定常慢速流动条件下的流变性质与经典统计学方法得到的结果有差别^[32]。

1.2.3 分子动力学模拟高分子聚合物的研究现状

① 分子动力学模拟高分子聚合物的研究现状

国外采用分子动力学对高分子聚合物在微纳尺度下的模拟大概从 20 世纪 70 年代末开始, 高分子聚合物液体又可以根据浓度大小及分子链的形态的不同分为高分子稀溶液和浓厚体系(包括浓溶液和熔体)^[3]。浓厚体系和稀溶液最本质的区别是稀溶液中每条分子链(或其流体力学体积)是独立存在的, 相互之间没有作用力, 因此可以主要考虑一条孤立链的流变性理论, 国外在这方面的模拟已经比较成功。Bishop 等人^[33]采用分子动力学方法模拟了链长为 5 和链长为 10 的单链在溶剂中的运动特性, 高分子聚合链的单体之间采用了限制最大长度的弹性势能的方法简化聚合链。Rapaport^[34]研究了聚合物单链在硬球溶液中的流变特性。Bruns 和 Bansal^[35-37]在 1981 年连续发表了三篇论文研究了用分子动力学方法模拟采用不同简化模型的聚合物单链在溶液中的流变特性, 并讨论了聚合物链粒子间内吸引势能对松弛时间的影响。Dunweg 等人^[38]采用分子动力学方法模拟了链长分别为 30、40 和 60 聚合物链在溶剂中动力特性, 以验证 Kirkwood-Zimm 的关于布朗运动的理论。同年, Rudisill 等人^[39]采用非平衡动力学方法模拟了稀溶液和熔体的高分子聚合物的静态和动态特性。

高分子聚合物熔体就是浓厚体系的一种, 浓厚体系中高分子聚合链之间发生了聚集和相互作用, 最典型的行为就是高分子聚合链之间的缠结(entanglement), 而缠结的本质到现在也没有被人们清楚的掌握, 这也是现阶段研究的难点之一。Grest 和 Kremer^[40, 41]就采用分子动力学 Rouse 模型模拟了平衡状态下线性高分子聚合链的流变特性, 而证明了浓厚体系中“蠕动”的存在。Khlatour 等人^[42]采用分子动力学模拟研究了溶液浓度对聚合物动力特性的影响。Hess^[43]第一次采用了非平衡动力学的方法模拟了高分子聚合物链在剪切流中的动力学特性。Edberg 等人^[44]采用非平衡分子动力学方法模拟了不同链长的丁烷和癸烷的流变特性。Kroger 等人^[45]采用非平衡动力学模拟了平行平板之间 Couette 流的流动特性, 证实了剪切变稀的现象。2000 年 Aoyagi 等人^[46]研究了聚合链长分别为 100、200 和 400 的高分子聚合物的熔体发生缠绕的流变现象。第二年, Aoyagi 等人^[47]又研究了受限平板中不同通道宽度和不同流体粒子与壁面粒子作用力对高分子聚合链的流变特性的影响。

目前国内研究微纳通道中高分子聚合物特性的文献并不是很多, 还正处在初期研究阶段。如 2007 年, 李奕杰等人^[48]研究了采用分子动力学模拟了受限粗糙壁面内聚合物熔体的动力学性质, 分别讨论了不同链长的高分子聚合物熔体随着膜的厚度的增加, 松弛时间的变化情况。2008 年, 刘佳^[49]等人采用 Materials Studion3.1 软件对聚乙烯分子在两种不同种类的碳纳米管中的吸附进行了分子动力学模拟, 对两者之间的相互作用能和扩散系数做了计算, 并对聚乙烯分子链的构像进行了

分析。同年,任瑛等人^[50]采用分子动力学方法模拟了聚乙烯分子水溶液在两个亲水壁面间随着壁面间距的减小构象从三维转向二维的变化情况。2010 年,张国梁^[51]等人采用分子动力学方法模拟了柔性树枝状高分子在无热熔剂条件下的静态和动态行为,分析了树枝状高分子聚合链的构象变化及回折能力等。

② 分子动力学模拟各种通道模型的研究现状

近年来国内外学者们也开始把注意力从最初的纳米间距平行平板通道和纳米矩形通道的模拟扩展到多种非平直通道模型的模拟上。国外很早就开始采用分子动力学方法对平行平板通道和矩形通道的模拟,Nagayama 等人^[52]研究了平行平板壁面润湿性和外力大小对壁面粒子与流体粒子作用力的影响,Yang 等人^[53]发现滑移程度随着平行平板壁面粗糙度的增大而减小,Kim 等人^[54]研究了 Couette 流和拉伸流聚乙烯流体在平行平板通道中(当聚乙烯分子链链长为 24 时,采用了矩形通道)的流变和缠绕性质。国内对平行平板通道中的研究也比较多,2005 年徐超等人^[55]采用非平衡动力学方法对平板纳米通道滑移的流动进行了模拟,刘彬武等人^[56]模拟了平行平板通道中氩流体在周期外力作用下的流动性质,谢辉等人^[57]模拟了多种混合气体在纳米通道中 Poiseuille 流动的过程。

2000 年以后国内外学者们逐渐开始关注非平直纳米通道的分子动力学模拟,Mi 等人^[58]研究了低雷诺数下流体在四种不同形状通道中的流动性质,Castillo-Tejas 等人^[59]研究了简单流体和高分子聚合物在 4:1:4 变截面通道中的流变性质,Fan 等人^[60]采用变截面通道模拟了壁面粗糙度对流体流动的影响,向恒^[61]等人研究了三维 Poiseuille 流动下变截面对通道中液体流动的影响,李印实^[62]等人采用分子动力学方法研究了金属通道中布置有金属圆柱的流体的扰流行为。

从 20 世纪 70 年代到现在的几十年间,人们在利用分子动力学方法模拟微纳尺度下高分子聚合物方面取得了很大的进步,学者们对高分子聚合物在微纳槽道中的流动表现出了浓厚的兴趣,鉴于实验的难度,分子动力学模拟以其特有的优势在研究聚物流体流变性质方面成为了有效辅助研究工具,并已经得到了广泛的应用,如 Hess^[43]、Jabbazadeh^[63]、Yung^[64] 等分别运用非平衡分子动力学方法模拟了 Couette 流动条件下聚合物的流体性质。但是因为聚物流体在微纳米尺度流动中表现出独特的流变性质^[65],聚合物在微纳米尺度下的流动是一个非常复杂的流动问题。而对复杂未知的聚合链几何结构,文献中常用哑铃模型^[30]、自由连接链模型^[66]和 Rouse 模型^[67]来简化聚合链,但这些简化模型在模拟过程中都有一定的局限,如哑铃模型极大地忽略了聚合物大分子内部众多的自由度,自由连接链模型和 Rouse 模型的简化很多时候与实验观测不一致等,因此学者们仍然在寻找更好的方法可以得到更有指导意义的结论。

1.3 本文的主要工作

1.3.1 研究目的

综上所述,研究高分子聚合物在微纳通道中的流动时当今的一个热点问题,这一研究结果对理论研究和工业应用,如机械装置的设计和优化等,都有重要的意义,但由于实验条件,设备精度等受到的限制,而分子动力学在当今已经成为微纳尺度下流体流动的重要手段,因此采用分子动力学方法研究微纳尺度下高分子聚物流体的流变性质是一种可行的技术方案。由于简化模型的缺点,掌握聚合物的特性参数将有助于提高分子动力学模拟的准确性,聚乙烯分子作为一种典型的高分子聚合物在众多领域都得以应用,而近年来,Yashiro^[68]等人获得了聚乙烯分子的特征数值,使采用分子动力学方法模拟聚乙烯分子在微纳通道中的流动过程成为可能。因此本文的4、5章将采用分子动力学方法与原子基团模型^[69]结合对纳米间距平行平板通道中和纳米矩形通道中的聚乙烯流体进行模拟。

随着纳米加工技术的发展,精确的分配和传输技术在医药、机械、化工、生物工程等领域得到不断发展,如电磁微泵驱动的纳米注射器^[70],纳米注射的毛细管气相色谱装置^[71],以及纳米通道中陶瓷体注射的脱脂行为^[72],等微纳米注射技术引起了研究者的广泛关注^[73, 74]。此外,有机聚合物的喷射模塑法在很多领域也得到重视和应用^[75, 76],但这些微纳米技术在实验实施上都存在一定的难度,因为聚合物的注塑过程对溶液温度、粘度、注射速度和注入压力等都有精确的要求,任一参数的变化均将导致聚合链流体性质的改变,从而影响整个注塑过程。所以本文第6章采用分子动力学模拟了聚乙烯在变截面通道中的注射过程,并希望对实验有一定的指导意义。

1.3.2 研究内容及创新性

① 研究内容

研究高分子聚物流体在微纳通道中的流变性质成为当今科学界的主要研究任务,本文针对典型有机高分子聚合物——聚乙烯,采用分子动力学方法模拟聚乙烯流体在微纳通道中的流变性质,主要进行以下工作:

- 1)为了适用所有虚拟热壁面的分子动力学模拟,提出半反射壁面边界条件处理方法,并验证其正确性和可应用性;
- 2)采用分子动力学方法研究聚乙烯流体在纳米间距平行平板中的平衡态和非平衡态流变性质;
- 3)采用分子动力学方法研究聚乙烯流体在纳米矩形通道中的平衡态和非平衡态流变性质;
- 4)采用分子动力学方法研究聚乙烯流体在变截面通道中的注射过程,并提出一种优化的通道模型。

②创新性

本课题有三个创新点：

- 1) 本文提出了一种新型的虚拟热壁面边界条件处理方法；
- 2) 本文采用了典型的高分子聚合物——聚乙烯流体代替了分子动力学模拟中采用的简化模型；
- 3) 本文模拟了高分子聚合物在变截面通道中的注射过程。

2 分子动力学基本方法与原理

分子动力学模拟是以原子、分子或者其他粒子(文章中以后统称为分子)为基本研究对象,把由多个分子组成的系统看成具有一定特征的集合,采用经典统计力学和经典力学方法,通过研究分子的各种运动规律,统计得到系统宏观特性的计算机模拟方法。由于分子动力学模拟方法本身的特点,该方法主要有以下三个优点:

- (1) 可以采用计算机模拟重现实验结果,降低实验的成本,验证实验的准确度;
- (2) 在缺乏实验条件下或者物理机理不明确的情况,可以运用分子动力学方法模拟实验,预测实验结果,了解物质的基本性质;
- (3) 分子动力学模拟有助于学者们从微观角度理解物质的宏观性质和机理。

2.1 基本物理原理

2.2.1 基本物理原理及实现步骤

分子动力学的基本原理是引入数量一定的粒子来代替真实样品的分子或者原子,通过建立的粒子之间相互作用的势能函数模型,计算粒子在每一时刻受到的作用力大小,再以牛顿运动方程为基础,通过牛顿第二定律计算所有粒子的运动轨迹,如式(2.1-2.2)所示,进而得到整个系统的随时间的演化过程,在各项遍历假设的条件下,通过时间平均值代替统计平均值,统计出整个系统的宏观参数,从而得到宏观尺度下系统的性质。

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad (2.1)$$

$$m\dot{\mathbf{p}}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij} + \mathbf{f}_e \quad (2.2)$$

其中 $\mathbf{r}_i$ 和 $\mathbf{p}_i$ 分别表示原子 i 的位置和动量矢量, $\mathbf{f}_{ij} = -\nabla\phi(r)$, 表示分子 i 和 j 之间的相互作用力, $\mathbf{f}_e$ 为外加作用力。

分子动力学的具体实现步骤如下:

- ①初始化运算条件的参数,如:粒子数、密度、初始温度以及运算时间等;
- ②初始化系统,给定粒子的初始位置及速度;
- ③计算作用于每个粒子上的受力;
- ④根据牛顿运动方程,计算粒子下一步运动位置及速度;
- ⑤重复 3、4 步骤,直到系统满足指定条件;
- ⑥根据统计公式,计算宏观量,得到测定值,模拟结束。

分子动力学方法的计算过程可以用图 2.1 表示:

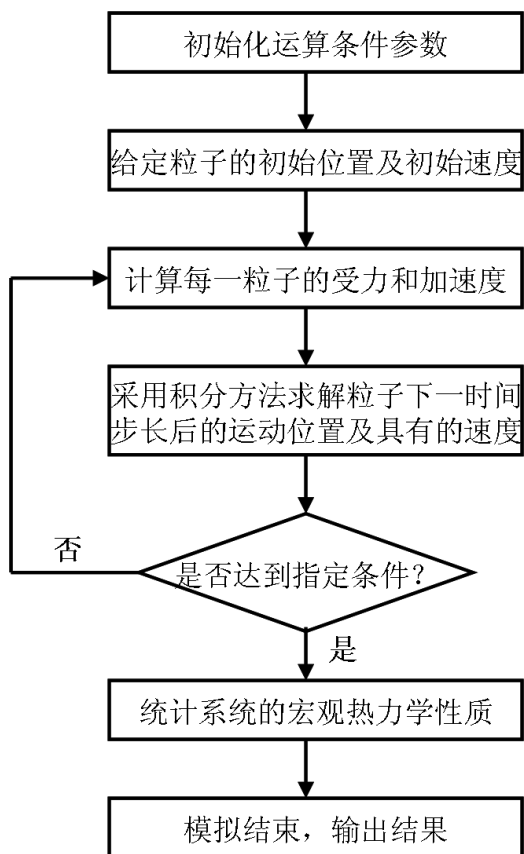


图 2.1 分子动力学模拟流程图

Fig. 2.1 Flow chart of molecular dynamics simulation

2.1.2 势能函数

在分子动力学模拟中，选取适当的势能函数会增大系统模拟结果的与真实系统的相符性，同时，适当的势能函数模型也决定了计算的工作量。在分子动力学模拟中，双体势能模型的应用最为广泛，双体势能的能量从物理意义上表示两个原子从无穷远处移动到原子核间距离为 r 时所需要做的功，一般情况下，当原子之间的相互作用力为排斥力时双体势能为正，当原子之间的相互作用力为吸引力时双体势能为负。理论上，可以通过量子力学推导出双体势能的解析式，但这一过程及其复杂，在大多数情况只能对双体势能模型进行简化，推导出一些经验和半经验公式。目前主要有以下几种势能模型：

① 简单硬球模型：

$$E = \begin{cases} \infty, & r \leq r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases} \quad (2.3)$$

在模拟的过程中将分子视为两个硬球，分子之间的相互作用力为 E ，当分子之间的距离小于平衡位置 r_0 时，分子之间的作用力为 ∞ ，当分子之间的距离大于平衡位置 r_0 时，分子之间没有作用力。采用这种势能模型模拟的结果与实

际情况有很大的差异，但因为该模型简单适用，在流体流动方面的模拟已取得许多成果。

② 方阱硬球模型：

$$E = \begin{cases} \infty, & r < r_1 \\ -\infty, & r_1 \leq r < r_2 \\ 0, & r \leq r_2 \end{cases} \quad (2.4)$$

方阱硬球势能模型是在简单硬球势能模型的基础上经过改进得到的，当分子之间的距离小于平衡位置 r_1 时，分子之间的作用力为 ∞ ，当分子之间的距离大于平衡位置 r_1 同时小于截断半径 r_2 时，分子之间的作用力为 $-\infty$ ，当分子之间的距离大于截断半径 r_2 时，分子之间的组用力忽略不计。虽然这种势能模型相对于简单硬球模型提出了排斥力的概念，但在模拟过程中发现与实际情况仍然存在一定的差异。

③ LJ 势能模型

LJ(Lennard-Jones)势能模型是至今为止应用最广泛的作用势能模型在模拟过程中，采用 LJ 势能模型与真实实验虽然存在一定的差异，但因为 LJ 势能模型既考虑了短程斥力又考虑了远程吸引力，可以反应一般性的规律，所以在分子动力学模拟中被广泛采用。

$$u(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.5)$$

ε 为势阱， σ 为距离常数， r 为原子之间的距离。当分子之间的距离相隔较远时，分子之间的相互作用力很小并表现为吸引力；当分子之间的距离相隔较近时，分子之间的相互作用力表现为斥力，并随着距离的减小而增大。可以看到式(2.5)中 $\frac{\sigma}{r}$ 的指数分别为 12 和 6，这种势能模型通常也被称为 12-6LJ 势能模型。

2.2 分子动力学模拟基本方法

2.2.1 初始位置和初始速度的设定

模拟开始时，需要设定粒子的初始位置和初始速度，但是没有必要精确求解出粒子的初始状态，因为一旦模拟的时间足够长，初始条件对系统的宏观物理量的影响可以忽略。

在分子动力学模拟初始化时，粒子的初始位置一般选在晶格上，这样可以避免出现过度的分子交叠的现象(一旦发生分子交叠，粒子之间的的作用力会骤然增大，使程序停止)。若物质密度很低，当密度低到不能保持晶格特征时，物质就会

出现融化现象，形成流体。目前，初始的位置分布常见的晶格排列有两种：面心立方(FCC)和体心立方(BCC)，见图 2.2，又以面心立方运用得最多，面心立方一个单元格中含有四个原子，而体心立方一个单元格中含有两个原子。

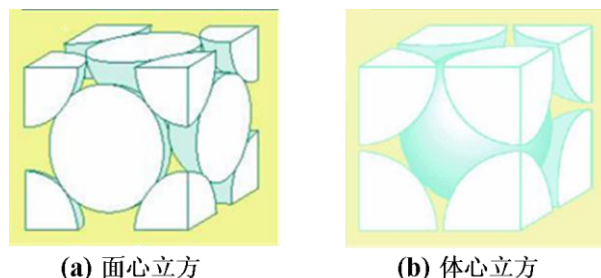


图 2.2 面心立方和体心立方示意图

Fig.2.2 Schematics of face-center cubic and body-center cubic

初始速度的设定方法有很多种，其中两种是麦克斯韦气体速率分布的高斯型随机数。高斯型随机数方法是首先求单位方向上的平均速率 $\sqrt{k_B T/m}$ ，然后方向余弦取-1~1 之间的任意随机数，与平均速率相乘得到单位方向上的速度。值得一提的是，无论采用哪种方法，都需要在初始化时使模拟单元的总动量为零，是整个系统处在平衡状态。

2.2.2 边界条件

分子动力学相对于量子力学，可以模拟较多分子个数的体系，但是也仅限制在纳米尺度，与真实的物质相比在数量级上有很大差异。如果需要用分子动力学方法模拟一滴水，那也需要构建有几十万个水分子，这样显然不合理，并且也浪费计算机资源。因此，学者们发明了处理模拟壁面边界的方法，这种方法可以忽略边界效应(surface effects)，采用有限的分子模拟大空间系统的宏观性质。

① 周期性边界(Periodic boundary condition)

周期性边界条件假设在模拟基本单元的周围复制一模一样的基本单元(基本单元的影像)使其代表宏观样品，如图 2.3 所示，如果是二维系统，则在周围有 8 个相同的基本单元的影像(image)，若是三维，则一共有 26 个影像。这些影像不仅在尺寸上与基本单元保持一致，影像中的粒子与基本单元中的粒子的运动状态也保持一致。粒子虽然被边界隔开，但它们可以自由的进出基本单元和这些影像组成的系统，称之为开放边界。当一个粒子离开基本单元格的同时，相对面影像中的粒子就会进入到基本单元格中，这样就可以保持基本单元格中的粒子数守恒，同时这种方法有效地解决了边界效应的问题，被广泛应用。

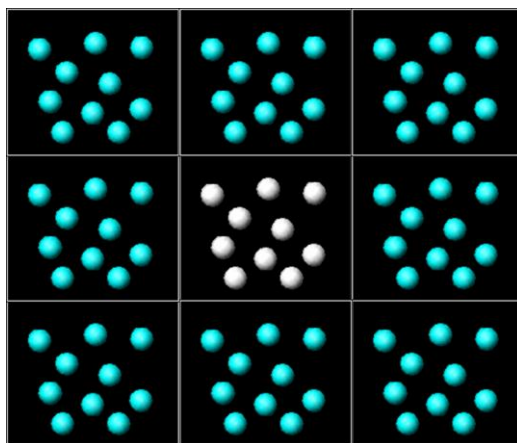


图 2.3 周期性边界条件

Fig.2.3 Periodic boundary condition

② 非周期性边界(Non-periodic boundary condition)

非周期性边界是相对于周期性边界而言的。某些情况下，如液体在固体壁面上的沸腾、加热等过程，溶液中沉淀的分子团簇等，因为真实壁面的存在，并没有必要在模拟中采用周期性边界条件，这时就会采用非周期性边界条件。

非周期型边界条件又分为虚拟热壁面(Virtual thermal wall)和结构壁面(Structured wall)^[77]。虚拟热壁面通常采用的边界条件为全反射法和随机反射法^[78]，如图 2.4 所示，全反射法和随机反射法的具体内容将会在下一章节做具体介绍；结构壁面指壁面上有例子存在，粒子位置可以设为固定的，流体粒子在壁面方向上的运动是非周期性的，如图 2.5 所示。

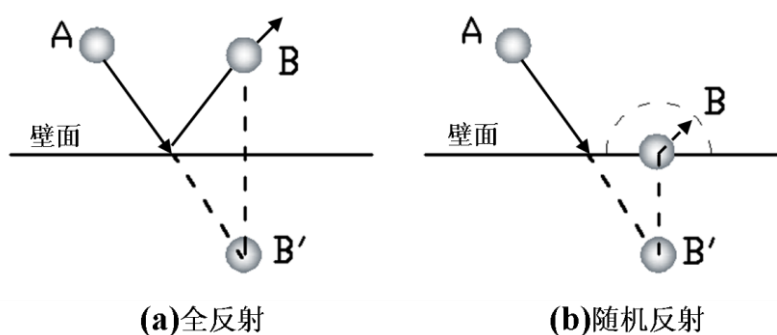


图 2.4 全反射法和随机反射法示意图

Fig.2.4 Schematics of specular reflection and random reflection methods

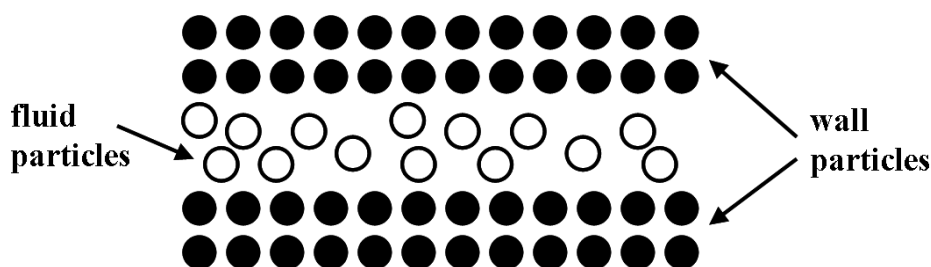


图 2.5 结构壁面的非周期性边界条件示意图

Fig.2.5 Schematics of non-periodic boundary condition for structured wall

2.2.3 力的计算方法

在从事分子动力学的模拟中，学者们发现用于计算分子之间作用力的时间是影响计算机模拟时间的主要因素，分子之间的作用力又包括长程作用力和短程作用力两种。但吴江涛^[79]等人发现在很多情况下，比如简单流体性质模拟，都可以忽略掉分子之间长程力对模拟结果的影响。

随着当今计算机技术的发展，计算机模拟在计算容量和计算速度上虽然都取得了很大的进步，但是，采用分子动力学方法能够模拟的分子数目也非常有限，这也制约着分子动力学模拟技术的进步。学者们在长期的研究过程中，总结出了三种经典的简化分子之间作用力的方法，使得计算时间得到有效减少，这三种方法分别是：截断半径法、Verlet 列表法和元胞列表法，如图 2.6 所示，下面分别介绍三种方法。

① 截断半径法(All pairs method)

截断半径法被称为“All pairs method”，如图 2.6(a)所示，在模拟过程中需要计算所用粒子之间的相互作用，即需要计算 N^2 次， N 为粒子数。当模拟一个考虑成对加和作用力的系统时，必须所有其它粒子作用于粒子 i 上力的贡献，这样一共需要计算 $N(N-1)/2$ 次的成对作用力，就是在考虑了截断位能的势能模型中，也需要做 $N(N-1)/2$ 次运算后才可以判断哪些作用力对粒子 i 有贡献，这样极大地浪费了计算机资源。截断半径法虽然简单易实现，但是确实一种更费时、浪费资源的方法，当模拟的粒子数足够多时，不建议采用。

② 元胞列表法(Cell subdivision method)

元胞列表法如图 2.6(b)所示，把系统的模拟空间等分成若干个尺寸等于或者大于截断半径的元胞(cell)，当计算某一个元胞中粒子 i 与其它粒子的之间的相互作用力时，只需要计算该元胞和与该元胞相邻元胞中的粒子是否对粒子 i 有力的贡献即可。这种计算方法大大加快了运行速度，在分子动力学模拟中被广泛采用，本文采用此方法以减少计算机模拟时间。

③ Verlet 列表法(Neighbor lists method)

Verlet 列表法又被称为紧邻列表法, 如图 2.6(c)所示, 为了说明这一方法, 第二截断半径的概念将被引入, 第二截断半径 $r_s > r_c$, r_c 为第一截断半径。在计算粒子之间相互作用之前, 需要制作一个以粒子 i 为中心, 以 r 为半径, 所有粒子的列表。之后在计算相互作用力的过程中, 只需要考虑计算在列表中的粒子与粒子 i 之间的相互作用力。此时, 并没有节约计算机的时间, 但是在下一次计算时, 如果粒子移动的最大距离小于 $r_s - r_c$, 则不需要更新列表, 只需要计算列表中的粒子与粒子 i 的相互作用即可, 只有当粒子移动的最大距离大于 $r_s - r_c$ 时, 才需要重新更新 Verlet 列表, 这样就大大减小了计算机的工作量。

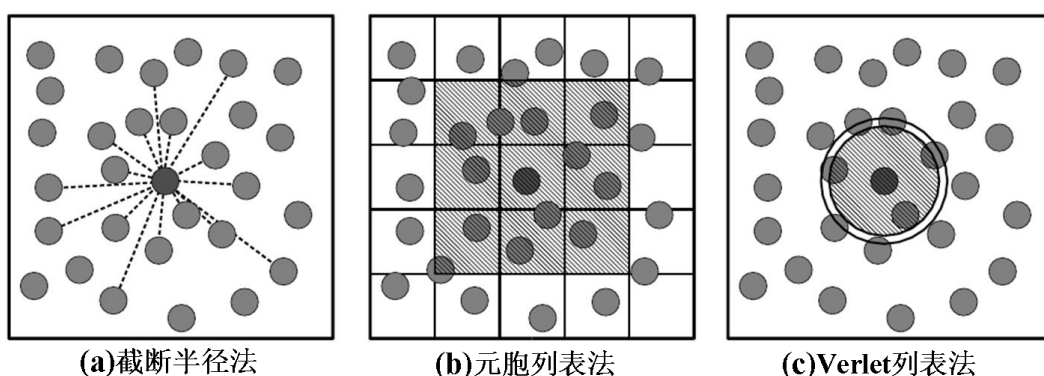


图 2.6 截断半径法, 元胞列表法和 Verlet 列表法示意图

Fig. 2.6 All pairs method, cell subdivision method and neighbor lists method

2.2.4 数值算法

在分子动力学模拟过程中需要对牛顿运动方程进行求解, 得到粒子的位置和速度值, 在模拟过程中, 将时间表达成离散的形式, 这样就产生了很多针对牛顿方程的数值解法, 下面介绍其中的几种:

① Leapfrog 型格式

有两种 Leapfrog 型格式的算法——Verlet 算法和 Leapfrog 算法在分子动力学模拟中被广泛应用。Verlet 在 1967 年提出 Verlet 数值算法^[80], 该算法根据相邻两个时刻的坐标来产生得到下一时刻的分子位置, 以泰勒展开为基础, 如式 (2.6-2.8)所示:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \cdot \frac{dr(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \cdot \frac{d^2r(t)}{dt^2} + o(\Delta t)^4 \quad (2.6)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \Delta t \cdot \frac{dr(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2!} \frac{d^2r(t)}{dt^2} + o(\Delta t)^4 \quad (2.7)$$

若相加两式, 则可得:

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \quad (2.8)$$

当求得下一时刻速度值后，可以通过式(2.9)得到更新后的速度值：

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.9)$$

式(2.8)(2.9)就是著名的 Verlet 算法，该算法实现过程简单，对计算机的存储要求适中，在分子动力学模拟中被广泛的应用。

Leapfrog 算法^[81]是基于 Verlet 算法提出的一种修正算法，该算法又称为半时间步长算法，计算公式如下：

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) = v(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \cdot \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \quad (2.10)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \cdot \frac{dr(t + \frac{1}{2}\Delta t)}{dt} \quad (2.11)$$

从式(2.10-2.11)可以发现粒子位置和速度在模拟计算上不同步，如果需要计算 $v(t + \Delta t)$ 可以通过式(2.12)得到：

$$v(t + \Delta t) = v\left(t \mp \frac{1}{2}\Delta t\right) \pm \frac{1}{2}\Delta t \cdot \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \quad (2.12)$$

Leapfrog 算法也被称为蛙跳算法，该算法相对于 Verlet 算法的显速度项较小，也被广泛应用到分子动力学模拟中。

② 预测-修正型格式(Predictor-corrector methods)

预测-修正法^[81]在计算过程中，粒子的位置和速度的精度是可以调整的，该算法的步骤可以总结如下：

- 1) 利用粒子的位置、动量和加速度的当前值预测该粒子在下一时刻(即 $t + \Delta t$ 时刻)的值；
- 2) 预估更新后的力和加速度的值；
- 3) 采用更新后的加速度对 1)中预测的位置、动量和加速度等值修正；
- 4) 在重新计算步骤 1)之前，计算模拟所需变量：

$$r_i^p(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t) \cdot \Delta t + a_i(t) \frac{\Delta t^2}{2} + b_i(t) \frac{\Delta t^3}{6} + \dots \quad (2.15)$$

$$v_i^p(t + \Delta t) = v_i(t) + a_i(t) \cdot \Delta t + b_i(t) \frac{\Delta t^2}{2} + \dots \quad (2.16)$$

$$a_i^p(t + \Delta t) = a_i(t) + b_i(t) \cdot \Delta t + \dots \quad (2.17)$$

$$b_i^p(t + \Delta t) = b_i(t) + \dots \quad (2.18)$$

模拟中根据粒子受到作用力的信息得到粒子更新后的加速度 $a_i^c(t + \Delta t)$ ，与上式计算得到的加速度的预测值 $a_i^p(t + \Delta t)$ 比较，得到校正

$\Delta a_i(t + \Delta t) = a_i^c(t + \Delta t) + a_i^p(t + \Delta t)$ ，来校正公式(2.15-2.18)得到：

$$r_i^c(t + \Delta t) = r_i^p(t + \Delta t) + C_0 \Delta a_i(t + \Delta t) \quad (2.19)$$

$$v_i^c(t + \Delta t) = v_i^p(t + \Delta t) + C_1 \Delta a_i(t + \Delta t) \quad (2.20)$$

$$a_i^c(t + \Delta t) = a_i^p(t + \Delta t) + C_2 \Delta a_i(t + \Delta t) \quad (2.21)$$

$$b_i^c(t + \Delta t) = b_i^p(t + \Delta t) + C_3 \Delta a_i(t + \Delta t) \quad (2.22)$$

其中 C_0 、 C_1 、 C_2 和 C_3 表示校正常数，由泰勒级数展开式的项数决定。

Satoh^[82]比较了各种数值模拟格式的稳定性后提到，虽然 Verlet 格式是一种古老的格式，但却是最优越的运算格式，虽然该算法不能完全符合实际情况，但在计算系统热力学特性方面可以满足要求，因此本文将采用此方法对运动方程进行积分计算。

2.3 宏观物理量的统计方法

2.3.1 宏观物理量的统计

在分子动力学模拟中，当计算结束时将采用统计热力学方法对热力学的相关物理量进行统计，在统计过程中，用时间平均值代替统计平均值(各项遍历假设)，得到系统的温度、势能、动能和压力等量，具体计算式如下：

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle \quad (2.23)$$

$$E_p = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij}) \right\rangle \quad (2.24)$$

$$E_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle \quad (2.25)$$

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{V} \left\langle -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} r_{ij} \cdot f_{ij} \right\rangle \quad (2.26)$$

其中 N 为粒子数， k_B 为波尔兹曼常数， m_i 为粒子 i 的质量， v_i 为粒子 i 的速度， p_i 为粒子 i 的动量。

2.3.2 系综

系综是在某一宏观条件下，大量结构和性质完全相同、处于各种不同运动状态且各自独立的系统的集合。系综是采用统计方法描述系统统计规律时引入的一个重要基本概念。最初的分子动力学是模拟系统在体积和粒子数一定的经典体系中随时间的演绎变化，而实验中一般维持温度和压强一定，为了实现真实实验的条件，三种常用的系综被提出。基础分子动力学模拟的系综被称为微正则系综(即 NVE 系综)，等温实验对应分子动力学模拟中的正则系综(即 NVT 系综)，如果在进行等温实验时再控制系统的压强，则对应着分子动力学模拟中的等温等压系综(即

NVP 系综), 而 NVT 系综的应用最为广泛。下面将具体介绍几种控制温度和控制压力的方法。

① 速度标定法

速度标定法^[56]是一种最直接简单的方法, 这种方法的基本原理是对粒子的速度直接标定, 如果系统的初始温度(或期望温度)为 T_0 , 某一时刻系统的瞬时温度为 T , 则标度因子 λ 的表达式为:

$$\lambda = \sqrt{T/T_0} \quad (2.27)$$

在指定步长时间, 当计算粒子速度时, 用该速度乘以标度因子 λ 来实现对温度的控制, 这一方法简单有效, 本文采用此方法控制系统温度。

② 拉格朗日约束法

拉格朗日约束法的基本原理是最小约束理论, 平衡状态下可知:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N v_i^2 = NE_k \quad (2.28)$$

$$\sum f_i = 0 \text{ 或 } \sum v_i \cdot a_i = 0 \quad (2.29)$$

定义约束运动方程为:

$$a_i = f_i/m_i + \alpha v_i \quad (2.30)$$

其中 α 为拉格朗日因子, 由式(2.28-2.30)可得:

$$\alpha = -\frac{\sum v_i \cdot f_i}{m_i \sum a_i^2} \quad (2.31)$$

将拉格朗日因子运用到积分算法中即可以控制系统的温度。

③ 热浴法

热浴法^[83]在 1980 年被 Andersent 提出, 该方法的基本物理原理是把体系与一恒温的热浴相耦合, 模拟过程中将与热浴的耦合由作用于随机粒子上随机脉冲力表示, 把粒子与热浴的随机碰撞看做 Conte Carlo 运动, 粒子的碰撞使系统从一个等能面转换到另一个等能面, 随机碰撞的过程中, 根据牛顿运动定律规律, 系统在恒定能量的情况下发生变化, 粒子通过随机碰撞来保证系统遍历所有可能出现的等能面。

在开始模拟之前, 必须选择与热浴耦合的强度, 这一强度根据粒子随机碰撞的频率 ω 决定, 一般取值范围为 0.001-0.01, 可以把用热浴法的模拟过程总结如下:

- 1) 从粒子的初始位置和初始动量开始积分运动方程;
- 2) 可知任意一个粒子在时间步长 Δt 内发生一次碰撞的几率为 $\omega \Delta t$;
- 3) 若粒子 i 经历一次碰撞, 该粒子更新后的速度根据所需恒定温度的麦克斯韦速度分布率得到, 而除粒子 i 之外的其它粒子不受这次碰撞过程的

影响。

积分运算过程中，重复热浴法，即可对温度进行控制，值得一提的是在采用热浴法时，相空间中的正则分布不发生变化。热浴法是一种典型的随机方法，粒子发生的随机碰撞过程是一种不真实的假设，这种假设可能会扰乱动力学，导致粒子速度的相关性减弱，因此，采用热浴法来测定某些动力学性质，如扩散，是不建议被采用的。

④ 恒压系统法

恒压系统法可以以热浴法为基础得到，此时的热浴需要改变为“压浴”，将系统与“压浴”相耦合，即把体系和一个模拟盒体积耦合在一起，假设模拟盒体积的标度因子为 λ ，则可以得到分子坐标的标度因子 $\lambda^{1/3}$ ，设初始压力(或期望压力)为 P_0 ， t 时刻系统的瞬时压力为 P ，则标度因子的计算式为：

$$\lambda = 1 + k \frac{\Delta t}{\tau_p} (P - P_0) \quad (2.32)$$

其中 τ_p 为耦合系数， k 为等温压缩参数，则修正后的位置计算方法如下：

$$\mathbf{r}' = \lambda^{1/3} \cdot \mathbf{r} \quad (2.33)$$

通过重复这一过程就可以使压力恒定。

2.4 小结

本章从分子动力学模拟的基本物理原理和实现分子动力学模拟的方法两个方面，对分子动力学的实现技术路线做了详细介绍，本章是本文采用分子动力学模拟的基础章节，本章中出现的技术方法在模拟的运用中都有体现。

3 半反射壁面边界条件处理方法

3.1 壁面边界条件处理方法概述

在分子动力学的模拟过程中，对壁面边界条件的处理是一个基础性命题，很多研究者在模拟的过程中提出了不同的虚拟热壁面(Virtual thermal wall)边界条件处理方法，而运用最多的两种分别是 Allen^[19]在 1987 年提出的全反射壁面边界条件处理方法(文中简称全反射法，又称为镜面反射法)和 Raraport^[10]在 2004 年提出来的随机反射壁面边界条件处理方法(文中简称随机反射法)，如图 3.1 所示， $A(x_0, y_0, z_0, u_0, v_0, w_0)$ 表示粒子的当前运动状态， $B'(x', y', z', u', v', w')$ 表示根据当前粒子的运动状态及粒子受到作用力的信息计算出的无壁面情况下粒子下一步的位置， $B(x, y, z, u, v, w)$ 表示壁面存在情况下， B' 经过壁面反射后的位置。全反射法如图 3.1(a)所示，当粒子从 A 点运动到 B' 时，由于壁面的存在，粒子不会在 B' 的位置出现，粒子在壁面发生全反射后运动到 B 点，B 与 B' 点关于壁面对称，粒子在与壁面平行坐标方向的速度矢量保持不变，与壁面垂直坐标方向的速度大小保持不变，方向反向；随机反射法如图 3.1(b)所示，粒子在壁面发生全反射后运动到壁面上的 B 点，速度大小由壁面温度确定，速度方向可以是虚线半圆内的任意随机方向。但这两种方法在使用过程中存在着一些不足。采用常用的全反射方法时，虽然反射后的粒子在位置上与上一步粒子的运动状态真实相关，但除了全反射法不能模拟出定壁温和壁面不光滑的条件之外，如果在非平直纳米通道中，若采用全反射法来模拟粒子的壁面边界条件下的轨迹，则在计算速度矢量方面也存在一定的难度。随机反射法的使用可以模拟出壁面不光滑及定壁温的物理条件，但当采用常用的随机方法时，若发现粒子在下一步运动到超过壁面边界，则粒子发生反射后都只能在固定的点出现，这与实际情况不符，不能真实地反映出粒子反射后的位置与上一步粒子运动状态的相关性；因此，如何更加真实的模拟在虚拟热壁面存在情况下粒子的运动状态，成了研究者们急需解决的问题。

3.2 半反射壁面边界条件基本原理及处理方法

到目前为止，很多学者采用分子动力学方法模拟了平板中流体和纳米通道内流体流动的动力学特性^[63, 84]。随着研究的深入和应用背景的扩大，研究者们开始对非平直纳米通道内流体的流动采用分子动力学方法模拟，如：Fan 等^[60]采用非平衡分子动力学方法模拟了简单流体在周期性喷管中的流动特性；研究粗糙度对微通道内体流动及其边界滑移的影响，曹柄阳等^[85]研究了氩气在锯齿状铂通道内的流动；J. Castillo-Tejas 等^[59]分别对线性聚合链和牛顿流体在收缩-扩展通道中的流动过程进行了模拟。

鉴于以上的研究背景, 本文采用了一种综合了全反射法和随机反射法这两种方法优点的壁面边界条件处理法, 这种在分子动力学模拟中的壁面边界条件处理方法可以说是在全反射法基础上考虑了壁面温度和壁面粗糙度对粒子运动状态的影响的一种方法, 也可以说是在随机反射法基础上考虑了粒子上一步运动状态对粒子位置的影响的一种方法, 因此, 我们称这种新型的壁面边界条件处理方法为半反射壁面边界条件处理方法(文中简称为半反射法)。

半反射法是全反射法和随机反射法的一种综合反射方法, 其具体实现步骤如下, 如图 1(c)所示:

(1)A 为粒子的当前位置, 根据粒子的当前运动状态和受到其它粒子的作用力信息, 确定粒子下一步的运动状态;

(2)如果粒子没有运动到壁面边界以外位置, 则粒子会沿着确定的运动轨迹运动, 到达下一时刻的位置 B';

(3)若粒子运动到壁面边界以外, 由于壁面的存在, 粒子则不能在 B' 出现, 粒子会在壁面上发生反射后, 反射后的粒子在 B 点, B 点的位置与 B' 点位置关于壁面对称, 反射后粒子的速度大小根据壁面温度确定, $\bar{v} = a \times \sqrt{k_B T / m}$, 其中, a 为 -1~1 之间的随机数, k_B 为波尔兹曼常数, T 为壁面温度, m 为质量, 速度方向可以是虚线半圆内的任意随机方向。

采用半反射壁面边界条件处理法主要有以下优点:

(1)采用半反射边界条件反射法在模拟不规则纳米通道中时, 可以简化速度矢量的计算方法;

(2)在分子动力学模拟中采用半反射壁面边界条件处理方法不仅可以体现出壁温和壁面不光滑的物理条件, 而且也可以真实反映粒子反射后的位置, 如图 2 所示。图中, x, y 和 z 分别为矩形纳米通道的三个方向, x 方向为流动方向, 当粒子运动到区域 A 时, 如果采用随机反射法, 如图 3.2(b)所示, 无论粒子 B' 处在 A 中的任意位置经过坐标调节后都只能出现在 B, 不能反应出与反射前坐标位置的关系。但如果采用半反射边界条件处理法, 如图 3.2(a)所示, 粒子 B' 出现在区域 A 中的任意位置, 经过边界条件处理后, 可以较真实的出现在 B 点。

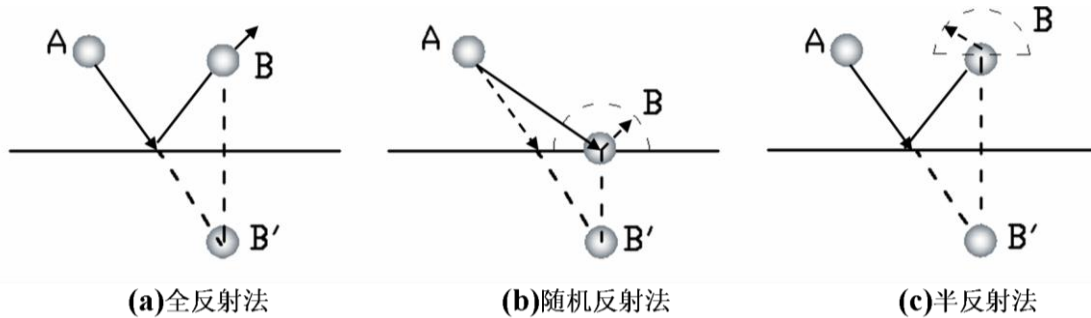


图 3.1 三种不同的壁面边界条件处理方法示意图

Fig.3.1 Schematics of specular reflection, random reflection and sem-reflection methods

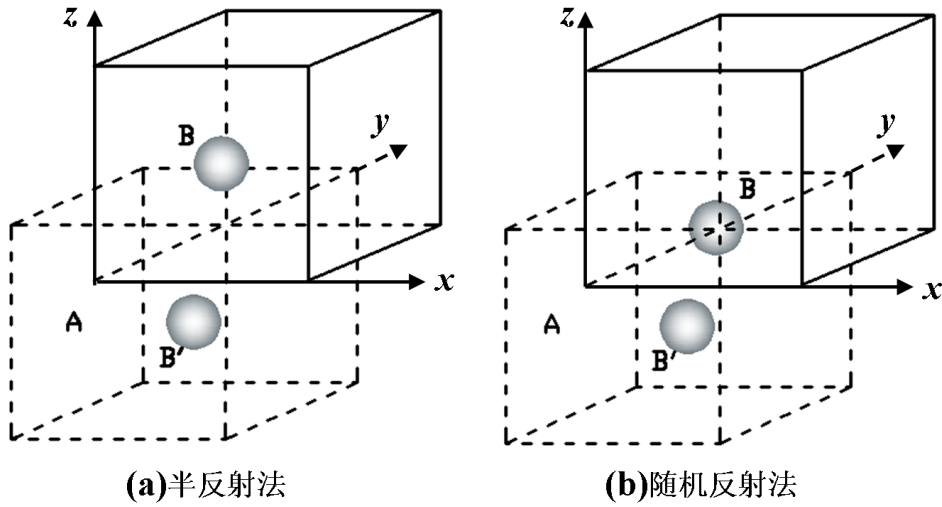


图 3.2 粒子在两种边界条件下反射示意图

Fig.3.2 Schematics of sem-reflection and random reflection of particle

为了验证半反射壁面边界条件方法的正确性和可应用性，本章将采用平衡态分子动力学方法分别模拟纳米间距平行平板间及纳米矩形通道等经典槽道内的氩流体，并与全反射法和随机反射法的计算结果相比较。

3.3 半反射壁面边界条件处理方法验证

3.3.1 纳米间距平行平板通道中氩流体的平衡态分子动力学模拟

① 模拟对象及方法

本节采用分子动力学模拟了纳米间距平行平板间氩流体的性质。图 3.3 是纳米间距平行平板中氩原子流体的模拟系统图。模拟尺寸为 $60 \times 60 \times 15 \text{ \AA}^3$ ，设定粒子数为 648，密度为 1 g/cm^3 。 x 和 y 方向采用周期性边界条件， z 方向分别采用半反射、全反射和随机反射法三种不同的壁面边界条件处理方法。模拟系统为 NVT 系综，用速度修正法控制系统温度，原子间相互作用采用 12-6LJ 势能模型，运动方程采用 Verlet 数值积分法，时间步长为 1 fs，模拟时间为 100000 fs。系统的动能、势能和压力的计算方法如下：

$$E_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle \quad (3.1)$$

$$E_p = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij}) \right\rangle \quad (3.2)$$

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{V} \left\langle -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} \cdot f_{ij} \right\rangle \quad (3.3)$$

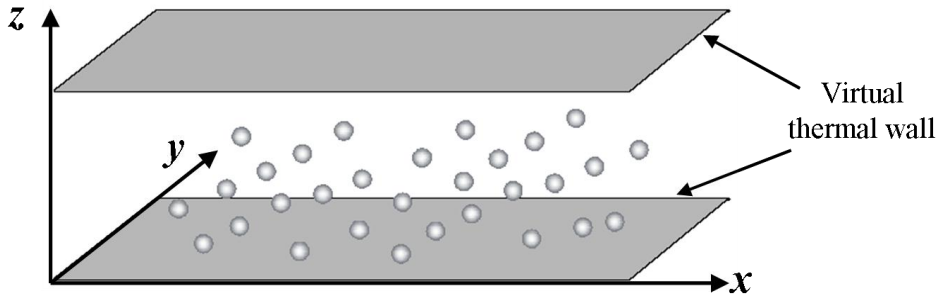


图 3.3 纳米间距平行平板通道系统示意图

Fig.3.3 Schematics of fluid in parallel nano-plane

② 模拟结果及讨论

图 3.4 是模拟结束时纳米间距平行平板通道中粒子位置的分布图。从图中可以看到粒子随机分布在通道中的任意位置，壁面出现吸附现象，粒子在随机反射法条件下出现在壁面的几率大于在全反射法和半反射法中出现在壁面的几率，这是因为当粒子运动到壁面以外时，采用随机反射法是将粒子的位置移动到壁面上。此外，发现粒子在半反射法条件下的位置分布图与全反射法条件下粒子的位置分布图完全一致。

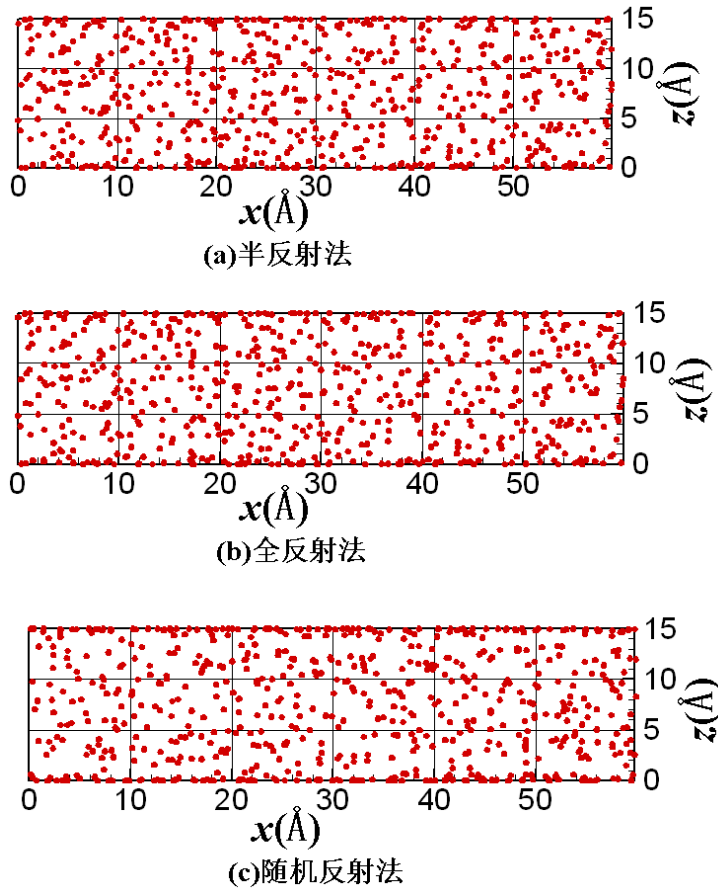


图 3.4 纳米间距平行平板通道中粒子位置分布图

Fig.3.4 Distribution of particles in parallel nano-plane

为了进一步验证半反射法的正确性，分别统计了全反射法和半反射法模拟中纳米间距平行平板通道内氩原子流体的宏观统计量动能 E_k 、势能 E_p 和压力 P 随时间的变化，如图 3.7-3.7。由图可知，采用半反射法得到的势能和压力的统计值与采用全反射法得到的势能和压力的统计值完全一致。

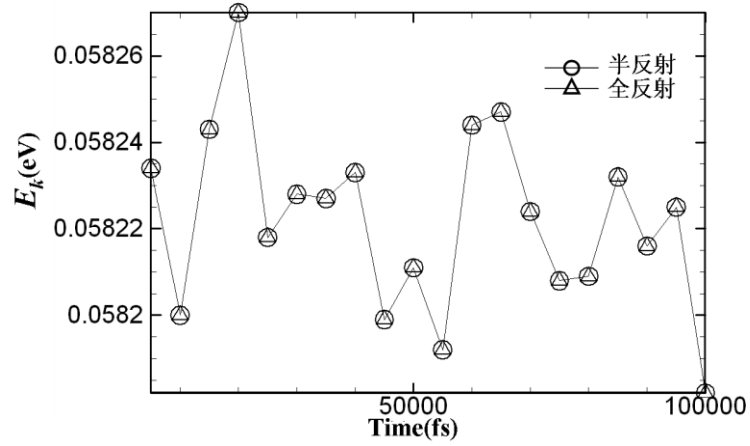


图 3.5 动能随时间的变化图

Fig.3.5 Kinetic energy change along time

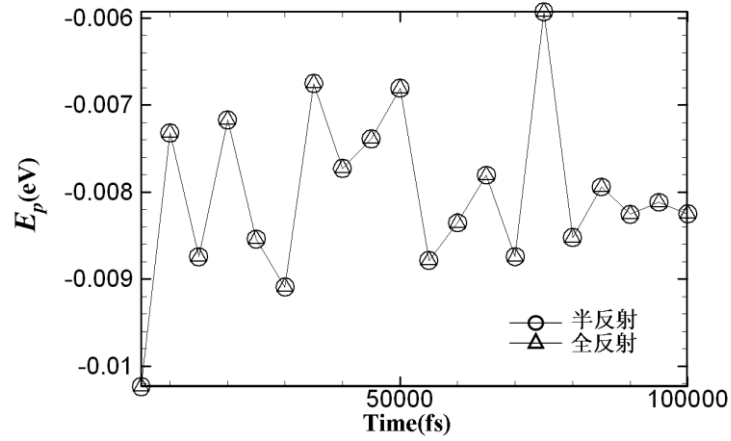


图 3.6 势能随时间的变化图

Fig.3.6 Potential energy change along time

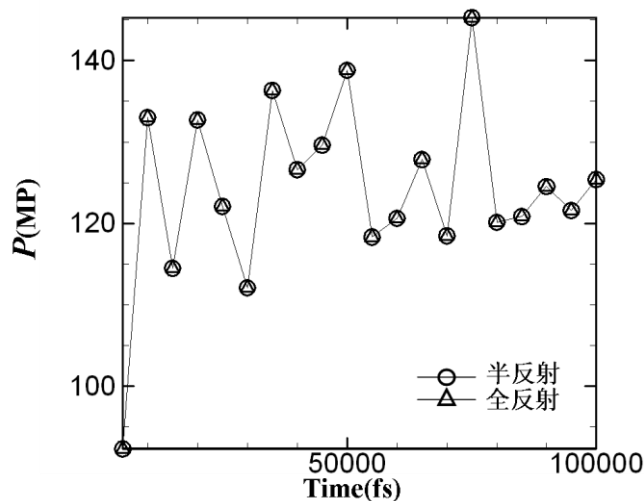


图 3.7 压力随时间的变化图

Fig.3.7 Pressure change along time

3.3.2 纳米矩形通道内氩流体的平衡态分子动力学模拟

① 模拟对象及方法

本节采用分子动力学方法模拟纳米矩形通道内氩流体的流变性质,如图 3.8 所示,模拟尺寸为 $100 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$,设定粒子数为 8400,密度为 2.7948 g/cm^3 。 x 方向采用周期性边界条件, y 和 z 方向分别采用半反射、全反射和随机反射法三种不同的壁面边界条件处理方法。模拟系统为 NVT 系综,用速度修正法控制系统温度,原子间相互作用采用 12-6LJ 势能模型,运动方程采用 Verlet 数值积分法,时间步长为 1 fs,模拟时间为 100000 fs。系统的动能、势能和压力的计算方法与 3.3.1 节纳米间距平行平板间氩流体流动模拟的计算方法相同。

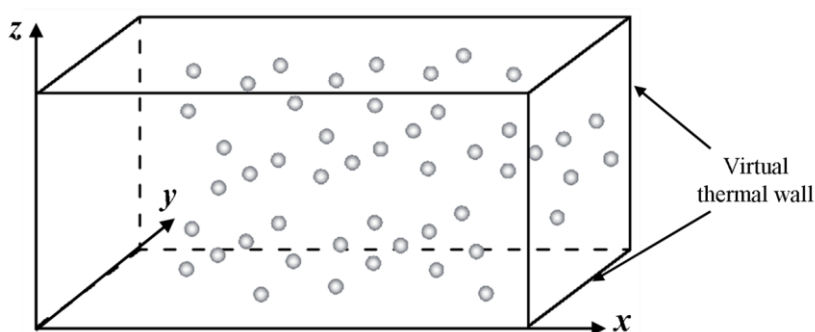


图 3.8 纳米矩形通道系统示意图

Fig.3.8 Schematics of fluid nano-channel

③ 模拟结果及讨论

图 3.9 是模拟结束时纳米矩形通道中粒子位置的分布图,由图可知, 三种壁面反射边界条件下, 粒子都在壁面上出现均匀分布, 壁面出现吸附现象, 在靠近壁面附件处出现一个明显的没有粒子分布的区域, 粒子均在通道内部均匀分布。

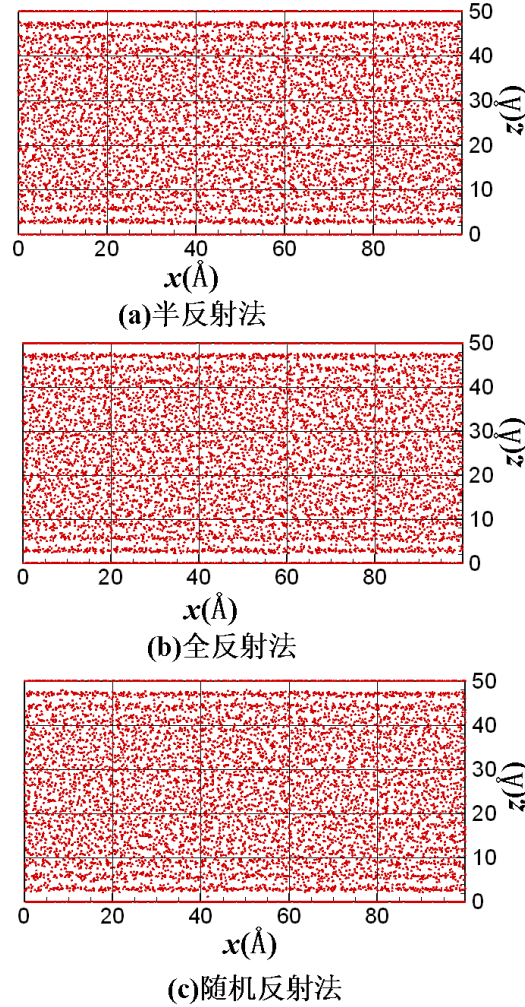


图 3.9 纳米矩形通道中粒子位置分布图

Fig.3.9 Distribution of particles in nano-channel

此外, 分别对采用半反射法、全反射法和随机反射法条件下纳米矩形通道内氩原子流体的宏观统计量动能 E_k 、势能 E_p 和压力 P 做了统计, 如图 3.10-3.12 所示。由图可知, 采用半反射法得到的动能、势能和压力的统计值与采用全反射法得到的势能和压力的统计值完全一致。而采用随机反射法统计得到的势能和压力在 5000 fs 时与半反射法和全反射法得到的势能和压力的统计值相比绝对值相差最大, 并随着时间的增加其差距逐渐减小后, 有小幅度的波动, 这是因为随着计算时间的增加, 计算方法的差异对系统影响逐渐减小。

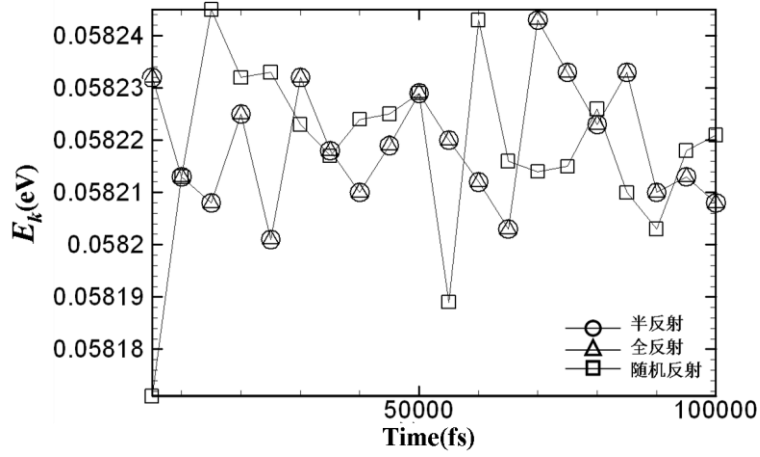


图 3.10 动能随时间的变化图

Fig.3.10 Kinetic energy change along time

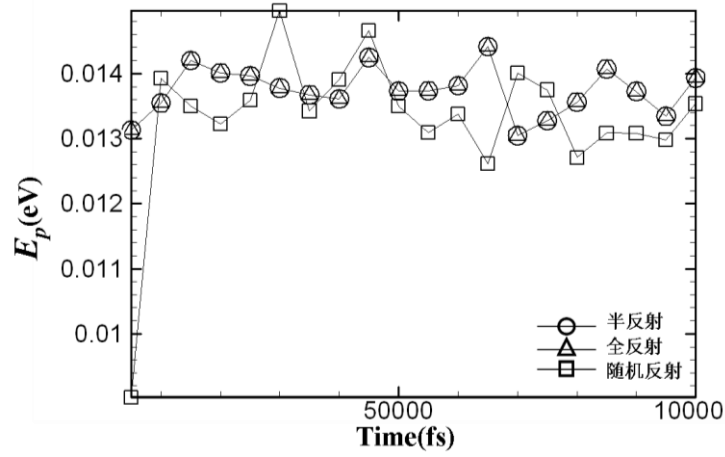


图 3.11 势能随时间的变化图

Fig.3.6 Potential energy change along time

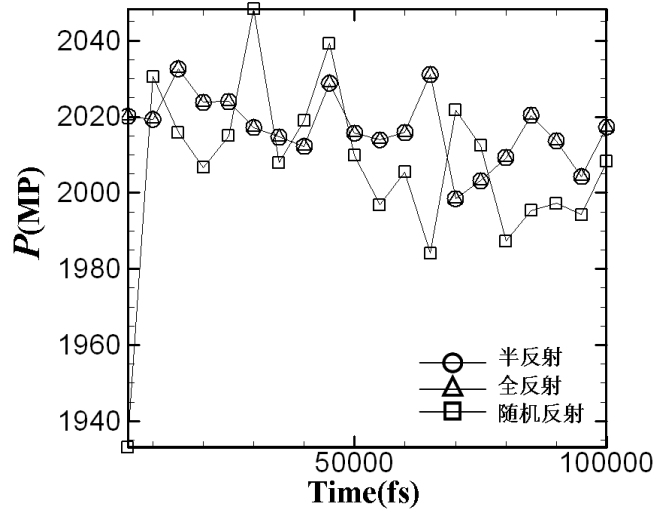


图 3.12 压力随时间的变化图

Fig.3.7 Pressure change along time

通过对纳米间距平行平板间和纳米矩形通道内氩流体的热力学参数计算结果的分析都可以得到，采用半反射法和采用全反射法得到的宏观统计量动能 E_k 、势能 E_p 和压力 P 完全一致，为了进一步了解微观的情况，在模拟过程中分别对采用半反射和全反射条件下相同的随机粒子的轨迹做了跟踪，图 3.13 为两种壁面边界条件下随机粒子位置随时间变化图，由图可知，在半反射和全发射壁面边界条件下，粒子的运动轨迹完全相同，粒子速度矢量计算方法的不同并没有影响粒子的轨迹变化。

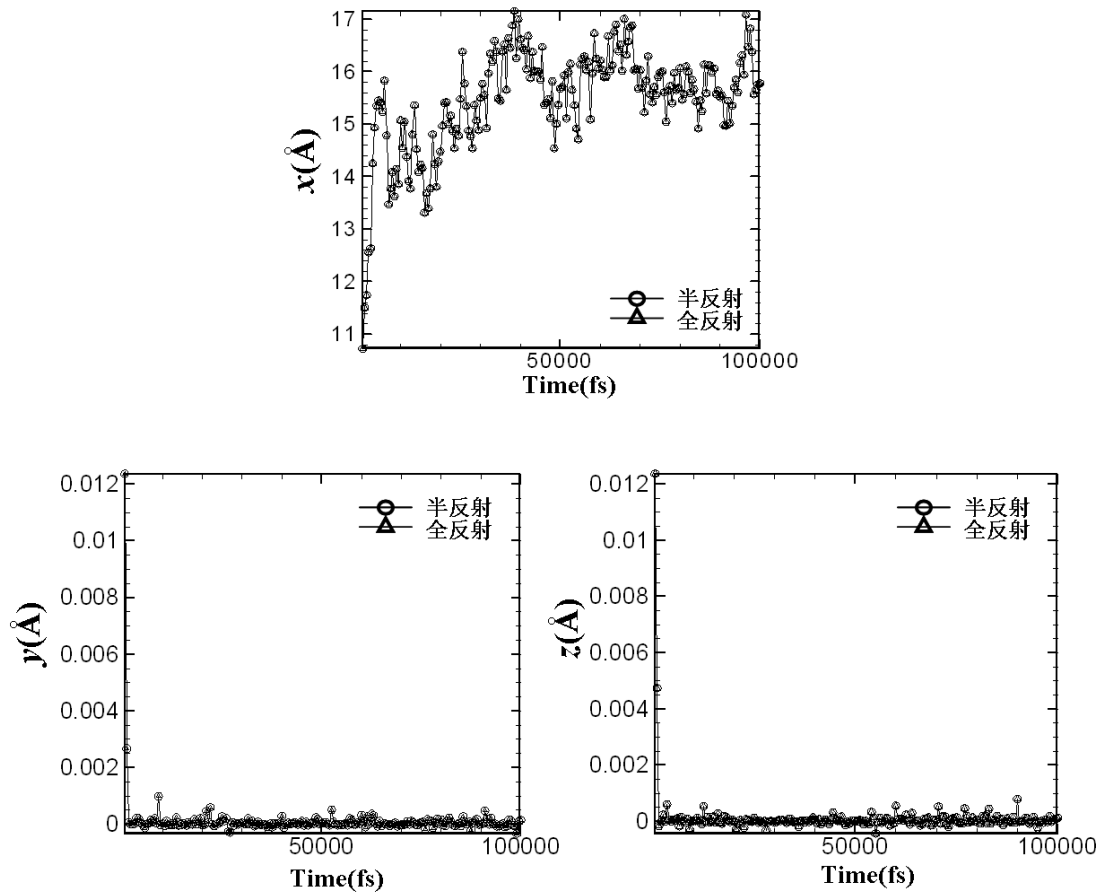


图 3.13 半反射和全反射条件下随机粒子位置随时间变化图

Fig.3.13 Position change of a random particle with sem-reflection and specular reflection condition

3.4 小结

本章首先提出了半反射壁面边界条件处理方法及其优点，然后采用半反射、全反射和随机反射三种不同的壁面边界条件处理方法对纳米间距平行平板通道和纳米矩形通道中的氩流体进行了分子动力学模拟。通过统计动能、势能和压力一系列宏观量，以及跟踪随机粒子的位置发现，半反射边界条件虽然与全反射

边界条件下对粒子速度矢量的处理方法不同，但模拟得到的宏观统计量和微观粒子运动轨迹均完全一致，说明半反射方法的正确性和可应用性。而采用半反射壁面边界条件处理方法与采用全发射法和随机反射法相比有其明显优势：1)采用半反射壁面条件处理方法不仅可以在分子动力学模拟中体现恒壁温条件和壁面不光滑的物理条件，而且也可以在分子动力学模拟中真实反映粒子反射后的位置。其解决了随机反射法中不能真实反应粒子反射后位置的问题；2)采用半反射壁面条件处理方法还可以在不规则纳米通道中，简化速度矢量计算方法，从而便于计算。解决了全反射边界法不能模拟恒壁温条件以及壁面不光滑条件下粒子的真实运动状态的问题和在不规则纳米通道中，全反射法不能简化速度矢量计算方法的问题。半反射壁面边界条件处理方法可以用于模拟粒子在各种不同通道中粒子运动到虚拟壁面边界外之后的运动情况，从而为研究粒子在不同通道中运动状态，提供了技术支撑。在本文后面的章节中，半反射法被应用。

4 纳米间距平行平板通道中聚乙烯流体的分子动力学模拟

聚乙烯是一种典型的高分子聚合物，其相关的特性参数，如键长、键角、二面角等在 2003 年由 Yashiro^[68]进行了报导，这为分子动力学模拟的实施提供了良好的基础。本章将针对纳米间距平行平板通道，首先通过平衡态分子动力学方法对聚乙烯流体特性进行模拟，然后通过非平衡态分子动力学方法对聚乙烯流体的流动进行模拟。

4.1 聚乙烯流体的分子动力学模拟

聚乙烯是通过乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)加成聚合而成，即由重复的亚甲基($-\text{CH}_2-$)单元连接而成。采用原子基团模型模拟聚乙烯分子，即将每个亚甲基视为一个粒子，从而可将聚乙烯分子链看成由多个粒子组成，如图 4.1 所示，其中两个粒子间的距离为键长 r ，三个粒子构成两条相交直线的角度为键角 θ ，四个粒子构成两个平面的夹角为二面角 ϕ 。假设构成聚乙烯分子链的粒子数为 N ，则我们称该聚乙烯分子链链长为 N 。

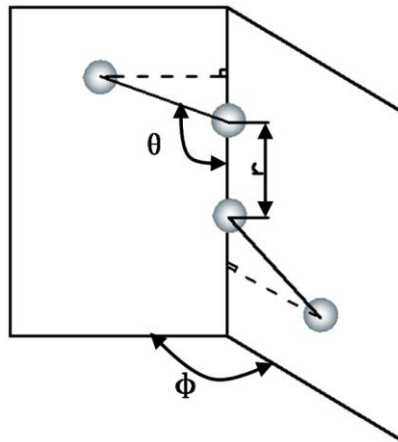


图 4.1 聚乙烯链简化模型示意图

Fig.4.1 Schematics of polyethylene chain

采用分子动力学模拟聚乙烯分子与模拟氩原子最大的区别在于聚乙烯链中的粒子通过化学键与其它粒子相连，这导致模拟聚乙烯分子的势能模型的不同，聚乙烯的势能模型由键长能(bond stretch potential)、键角能(bending angle potential)、二面角能(torsion angle potential)和范德瓦耳势能(van der Waals potential，如：Lennard-Jones potential)构成，也可以说该势能模型由键合能(bonding potential，包

括键长能、键角能和二面角能)和非键合能(non-bonding potential)构成, 若用 E_{tot} 表示聚乙烯分子链势能的总和, 则可表示为(4.1):

$$E_{tot} = E_{bs}(r) + E_{be}(\theta) + E_{to}(\phi) + E_{vw}(\bar{r}) \quad (4.1)$$

其中 $E_{bs}(r)$ 表示键长能, $E_{be}(\theta)$ 表示键角能, $E_{to}(\phi)$ 表示二面角能, $E_{vw}(\bar{r})$ 表示范德瓦尔势能, 下面对这几种势能模型分别介绍。

① 键长能:

$$E_{bs}(r) = \sum_{node} \left\{ k (r - r_0)^2 \right\} \quad (4.2)$$

r_0 为聚乙烯键长的平衡距离, k_r 为计算键长能的经验常数, 其取值如表 4.1 所示。

表 4.1 键长能参数表

Table 4.1 Potential parameter for bond stretch

	r_0 [nm]	k_r [kJ/(mol × nm ²)]
CH ₂ - CH ₂	0.1533	1.373 × 10 ⁵

键长与键长能的关系为一条抛物线, 当分子间的距离为平衡距离 r_0 时, 键长能最小, 数值为 0。

② 键角能:

$$E_{be}(\theta) = \sum_{node} \left\{ k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \right\} \quad (4.3)$$

θ_0 为聚乙烯键角的平衡距离, k_{θ} 为计算键角能的经验常数, 其取值如表 4.2 所示。

表 4.2 键角能参数表

Table 4.2 Potential parameter for bending potential

	θ_0 [deg.]	k_{θ} [kJ/(mol × rad ²)]
C- CH ₂ - C	113.3	374.7

图 4.3 键角与键角能关系图

Fig.4.3 Relationship between bending potential and bending angle

键角与键角能的关系为一条抛物线, 当三个分子组成的角度为 θ_0 时, 键

角能最小，数值为 0。

③ 二面角能：

$$E_{to}(\phi) = \sum_{node} \{V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi + V_6 \cos 6\phi\} \quad (4.4)$$

V_1 、 V_2 、 V_3 和 V_6 为计算二面角能的经验常数，其取值如表 4.3 所示。

表 4.3 二面角能参数表

Table 4.3 Potential parameter for torsion potential

	V_1 [kJ/mol]	V_2 [kJ/mol]	V_3 [kJ/mol]	V_6 [kJ/mol]
C-CH ₂ -CH ₂ -C	3.935	2.177	7.786	0.0

二面角与二面角能的关系为一条正弦曲线，二面角有一个稳态构型(trans)和两个亚稳态构型(gauch),对聚乙烯分子链来说，当二面角 $\phi = 180^\circ$ 是为稳态构型，当 $\phi = \pm 67.5^\circ$ 是为亚稳态构型。

④ 范德瓦尔势能：

$$E_{vw}(\bar{r}) = \sum_{nonbonded} \{A(\bar{r})^{-12} - C(\bar{r})^{-6}\} \quad (4.5)$$

范德瓦尔势能采用 LJ 势能模型，其经验常数 A 、 C 的取值如表 4.4 所示， $\bar{r}$ 表示同一条分子链相邻四个及四个以上粒子或不同分子链上粒子之间的距离。

表 4.4 范德瓦尔势能参数表

Table 4.4 Potential parameter for van der Waals potential

	A [kJ/(mol×nm ¹²)]	C [kJ/(mol×nm ⁶)]
CH ₂ -CH ₂	2.972×10^{19}	6.907×10^9

分子距离很近的时候，范德瓦尔势能为斥力，随着分子距离的变大，分子之间的力逐渐变成吸引力，当吸引力达到平衡位置后，吸引力随着分子距离的增大而减小，当分子间距离大到一定距离以后，分子之间的作用力就可以忽略不计，这就是选取截断半径的物理原理。

4.2 平衡态分子动力学模拟

4.2.1 模拟方法及系统

用于模拟聚乙烯流体的纳米间距平行平板通道如图 4.2 所示，图中 h 为通道宽度，即上下壁面之间的距离。模拟的基本单元为 $100 \times 100 \times 50 \text{ \AA}^3$ ，密度 ρ 为 0.27948

g/cm^3 ，分子链的链长为 30。模拟过程中 x 方向和 y 方向采用周期性边界条件， z 方向采用本文提出的半反射壁面边界条件处理方法。模拟系统为 NVT 系综，用速度修正法控制系统温度，使其保持在 $T=450\text{ K}$ ，原子间相互作用采用 12-6LJ 势能模型，运动方程采用 Verlet 数值积分法，时间步长为 1 fs，模拟时间为 200000 fs。

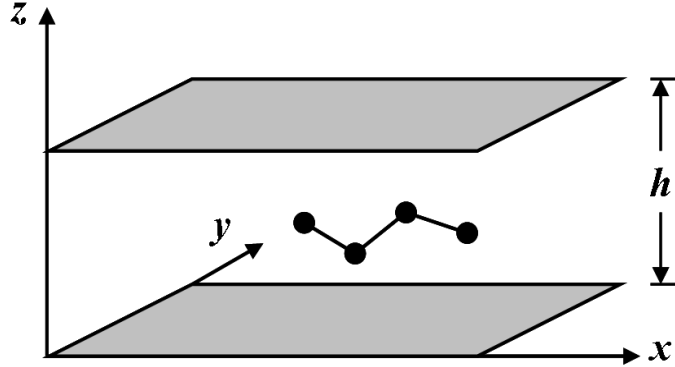


图 4.2 纳米间距平行平板通道中聚乙烯模拟示意图

Fig.4.2 Schematics of polyethylene fluid in parallel nano-plane

在统计纳米间距平行平板通道内亚甲基粒子和聚乙烯分子链的密度分布时，将流道由壁面到中心轴等分为 30 个片层，统计每一层亚甲基粒子和分子链的数目，然后计算出这一数目与总数目的比值即可以得到亚甲基粒子和聚乙烯分子链的密度分布。

模拟中，分别选取聚乙烯分子链长 300，通道宽度 12.5 Å、25 Å，密度 0.55896 g/cm^3 、0.83844 g/cm^3 ，以研究链长、通道宽度、系统平均密度对聚乙烯流体特性的影响。

4.2.2 聚乙烯分子链链长对聚乙烯流体性质的影响

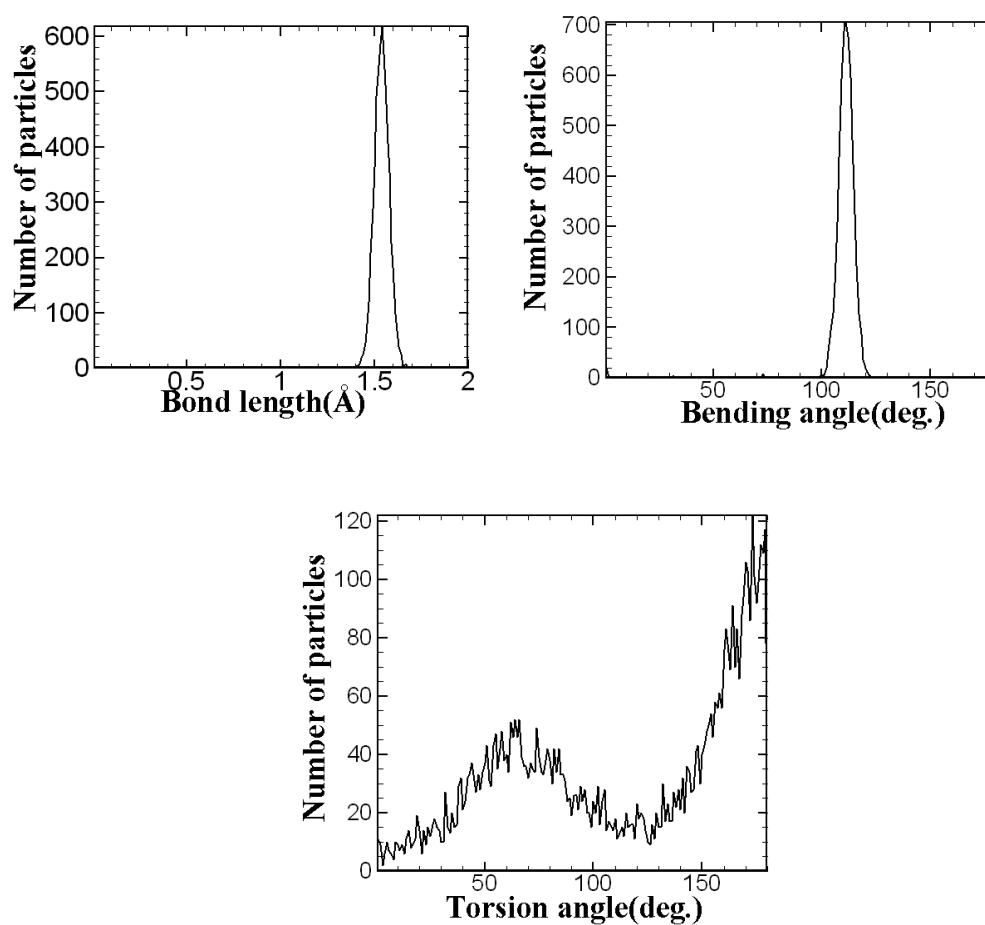


图 4.3 链长为 30 的聚乙烯分子链各特征参数的分布

Fig.4.3 Distribution of particle number of the bond length,
bending angle and torsion angle for 30-length chains

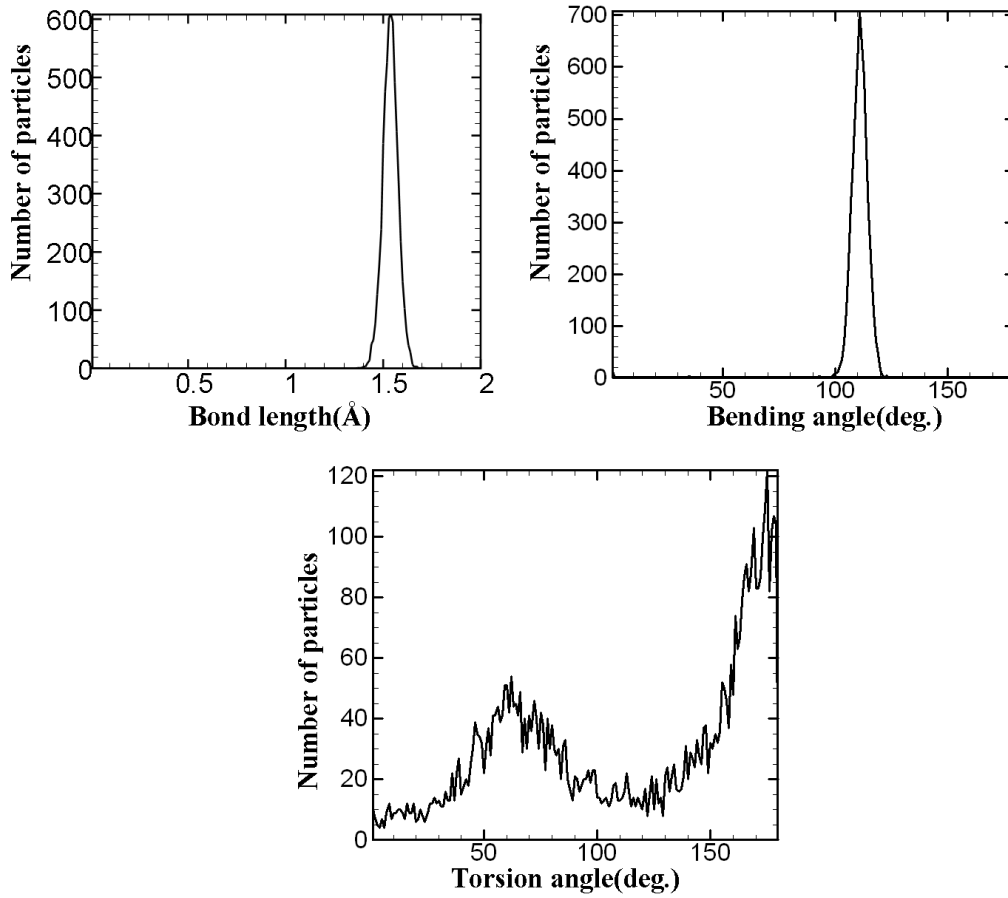


图 4.4 链长为 300 的聚乙烯分子链各特征参数的分布

Fig.4.4 Distribution of particle number of the bond length, bending angle and torsion angle for 300-length chains

图 4.3 和图 4.4 分别示出了模拟结束时聚乙烯分子链链长分别为 30 和 300 的系统粒子数随键长、键角和二面角的分布情况。从图 4.3 和 4.4 中都可以看出，模拟结束时，在键长和键角的平衡位置 $r_0 = 1.533 \text{ \AA}$ 和 $\theta_0 = 113.3^\circ$ 处，粒子数都出现了峰值，且粒子数随二面角的分布虽然出现波动，但在二面角 $\phi = 67.5^\circ$ 和 $\phi = 179^\circ$ 附近也出现了两个峰值，这说明大部分的分子链都已处于平衡状态。但值得注意的是，在平衡位置 r_0 和 θ_0 的附近仍有部分粒子出现，这部分粒子具有很高的能量，这是因为在乙烯分子聚合成链的过程中，分子链结构之间相互限制，这也使其二面角很难达到绝对的稳态 180° 。

图 4.5 和图 4.6 分别示出了模拟结束时链长为 30 的聚乙烯分子的亚甲基粒子以及聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的分布。从图中都可以看到，亚甲基粒子和聚乙烯分子链集中在通道的中心轴附近，整个通道中聚乙烯分子链的分布呈现出两头细中间粗的分布，聚乙烯分子链在壁面附近没有出现，这与氩流体

在通道中的分布出现壁面吸附的现象截然不同。图 4.7 和图 4.8 分别示出了模拟结束时链长为 300 的聚乙烯分子和亚甲基粒子以及聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的分布。与图 4.9-4.10 得到的结果相似，聚乙烯分子链在壁面附近没有出现，亚甲基粒子和聚乙烯分子链集中在通道的中心轴附近，但是与图 4.9-4.10 不同的是整个通道中聚乙烯分子链的分布呈现出两头粗中间细的分布。

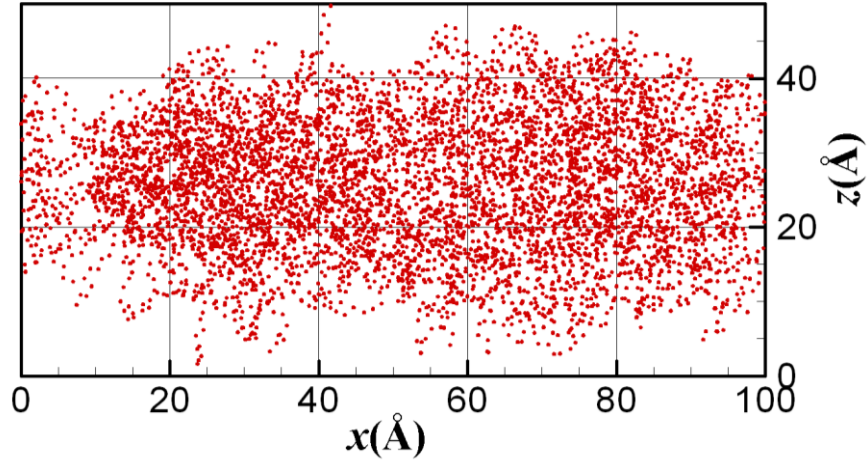


图 4.5 聚乙烯分子链的亚甲基粒子在纳米间距平行平板通道中的分布图
($N=30$, $\rho=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ Å}$)

Fig.4.5 Distribution of methylene particle in parallel nano-plane

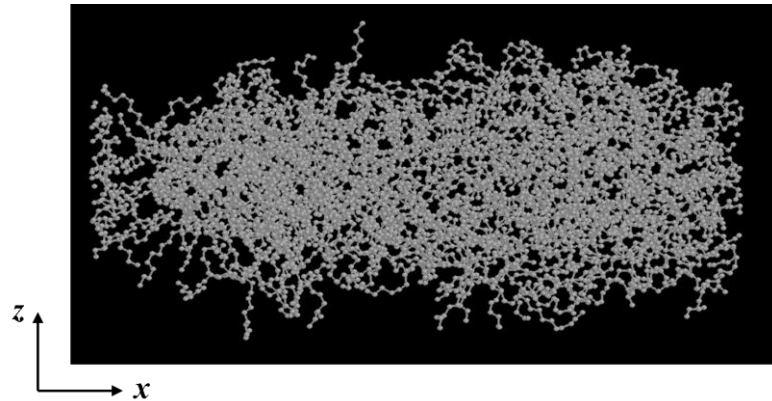


图 4.6 聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的分布示意图
($N=30$, $\rho=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ Å}$)

Fig.4.6 Schematics distribution of polyethylene chain in parallel nano-plane

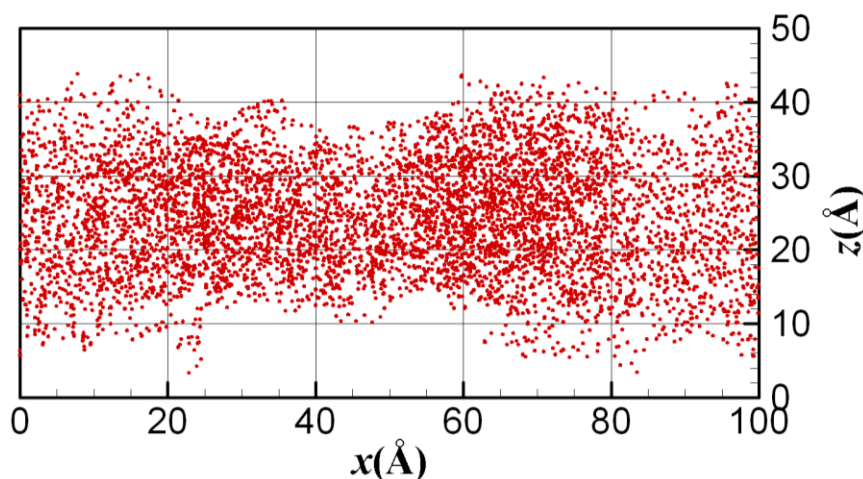


图 4.7 聚乙烯分子链的亚甲基粒子在纳米间距平行平板通道中的分布图
($N=300$, $\rho=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ Å}$)

Fig.4.7 Distribution of methylene particle in parallel nano-plane

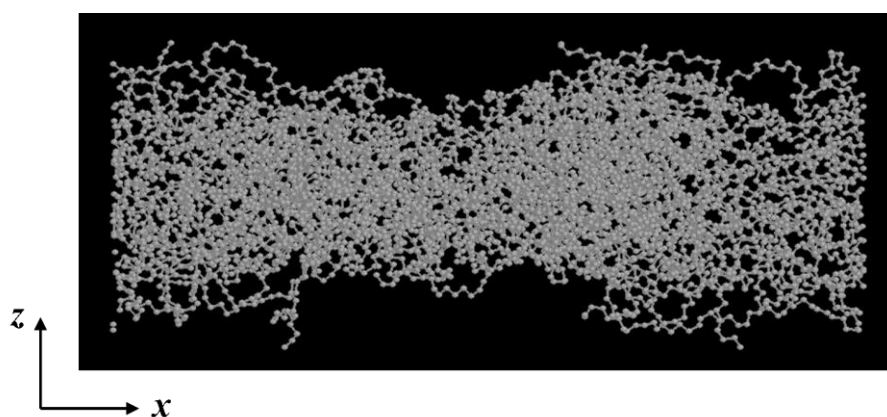


图 4.8 聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的分布示意图
($N=30$, $\rho=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ Å}$)

Fig.4.8 Schematics distribution of polyethylene chain in parallel nano-plane

为了进一步研究亚甲基粒子和聚乙烯分子链在槽道内分布情况，分别对链长为 30 和链长为 300 的聚乙烯分子在纳米间距平行平板通道中的亚甲基粒子和聚乙烯分子链的密度进行了统计。图 4.9 是两种链长的聚乙烯分子在纳米间距平行平板通道中的亚甲基粒子密度分布图。从图中可以看到，在接近壁面处亚甲基粒子密度为零，沿壁面向中心轴方向粒子密度逐渐增大，并在中心轴处出现峰值。从链长 30 与链长 300 的粒子密度曲线相比可知，通道中心轴附近链长为 30 的粒子密度小于链长为 300 的粒子密度；但在中心轴附近以外的通道内，大部分情况下，链长为 30 的粒子密度大于链长为 300 的粒子密度。图 4.10 是链长为 30 和链长为 300 的聚乙烯分子链在纳米间距平行平板中流动的分子链密度分布图。由图可知，

在链长为 30 和 300 的情况下，分子链密度在壁面及壁面附近为零；链长为 30 的聚乙烯分子链密度，由壁面向中心轴方向，呈现波动上升趋势，并在中心轴附近出现两个明显的峰值；而链长为 300 的聚乙烯分子链密度只在中心轴附近出现三个峰值，这说明，链长为 300 的聚乙烯分子链在平行平板通道中的分布主要占据通道的中心位置。

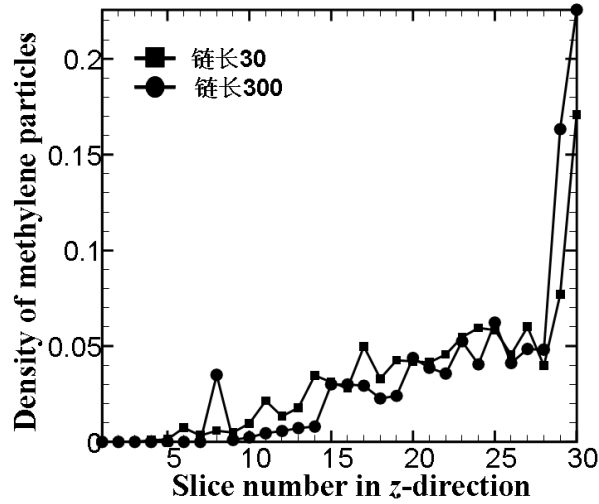


图 4.9 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

Fig.4.9 Density profiles of the methylene particles along z -direction

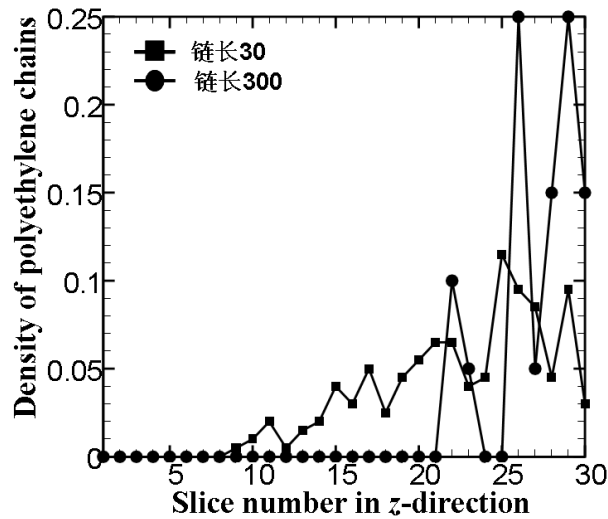


图 4.10 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布

Fig.4.10 Density profiles of the polyethylene chain along z -direction

4.2.3 通道宽度对聚乙烯流体性质的影响

本节分别对三种通道宽度 $h(h_1=12.5\text{Å}, h_2=25\text{Å}, h_3=50\text{Å})$ 的平行平板通道中的聚乙烯流体进行了模拟。

图 4.11 和图 4.12 分别示出了模拟结束时通道宽度为 h_1 的聚乙烯分子的亚甲基粒子以及聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的分布。图 4.13 和图 4.14 分别示出了模拟结束时通道宽度为 h_2 的聚乙烯分子的亚甲基粒子以及聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的分布。结合图 4.5-4.6 可知，在三种通道宽度条件下，壁面及壁面附近没有粒子或分子链出现，粒子和分子链均出现在通道中心部分。

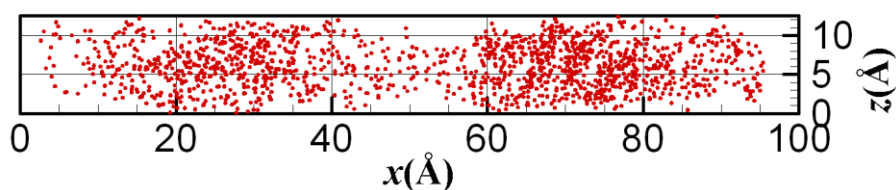


图 4.11 亚甲基粒子在纳米间距平行平板通道中的分布图

($N=300, \rho=0.27948\text{ g/cm}^3, h=12.5\text{ Å}$)

Fig.4.11 Distribution of methylene particle in parallel nano-plane

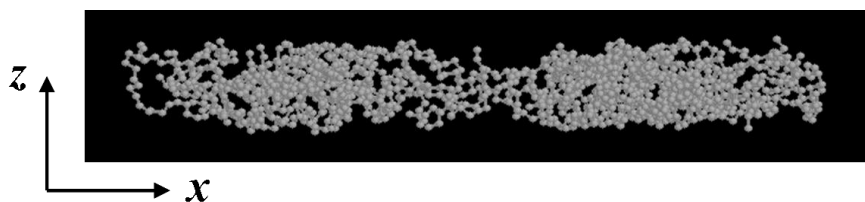


图 4.12 聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的分布示意图

($N=30, \rho=0.27948\text{ g/cm}^3, h=12.5\text{ Å}$)

Fig.4.12 Schematics distribution of polyethylene chain in parallel nano-plane

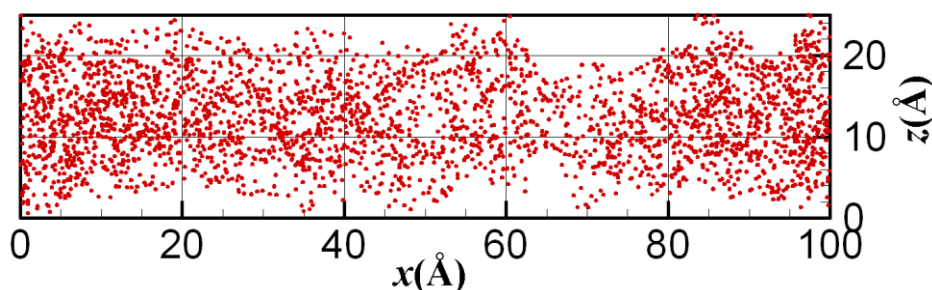


图 4.13 亚甲基粒子在纳米间距平行平板通道中的分布图

($N=300, \rho=0.27948\text{ g/cm}^3, h=25\text{ Å}$)

Fig.4.13 Distribution of methylene particle in parallel nano-plane

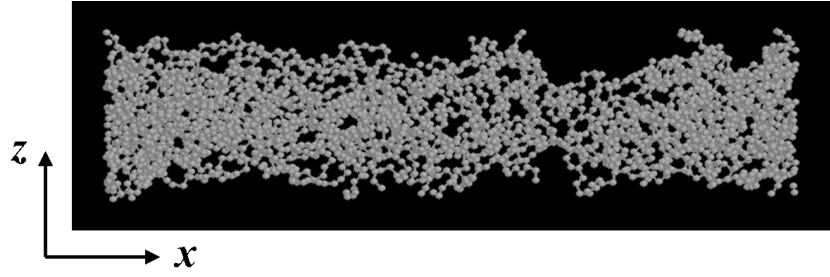


图 4.14 聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的分布示意图
($N=30$, $\rho=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $h=25 \text{ \AA}$)

Fig.4.14 Schematics distribution of polyethylene chain in parallel nano-plane

此外分别对三种通道宽度下的聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的亚甲基粒子和聚乙烯分子链的密度进行了统计。由图可知，粒子密度和分子链密度在三种通道宽度下，均有相同变化趋势。在壁面及壁面附近粒子密度和分子链密度均为零；由壁面向中心轴方向，粒子密度和分子链密度波动上升，并在中心轴附近处出现最大值。由此可得结论，在相同的系统平均密度下，平行平板通道的宽度对亚甲基粒子及聚乙烯分子链分布的影响不大。

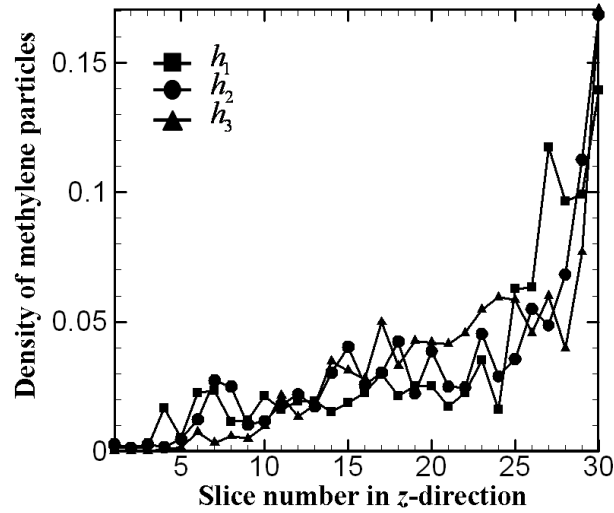
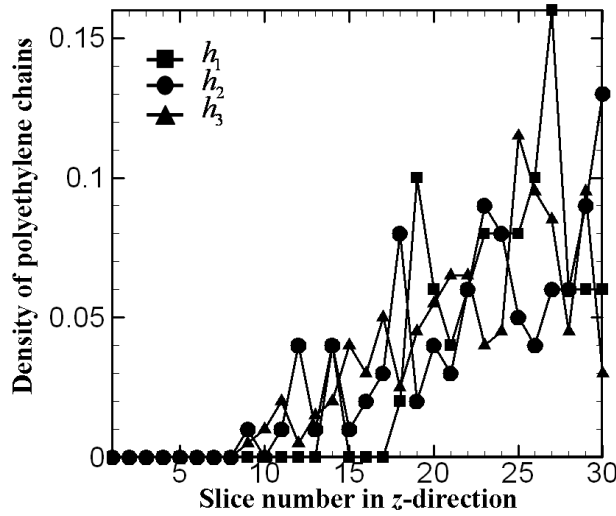


图 4.15 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

Fig.4.15 Density profiles of the methylene particles along z -direction

图 4.16 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布Fig.4.16 Density profiles of the polyethylene chain along z -direction

4.2.4 系统平均密度对聚乙烯流体性质的影响

本节分别对三种系统平均密度 ($\rho_1 = 0.27948 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2 = 0.55896 \text{ g/cm}^3$, $\rho_3 = 0.83844 \text{ g/cm}^3$) 的平行平板通道中的聚乙烯流体进行了模拟。

图 4.17 和图 4.18 分别示出了模拟结束时通道宽度为 ρ_2 的聚乙烯分子的亚甲基粒子以及聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的分布。从图中可以看到，亚甲基粒子和聚乙烯分子在通道中心出现的几率远大于在壁面附件出现的几率，但是相对于图 4.5-4.6，即系统平均密度为 ρ_1 的平行平板通道，粒子和聚乙烯分子链开始在壁面附近出现。图 4.19 和图 4.20 分别示出了模拟结束时通道宽度为 ρ_3 的聚乙烯分子的亚甲基粒子以及聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的分布。由图可知，亚甲基粒子和聚乙烯分子链分布在整个平行平板通道中，且相对于系统平均密度为 ρ_1 和 ρ_2 的粒子及分子链分布来说，粒子和分子链在壁面上出现的几率大大增大。

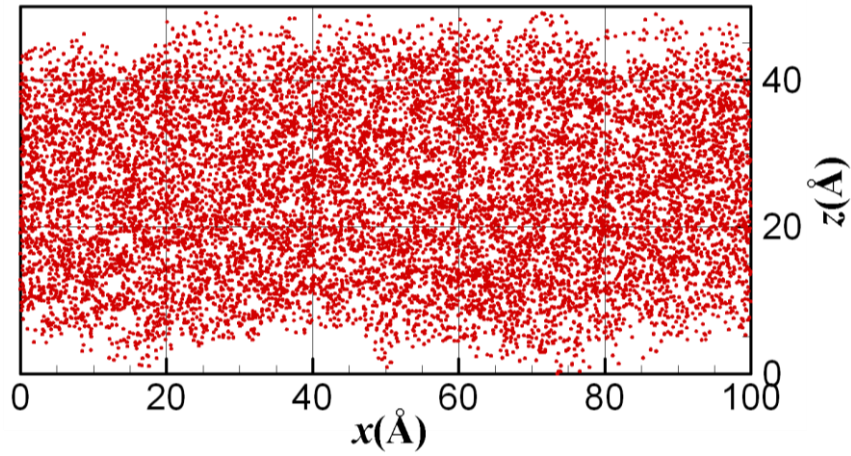


图 4.17 亚甲基粒子在纳米间距平行平板通道中的分布图
($N=30$, $\rho=55896 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ Å}$)

Fig.4.17 Distribution of methylene particle in parallel nano-plane

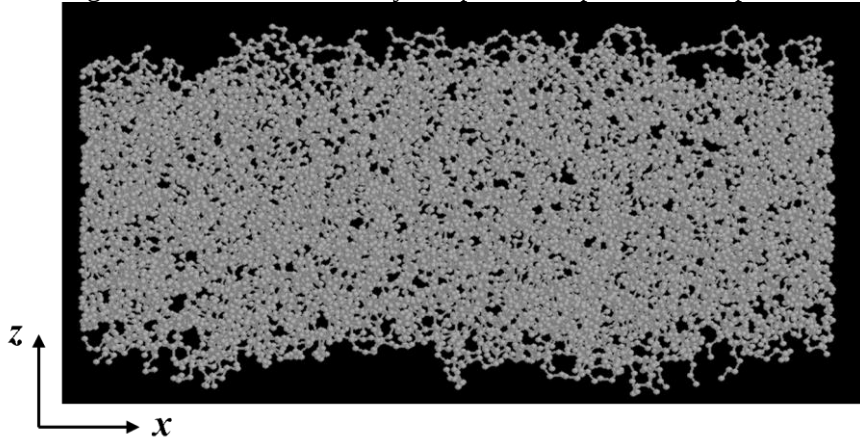


图 4.18 聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的分布示意图
($N=30$, $\rho=0.55896 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ Å}$)

Fig.4.18 Schematics distribution of polyethylene chain in parallel nano-plane

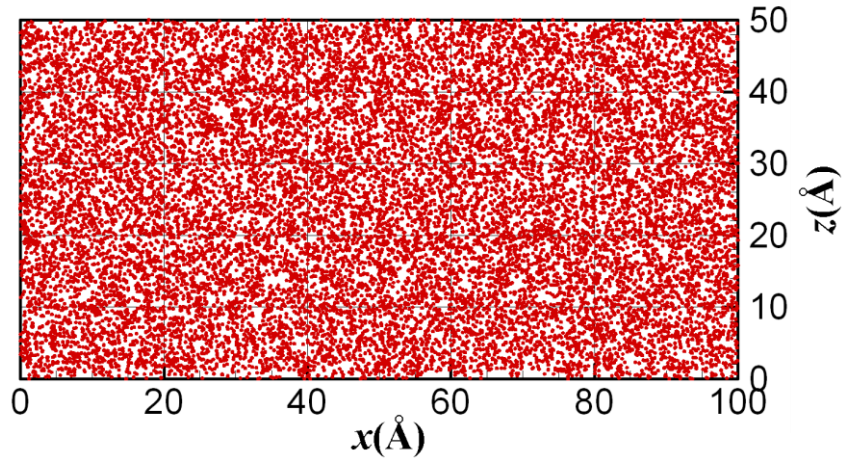


图 4.19 亚甲基粒子在纳米间距平行平板中的分布图
($N=30$, $\rho=83844 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ Å}$)

Fig.4.19 Distribution of methylene particle in parallel nano-plane

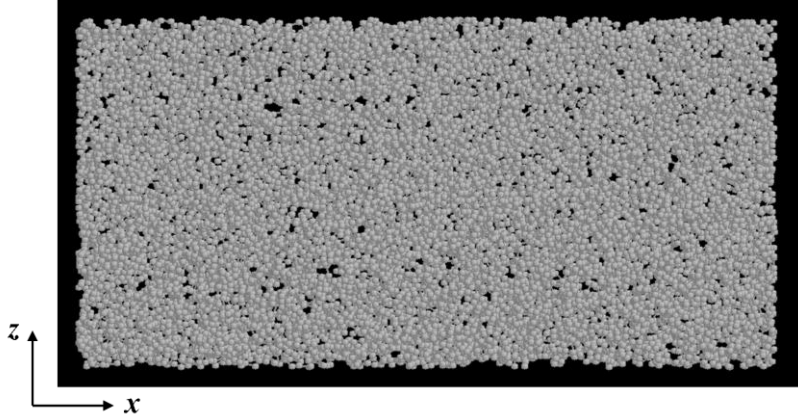


图 4.20 聚乙烯分子链在纳米间距平行平板中的分布示意图
($N=30$, $\rho = 0.83844 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ \AA}$)

Fig.4.20 Schematics distribution of polyethylene chain in parallel nano-plane

三种系统平均密度下的聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中的亚甲基粒子和聚乙烯分子链的密度分布如图 4.21 和 4.22 所示。由图 4.21 可知，当系统平均密度为 ρ_1 和 ρ_2 时，壁面粒子密度为零，由壁面向中心轴方向，粒子密度逐渐增大并在中心轴处出现峰值，而系统平均密度为 ρ_3 时，由壁面向中心轴方向，粒子密度变化不大，但在中心轴处出现峰值；此外，中心轴峰值处的粒子密度随系统平均密度的增大而减小。由图 4.22 可知，在三种系统平均密度下，分子链密度在壁面处均为零，壁面附近处分子链密度随系统平均密度的增大而增大；当系统平均密度为 ρ_1 时，分子链密度只在中心轴附近出现两个峰值，而在系统平均密度为 ρ_2 和 ρ_3 的情况下，分子链密度并没有出现明显的峰值；系统平均密度为 ρ_3 时，壁面附近的分子链密度最大且分布最均匀。

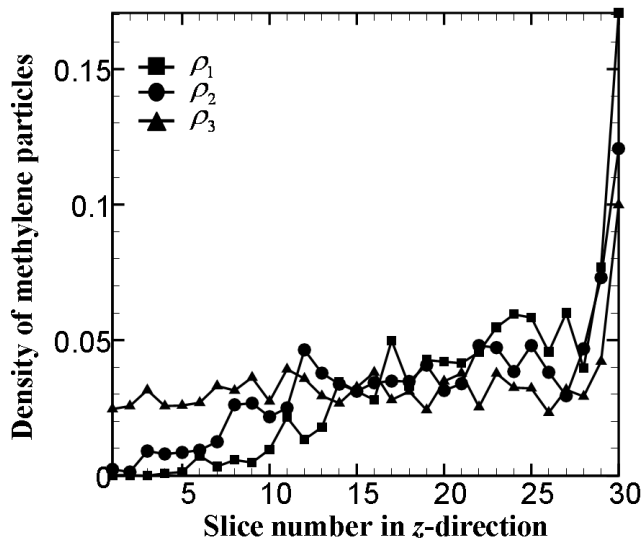
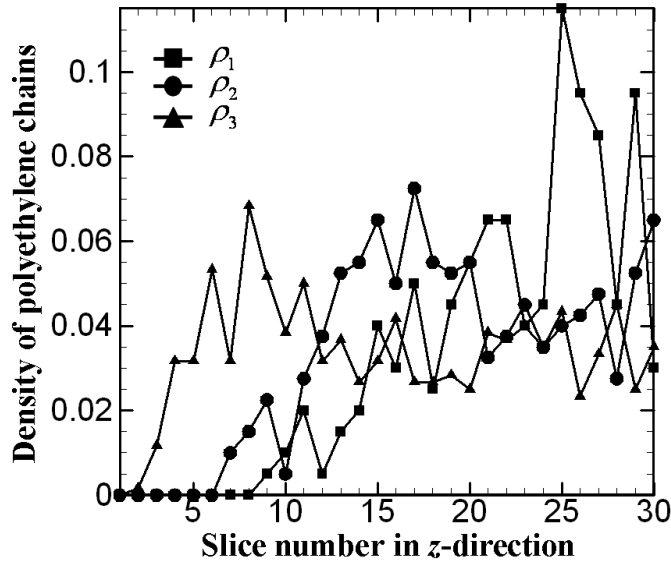


图 4.21 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

Fig.4.21 Density profiles of the methylene particles along z -direction

图 4.22 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布Fig.4.22 Density profiles of the polyethylene chain along z -direction

4.3 非平衡态分子动力学模拟

泊肃叶流动(Poiseuille)是指在压力梯度推动下,牛顿流体,如氩流体,在管道、平行平板中的不可压缩流动,其流动方向的流速呈抛物线分布。而聚乙烯流体作为一种典型的高分子聚合物,在外力下的流动与简单流体的流动表现出了差异性,本节对纳米间距平行平板中聚乙烯流体流动进行非平衡态分子动力学模拟,最后给出模拟结果及讨论。

4.3.1 模拟方法及系统

用于模拟聚乙烯流体流动的纳米间距平行平板通道如图 4.23 所示,模拟的基本单元为 $100 \times 100 \times 50 \text{ \AA}^3$, 密度 ρ 为 0.27948 g/cm^3 , 分子链的链长为 30, 外加作用力 $f = 20 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ 。模拟过程中 x 方向和 y 方向采用周期性边界条件, z 方向采用本文提出的半反射壁面边界条件处理方法。模拟系统为 NVT 系综,用速度修正法控制系统温度,使其保持在 $T=450 \text{ K}$, 原子间相互作用采用 12-6LJ 势能模型,运动方程采用 Verlet 数值积分法。

在进行注射过程的模拟前,首先对系统进行 20000 fs 的初始松弛使系统达到平衡状态;之后,给系统中的每一个粒子施加外力,使聚乙烯流体流动。这里采用施加外力场的方法代替压力梯度,是因为在外力场的作用下系统能更好地保持纵向均衡。时间步长为 1 fs,模拟总时间为 200000 fs。

同样,在统计纳米间距平行平板通道内亚甲基粒子、聚乙烯分子链的密度分布和亚甲基粒子平均速度时,将流道由壁面到中心轴等分为 30 个片层,统计每一层分子链和亚甲基粒子的数目以及平均速度,可以得到通道内平均层密度和亚甲

基粒子的平均速度分布。

模拟中，分别选取聚乙烯分子链长 300，通道宽度 12.5 Å、25 Å，密度 0.55896 g/cm³、0.83844 g/cm³，外加作用力 $5 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ 、 $10 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ ，以研究链长、通道宽度、系统平均密度、外加作用力对聚乙烯流体流动的影响。

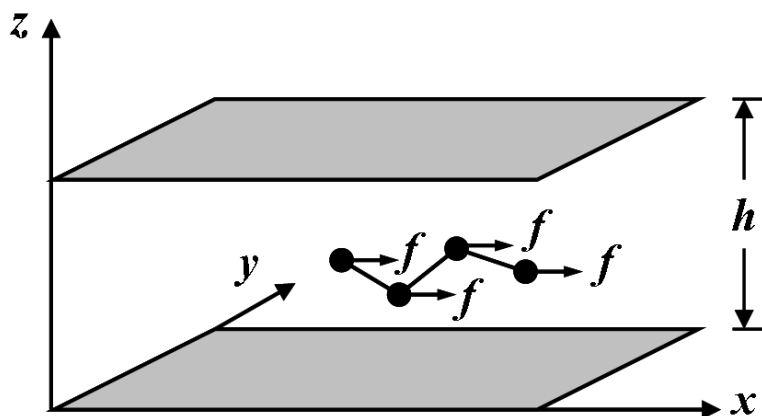


图 4.23 纳米间距平行平板中聚乙烯流动模拟示意图

Fig.4.23 Schematics of polyethylene fluid in parallel nano-plane

4.3.2 聚乙烯分子链的松弛过程

图 4.24 是松弛过程结束后粒子数随键长、键角和二面角的分布情况。可以看到，在键长和键角的平衡位置 $r_0 = 1.533 \text{ \AA}$ 和 $\theta_0 = 113.3^\circ$ 处，粒子数都出现了峰值，且粒子数随二面角的分布虽然出现波动，但在二面角 $\phi = 67.5^\circ$ 和 $\phi = 179^\circ$ 附近也出现了两个峰值，这说明大部分的分子链都已处于平衡状态。但值得注意的是，在平衡位置 r_0 和 θ_0 的附近仍有部分粒子出现，这部分粒子具有很高的能量，这是因为在乙烯分子聚合成链的过程中，分子链结构之间相互限制，这也使其二面角很难达到绝对的稳态 180° 。这也说明，松弛过程结束时，该模拟系统到达平衡状态，松弛时间为 20000 fs 可以满足松弛的条件。

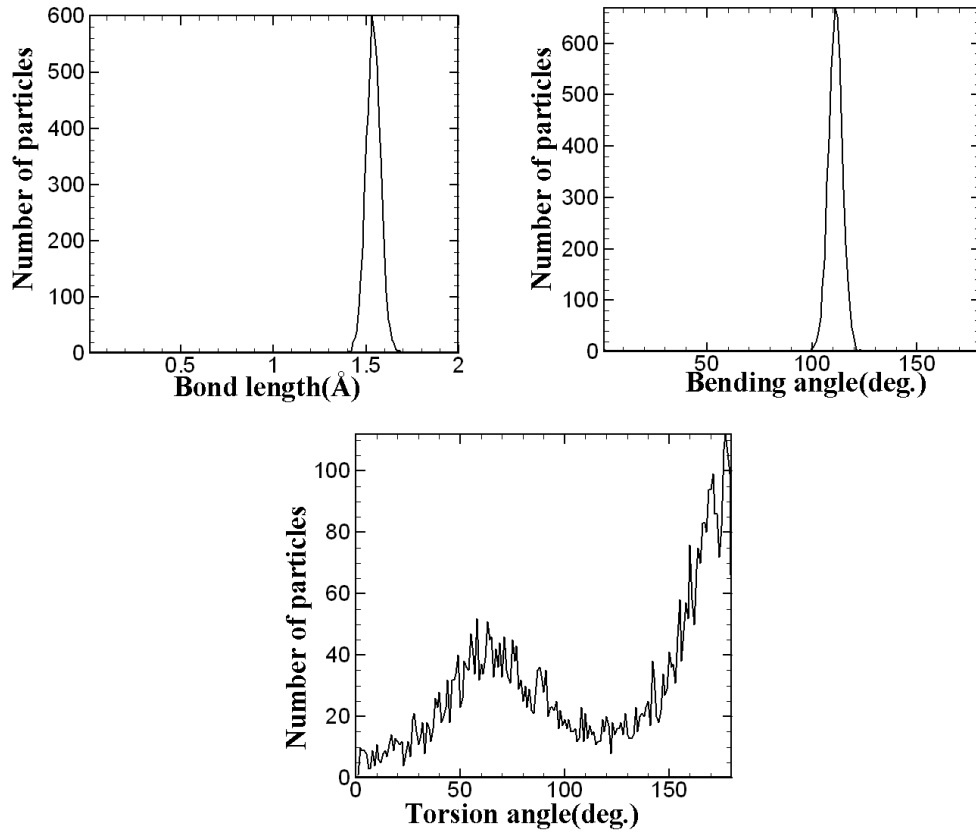


图 4.24 松弛过程结束时聚乙烯分子链各特征参数的分布

Fig.4.24 Distribution of particle number of the bond length, bending angle and torsion angle after relaxation

4.3.3 聚乙烯分子链链长对聚乙烯流体流动性质的影响

在本节中分别对两种聚乙烯分子链链长 $N(30, 300)$ 的聚乙烯流体在纳米间距平行平板通道中的流动进行模拟。

图 4.25 是模拟结束时链长为(a)30 和(b)300 的聚乙烯分子链的亚甲基粒子在纳米间距平行平板通道中的分布图。由图可知, 亚甲基粒子主要分布在通道中心轴附近, 壁面上没有粒子, 链长为 30 的聚乙烯分子链在平行平板通道壁面附近出现的几率较链长为 300 的分子链大。此外, 两种链长的聚乙烯分子链在平行平板通道中的分布相似。

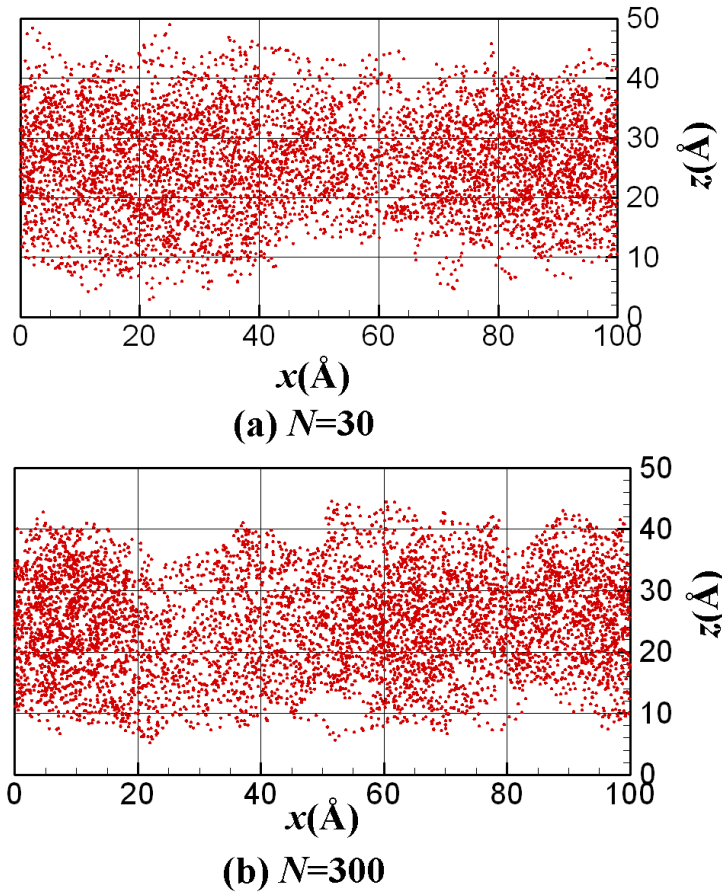


图 4.25 亚甲基粒子在纳米间距平行平板通道中的分布图
 $(N=(a)30 \text{ and } (b)300, \rho=0.27948 \text{ g/cm}^3, h=12.5 \text{ \AA}, f=20 \times 10^{-23} \text{ J/\AA})$

Fig.4.25 Distribution of methylene particle in parallel nano-plane

为了进一步研究亚甲基粒子和聚乙烯分子链的在槽道内的分布情况，分别对链长为 30 和链长为 300 的聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中流动的亚甲基粒子和聚乙烯分子链的密度分布进行了统计。图 4.26 是链长为 30 和链长为 300 的聚乙烯分子链在外力驱动下纳米间距平行平板中流动的亚甲基粒子密度分布图。从图中可以看到，在壁面和接近壁面处亚甲基粒子密度为零，沿壁面向中心轴方向粒子密度逐渐增大，并在中心轴处出现峰值，从链长 30 与链长 300 的粒子密度曲线相比可知，中心轴处链长为 30 的粒子密度小于链长为 300 的粒子密度。图 4.27 是链长为 30 和链长为 300 的聚乙烯分子链在外力驱动下纳米间距平行平板通道中流动的分子链密度分布图。由图可知，链长为 30 的聚乙烯分子链密度，在壁面及壁面附近处为零，由壁面向中心轴方向，呈现波动上升趋势；而由链长为 300 的聚乙烯分子链密度曲线可知，聚乙烯分子链集中在中心轴附近出现，并在中心轴处出现两个峰值。与平衡态模拟结果相比较，外加作用力对亚甲基粒子和聚乙烯分子链在通道中分布的影响并不明显。

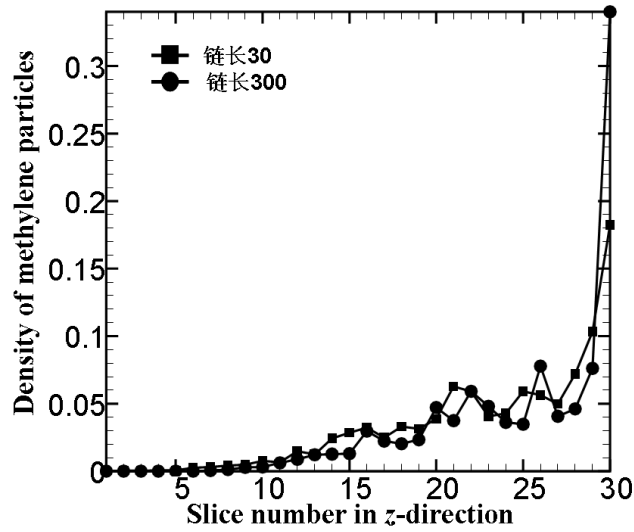
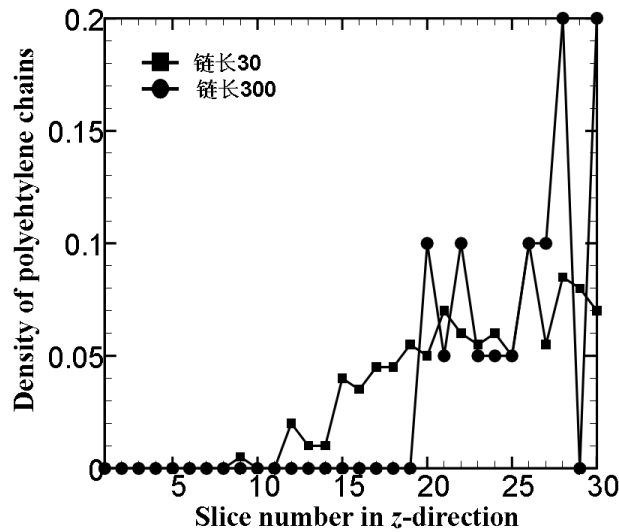
图 4.26 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布Fig.4.26 Density profiles of the methylene particles along z -direction图 4.27 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布Fig.4.27 Density profiles of the polyethylene chain along z -direction

图 4.28 示出了亚甲基粒子在 z 方向的平均速度分布。由图可知，链长为 30 的亚甲基粒子的平均速度曲线在壁面附近处波动很大，由壁面向中心轴方向，该波动减小；而由链长为 300 的亚甲基粒子的平均速度曲线可知，在壁面处及壁面附近，粒子的平均速度为零，由壁面向中心轴方向，速度逐渐增大到 100 m/s 左右后呈现波动变化。此外，由壁面向中心轴方向，两种链长条件下，粒子的平均速度值越来越接近。由此可知，外加作用力下的亚甲基粒子的平均速度分布与简单流

体的粒子在平行平板中呈抛物线的平均速度分布有明显区别，这是因为作用于亚甲基粒子上的外加作用力除了推动流体流动之外，还会造成聚乙烯分子链构型的变化，进而影响亚甲基粒子的平均速度。

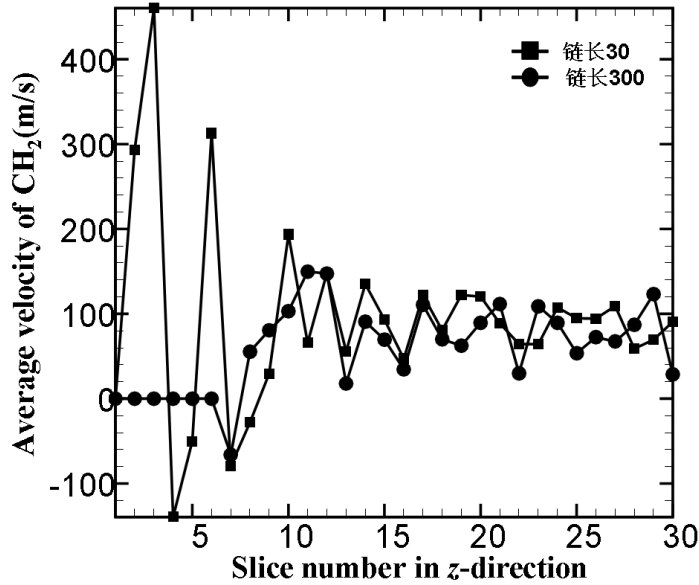


图 4.28 亚甲基在坐标 z 方向上的粒子平均速度分布

Fig.4.28 Velocity profiles of the methylene particles along z -direction

为了说明施加外加作用力对聚乙烯分子链构型的影响，在模拟结束后，随机选取了平行平板通道中靠近壁面处一条聚乙烯分子链，图 4.29 示出了平行平板通道中链长为 30 和链长为 300 的一条随机聚乙烯分子链在模拟结束时的构型示意图。由图可知，模拟结束后两种链长的聚乙烯分子链在流动方向上均被拉伸，链长为 30 的聚乙烯分子链在平行平板通道中呈现伸展状态，而链长为 300 的聚乙烯分子链在平行平板通道中呈现出缠绕状态，与文献[40, 41]所得结论一致。结合图 4.28 可知，因为势能函数截断半径的影响，对壁面附近的亚甲基粒子产生作用力的粒子数少，即单个粒子作用力的影响大，导致速度波动很大，而通道主流区域，因为粒子密集，所以一个粒子周围粒子的分布均匀，对该粒子产生的作用力的加和与外力施加方向一致，使得波动减小。

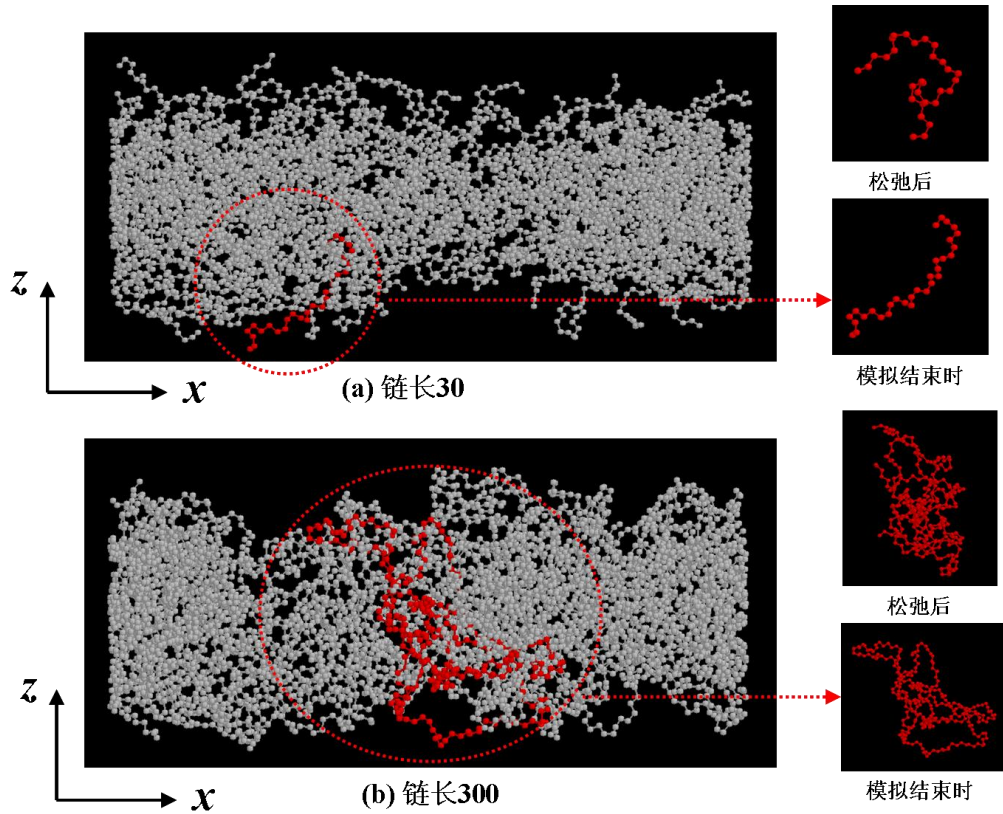


图 4.29 一条聚乙烯分子链在纳米间距平行平板中的构型示意图
($N=(a)30$ and (b)300, $\rho=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ \AA}$, $f=20 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$)

Fig4.29 Schematics configuration of a polyethylene chain in parallel nano-plane

4.3.4 通道宽度对聚乙烯流体流动性质的影响

本节中分别对三种通道宽度 h ($h_1=12.5 \text{ \AA}$, $h_2=25 \text{ \AA}$, $h_3=50 \text{ \AA}$) 的平行平板通道中的聚乙烯流体流动进行模拟。

图 4.30 是模拟结束时三种通道宽度条件下聚乙烯分子链在外力驱动下纳米间距平行平板通道中流动的亚甲基粒子密度分布图。从图中可以看到，当通道宽度为 h_1 时，粒子密度在壁面处最大，然后迅速减小，经过一段波动后，在距离中心轴约 $1/2$ 处，粒子密度降为零，此外，粒子密度波动处(5~15 层)，峰值的变化并不大，流体在平行平板通道中形成了粒子密度不相等的层状分布；当通道宽度为 h_2 时，流体在整个平行平板中呈密度不相等的层状分布；当通道宽度为 h_3 时，由壁面往中心轴方向，粒子密度逐渐增大并在中心轴处达到峰值，粒子在平行通道中并没有呈现出明显的分层分布。图 4.31 是模拟结束时三种通道宽度条件下聚乙烯分子链在外力驱动下纳米间距平行平板通道中流动的分链密度分布图。由图可知，当通道宽度为 h_1 时，分子链密度在 4~13 层内出现两个峰值；当通道宽度为 h_2 时，分子链密度在 7~17 层范围内出现三个密度不等的峰值；当通道宽度为 h_3 时，分子链密

度由壁面向中心轴方向从零逐渐增大。由此可以得出以下结论，在外加作用力作用下平行平板通道宽度影响亚甲基粒子密度和聚乙烯分子链密度的分布，通道宽度较小时，壁面出现吸附现象；随着通道宽度的增大，亚甲基粒子和聚乙烯分子链流动的重心从壁面向中心轴方向移动。这一结论与平衡态的聚乙烯分子流动中通道宽度对流体的影响截然不同。

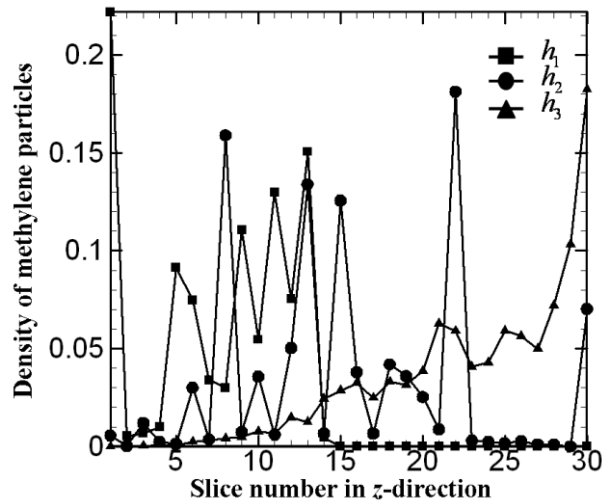


图 4.30 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

Fig.4.30 Density profiles of the methylene particles along z -direction

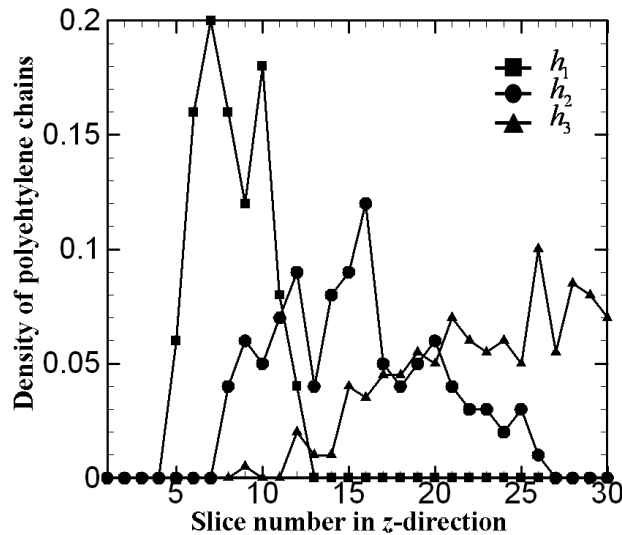


图 4.31 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布

Fig.4.31 Density profiles of the polyethylene chain along z -direction

图 4.32 示出了亚甲基粒子在 z 方向的平均速度分布。由图可知，当通道宽度为 h_1 时，亚甲基粒子平均速度呈现波动下降趋势，到接近壁面约 $1/2$ 处时，粒子平

均速度为零，这是因为这些层数的通道没有亚甲基粒子分布；当通道宽度为 h_2 时，粒子平均速度呈现在一稳定值附近波动并在中心轴处达到最大值；当通道宽度为 h_3 时，粒子平均速度在壁面附近达到最大值，随后波动减小，但可以发现，粒子的平均速度也出现了层状分布。在链长为 30 的聚乙烯分子链流动过程中，虽然链长的长度没有达到缠绕长度，即没有发生缠绕现象，但是分子链的集中仍然对亚甲基粒子有阻力作用。结合图 4.30-4.31，可以看到，随着壁面通道宽度的增大，分子链流动重心逐渐从壁面向中心轴方向移动，亚甲基粒子平均速度的峰值从壁面向中心轴方向转变。

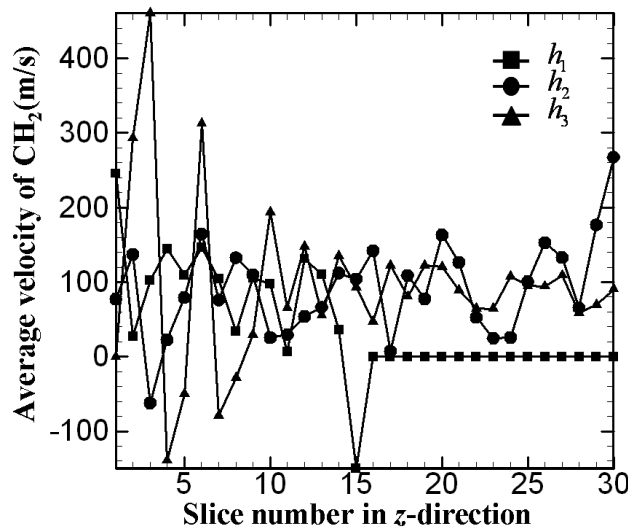


图 4.32 亚甲基在坐标 z 方向上的粒子平均速度分布

Fig.4.32 Velocity profiles of the methylene particles along z -direction

4.3.5 系统平均密度对聚乙烯流体流动性质的影响

本节分别对三种系统平均密度 ($\rho_1=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2=0.55896 \text{ g/cm}^3$, $\rho_3=0.83844 \text{ g/cm}^3$) 的平行平板通道中的聚乙烯流体流动进行模拟。

图 4.33 是三种系统平均密度条件下聚乙烯分子链在外力驱动下纳米间距平行平板通道中流动的亚甲基粒子密度分布图。从图中可以看出，三种系统平均密度条件下，粒子密度分布具有相似规律，粒子密度在壁面处最小，当系统平均密度为 ρ_1 和 ρ_2 时，壁面及壁面附近粒子密度为零，随后，粒子密度逐渐增大，在中心轴处出现峰值，随着系统平均密度的增大，峰值减小。图 4.34 是三种系统平均密度条件下聚乙烯分子链在外力驱动下纳米间距平行平板通道中流动分子链密度分布图。由图可知，在壁面方向上，分子链密度的变化可分为三个阶段：0~15 层，分子链密度随着系统平均的增大而增大；在 15~20 层，系统平均密度为 ρ_3 的分子链密度降到最小，系统平均密度为 ρ_2 的分子链密度为最大；在中心轴及中心轴附

件处，分子链密度随着系统平均密度的增大而减小。由此可得，亚甲基粒子密度和分子链密度随系统平均密度的增大而呈现均匀分布的趋势，当系统平均密度较小时，聚乙烯分子链首先占据纳米平行平板通道中心位置。

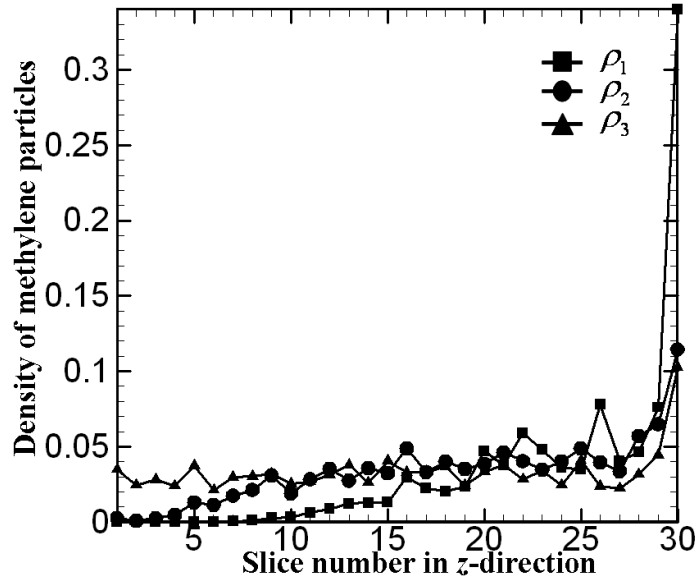


图 4.33 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

Fig.4.33 Density profiles of the methylene particles along z -direction

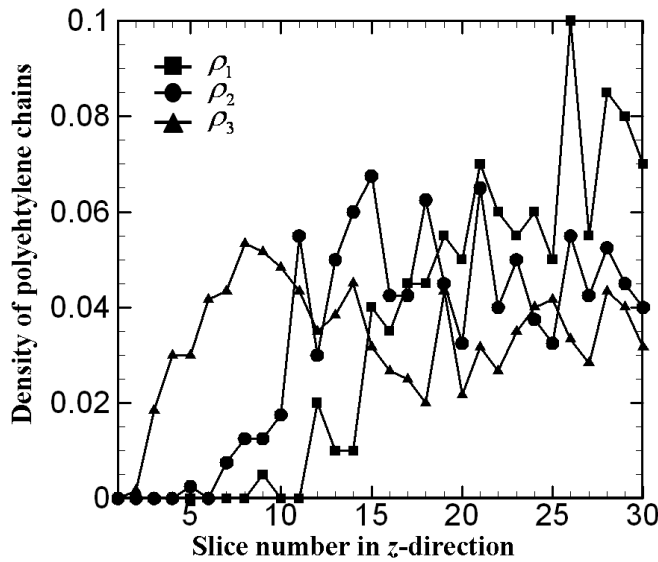


图 4.34 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布

Fig.4.34 Density profiles of the polyethylene chain along z -directions

图 4.35 示出了三种系统平均密度条件下外力驱动亚甲基粒子在 z 方向的平均速度分布。当系统平均密度为 ρ_1 和 ρ_2 时，粒子平均速度有相同的变化趋势，在壁

面及壁面附近处粒子平均速度最大，随后波动降低到一稳定值附近波动，但不同的是，系统平均密度为 ρ_2 的粒子平均速度只在壁面上出现一峰值后迅速下降到一稳定值上下波动；而当系统平均密度为 ρ_3 时，粒子平均速度在一稳定值附近上下波动。值得注意的是，由壁面向中心轴方向，三种系统平均密度条件下，粒子平均速度越来越接近，最后都在一稳定值附近波动。

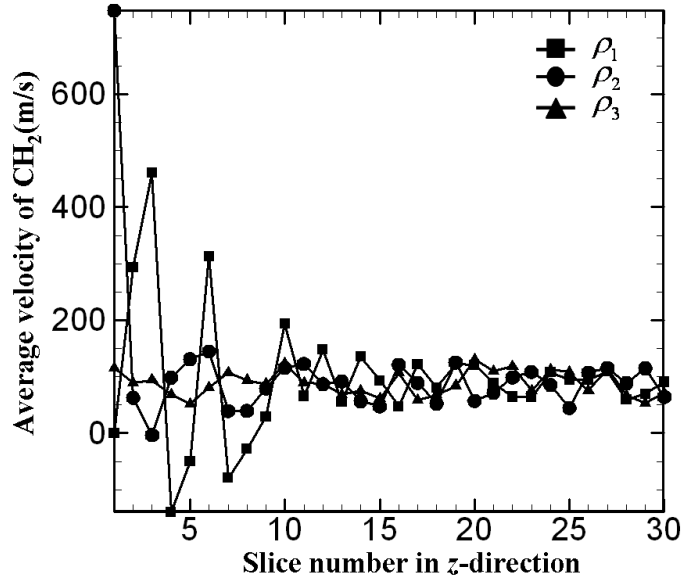


图 4.35 亚甲基在坐标 z 方向上的粒子平均速度分布

Fig.4.35 Velocity profiles of the methylene particles along z -direction

4.3.6 外加作用力对聚乙烯流体流动性质的影响

本节分别对三种大小不同的外加作用力($f_1 = 5 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$, $f_2 = 10 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$, $f_3 = 20 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$)驱动的平行平板通道中的聚乙烯流体流动进行模拟。

图 4.36 示出了三种外力驱动下聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中流动的亚甲基粒子密度分布图。由图可知，三种外加作用力情况下，粒子密度由壁面向中心轴方向的变化趋势相同，在壁面及壁面附近处最小，然后逐渐增大，在中心轴处达到峰值，且三种作用力下峰值的差异不大。图 4.37 示出了三种外力驱动下聚乙烯分子链在纳米间距平行平板通道中流动的分子链密度分布图。当外加作用力为 f_1 时，在平行平板中距离中心轴约 $1/2$ 处，分子链密度突然增大并在中心轴附近出现两个密度值很大的峰值，表现出两个密度不等的流动流体层；当外加作用力为 f_2 时，在壁面及壁面附近分子链密度为零，后增大，从平行平板中距离中心轴约 $1/2$ 处到中心轴，出现多个分子链密度不等的流体层；而当外加作用力为 f_3 时，流体分层的现象不明显，从壁面到中心轴方向，分子链密度逐渐增大。

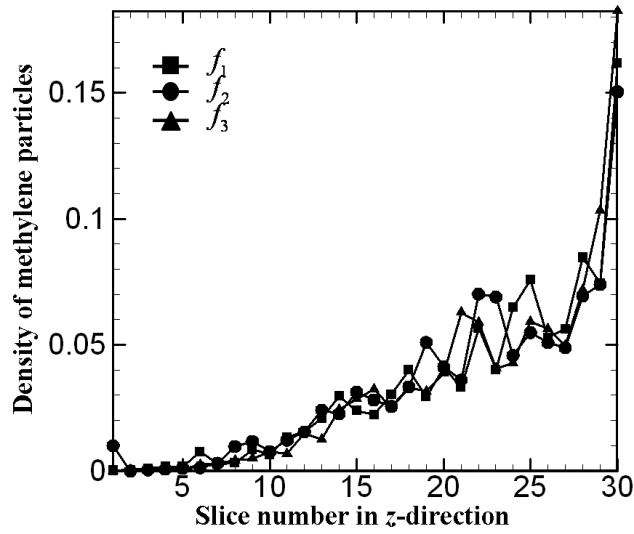

 图 4.36 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

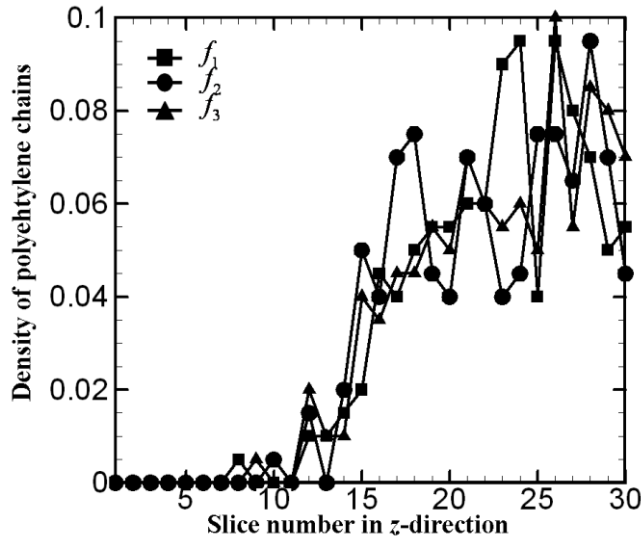
 Fig.4.36 Density profiles of the methylene particles along z -direction

 图 4.37 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布

 Fig4.37 Density profiles of the polyethylene chain along z -directions

图 4.38 示出了三种外加作用力驱动亚甲基粒子在 z 方向的平均速度分布。由图可知，在壁面及壁面附近处，粒子平均速度的波动较大，随后趋于稳定，三种外力作用下，粒子的平均速度由壁面向中心轴方向越来越接近；在平行平板通道中的主流区，粒子平均速度在绝大多数情况下随着外加作用力的增大而增大。结合图 4.36-4.37 可知，在壁面附近处属于流体稀薄区，在外力作用下，流体稀薄区

的粒子平均速度变化大，不稳定。

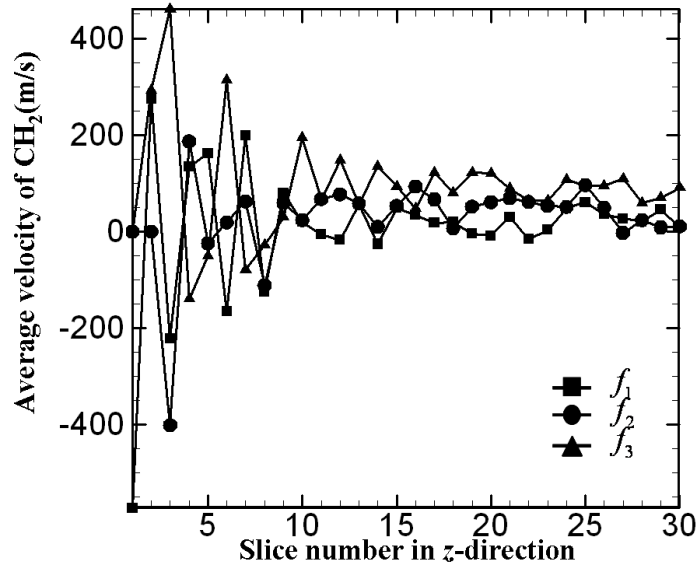


图 4.38 亚甲基在坐标 z 方向上的粒子平均速度分布

Fig.4.38 Velocity profiles of the methylene particles along z -direction

4.4 小结

本章首先介绍了用分子动力学方法模拟聚乙烯分子链的技术路线，然后采用分子动力学方法讨论了不同的聚乙烯分子链链长、不同的通道宽度和不同的系统平均密度对纳米间距平行平板中平衡态聚乙烯流体性质的影响，主要得到以下结论：

- 1)在相同系统平均密度，相同通道宽度条件下，链长为 30 的亚甲基粒子和聚乙烯分子链在平行平板中的分布呈现出中间粗两头细的分布，而链长为 300 的亚甲基粒子和聚乙烯分子链分布呈现出中间细两头粗的分布，此外，相对于链长为 30 的聚乙烯流体，链长为 300 的聚乙烯流体的亚甲基粒子和分子链集中分布在中心轴附近；
- 2)在相同聚乙烯分子链链长，相同系统平均密度条件下，平行平板壁面的宽度对聚乙烯流体在通道中的亚甲基粒子和分子链分布的影响不明显；
- 3)在相同分子链链长，相同通道宽度条件下，亚甲基粒子和聚乙烯分子链随着系统平均密度的增大而逐渐呈现出均匀分布，平衡态的聚乙烯分子链在纳米间距平行平板中的分布是先占据通道中心轴的位置，再由中心轴向壁面方向，逐渐充满整个通道；系统平均密度越大，充满度越好。

之后采用分子动力学方法讨论了不同的聚乙烯分子链链长、不同的通道宽度、不同的系统平均密度和不同外加作用力大小对纳米间距平行平板通道中非平衡态

聚乙烯流体流动的影响，主要得到以下结论：

- 1) 在外力作用驱动下，松弛过程结束后，聚乙烯分子链在纳米间距平行平板中处于平衡态分布,对系统做 20000 fs 松弛是合理的；
- 2) 相同系统平均密度，相同通道宽度，相同外加作用力条件下，链长为 30 的聚乙烯分子链相对于链长为 300 的聚乙烯分子链在通道中心轴处的分布更为均匀，没有出现明显的分层现象；
- 3) 相同链长，相同系统平均密度，相同外加作用力条件下，在纳米平行平板通道宽度较小时，壁面对聚乙烯分子链发生吸附作用，随着通道宽度增大，聚乙烯分子链的分布重心由壁面逐渐向中心轴转移；聚乙烯分子链的集中对聚乙烯的流动除了具有阻力的影响之外，还起到了稳定聚乙烯流体流动的作用；
- 4) 相同链长，相同通道宽度，相同外加作用力条件下，亚甲基粒子密度和分子链密度随系统平均密度的增大而呈现均匀分布的趋势，当系统平均密度较小时，聚乙烯分子链首先占据纳米平行平板通道中心位置；
- 5) 相同链长，相同通道宽度，相同系统平均密度条件下，不同外加作用力对亚甲基粒子在平行平板通道中的分布影响不大，但随着外加作用的增大，聚乙烯分子链密度在通道中心处呈现均匀分布趋势；此外，外加作用力导致流体稀薄区的亚甲基粒子的平均速度不稳定。

5 纳米矩形通道中聚乙烯流体的分子动力学模拟

4 章对纳米间距平行平板通道中聚乙烯流体的平衡态性质和非平衡态性质进行了模拟，实际工程应用中，微纳尺度的矩形槽道的应用也十分广泛，学者们对实验元件中的微纳尺度矩形槽道中流体流动的研究也很关注，因此本章将研究聚乙烯流体在纳米矩形通道中的流变特性。

5.1 平衡态分子动力学模拟

5.1.1 模拟方法及系统

纳米矩形通道内聚乙烯流体的示意图如图 5.1 所示，图中 h 表示通道高度， w 表示通道宽度。模拟的基本单元为 $100 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$ ，密度 ρ 为 0.27948 g/cm^3 ，分子链的链长为 30，模拟过程中 x 方向采用周期性边界条件， y 和 z 方向采用本文提出的半反射壁面边界条件处理方法。模拟系统为 NVT 系综，用速度修正法控制系统温度，使其保持在 $T=450 \text{ K}$ ，原子间相互作用采用 12-6LJ 势能模型，运动方程采用 Verlet 数值积分法，时间步长为 1 fs ，模拟时间为 200000 fs 。

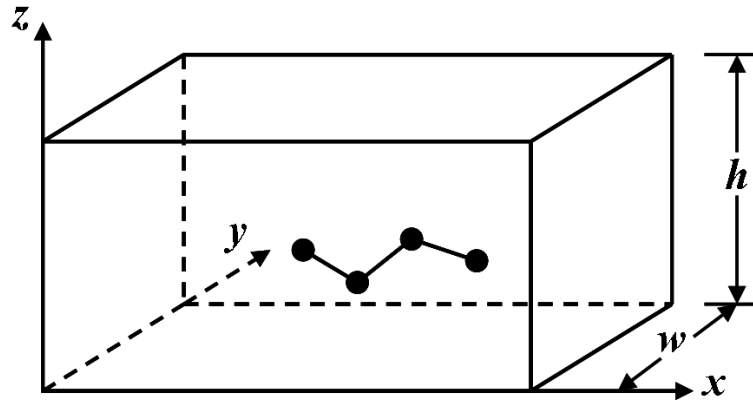


图 5.1 纳米矩形通道中聚乙烯流体模拟示意图

Fig.5.1 Schematics of polyethylene fluid in parallel nano-plane

在统计纳米间距平行平板通道内亚甲基粒子和聚乙烯分子链的密度分布时，将 z 方向流道由壁面到中心轴等分为 30 个片层，统计每一层亚甲基粒子和分子链的数目，然后计算出这一数目与总数目的比值即可以得到亚甲基粒子和聚乙烯分子链的密度分布。

模拟中，分别选取聚乙烯分子链长 300，通道高度 $10 \text{ \AA}$ 、 $20 \text{ \AA}$ ，密度 0.55896 g/cm^3 、 0.83844 g/cm^3 ，以研究链长、通道尺寸、系统平均密度对聚乙烯流体特性

的影响。

5.1.2 聚乙烯分子链链长对聚乙烯流体性质的影响

图 5.2 和图 5.3 分别是模拟结束时聚乙烯分子链链长为 30 和 300 的亚甲基粒子数随键长、键角和二面角的分布情况。由图可知，模拟结束时，在键长和键角的平衡位置 $r_0 = 1.533 \text{ \AA}$ 和 $\theta_0 = 113.3^\circ$ 处，粒子数都出现了峰值，且粒子数随二面角的分布虽然出现波动，但在二面角 $\phi = 67.5^\circ$ 和 $\phi = 179^\circ$ 附近也出现了两个峰值，这说明大部分的分子链都已处于平衡状态。但值得注意的是，在平衡位置 r_0 和 θ_0 的附近仍有部分粒子出现，这部分粒子具有很高的能量，这是因为在乙烯分子聚合成链的过程中，分子链结构之间相互限制，这也使其二面角很难达到绝对的稳态 180° 。

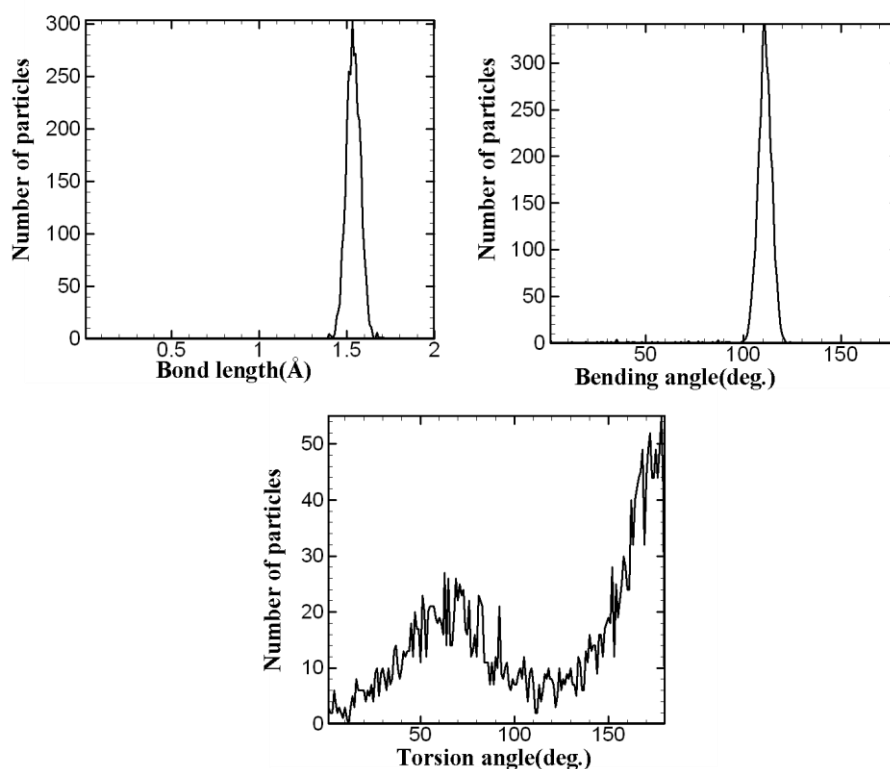


图 5.2 链长为 30 的聚乙烯分子链各特征参数的分布

Fig.5.2 Distribution of particle number of the bond length, bending angle and torsion angle for chain length of 30

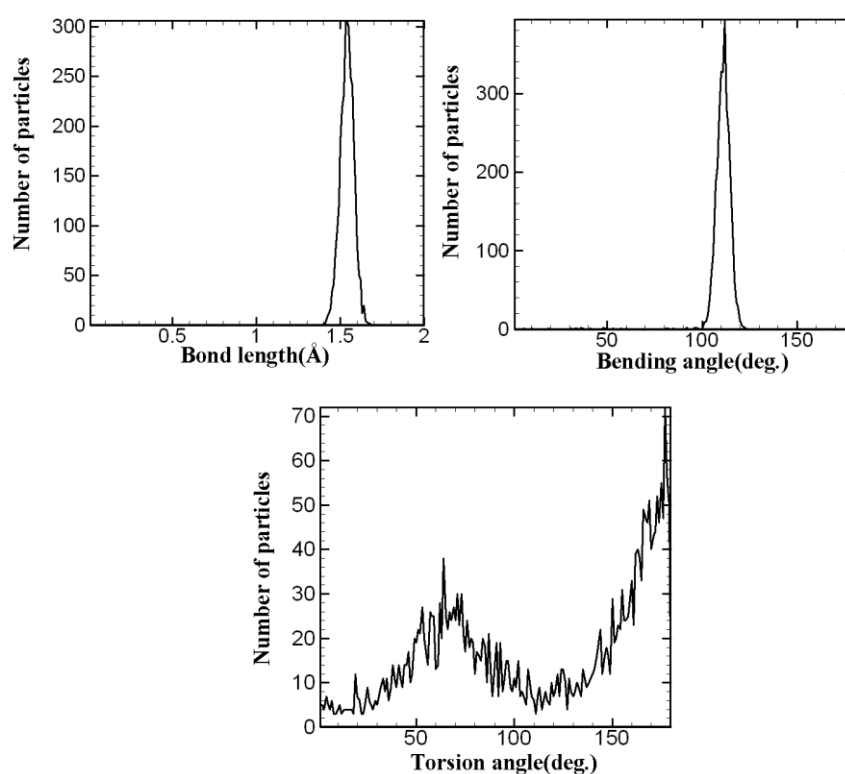


图 5.3 链长为 300 的聚乙烯分子链各特征参数的分布

Fig.5.3 Distribution of particle number of the bond length, bending angle and torsion angle for chain length of 300

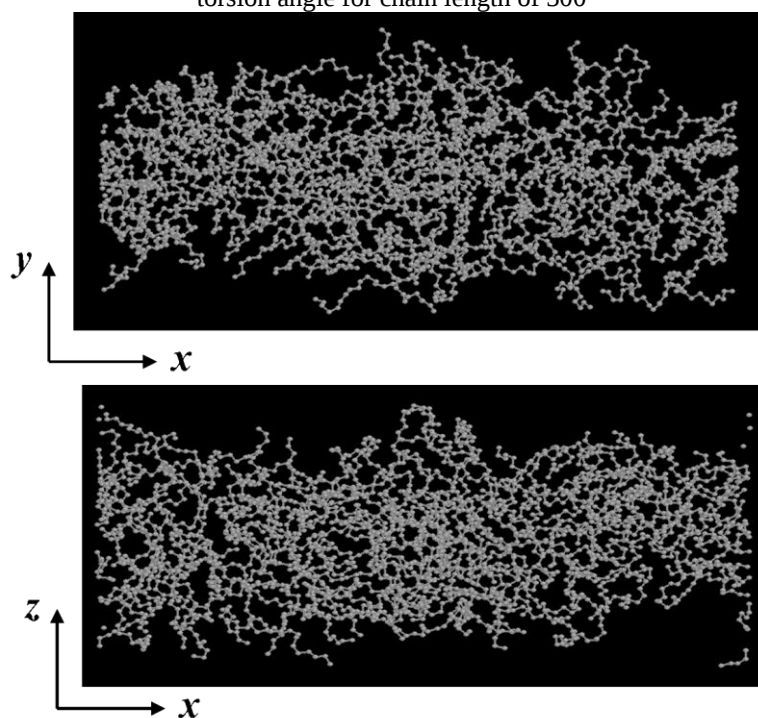


图 5.4 聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的分布示意图

($N=30$, $\rho=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ Å}$, $w=50 \text{ Å}$)

Fig.5.4 Schematics distribution of polyethylene chain in nano-channel

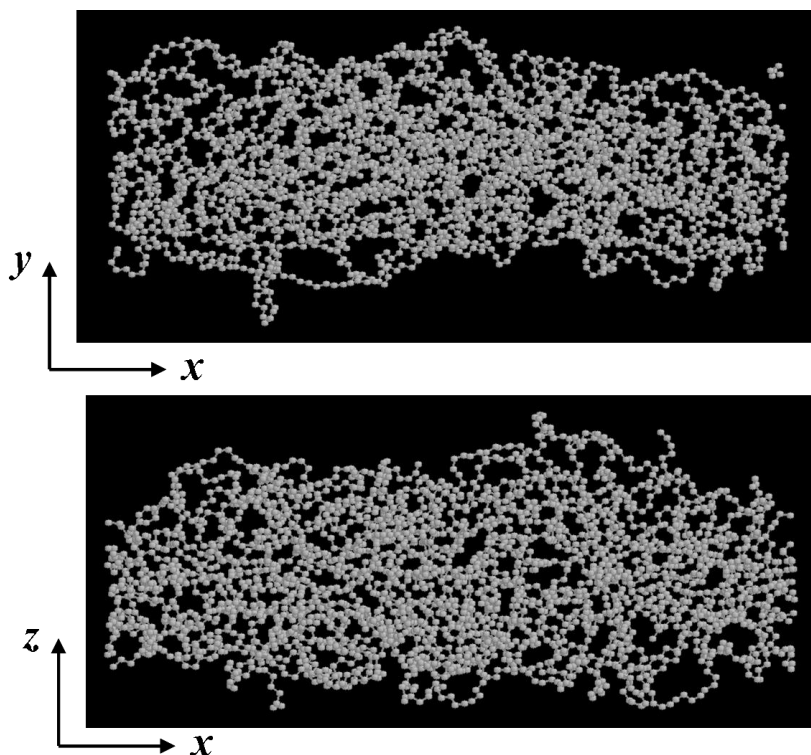


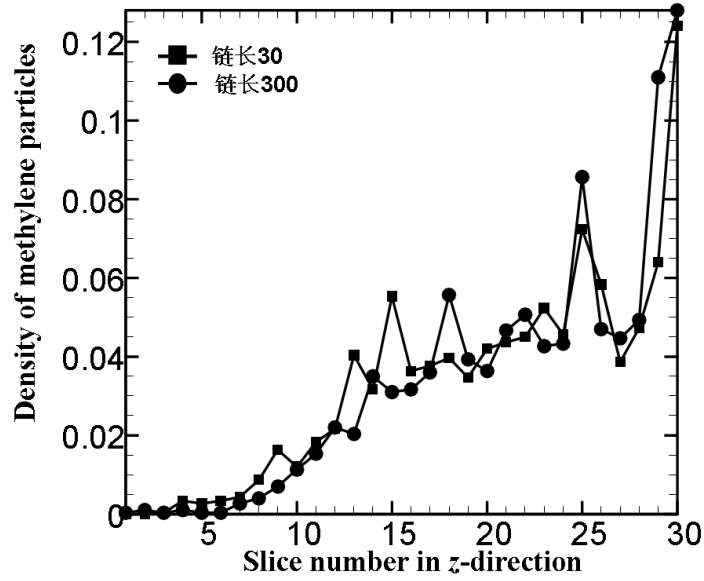
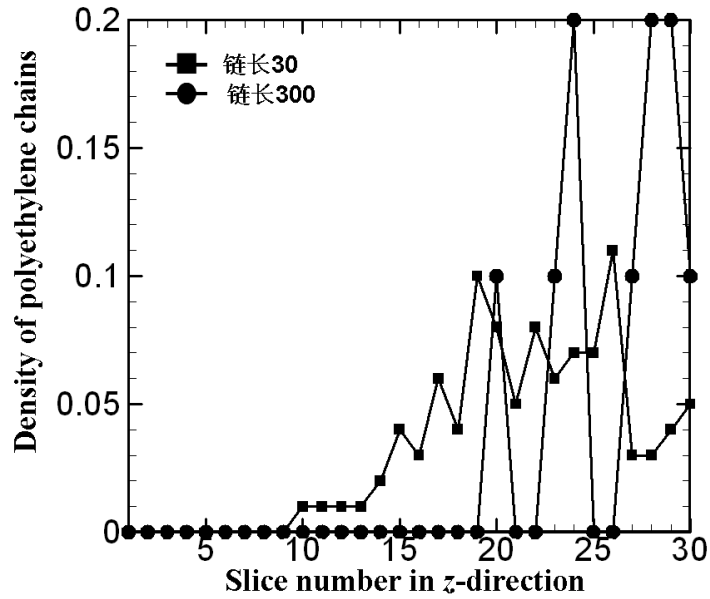
图 5.5 聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的分布示意图

($N=300$, $\rho=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ \AA}$, $w=50 \text{ \AA}$)

Fig.5.5 Schematics distribution of polyethylene chain in nano-channel

图 5.4-5.5 分别为模拟结束时，链长 30 和链长 300 的聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的分布示意图。由图可知，纳米矩形通道中的聚乙烯分子链主要占据流道中心区域，壁面附近没有分子链分布，聚乙烯在通道内自由行走，呈现随机分布状态。

此外，分别对链长为 30 和链长为 300 的聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的亚甲基粒子和聚乙烯分子链的密度分布进行了统计。图 5.6 是链长为 30 和 300 的聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的亚甲基粒子密度分布图。由图可知，粒子密度在壁面及壁面附近最小，由壁面往中心轴方向，粒子密度逐渐增大，在中心轴处出现峰值。图 5.7 是链长为 30 和链长为 300 的聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的分子链密度分布图。链长 30 的聚乙烯流体在壁面及壁面附近处分子链密度最小并逐渐增大，分子链密度分布虽然有数值不相等的峰值出现，但是没有出现明显的分层现象；而链长 300 的聚乙烯流体同样在壁面及壁面附近处分子链密度最小并逐渐增大，在中心轴及中心轴附近处出现峰值。此外还可发现，相对于链长为 30 的聚乙烯分子链的分布曲线，链长为 300 的聚乙烯分子链的重心主要出现在接近中心轴，中心轴到壁面距离的 $1/3$ 处，并且出现了明显的分层现象。

图 5.6 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布Fig.5.6 Density profiles of the methylene particles along z -direction图 5.7 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布Fig.5.7 Density profiles of the polyethylene chain along z -directions

5.1.3 通道尺寸对聚乙烯流体流动的影响

本节分别采用三种不同纳米矩形通道高度 h 与通道宽度 w 的比值 δ ($\delta_1 = h_1/w_1 = 10/50 = 0.2$, $\delta_2 = h_2/w_2 = 20/50 = 0.4$, $\delta_3 = h_3/w_3 = 50/50 = 1$) 对纳米矩形通道中的聚乙烯流体进行模拟。

图 5.8-5.9 分别为模拟结束时, 不同通道尺寸条件下聚乙烯分子链在纳米矩形

通道中的分布示意图。由图可知，两种通道尺寸条件下聚乙烯均在通道内自由行走，呈现随机分布状态。结合图 5.4，从 x, y 平面图可以看出，聚乙烯分子链在通道尺寸为 δ_1 条件下时较其它两种通道尺寸条件下伸展充分。

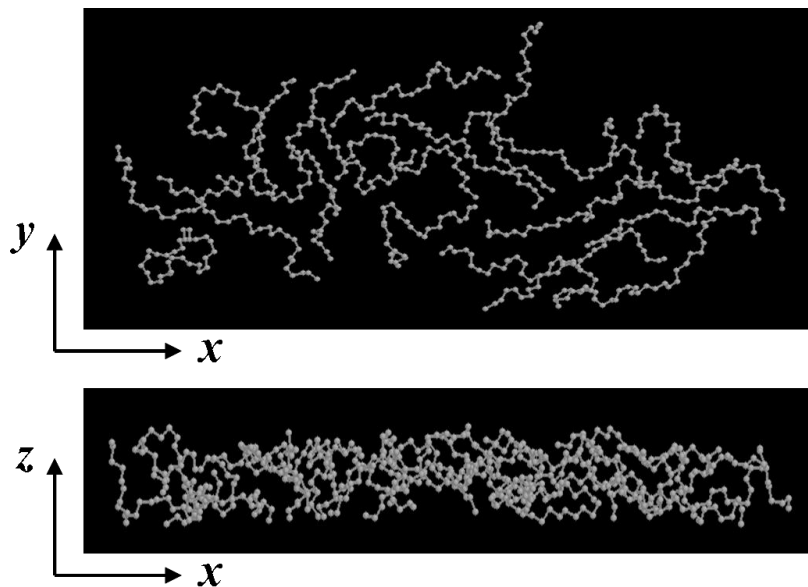


图 5.8 聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的分布示意图

($N=30, \rho = 0.27948 \text{ g/cm}^3, \delta = 0.2$)

Fig.5.8 Schematics distribution of polyethylene chain in nano-channel

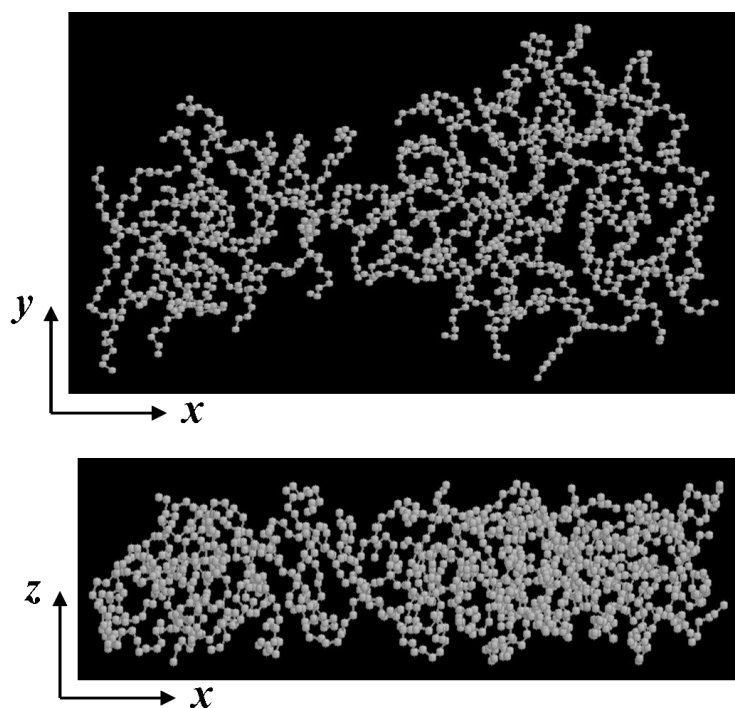


图 5.9 聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的分布示意图

($N=30, \rho = 0.27948 \text{ g/cm}^3, \delta = 0.4$)

Fig.5.9 Schematics distribution of polyethylene chain in nano-channel

为了进一步研究矩形通道中的微观分布情况，分别对三种通道尺寸条件下的聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的亚甲基粒子和聚乙烯分子链的密度分布进行了统计。图 5.10 示出了三种通道尺寸条件下纳米矩形通道中的亚甲基粒子密度分布图。由图可知，当通道尺寸为 δ_1 时，粒子密度在壁面附近出现数值不等的峰值，而靠近中心轴，从壁面到中心轴距离的约 1/2 矩形通道中没有亚甲基粒子分布；当通道尺寸为 δ_2 时，在除中心轴及中心轴附近区域以外矩形通道中，亚甲基粒子均有密度不等的分布；当通道尺寸为 δ_3 时，粒子密度在壁面最小，由壁面往中心轴方向，粒子密度逐渐增大并在中心轴处出现峰值。图 5.11 示出了三种通道尺寸条件下纳米矩形通道中的聚乙烯分子链密度分布图。由图可知，纳米矩形通道尺寸依次为 δ_1 、 δ_2 和 δ_3 时，分子链分布密度在 z 方向上不为零的层数分布分别为 1~10 层，4~21 层和 9~30 层。在矩形通道高度与宽度比值较小的通道中，壁面出现吸附现象，分子链在通道中的重心随着这一比值的增大而向中心轴方向移动。

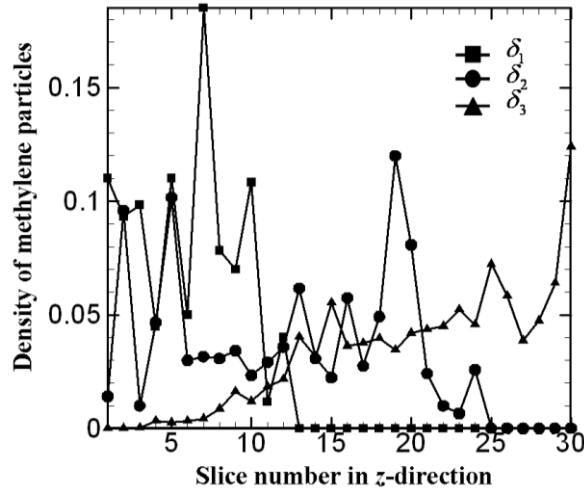


图 5.10 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

Fig.5.10 Density profiles of the methylene particles along z -direction

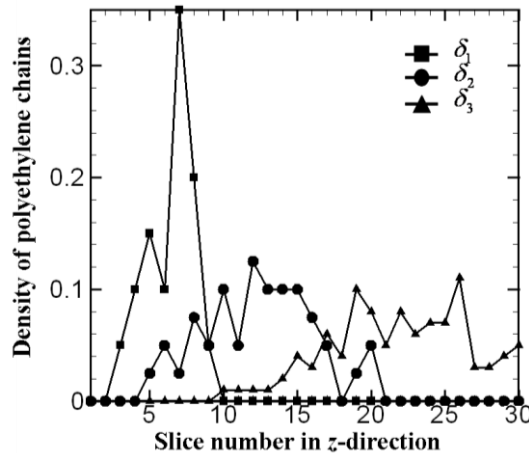


图 5.11 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布

Fig.5.11 Density profiles of the polyethylene chain along z -directions

5.1.4 系统平均密度对聚乙烯流体流动的影响

本节分别采用三种不同系统平均密度($\rho_1=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2=0.55896 \text{ g/cm}^3$, $\rho_3=0.83844 \text{ g/cm}^3$)对纳米矩形通道中的聚乙烯流体进行模拟。

图 5.12-5.13 分别为模拟结束时，不同系统平均密度条件下聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的分布示意图。由图可知，两种通道尺寸条件下聚乙烯均在通道内自由行走，呈现随机分布状态。结合图 5.4，发现随着系统平均密度的增大聚乙烯开始均匀充满整个矩形通道，当系统平均密度为 ρ_2 时，有部分亚甲基粒子开始在壁面出现，当系统平均密度为 ρ_3 时，亚甲基粒子在壁面上出现的几率更大。此外，随着系统平均密度的增大，聚乙烯分子开始蜷缩在一起。

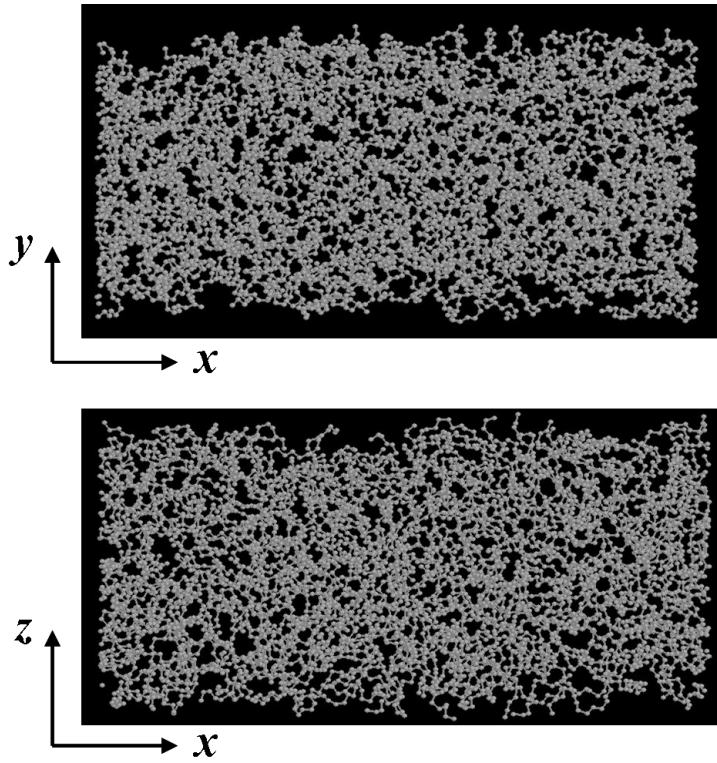


图 5.12 聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的分布示意图
($N=30$, $\rho=0.55896 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ \AA}$, $w=50 \text{ \AA}$)

Fig.5.12 Schematics distribution of polyethylene chain in nano-channel

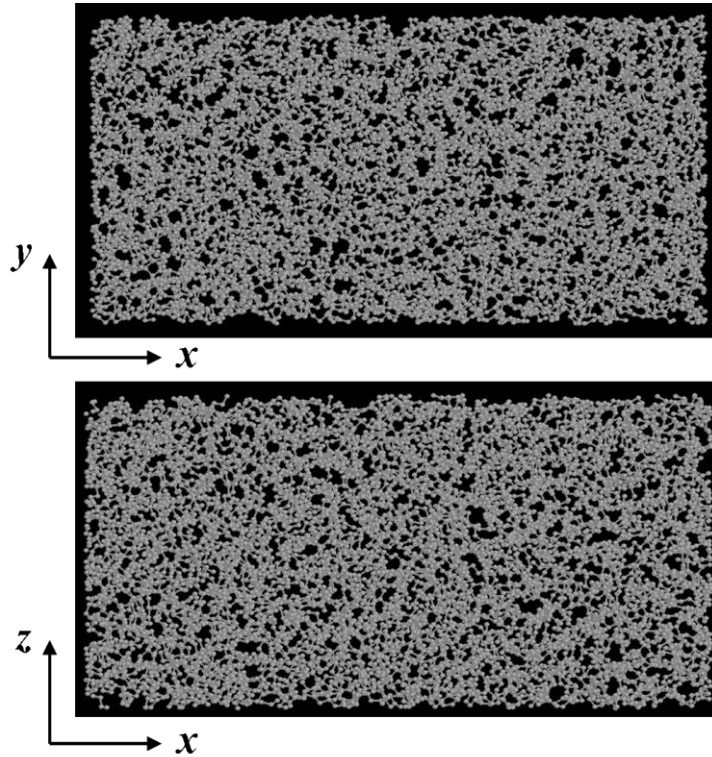


图 5.13 聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的分布示意图

($N=30$, $\rho=0.83844 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ \AA}$, $w=50 \text{ \AA}$)

Fig.5.13 Schematics distribution of polyethylene chain in nano-channel

此外，分别统计三种系统平均密度条件下的聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的亚甲基粒子和聚乙烯分子链的密度分布。图 5.14 是三种系统平均密度条件下纳米矩形通道中流动的亚甲基粒子密度分布图。由图可知，当系统平均密度为 ρ_1 时，在接近壁面的 2 层内粒子密度为零，后随着层数的增大而增大，在中心轴处出现峰值；当系统平均密度为 ρ_2 时，亚甲基粒子开始在壁面上出现，由壁面往中心轴方向，粒子密度逐渐增大，并且也在中心轴处出现峰值；当系统平均密度为 ρ_3 时，壁面上的亚甲基粒子较系统平均密度为 ρ_2 时大约增长了一倍，在通道中，粒子密度虽然有不同大小的峰值出现，但相对于系统平均为 ρ_1 和 ρ_2 的条件下，粒子密度的分布略显均匀。图 5.15 是三种系统平均密度条件下纳米矩形通道中的聚乙烯分子链密度分布图。由图可知，三种系统平均密度条件下，分子链密度的分布波动较大；随着系统平均密度的增大，分子链出现最大峰值的位置由中心轴往壁面方向移动，且分子链密度的最大值减小。

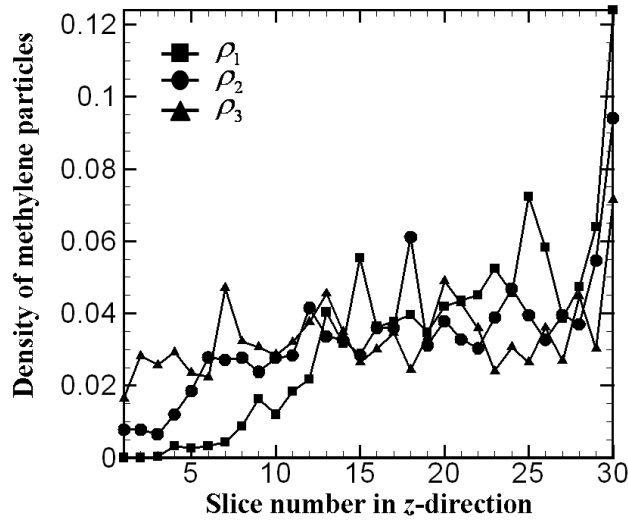

 图 5.14 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

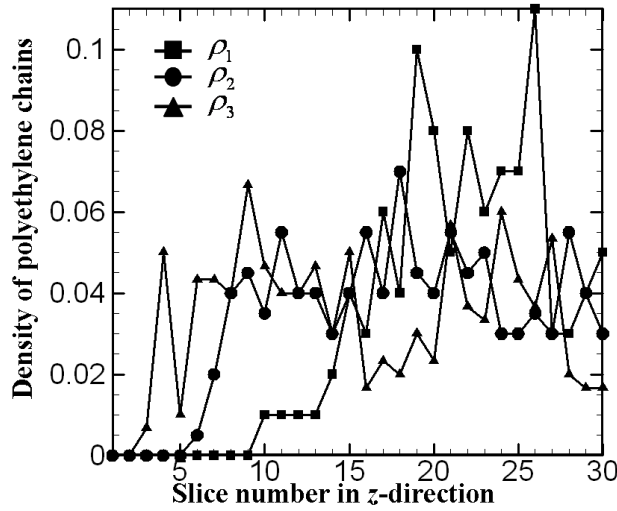
 Fig.5.14 Density profiles of the methylene particles along z -direction

 图 5.15 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布

 Fig.5.15 Density profiles of the polyethylene chain along z -direction

5.2 非平衡态分子动力学模拟

上一节研究了纳米矩形通道中聚乙烯流体的平衡态性质，本节将研究在外加作用力驱动下，聚乙烯流体在纳米矩形通道中流动的流变性质。并给出不同聚乙烯分子链链长，不同通道尺寸，不同系统平均密度以及不同外加作用力大小对流体流动影响的结果。

5.2.1 模拟方法及系统

用于模拟聚乙烯流体流动的纳米矩形通道如图 5.16 所示，图中 h 表示通道高度， w 表示通道宽度。模拟的基本单元为 $100 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$ ，密度 ρ 为 0.27948 g/cm^3 ，分子链的链长为 30，外加作用力 $f = 20 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ 。模拟过程中 x 方向采用周期性边界条件， y 和 z 方向采用本文之前提到的半反射壁面边界条件处理方法。模拟系统为 NVT 系综，用速度修正法控制系统温度，使其保持在 $T=450 \text{ K}$ ，原子间相互作用采用 12-6LJ 势能模型，运动方程采用 Verlet 数值积分法，在进行注射过程的模拟前，首先对系统进行 20000 fs 的初始松弛使系统达到平衡状态；之后，给系统中的每一个粒子施加外力，如图 7.1 所示。使聚乙烯流体流动。这里采用施加外力场的方法代替压力梯度，是因为在外力场的作用下系统能更好地保持纵向均衡。时间步长为 1 fs，模拟时间为 200000 fs。

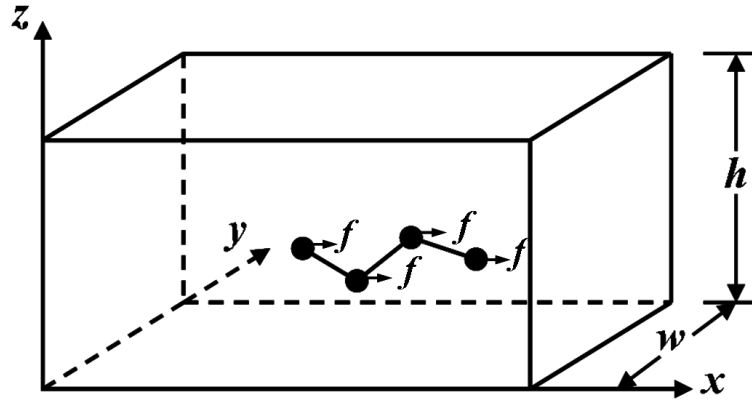


图 5.16 纳米矩形通道中聚乙烯流体模拟示意图

Fig.5.16 Schematics of polyethylene fluid in parallel nano-plane

同样，在统计纳米间距平行平板通道内亚甲基粒子、聚乙烯分子链的密度分布和亚甲基粒子平均速度时，将流道由壁面到中心轴等分为 30 个片层，统计每一层分子链和亚甲基粒子的数目以及平均速度，可以得到通道内平均层密度和亚甲基粒子的平均速度分布。

模拟中，分别选取聚乙烯分子链长 300，通道宽度 $10 \text{ \AA}$ 、 $20 \text{ \AA}$ ，密度 0.55896 g/cm^3 、 0.83844 g/cm^3 ，外加作用力 $5 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ 、 $10 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ ，以研究链长、通道宽度、系统平均密度、外加作用力对聚乙烯流体流动的影响。

聚合物链的回转半径是判断聚合链伸长和压缩的重要参数，常用于反映聚合物的流变特性。本文中，聚乙烯链在流动方向(x 方向)上的回转半径计算如下：

$$\langle R_{gx}^2 \rangle = \frac{1}{MN} \sum_p \sum_i (r_{pix} - r_{pgx})^2 \quad (7.1)$$

式中， r_{pix} 表示第 p 条链上的第 i 个粒子的 x 方向位置 ($i=1, \dots, N$ 和 $p=1, \dots, M$)， r_{pgx}

表示第 p 条链质心 x 方向的位置, $r_{pgx} = \sum r_{pix} / N$, M 为分子链数, N 为粒子数。类似地, 聚乙烯链在 y 和 z 方向上的回转半径 $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 也可根据相同的计算方法得到。

5.2.2 聚乙烯流体的松弛过程

图 5.17 是松弛过程结束后粒子数随键长、键角和二面角的分布情况。由图可知, 在键长和键角的平衡位置 $r_0 = 1.533 \text{ \AA}$ 和 $\theta_0 = 113.3^\circ$ 处, 粒子数都出现了峰值, 且粒子数随二面角的分布虽然出现波动, 但在二面角 $\phi = 67.5^\circ$ 和 $\phi = 175^\circ$ 附近也出现了两个峰值, 这说明大部分的分子链都已处于平衡状态。但值得注意的是, 在平衡位置 r_0 和 θ_0 的附近仍有部分粒子出现, 这部分粒子具有很高的能量, 这是因为在乙烯分子聚合成链的过程中, 分子链结构之间相互限制, 这也使其二面角很难达到绝对的稳态 180° 。这也说明, 松弛过程结束时, 该模拟系统到达平衡状态, 松弛时间为 20000 fs 可以满足松弛的条件。

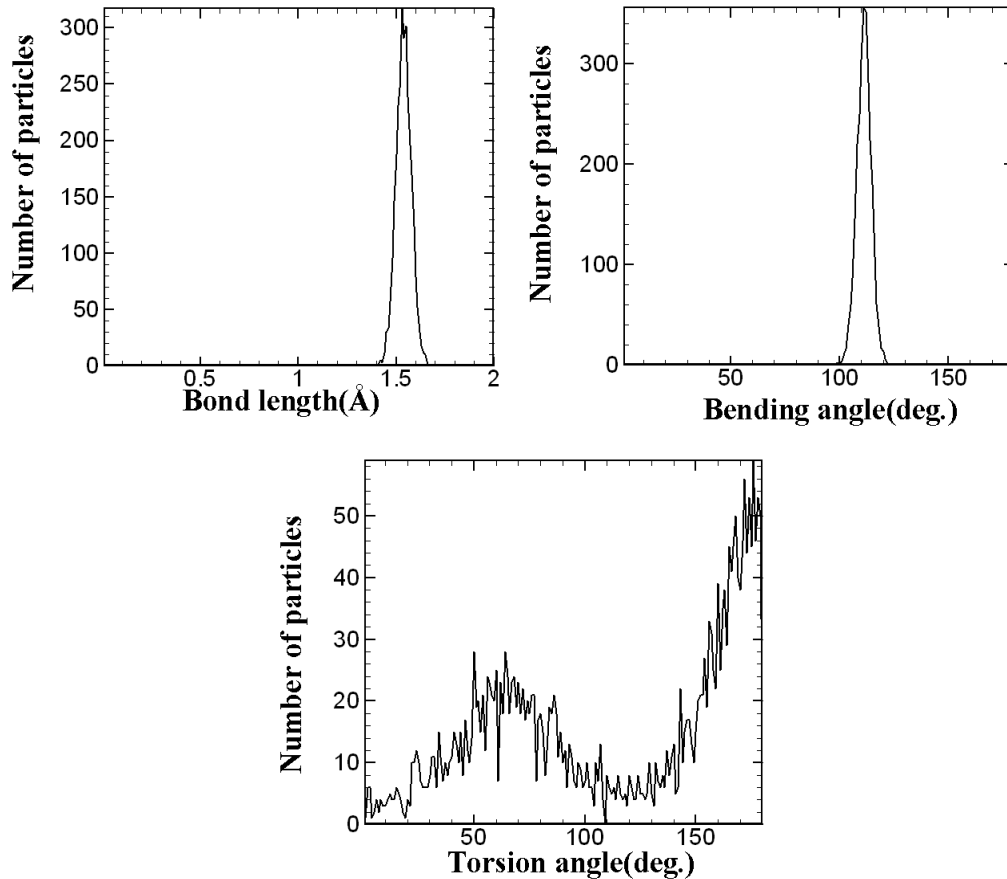


图 5.17 松弛过程结束时聚乙烯分子链各特征参数的分布

Fig.5.17 Distribution of particle number of the bond length, bending angle and torsion angle after relaxation

5.2.3 聚乙烯分子链链长对聚乙烯流体流动的影响

在本节分别对两种聚乙烯分子链链长 $N(30, 300)$ 的聚乙烯流体在纳米矩形通

道中的流动进行模拟。

图 5.18 示出了链长为 30 和链长为 300 的聚乙烯分子链在外力驱动下纳米矩形通道中流动的亚甲基粒子密度分布。从图中可以看到，两种链长条件下，粒子密度变化的趋势相同，在壁面及接近壁面的 5 层内，粒子密度为零，由壁面往中心轴方向，粒子密度波动增大并在中心轴处出现峰值，且链长为 300 的粒子密度在中心轴处的峰值大于链长为 30 的粒子密度的峰值。图 5.19 示出了链长 30 和链长 300 的聚乙烯分子链在外力驱动下纳米矩形通道中聚乙烯分子链密度分布。由图可知，链长为 30 的聚乙烯分子链密度在 10~30 层中接近均匀分布，而链长 300 的聚乙烯分子链密度在 16~30 层中出现明显的分层现象，且在中心轴处出现一峰值。

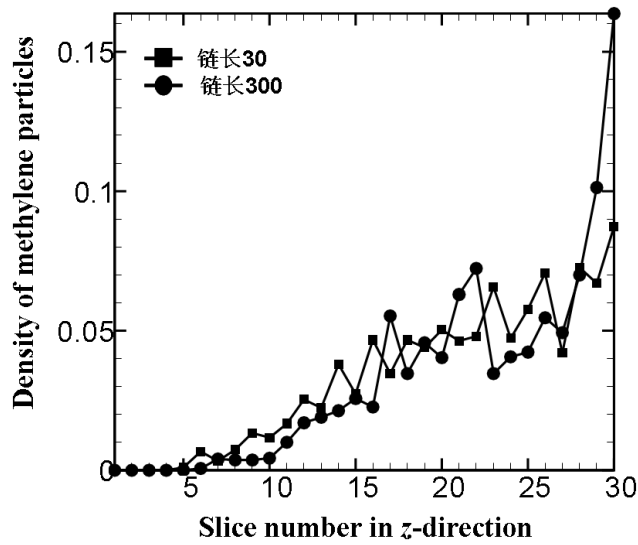


图 5.18 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

Fig.5.18 Density profiles of the methylene particles along z -direction

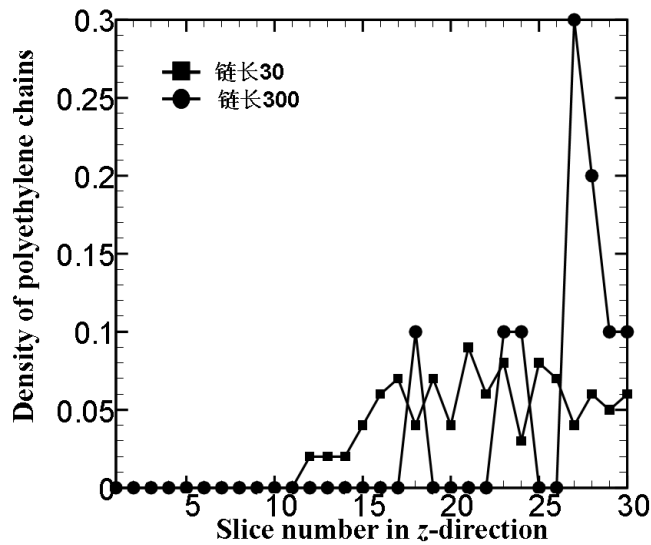


图 5.19 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布

Fig.5.19 Density profiles of the polyethylene chain along z -direction

图 5.20 示出了亚甲基粒子在 y 和 z 方向的粒子平均速度分布。无论是 y 方向还是 z 方向的粒子平均速度分布，从图中都可以看出，壁面及靠近壁面处粒子平均速度波动极大，很不稳定；由壁面向中心轴方向， y 方向和 z 方向粒子的平均速度逐渐趋于稳定，最后在一稳定值附近波动，分子链链长对这一稳定值的大小没有影响。此外，结合图 7.3-7.4，还可以发现，在粒子和分子链密度大的区域，粒子平均速度相对稳定。

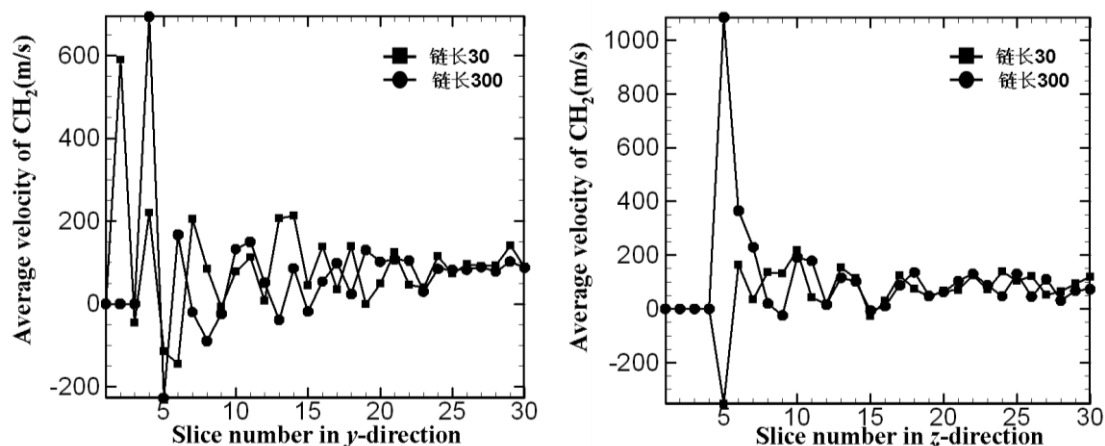


图 5.20 亚甲基在坐标 y 和 z 方向上的粒子平均速度分布

Fig.5.20 Velocity profiles of the methylene particles along y - and z -directions

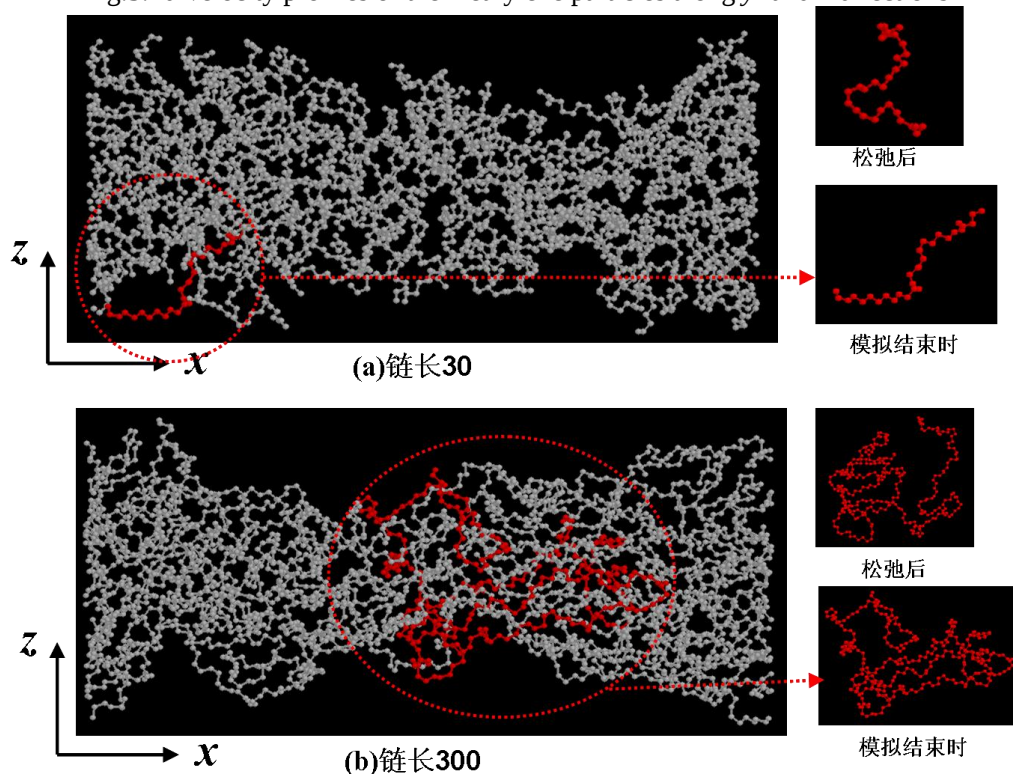


图 5.21 一条聚乙烯分子链在纳米间距平行平板中的构型示意图

($N=(a)30$ and (b)300, $\rho=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $h=50 \text{ \AA}$, $w=50 \text{ \AA}$, $f=20 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$)

Fig.5.21 Schematics configuration of a polyethylene chain in parallel nano-plane

图 5.21 示出了模拟结束时，随机选取了一条链长 30 和链长 300 的聚乙烯分子链在纳米矩形通道中的构型示意图。可以看到，模拟结束时，两种链长的聚乙烯分子链均在流动方向上被显著拉伸；链长为 300 的聚乙烯分子链内在纳米矩形通道中发生了缠绕现象，分子链卷缩在一起，一条分子链就占据了 z 方向的整个通道；而链长为 30 的聚乙烯分子链在在矩形通道内较链长为 300 的分子链伸展。

为了进一步了解聚乙烯分子链在纳米矩形通道内的拉伸情况，图 5.22 统计了不同分子链链长，外力驱动下聚乙烯分子链在 x 方向的回转半径随时间的变化。链长为 30 的聚乙烯分子链 x 方向的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 松弛结束后的初始值为 $88.97 \text{ \AA}^2$ ，而链长为 300 的聚乙烯分子链 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 的初始值为 $402.67 \text{ \AA}^2$ 。由图可知，在外力驱动下，链长为 30 的聚乙烯分子链的 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 随着时间的增大而增大，虽然在 140000 fs 时， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 出现一个低谷，但是相对于初始值，聚乙烯分子链一直处在拉伸状态；而链长 300 的聚乙烯分子链的 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ ，在外力驱动下， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 先随时间的增加而急剧增大，到 95000 fs 时，突然 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 开始减小到初始值，最后又逐渐增大。

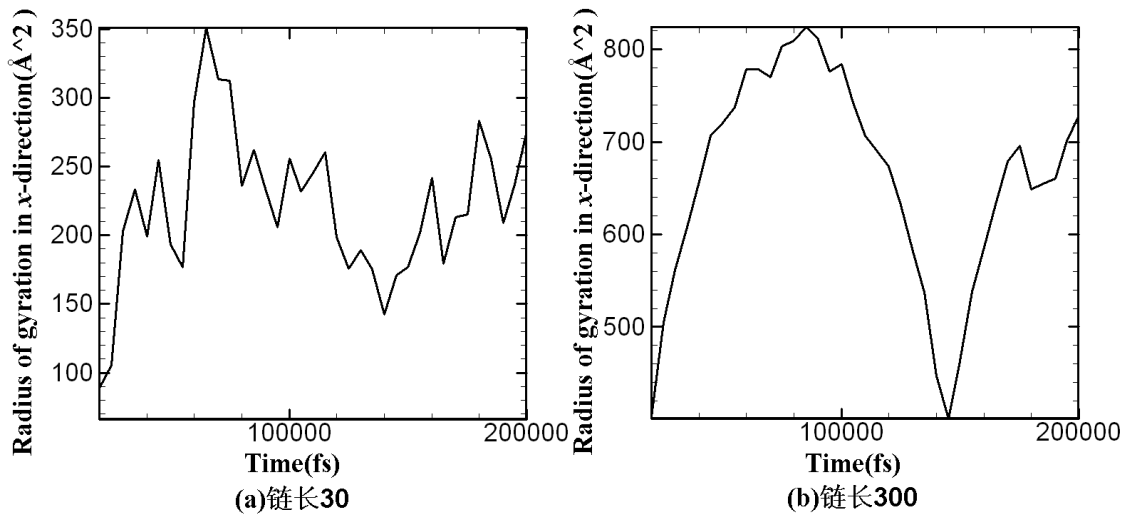


图 5.22 聚乙烯链在 x 方向上的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 随时间的变化

Fig5.22 Radii of gyration with variation of time for different chain length

5.2.4 通道尺寸对聚乙烯流体流动的影响

本节分别对三种不同纳米矩形通道高度 h 与通道宽度 w 的比值 δ ($\delta_1 = h_1/w_1 = 10/50 = 0.2$, $\delta_2 = h_2/w_2 = 20/50 = 0.4$, $\delta_3 = h_3/w_3 = 50/50 = 1$) 对外力驱动下纳米矩形通道中的聚乙烯流体流动进行模拟。

图 5.23 示出了三种通道尺寸下聚乙烯分子链在外力驱动下纳米矩形通道中流动的亚甲基粒子密度分布图。由图可知，当通道尺寸为 δ_2 和 δ_3 时，粒子密度分布

有相似规律，粒子密度在壁面及靠近壁面处最小，往中心轴方向逐渐增大，并在中心轴处出现峰值，没有明显的分层分布；而当通道尺寸为 δ_1 时，仅在 1~2 层、6~8 层和 17~19 层处粒子密度分布不为零，并在 1、7 和 18 层出现三个密度值不等的峰值，粒子密度分布明显出现分层现象，在通道中的分布极不均匀。图 5.24 示出了三种通道尺寸下聚乙烯分子链在外力驱动下纳米矩形通道中流动的聚乙烯分子链密度分布图。三种通道尺寸下，分子链都集中在通道中心流动，随着通道尺寸的增大分子链分布的均匀性增加。此外，值得注意的是，通道尺寸对聚乙烯流体流动重心的影响不大，这一结论与外力驱动下纳米间距平行平板通道中的流动“随着通道宽度的增大，亚甲基粒子和聚乙烯分子链流动的重心从壁面向中心轴方向移动”的这一现象明显不同。

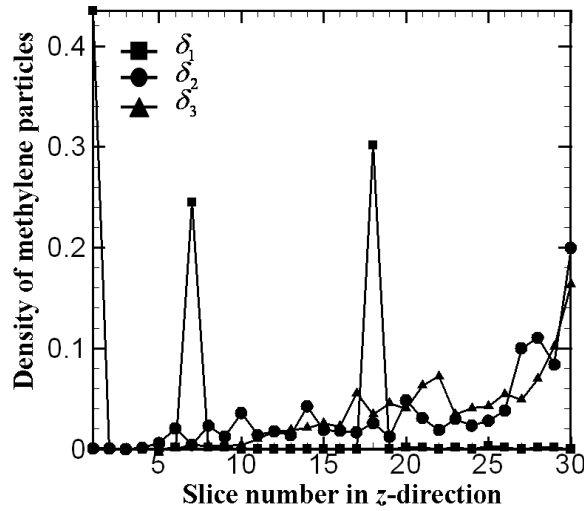


图 5.23 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

Fig.5.23 Density profiles of the methylene particles along z -direction

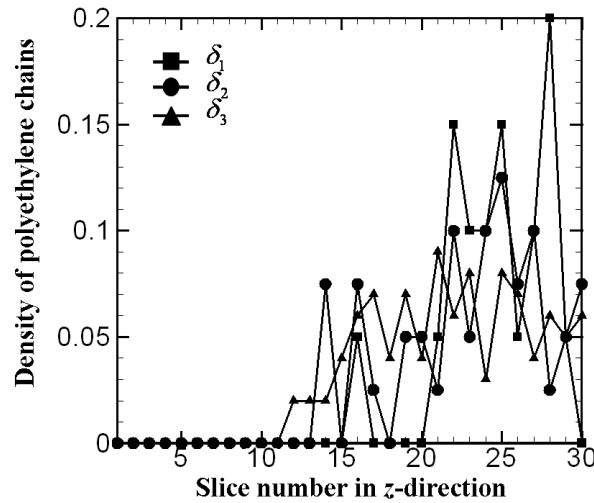


图 5.24 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布

Fig.5.24 Density profiles of the polyethylene chain along z -direction

图 5.25 示出了三种通道尺寸条件下亚甲基粒子在 z 方向的粒子平均速度分布。当通道尺寸为 δ_1 和 δ_3 时，粒子平均速度的波动较大；当通道尺寸为 δ_2 时，粒子平均速度相对通道尺寸为 δ_1 和 δ_3 时，较稳定。这一结论也与外力驱动下，通道宽度对纳米间距平行平板中聚乙烯流体的流动的影响有显著区别。

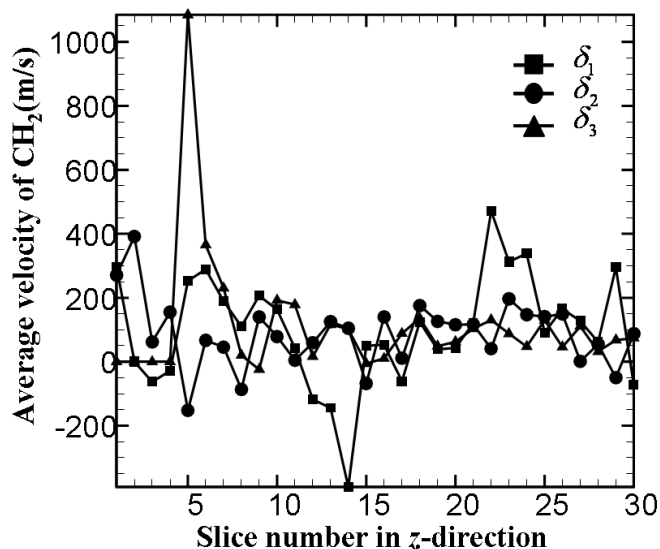


图 5.25 亚甲基在坐标 z 方向上的粒子平均速度分布

Fig.5.25 Velocity profiles of the methylene particles along z -direction

图 5.26 为三种通道尺寸条件下聚乙烯链在 x 方向上的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 随时间的变化示意图。三种通道中，随通道尺寸的增大， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 在松弛过程结束后的初始值分别为 $47.64 \text{ \AA}^2$ 、 $49.95 \text{ \AA}^2$ 和 $88.97 \text{ \AA}^2$ 。由图可知，相对于通道尺寸为 δ_3 ，在通道尺寸为 δ_1 和 δ_2 条件下， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 相对于松弛过程结束后的初始值变化不明显。而在通道尺寸为 δ_3 条件下， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 的变化虽然存在波动，但相对于松弛过程结束后的初始值， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 明显增大，说明聚乙烯分子链在流动方向被显著拉伸。为了更清楚的观察分子链的拉伸情况，选取了三种不同通道尺寸纳米矩形通道中任意一条聚乙烯分子链在模拟结束时的构型，如图 5.27 所示。从图中可以看到，当通道尺寸为 δ_1 时，聚乙烯分子链卷缩在一起；在通道尺寸为 δ_2 的通道中，相对于通道尺寸 δ_1 通道中的分子链，聚乙烯分子链被拉伸，但在流动方向上的拉伸并不明显；当通道尺寸增大到 δ_3 时，聚乙烯分子链已经完全处于伸展状态，并且在流动方向的伸展也很明显。

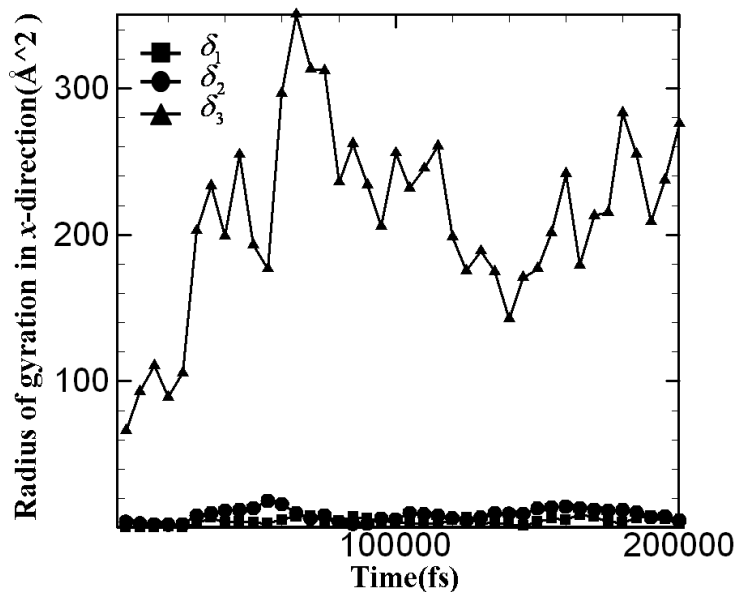


图 5.26 聚乙烯链在 x 方向上的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 随时间的变化

Fig.5.26 Radii of gyration with variation of time for different channel sizes

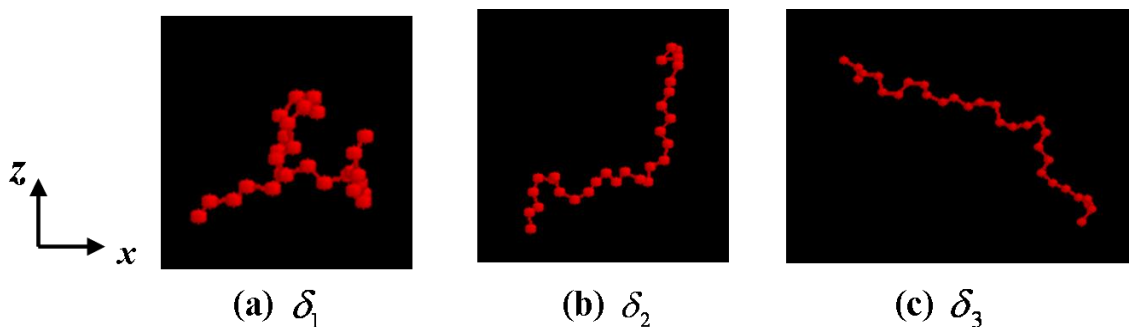


图 5.27 不同通道尺寸条件下纳米矩形通道中一条分子链的构型图

Fig.5.27 Configuration of a random chain in nano-channel with different channel sizes

5.2.5 系统平均密度对聚乙烯流体流动的影响

本节分别研究了三种不同系统平均密度($\rho_1=0.27948 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2=0.55896 \text{ g/cm}^3$, $\rho_3=0.83844 \text{ g/cm}^3$)对外力作用驱动下纳米矩形通道中的聚乙烯流体流动的影响。

图 5.28 示出了三种系统平均密度条件下聚乙烯分子链在外力驱动下纳米矩形通道中流动的亚甲基粒子密度分布图。由图可知, 在 0~16 层内, 大致的分布可以总结为随着系统平均密度的增大, 粒子密度增大; 而在 16~30 层的范围内, 可以看到, 系统平均密度为 ρ_1 的粒子密度曲线开始明显增大, 系统平均密度为 ρ_2 的粒子密度曲线也有增大趋势, 而系统平均密度为 ρ_3 的粒子密度曲线没有明显的上升趋势。从整体上看, 系统平均密度为 ρ_3 时, 粒子密度分布较其它两种系统平均密

度条件下均匀。图 5.29 示出了三种系统平均密度条件下聚乙烯分子链在外力驱动下纳米矩形通道中流动的分子链密度分布图。由图可知，三种系统平均密度下，分子链密度的波动都较大，与粒子密度的分布相似，整体来看，系统平均密度为 ρ_3 时，分子链密度分布较其它两种系统平均密度条件下均匀。

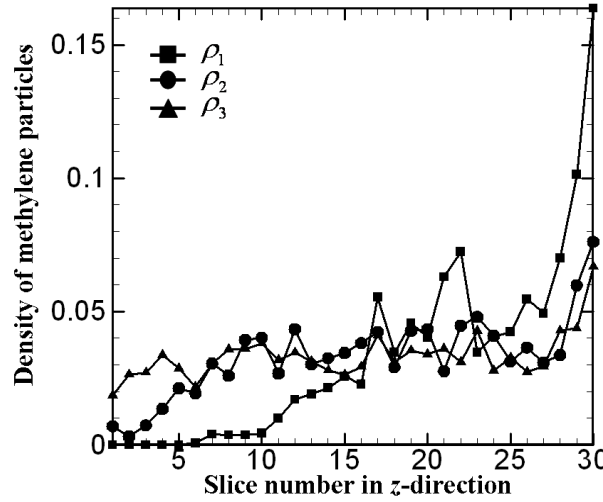


图 5.28 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

Fig.5.28 Density profiles of the methylene particles along z -direction

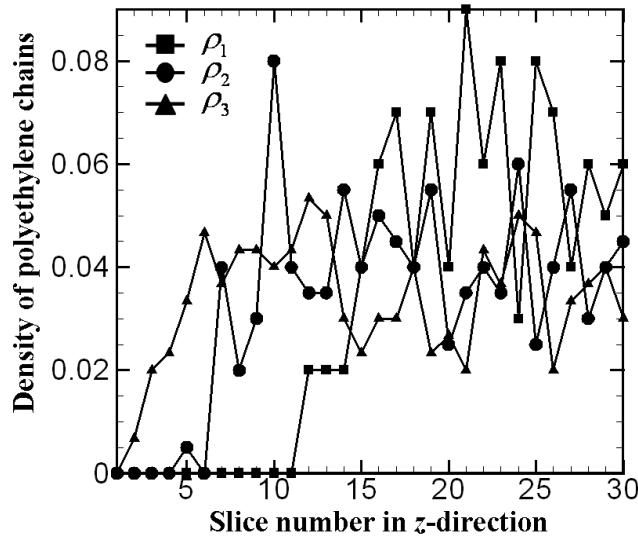


图 5.29 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布

Fig.5.29 Density profiles of the polyethylene chain along z -direction

图 5.30 示出了模拟结束时外力驱动下纳米矩形通道中亚甲基粒子平均速度分布图。由图可知，相对于系统平均密度为 ρ_3 条件下，粒子平均速度在系统平均密度为 ρ_1 和 ρ_2 条件下的分布波动较大。结合图 5.28-5.29，粒子密度和分子链密度的分布图，可知，在亚甲基粒子分布比较集中的区域，粒子的平均密度也相对稳定。

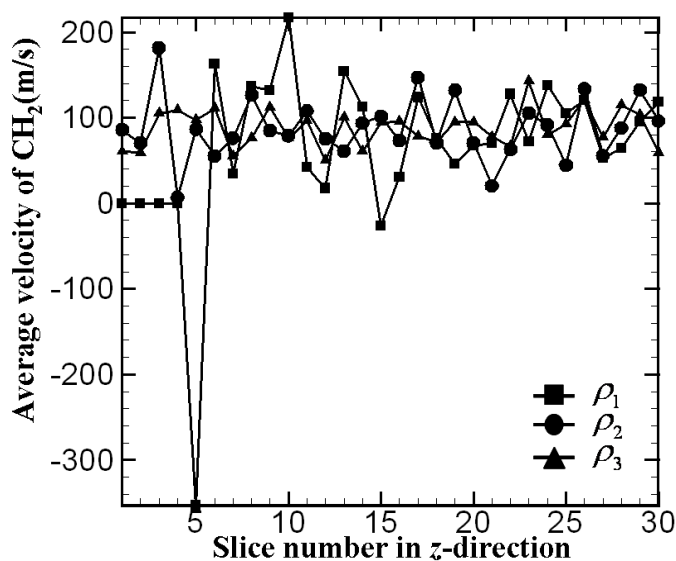
图 5.30 亚甲基在坐标 z 方向上的粒子平均速度分布Fig.5.30 Velocity profiles of the methylene particles along z -direction

图 5.31 示出了聚乙烯分子链在流动方向上的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 随时间的变化。松弛过程结束后，三种系统平均密度条件下 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 的初始值分别为 $88.97 \text{ \AA}^2$ 、 $159.90 \text{ \AA}^2$ 和 $174.81 \text{ \AA}^2$ 。在三种系统平均密度条件下，聚乙烯分子链在流动方向上都有一定程度的拉伸，且 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 的平均值基本上在同一水平线上。此外，还可以看到，随着系统平均密度的增大，分子链的拉伸曲线逐渐变得均匀。

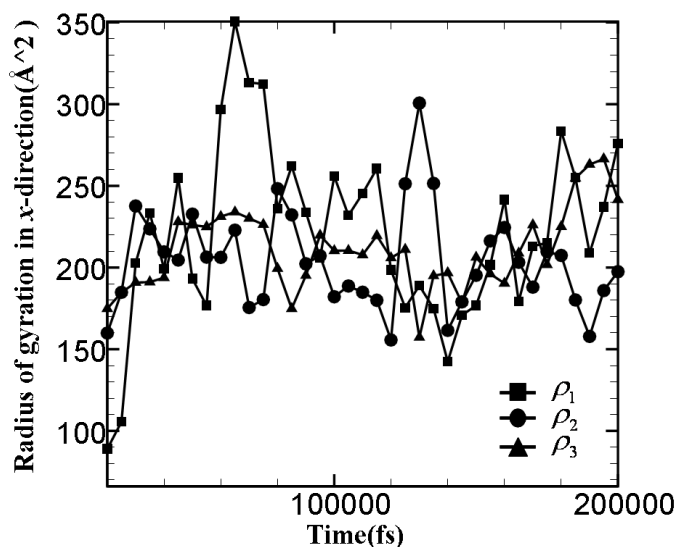
图 5.31 聚乙烯链在 x 方向上的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 随时间的变化

Fig.5.31 Radii of gyration with variation of time for different density in nano-channels

5.2.6 外加作用力对聚乙烯流体流动的影响

本节分别对三种大小不同的外加作用力 ($f_1 = 5 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$, $f_2 = 10 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$,

$f_3 = 20 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$)驱动的纳米矩形通道中的聚乙烯流体流动进行模拟。

图 5.32 示出了三种外加作用力驱动下聚乙烯分子链在纳米矩形通道中流动的亚甲基粒子密度分布图。由图可知,在三种外加作用力情况,粒子密度均在壁面及壁面附近出现最小值,由壁面往中心轴方向,粒子密度逐渐增大,并在中心轴处出现峰值,在作用力 f_2 下,峰值最大。图 5.33 示出了三种外加作用力驱动下聚乙烯分子链在纳米矩形通道中流动的分链密度分布图。由图可知,在三种外加作用力情况下,分子链密度分布有相似之处,首先分子链密度均在壁面及壁面附近出现最小值,由壁面往中心轴方向,分子链密度逐渐增大,并在中心轴处出现峰值,其次,分子链密度的波动很大。由此可得,外加作用的大小对亚甲基粒子和聚乙烯分子链的分布影响不显著。

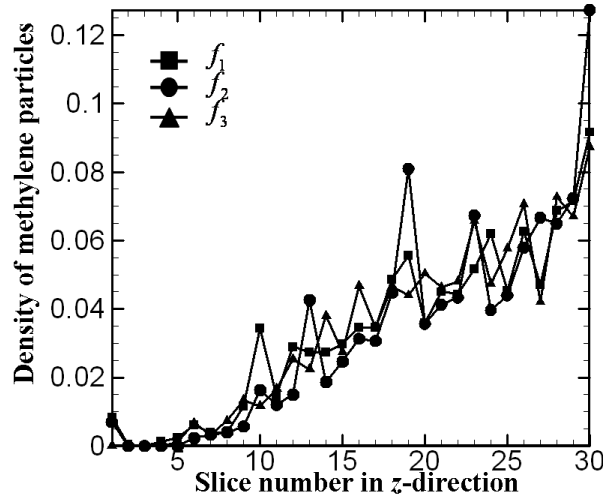


图 5.32 亚甲基粒子在坐标 z 方向上的粒子密度分布

Fig.5.32 Density profiles of the methylene particles along z -direction

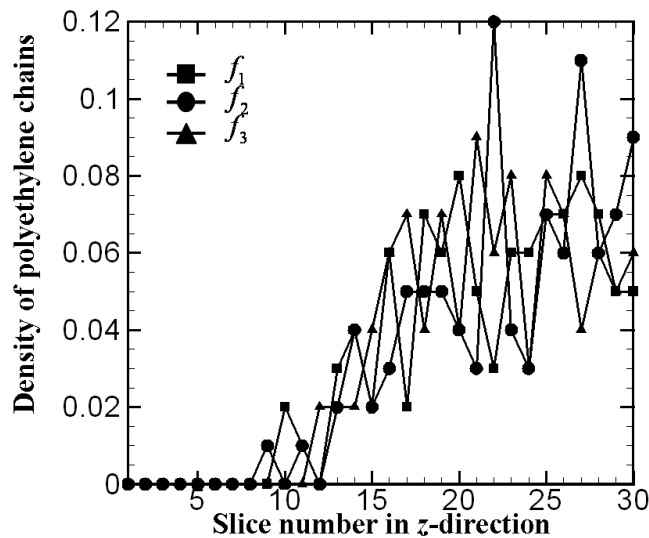


图 5.33 聚乙烯分子链在坐标 z 方向上的分子链密度分布

Fig.5.33 Density profiles of the polyethylene chain along z -direction

图 5.34 示出了模拟过程结束时，三种外加作用力条件下亚甲基粒子在 z 方向的平均速度分布图。由图可知，在三种外加作用力条件下，在壁面附近处，粒子平均速度均波动较大。此外，从粒子平均速度在通道中分布的整体情况来看，在外加作用 f_3 下，粒子的平均速度较其它两种外力作用下大。

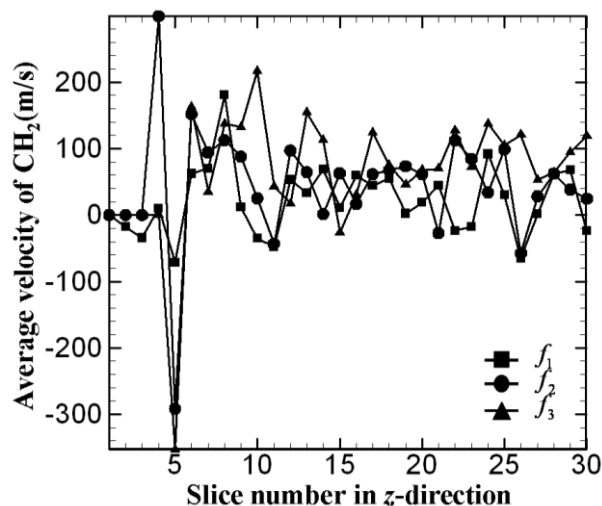


图 5.34 亚甲基在坐标 z 方向上的粒子平均速度分布

Fig.5.34 Velocity profiles of the methylene particles along z -direction

图 5.35 示出了三种不同外加作用力情况下，外力驱动后聚乙烯分子链在 x 方向的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 随时间的变化。三种外力情况下，松弛过程结束后 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 的初始值均为 $88.97 \text{ \AA}^2$ 。由图可知，三种外力情况下， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 均有增大；随着外加作用的增大，分子链开始被拉伸的时间变短。此外，还可以从图中看到，当外力为 f_3 时， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 出现了四个大小不等的峰值；当外加作用力为 f_2 时， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 只出现了两个大小不等的峰值；而当外力降为 f_1 时，并没有明显的峰值出现。由此可得，随着外加作用力的增大，分子链被显著拉伸的次数减少。

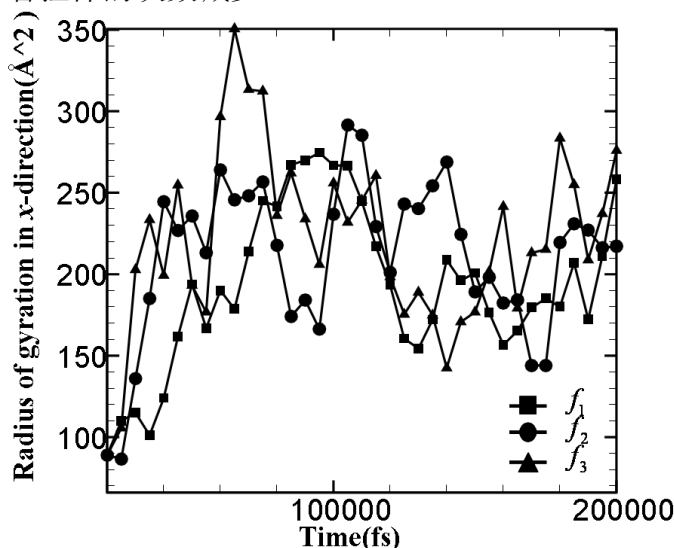


图 5.35 聚乙烯链在 x 方向上的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 随时间的变化

Fig.5.35 Radii of gyration with variation of time for different density external forces

5.3 小结

本章主要研究了典型高分子聚合物——聚乙烯流体在纳米矩形通道中表现出的流变性质，首先采用分子动力学方法讨论了不同的聚乙烯分子链链长、不同的通道尺寸和不同的系统平均密度对纳米矩形通道中平衡态聚乙烯流体的影响，主要得到以下结论：

- 1)在模拟结束时，系统达到稳态；
- 2)在相同系统平均密度，相同通道尺寸条件下，相对于链长为 30 的聚乙烯分子链在通道中的分布，链长为 300 的聚乙烯流体的重心主要出现在接近中心轴，中心轴到壁面距离的1/3处，并且出现了明显的分层现象；
- 3)在相同分子链链长，相同系统平均密度条件下，在矩形通道高度与宽度比值较小的通道中，壁面出现吸附现象，聚乙烯流体在通道中的重心随着这一比值的增大而向中心轴方向移动；
- 4)相同分子链链长，相同通道尺寸下，随着系统平均密度的增大，亚甲基粒子在通道中的分布呈现出均匀分布的趋势；随着系统平均密度的增大，聚乙烯流体流动的重心由中心轴往壁面方向移动，聚乙烯分子链密度的峰值减小。

其次采用非平衡态分子动力学方法讨论了不同的聚乙烯分子链链长、不同的通道尺寸、不同的系统平均密度和不同外加作用力大小对纳米矩形通道中聚乙烯流体流动的影响，主要得到以下结论：

- 1)在外力作用驱动下，松弛过程结束后，聚乙烯分子链在纳米矩形通道中达到平衡状态，对系统做 20000 fs 松弛是合理的；
- 2)相同系统平均密度，相同通道宽度，相同外加作用力条件下，不同聚乙烯分子链链长对粒子密度的分布趋势的影响并不明显，但链长 300 的亚甲基粒子在通道中心出现的几率大于链长 30 的粒子。链长为 300 的聚乙烯分子链在纳米矩形通道内出现分层现象。链长 30 的聚乙烯分子链较链长 300 的分子链在纳米矩形通道中较伸展；
- 3) 相同链长，相同系统平均密度，相同外加作用力条件下，随着通道高度与通道宽度比值的增大，粒子密度和分子链密度由不均匀分布逐渐转变为在通道中心处的均匀分布，但是聚乙烯流动的重心并没有转移，这一点与纳米间距平行平板通道中的流动情况不同。在较大的通道高度与通道宽度比值的情况下，聚乙烯分子链在流动方向被显著拉伸；
- 4)相同链长，相同通道宽度，相同外加作用力条件下，随着系统平均密度的增大，亚甲基粒子和聚乙烯分子链在纳米矩形通道中逐渐呈现均匀分布。三种系统平均密度条件下， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 均被拉伸，随着密度的增大， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 的波动减小；
- 5)相同链长，相同通道宽度，相同系统平均密度条件下，不同外加作用力对粒子密

度的分布趋势的影响并不明显。随着外力的增大，粒子平均速度增大；分子链开始被拉伸的时间变短，分子链被显著拉伸的次数增多。

6 变截面纳米通道内聚乙烯分子注射过程的分子动力学模拟

本文从第 4 章采用分子动力学方法研究了纳米间距平行平板通道中的平衡态、非平衡态的聚乙烯流体特性，第 5 章研究了纳米矩形通道中的平衡态和非平衡态的聚乙烯流体特性。在这一章中，我们将针对聚乙烯流体在变截面通道中注射流动这一具体工程问题，采用分子动力学方法对其进行模拟。

6.1 模拟方法及系统

用于注射聚乙烯分子链的变截面纳米通道如图 6.1 所示，它由一个体积为 $300 \times 300 \times 300 \text{ \AA}^3$ 的正方体(区域 A)通过一个棱台与一个横截面积为 $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ 的长方体相连(棱台与长方体为区域 B)，区域 A 的左侧有一可移动壁面(图 6.1b)。系统初始化时，聚乙烯分子链被限制在区域 A 中，系统初始密度为 0.2588 g/cm^3 。在进行注射过程的模拟前，首先对系统进行初始松弛使系统达到平衡状态；之后，给左侧可移动壁面施加一 x 正方向的速度，同时给系统中的每一个粒子施加外力，从而完成注射过程。这里采用施加外力场的方法代替压力梯度，是因为在外力场的作用下系统能更好地保持纵向均衡^[86]。通道壁面为虚拟热壁面，壁面边界条件采用半反射法，整个模拟过程通过速度修正法使系统的温度保持在 450 K ，采用 Verlet 数值积分法，计算时间步长为 1 fs 。

为了分别研究短链和长链的聚乙烯分子链的注射过程，分别选取 10000 条链长为 30 和 1000 条链长为 300 两种情况的聚乙烯分子链分别进行讨论；为了研究微纳米通道结构对聚乙烯分子注射过程的影响，选取图 6.2 所示的四种纳米通道结构进行模拟，其相应的锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 、 $\alpha=71.6^\circ$ 、 $\alpha=78.7^\circ$ 和 $\alpha=90^\circ$ 。

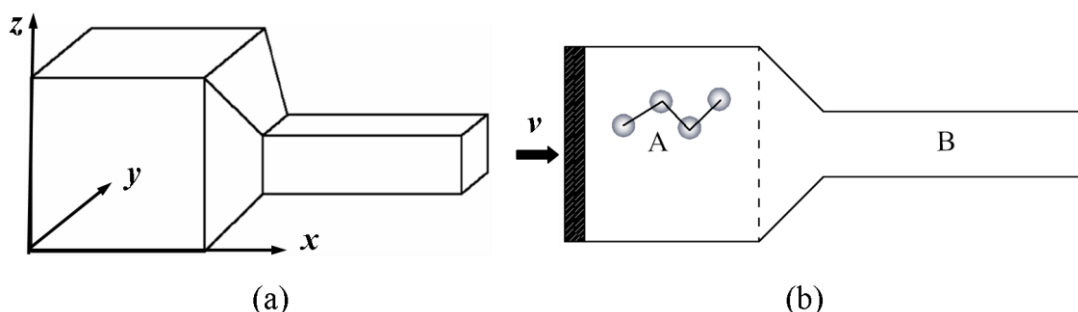


图 6.1 注射用变截面纳米通道结构示意图

Fig.6.1 Schematic of shape and dimension of the nano-channel

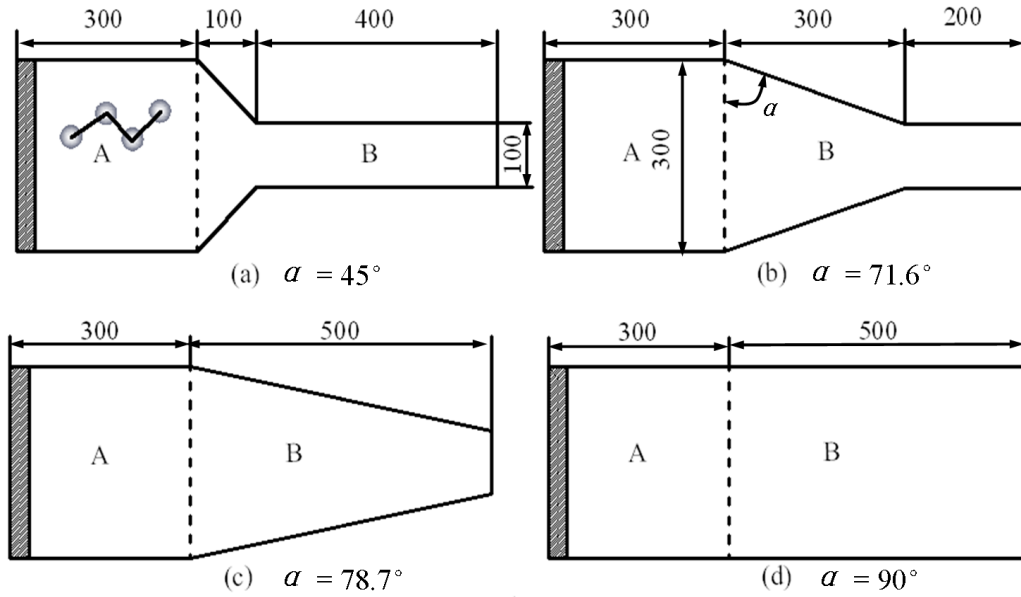


图 6.2 不同截面形状的纳米通道结构图(单位: Å)

Fig.6.2 Schematic of various cross-section nano-channels (Å)

6.2 聚乙烯分子链的松弛过程

在模拟注射过程前, 首先对每一种纳米通道区域 A 中的聚乙烯分子链进行松弛, 该松弛过程持续 20000 fs。图 6.3 示出了链长 30 和链长 300 的聚乙烯分子链在松弛 20000 fs 后其粒子数随键长、键角和二面角的分布情况。从图中可以看到在键长和键角的平衡位置 $r_0 = 1.533 \text{ Å}$ 和 $\theta_0 = 113.3^\circ$ 处, 粒子数都出现了峰值, 且粒子数在二面角 $\phi = 67.5^\circ$ 和 $\phi = 179^\circ$ 附近也出现了两个峰值, 这说明大部分的分子链都已处于平衡状态。但值得注意的是, 在平衡位置 r_0 和 θ_0 的附近仍有部分粒子出现, 这部分粒子具有很高的能量, 这是因为在乙烯分子聚合成链的过程中, 分子链结构之间相互限制, 这也使其二面角很难达到绝对的稳态 180° 。图 6.4 示出了松弛后区域 A 中链长 30 和链长 300 的聚乙烯分子链的分布情况, 图中红色的微粒表示亚甲基粒子。从图中可以看到, 松弛后区域 A 中的粒子分布出现了一些均匀的空隙。

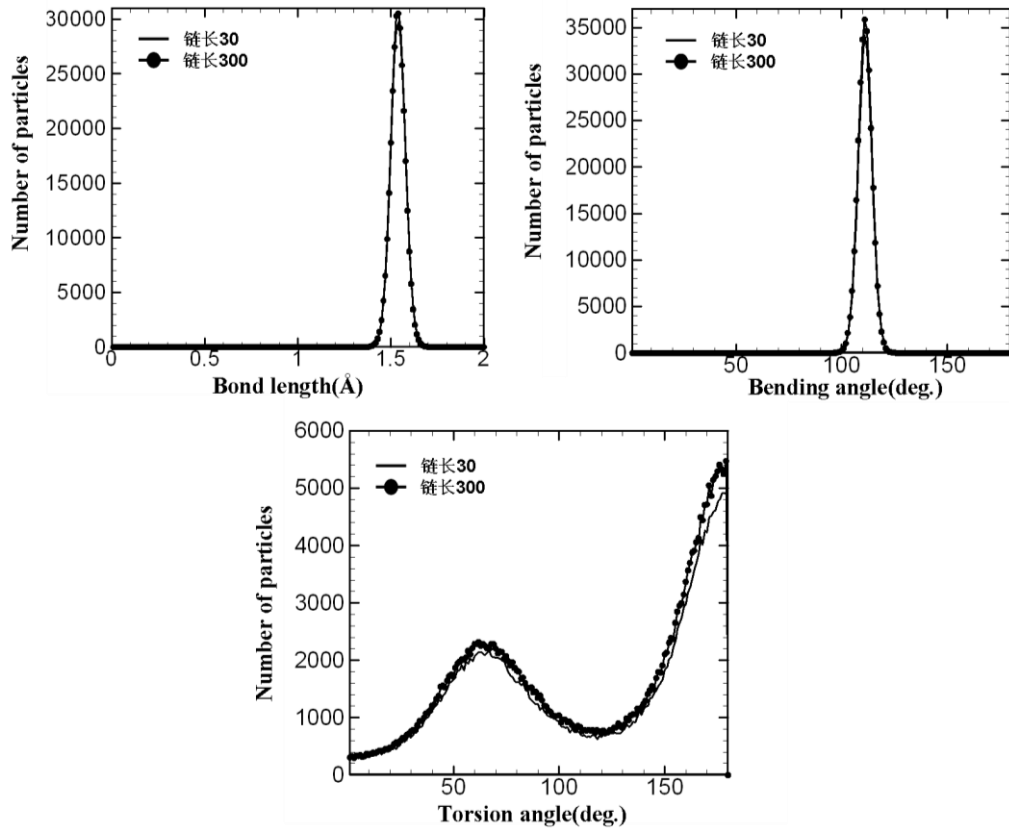


图 6.3 松弛 20000fs 后聚乙烯分子各特征参数的分布

Fig.6.3 Distribution of particle number with variation of the bond length, bending angle and torsion

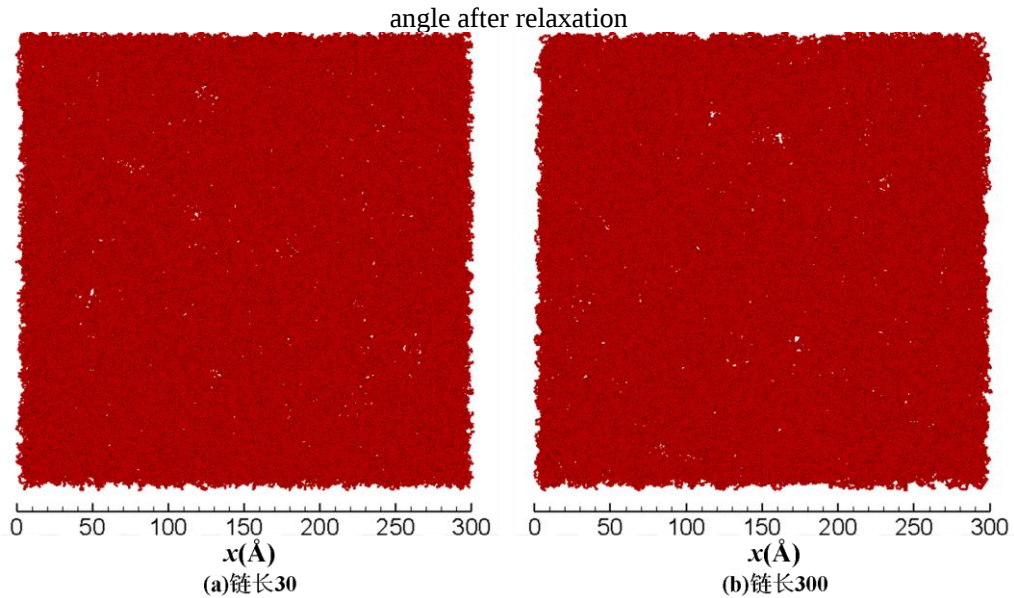


图 6.4 松弛后区域 A 中的聚乙烯分子链分布情况

Fig.6.4 Snapshots of the polyethylene chains in zone A after relaxation

6.3 短链聚乙烯流体注射过程的模拟

在松弛后，给通道左侧可移动壁面施加一个 x 正方向的速度 $v=100$ m/s，同时，

给系统中所有的亚甲基粒子施加一个外力场 f 推动聚乙烯流体向区域 B 流动，直至可移动壁面停在区域 A 与区域 B 的分界处，注射过程模拟计算时间为 300000 fs。

6.3.1 纳米通道结构对聚乙烯流体注射流动的影响

图 6.5 示出了以外加作用力 $f = 20 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{\AA}$ 完成注射过程时，不同截面形状通道区域 B 中聚乙烯分子链的分布情况。从图中可以看出，在外力场作用下聚乙烯分子均流动到区域 B 中，但是流动距离随着通道截面形状的不同而不同。在相同外力作用下，随着通道锥面倾角减小，聚乙烯分子流动距离增大，区域 B 中聚乙烯流体能达到的最远位置分别为 556.56 Å, 576.23 Å, 581.37 Å 和 587.78 Å。这是由于当聚乙烯分子链在外力作用下流动到区域 B 时，随着通道锥面倾角增大，虽然亚甲基粒子在流动方向上受到的阻力逐渐减小，但由于通道体积的增大，导致聚乙烯流体流动距离缩短，聚乙烯分子链在单位面积上的粒子密度也逐渐减小。从图中还观察到，在锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 的纳米通道中，注射过程结束时，在松弛过程后形成的均匀空隙全部消失了，而在平直纳米通道($\alpha=90^\circ$)中则存在大量不均匀空隙。

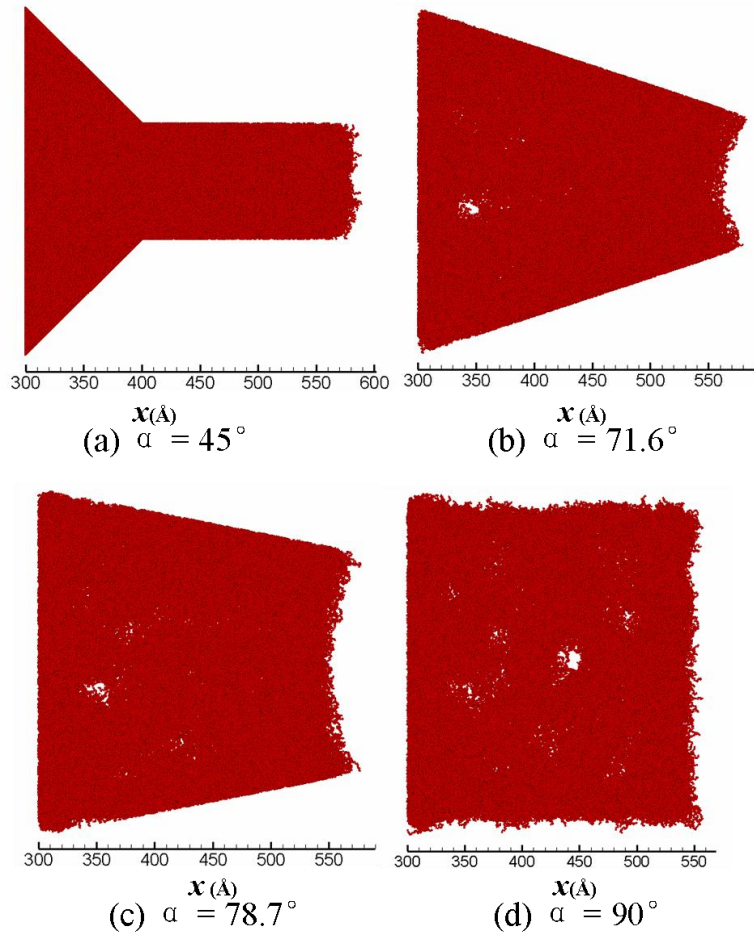


图 6.5 注射过程完成时区域 B 中的聚乙烯分子链分布情况

Fig.6.5 Snapshots of distributions of the polyethylene chains in different nano-channels after injection

为了进一步了解流道内聚乙烯分子链的分布状况和运动状态,将流道由壁面到中心轴等分为 30 个片层,统计每一层分子链和亚甲基粒子的数目以及平均速度,可以得到通道内平均层密度和亚甲基粒子的平均速度分布。图 6.6 示出了聚乙烯分子链在坐标 y 和 z 方向上的分子链密度分布。在四种通道中,聚乙烯分子链密度在 y 和 z 壁面上最小;后快速升高并出现了峰值,且该峰值的大小以及其到壁面的距离随着锥面倾角的减小而减小。将分子链密度峰值所在位置到壁面的距离定义为吸附层,则从图中看到,四种通道结构中,锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的通道中吸附层最薄,吸附层内聚乙烯分子链的密度也最小,此时聚乙烯分子链在绝大部分通道空间内具有均匀的密度分布。此外,图 6.7 还示出了聚乙烯分子链中亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的密度分布。与分子链密度分布相似,三种结构通道中,亚甲基粒子密度分布也均在接近 y 和 z 壁面附近出现了峰值,且该峰值随着锥面倾角的减小而逐渐靠近壁面。但有所不同的是,在锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的通道中,亚甲基粒子密度分布的最大值出现在 y 和 z 的壁面上,并迅速下降至一稳定值,然后在通道内绝大部分区域达到均匀分布。从图 6.7 中还可以看到,随着锥面倾角的增大,吸附层增厚,吸附层内的粒子数增多,这导致通道内粒子密度的降低,在锥面倾角 $\alpha=71.6^\circ$ 和 $\alpha=78.7^\circ$ 的通道中,通道内部的粒子密度均低于 $\alpha=45^\circ$ 的通道;此外,在锥面倾角 $\alpha=90^\circ$ 的通道中,吸附层最厚,通道内部的粒子密度变化波动较其它三种通道结构变化大,粒子分布不均匀。因此,无论是聚乙烯分子链的密度分布还是亚甲基粒子的密度分布,模拟结果均表明:在锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的通道中聚乙烯分子充分填充整个通道,分布最为均匀,没有非均匀的空隙出现;而在其他通道中,由于各密度分布在通道内较低、波动大,导致了空隙的出现。

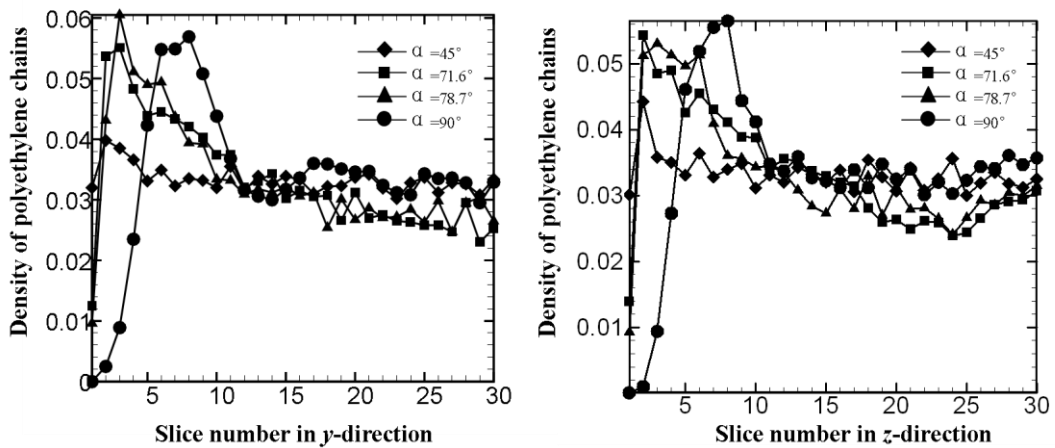


图 6.6 聚乙烯分子链在坐标 y 和 z 方向上的分子链密度分布

Fig.6.6 Density profiles of the polyethylene chain along y - and z -directions

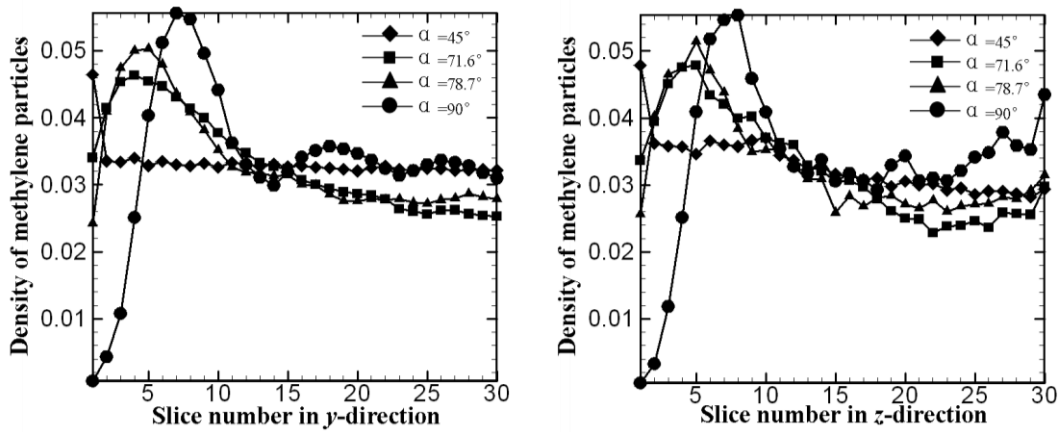
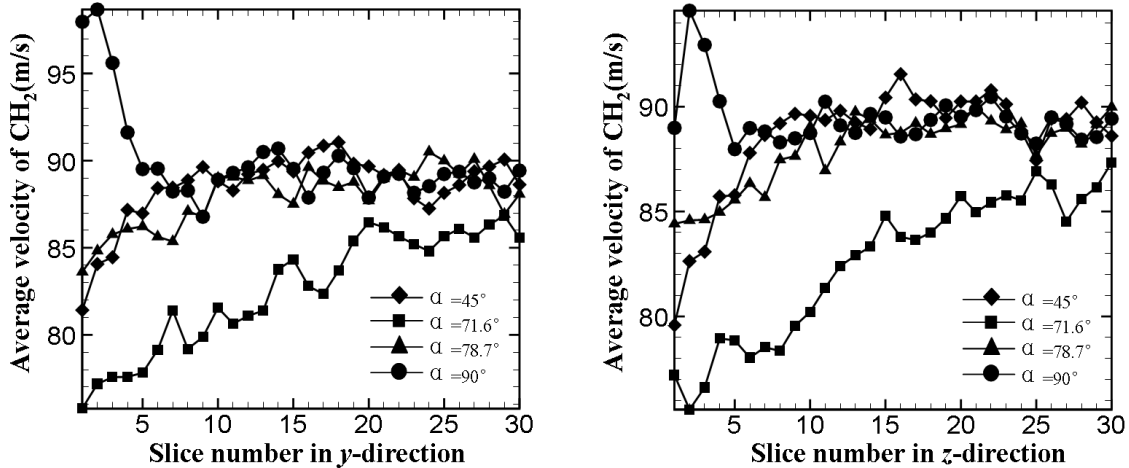
图 6.7 亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的粒子密度分布Fig.6.7 Density profiles of the methylene particles along y - and z -directions

图 6.8 示出了亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的粒子平均速度分布。在三种变截面通道中，由于聚乙烯分子链受到来自倾斜壁面的阻力，粒子平均速度均在靠近壁面处最小并逐渐增大。沿着壁面向中心轴方向，四种通道中的粒子平均速度值越来越接近，最后趋于一个定值。此外，可以发现，锥面倾角和变截面通道长度对通道内粒子平均速度起着重要的影响，较小的界面倾角和较长的变截面通道均将带来较大的流动阻力，从而导致流体流速减小。在本模拟算例中，两者的综合作用导致粒子的平均速度在锥面倾角 $\alpha=71.6^\circ$ 的通道中最小。

图 6.8 亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的平均速度分布Fig.6.8 Velocity profiles of the methylene particles along y - and z -directions

此外，分子链的构型也会对聚乙烯流体流动产生影响，因而，聚乙烯分子链的构型变化可从微观角度反映聚乙烯流体的流动特性。图 6.9(a)示出了松弛过程结束后靠近壁面处某一条聚乙烯分子链的构型，可以看到，聚乙烯分子链卷曲在一

起，没有被拉伸。图 6.9(b)-(e)分别示出了注射过程结束后四种不同通道中靠近壁面处同一条聚乙烯分子链的构型，可以看到四种通道结构中聚乙烯分子都有不同程度的被拉伸。图 6.10(a)示出了松弛过程结束后通道中心处某一条聚乙烯分子链的构型，可以看到，分子链构型在流动方向没有被拉伸，而在 z 方向上被拉伸，呈 I 字型。图 6.10(b)-(e)分别示出了注射过程结束后四种不同通道中通道中心处同一条聚乙烯分子链的构型。在锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 、 $\alpha=71.6^\circ$ 、 $\alpha=78.7^\circ$ 三种通道结构中，聚乙烯分子链在流动方向上都有不同程度的被拉伸，但锥面倾角 $\alpha=90^\circ$ 通道结构中，聚乙烯分子链的构型基本上没有变化，说明锥面倾角 $\alpha=90^\circ$ 通道结构不利于聚乙烯流体在流动方向上的运动。

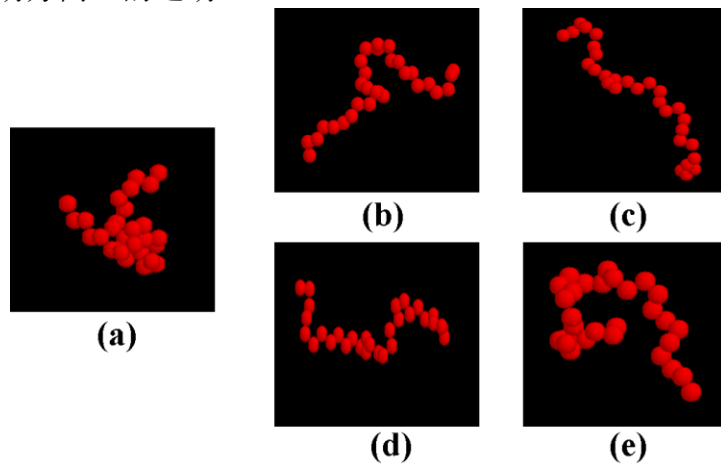


图 6.9 靠近壁面处随机聚乙烯分子链构型变化:(a)20000 fs; (b)320000 fs, $\alpha=45^\circ$; (c) 320000 fs, $\alpha=71.6^\circ$; (d)320000 fs, $\alpha=78.7^\circ$; (e) 320000 fs, $\alpha=90^\circ$

Fig.6.9 Configuration change of a polyethylene chain that is near the wall during the injection

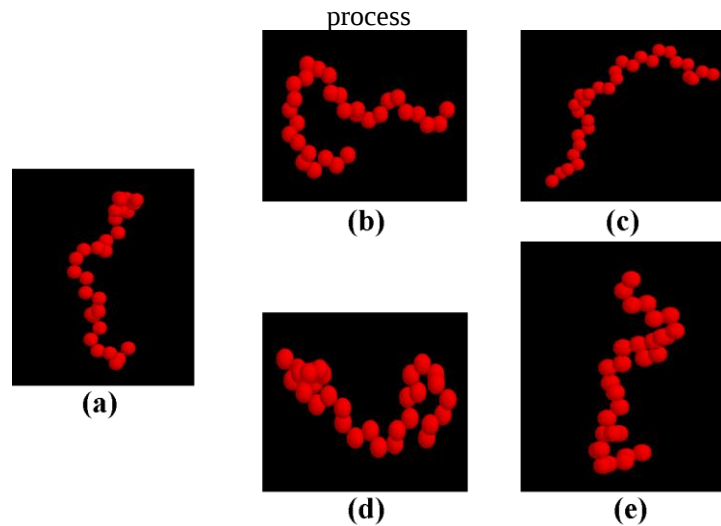


图 6.10 通道中心处随机聚乙烯分子链构型变化: (a)20000 fs; (b)320000 fs, $\alpha=45^\circ$; (c) 320000 fs, $\alpha=71.6^\circ$; (d)320000 fs, $\alpha=78.7^\circ$; (e) 320000 fs, $\alpha=90^\circ$

Fig.6.10 Configuration change of a polyethylene chain that is at the channel center during the injection process

为了进一步分析聚乙烯分子链的拉伸情况, 图 6.11 示出了不同结构通道中聚乙烯链在 x 、 y 和 z 方向上的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 随时间的变化。 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 的初始值为 $15.66 \text{ \AA}^2$, 且由计算可知链长为 30 的聚乙烯分子链完全拉伸时 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 为 $176.06 \text{ \AA}^2$, 由此对比图 6.11 可知, 在四种通道内的注射过程中, 因为几何的限制, 聚乙烯分子链均未完全扩展。从图中还可以看到, 在锥面倾角 $\alpha=90^\circ$ 的通道中, $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 在注射过程中变化不大, 说明分子链的拉伸和压缩现象均不明显。在锥面倾角 $\alpha=71.6^\circ$ 和 $\alpha=78.7^\circ$ 两种通道中, $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 均随着注射时间逐渐增加而增大, 即在注射过程中分子链在 x 方向上被拉伸, 且在 $\alpha=78.7^\circ$ 通道中的拉伸更大。而在倾角 $\alpha=45^\circ$ 的通道中, $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 的变化可分为四个阶段: 注射初始时, $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 基本不随时间变化; 接着, 在 145000 fs 后, 随着粒子开始进入到区域 B 中的平直窄通道, $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 由于受到几何条件的限制而急剧减小; 随后, 在 170000 fs 时, 在流动方向外力场的作用下, $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 又快速增大, 表明聚乙烯分子链被拉伸; 最后, 在注射过程结束前, $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 再次减小, 此时分子链不再继续被拉伸, 而是逐渐被压缩到接近回转半径的初始值。此外, 在四种通道中, 聚乙烯链在 y 方向上的回转半径 $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 在开始阶段均随着时间的增加逐渐增大, 但随着粒子逐渐进入到渐缩通道后, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 出现不同的变化趋势。在锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 的通道中, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 先快速增大并在 180000 fs 出现一个峰值, 之后 $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 随着时间的增加而减小, 在 305000 fs 时大部分粒子进入到平直窄通道后, 由于几何条件的限制, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 的值急剧减小。在锥面倾角 $\alpha=71.6^\circ$ 的通道中, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 随着时间变化先增加后趋于平缓, 在粒子进入到渐缩通道后再逐渐减小。而在锥面倾角 $\alpha=78.7^\circ$ 和 $\alpha=90^\circ$ 的通道中, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 随着时间先增加, 然后趋于稳定。对于聚乙烯链在 z 方向上的回转半径 $\langle R_{gz}^2 \rangle$, 除了其在锥面倾角 $\alpha=90^\circ$ 的通道中随时间的增大而增大外, 在其他三种通道中, $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 均随时间的增大先增大而后趋于平衡。由此, 我们可以得出在锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 的纳米通道中, 聚乙烯分子链进入到区域 B 中平直窄通道后的一段时间内出现了明显的沿流动方向的单轴拉伸现象, 这更有利于分子链的有序输送。

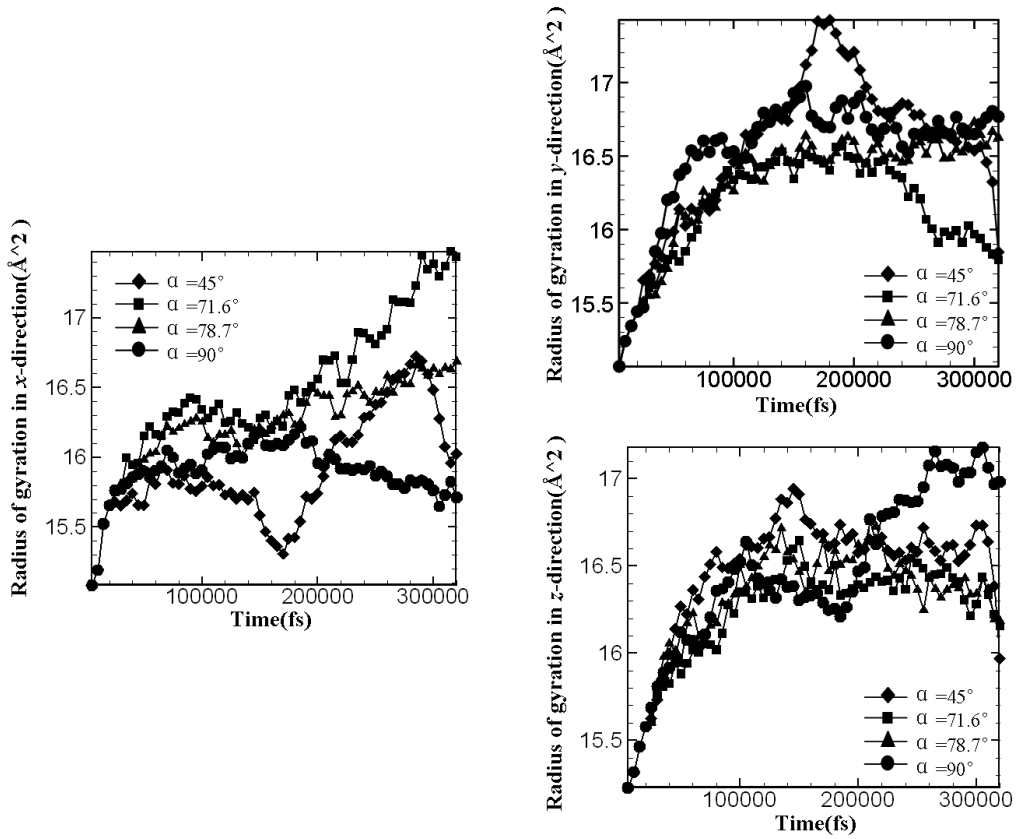


图 6.11 聚乙烯链在 x、y 和 z 方向上的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ ， $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 随时间的变化

Fig.6.11 Radii of gyration with variation of time for different nano-channels

6.3.2 外加作用力对纳米通道内聚乙烯流体流动的影响

由上分析可知，在锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 的纳米通道中聚乙烯分子分布最为均匀，且出现了单轴拉伸现象，有利于分子链的有序输送，因此，本节针对该结构纳米通道研究外加作用力对聚乙烯流体流动的影响，模拟中外加作用力分别设定为 $f_1=5 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ 、 $f_2=10 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ 和 $f_3=20 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ [10]。

图 6.12 示出了在不同外力作用下，注射过程进行了 320000 fs 时纳米通道中聚乙烯分子链的分布。由图可知，聚乙烯流体在外力作用下流动到区域 B 中，流动的距离随着外加作用力的增大而增大。三种作用力下，聚乙烯流体停止流动时的 x 位置分别为 462.8 Å、473.9 Å 和 587.8 Å，流动距离增加的幅度随着作用力的增大而显著提高，且在注射过程结束时，松弛过程中形成的空隙均不再存在。图 6.13 示出了亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的粒子平均速度分布。由图可知，在三种作用力情况下，粒子平均速度均在壁面附近处最小并逐渐增大，而粒子平均速度随着作用力的增大而减小，在外力 f_3 作用下，粒子平均速度最小。

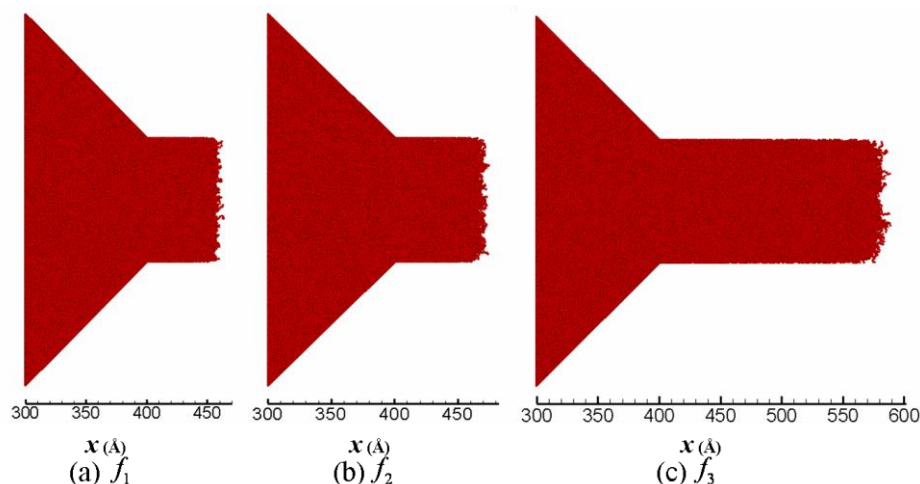
图 6.12 注射过程完成时 $\alpha=45^\circ$ 通道中的聚乙烯分子链分布情况图

Fig.6.12 Snapshots of distributions of the polymer chains under different external forces at 320000 fs

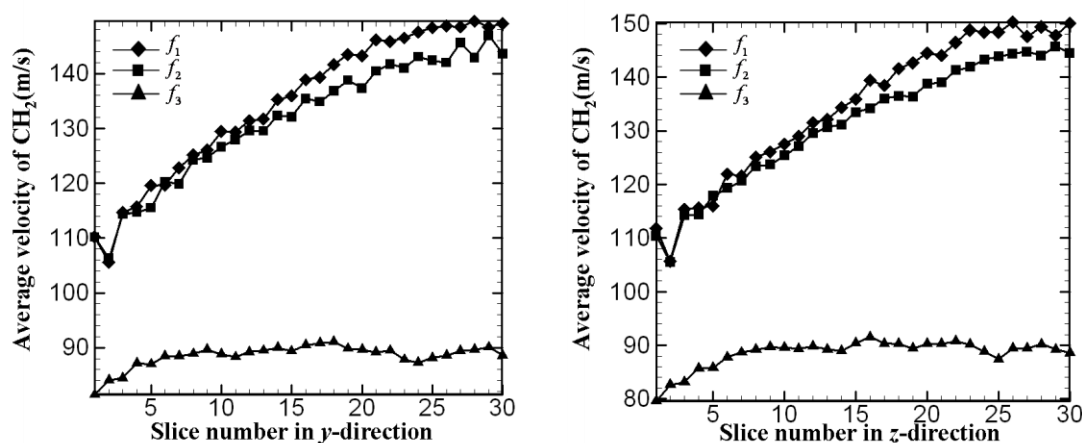
图 6.13 亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的平均速度分布Fig.6.13 Velocity profiles of the methylene particles along y - and z - directions

图 6.14 和图 6.15 分别示出了不同外力作用下,注射过程前后靠近壁面处某一条聚乙烯分子链和通道中心处某一条聚乙烯分子链的构型变化。在松弛过程结束时,近壁面处聚乙烯分子链卷曲在一起,没有被拉伸(见图 6.14a),而通道中心处聚乙烯分子链则在 z 方向上被拉伸,呈 I 字型(见图 6.15a)。注射过程完成后,可以看到聚乙烯分子都有不同程度的被拉伸,而在外力 f_3 作用下,分子链在流动方向上的拉伸最明显(见图 6.14b-d 和图 6.15b-d),此时大部分分子链已经与流动方向平行,这有利于分子链有序地进入到区域 B 中,完成注射过程。对比图 6.12 和 6.13 中发现,在外力 f_3 作用下,粒子平均速度最小,而流动距离却最远,这是由于在聚乙烯流体流动过程中,外力的作用除了推动流体流动之外,还将造成流体分子链构

型的变化，进而影响流动阻力特性及流动距离。分子链沿垂直于流动方向上的拉伸既阻碍流体的流动，又降低了流体分子链在流动方向上的占位；而沿流动方向的拉伸将降低流体流动阻力，同时又极大地增加了流体分子链在流动方向上的占位。因此，虽然外力 f_3 作用下粒子平均速度最小，但其分子链在流动方向上的显著拉伸使得其移动距离却最大。

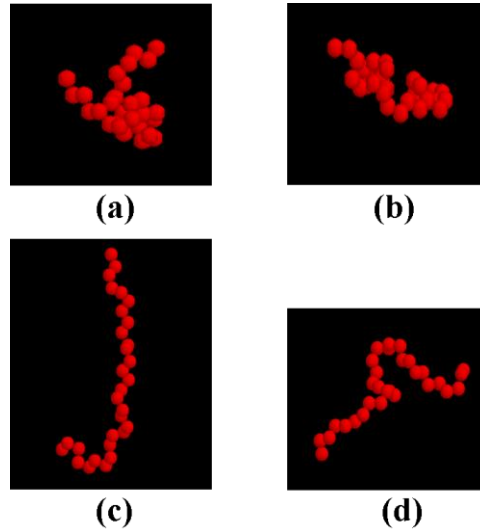


图 6.14 靠近壁面处随机聚乙烯分子链构型变化：(a)20000 fs; (b)320000 fs, f_1 ; (c) 320000 fs, f_2 ; (d)320000 fs, f_3

Fig.6.14 Configuration change of a polyethylene chain that is near the wall during the injection

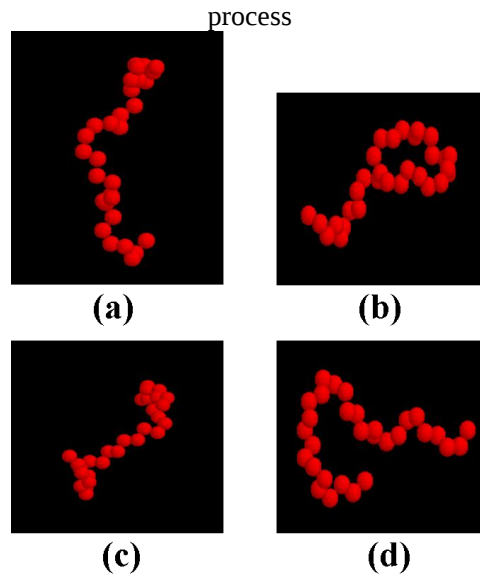


图 6.15 通道中心处随机聚乙烯分子链构型变化：(a)20000 fs; (b)320000 fs, f_1 ; (c) 320000 fs, f_2 ; (d)320000 fs, f_3

Fig.6.15 Configuration change of a polyethylene chain that is at the channel center during the injection process

图 6.16 示出了聚乙烯分子链分别在 x 、 y 和 z 方向上回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ ， $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 随时间的变化。从图中可以看到，在外力 f_1 和 f_2 作用下，聚乙烯分子链在三个方向上的回转半径均有相似的变化规律，并有别于外力 f_3 下的情况。在 f_1 和 f_2 作用下，由于区域 B 中棱锥斜面对聚乙烯流体的阻力作用， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 被逐步压缩；当流体粒子逐渐进入到平直窄通道后， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 转而升高，聚乙烯分子链逐步恢复到接近松弛后的初始值。但 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 在 f_3 作用下变化并不明显，170000 fs 后，聚乙烯分子链被逐渐拉伸最后也恢复到接近初始值。此外还可以看到在 f_1 和 f_2 外力作用下，回转半径 $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 、 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 均先随着时间的增加而略有增大；当流体粒子进入区域 B 中的平直窄通道后， $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 、 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 由于几何条件的限制而减小。而在 f_3 外力作用时， $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 、 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 变化均不明显。由此可以得出，在 f_3 外力作用下，聚乙烯分子链仅在流动方向被逐渐拉伸，使得其更容易流动到区域 B 中，从而达到注射要求。

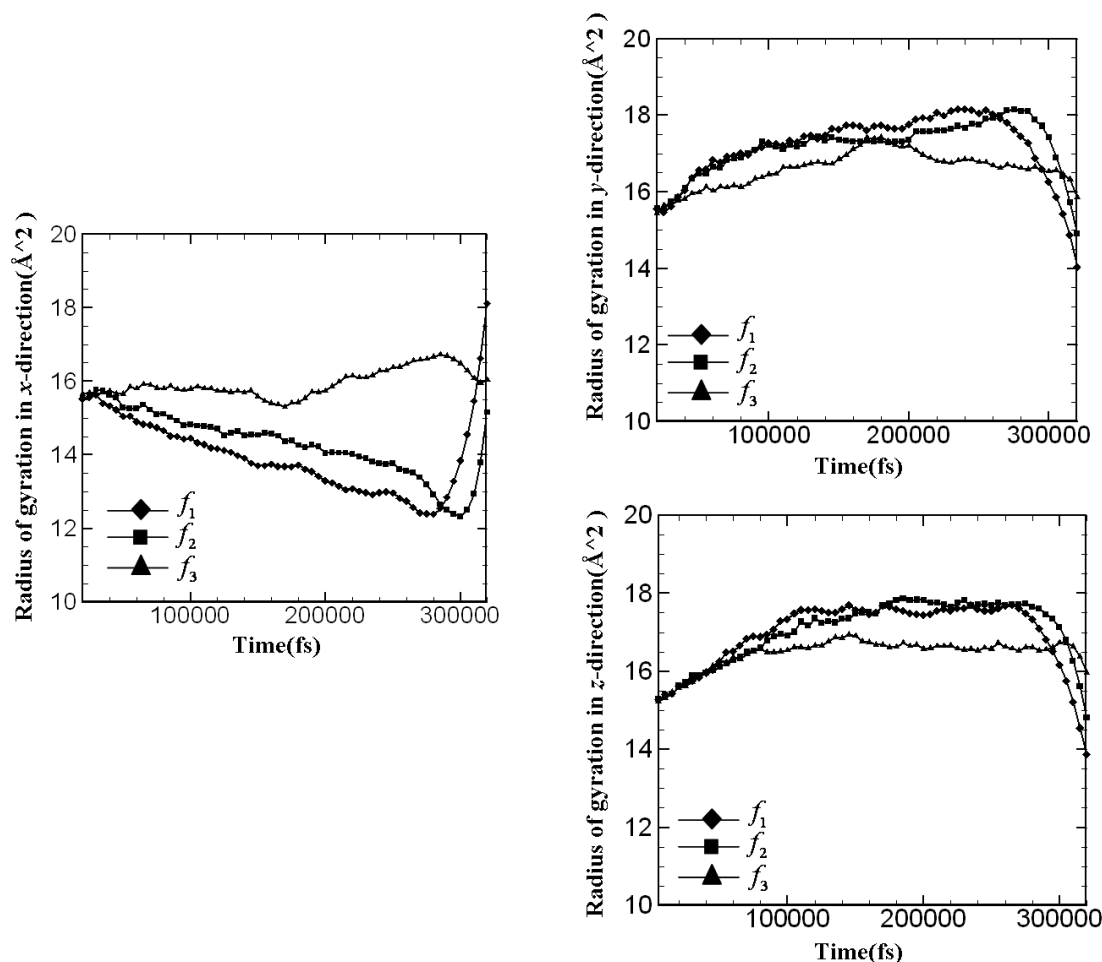


图 6.16 不同外力下 $\alpha=45^\circ$ 通道中聚乙烯分子链的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ ， $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 随时间的变化

Fig.6.16 Radii of gyration along x -, y - and z - directions under different external forces

6.4 长链聚乙烯流体注射过程的模拟

在松弛后，给通道左侧可移动壁面施加一个 x 正方向的速度 $v=100$ m/s，同时，

给系统中所有的亚甲基粒子施加一个外力场 f 推动聚乙烯流体向区域 B 流动，直至可移动壁面停在区域 A 与区域 B 的分界处，注射过程模拟计算时间为 300000 fs。

6.4.1 纳米通道结构对聚乙烯流体注射流动的影响

图 6.17 示出了以外加作用力 $f = 20 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{\AA}$ 完成注射过程时，不同截面形状通道区域 B 中聚乙烯分子链的分布情况。从图中可以看出，在外力场作用下聚乙烯分子均流动到区域 B 中，但是流动距离随着通道截面形状的不同而不同。在相同外力作用下，随着通道锥面倾角减小，聚乙烯分子流动距离增大，区域 B 中聚乙烯流体能达到的最远位置分别为 $546.59 \text{\AA}$ ， $545.59 \text{\AA}$ ， $536.49 \text{\AA}$ 和 $534.69 \text{\AA}$ 。这同样是由于当聚乙烯分子链在外力作用下流动到区域 B 时，随着通道锥面倾角增大，虽然亚甲基粒子在流动方向上受到的阻力逐渐减小，但由于通道体积的增大，导致聚乙烯流体流动距离缩短，聚乙烯分子链在单位面积上的粒子密度也逐渐减小。从图中还观察到，在锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 的纳米通道中，注射过程结束时，在松弛过程后形成的均匀空隙全部消失了，而在平直纳米通道中则存在大量不均匀空隙。

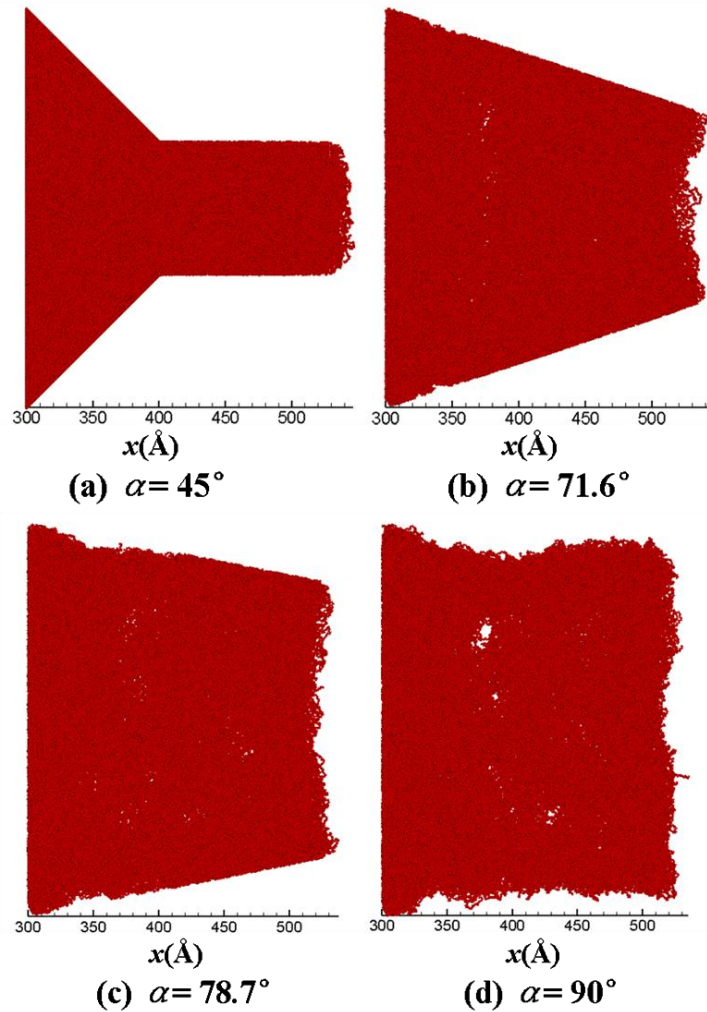


图 6.17 注射过程完成时区域 B 中的聚乙烯分子链分布情况

Fig.6.17 Snapshots of distributions of the polyethylene chains in different nano-channels after injection

图 6.18 示出了聚乙烯分子链在坐标 y 和 z 方向上的分子链密度分布。在四种通道中，聚乙烯分子链密度在 y 和 z 壁面上最小；后快速升高并出现了峰值，锥面倾角为 $\alpha=78.7^\circ$ 和 $\alpha=90^\circ$ 的峰值最大，锥面倾角为 $\alpha=90^\circ$ 的峰值到壁面的距离最大。将分子链密度峰值所在位置到壁面的距离定义为吸附层，则从图中看到，四种通道结构中，锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的通道中吸附层最薄，吸附层内聚乙烯分子链的密度也最小，此时聚乙烯分子链在绝大部分通道空间内具有较均匀的密度分布。此外，图 6.19 还示出了聚乙烯分子链中亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的密度分布。与分子链密度分布相似，三种结构通道中，亚甲基粒子密度分布也均在接近 y 和 z 壁面附近出现了峰值，且该峰值随着锥面倾角的减小而逐渐靠近壁面。但有所不同的是，在锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的通道中，亚甲基粒子密度分布的最大值出现在 y 和 z 的壁面上，并迅速下降至一稳定值，然后在通道内绝大部分区域达到均匀分布。从图 6.19 中还可以看到，随着锥面倾角的增大，吸附层增厚，吸附层内的粒子数增多，这导致通道内粒子密度的降低，在 y 向层数分布上，在锥面倾角 $\alpha=71.6^\circ$ 和 $\alpha=78.7^\circ$ 的通道中，通道内部的粒子密度均低于 $\alpha=45^\circ$ 的通道；在锥面倾角 $\alpha=90^\circ$ 的通道中，吸附层最厚，通道内部的粒子密度变化波动较其它三种通道结构变化大，粒子分布不均匀。在 z 向层数分布上，锥面倾角 $\alpha=71.6^\circ$ 通道中，通道内部的粒子密度低于 $\alpha=45^\circ$ 的通道；在锥面倾角 $\alpha=78.7^\circ$ 和 $\alpha=90^\circ$ 的通道中，吸附层较厚，通道内部的粒子密度变化波动较大，粒子分布不均匀。因此，无论是聚乙烯分子链的密度分布还是亚甲基粒子的密度分布，模拟结果均表明：在锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的通道中聚乙烯分子充分填充整个通道，分布最为均匀，没有非均匀的空隙出现；而在其他通道中，由于各密度分布在通道内较低、波动大，导致了空隙的出现。

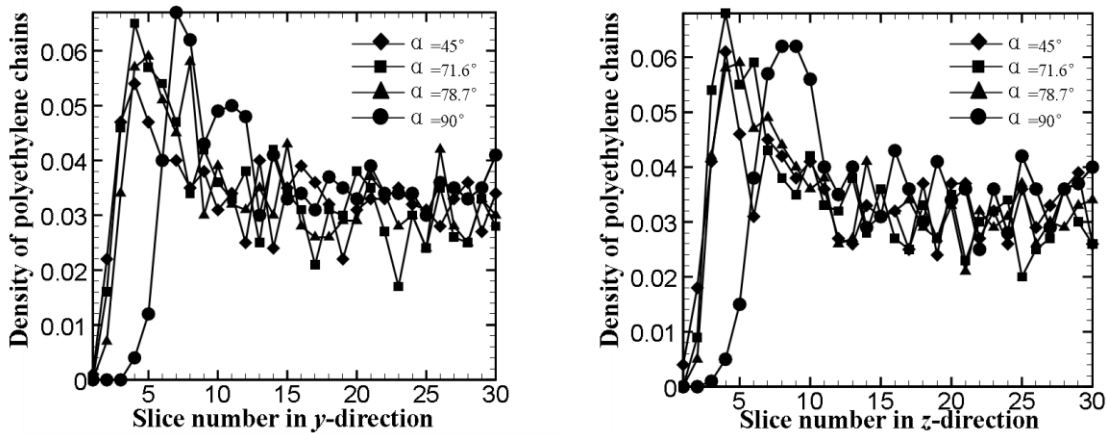


图 6.18 聚乙烯分子链在坐标 y 和 z 方向上的分子链密度分布

Fig.6.18 Density profiles of the polyethylene chain along y - and z - directions

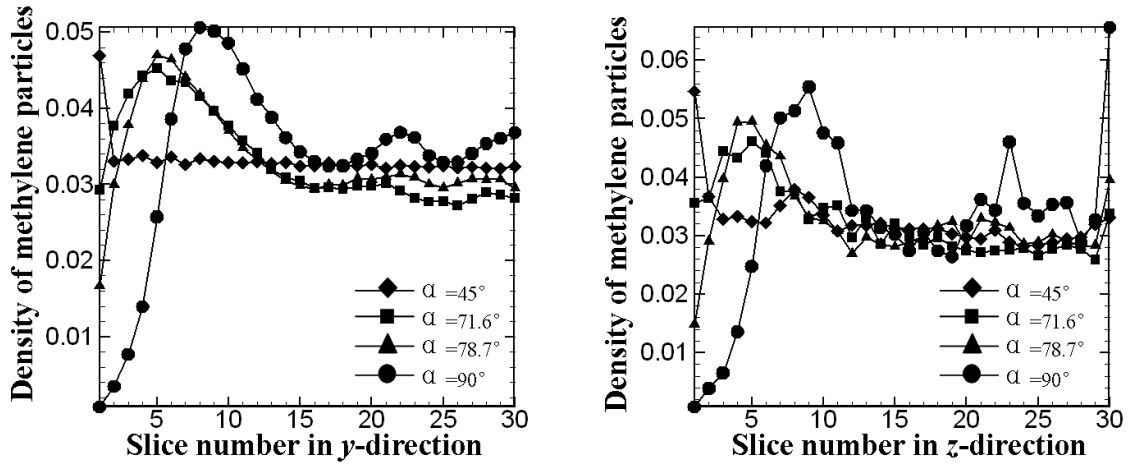
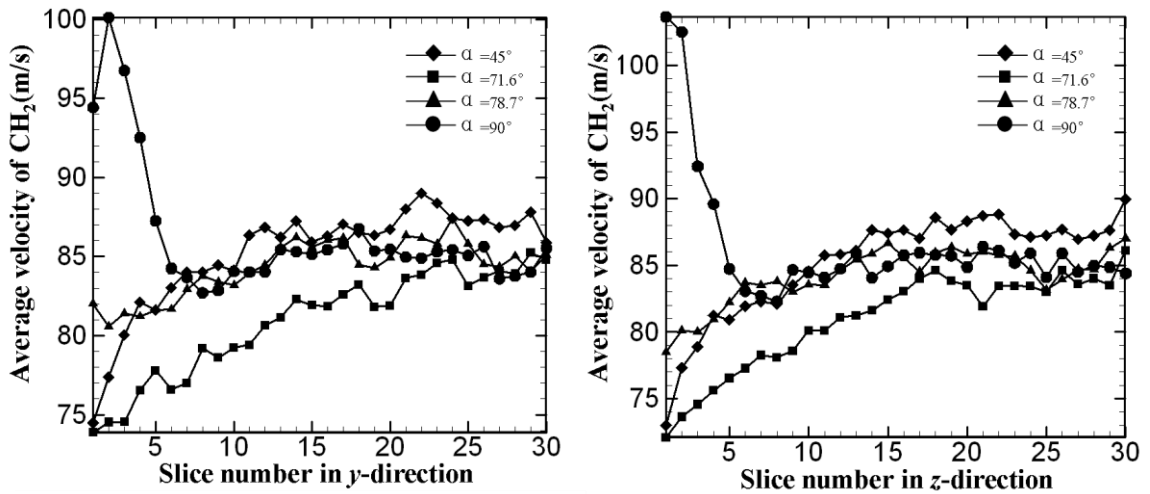
图 6.19 亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的粒子密度分布Fig.6.19 Density profiles of the methylene particles along y - and z - directions

图 6.20 示出了亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的粒子平均速度分布。在锥面倾角 $\alpha=90^\circ$ 的通道中，粒子平均速度在壁面及壁面附近出现最大值并 6 层左右迅速减小。在其它三种变截面通道中，由于聚乙烯分子链受到来自倾斜壁面的阻力，粒子平均速度均在靠近壁面处最小并逐渐增大。沿着壁面向中心轴方向，四种通道中的粒子平均速度值越来越接近，最后趋于一个定值。此外，可以发现，锥面倾角和变截面通道长度对通道内粒子平均速度起着重要的影响，较小的界面倾角和较长的变截面通道均将带来较大的流动阻力，从而导致流体流速减小。在本模拟算例中，两者的综合作用导致粒子的平均速度在锥面倾角 $\alpha=71.6^\circ$ 的通道中最小。

图 6.20 亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的平均速度分布Fig.6.20 Velocity profiles of the methylene particles along y - and z - directions

同样对链长 300 的分子链的构型进行了研究，但因为链长 300 的分子链的缠绕现象，并不能清晰的分辨出靠近壁面附近及通道中心处的分子，所以选取变截面通道中任意一条分子链构型的变化进行讨论。图 6.21(a)示出了松弛过程结束后某一条聚乙烯分子链的构型，可以看到，聚乙烯分子链卷曲在一起，没有被拉伸。图 6.21(b)-(e)分别示出了注射过程结束后四种不同通道中同一条聚乙烯分子链的构型，可以看到四种通道结构中聚乙烯分子都有不同程度的变形。在锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 和 $\alpha=71.6^\circ$ 两种通道结构中，聚乙烯分子链在流动方向上的拉伸较为明显，而且锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 时的构型有助于分子链流动到区域 B 中；但锥面倾角 $\alpha=78.7^\circ$ 和 $\alpha=90^\circ$ 通道结构中，聚乙烯分子链在流动方向上的变化并不明显，说明锥面倾角 $\alpha=78.7^\circ$ 和 $\alpha=90^\circ$ 通道结构不利于聚乙烯流体在流动方向上的运动。

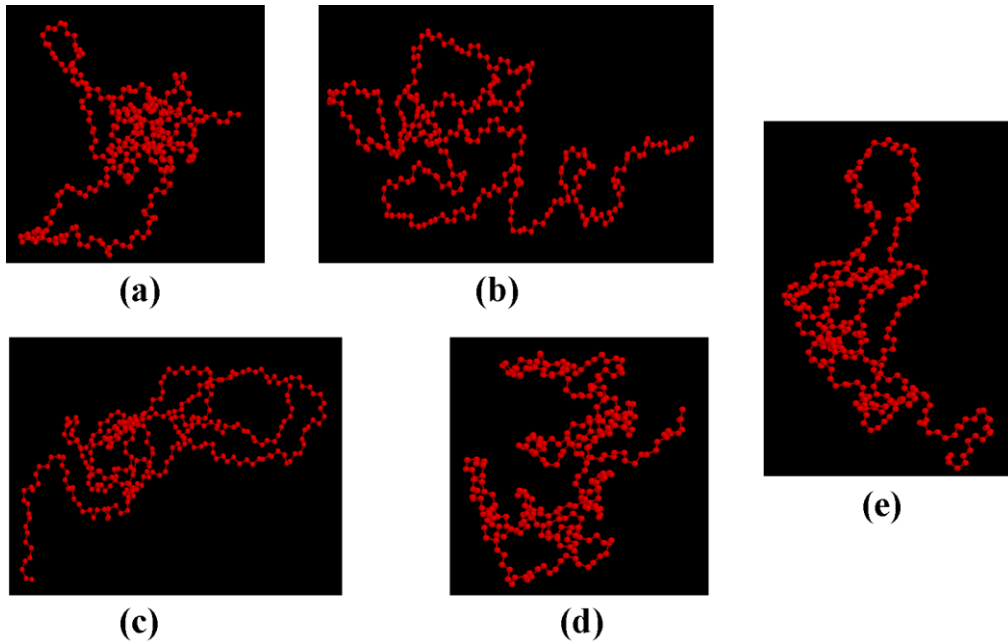


图 6.21 随机聚乙烯分子链构型变化:(a)20000 fs; (b)320000 fs, $\alpha=45^\circ$; (c) 320000 fs, $\alpha=71.6^\circ$;
(d)320000 fs, $\alpha=78.7^\circ$; (e) 320000 fs, $\alpha=90^\circ$

Fig.6.21 Configuration change of a polyethylene chain during the injection process

图 6.22 示出了不同结构通道中聚乙烯链在 x 、 y 和 z 方向上的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 随时间的变化。 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 的初始值为 $220.24 \text{ \AA}^2$ ，且由计算可知链长为 300 的聚乙烯分子链完全拉伸时 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 为 $17625.47 \text{ \AA}^2$ ，由此对比图 6.22 可知，在四种通道内的注射过程中，因为几何的限制，聚乙烯分子链均未完全扩展。从图中还可以看到，在锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 的通道中， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 先随时间减小，在 230000 fs 时，随着粒子开始进入到区域 B 中的平直窄通道， $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 转而持续增大，表明聚乙烯分子链在流动方向上被拉伸；而其它三种通道的 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 均随时间的增大而减小，没有出现分子链拉伸的现

象。此外，在四种通道中，聚乙烯链在 y 方向的回转半径 $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 z 方向的回转半径 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 均随着时间的增大而减小；其中，在锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 的通道中， $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 在 290000 fs 时，略有增大后又迅速减小。由此，我们可以得出在锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 的纳米通道中，聚乙烯分子链进入到区域 B 中平直窄通道后的一段时间内出现了明显的沿流动方向的单轴拉伸现象，这更有利于分子链的有序输送。

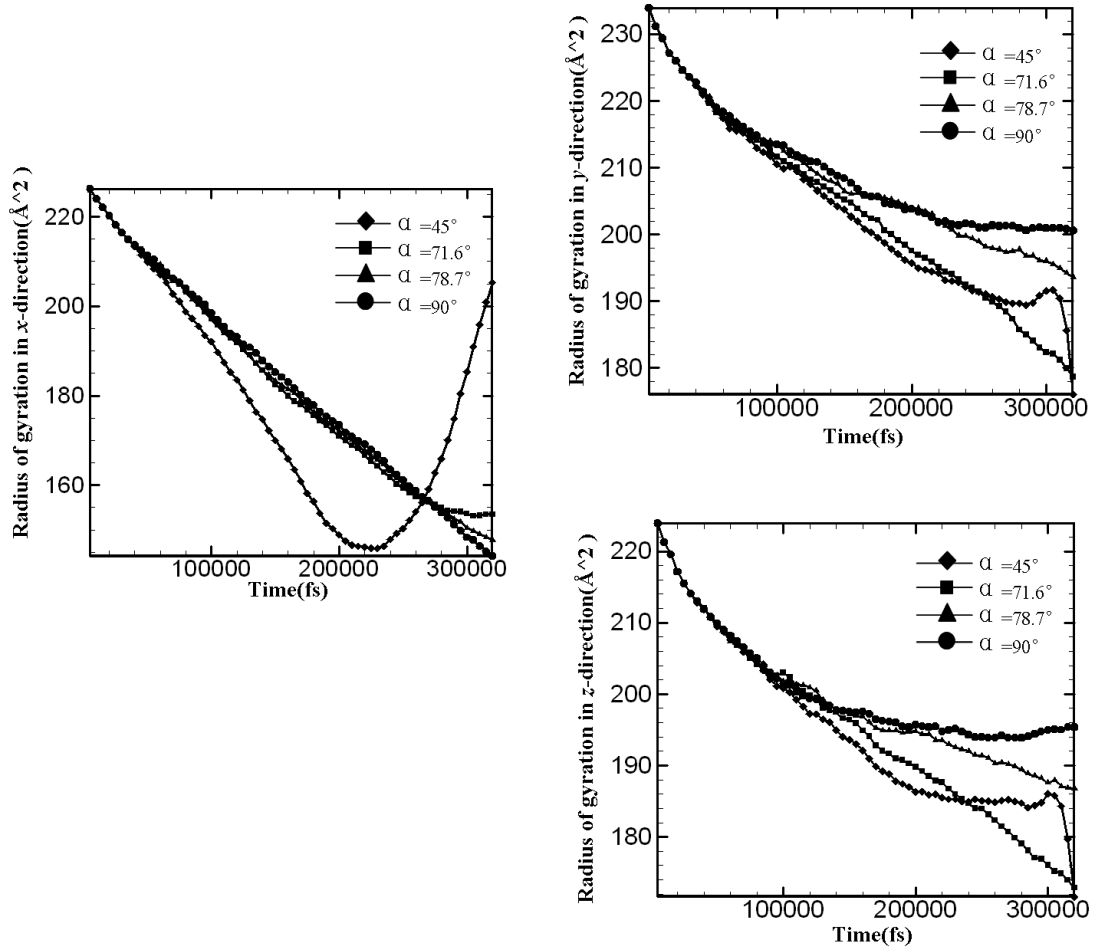


图 6.22 聚乙烯链在 x 、 y 和 z 方向上的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ ， $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 随着时间的变化

Fig.6.22 Radii of gyration with variation of time for different nano-channels

6.4.2 外加作用力对纳米通道内聚乙烯流体流动的影响

与不同通道结构内链长 30 的聚乙烯分子链的注射过程模拟结果相似，由上分析可知，在锥面倾角 $\alpha=45^\circ$ 的纳米通道中聚乙烯分子分布最为均匀，且出现了单轴拉伸现象，有利于分子链的有序输送，因此，本节针对该结构纳米通道研究外加作用力对聚乙烯流体流动的影响，模拟中外加作用力分别设定为 $f_1 = 5 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{\AA}$ 、 $f_2 = 10 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{\AA}$ 和 $f_3 = 20 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{\AA}$ [10]。

图 6.23 示出了在不同外力作用下，注射过程进行了 320000 fs 时纳米通道中聚乙烯分子链的分布。由图可知，聚乙烯流体在外力作用下流动到区域 B 中，流动的距离随着外加作用力的增大而增大。三种作用力下，聚乙烯流体停止流动时的 x 位置分别为 449.47 Å、456.35 Å 和 546.59 Å，流动距离增加的幅度随着作用力的增大而显著提高，且在注射过程结束时，松弛过程中形成的空隙均不再存在。图 6.24 示出了亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的粒子平均速度分布。由图可知，在三种作用力情况下，粒子平均速度均在壁面附近处最小并逐渐增大，而粒子平均速度随着作用力的增大而减小，在外力 f_3 作用下，粒子平均速度最小。

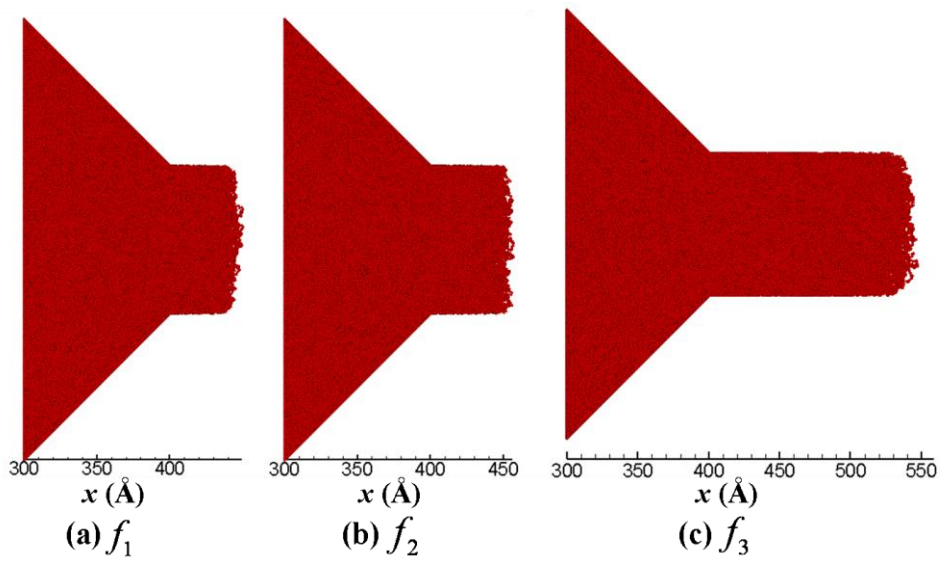


图 6.23 注射过程完成时 $\alpha=45^\circ$ 通道中的聚乙烯分子链分布情况图

Fig.6.23 Snapshots of distributions of the polymer chains under different external forces at 320000 fs

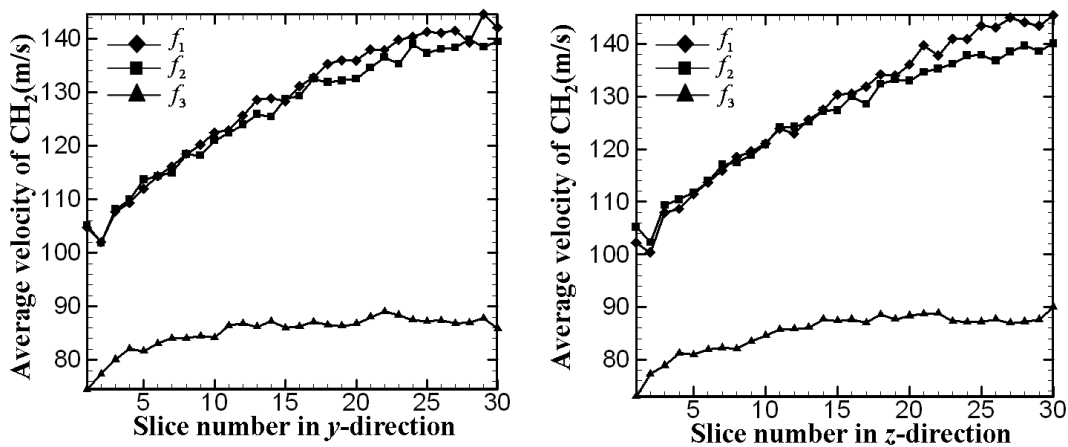


图 6.24 亚甲基粒子在坐标 y 和 z 方向上的平均速度分布

Fig.6.24 Velocity profiles of the methylene particles along y - and z - directions

图 6.25 示出了不同外力作用下, 注射过程前后变截面通道中一条随机聚乙烯分子链的构型变化。在松弛过程结束时, 聚乙烯分子链卷曲在一起(见图 6.25a)。注射过程完成后, 可以看到聚乙烯分子链在流动方向上都有不同程度的被拉伸(见图 6.25b-d), 而外力 f_3 作用下, 分子链的尾部有一条明显的“尾巴”, 这有利于分子链有序地进入到区域 B 中, 完成注射过程。对比图 6.23 和 6.24 中发现, 在外力 f_3 作用下, 粒子平均速度最小, 而流动距离却最远, 在这里主要是因为分子链沿流动方向形成的头大尾小的结构降低了流体分子链在流动方向上的阻力, 因此, 虽然外力 f_3 作用下粒子平均速度最小, 但其分子链在流动方向上的显著拉伸使得其移动距离却最大。

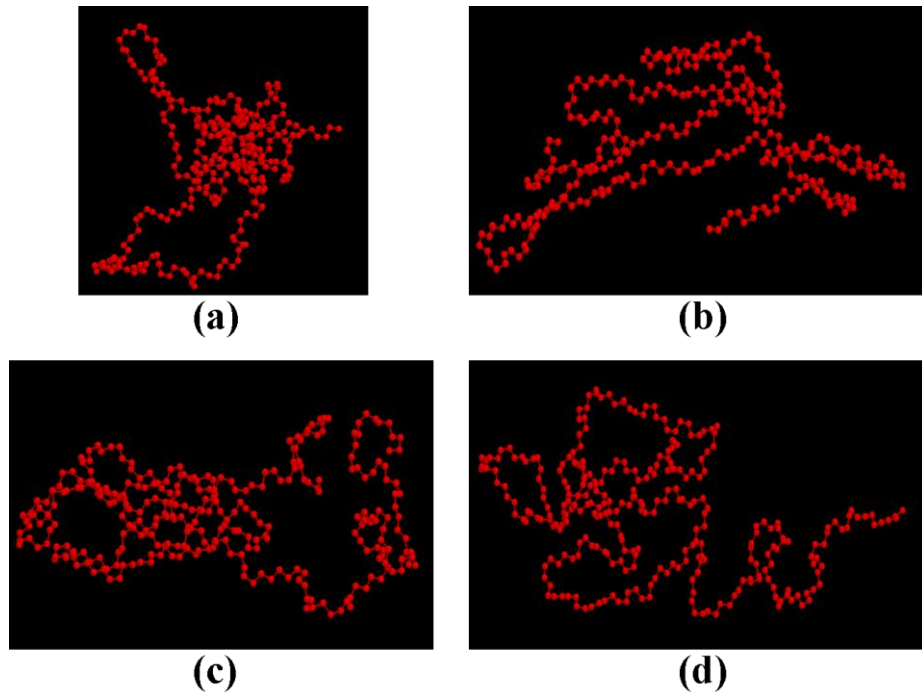


图 6.25 随机聚乙烯分子链构型变化: (a)20000 fs; (b)320000 fs, f_1 ; (c) 320000 fs, f_2 ; (d)320000 fs, f_3

Fig.6.25 Configuration change of a random polyethylene chain during the injection process

图 6.26 示出了聚乙烯分子链分别在 x 、 y 和 z 方向上回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 随时间的变化。从图中可以看到, $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 均随时间的增大先减小后增大, 但在外力 f_3 作用下, 聚乙烯分子被压缩的程度相对较小, 且分子链在流动方向上被拉伸的时间和幅度都远远大于其它两种作用力条件下分子链的拉伸, $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 在模拟结束时也接近松弛后的初始值。此外, 在外力 f_1 和 f_2 作用下, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 有相似的变化规律, 并有别于外力 f_3 下的情况。在 f_1 和 f_2 作用下, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 随时间先增大后减小; 而在外力 f_3 作用下, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 随时间的增大而持续减小。由此可以得出, 在外力 f_1

和 f_2 作用下，在很长一段时间内出现了垂直于流动方向的拉伸现象，这极不利于注射过程的完成；而在 f_3 外力作用下，聚乙烯分子链仅在流动方向被逐渐拉伸，使得其更容易流动到区域 B 中，从而达到注射要求。

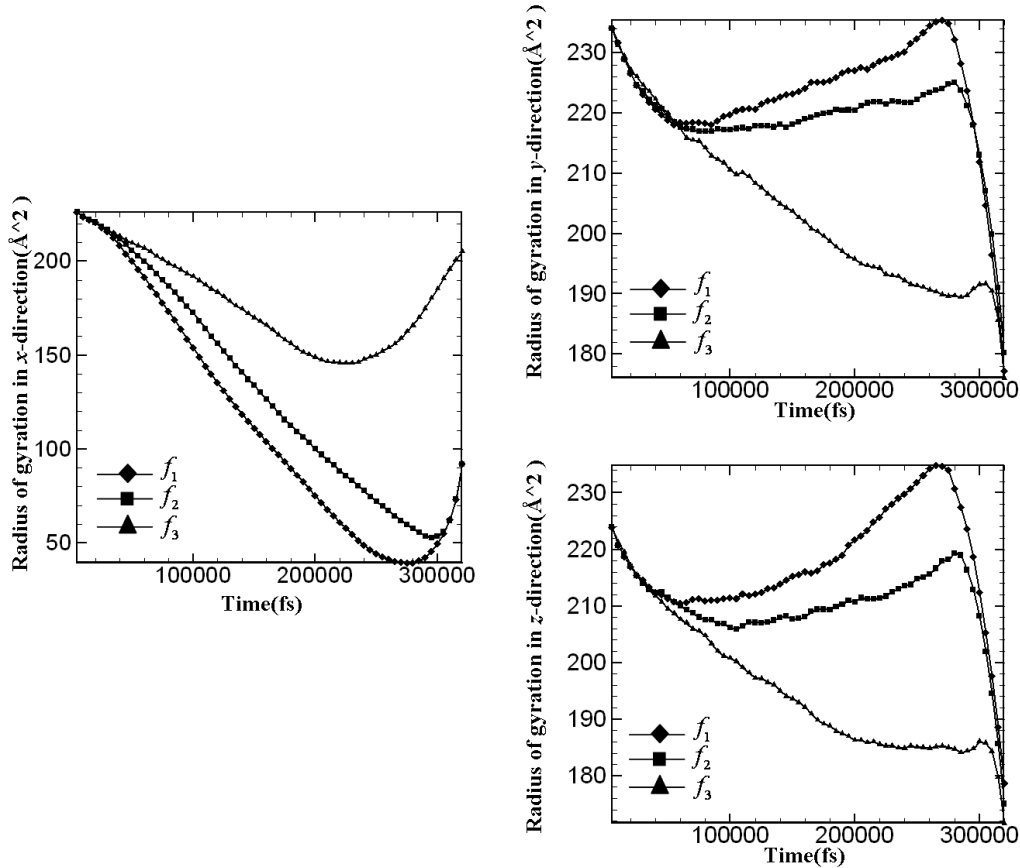


图 6.26 不同外力下 $\alpha=45^\circ$ 通道中聚乙烯分子链的回转半径 $\langle R_{gx}^2 \rangle$, $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 随时间的变化

Fig.6.26 Radii of gyration along x-, y- and z- directions under different external forces

6.5 小结

本章采用分子动力学方法对链长 30 和链长 300 的聚乙烯分子链在变截面纳米通道中注射流动的流变特性进行了研究，探讨了通道结构和外加作用力对纳米通道内聚乙烯流体注射流动的影响，得到以下主要结论：

- 1) 靠近壁面存在粒子吸附层，且吸附层的厚度随通道锥面倾角的增大而增大；
- 2) 在锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的变截面纳米通道中，聚乙烯分子链分布最为均匀，且在注射过程中出现了沿流动方向的单轴拉伸现象，降低了流动阻力，增加了分子链在流动方向上的占位；
- 3) 在锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的变截面纳米通道中，在较大作用力条件下，链长 300 的聚

乙烯分子链在流动方向上会出现头大尾细的结构，有利于注射过程的完成；

4)注射过程中，聚乙烯分子链在变截面纳米通道中的运动距离随着锥面倾角减小及外加作用力增大而增大；

5)在本章模拟范围内，无论是链长 30 还是链长 300 的聚乙烯流体，在锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的纳米通道中施加外力 $f = 20 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{\AA}$ 更有利于分子链有序地进入到变截面通道中完成注射过程。

7 结 论

7.1 本文主要结论

本文首先提出了半反射壁面边界条件处理方法,并对该方法进行了验证,在此方法基础上,分别采用平衡态分子动力学方法和非平衡态分子动力学方法研究了聚乙烯分子链在纳米间距平行平板和纳米矩形通道中的特性,针对纳米注射这一广泛应用的实际技术,本文针对具体的典型短链(链长 30)和长链(链长 300)聚乙烯分子链在变截面纳米通道中的注射过程采用分子动力学方法进行了模拟,主要得到以下结论:

- 1)半反射壁面条件处理方法是一种综合了随机反射法和全反射法优点的壁面边界处理方法,并可以应用于任何纳米通道中的分子动力学模拟;
- 2)在其它条件相同的通道中,分子链链长不影响亚甲基粒子在通道中的分布趋势,但链长 300 相对于链长 30 的亚甲基粒子在中心轴附近出现的几率高;链长 300 相对于链长 30 的聚乙烯分子链更加集中分布在中心轴附近;此外,链长 300 的分子链在通道中会出现缠绕现象,而链长 30 的聚乙烯分子链在通道中较为伸展;
- 3)在其它条件相同的通道中,平衡态的纳米间距平行平板通道中,通道宽度对聚乙烯流体在通道中的亚甲基粒子和分子链分布的影响不明显;在非平衡态流动的纳米间距平行平板通道中和平衡态的纳米矩形通道中,壁面对聚乙烯分子链发生吸附作用,随着通道宽度(矩形通道高度与宽度比值)增大,聚乙烯分子链的分布重心由壁面逐渐向中心轴转移,聚乙烯分子链的集中对聚乙烯的流动除了具有阻力的影响之外,还起到了稳定聚乙烯流体流动速度的作用;在非平衡态流动的纳米矩形通道中,随着通道高度与通道宽度比值的增大,粒子密度和分子链密度由不均匀分布逐渐转变为在通道中心处的均匀分布,聚乙烯分子链在流动方向被显著拉伸;
- 4)在其它条件相同的通道中,亚甲基粒子和聚乙烯分子链随着系统平均密度的增大而逐渐呈现出均匀分布,聚乙烯分子链的分布是先占据通道中心轴的位置,再由中心轴向壁面方向,逐渐充满整个通道;
- 5)在其它条件相同的通道中,随着外加作用力的增大亚甲基粒子和聚乙烯分子链在通道中的分布有变得均匀的趋势;在纳米矩形通道中,随着外力增大,粒子平均速度增大;分子链开始被拉伸的时间变短,分子链被显著拉伸的次数减少。
- 6)聚乙烯在变截面通道中的注射过程结束时,靠近壁面存在粒子吸附层,且吸附层的厚度随通道锥面倾角的增大而增大;
- 7)在锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的变截面纳米通道中,聚乙烯分子链分布最为均匀,且在注射过程中出现了沿流动方向的单轴拉伸现象,降低了流动阻力,增加了分子链在

流动方向上的占位；

8) 在锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的变截面纳米通道中，在较大作用力条件下，链长 300 的聚乙烯分子链在流动方向上会出现头大尾细的结构，有利于注射过程的完成；

4) 注射过程中，聚乙烯分子链在变截面纳米通道中的运动距离随着锥面倾角减小及外加作用力增大而增大；5) 在本文模拟范围内，无论是链长 30 还是链长 300 的聚乙烯流体，在锥面倾角为 $\alpha=45^\circ$ 的纳米通道中施加外力 $f = 20 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}$ 更有利于分子链有序地进入到变截面通道中完成注射过程。

7.2 后续工作

因为高分子聚合链复杂的结构和实验数据的不完整，本文采用分子动力学方法模拟了一种典型的高分子聚合物聚乙烯在各种纳米通道中的流动性质，虽然得到了很多有指导意义的结果，但该研究仍然只是一个起步阶段，还有待进行深入的探讨，现列举可以进行继续研究的内容：

1) 因为特性参数的缺乏，本文只模拟了聚乙烯流体这种典型的高分子聚合物，而真实世界中的高分子聚合物多种多样，也会因为特性参数的不同而可能出现不同的结果；

2) 本文的模拟采用的是虚拟热壁面，而真实世界中的通道壁面都是存在原子(分子)结构的，可以考虑加入壁面粒子与流体粒子的相互作用力进而继续研究；

3) 本文的研究中，因为考虑到流体流动性和计算时间的问题，只具体针对了注射问题和采用聚乙烯密度相对较小的流体，可以考虑模拟其他通道模型和加大聚乙烯流体的密度继续进行研究。

致 谢

我的研究生生涯是我人生 27 个多年头以来最坎坷的岁月，在即将告别我奋斗了快 9 年的母校之际，我有很多话想对很多人说，但千言万语，都比不上我心中的感激之情。接近 5 年的硕士研究生奋斗史，我曾经自嘲说我是最老的研究生，我遇到了很多困难、挫折和痛苦，但我感谢每一次的挫败带给了我性格中刚毅与顽强，我感谢每一次失败带给我的成长。5 年以前我把自己看成树苗，需要别人的浇灌才能生长，5 年后的今天，我说我是大树，我可以撑起自己的天空。5 年的时间，很多人给我施过肥浇过水，俗话说，树再大也忘不了根的情，我要感谢的人实在太多。

我的导师廖强老师，我记得他第一次带我参加传热传质组的小组会议，当时我就被一种浓浓的学术氛围所吸引，我告诉自己说我一定要加入这样优秀的团队；朱恂老师，她也是我的导师，当然我可能更愿意把她看成可以谈心的前辈，朱老师除了关心每一位学生的生活外，对待学术绝对可以算的上一丝不苟，我的邮箱里一直珍藏着朱老师在凌晨大家熟睡的时候，给我发的修改好的论文稿件；石老师，手把手带我踏入研究生大门的老师，我一直忘不了他带我我对自己研究工作的颠覆性的思考；王宏老师，可能我更愿意叫他师兄，因为他就像大哥哥一样在我遇到困难的时候挺身而出；我日本的导师 Yashiro 先生和蔼可亲，他在分子动力学方面深厚的造诣让我敬佩；当然何川老师，王永忠老师，丁玉栋老师，李俊老师，叶丁丁老师，所有实验室的兄弟姐妹，已经毕业的师兄师姐们等在 5 年的时间里对我的帮助和关心我也一直不会忘记。

最后我要感谢我的父母，感谢你们不怨不悔地养了我 27 年，让我过了 27 年除了读书就再也没有后顾之忧的日子，古语说三十而立，虽然我不确定我可不可以三十的时候立事，但我早已暗下决定，我会尽我的努力让你们过上好日子。

本文得到重庆大学工程热物理研究所和国家自然科学基金(No.50976119)的赞助，在此表示感谢。

冯 洁

二〇一〇年十一月

参考文献

- [1] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- [2] Lin, Yn-Hwang. Polymer Viscoelasticity[M]. World Scientific, 2003.
- [3] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学[M]. 高等教育出版社, 2002.
- [4] 吴健康. 微流体系统流场-电场-热传导相互作用基础问题[J]. 气体物理-理论与应用, 2008. 3(1): 1-7.
- [5] 于同隐. 高聚物的粘弹性[M]. 上海科学技术出版社, 1986.
- [6] Bitsanis, I, Magda J J, Tirrell M. Molecular dynamics of flow in micropores[J]. J.Chem.Phys., 1987. 87(3): 1733-1750.
- [7] 曹柄阳, 陈民, 过增元. 纳米通道滑移流动的分子动力学研究[J]. 工程热物理学报, 2003. 24(4): 670-672.
- [8] 过增元. 国际传热研究前沿-微细尺度传热[J]. 力学进展, 2000. 30(1): 1-7.
- [9] 刘静. 微米、纳米尺度传热学[M]. 科学出版社, 2001.
- [10] Rapaport, D C. The art of molecular dynamics simulation[M]. Cambridge University Press, 2004.
- [11] 文玉华, 朱如曾. 分子动力学模拟的主要技术[J]. 力学进展, 2003. 33(1): 65-73.
- [12] Kotake, Susumu. Molecular Mechanical Engineering[J]. JSME International Journal, 1995. 2(1): 38-48.
- [13] Ferry, J.D. Viscoelastic Properties of Polymers[M]. John Wiley and Sons, New York, 1970.
- [14] Perkins, T.T., Smith D.E., Chu S. Single polymer dynamics in an elongational flow[J]. Science, 1997. 276: 2016-2021.
- [15] Smith, D.E., Chu S. Response of flexible polymers to a sudden elongational flow[J]. Science, 1998. 281: 1335-1340.
- [16] Smith, D.E., Babcock H.P., Chu S. Single-polymer dynamics in steady shear flow[J]. Science, 1999. 283: 1724-1727.
- [17] Kang, S.H., Lee S., Yeung E.S. Direct observation of single native DNA molecules in a microchannel by differential interference contrast microscopy[J]. Anal. Chem., 2004. 76(15): 4459-4464.
- [18] Shrewsbury, P.J., Muller S.J., Liepmann D. Effects of flow on complex Biological Macromolecules in Microfluidic Devices[J]. Biomedical Microdevices, 2001. 3(3): 225-238.
- [19] Allen, M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids[M]. Clarendon Press. Oxford, 1987.

- [20] Rudisill, J.W., Cummings P.T. Brownian dynamics simulation of model polymer fluids in shear flow. I. Dumbbell models[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1992. 41(3): 275-288.
- [21] Madras, N., Sokal A.D. The pivot algorithm: A highly efficient Monte Carlo method for the self-avoiding walk[J]. J. Stat. Phys., 1988. 50: 109-186.
- [22] Kremer, K. Statics and dynamics of polymeric melts: a numerical analysis[J]. Macromolecules, 1983. 16(10): 1632-1638.
- [23] Jendrejack, R.M., Dimalanta E.T. DNA dynamics in a microchannel[J]. Phys. Rev. Lett., 2003. 91(3): 038102/1-038102/4.
- [24] Nitsche, L.C., Hinch E.J. Shear-induced lateral migration of Brownian rigid rods in parabolic channel flow[J]. J. Fluid Mech., 1997. 332: 1-21.
- [25] Schiek, R.L., Shaqfeh E.S.Q. Cross streamline migration of slender, Brownian fibers in plane poiseuille flow[J]. J. Fluid Mech, 1997. 332: 23-39.
- [26] Doyle, P.S., Shaqfeh E.S.G., Gast A.P. Dynamics simulation of freely draining flexible polymers in steady linear flows[J]. J. Fluid Mech, 1997. 334: 251-291.
- [27] Doyle, P.S., Shaqfeh E.S.G. Dynamic simulation of freely-draining, flexible bead-rod chains: Start-up of extensional and shear flow[J]. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1998. 76: 43-78.
- [28] Hur, J.S., Shaqfeh E.S.G, Larson R.G. Brownian dynamics simulations of single DNA molecules in shear flow[J]. J. Rheol., 2000. 44: 713-742.
- [29] 罗筱薇, 石泳, 朱恂, et al. 微纳米尺度上含 DNA 分子流体传输规律的多尺度算法研究进展[J]. 机械工程学报, 2010. 46(14): 143-153.
- [30] Herrchen, Markus, Hans Christian Otttinger. A detailed comparison of various FENE dumbbell models[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1997. 68: 17-42.
- [31] Fan, Xi Jun, Liu Tony W. Equilibrium and steady-state flow properties of a suspension of freely rotating chains[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1986. 19(3): 303-321.
- [32] 方建农, 范西俊. 自由旋转珠杆链分子模型的 Brown 动力学模拟[J]. 化工学报, 1997. 48(4): 395-400.
- [33] Bishop, Marvin, Kalos M.H., Frishch H.L. Molecular dynamics of polymeric systems[J]. J. Chem. Phys, 1979. 70(3): 1299-1304.
- [34] Rapaport, D.C. Molecular dynamics study of a polymer-chain in solution[J]. J. Chem. Phys, 1979. 71(8): 3299-3303.
- [35] Bruns, W., Bansal R. Molecular dynamics study of a single polymer chain in solution[J]. J. Chem. Phys, 1981. 74(3): 2064-2072.
- [36] Bruns, W., Bansal R. Molecular dynamics study of a single polymer-chain in

- solution.II.Bead-spring model[J]. J. Chem. Phys, 1981. 75(10): 5194-5152.
- [37] Bruns, W., Bansal R. Role of attractive forces in determining the relaxation behavior of polymeric systems[J]. J. Chem. Phys, 1981. 74(11): 6534-6535.
- [38] Dunweg, B., Kremer K. Molecular dynamics simulation of a polymer-chain in solution[J]. J. Chem. Phys, 1993. 99(9): 6983-6997.
- [39] Rudisill, J.W., Cummings P.T. Non-equilibrium molecular dynamics approach to the rheology of model polymer fluids[J]. Fluid Phase Equilibria, 1993. 88: 99-113.
- [40] Grest, G.S., Kremer K. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath[J]. Phys. Rev. A, 1986. 33(5): 3628-3631.
- [41] Kremer, K., Grest G.S. Dynamics of entangled linear polymer melts- A molecular dynamics simulation[J]. J. Chem. Phys, 1990. 92(8): 5057-5086.
- [42] Khalatur, P.G., Papulov Y.G., Pavlov A.S. The influence of solvent on the static properties of polymer chains in solution: A molecular dynamics simulation[J] Mol. Phys., 1986. 58(5): 887-895.
- [43] Hess, S. Rheological properties via nonequilibrium molecular dynamics from simple towards polymeric liquids[J]. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1987. 23: 305-319.
- [44] Edberg, Roger, Morriss G.P., Evans Denis J. Rheology of *n*-alkanes by nonequilibrium molecular dynamics[J]. J. Chem. Phys, 1987. 86(8): 4555-4570.
- [45] Kroger, Martin, Loose Werner, Hess Siegfried. Rheology and structural changes of polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics[J]. J. Rheol., 1993. 37(6): 1057-1079.
- [46] Aoyagi, T., Doi M. Molecular dynamics simulation of entangled polymers in shear flow[J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 2000. 10: 317-321.
- [47] Aoyagi, Takeshi, Takimoto Jun-Ichi, Doi Masao. Molecular dynamics study of polymer melt confined between walls[J]. J. Chem. Phys, 2001. 115(1): 552-559.
- [48] 李奕杰, 魏东山, 金熹高, et al. 受限状态聚合物熔体的分子动力学模拟[J]. 高等学校化学学报, 2007. 28: 992-995.
- [49] 刘佳, 赵莉, 吕中元, et al. 聚乙烯链在碳纳米管侧壁吸附的动力学模拟研究[J]. 高等学校化学学报, 2008. 29: 2389-2392.
- [50] 任瑛, 高健, 葛蔚, et al. 分子动力学模拟亲水性纳米窄缝中的聚乙烯分子[J]. 科学通报, 2008. 53(8): 893-899.
- [51] 张国梁, 卢宇源, 宋建晖, et al. 溶液中柔性树枝状高分子的分子动力学模拟[J]. 高等学校化学学报, 2010. 31: 199-204.
- [52] Nagayama, Gyoko, Cheng Ping. Effects of interface wettability on microscale flow by molecular dynamics simulation[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer,

2004. 47: 501-513.
- [53] Yang, S.C., Fang L. B. Effect of surface roughness on slip flows in hydrophobic and hydrophilic microchannels by molecular dynamics simulation[J]. Molecular Simulation, 2005. 31: 971-977.
- [54] Kim, J.M., Keffer M., Edwards B.J. Rheologica and entanglement characteristics of linear-chain polyethylene liquids in planar Couette and planar elongational flows[J]. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 2008. 152: 168-183.
- [55] 徐超, 何雅玲, 王勇. 纳米通道滑移流动的分子动力学模拟研究[J]. 工程热物理学报, 2005. 26(6): 912-914.
- [56] 刘彬武. 微通道中流体流动与凝结特性的分子动力学研究[D]. 重庆大学硕士学位论文, 2008.
- [57] 解辉, 刘朝, 刘彬武. 纳米通道内会和气体流动的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2009. 25(5): 994-998.
- [58] Mi, Xiao-Bing, Allen T, Chwang. Molecular dynamics simulations of nanochannel flows at low reynolds numbers[J]. Molecules, 2003. 8: 193-206.
- [59] Castillo-Tejas, J. Flow of linear molecules through a 4:1:4 contraction-expansion using non-equilibrium molecular dynamics: Extensional rheology and pressure drop[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2009. 151: 48-59.
- [60] Fan, X.J., Nhan Phan-Thien, Ng Teng Yong, et al. Molecular dynamics simulation of a liquid in a complex nano channel flow[J]. Physics of Fluids, 2002. 14: 1146-1153.
- [61] 向恒, 姜培学, 刘其鑫, et al. 纳米通道内液体流动的分子动力学研究[J]. 工程热物理学报, 2008. 29(9): 1557-1984.
- [62] 李印实, 孙杰, 何雅玲. 纳米尺度扰流现象中流体分子运动行为研究[J]. 计算物理, 2008. 25(6): 711-716.
- [63] Jabbarzadeh, A., Atkinson J.D. Nanorheology of molecularly thin films of n-hexadecane in Couetter shear flow by molecular dynamics simulation[J]. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1998. 77: 53-78.
- [64] Yung, K.L., He L, Xu Y. Study of surface conditions and shear flow of LCP melts in nanochannels through molecular dynamics simulation[J]. Polymer, 2006. 47: 4454-4460.
- [65] Davis, P.J., Mation M.L., Todd B.D. Nonlinear shear and elongational rheology of model polymer melts at low strain rates[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2007. 147: 35-44.
- [66] Kramers, H.A. The viscosity of macromolecules in a streaming fluid[J]. Physica, 1944. 11(1): 1-19.

- [67] Rouse, P.E. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers[J]. J. Chem. Phys, 1953. 21: 1272-1280.
- [68] Yashiro, K., Ito T., Tomita Y. Molecular dynamics simulation of deformation behavior in amorphous polymer: nucleation of chain entanglements and network structure under uniaxial tension[J]. Mechanical Sciences, 2003. 45: 1863-1876.
- [69] Leach, A.R. Molecular modelling: principles and applications[M]. 2001.
- [70] Gorbounov, V., Kuban P, Dasgupta P.K. A nanoinjector for microanalysis[J] Analytical Chemistry. 75, 2003. 3919-3923.
- [71] Zeng, H.L., Nakagma T. Accurate nano-injection system for capillary gas chromatography[J]. Journal of chromatography A, 2009. 1216: 3337-3342.
- [72] Kim, S.W. Debinding behaviors of injection molded ceramic bodies with nano-sized pore channels during extraction using supercritical carbon dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2010. 51: 339-344.
- [73] Berkland, C., Pack D.W, Kim K.K. Controlling surface nano-structure using flow-limited field-injection electrostatic spraying (FFESS) of poly(D,L-lactide-co-glycolide) [J]. Biomaterials, 2004. 25: 5649-5658.
- [74] Lgnjatovic, N.L., Liu C.Z., Czernuszka J.K. Micro- and nano-injectable composite biomaterials containing calcium phosphate coated with poly(DL-lactide-co-glycolide) [J]. Acta Biomaterialia, 2007. 3: 927-935.
- [75] Friedl, R. Wimberger. The assessment of orientation, stress and density distributions in injection-molded amorphous polymers by optical techniques[J]. Prog. Polym. Sci, 1995. 20: 369-401.
- [76] Khor, C.Y., Ariff Z.M., Che Ani F. Three-dimensional numerical and experimental investigations on polymer rheology. International Communications in Heat and Mass Transfer[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2010. 37: 131-139.
- [77] Song, X., J.K. Chen. A comparative study on poiseuille flow of simple fluids through cylindrical and slit-like nanochannels[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2008. 51: 1770-1779.
- [78] Ziarani, A.S., A.A. Mohamad. A molecular dynamics study of perturbed Poiseuille flow in a nanochannel[J]. Microfluid Nanofluid, 2005. 2: 12-20.
- [79] 吴江涛, 刘志刚, 赵小明. 分子动力学模拟中不同短程作用力计算方法的效率研究[J]. 西安交通大学学报, 2002. 36(5): 477-481.
- [80] Verlet, L. Computer experiments on classical fluids, I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules[J]. Physical Review A, 1967. 159: 98-103.

- [81] Beeman, D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations[J]. J. Comp. Phys, 1976. 20: 130-139.
- [82] Satoh, A. Stability of various molecular dynamics algorithms[J]. J. of Fluid Engineering, 1997. 117: 97-103.
- [83] Andersen, H.C. Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature[J]. J. Chem. Phys, 1980. 72: 2384-2393.
- [84] Jabbarxadeh, A., Atkinson J.D., Tanner R.I. Rheological properties of thin liquid films by molecular dynamics simulations[J]. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1997. 69: 169-193.
- [85] 曹柄阳, 陈民, 过增元. 粗糙微通道内气体流动的分子动力学研究[J]. 工程热物理学报, 2004. 25: 131-134.
- [86] Travis, K.P., Todd B.D., Evans D.J. Poiseuille flow of molecular fluids[J]. Physica A, 1997. 240: 315-327.

附 录

A. 作者在攻读硕士学位期间发表的论文及申请专利目录：

- [1] Kisaragi Yashiro, Masato Maito, Shin-ichi Ueno, Feng Jie, Molecular dynamics simulation of polyethylene under cyclic loading: Effect of loading condition and chain length, *International Journal of Mechanical Sciences*, 52(2010), 136-145.
- [2] 冯洁, 廖强, 朱恂, 吴睿, 王宏, 丁玉栋, Kisaragi Yashiro, 变截面微纳米通道内聚乙烯分子注射过程的分子动力学模拟, *科学通报*, 已录用.
Jie Feng, Qiang Liao, Xun Zhu, Rui Wu, Hong Wang, Yudong Ding, Kisaragi Yashiro, Molecular dynamics simulation of injection of polyethylene fluid in a variable cross-section nanochannel, *Chinese Science Bulletin*, accepted.
- [3] 发明专利: 冯洁, 朱恂, 王宏, 吴睿, 丁玉栋, 廖强, 叶丁丁, 李俊, 王永忠, 分子动力学模拟中壁面边界的模拟方法, 申请号: 201010299639.6.

