

微纳粒子的定向性与热导率可控 的热智能材料研究

(申请清华大学工学博士学位论文)

培 养 单 位： 航天航空学院

学 科： 动力工程及工程热物理

研 究 生： 董 若 宇

指 导 教 师： 曹 炳 阳 教 授

二〇一六年六月

微纳粒子的定向性与热导率可控的热智能材料研究

董若宇

**Orientation of micro/nano particles and
thermal smart materials with tunable
thermal conductivity**

Dissertation Submitted to

Tsinghua University

in partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Doctor of Philosophy

in

Power Engineering and Engineering Thermophysics

by

Dong Ruoyu

Dissertation Supervisor: Professor Cao Bingyang

June, 2016

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解清华大学有关保留、使用学位论文的规定，即：

清华大学拥有在著作权法规定范围内学位论文的使用权，其中包括：（1）已获学位的研究生必须按学校规定提交学位论文，学校可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究生上交的学位论文；（2）为教学和科研目的，学校可以将公开的学位论文作为资料在图书馆、资料室等场所供校内师生阅读，或在校园网上供校内师生浏览部分内容；（3）根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》，向国家图书馆报送可以公开的学位论文。

本人保证遵守上述规定。

（保密的论文在解密后遵守此规定）

作者签名： _____

导师签名： _____

日 期： _____

日 期： _____

摘要

能源、航天、电子等领域对材料热性能复杂化的需求日渐突出。为应对材料热性能需实时调控的局面,本文提出基于定向性调控热导率的方法:外场控制下低维颗粒在液体中定向对齐分布,沿此定向方向热导率比未施加外场时提高,且热性能变化具有可逆性。本文采用分子动力学模拟和实验方法对这种热导率可外场调控的热智能材料的制备和热性能测试,以及与其机理相关的非球形颗粒转动扩散,外场控制的定向行为进行了较系统的研究。

转动扩散为质量在粒子自身球坐标系下的输运,基于统计理论提出棒状颗粒转动扩散系数计算的三种方法及可应用于片状颗粒的扩散张量,分别用于碳纳米管和石墨烯转动扩散的分子动力学模拟。实验研究稀土微米棒的自由、受限转动及大肠杆菌的受限转动,揭示转动形式、生物活性对转动扩散有显著影响。模拟与实验结果表明基于连续性流体力学的棒状颗粒转动扩散系数的传统理论公式具有局限性。

利用分子动力学模拟观察到碳纳米管在剪切流场中呈现完全定向、间断定向、随机取向三种定向行为,定向方向与流场方向呈 10° , 定向度和转动扩散系数在不改变碳纳米管直径时存在负相关关系。在直流电场下不带电矩形石墨烯在水中可出现定向行为,石墨烯平面平行于电场方向,水分子偶极矩在电场下的取向特点以及定向度与转动扩散系数的负相关关系可合理解释定向规律。对于不同外场控制的棒状和片状纳米颗粒,其转动定向本质上都是外场和布朗转动的共同作用。

微流体实验结果表明“花生状”非球形聚苯乙烯微胶粒在温度梯度场下以随机布朗转动为主,体现出微弱的定向性。微胶粒在温度梯度场下的热泳可由表面活性剂调控,当胶粒表面亲水性增强时,胶粒向热端运动趋势愈加显著,非球形胶粒向热端运动趋势小于相似尺寸球形胶粒。

制备获得氧化石墨烯-硅油热智能材料,实验表明热智能材料在直流电场下出现定向纤维链状结构,链的指向与电场方向平行,且随着电场强度的增大链状结构定向性提高。在 25°C 和 50°C 下,施加 300 V/mm 直流电场,颗粒质量分数为 1% 的分散液热导率可调控范围为 $100\%\sim 130\%$ 。理论初步预测质量分数增大到 15% 可使热导率调控范围增大至约 $100\%\sim 200\%$ 。

关键词: 热智能材料; 热导率; 定向; 转动扩散; 纳米颗粒

Abstract

The demands of complex thermal properties of materials have greatly arisen in various areas, including energy, aerospace and electronics. In this thesis, the method of tuning thermal conductivities based on the orientation control is proposed to meet the situation in which a real-time regulation of the thermal properties is required. Under external fields, the low-dimensional particles orient and align along a specific direction in liquid environments. Along the oriented direction, the thermal conductivity can be enhanced compared to the equilibrium state. And the situation can be reversed when the external fields are removed. In this thesis, the molecular dynamics (MD) simulations and the experiments are conducted to systematically investigate the preparation and thermal property measurements of this kind of thermal smart materials, and some highly related topics, including the rotational diffusion of nonspherical micro/nano particles and the orientation behavior controlled by external fields.

The nature of rotational diffusion is the mass transport of particles in its own spherical coordinates. Based on statistical theory, three methods for rodshaped particles and the diffusion tensor for platelike particles are proposed, and they are respectively utilized to calculate the rotational diffusion coefficient of carbon nanotube and graphene by MD simulations. The confined rotation and free rotation of upconversion microrods and the confined rotation of bacteria *E. coli* are studied under dark field microscopy. It is found that both the rotational type and biological liveness may substantially affect the Brownian rotation. The MD and the experimental results both point to the inadequacy of the classical literature theory, which is based on the continuous fluid mechanics and predicts the rotational diffusion coefficient of rodshaped particles, when used in practical situations.

Three kinds of orientation behavior, i.e. aligned orientation, interrupted orientation and random orientation are observed for a single carbon nanotube in a sheared fluid by MD simulations. The orientation direction is close to the flow direction with a small angle of about 10° . The orientation order has a negative correlation with rotational diffusion coefficient when the diameter of the tube is kept fixed. Under DC electric field, the uncharged rectangle graphene flake can orient with its plane parallel to the electric direction. The orientation characteristics of the water dipole moment under electric field

and the negative correlation between orientation order and rotational diffusion coefficient can reasonably explain the above results of graphene orientation. For the rodshaped and platelike nanoparticles under external fields, the physical mechanism of orientation is actually the coupled effect from Brownian rotation and the external fields.

In the microfluidic experiments, the “peanut”-like nonspherical polystyrene colloids show a very small orientation order toward a preferred direction along with the dominated random Brownian rotation under thermal gradient. The colloid thermophoresis can be tuned by adding surfactants. The surfactants can make the colloid surface more “hydrophilic”, and the thermophilic trend towards the hot side is enhanced. The nonspherical colloids have smaller thermophilic mobilities than those of the spherical particles of similar sizes.

The thermal smart materials, graphene oxide (GO)-silicon oil dispersion, are prepared. Experiments show a fibrillar structure along the DC electric direction is formed and the structure becomes more ordered with the increase of the electric strength. At the experimental temperature of 25°C and 50°C, the dispersion with a GO mass fraction of about 1% shows a tunable thermal conductivity in the range of 100%~130% below the electric strength of 300 V/mm. A preliminary theoretical prediction shows that the tunable range of the thermal conductivity can be increased to 100%~200% when the mass fraction increases to 15%.

Key words: thermal smart materials; thermal conductivity; orientation; rotational diffusion; nanoparticles

目 录

第 1 章 引 言	1
1.1 研究背景	1
1.2 非球形颗粒的转动扩散	3
1.2.1 平动扩散与转动扩散	3
1.2.2 转动扩散的理论与计算	4
1.2.3 转动扩散的实验测试	6
1.3 颗粒定向控制以及相关操控技术	7
1.3.1 剪切流场下颗粒定向的理论研究	7
1.3.2 定向的外场控制实验技术	9
1.4 基于定向分布的材料性能控制	14
1.5 本文研究内容	15
第 2 章 转动扩散系数的分子动力学模拟及实验	17
2.1 分子动力学计算方法	17
2.1.1 棒状颗粒转动扩散系数的三种计算方法	17
2.1.2 复杂形状颗粒的扩散张量	20
2.2 棒状颗粒碳纳米管的转动扩散系数	22
2.2.1 模拟细节	22
2.2.2 平面转动扩散系数	23
2.2.3 三维转动扩散系数	27
2.2.4 势能作用强弱的影响	29
2.3 片状颗粒石墨烯的转动扩散	31
2.3.1 模拟细节	31
2.3.2 石墨烯的转动扩散张量	32
2.4 棒状颗粒转动扩散系数的实验测试	35
2.4.1 实验简介	35
2.4.2 稀土微米棒的自由和受限转动	36
2.4.3 棒状大肠杆菌的受限转动	39
2.5 本章小结	41
第 3 章 碳纳米管和石墨烯在剪切流场和电场下的定向行为	43

3.1 剪切流场控制的碳纳米管定向行为	43
3.1.1 模拟细节	43
3.1.2 三种奇异定向行为	45
3.1.3 定向度与转动扩散系数	53
3.1.4 单向转动特性	57
3.2 直流电场控制的石墨烯定向行为	63
3.2.1 模拟细节	63
3.2.2 定向行为	64
3.2.3 基于转动扩散的定向成因分析	69
3.2.4 基于水合作用的定向成因分析	70
3.3 本章小结	74
第 4 章 温度梯度场下微胶粒的热泳与定向	76
4.1 实验简介	76
4.1.1 实验材料	76
4.1.2 实验系统	78
4.1.3 实验方法	80
4.2 表面活性剂对微胶粒热泳的影响	82
4.2.1 SDS/CTAB 对热泳扩散系数的影响	82
4.2.2 表面活性剂吸附特性分析	84
4.2.3 表面活性剂引起的热电效应	87
4.3 非球形微胶粒的热泳与定向	88
4.3.1 非球形微胶粒的热泳扩散系数	88
4.3.2 非球形微胶粒伴随热泳的定向行为	91
4.4 本章小结	93
第 5 章 电场调控的氧化石墨烯-硅油热智能材料	95
5.1 实验简介	95
5.1.1 热智能材料及制备过程	95
5.1.2 热导率测试实验设计方案	96
5.2 实验结果与讨论	100
5.2.1 定向链状结构	100
5.2.2 热导率测试结果	102
5.3 热智能材料研究展望	105

目 录

5.4 本章小结	107
第6章 结 论	108
参考文献	110
致 谢	120
声 明	121
个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果	122

主要符号对照表

b	滑移长度 [m]
C	浓度分布 Jeffery 轨道参数
C_e	指向自相关函数
c	摩尔浓度 [mM]
cmc	临界胶束浓度 [mM]
c_p	定压比热 [J/(kg·°C)]
D	扩散张量
D_r	转动扩散系数 [rad ² /s]
D_T	热泳扩散系数 [m ² /(s·K)]
D_t	平动扩散系数 [m ² /s]
d	直径 [m]
E	直流电场强度 [V/m]
e_i	单位方向矢量
F	外力 [N]
f	摆动频率 [Hz]
f_r	转动阻力系数 [(s·N·m)/rad ²]
h	重合宽度 [m]
I	荧光强度
J	质量流
K	库仑常数 [m ² /C ²]
k	热导率 [W/(m·K)]
L	长度 [m] 长边方向
MSD	均方角位移 [rad ²]
M_w	摩尔质量 [g·mol ⁻¹]
N	粒子数 法向方向
P	概率密度分布
Pe	Peclet 数

主要符号对照表

p	偶极矩 $[\text{C}\cdot\text{m}]$ 长径比
Q	单位面积吸收热量 $[\text{J}/\text{m}^2]$
q	电荷量 $[\text{e}]$ 广义坐标
R	热阻 $[\text{K}\cdot\text{W}^{-1}]$
r	半径 $[\text{m}]$
r_o	形状修正因子
S	无量纲荧光强度
S_T	Soret 系数 $[/\text{K}]$
T	温度 $[\text{K}]$
$\mathbf{T}$	定向度张量
T_p	转动周期 $[\text{s}]$
T_{xx}	定向度
t	时间 $[\text{s}]$
U	势能 $[\text{J}]$
u_T	热泳迁移速度 $[\text{m}/\text{s}]$
V	体积 $[\text{m}^3]$
v_x, v_y, v_z	速度 $[\text{m}/\text{s}]$
W	宽度 $[\text{m}]$
w	质量分数
x, y, z	空间坐标

希腊符号

α	热扩散率 $[\text{m}^2/\text{s}]$ 归一化的 Soret 系数
α, β, γ	转动轴
Γ	外力矩 $[\text{N}\cdot\text{m}]$
$\dot{\gamma}$	剪切率 $[/\text{s}]$
Δr	线位移 $[\text{m}]$
$\Delta \varphi$	角位移 $[\circ]$

主要符号对照表

δ	形状因子
ε	能量参数 [J]
ζ	Zeta 电位 [V]
η	剪切粘度 [Pa·s]
θ	纬度角 [°] 无量纲温升
λ	定向度 德拜长度 [m]
μ	电迁移率 [/(s·V)]
μ_r	转动迁移率 [rad ² /(s·N·m)]
π	圆周率
ρ	密度 [kg/m ³]
σ	距离参数 [m]
φ	经度角 [°] 体积分数
ω	角速度 [m ² /s]

下标

0	初始状态
D	偶极子
max	最大值
p	周期 定压
r	转动
T	热泳
t	平动

注：其他以文中注明为准

第1章 引言

1.1 研究背景

随着微纳科技井喷式的发展,能源、航天、电子等各个领域对材料导热性能多样化的需求日益突出。例如,高导热材料广泛应用于微纳电子机械系统(MEMS/NEMS)中去应对高能量密度的散热需要;热绝缘材料可应用于微纳航天器隔热层中去降低空间极端环境变化对航天器表面的影响。近些年,人们发现传统材料已经难以满足一些更复杂的换热需求:当热源功率/环境温度随时间发生变化并造成热流密度变化,材料导热性能却恒定不变时,则必然会出现系统温度的大幅度波动。在某些情况下,这种随时间变化的换热特征还会要求材料在截然不同的导热性能(即高导热和热绝缘)间做出实时切换,从而保证被控制系统的温度严格处于要求范围内,这一情况在航天器主动热控领域有着突出的体现^[1,2],例如星载光学仪器和蓄电池的热管理。特别的,微纳航天器比表面积增大,热惯性减小,内部仪器的温度波动增加,则需要相应增加热控系统的主动调节能力和精度^[2]。美国国家航空航天局(NASA)选择了5项可能会给美国航天能力带来革命性发展的技术,其中之一为“热导率可控的热界面材料”的研发^[3],这也进一步突出了对热性能可实时调控材料的需求和其潜在的发展前景。

智能材料是一种能感知外部刺激(电、磁、光、力、热、声等),并采取一定的措施进行适度响应且本身可执行的新型功能材料。智能材料的构想来源于仿生学,目标在于模仿生物的各种功能来获得具有“智能”和“活性”的材料,且其作为复合系统,具有多层次结构可分别实现感知、驱动和控制功能。其主要运作机理为通过自身能量和物质的传输,来进行对外界适应能力的动态调节。国内从20世纪90年代起逐步开展智能材料的研究,国家在十三五规划中明确提出大力支持智能材料等新兴前沿领域的创新和产业化^[4]。

采用电场调控性能的智能软材料在最近二十年获得快速发展,目前主要实现了力学、光学、电学等性能的调控^[5],在热性能调控方面还处于初步发展阶段。以电流变液为例,如图1.1所示,在外加电场的调控下,液体中微纳米尺寸的介电颗粒极化并相互吸引,形成链柱状自组装结构,则电流变液体体系的粘度迅速增加,甚至从液体转变为固体状态,且这种变化是可逆的,撤去电场即可恢复原始状态^[6]。沿着这一思路,如能设计并获得热性能可实时调控的某种智能材料,则可应对前述的复杂换热需求,并有可能在更多未知领域找到广阔的应用前景。

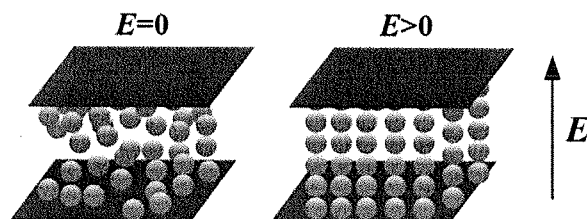


图 1.1 加电场前后介电颗粒分布形态

碳纳米管和石墨烯分别在世纪交接前后被人们发现，它们成为 21 世纪新兴材料中的翘楚^[7,8]，这是源于其极为优异的热学性能、力学性能、电学性能和光学性能。以碳纳米管为例，单根碳纳米管沿管轴方向的热导率可以高达 $\sim 10^3 \text{ W/(m K)}$ 。更为重要的是，这些特殊的性能还能移植到与聚合物等材料形成的复合系统中，进一步扩大了这些纳米材料的应用范围。作为低维材料，其结构的各向异性导致了以上这些突出的物理性质沿某一方向才能得到体现。然而，在复合系统中，排列取向杂乱无章的低维颗粒严重阻碍了包括热性能在内的诸多物理性能的进一步提高，如何解决这一问题引起了很多研究者的重点关注。

通过适当的实验手段使得杂乱排布的低维材料沿某方向对齐定向生长，制备出拥有阵列式分布结构的固体复合材料，其各方面性能相比原材料可获得较大提升^[9-11]。当我们把这一想法与智能材料的概念相结合，即通过施加适当的外场，驱动低维颗粒在软物质系统中沿某方向对齐定向分布，则可相应提高沿此方向的相关物理性能；当去掉外场后，低维颗粒回归随机的取向分布，而系统性能亦可同时恢复常态。针对前面对导热性能实时调控的需求，本文提出基于低维颗粒的定向对齐分布而实时调控系统热导率的一种方法，并应用于制备热导率可控的热智能材料。围绕这种热智能材料的研究构建了外场作用——微观粒子结构——宏观物理性质这三者的桥梁，对相关领域的理论与技术发展均有一定的借鉴和指导意义。

综上所述，本章将从非球形微纳颗粒转动与定向控制的研究现状着手展开介绍，进一步概述基于颗粒定向而实现对材料性能控制的工作，最后提出本文的研究内容。

1.2 非球形颗粒的转动扩散

1.2.1 平动扩散与转动扩散

在外场的作用下，非球形微纳颗粒的运动行为将受到外场和随机布朗运动这两者的共同影响，颗粒定向性的强弱控制与其在平衡态下布朗转动的强弱直接相关。Einstein 曾经指出布朗运动可看成颗粒在液体中的扩散行为，从扩散的视角出发，考虑的是 N 个颗粒在相同物理条件下构成的系统综运动，这与单个粒子在长时间内的时间平均是等价的^[12]。

扩散为质量的输运现象，我们熟知在浓度梯度的驱动下，系统中的颗粒会自发在直角坐标系下产生平动扩散，达到均匀分布的状态；当施加一外场时，可使以上过程反向进行，从均匀分布转变为非均匀分布，如图 1.2(a)所示。而图 1.2(b)左侧图中的棒状颗粒基本沿某一方向对齐分布，在棒状颗粒自身的球坐标系下观察，这也是一种非均匀分布状态，棒状颗粒可自发产生转动，达到图 1.2(b)右侧图中的均匀取向，我们称以上过程为转动扩散；当然，该过程亦可通过施加外场使之反向发生，从随机取向转变为定向取向。

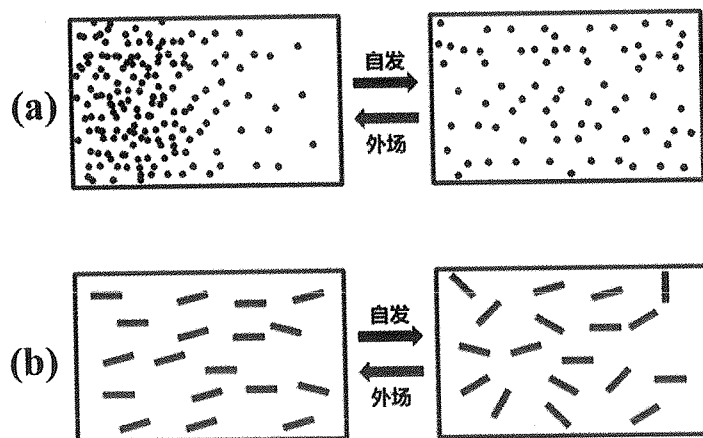


图 1.2 扩散行为对比：(a) 平动扩散；(b) 转动扩散

实际上，在平衡态下，颗粒的转动和平动的物理本质相似，即都是质量的扩散输运现象，后者较为常见且研究较多，而前者却相对遭到忽视，主要原因在于当研究对象为非球形颗粒时，转动问题才会突出显现并受到关注。二者的详细对比在表 1.1 中列出。根据以上分析，转动扩散等同于布朗转动，转动扩散系数可定量表征布朗转动的强弱，因而在研究外场控制的非球形颗粒定向性之前，必须首先对转动扩散问题进行系统深入的研究。

表 1.1 平动扩散和转动扩散特征对比

	平动扩散	转动扩散
观察坐标系	直角坐标系	球坐标系
菲克定律	$J(x) = -D_t \frac{dC}{dx}$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_t \Delta C$	$J(\varphi) = -D_r \frac{dC}{d\varphi}$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_r \Delta_\varphi C$
(线/角) 位移概率分布	高斯分布	高斯分布
输运系数	平动扩散系数 D_t	转动扩散系数 D_r
外场调控的非平衡现象	“泳”(电泳、热泳等)	定向

1.2.2 转动扩散的理论计算

对于颗粒在液体环境中的转动问题，历史上的研究主要从流体力学的分析起步，一般先基于 Stokes-Einstein 公式推导获得小雷诺数下阻力系数 f_r 表达式，例如对于圆球状颗粒，其阻力系数表达式如下

$$f_r = 8\pi\eta r^3 \quad (1-1)$$

其中 η 为液体粘度， r 为球形颗粒半径，再根据 $D_r = 1/f_r k_B T$ 可得转动扩散系数的表达式^[13,14]。对于不同形状的非球形颗粒，获得阻力系数 f_r 的表达式是主要难点，一般的处理方法是将任意形状划分为多个相同子单元，子单元为球状颗粒，利用这种“珠链”模型来等价原本的形状^[15]，如图 1.3 所示。基于这一想法，Tirado 等人和 Broersma 分别推导获得棒状颗粒转动扩散系数的表达式^[16-19]，其一般形式为

$$D_r = \frac{3k_B T (\ln(L/d) + \delta)}{\pi\eta L^3} \quad (1-2)$$

其中 L 和 d 为棒状粒子的长度和直径， T 和 η 分别为流体的温度与剪切粘度， δ 为形状因子。然而，以上理论推导基于颗粒表面无滑移边界条件，一旦颗粒尺寸进入微纳米量级，液体可能在颗粒表面出现滑移，椭球体在完全滑移条件下（表面切应力分量为零）转动扩散系数将大于无滑移时的扩散系数^[20]，特别的，对于球形颗粒，完全滑移时转动扩散系数为正无穷。

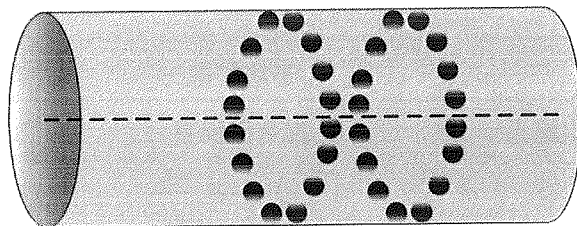


图 1.3 推导棒状颗粒转动扩散系数的珠链模型

研究者发现非球形颗粒的转动扩散和平动扩散之间可能存在耦合，特别当形状的“极性”增大（例如对于棒状颗粒，长径比增大）时，在固定坐标系下线位移（对应平动扩散）的概率密度分布将显著偏离高斯分布，而角位移（对应转动扩散）却始终符合^[21]。另外，文献[22]获得任意形状颗粒的扩散张量，为 6×6 矩阵，其中对角线上的元素代表 3 个平动扩散系数和 3 个转动扩散系数，而非对角线元素为这 6 个量的耦合项，且该工作解决了不同坐标系下涉及坐标变换的相应扩散系数间的转换。对于棒状颗粒，上述张量为对角矩阵，表明 6 个扩散系数间完全解耦^[23,24]。

当研究非球形颗粒转动问题时，研究者们特别对处于有限空间内的受限运动较为关注：例如文献[25]对二维细胞膜中的棒状颗粒运动进行建模分析，发现相对于自由空间的情况，转动扩散系数的减小幅度要显著大于平动扩散系数。文献[26]利用有限元法和数值求解描述布朗运动的 Langevin 方程研究了椭球体颗粒在固液界面处的运动特性，发现颗粒和固壁存在水动力学相互作用，带来“转动漂移”现象并使得颗粒趋向平行于固壁。另外，对球形两亲 Janus 颗粒（表面由化学或物理性质不同的两部分组成）在两种不掺混液体界面处的分子动力学结果表明，Janus 颗粒对两种液体的两亲极性越大，液-液界面处转动扩散系数越小^[27]。

对转动扩散问题的计算手段，以分子动力学方法为主，研究对象包括 Janus 球形颗粒^[27]、纳米胶粒^[28]、椭球体^[29,30]以及磷脂分子^[31]等。另外，还可通过布朗动力学方法，研究溶液中多颗粒体系浓度对结果的影响^[32,33]。以上两大类方法皆主要利用指向自相关函数 $C_e(t)$ 获得转动扩散系数 D_r ：

$$C_e(t) = \langle e_i(0) e_i(t) \rangle \quad (1-3)$$

$$D_r = -\frac{1}{2} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \ln [C_e(t)] \quad (1-4)$$

其中 e 为任意通过颗粒质心的单位方向矢量。

综合以上理论工作，自从 Einstein^[13]和 Perrin^[14]各自对于扩散问题开创性的研究开始，100 余年的时间里学者们已经对转动扩散问题进行了一定程度的分析。然而，现有工作的缺陷与不足也不可忽视：首先，在分子动力学模拟方法上，缺乏对基于现有理论的计算方法的系统总结与应用，各个方法之间的联系以及与平动扩散的对比都有待加强；第二，棒状颗粒的理论预测^[16-19]是经典的实验参考，其基于连续性流体力学的推导过程可否应用于微纳尺寸颗粒仍然需要进一步探究；第三，棒状、椭球状颗粒的研究相对较多，片状颗粒转动问题研究较少，而片状颗粒又对应石墨烯这一热点，因而亟待开展相关研究。

1.2.3 转动扩散的实验测试

针对转动扩散问题的实验报道在表 1.2 中进行了汇总。可以看到，实验研究对象主要包括单分子，微丝，金/镍纳米棒，碳纳米管等，转动形式包括在有限空间的受限转动和三维自由转动，主要研究内容一方面是颗粒运动规律的探究，另一方面是系统物理性质的测量，即利用棒状颗粒转动扩散系数的理论预测公式(1-2)与实验观测相结合，反推获得液体粘度和颗粒尺寸信息。对颗粒转动扩散问题的观测及研究与生物工程背景的应用密切相关，可用于设计细胞内的纳米药物运输货舱^[34,35]、传感器^[36-39]和探针^[40]等。

表 1.2 转动扩散的实验研究

时间/ 作者	研究对象/ 转动形式	主要结论
2002/ Bartko 等 ^[41]	DiIC ₁₈ 在 PMMA 中/ 三维自由转动	获得 DiIC ₁₈ 在玻璃态聚合物中的三维取向，用以探测聚合物的空间异质信息
2004/ Li, Tang ^[42]	肌动蛋白微丝在双层固壁 间薄层中/ 受限转动	利用棒状颗粒理论公式拟合得到的体系粘度偏大，进行了对理论的二维平面转动修正
2005/ Sönnichsen, Alivisatos ^[43]	金纳米棒在玻璃表面/ 受限转动	金纳米棒在平面布朗转动的同时，可能被玻璃粘附而转动停滞
2006/ Duggal, Pasquali ^[44]	单壁碳纳米管在水中/ 受限转动	碳纳米管转动扩散系数小于棒状颗粒理论预测，与文献[42]中受限转动修正结果吻合较好
2008/ Tsyboulski 等 ^[45]	单壁碳纳米管在溶液中/ 受限转动	可利用平动扩散系数理论公式反推获得碳纳米管长度，并可利用受限转动信息定性确定液体环境的几何结构

续表 1.2 转动扩散的实验研究

2011/ Günther 等 ^[46]	镍纳米棒在水中/ 三维自由转动	利用三种测试方法, 确定镍纳米棒转动扩散系数为棒状颗粒理论预测的 0.5 倍
2011/ Xiao 等 ^[47]	金纳米棒在溶液或活细胞中/ 三维自由转动	设计平面照明显微成像法, 发现溶液中金纳米棒转动扩散系数和理论吻合较好, 在活细胞中驱动蛋白装载的金棒在前进过程中转动幅度较小
2011/ Reuel 等 ^[48]	碳纳米管在海拉细胞中/ 三维自由转动	可利用平动、转动扩散系数理论公式反推获得碳纳米管长度和液体环境粘度
2012/ Zijlstra 等 ^[49]	金纳米棒在溶液中/ 三维自由转动	转动扩散系数与棒状颗粒理论预测符合较好
2012/ Xiao 等 ^[50]	转铁蛋白修饰的金纳米棒在活细胞中/ 受限转动	金纳米棒在活细胞内的转动和平动运动不同步, 转动过程由配基-受体结合过程决定
2014/ Hormel 等 ^[51]	磷脂分子在磷脂双分子层中/ 受限转动	利用附着在磷脂分子上的金颗粒示踪, 结合平动和转动扩散系数的理论公式可获得双分子层粘度

不过, 需要注意的是, 在棒状颗粒的实验结果与基于连续性流体力学的理论预测的对比上, 文献中的结论并不统一, 但多数工作指出了理论预测的不适用。另外, 文献中对受限转动和自由转动这两种不同的转动形式进行了分别的报道, 二者的对比研究有待进一步开展。

1.3 颗粒定向控制以及相关操控技术

1.3.1 剪切流场下颗粒定向的理论研究

粒子定向的外场控制首先可以通过剪切流场来实现, 在这一问题上, 理论工作开展的最早, 也取得了一定的成果。早在 1922 年, Jeffery^[52]对简单线性剪切流场中运动的单一刚性椭球体的轨迹进行了理论求解, 这部分工作完全基于连续介质下的流体力学框架且不考虑布朗运动, 通过 Navier-Stokes 方程得到了椭球体的转动轨迹为一族闭合轨道 (也称 Jeffery 轨道) 的集合, 具体的轨道选择由初始条件所确定, 如图 1.4(a)所示。并得到球坐标系下 (图 1.4(b)), 椭球体周期性转动轨迹方程公式(1-5), 其中 r_e 为椭球体长短轴之比, C 为轨道参数。

$$\tan \theta = \frac{C r_e}{(r_e^2 \cos^2 \phi + \sin^2 \phi)^{0.5}}$$

$$\tan \phi = r_e \tan \left(\frac{2\pi t}{T} \right) \quad (1-5)$$

$$T = \frac{2\pi}{\dot{\gamma}} \left(r_e + \frac{1}{r_e} \right)$$

随后, Bretherton^[53]证明 Jeffery 轨道模型以及公式(1-5)可不变形式的推广到其他轴对称且首尾对称的颗粒上, r_e 相应变为与颗粒形状相关的参数。Cox^[54]理论计算了圆柱体颗粒在流场中受到的力和力矩, 研究了近壁面情况下的转动规律, 并通过对比理论和实验结果, 获得了圆柱体颗粒的形状修正因子 r_e 。

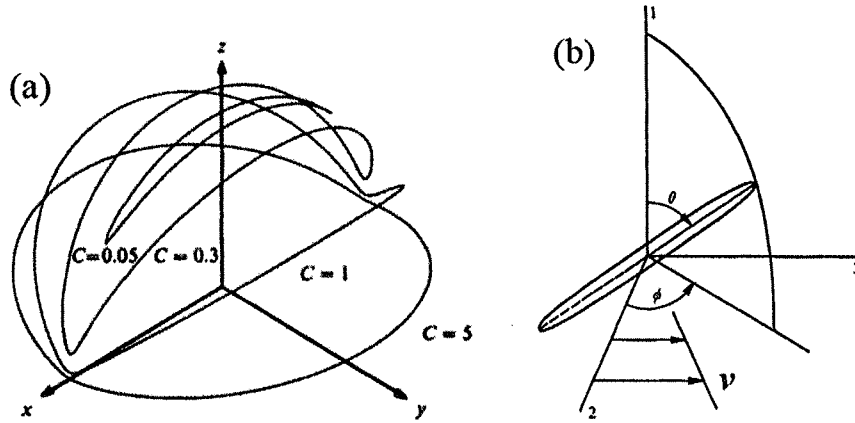


图 1.4 Jeffery 理论模型: (a) Jeffery 轨道示意图^[59]; (b) 球坐标系角度定义^[54]

当将布朗转动纳入考虑范围之中, 剪切流场中粒子最后的定向状态其实是各向异性的 Jeffery 轨道和由布朗转矩导致的均匀转动叠加而成, 由 Peclet 数 $Pe = \dot{\gamma} / D_r$ ($\dot{\gamma}$ 为剪切率) 表征流场与布朗转动的相对强弱。Burgers^[55]考虑了布朗转动占据主导 ($Pe \ll 1$) 时的情况, 发现较弱的剪切流场无法导致颗粒沿某个方向的偏好性定向, 在这种情况下沿各个方向的取向概率基本是相同的。而在弱布朗转动极限下 ($r_e^3 + r_e^{-3} \ll Pe$), 一方面布朗转动将会消除粒子初始状态对最后运动状态的影响, 另一方面粒子存在一个偏好的定向角, 细长棒状粒子在简单线性剪切流场中将会主要定向到流动方向附近^[56,57]。进一步, 通过颗粒取向情况, Hinch 和 Leal^[57]针对强、弱布朗转动两个极限以及中间区域分别计算了悬浮液的应力张量, 并讨论了剪切变稀等流变学行为。Rahnama 等^[58]在弱布朗转动极限的基础上考虑了纤维状颗粒相互之间的水动力学相互作用, 并在亚浓溶液 ($nL^3 \gg 1$, $nL^2d \ll 1$, n 为颗粒浓度, L , d 为纤维长度和直径) 的情况下发现定向角度概率分布和 Stover

等^[59]的实验结果吻合较好, 并获得从初始位置达到稳态取向分布的弛豫时间以及描述在不同 Jeffery 轨道参数间切换的关联时间。Tannous 从 Langevin 方程出发得到了描述粒子角度分布的一维 Fokker-Planck 方程, 从而解得了棒状粒子在较大跨度的 Pe 数区间内 (10^{-4} – 10^8) 的平面定向角度分布^[60], 并获得在 $Pe \geq 10^3$ 时的简单比例关系: 向列定向度 ($S = \langle \cos 2\phi \rangle$) $S-1$ 正比于 $Pe^{-2/3}$, 定向角 $\phi_{\max}$ 正比于 $Pe^{-1/3}$ 。

虽然以上这些理论工作已经在一定程度上揭示了粒子在剪切流场中的转动与定向情况, 但是理论本身的不足仍然不能忽视。首先, 一维 Fokker-Planck 方程固然能够展示二维的定向情况, 但是这种二维的角度分布对应的粒子在三维中的定向形式仍然不清晰, 缺乏准确的物理图像描述。另外, Jeffery 轨道模型中的单向转动以及考虑布朗运动后的定向成因尚不清楚, 缺少对剪切流场以及布朗运动二者影响的解耦分析。

1.3.2 定向的外场控制实验技术

对非球形颗粒在液体环境中的定向控制可通过多种外场实现, 在表 1.3 中对近些年实验方面代表性的工作进行了汇总。主要外场包括剪切流场、电场、磁场、光场以及针对 Janus 颗粒特殊的定向控制方法, 而研究对象主要有碳纳米管、纳米棒等一维颗粒以及少量的石墨烯、纳米盘二维颗粒。

在剪切流场的作用下, 学者一般较为关注碳纳米管纤维的定向分布和流变学行为。在不同粘弹性的聚合物溶液中, 碳纳米管可体现出不同的定向行为, 沿流动方向或者涡量方向定向, 典型定向情况如图 1.5 所示。使用 $De = \tau \dot{\gamma}$ (其中 τ 为聚合物应力弛豫时间, $\dot{\gamma}$ 为剪切率) 或 $Pe = \dot{\gamma} / D_r$ (D_r 为转动扩散系数, 与聚合物以及碳纳米管性质相关) 来作为不同定向行为的划分标准, 其中以 Pe 作为描述定向的无量纲参数较为常见, 且可与刚体长纤维颗粒的理论预测进行对比^[66]。

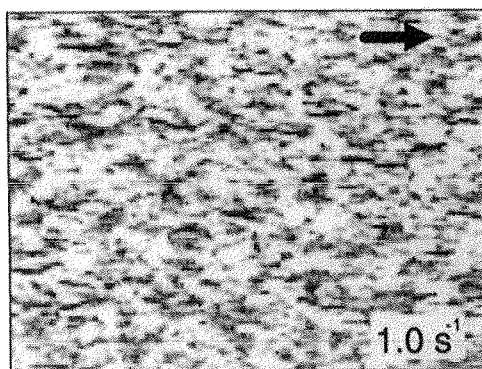


图 1.5 碳纳米管悬浮液在剪切流场下的定向图景^[61]

表 1.3 定向控制的实验研究

外场/ 研究对象	时间/ 作者	主要结论
剪切流场/ 多壁碳纳米管	2003/ Hobbie 等 ^[61]	在弱弹性聚合物中, 碳纳米管在小剪切应力下沿流动方向定向, 在大剪切应力下沿涡量方向定向, De 数 0.15 为分界; 在高弹性聚合物中, 在大剪切应力下沿流动方向定向
剪切流场/ 多壁碳纳米管	2005/ Fan, Advani ^[62]	碳纳米管在乙烯树脂中定向度随剪切强度增大而增大, 布朗运动影响可忽略, 且流场去掉后, 定向状态保留
剪切流场/ 单壁/多壁碳纳米管	2006/ Fry 等 ^[63]	当碳纳米管体积分数增大, 定向性增强。在小 Pe 数下, 对齐程度和 Pe^2 成正比, 在大 Pe 数下, 对齐程度和 $Pe^{0.16}$ 成正比
剪切流场 (稳态和瞬态) /多壁碳纳米管	2009/ Pujari 等 ^[64]	在稳态流场下, 纯环氧树脂中的碳纳米管在速度-梯度平面定向性大于速度-涡量平面, 与流场方向定向角随剪切增大而减小; 瞬态流场下, 当去掉流场, 定向状态消失
剪切流场/ 多壁碳纳米管	2015/ Natale 等 ^[65]	修正 Doi 和 Edward 对刚性棒状颗粒的理论公式 ^[66] , 指出碳纳米管的柔性影响, 可导致定向方向不与流场方向平行 ($\sim 18^\circ$), 且当剪切流场增大, 碳纳米管更趋向于拉伸展开
直流电场/ 金纳米棒	1999/ Bianca 等 ^[67]	在电场强度较小时, 定向性与强度呈正比, 强度较大时, 定向性随强度增加放缓, 金棒长度增加, 定向性增强
直流/交流电场/ 多壁碳纳米管	2005/ Martin 等 ^[68]	碳纳米管沿电场方向对齐定向呈网状分布, 交流比直流的定向程度更佳
交流电场/ 单壁碳纳米管	2005/ Li 等 ^[69]	网状分布纵向连接电极两端, 随时间迁移结构横向宽度增大, 数值结果表明碳纳米管转动平行于电场时间小于迁移至电极的时间, 金属型、半导体型碳纳米管可在电场下分离
交流电场/ 多壁碳纳米管	2008/ Ma 等 ^[70]	氧化后的碳纳米管比普通碳纳米管在交流电场下的定向性更好, 且氧化可以防止团聚
直流电场/ 多壁碳纳米管、石墨烯和 石墨	2015/ Oliveira 等 ^[71]	在高介电强度溶液中, 消除电泳等现象的影响, 介电泳是导致网状结构产生的绝对主导因素。存在阈值电压, 高于此电压可产生网状分布, 且阈值电压大小与颗粒浓度呈反比

续表 1.3 定向控制的实验研究

磁场/ 碳纳米管	2005/ Korneva 等 ^[72]	在碳纳米管中填充氧化铁铁磁流体, 沿磁场方向定向分布
磁场/ 银纳米盘	2012/ Mao 等 ^[73]	银纳米盘在铁磁流体中可用于制备磁场控制的光开关, 银纳米盘长轴方向始终平行于磁场方向从而最小化系统势能, 且此现象在磁场去掉后可逆
磁场/ 氧化石墨烯	2014/ Wu 等 ^[74]	氧化石墨烯颗粒在垂直于其平面方向具有强反磁性, 因而在 5-10 T 较强磁场下, 平面可平行于磁场方向定向, 此工作特点在于不利用铁磁流体, 而通过凝胶化处理来稳定氧化石墨烯颗粒的定向分布
光场/ 银纳米棒、金颗粒二聚体和银纳米线	2010/ Tong 等 ^[75]	利用线偏振近红外激光, 银纳米棒和金颗粒二聚体(长几十纳米)沿激光偏振方向定向, 而银纳米线(长数微米)垂直于激光偏振方向定向
光场/ 生物微管、碳纳米管纤维	2012/ Kang 等 ^[76]	利用光子晶体谐振器可实现对两种颗粒(长数微米)的光捕捉和定向控制, 定向方向平行于光偏振方向
化学反应/ Janus 纳米棒	2005/ Dhar 等 ^[77]	Janus 棒由金、铂组成, 在癸烷和双氧水界面, 双氧水在铂催化下反应氧气驱动 Janus 棒自主运动且方向指向铂一端
水-油界面 Janus 椭球体/	2012/ Park, Lee ^[78]	在水-油界面, 当 Janus 颗粒两亲性区别较大时或长宽比接近 1 时, 颗粒垂直于界面定向; 而当两亲性区别较小时或长宽比较大时, 倾斜定向

碳纳米管在电场下可发生极化现象, 且沿长轴方向极化率大于管径方向^[79], 另外碳纳米管表面一般带有负电荷。在直流或交流电场下, 碳纳米管可形成如图 1.6 所示的网状结构。该结构的形成为以下三个主要动态过程^[80,81]: (1) 碳纳米管沿长轴方向偶极子受到来自电场的转矩作用(管径方向极化率较小, 因而可近似忽略), 在电场下产生转动并平行于电场方向; (2) 相邻碳纳米管偶极子受到库伦相互作用而端部相接; (3) 碳纳米管向电极方向移动并与正负电极接触。在直流电场下, (3) 以电泳为主导, 碳纳米管将主要向正电极迁移, 而在交流电场下, 以介电泳为主导, 碳纳米管向电场强度最大方向运动(在电极两端电场并不均匀)。文献[80,81]对以上过程进行了理论建模, 并研究了体系粘度、碳纳米管体积分、直流电场强度、交流电场频率对以上各个过程动态演变时间的影响。基于分子动

力学和第一性原理的研究,文献[83]考虑了羧基修饰的碳纳米管的负电性和极化现象,发现在直流电场下的转动特征时间小于向电极迁移的特征时间,且纳米尺度的模拟结果可按比例扩大到实际中的微米尺度。另外,文献[84,85]通过分子动力学模拟发现,水中不带电且未考虑极化效应的纳米颗粒也可在直流电场下定向,其原因可归结为水合作用。

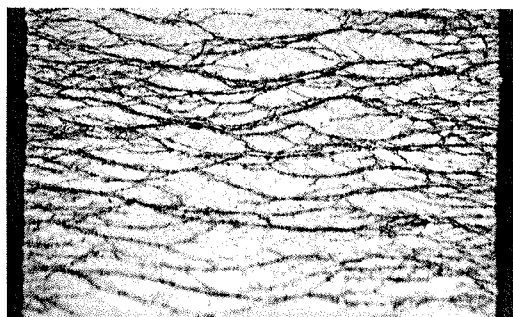


图 1.6 碳纳米管在电场下的定向网状结构^[82]

在磁场下,对于弱磁性的一维、二维纳米颗粒,利用铁磁流体进行辅助定向是较为常见的做法,所需的磁场强度仅在 1 mT 量级^[86]。光场下的定向机理与电场类似,即介电颗粒极化后在激光中心的强电场下定向。另外,根据 Janus 颗粒的“两面性”,可实现其在液-液界面处的定向或利用化学反应的驱动以及取向控制,此时可认为不存在一般意义上的“外场”;当对 Janus 颗粒一端进行特殊修饰,也可使得它在相应外场下定向(如一端磁化即可在磁场下定向^[87]),这为我们提供了实现颗粒定向的新思路。

综合以上各个外场定向控制的工作,可以看到对一维颗粒如碳纳米管的研究较多,但对二维片状颗粒诸如石墨烯的研究较少,其清晰的定向行为还有待进一步挖掘。另外,不同外场的定向机理有显著区别,其内在联系为何目前尚不明确;而且文献缺乏对提高定向性方法的系统总结与归纳,外场与布朗运动的耦合影响并未深入讨论。

以上,对剪切流场、电场、磁场和光场定向控制的研究现状进行了小结,但文献中却少有提及温度梯度场。实际上,在温度梯度场下颗粒在溶液中会出现热泳现象($D_T = -u_T / \nabla T$, D_T 为热泳扩散系数, u_T 、 ∇T 分别为热泳迁移速度和温度梯度, $S_T = D_T / D_i$ 为 Soret 系数),即颗粒向冷端(正热泳 $D_T > 0$)或热端(负热泳 $D_T < 0$)的平动迁移,下面将对热泳实验的研究现状进行概述,并指出非球形颗粒在温度梯度场下的前期研究情况。

在热泳实验中, 首先需要对实验样品施加温度梯度场, 主要方法其一是激光加热法^[88], 即利用激光直接或间接照射液体某一区域而加热; 其二是电加热法^[89], 利用对金属电极通电产生的焦耳热而产生温度梯度; 最后是逆流换热法^[90], 即通过冷热水逆流从而产生线性温度梯度。而在探测方法方面, 以荧光检测法^[91]为代表, 即根据荧光强度的空间时间变化得到荧光颗粒的浓度分布, 或直接利用荧光颗粒的单颗粒追踪来统计颗粒的热泳迁移速度, 这种方法在探测方法中应用最为广泛。其他常见探测方法还包括光束偏转法^[92]和强制瑞利散射法^[93]等。

针对胶粒热泳现象的研究, 国际上有几大研究组开展的较为系统和深入, 在表 1.4 中对他们的工作进行了简单汇总, 以下工作的时间区间为 2003~2009。

表 1.4 胶粒热泳的实验和理论研究

研究者	研究方法	主要结论
Würger 等 [94-100]	理论	(a) 在 $r \gg \lambda$ 近似下 (λ 为德拜长度, r 为颗粒半径), 利用颗粒电双层中的边界层近似, 考虑热渗流效应 ^[95] 以及溶液中自由离子的热电效应 ^[96] , 得到热泳扩散系数 D_T 与颗粒尺寸无关, 且热电效应不足够大时为正热泳; 使用界面 Marangoni 力修正, 可预测负热泳 ^[97] ; 对胶粒表面进行滑移修正 ^[98] , D_T 与颗粒尺寸在滑移长度 $b \gg r$ 时成正比; D_T 随温度升高由负变正, 主要来源于自由离子的热电效应 ^[99] 。(b) 在 $\lambda \gg r$ 近似下, 利用 Stokes 阻力公式, 得到 D_T 表达式与 $r \gg \lambda$ 时相似, 仅仅是系数上存在不同 ^[100] 。
Piazza 等 [101-104]	实验	当胶粒表面通过表面活性剂“标准化”后, 其热泳和尺寸无关 ^[102] ; 胶粒热泳的温度相关性主要与溶剂的热膨胀系数相关, 在高于室温时为正热泳, 得到描述 Soret 系数和温度关系的唯象关系式, 可用于胶粒、蛋白质、DNA 等的热泳问题 ^[103,104] 。
Putnum 和 Cahill ^[92,105]	实验	离子浓度 >100 mM 时, D_T 可表示为 Seebeck 系数 (离子的热电效应) 和电泳迁移率的乘积的负值; 离子浓度较低时, 热泳规律较为复杂, 但选用热电效应较弱的 LiCl 溶液, 发现离子浓度增大, D_T 绝对值减小, 且胶粒表面性质会对结果产生显著影响 ^[92] ; 发现在室温以下为负热泳, 室温以上为正热泳, 且和文献 ^[104] 的报道定性符合, 发现 D_T 与颗粒尺寸无关 ^[105] 。
Braun 等 [91,106,107]	理论和实验	将温度梯度场下的非平衡问题从局域热力学平衡视角分析 ^[91] , S_T 和熵成正比, 引入水合熵 ^[106] , 实验发现 D_T 与颗粒尺寸呈线性递增关系且为正热泳, S_T 与德拜长度呈线性递增关系、与表面电荷量呈二次方关系 ^[106] ; 实验观测到胶粒表面的滑移现象 ^[107] 。

综合以上实验和理论方面有代表性的研究工作,对于胶粒热泳的讨论,在其对温度的依赖性上得到了比较一致的结论,即随实验温度增大 D_T 或 S_T 由负变正,且遵从唯象关系式;而在粒径相关性上,不同工作结论并不统一,一些研究者认为 D_T 与粒径无关,一些却认为 D_T 与粒径呈线性递增关系。在热泳的理论模型方面,以 Würger 等^[94-100]基于流体力学或者 Braun 等^[91,106,107]基于热力学的两套体系为代表,另外, Dhont 等^[108,109]基于电双层在温度梯度场下的非对称变形及其静电内能, Rasuli 和 Golestanian^[110]考虑胶粒带有弱电性 ($q\zeta/k_B T \ll 1$, q 为颗粒电荷量, ζ 为 zeta 电位)或强电性两种情况,分别对热泳的理论机理展开过探讨。最近, Eslahian 等^[111]和 Reichl 等^[112]分别通过实验指出胶粒热泳受到溶液中自由离子带来的扩散泳以及热电效应的主导影响。

Ruckenstein^[113]在 1981 年的研究中指出胶粒、溶剂二者之间的界面效应是影响热泳、扩散泳等泳动现象的关键因素。一方面实验发现胶粒表面化学性质的确对热泳影响显著^[92],另一方面从理论角度添加了界面效应的修正^[97],但对界面效应的系统研究目前仍然缺乏。另外, Wang 等^[114]实验研究了棒状 fd 病毒的热泳,将 Dhont 和 Briels^[109]对球形胶粒的理论公式扩展到棒状颗粒,并发现 S_T 随德拜长度增加而增大。然而以上工作并未讨论棒状颗粒伴随热泳的转动特性,在温度梯度场下非球形颗粒的定向与转动控制有待开展研究。

1.4 基于定向分布的材料性能控制

为了提高材料的热学性能,研究者们已经发现利用低维材料各项异性的特点,制备出对齐定向分布的阵列式固体材料,其热导率相比原本随机分布的状态会有显著提高。例如,利用模板浸润技术^[115]制备的聚合物纳米线阵列,其热导率比原本体材料可提升 2 个数量级^[116];利用原子力显微镜抽丝获得的聚乙烯纳米线热导率可比体材料提高 3 个数量级^[117]。另外,利用碳纳米管或石墨烯填充的聚合物复合系统的热性能在近些年受到广泛研究^[118-124],由碳纳米管阵列填充的聚合物复合材料拥有各项异性的热导率,其各向异性随着碳纳米管体积分数增大而增大,平行于阵列方向热导率和垂直于阵列方向热导率的比值约为 5^[125];由对齐分布的还原氧化石墨烯纳米薄片以及纳米纤维素组成的复合薄膜,面向热导率与法向热导率的比值可高达 150^[126]。以上文献中所报道热导率的各项异性从侧面佐证了低维材料定向分布对材料热性能的影响。

然而,以上基于阵列的固体材料在制备完成后性能不可实时调控,另外一部分工作可通过电场实现聚合物悬浮液中碳纳米管和石墨烯的定向分布,其热性能^[127]和电学性能^[128]的测试和表征都是在制备成固体复合材料后进行,也可与上述工

作归属为同一大类，其方案并不完全符合本文的设想。基于外场调控低维颗粒定向并实现实时性能调控的工作，目前以对系统流变学性质的控制为主。对于碳纳米管悬浮液，在剪切流场的作用下，可出现显著的剪切变稀（即剪切粘度随剪切率的增大而减小），这一现象即与碳纳米管在剪切流场下的定向分布相关^[129]。另外，对于氮掺杂的碳纳米管电流变液材料，当加上直流电场后，悬浮液剪切应力及剪切粘度显著增加，屈服应力增大，以上粘弹性现象源于电场下碳纳米管类固态的网状结构的生成^[5]，在氧化石墨烯电流变液中也可观察到类似的现象^[130-132]，如图 1.7 所示，且文献^[132]报道了粘弹性现象可实时在施加、去掉电场的过程中受到调控。

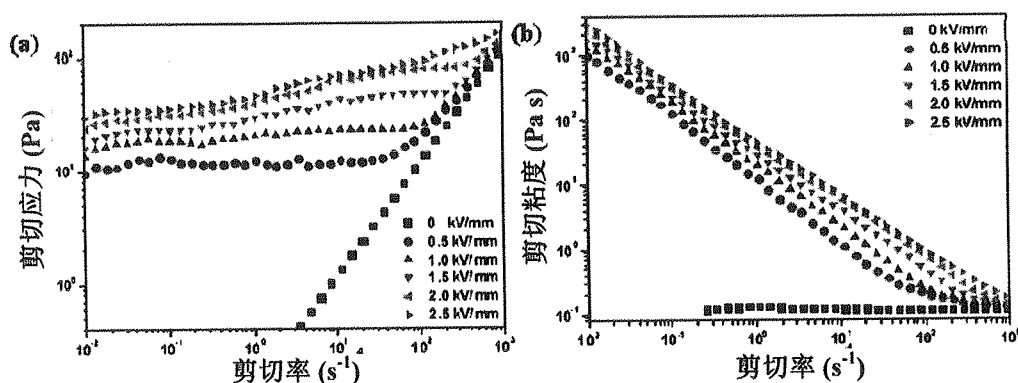


图 1.7 氧化石墨烯电流变液的流变行为^[130]: (a) 剪切应力随剪切率的变化; (b) 剪切粘度随剪切率的变化

然而，就本论文作者所知，目前系统热性能可实施调控的研究开展极少，且未提出热导率可控的热智能材料这一概念。

1.5 本文研究内容

综上所述，围绕着热智能材料这一主题，在相关的非球形颗粒转动扩散以及定向控制方面，此前的研究者已开展一些工作。然而，对转动扩散和定向的研究目前以实验观测为主，缺少对两者联系与内在机理的深入探讨；在不同外场下实现颗粒定向的方法繁多，却尚未提出提高定向性的优化方案并缺乏对定向性调控手段的系统总结。因而，在非球形颗粒转动以及定向控制这两个方向，当前存在很多重要问题值得深入探究。

热智能材料指热导率可实时通过外场调控变化的一类智能材料，基于热性能各向异性的低维颗粒在外场下的定向分布。目前，针对热学领域需求的实时定向

调控研究很少，也较为缺乏对热智能材料的制备和热性能表征的工作。为了实现热智能材料性能的控制与改善，需要对前述非球形颗粒的转动和定向有较深入的理解，并建立这三者之间的内在联系，这一课题也会将热科学与材料、生物工程等领域进行交叉融合。基于此，本文提出以下主要研究内容：

（1）基于统计理论，发展棒状、片状纳米颗粒转动扩散系数的分子动力学计算方法，并应用于碳纳米管和石墨烯转动扩散系数的模拟，实验研究微米级棒状颗粒的受限、自由转动，结合模拟实验与传统理论预测进行对比，探讨其在微纳尺度的适用性。

（2）分别利用剪切流场和直流电场实现对碳纳米管和石墨烯的定向控制，使用分子动力学模拟展示细致微观的定向图景，定量表征定向性强弱，揭示定向性与转动扩散系数的内在联系，针对不同外场控制的定向问题，指出其在物理本质上的共同点。

（3）基于微流体实验，研究非球形微胶粒在温度梯度场下的转动与定向规律，并利用表面活性剂连续调控胶粒-水的界面性质，分析界面性质变化对胶粒热泳的影响。

（4）制备氧化石墨烯-硅油分散液热智能材料，观察其在直流电场下的定向行为，并通过激光闪光法测试获得热导率在电场下的可调控范围。

第2章 转动扩散系数的分子动力学模拟及实验

非球形颗粒的转动扩散系数是其在平衡态下布朗转动强弱的定量表征。对于微纳米级别的颗粒，在外场的控制下，其定向性由外场和布朗转动共同决定，因而研究转动扩散问题是研究定向控制的基础。本章将基于统计理论推导获得转动扩散系数的计算公式，并使用分子动力学模拟方法计算棒状碳纳米管和片状石墨烯的转动扩散系数，同时开展针对微米级棒状颗粒转动扩散行为的实验研究。通过模拟、实验相结合，旨在系统探究转动扩散问题的物理本质，并与传统基于连续性流体力学的理论公式的预测进行对比。

2.1 分子动力学计算方法

2.1.1 棒状颗粒转动扩散系数的三种计算方法

棒状颗粒是最简单的非球形颗粒，对于其转动问题，本文只讨论绕垂直于其中心轴线的对称轴的转动问题。

2.1.1.1 均方角位移法

假设存在某一系统包含棒状颗粒数量为 N ，颗粒浓度较小，因而颗粒间的相互作用可以忽略不计。根据菲克第二定律，颗粒的转动在自身球坐标系下将满足以下扩散方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_r \Delta_\varphi C \quad (2-1)$$

其中， t 代表时间， C 代表棒状颗粒在自身球坐标系下的取向浓度分布，取向角 φ 为棒状颗粒中心轴线与自身参考轴的夹角， D_r 为转动扩散系数。在初始时刻，假设所有棒状颗粒取向角为零，即 $C(\varphi, 0) = N\delta(\varphi)$ ，进而求解以上扩散方程(2-1)，则可得取向浓度为：

$$C(\varphi, t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi D_r t}} e^{-\frac{\varphi^2}{4D_r t}} \quad (2-2)$$

其中，公式(2-2)表明该浓度分布满足高斯分布，进一步由公式(2-2)，可得均方角位移（MSD）的表达式：

$$\langle \Delta \varphi^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2 C(\varphi, t) d\varphi = 2D_r t \quad (2-3)$$

其中, $\langle \dots \rangle$ 表示系综平均, $\Delta\varphi$ 是某一时刻相对于初始时刻的角位移, 可表示为 $\Delta\varphi(t) = \varphi(t + \tau_0) - \varphi(\tau_0)$ 。最后, 便可以得到棒状颗粒转动的转动扩散系数表达式:

$$D_r = \frac{\langle \Delta \varphi^2 \rangle}{2t} \quad (2-4)$$

公式(2-4)表明均方角位移与 2 倍的时间成正比, 比例系数即为转动扩散系数 D_r 。该表达式与计算颗粒一维平动扩散系数 D_t 的 Einstein 关系式(2-5)在形式上非常相近, 区别只是将线位移 Δr 变为角位移 $\Delta\varphi$ 。我们知道, 当计算平动扩散系数时, 对于一维、二维和三维问题, 式(2-5)分母上的系数会相应发生变化(“2”, “4”或“6”); 然而对于转动扩散问题, 我们始终是将颗粒绕不同轴的运动解耦分析, 而针对棒状颗粒, 当前所讨论的是绕垂直于其中心轴线对称轴的“单轴”转动, 式(2-4)分母上的系数将保持为“2”不发生变化。

$$D_t = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{2t} \quad (2-5)$$

2.1.1.2 角速度自相关法

在平衡态下, 流的涨落与唯象系数间存在如下关系式^[133]:

$$L_{ij} = \frac{V}{3k_B} \int_0^\infty \langle J_i(t) \cdot J_j(t_0) \rangle dt \quad (2-6)$$

其中, $\langle \dots \rangle$ 代表系综平均, k_B 是玻尔兹曼常量, t 为时间, V 是系统体积。一旦给出一瞬态微观流 $J_i(t)$ 的表达式, 则可通过公式(2-6)计算获得唯象的输运系数 L_{ij} , 而 L_{ij} 又在不可逆过程的框架下直接与输运系数相关, 则可写出转动扩散系数的另一种表达形式:

$$D_r = \int_0^\infty \langle \omega(t) \cdot \omega(t_0) \rangle dt \quad (2-7)$$

公式(2-7)表明角速度自相关函数对时间的积分为转动扩散系数 D_r 。该表达式与计算颗粒平动扩散系数 D_t 的 Green-Kubo 公式(2-8)在形式上非常相近, 区别只是将线

速度 v 变为角速度 ω 。

$$D_t = \int_0^{\infty} \langle v(t) \cdot v(t_0) \rangle dt \quad (2-8)$$

2.1.1.3 非平衡方法

假设存在外加势能 U 给棒状颗粒施加转矩 Γ

$$\langle \Gamma \rangle = - \frac{dU}{d\langle \varphi \rangle} \quad (2-9)$$

则棒状颗粒将会产生对应的角速度响应

$$\langle \omega \rangle = \mu_r \langle \Gamma \rangle \quad (2-10)$$

其中, μ_r 代表转动迁移率。一定时间之后, 系统达到平衡态, 不存在净质量流, 棒状颗粒此时的分布使得系统势能 U 最小。质量流可分别表示为对流项和扩散项, 即

$$J_{\text{对流}}(\varphi) = \mu_r \langle \Gamma \rangle C(\varphi) = -C(\varphi) \mu_r \frac{dU}{d\langle \varphi \rangle} \quad (2-11)$$

$$J_{\text{扩散}}(\varphi) = -D_r \frac{dC}{d\langle \varphi \rangle} \quad (2-12)$$

在平衡态下, 浓度分布 $C(\varphi)$ 服从 Boltzmann 分布

$$C(\varphi) \propto e^{-U/(k_B T)} \quad (2-13)$$

其中 k_B 是波尔兹曼常量, T 是温度。如前所述, 平衡态要求净质量流为零, 即

$$J_{\text{对流}} + J_{\text{扩散}} = -C(\varphi) \mu_r \frac{dU}{d\langle \varphi \rangle} + \frac{D_r}{k_B T} \frac{dU}{d\langle \varphi \rangle} C(\varphi) = -C(\varphi) \frac{dU}{d\langle \varphi \rangle} \left(\mu_r - \frac{D_r}{k_B T} \right) = 0 \quad (2-14)$$

最后, 可得转动扩散系数的表达形式

$$D_r = \mu_r k_B T = \frac{\langle \omega \rangle}{\langle \Gamma \rangle} k_B T \quad (2-15)$$

在公式(2-15)中, 转动迁移率 μ_r 可表示为颗粒角速度与外加转矩的比。在模拟中, 采用非平衡分子动力学方法, 对颗粒施加恒定外力矩, 颗粒将在流体中进行匀速圆周运动, 则由以上表达式可获得转动扩散系数。公式(2-15)与计算颗粒平动扩散系数 D_t 的 Einstein 关系式(2-16)在形式上非常相近, 区别只是将线速度 v 变为角速度 ω , 外力 F 变为外力矩 Γ 。

$$D_t = \mu_t k_B T = \frac{\langle v \rangle}{\langle F \rangle} k_B T \quad (2-16)$$

2.1.2 复杂形状颗粒的扩散张量

对于一般形状的颗粒, 其平动和转动运动将产生耦合, 实际上, 该耦合效应可能在 6 个维度发生, 对应着刚体的 6 个自由度。在 2.1.1 节中, 公式(2-4)是针对最简单的圆柱形棒状颗粒单轴转动的扩散系数表达式, 下面将把式(2-4)拓展到一般性状的刚体颗粒^[22]。

选取六维广义坐标 q_i ($i=1,2,\dots,6$) 来描述颗粒的位置, 且 q_i 建立在随体坐标系下。记此六维空间为 c 空间, 取 $\mathbf{q}$ 的前三个分量为笛卡尔坐标系中的位移分量(x_1, x_2, x_3), 后三个分量选为欧拉角(θ, φ, ζ)。在 c 空间中, 菲克第一定律和第二定律可分别写为

$$J_i = -D_{ij} \frac{\partial C}{\partial q_j} \quad (2-17)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C}{\partial q_i \partial q_j} \quad (2-18)$$

由于随机布朗运动, 在经过一定时间间隔 Δt 后, 以上广义坐标将相应变化 Δq_i 。当系统中所有颗粒独立运动且相互等价, 六维广义坐标之间相互独立, 且无外场的影响, 则符合以上条件时概率分布的变化仅与广义坐标改变量的大小相关, 而与坐标系无关。因此, 广义坐标 q_i 的变化量处于 Δq_i 和 $\Delta q_i + d\Delta q_i$ 这一区间之内的概率为

$$P(\Delta q_1, \Delta q_2, \dots, \Delta q_6; \Delta t) d\Delta q_1 d\Delta q_2 \dots d\Delta q_6 \quad (2-19)$$

其中概率密度 P 有以下性质

$$P(\Delta q_1, \dots, \Delta q_6; \Delta t) = P(\pm \Delta q_1, \dots, \pm \Delta q_6; \Delta t) \quad (2-20)$$

以及

$$\int \dots \int P(\Delta q_1, \dots, \Delta q_6; \Delta t) d\Delta q_1 \dots d\Delta q_6 = 1 \quad (2-21)$$

公式(2-21)为六重积分, 包含颗粒在以上六维广义坐标系上的运动信息。进一步的, 可写出颗粒在 c 空间中某一时刻的密度分布 C 满足^[22]:

$$\begin{aligned} & C(q_1, \dots, q_6; t + \Delta t) \\ &= \int \dots \int C(q_1 + \Delta q_1, \dots, q_6 + \Delta q_6; t) \\ & \quad \cdot P(\Delta q_1, \dots, \Delta q_6; t) d\Delta q_1 \dots d\Delta q_6 \end{aligned} \quad (2-22)$$

最终得到下述形式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta q_i \Delta q_j \rangle}{\Delta t} \frac{\partial^2 C}{\partial q_i \partial q_j} \quad (2-23)$$

将公式(2-23)与(2-18)进行对比, 可得

$$D_{ij} = \frac{\langle \Delta q_i \Delta q_j \rangle}{2\Delta t} \quad (2-24)$$

上式即为扩散张量 $\mathbf{D}$ 的表达式, $\mathbf{D}$ 为 6×6 矩阵且具有对称性, 即

$$D_{ij} = D_{ji} \quad (2-25)$$

该张量对角线上的元素 D_{11} , D_{22} , D_{33} 分别表示沿 (x_1, x_2, x_3) 方向的平动扩散系数, D_{44} , D_{55} , D_{66} 分别表示沿广义坐标 (θ, φ, ζ) 的转动扩散系数, 而非对角线元素 D_{ij} ($i \neq j$) 为沿广义坐标 i 和 j 的扩散系数之间的耦合项。

2.2 棒状颗粒碳纳米管的转动扩散系数

2.2.1 模拟细节

采用分子动力学模拟 (MD) 研究单根碳纳米管在流体氩 (Ar) 中的转动扩散系数, 模拟系统建立于直角坐标系 x 、 y 、 z 上, 在三个方向使用周期性边界条件。图 2.1 是碳纳米管在系统中的初始位置示意图, 其轴向与 y 方向平行。为了使氩原子不进入碳纳米管中, 对碳纳米管进行加盖处理。分子动力学模拟利用 LAMMPS 软件包完成^[134], 使用 Lennard-Jones 势能模型描述 C-Ar 和 Ar-Ar 之间的相互作用, 如以下公式所示:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2-26)$$

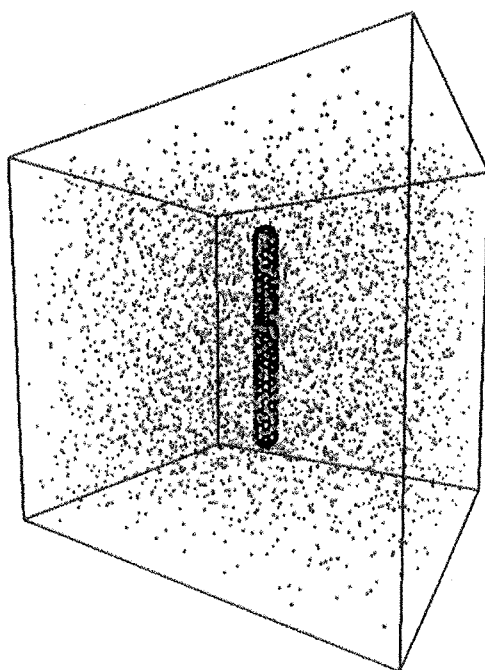


图 2.1 模拟系统初始状态示意图

势能参数取为 $\sigma_{\text{Ar-Ar}} = 3.405 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{\text{Ar-Ar}} = 1.6546 \times 10^{-21} \text{ J}$, $\sigma_{\text{C-Ar}} = 3.573 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{\text{C-Ar}} = 1.9646 \times 10^{-21} \text{ J}$, 截断半径 $r_{\text{cut}} = 7.7 \text{ \AA}$ ^[135]。不考虑 C-C 原子之间的相互作用, 而是将碳纳米管作为刚体处理, 则模拟的时间步长可相应增大^[136], 为 10 fs。模拟过程采用正则系综 (NVT), 即系统恒粒子数、恒体积和恒温度, 使用 Nose-Hoover 热浴控温。

在下文中，将分别研究碳纳米管的平面转动和三维转动扩散系数，其中平面转动指限制碳纳米管在 x - y 平面内转动，转动轴指向固定不变；而三维转动指碳纳米管可不受限制自由转动，其转动轴的指向会实时发生变化。不论研究的是平面转动亦或三维转动，碳纳米管都可在流体中自由进行平动运动。

2.2.2 平面转动扩散系数

下面分别用 2.1.1 节中提出的三种方法计算平面转动扩散系数，为讨论方便，定义“标况”状态：流体氩密度 ρ 和温度 T 分别为 1772 kg/m^3 和 300K ，模拟系统尺寸为 $L_x \times L_y \times L_z = 10.6 \times 10.6 \times 10.6 \text{ nm}^3$ ；(5,5)碳纳米管，直径 d 为 0.688 nm ，长度 L 为 6.8 nm 。下面的计算将在标况状态的基础上，依次改变以上各个参数，获得转动扩散系数的大量数据点。

2.2.2.1 均方角位移法

首先采用平衡分子动力学模拟 (EMD) 方法，利用均方角位移关系式(2-4)可求得转动扩散系数。图 2.2 表示“标况”状态下以及在标况基础上改变各个参数时的均方角位移随时间的变化，各个曲线可以很好地用直线拟合。这一线性规律恰恰体现了碳纳米管的转动为自由扩散过程，通过求直线斜率便可获得转动扩散系数 D_r 。

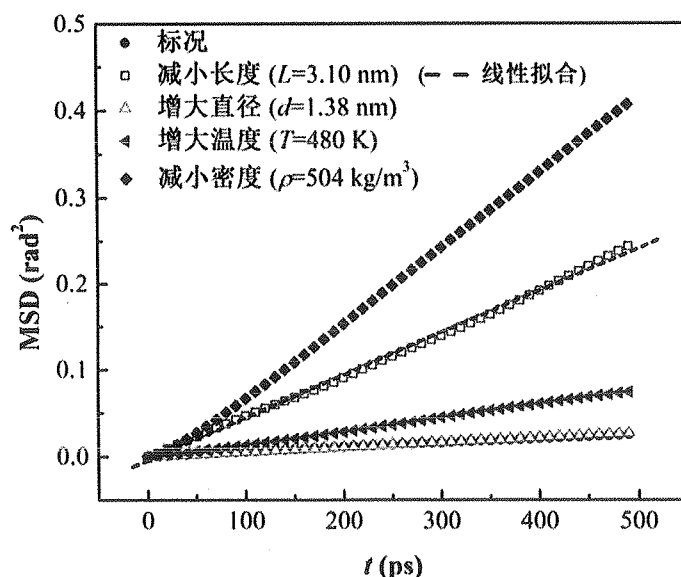


图 2.2 标况以及在标况基础上改变各个参数时的均方角位移随时间的变化

2.2.2.2 角速度自相关法

同样采用平衡分子动力学模拟 (EMD) 方法, 利用角速度自相关公式(2-8)。图 2.3 即为“标况”状态下角速度自相关函数随时间的变化曲线, 可以看到自相关函数随时间迅速收敛接近于 0。对其进行时间积分, 如内附小图所示, D_r 在初始时刻快速增加, 随后收敛到一个定值附近。

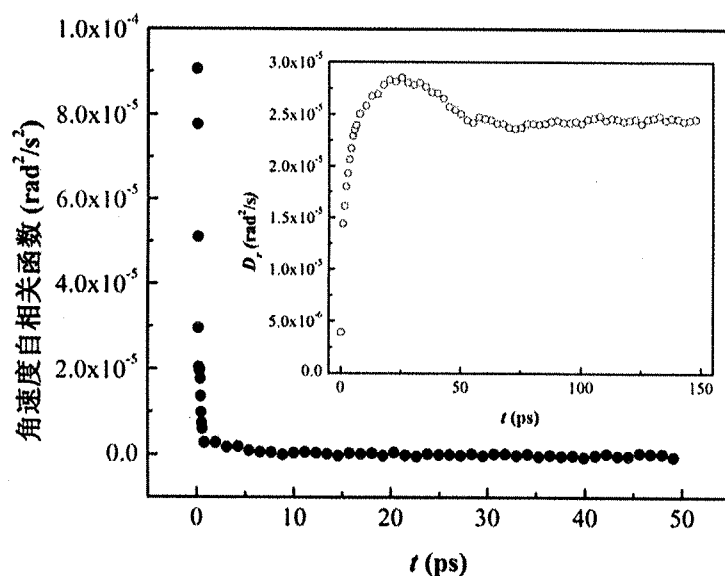


图 2.3 标况状态下角速度自相关函数随时间的变化, 内附小图表示积分得到的随时间变化的转动扩散系数 D_r

2.2.2.3 非平衡方法

采用非平衡分子动力学模拟 (NEMD) 方法, 对碳纳米管施加恒定外力矩, 碳纳米管将在流体中进行匀速圆周运动, 利用公式(2-15)即可获得 D_r 。

图 2.4(a)展示了在不同外力矩下转动扩散系数 D_r 的结果, 并在图中标出误差界。可以看到, 当转矩取值较小时, D_r 误差界较大, 模拟结果精确度不足; 然而当转矩增大时, D_r 略微增大, 而误差界显著减小。 D_r 略微增大这一现象可能是因为较高转速下, 流体原子在固体颗粒表面形成的有序结构受到破坏, 导致阻力系数 f_r 减小。为了获得更精确的结果, 可使用外力矩和角速度二者之间的线性响应, 如图 2.4(b)所示为在所施加外力矩变化时角速度的相应变化, 两者之间呈现良好的线性关系, 通过线性拟合并代入式(2-5)中即可得到 D_r 。下面利用 NEMD 方法计算 D_r 的结果, 都是通过图 2.4(b)的方法所获得。

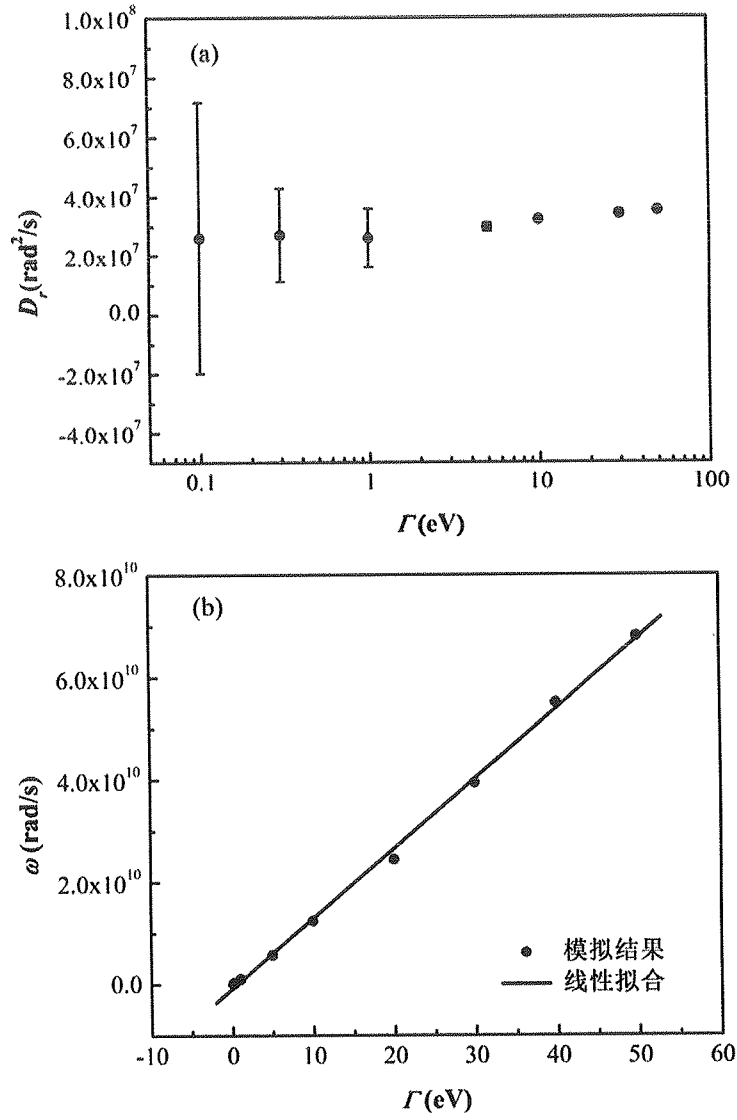


图 2.4 非平衡方法: (a) 转动扩散系数 D_r 随施加的不同外力矩大小的变化; (b) 角速度随不同外力矩的变化关系

2.2.2.4 模拟结果与理论预测

文献[19]基于连续性流体力学得到了计算圆柱形棒状颗粒 D_r 的理论公式,

$$D_r = \frac{3k_B T (\ln p + \delta)}{\pi \eta L^3}, \quad \text{其中 } p = L/d \quad (2-27)$$

$$\delta = -0.662 + 0.917/p - 0.05/p^2$$

其中, L 和 d 分别为棒状颗粒的长度和直径, 该公式成立需要满足长径比在 2~30 的区间内, T 和 η 分别为流体的温度与剪切粘度。本文在“标况”状态的基础上改变了碳纳米管的管长 L 、管径 d , 以及流体氩的密度 ρ 和温度 T , 获得了大量状态点的 D_r 结果, 并在表 2.1 中对以上三种分子动力学方法的结果进行了汇总统计, 与公式(2-27)的结果进行了对比(长径比变化范围符合公式要求), 三种 MD 方法的结果最大相对误差控制在 20%以内, 相互之间吻合较好, 体现出模拟计算的准确性; 然而 MD 结果与公式预测偏差明显, 大概在 50%~60%左右。

表 2.1 理论与模拟结果汇总对比

L (nm)	d (nm)	T (K)	ρ (kg/m ³)	$D_{r_理论}$ (rad ² /s)	$D_{r_均方位移}$ (rad ² /s)	$D_{r_角速度自相关}$ (rad ² /s)	$D_{r_非平衡}$ (rad ² /s)	3 种 MD 方 法最大相对 误差
3.10	0.688	300	1763	5.52×10^8	2.46×10^8	2.10×10^8	2.37×10^8	14.63%
5.61	0.688	300	1763	12.1×10^7	5.10×10^7	4.83×10^7	5.18×10^7	6.76%
6.80	0.688	300	1763	7.27×10^7	2.52×10^7	2.56×10^7	2.94×10^7	14.29%
8.10	0.688	300	1763	4.59×10^7	1.84×10^7	1.61×10^7	1.99×10^7	19.10%
6.80	0.688	300	1763	7.27×10^7	2.52×10^7	2.56×10^7	2.94×10^7	14.29%
6.80	1.10	300	1763	6.02×10^7	2.58×10^7	2.68×10^7	2.59×10^7	3.73%
6.80	1.38	300	1763	5.46×10^7	2.83×10^7	2.69×10^7	2.47×10^7	12.72%
6.80	1.65	300	1763	5.02×10^7	1.91×10^7	1.89×10^7	2.14×10^7	11.68%
6.80	1.93	300	1763	4.68×10^7	1.86×10^7	1.88×10^7	2.09×10^7	11.00%
6.80	0.688	240	1763	5.38×10^7	1.95×10^7	1.73×10^7	2.11×10^7	18.01%
6.80	0.688	300	1763	7.27×10^7	2.52×10^7	2.56×10^7	2.94×10^7	14.29%
6.80	0.688	480	1763	13.8×10^7	7.50×10^7	6.40×10^7	6.76×10^7	14.67%
6.80	0.688	720	1763	2.19×10^8	1.15×10^8	1.04×10^8	1.15×10^8	9.57%
6.80	0.688	300	168	11.5×10^8	6.10×10^8	6.85×10^8	6.17×10^8	10.95%
6.80	0.688	300	504	8.17×10^8	4.31×10^8	4.25×10^8	3.70×10^8	14.15%
6.80	0.688	300	840	4.72×10^8	2.69×10^8	2.43×10^8	2.37×10^8	11.90%
6.80	0.688	300	1344	1.82×10^8	1.11×10^8	1.03×10^8	0.937×10^8	15.59%
6.80	0.688	300	1763	7.27×10^7	2.52×10^7	2.56×10^7	2.94×10^7	14.29%

2.2.3 三维转动扩散系数

在研究了碳纳米管平面转动问题之后,下面将对其三维转动进行进一步研究,流体氩密度 ρ 和温度 T 分别取为 1772 kg/m^3 和 300 K ,模拟系统尺寸为 $L_x \times L_y \times L_z = 10.6 \times 10.6 \times 10.6 \text{ nm}^3$ 。如图 2.5 所示,当限制碳纳米管在 x - y 平面进行平面转动时,其管长在该平面投影比率始终保持为 1,而当取消限制,碳纳米管开始进行三维转动时,它将不再完全固定在 x - y 平面内,其管长与平面的投影比率将随时间发生变化并小于 1。这里需要强调的是,平面转动和三维转动都是在碳纳米管自身球坐标系下讨论,两者的唯一区别是转动轴的指向是否固定不变,因而前述讨论的三种计算方法在这里依然适用。

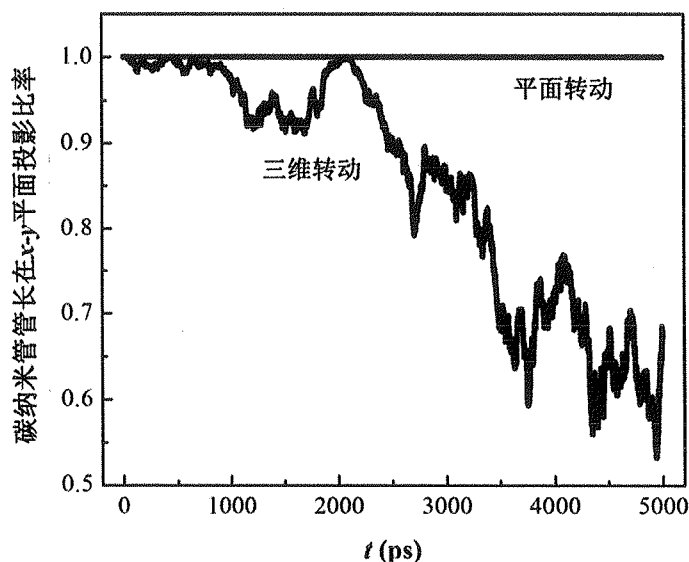


图 2.5 碳纳米管的管长在 x - y 平面投影比率随时间的变化

为了计算三维转动扩散系数,下面采用均方角位移法进行计算,即公式(2-4),均方角位移随时间的变化如图 2.6 所示,在图中改变了碳纳米管的管长 L 和管径 d 。需要注意的是,此时的 $\Delta\varphi$ 是一个三维的角位移,表示的是碳纳米管在某一个时刻和初始时刻相比所转过的空间角的大小。从图 2.6 中,我们可以看到与平面转动非常相似的线性关系,这表明三维转动是典型的自由扩散运动。

进一步的,将利用公式(2-4)计算获得的平面和三维转动扩散系数与理论公式(2-27)进行对比,其中所选的状态点归纳于表 2.2 中。结果如图 2.7 所示,表明三维转动扩散系数大于平面转动扩散系数,且二者与理论结果都存在明显偏差,其中平面扩散系数小于理论预测,三维扩散系数小于或稍大于理论预测,综合来说,模拟结果与理论偏差在 15%~60%这一范围。

表 2.2 在图 2.7 中所选状态点归纳, 改变碳纳米管管长和管径

L (nm)	3.10	5.61	6.80	8.10	6.80	6.80	6.80	6.80
d (nm)	0.688	0.688	0.688	0.688	1.10	1.38	1.65	1.93

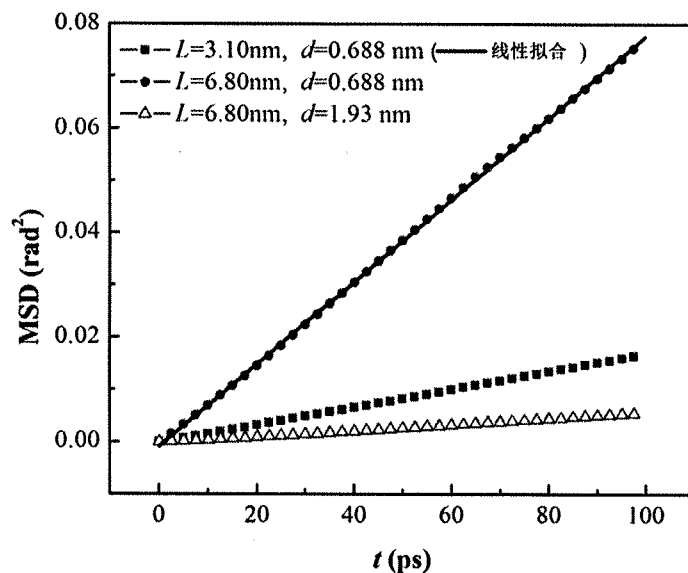
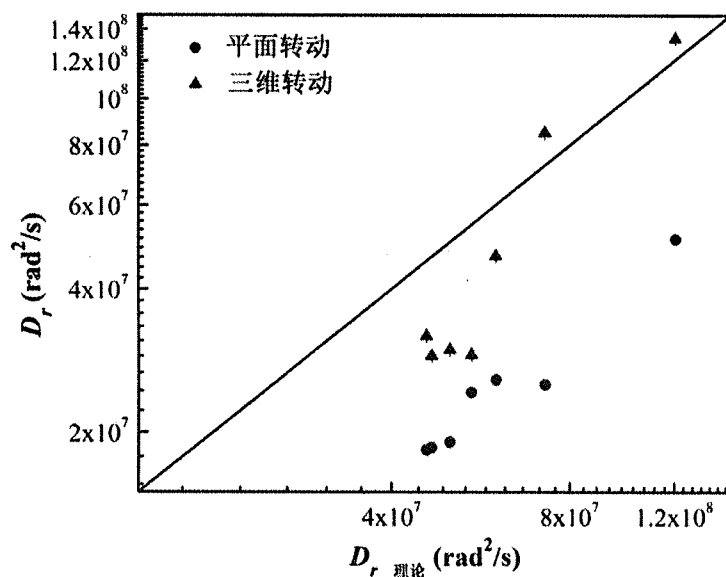

 图 2.6 碳纳米管三维转动时, 改变管长 L 和管径 d 的均方角位移随时间变化


图 2.7 通过均方角位移关系式(2-4)求得的碳纳米管平面转动和三维转动扩散系数, 与理论公式(2-27)的预测结果对比, 模拟中选取的数据点状态总结在表 2.2 中

2.2.4 势能作用强弱的影响

通过以上结果可见，模拟结果与理论预测之间存在明显偏差，下面来进一步探究偏差出现的可能原因。分子动力学模拟为我们提供了在分子和原子尺度上的微观信息，特别的，在之前的模拟中，描述 C-Ar 间相互作用的 LJ 势能参数 $\varepsilon_{\text{C-Ar}} = 1.9646 \times 10^{-21} \text{ J}$ 固定不变。如果该参数发生变化，C-Ar 间相互作用强弱将相应发生变化，而其对转动扩散系数的影响将在下面进行分析。

图 2.8 是通过均方角位移关系式(2-4)计算得到的碳纳米管平面和三维转动扩散系数随 C-Ar 间势能作用强弱 $\varepsilon_{\text{C-Ar}}$ 的变化关系。可以看到随着 $\varepsilon_{\text{C-Ar}}$ 的增大，平面和三维转动扩散系数都单调减小。这一现象可从流体 Ar 原子在碳纳米管表面形成的有序结构来理解^[137]：如图 2.9(a)所示为流体 Ar 原子在碳纳米管表面的径向密度分布函数随着与碳纳米管中心主轴径向间距的变化关系，包括了平面转动和三维转动两种情况。从图中可以看到显著的分层结构，即距离碳纳米管表面越近，层内排布越紧密，且转动模式(平面/三维)对结果没有明显影响。进一步的，如图 2.9(b)所示，对于三维转动的情况，改变 $\varepsilon_{\text{C-Ar}}$ 的大小，可见当 $\varepsilon_{\text{C-Ar}}$ 最大时，层状分布最为显著，径向密度函数在接近碳纳米管表面处存在 2~3 个突出高峰；相反的， $\varepsilon_{\text{C-Ar}}$ 最小时，层状分布非常微弱，近碳纳米管表面处的峰值较小。

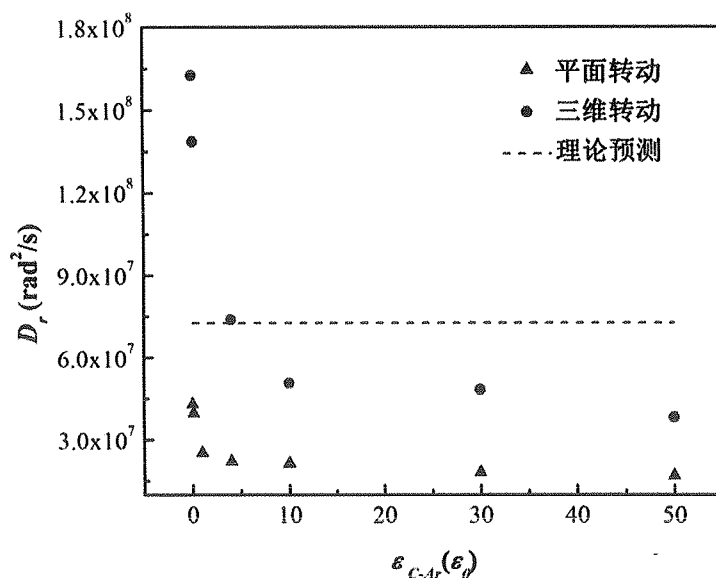


图 2.8 通过均方角位移关系式计算的碳纳米管平面和三维转动扩散系数随 C-Ar 间势能作用强弱 $\varepsilon_{\text{C-Ar}}$ 的变化关系，并在图中标出理论(2-27)的预测。其中，横坐标的单位取为 $\varepsilon_0 = 1.9646 \times 10^{-21} \text{ J}$

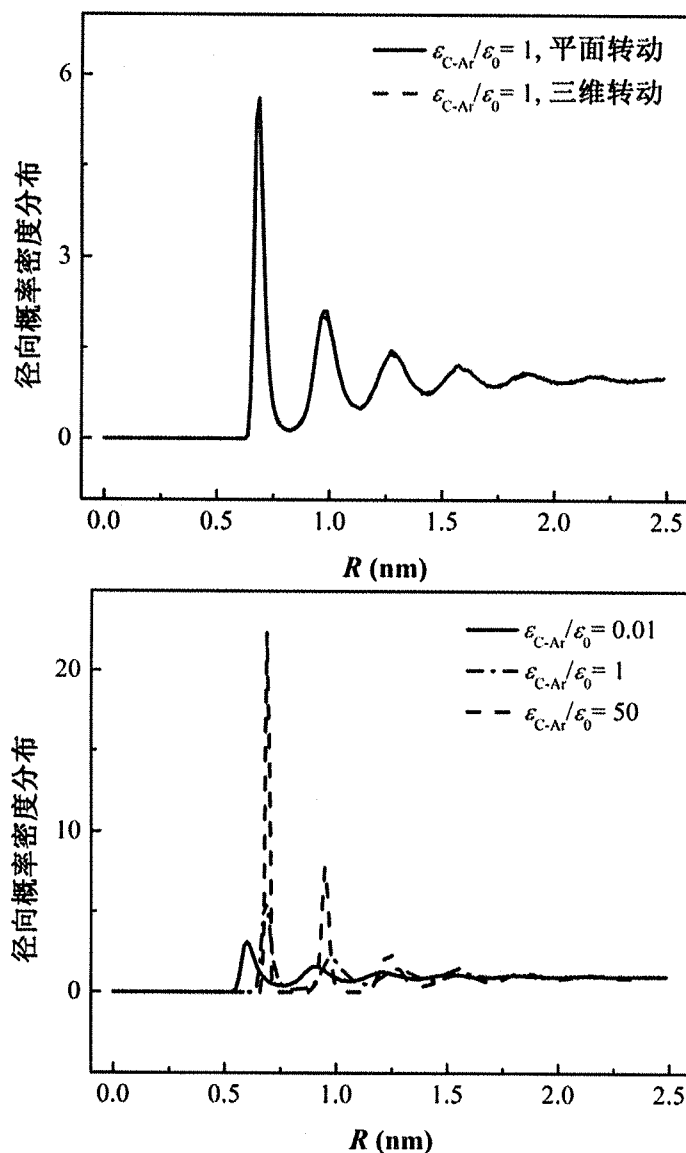


图 2.9 流体 Ar 原子在碳纳米管表面的径向密度分布函数随着与碳纳米管中心主轴径向间距的变化: (a) $\epsilon_{C-Ar}/\epsilon_0 = 1$, 包括平面转动和三维转动两种情况; (b) 三维转动时, 改变 $\epsilon_{C-Ar}/\epsilon_0$
 $= 0.01, 1, 50, \epsilon_0 = 1.9646 \times 10^{-21} \text{ J}$

因而, ϵ_{C-Ar} 越大, C 和 Ar 原子结合越紧密, 碳纳米管表面流体 Ar 原子形成的类固体层状分布更加明显, 导致阻力系数 f_r 增大, 又由于 f_r 等于迁移率 μ_r 的倒数, 根据式(2-15), 则 D_r 相应减小, 反之亦然, 因而我们可以观察到如图 2.8 的变化规律。另一方面, 当前的结果与文献中的报道也定性吻合^[20], 其中指出固体颗粒的 D_r 在固体表面滑移边界条件下的结果要大于无滑移边界的结果, 而理论公式(2-27)是建立在无滑移边界条件的基础上。对于当前纳米颗粒, 随着 C-Ar 间势能

作用减小，滑移边界的影响会愈发突出。

理论预测公式(2-27)并没有包含本小节所讨论的分子尺度的信息，在实际情况中，我们可以通过调整纳米颗粒表面的官能团种类和分布，简单且有效的改变它与溶剂液体的相互作用强弱。可惜的是，现有理论无法对这一影响规律进行预测，这必然导致其应用时的局限性。例如，文献中针对碳纳米管和镍纳米棒转动扩散系数的研究都曾报道过和理论公式的显著不符^[46,48]。

2.3 片状颗粒石墨烯的转动扩散

2.3.1 模拟细节

利用分子动力学模拟研究单片石墨烯在水中的扩散行为。水的势能模型采用 SPC/E^[138]，不同水分子的氧原子与氧原子间的相互作用包括静电相互作用和 Lennard-Jones 势能部分：

$$\varphi_{o-o}(r) = \frac{q_o q_o}{r_{o-o}} + 4\varepsilon_{o-o} \left[\left(\frac{\sigma_{o-o}}{r_{o-o}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{o-o}}{r_{o-o}} \right)^6 \right] \quad (2-28)$$

不同水分子间的氧原子与氢原子、氢原子与氢原子间只考虑静电相互作用

$$\varphi_{o-H} = \frac{q_o q_H}{r_{o-H}} \quad (2-29)$$

$$\varphi_{H-H} = \frac{q_H q_H}{r_{H-H}} \quad (2-30)$$

其中 $\sigma_{o-o} = 3.166 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{o-o} = 0.1553 \text{ kcal/mol}$ ，氧原子所带电荷为 $q_o = -0.8476e$ ，氢原子所带电荷为 $q_H = -0.4238e$ 。水分子在模拟中视为刚体，氧原子与氢原子间的键长设为 $1.0 \text{ \AA}$ ，H-O-H 键角设为 109.47° 。

石墨烯中的碳原子不带电性，且整体作为刚体处理。氧原子和碳原子之间的相互作用采用 Lennard-Jones 势能模型描述：

$$\varphi_{o-c}(r) = 4\varepsilon_{o-c} \left[\left(\frac{\sigma_{o-c}}{r_{o-c}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{o-c}}{r_{o-c}} \right)^6 \right] \quad (2-31)$$

其中 $\sigma_{o-c} = 3.275 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{o-c} = 0.114 \text{ kcal/mol}$ ，不考虑碳原子与氢原子之间的相互作用

^[85]。公式(2-28)和(2-31)中 LJ 势能截断半径取为 1.2 nm。

模拟系统建立在直角坐标系 x, y, z 上, 三个方向使用周期性边界条件。图 2.10 是矩形石墨烯在水中初始位置示意图, 长边方向与 y 轴平行, 短边方向与 x 轴平行, 石墨烯可自由在水中平动和转动。分子动力学计算利用 LAMMPS 软件包完成^[134], 模拟过程采用 NPT 系综, 即系统恒粒子数、恒压力和恒温度, 使用 Nose-Hoover 热浴控温, 系统温度设为 $T=300$ K; Nose-Hoover 压浴控压, 系统压强设为 $P=1$ atm, 水分子总数 $N=4180$ 。使用 particle-mesh Ewald 方法^[139]处理水分子间的长程静电相互作用, 时间步长 2 fs, 模拟总时长 10.1 ns, 使用 0.1 ns 使系统达到稳定。

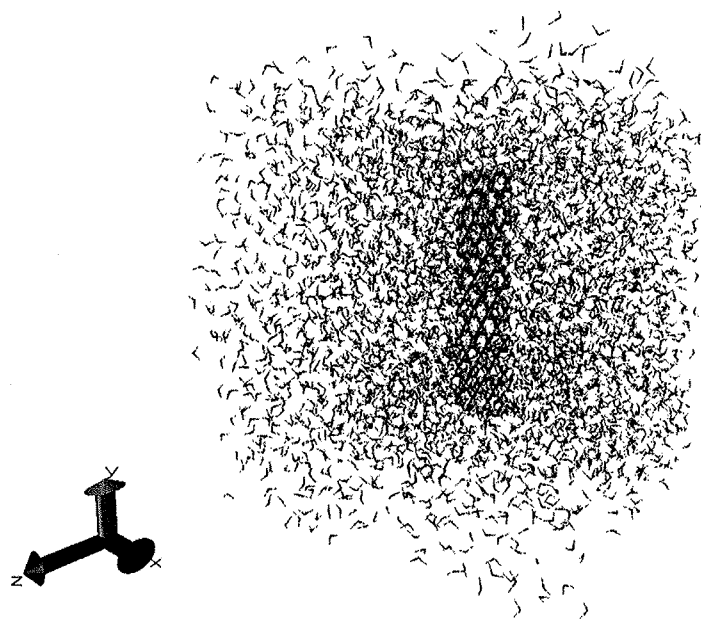


图 2.10 模拟系统初始状态示意图

2.3.2 石墨烯的转动扩散张量

公式(2-24)中的扩散张量 $\mathbf{D}$ 可完整表示为如下形式

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \mathbf{D}_{rr} & \mathbf{D}_{rr} \\ \mathbf{D}_{rt} & \mathbf{D}_{rr} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} & D_{xa} & D_{x\beta} & D_{xy} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} & \mu_{ya} & D_{y\beta} & D_{yy} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} & D_{za} & D_{z\beta} & D_{zy} \\ D_{ax} & D_{ay} & D_{az} & D_{aa} & D_{a\beta} & D_{ay} \\ D_{\beta x} & D_{\beta y} & D_{\beta z} & D_{\beta a} & D_{\beta\beta} & D_{\beta y} \\ D_{\gamma x} & D_{\gamma y} & D_{\gamma z} & D_{\gamma a} & D_{\gamma\beta} & D_{\gamma y} \end{bmatrix} \quad (2-32)$$

其中, $\mathbf{D}_{rr}$ 表示平动-平动耦合张量, $\mathbf{D}_{rr}$ 和 $\mathbf{D}_{rr}$ 表示平动-转动耦合张量, $\mathbf{D}_{rr}$ 表示转动-转动耦合张量。本文只关注并计算右下角 $\mathbf{D}_{rr}$, 即

$$\mathbf{D}_{rr} = \begin{bmatrix} D_{\alpha\alpha} & D_{\alpha\beta} & D_{\alpha\gamma} \\ D_{\beta\alpha} & D_{\beta\beta} & D_{\beta\gamma} \\ D_{\gamma\alpha} & D_{\gamma\beta} & D_{\gamma\gamma} \end{bmatrix} \quad (2-33)$$

对于如图 2.11 所示的矩形石墨烯单片, 建立随体转动坐标轴 α , β 和 γ , 原点在石墨烯质心, α 轴平行于石墨烯长边, γ 轴平行于短边, 而 β 轴垂直于石墨烯平面。下面讨论的即为绕这三轴的转动问题, 例如 $D_{\alpha\alpha}$ 为绕 α 轴的转动扩散系数, $D_{\alpha\beta}$ 为绕 α 轴和 β 轴转动扩散的耦合系数。由于 $\mathbf{D}_{rr}$ 具有对称性, 则只需计算(2-33)中 $D_{\alpha\alpha}$, $D_{\beta\beta}$, $D_{\gamma\gamma}$, $D_{\alpha\beta}$, $D_{\alpha\gamma}$ 和 $D_{\gamma\beta}$ 共 6 个扩散系数。

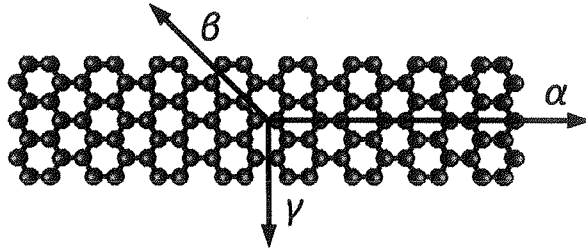


图 2.11 矩形石墨烯及随体转动轴示意

首先, 选取矩形石墨烯长边 L 为 3.32 nm, 短边 W 为 0.74 nm, 长宽比为 4.4。如图 2.12(a)、(b)分别为绕 α , β 和 γ 轴的均方角位移, 以及三者之间耦合的均方角位移随时间的变化关系。可以看到(a)和(b)中的 6 条曲线都体现出良好的线性, 根据公式(2-24)即可获得相应的扩散系数。另外, 注意到对于绕 γ 轴和 β 轴转动的耦合项, 均方角位移的斜率为负值, 则相应的扩散系数亦为负值。实际上, 从公式(2-24)即可知扩散张量 $\mathbf{D}$ 对角线上的元素必为正值, 但非对角线上的耦合项却可正可负。

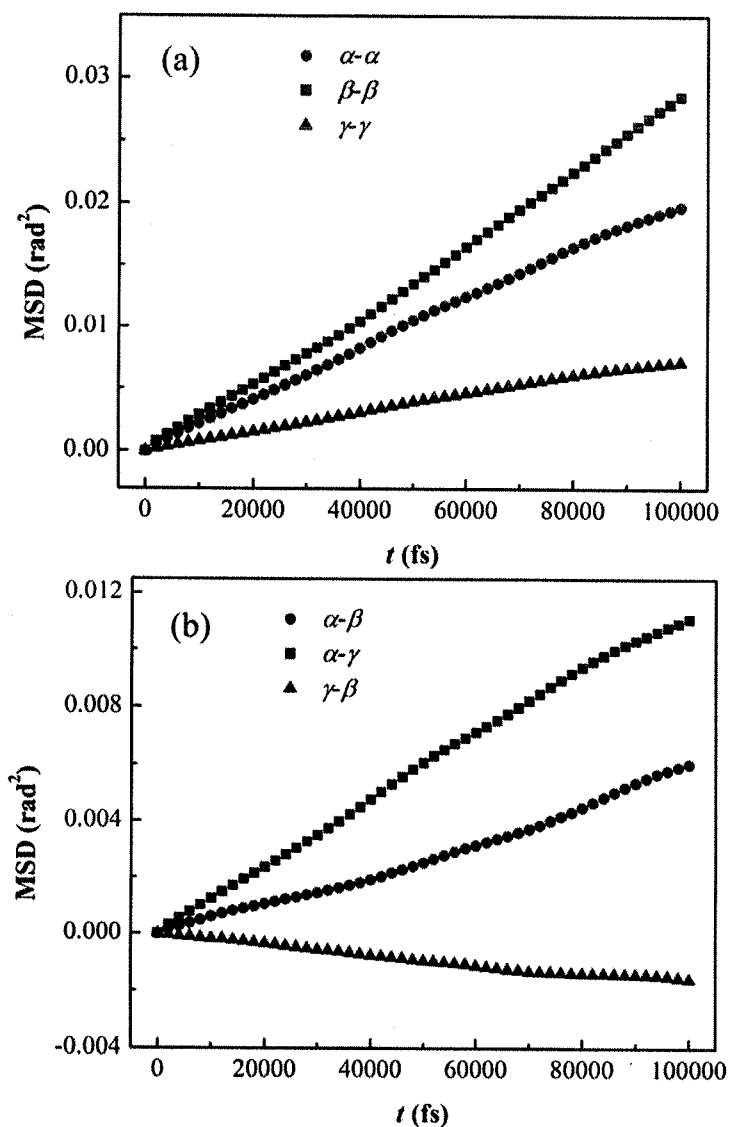


图 2.12 石墨烯均方角位移随时间的变化关系: (a) 绕 α , β 和 γ 轴转动的均方角位移;
(b) α - β 、 α - γ 和 γ - β 耦合的均方角位移

下面, 选取不同长宽比的石墨烯单片, 其中固定宽度 $W=0.74$ nm 不变, 长度从 4.14 nm 变至 0.72 nm, 研究其在水中的扩散张量 $\mathbf{D}_r$, 结果如表 2.3 所示, 从中可以揭示如下规律: (1) 绕长边转动扩散系数 $D_{\alpha\alpha}$ 随着长宽比减小而增大; (2) 绕垂直于石墨烯平面转动轴的转动扩散系数 $D_{\beta\beta}$ 随着长宽比减小而增大; (3) 绕短边转动扩散系数 $D_{\gamma\gamma}$ 随着长宽比减小而先减小后增大; (4) 三轴相互之间的耦合项随长宽比没有显著依赖性, 其绝对值大小和非耦合项相当, 其正负主要取决于转动轴的指向和转角的相对关系。在后文研究石墨烯在外场下的运动规律时, 将使用本小节计算获得的转动扩散系数来定量分析结果。

表 2.3 不同长宽比矩形石墨烯扩散张量 $\mathbf{D}_m$ 各元素

L/W	$D_{\alpha\alpha}$ (rad ² /s)	$D_{\beta\beta}$ (rad ² /s)	$D_{\gamma\gamma}$ (rad ² /s)	$D_{\alpha\beta}$ (rad ² /s)	$D_{\alpha\gamma}$ (rad ² /s)	$D_{\beta\gamma}$ (rad ² /s)
5.6	4.55×10^7	1.76×10^8	1.35×10^8	-5.81×10^7	4.48×10^7	3.92×10^7
4.4	2.02×10^8	2.85×10^8	7.36×10^7	5.89×10^7	1.14×10^8	-1.66×10^7
3.3	3.67×10^8	3.86×10^8	5.76×10^6	-1.78×10^7	-3.58×10^7	3.13×10^7
2.1	5.49×10^8	5.07×10^8	3.16×10^8	1.45×10^8	-1.86×10^8	2.26×10^8
1.0	8.58×10^8	2.19×10^9	1.79×10^9	6.02×10^8	1.04×10^9	-2.40×10^8

2.4 棒状颗粒转动扩散系数的实验测试

2.4.1 实验简介

2.4.1.1 实验材料

实验使用微米棒状稀土材料和大肠杆菌作为研究对象，二者的扫描电子显微镜照片如图 2.13 所示。对其中颗粒尺寸进行统计平均，可得微米棒平均尺寸为长 $L=3.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ ，直径 $d=0.5 \pm 0.04 \mu\text{m}$ ，大肠杆菌平均尺寸为长 $L=3.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ ，直径 $d=1.0 \pm 0.06 \mu\text{m}$ 。

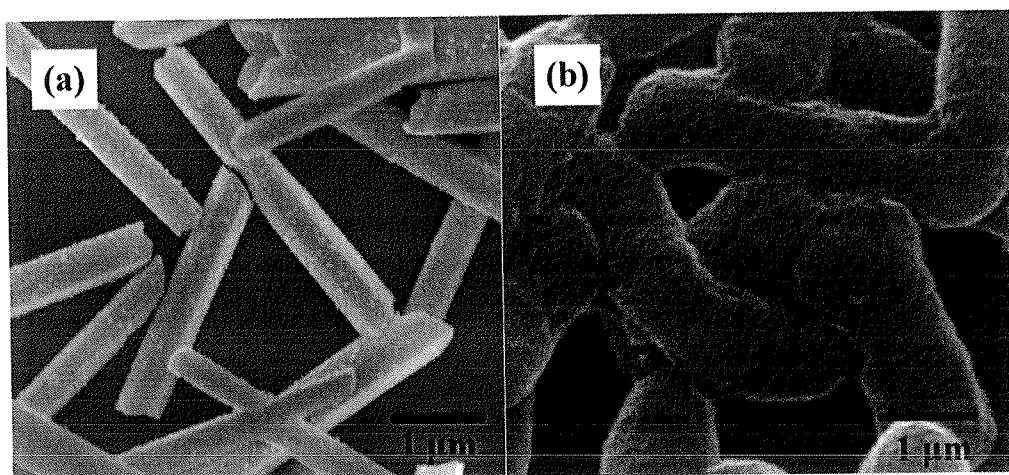


图 2.13 实验样品扫描电镜照片：(a) 稀土微米棒；(b) 大肠杆菌

将以上两种颗粒分别溶于一定比例的水-甘油混合液中，并将 $10 \mu\text{L}$ 配置好的溶液滴在提前经过清洗的载玻片上，并用 $22 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$ 的盖玻片覆盖，为了避免液体的蒸发以及流动，盖玻片边缘用胶带与载玻片粘连并形成封闭的液体空间。

2.4.1.2 实验系统

在实验中利用传统正置暗场显微镜 (Nikon Eclipse Ni-U, Japan) 进行单颗粒转动跟踪, 100 W 卤素灯作为光源, 通过油浸暗场聚光镜 ($NA=1.20\sim1.43$) 聚焦在液体样品表面, 并利用 $60\times$ 物镜来收集微米棒或大肠杆菌的散射光, 最后由 sCMOS 相机 (Orcaflash 4.0, Hamamatusu, Japan, 像素尺寸为 $6.5\ \mu\text{m} \times 6.5\ \mu\text{m}$, 即每一像素代表的面积大小为 $108\ \text{nm} \times 108\ \text{nm}$) 捕捉颗粒运动信息, 实验中所用曝光时间为 $10\ \text{ms}$, fps 为 100 帧每秒, 并连续记录 200 张显微图片, 总时间 2 s。

2.4.2 稀土微米棒的自由和受限转动

在暗场显微镜下, 溶液中的微米棒如图 2.14 所示, 采用单粒子追踪法^[140], 可获得微米棒在不同时刻处在显微镜聚焦平面上的取向角, 及其长度信息, 以上数据利用 ImageJ 软件(<http://rsb.info.nih.gov/ij/>)对显微镜图像处理获得。在下面的实验中, 分别研究了处在溶液中自由转动以及在载玻片(固)-溶液(液)界面处受限转动的微米棒的运动情况, 并且改变溶剂水和甘油的体积比来调控系统的粘度。

如图 2.15 所示, 为微米棒空间角 θ 的概率密度分布, 此处空间角 θ 通过以下方法获得: 对单个颗粒, 根据一系列瞬时显微图像获得该颗粒所有瞬时长度, 其中的最大值近似为微米棒的长度, 即认为此时颗粒平行于焦平面, 余下的长度值除以最大长度即为空间角的余弦值。



图 2.14 暗场显微镜下在水溶液中的稀土微米棒

从图 2.15 中可以获得的主要结论是: (1) 在固液界面处, 空间角会明显受限 ($0^\circ\sim20^\circ$), 其变化范围小于溶液处 ($0^\circ\sim45^\circ$) (图 2.15(a)), (2) 随着甘油和水体积之比的增大, 溶液粘度增大, 空间角变化范围减小 ($0^\circ\sim20^\circ$), 并趋向平行于观

测平面(图 2.15(b))。实际上,对于图中所示的各种情况,空间角的变化范围都较小,基本在 $0^\circ\sim 45^\circ$ 的范围内,表明微米棒在大部分时刻“平躺”于观测平面,这一现象应主要来源于重力影响以及沉降效应。

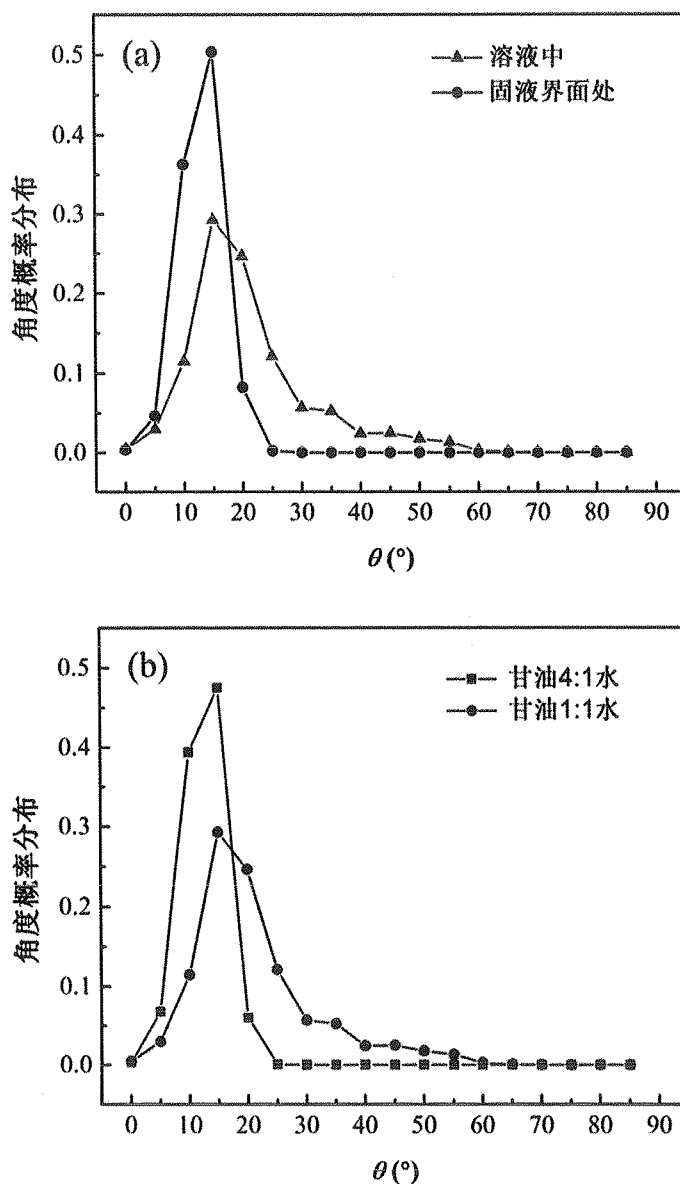


图 2.15 微米棒空间角 θ 概率密度分布: (a) $V_{\text{甘油}}:V_{\text{水}}$ 为 1:1, 对比溶液中和固液界面处; (b) 溶液中, 对比 $V_{\text{甘油}}:V_{\text{水}}$ 为 4:1 和 1:1

根据微米棒在观测平面的取向角以及空间角信息,即可计算获得其三维转动扩散系数,如图 2.16 所示,为微米棒在溶液中自由转动和固液界面处受限转动的

均方角位移随时间的变化, 利用公式(2-4)对其进行线性拟合即可得到三维转动扩散系数。需要注意的是, 在固液界面处, 微米棒运动受到固壁的干扰而为受限运动, 尽管其空间角相比在溶液中减小(图 2.15(a)), 但其仍为三维转动。图 2.16 中的 $\text{MSD} \sim t$ 曲线线性良好, 体现出其布朗转动的本质。

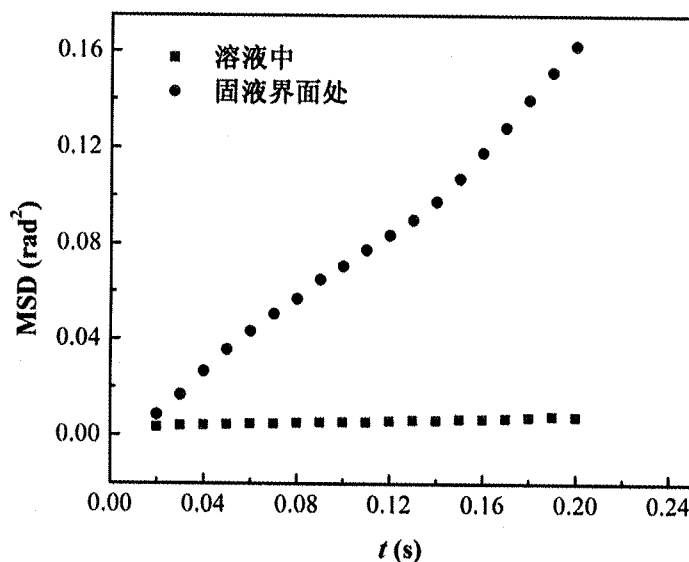


图 2.16 在纯水中, 微米棒三维均方角位移随时间的变化

下面将微米棒的转动扩散系数结果与理论预测公式(2-27)比较, 通过扫描电子显微镜获得微米棒平均尺寸长 $L=3.5 \mu\text{m}$, 直径 $d=0.5 \mu\text{m}$, 实验温度为常温 300 K, 水的粘度 0.89 cP, 甘油粘度 1.2 P, 混合液粘度采用下述公式计算

$$\log \eta = \sum x_i \log \eta_i \quad (2-34)$$

其中, x_i 为第 i 种组分的体积分数, η_i 为第 i 种组分的粘度。对比结果如表 2.4 所示。随着粘度的增大, 自由和受限的转动扩散系数都整体减小, 这一点和理论预测的趋势吻合。不过, 在溶液中的自由转动扩散系数要显著大于理论预测, 其偏差幅度可达一个数量级; 而界面处的受限转动与理论预测在甘油浓度较大时较为接近, 其中在纯水和 $V_{\text{甘油}}:V_{\text{水}}=1$ 这两种溶液的情况下, $D_{r_{\text{受限}}}$ 与理论值在量级上的偏差可主要归因于沉降效应, 稀土微米棒极易与载玻片表面接触并粘附, 导致扩散系数显著减小。随着甘油比例的增大, 溶剂密度增大, 沉降效应的影响减小, 此时的结果应较好反应真实的物理情况。

表 2.4 微米棒自由、受限转动扩散系数与理论结果的对比, 括号中为实验值和理论结果的相对偏差

$V_{\text{甘油}}:V_{\text{水}}$	η (P)	$D_{r_自由}$ (rad ² /s)	$D_{r_受限}$ (rad ² /s)	$D_{r_理论}$ (rad ² /s)
0 (纯水)	8.9×10^{-4}	0.40 (175%)	0.012 (91.8%)	0.14
1	0.033	0.019 (365%)	2.0×10^{-5} (94.9%)	3.9×10^{-3}
2	0.11	4.4×10^{-3} (270%)	9.5×10^{-4} (20.9%)	1.2×10^{-3}
3	0.20	3.1×10^{-3} (376%)	6.9×10^{-4} (5.5%)	6.5×10^{-4}
4	0.28	9.7×10^{-4} (112%)	4.9×10^{-4} (6.2%)	4.6×10^{-4}

2.4.3 棒状大肠杆菌的受限转动

在上一小节中, 研究了稀土微米棒的三维转动扩散系数, 实验表明其受限转动的结果和理论预测较为接近, 下面进一步将研究对象变更为具有生物活性的棒状大肠杆菌, 其在暗场显微镜下如图 2.17 所示。此类大肠杆菌和稀土微米棒尺寸相当, 在扫描电子显微镜下表征的平均尺寸为长 $L=3.0 \mu\text{m}$, 直径 $d=1.0 \mu\text{m}$ 。从图 2.13(b)和图 2.17 中可以看出, 大肠杆菌会产生轻微的弯曲, 并非标准的棒状颗粒。文献中对细菌的运动行为进行过较多研究, 特别的, 对由鞭毛驱动的自推进主动运动较为关注^[141-144]。



图 2.17 暗场显微镜下在水溶液中的棒状大肠杆菌

对于当前实验样品大肠杆菌, 在界面处三维受限转动的均方位移随时间的变化如图 2.18 所示, 具有较好的线性性质。在文献中曾报道对于平动扩散问题, 即使相应的均方位移正比于时间, 体现出布朗运动的特征, 其线位移也可能与公式(2-2)类似形式的高斯分布产生偏离^[145,146]。因而, 对于大肠杆菌的转动扩散问题, 在图 2.19 中展示了不同时刻的角位移概率密度, 可以看到, 在半对数坐标下呈现近似二次曲线的分布, 这与公式(2-2)预测的高斯分布相吻合。以上结果表明当前所用大肠杆菌在进行符合高斯分布的三维布朗转动, 这与一般无生物活性的棒状颗粒(如前述稀土微米棒)的运动规律是一致的。

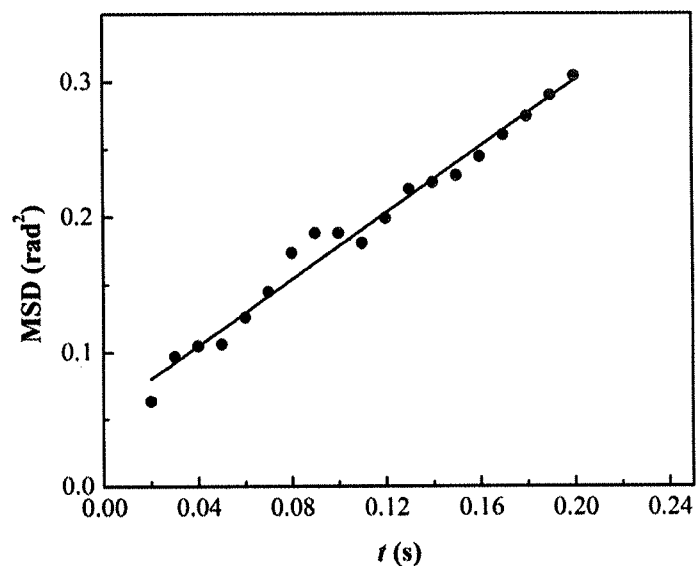


图 2.18 在纯水中，大肠杆菌受限三维均方角位移随时间的变化

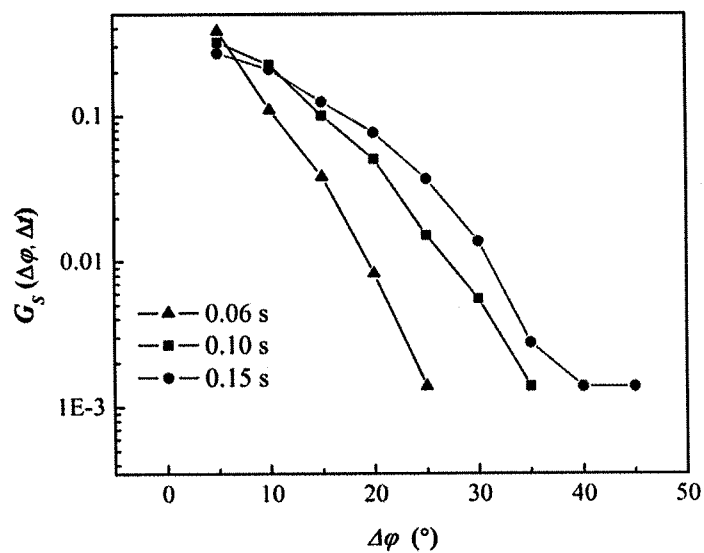


图 2.19 在纯水中，大肠杆菌不同时刻受限转动角位移概率分布

如图 2.20 为大肠杆菌、稀土微米棒在固液界面处受限转动扩散系数随 $V_{\text{甘油}}:V_{\text{水}}$ 的变化关系，并与理论公式(2-27)的预测进行对比（其中，没有展示稀土微米棒在 $V_{\text{甘油}}:V_{\text{水}}=0,1$ 时的结果）。可以看到，尽管微米棒与理论预测符合较好，但大肠杆菌的转动扩散系数显著大于另外二者，且偏大幅度约 1 个数量级。对比大肠杆菌与近似尺寸微米棒的实验结果，尽管二者都是在进行布朗转动，细菌的活性以

及其自身鞭毛所施加的随机作用却使得其运动行为不同于普通棒状材料，其布朗转动更强，扩散系数更大，且不易沉降。文献[147]中报道了活细菌和微胶粒绑定后，胶粒布朗运动明显增强，而相反的，死细菌与胶粒绑定，会使得布朗运动减弱，这也从侧面证明了当前工作的结论。

本实验所研究稀土微米棒和大肠杆菌的受限和自由转动皆为三维转动问题，只是在固液界面处的受限转动与观测平面夹角较小，接近平面转动的问题。实验结果和理论公式进行对比，表明尽管稀土微米棒的受限转动与理论预测符合较好，在自由转动上却偏差明显；另外，同样进行受限布朗转动的细菌也显著大于理论预测，进一步表明理论公式在应用上存在较大局限性。

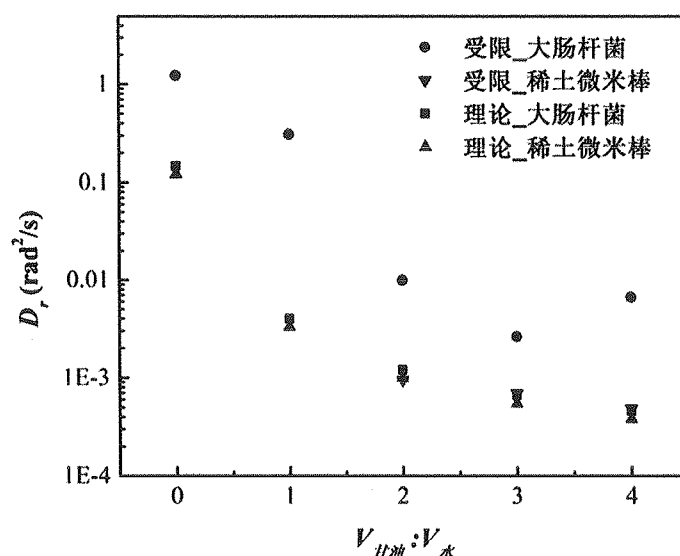


图 2.20 大肠杆菌、稀土微米棒受限转动扩散系数随 $V_{\text{甘油}}:V_{\text{水}}$ 的变化，并与理论预测对比

2.5 本章小结

基于统计理论，推导获得棒状颗粒转动扩散系数计算的三种等价方法，分别是均方角位移法，角速度自相关法和非平衡方法。将其应用于碳纳米管转动扩散系数的分子动力学模拟，以上三种方法计算结果的相对误差控制在 20% 以内。针对碳纳米管的平面转动和三维转动，分别计算其转动扩散系数，结果表明三维转动的扩散系数大于平面转动，且二者与基于连续性流体力学的棒状颗粒理论公式预测结果存在明显偏差。研究了碳纳米管与流体相互作用强弱的影响，模拟表明随二者相互作用的增强，转动扩散系数逐渐减小。然而，现有理论公式并未考虑以上微观分子层面颗粒-溶剂相互作用的影响，因而无法预测上述规律，在应用时

存在局限性。

对于复杂形状颗粒，例如片状颗粒，利用扩散张量可得到三个平动扩散分量和三个转动扩散分量以及这六个量之间的耦合项。将其应用于计算片状矩形石墨烯的转动扩散张量，定义平行于石墨烯法向、长边方向和短边方向的三个转动轴，结果表明绕平行于法向方向和长边方向转动轴的转动扩散系数随石墨烯长宽比增大而减小。

在暗场显微镜下，观察稀土微米棒在固液界面处的受限转动和在溶液中的自由转动，两种转动行为皆为布朗转动，其中受限转动扩散系数与棒状颗粒的传统理论预测符合较好，自由转动扩散系数大于受限情况且与理论预测偏差明显。相似尺寸具有生物活性的大肠杆菌的受限转动也表现出布朗转动的特征，其扩散系数大于稀土微米棒受限扩散系数，且与理论公式存在显著偏差。以上现象表明转动形式、生物活性都会对结果有显著影响，并造成理论公式的不适用。实验结果与碳纳米管的分子动力学模拟结果一起证明基于连续性流体力学的传统理论存在局限性。

第3章 碳纳米管和石墨烯在剪切流场和电场下的定向行为

上一章对随机布朗转动的非球形颗粒的转动扩散问题进行了研究，而当在系统中施加某一外场时，随机运动将会呈现某种确定性的形式。本章将利用分子动力学模拟，通过剪切流场和直流电场分别控制碳纳米管和石墨烯，使得二者出现定向行为。定性展示定向的三维物理图景，定量表征定向性好坏，确定定向角，解耦分析布朗转动和外场的影响，并揭示定向与转动扩散间的内在联系。

3.1 剪切流场控制的碳纳米管定向行为

3.1.1 模拟细节

研究对象为单根碳纳米管在流体氩 (Ar) 中，如图 3.1(a)所示是系统初始状态示意图，碳纳米管轴向与 y 方向平行。为了将碳纳米管作为圆柱形棒状颗粒处理，对碳纳米管加盖，这样流体氩原子不会进入其中。给系统施加线性剪切流场，流体运动方程为

$$v_x = \dot{\gamma} y, \quad v_y = v_z = 0 \quad (3-1)$$

其中 $\dot{\gamma}$ 表示流体剪切率， v_x, v_y, v_z 为沿直角坐标系 x, y, z 三个方向的速度分量。如图 3.1(b)定义经度角 ϕ 以及纬度角 θ ，其中经度角表示碳纳米管在 x - y 平面（即速度-梯度平面）的投影与 x 轴的夹角，纬度角表示碳纳米管与 x - y 平面所呈的空间夹角。

碳纳米管可在三维空间不受限自由转动，而我们将主要在 x - y 平面研究其定向和转动行为，因而需要定义经度角的取值范围。如图 3.1(c)所示为经度角角度系统，由于碳纳米管拥有首尾对称的结构，因此其经度角范围取为 $-90^\circ \sim +90^\circ$ 。当碳纳米管和流动方向，即 x 方向平行时，经度角 ϕ 定义为 0° ；而当其平行于梯度方向时，经度角 ϕ 会经历从 $+90^\circ$ 到 -90° 或 -90° 到 $+90^\circ$ 的不连续变化。其中在图 3.1(c)中，碳纳米管“A”为负角度，碳纳米管“B”为正角度。

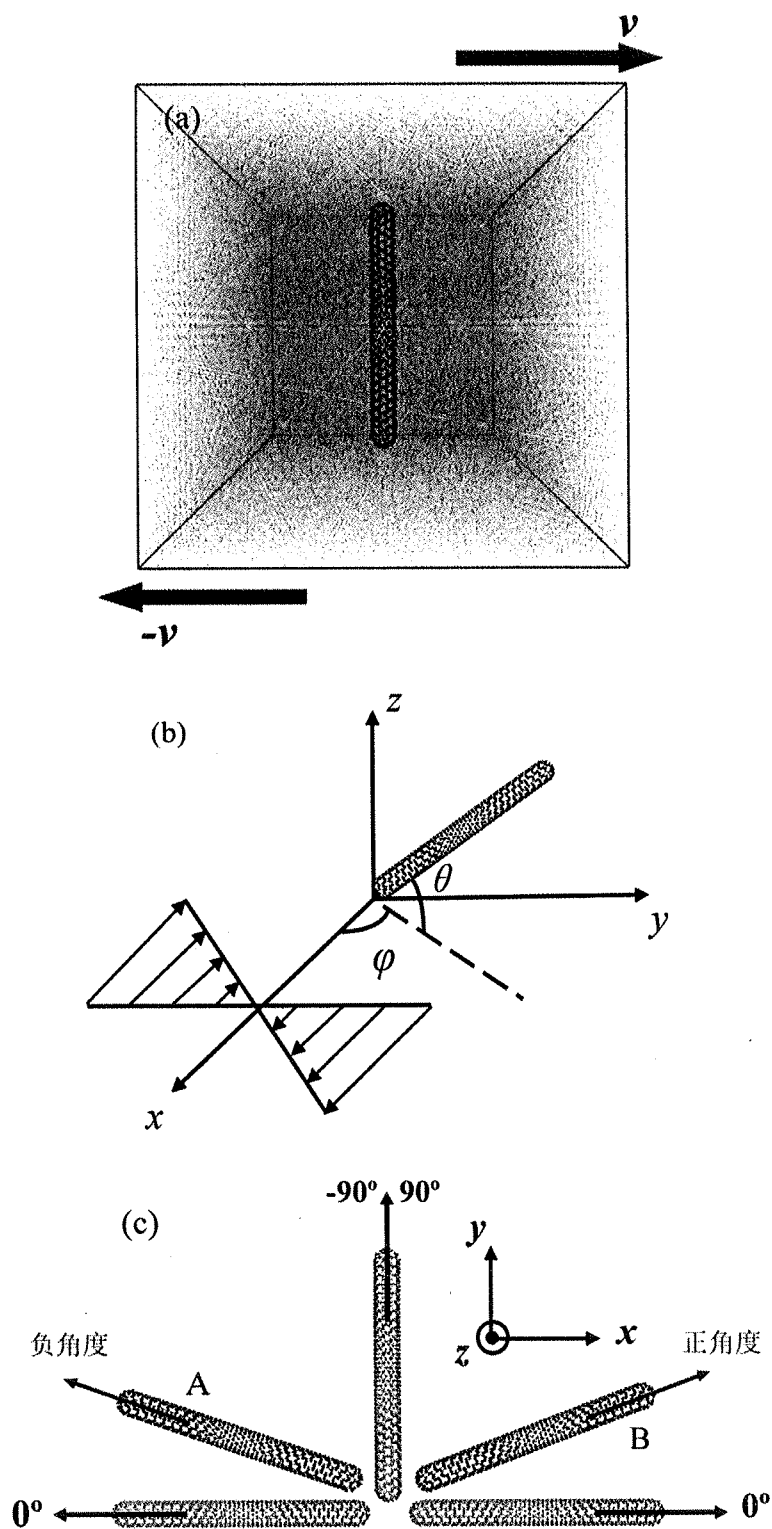


图 3.1 模拟系统与碳纳米管角度定义：(a) 模拟系统初始示意图及线性剪切流场示意图；
(b) 经度角 ϕ 和纬度角 θ 示意图；(c) 速度-梯度平面内经度角 ϕ 角度系统

分子动力学计算利用 LAMMPS 软件包完成^[134], 使用 Lennard-Jones 势能模型描述 Ar-Ar 和 C-Ar 之间的相互作用, 如下式所示:

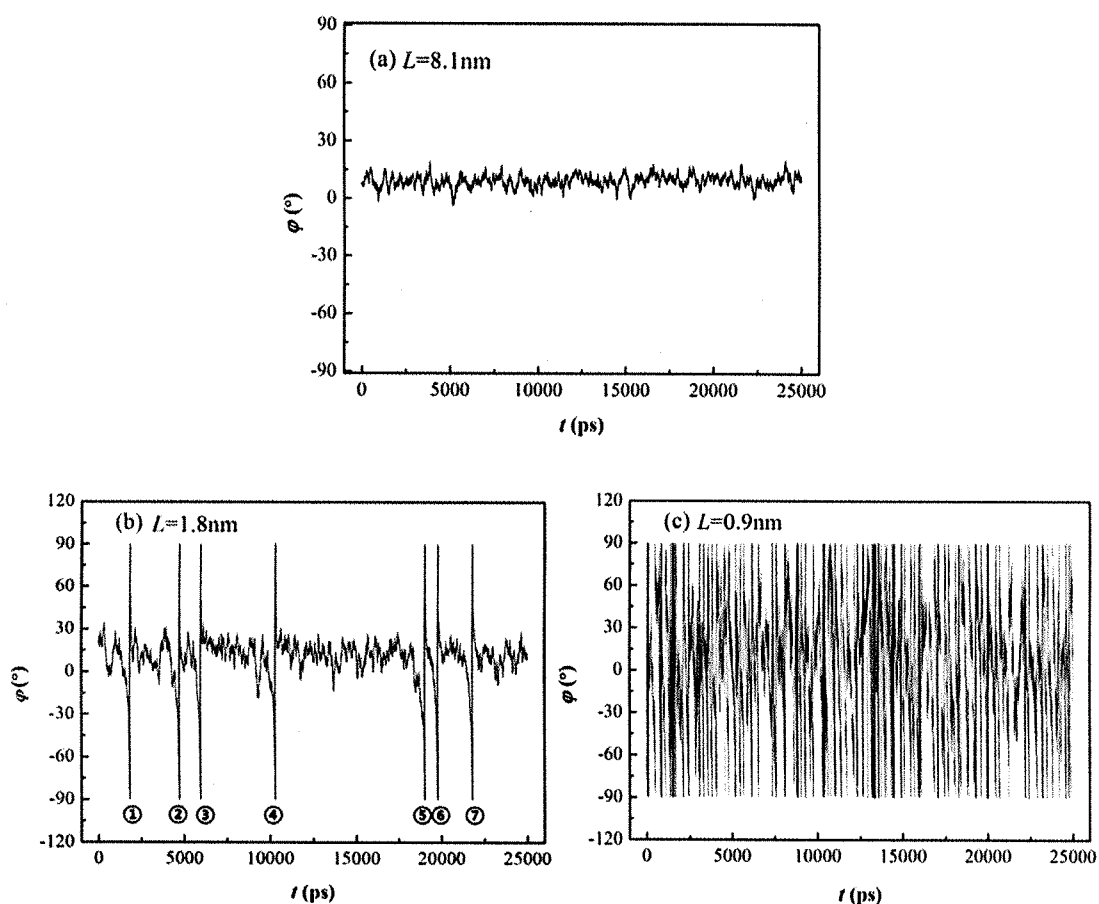
$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3-2)$$

其中, 势能参数取为 $\sigma_{\text{Ar-Ar}} = 3.405 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{\text{Ar-Ar}} = 1.6546 \times 10^{-21} \text{ J}$, $\sigma_{\text{C-Ar}} = 3.573 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{\text{C-Ar}} = 1.9646 \times 10^{-21} \text{ J}$, 截断半径 $r_{\text{cut}} = 7.7 \text{ \AA}$ 。将碳纳米管当成刚体处理, 不需考虑 C-C 原子间的相互作用, 则模拟时间步长可相应增大, 为 10 fs。公式(3-1)中的线性剪切流场由 SLLOD 算法施加^[148], 相应的在 y 方向即梯度方向使用 Lee-Edwards 边界条件^[149], 其余 x 和 z 方向使用周期性边界条件。模拟中采用正则系综 (NVT), 即系统恒粒子数、恒体积和恒温度, 使用 Nose-Hoover 热浴控温, 运动方程采用 Leap-Frog 格式。由于在 x 方向流体存在宏观运动, 热浴仅施加在 y, z 两个方向^[150-152]。允许碳纳米管在三维转动的同时进行平动运动, 平动运动对转动规律不会产生显著影响^[21]。在模拟中, 先使用 3×10^5 时间步 (即 3000 ps) 使得系统达到稳定, 之后对结果进行统计。

3.1.2 三种奇异定向行为

下文中为讨论便捷, 定义“标况”状态: 流体氩温度 T 和密度 ρ 分别取为 300 K 和 1772 kg/m^3 , 模拟系统尺寸为 $L_x \times L_y \times L_z = 10.6 \times 10.6 \times 10.6 \text{ nm}^3$, 线性流场剪切率为 $2 \times 10^{10} / \text{s}$, 选取(5,5)碳纳米管, 管径 d 为 0.68 nm。本小节首先在标况的基础上改变碳纳米管管长 L 来研究其转动定向规律, 分别取为 $L=8.1 \text{ nm}$, $L=1.8 \text{ nm}$ 和 $L=0.9 \text{ nm}$ 。

如图 3.2(a)-(c)所示, 为经度角 φ 随时间的变化关系, 其中改变碳纳米管管长 L , 其他参数均按标况选取并保持不变。可以看到, 改变管长时, 碳纳米管的转动体现出三种截然不同的运动形式: 对于图 3.2(a), 碳纳米管自始至终围绕着一个角度进行小幅度的摆动运动, 该角度与流动方向 (即 x 方向) 大致呈 $+10^\circ$; 而对于图 3.2(b), 碳纳米管管长减小, 此时碳纳米管仍然在绝大部分时间段内围绕着某角度进行小幅度摆动, 但在某些时刻, 如图中标号所示, 摆动运动被打断, 并会突然出现 180° 的单向转动; 进一步的, 如图 3.2(c)所示, 管长最小时, 碳纳米管在大部分时间内都进行着连续的 180° 单向转动, 我们很难从中分辨出围绕着某个角度进行的小幅度摆动。


 图 3.2 随时间变化的碳纳米管经度角 ϕ : (a) $L=8.1$ nm; (b) $L=1.8$ nm; (c) $L=0.9$ nm

在极坐标系下,可以更直观的看到以上瞬时经度角 ϕ 随时间的变化关系,如图 3.3(a)-(c)所示,此时角度范围变为 0° 至 360° 。对于三种不同长度的碳纳米管,摆动与 180° 转动的比例不同,这与图 3.2 的结果一致,且其转动方向始终是顺时针方向,这是由于利用公式(3-1)施加的线性剪切流场将形成顺时针涡量,并促使周围流体通过粘性阻力对碳纳米管施加相同方向的外加力矩。

从图 3.2 和图 3.3 的结果可以看到,随着碳纳米管管长的减小,碳纳米管沿某一个角度的定向性逐渐减弱,本文将以上三种现象分别命名为“完全定向”($L=8.1$ nm),“间断定向”($L=1.8$ nm)和“随机取向”($L=0.9$ nm),这三种定向行为并未在之前的文献中受到过关注。其中,完全定向与形成粒子系统的对齐排布紧密相关,而间断定向和随机取向之间没有明显的界限,两种行为的主要区别在于摆动和转动所占的比例大小。

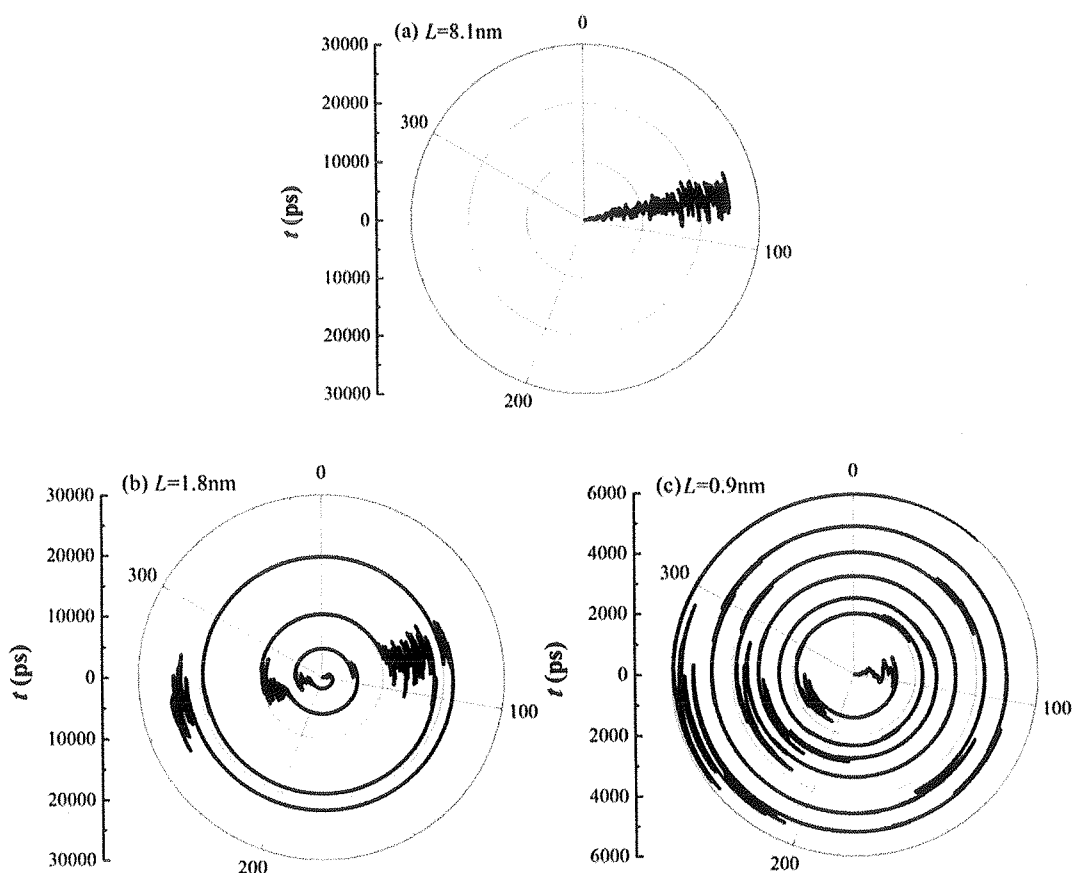


图 3.3 极坐标系下随时间变化的碳纳米管经度角 φ (角度范围 $0^\circ \sim 360^\circ$): (a) $L=8.1$ nm; (b) $L=1.8$ nm; (c) $L=0.9$ nm

为了更全面的了解碳纳米管在线性剪切流场中的转动定向规律, 我们进一步挖掘其三维运动信息。如图 3.4(a)-(c)所示, 为碳纳米管管长在 x - y 平面 (即速度-梯度平面) 内的投影占其自身长度的比率随时间的变化关系。对于完全定向时的情况, 投影比率始终接近于 1.0 (图 3.4(a)), 这表明碳纳米管与 x - y 平面所夹的纬度角 θ 很小; 对于随机取向的情况, 投影比率在 0~1 之间大幅度变化 (图 3.4(c)), 纬度角 θ 也波动较大; 对于间断定向的情况, 将图 3.4(b)和图 3.2(b)进行对比, 可以看到图 3.2(b)中碳纳米管进行了 7 次 180° 的单向转动, 而相应的在图 3.2(b)中可以看到在对应位置投影比率的减小, 表明此时纬度角突然增大。其中仅有一次例外, 即在标号④处: 尽管碳纳米管产生了单向转动, 但投影比率变化并不明显。以上现象表明当碳纳米管在某角度附近定向, 则它基本完全投影在速度-梯度平面上; 而一旦产生 180° 单向转动, 则有很大几率将伴随着纬度角的增大, 碳纳米管也不再完全处于速度-梯度平面上。

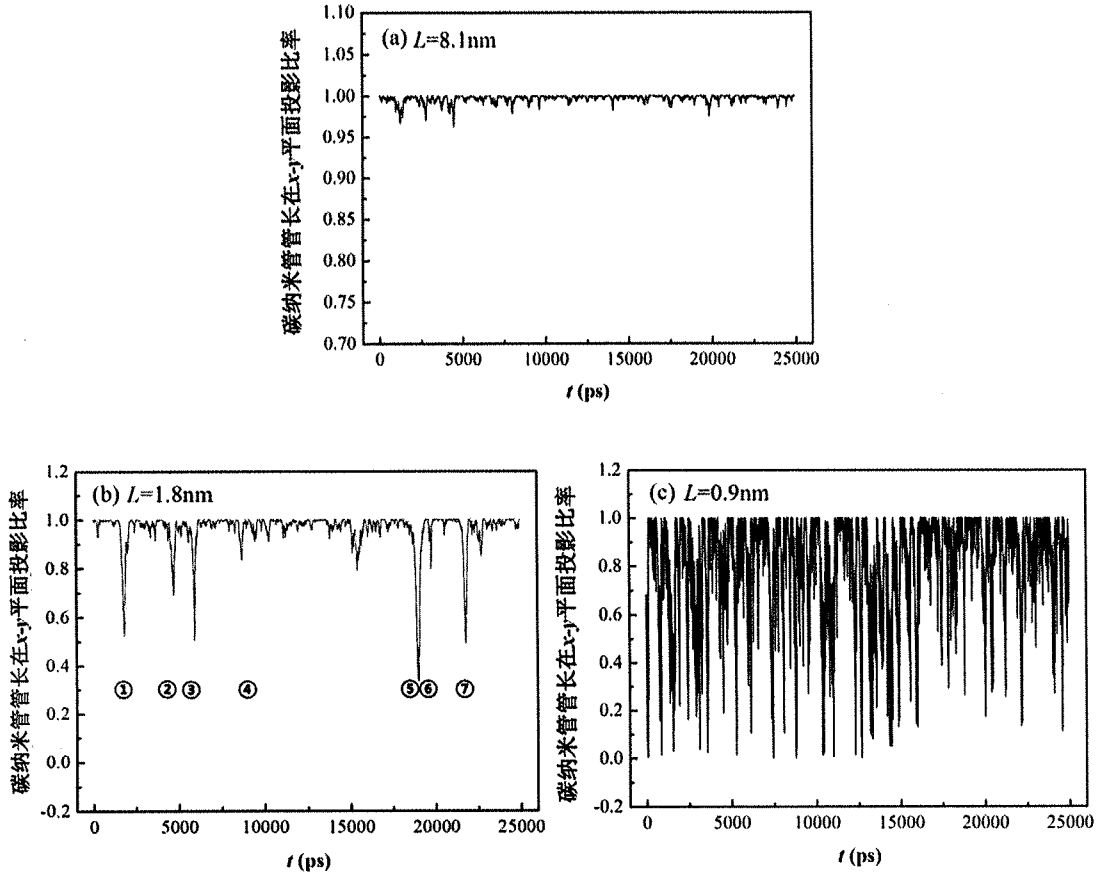
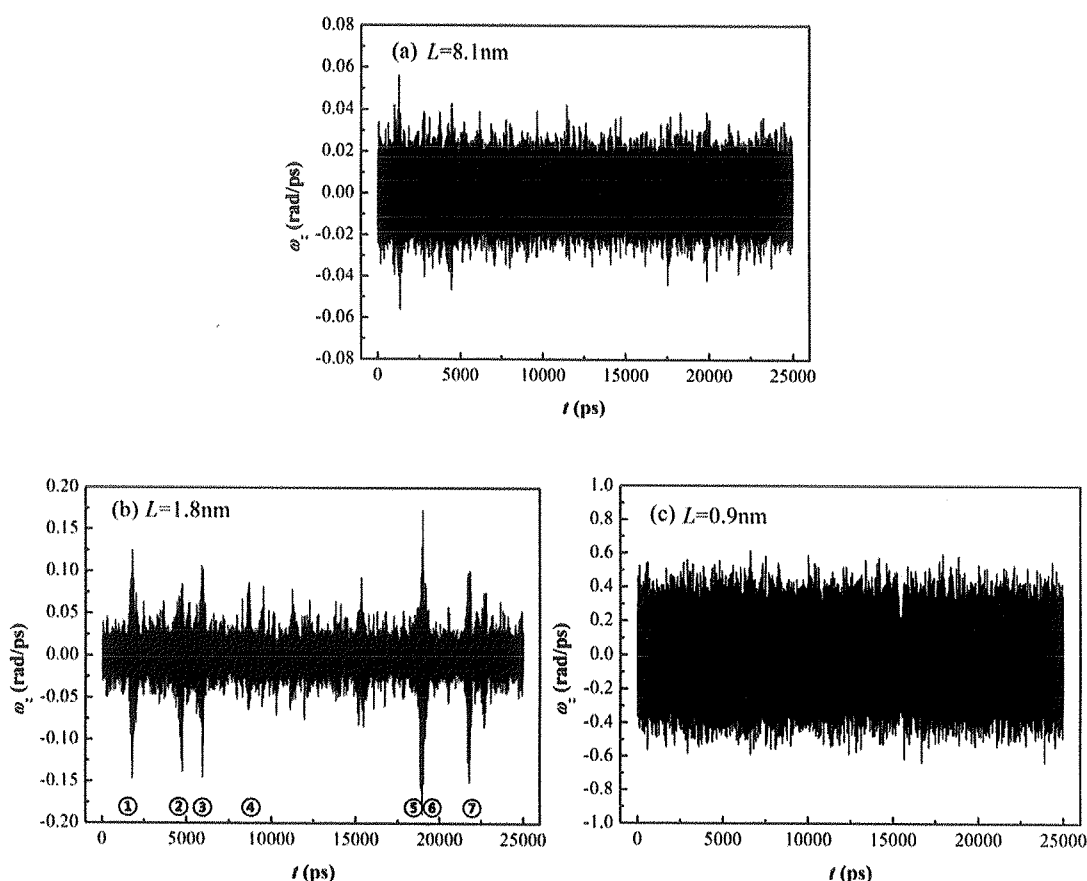


图 3.4 随时间变化的碳纳米管管长在 x - y 平面的投影比率: (a) $L=8.1$ nm; (b) $L=1.8$ nm; (c) $L=0.9$ nm

图 3.5(a)-(c)是碳纳米管的角速度 ω_z 随时间的变化, 首先对于图 3.5(a)和图 3.5(c), 分别对应完全定向和随机取向的情况, 角速度幅值变化非常均匀, 没有产生显著的突变。不过, 前者 ω_z 的大致范围为 ± 0.06 rad/ps, 而后的 ω_z 大概在 ± 0.6 rad/ps 范围之内, 比前者大了一个数量级左右。而图 3.5(b)出现了和图 3.2(b)以及图 3.2(b)类似的规律, 即在相应时刻的标号处 ω_z 的绝对值突然增大。以上结果表明, 当碳纳米管产生 180° 单向转动时, 转动角速度会相应增大。


 图 3.5 随时间变化的碳纳米管角速度 ω_z : (a) $L=8.1$ nm; (b) $L=1.8$ nm; (c) $L=0.9$ nm

以上我们通过改变碳纳米管的管长 L , 观察到了三种定向行为, 即“完全定向”, “间断定向”和“随机取向”。实际上, 通过改变管径 d , 流体氩的密度 ρ 和温度 T , 都能得到相似的转动定向规律。下面我们以改变流体密度 ρ 来进行简单说明: 在密度 $\rho=1772 \text{ kg/m}^3$, 管长为 8.1 nm 时, 我们可观察到完全定向(图 3.2(a), 图 3.4(a) 和图 3.5(a))。在此基础上, 减小密度, 分别取为 $\rho=840 \text{ kg/m}^3$ 和 $\rho=504 \text{ kg/m}^3$, 可分别观察到间断定向(图 3.6)和随机取向(图 3.7), 在经度角、投影比率以及角速度随时间的变化上, 都可以看到和前述非常一致的规律。而改变温度以及管径的结果在此不再赘述, 基本定性规律为增大流体氩的温度 T 或者管径 d 、减小流体氩的密度 ρ 或者管长 L 都会使得定向行为从完全定向经过间断定向过渡到随机取向, 即碳纳米管定向性依次减弱。

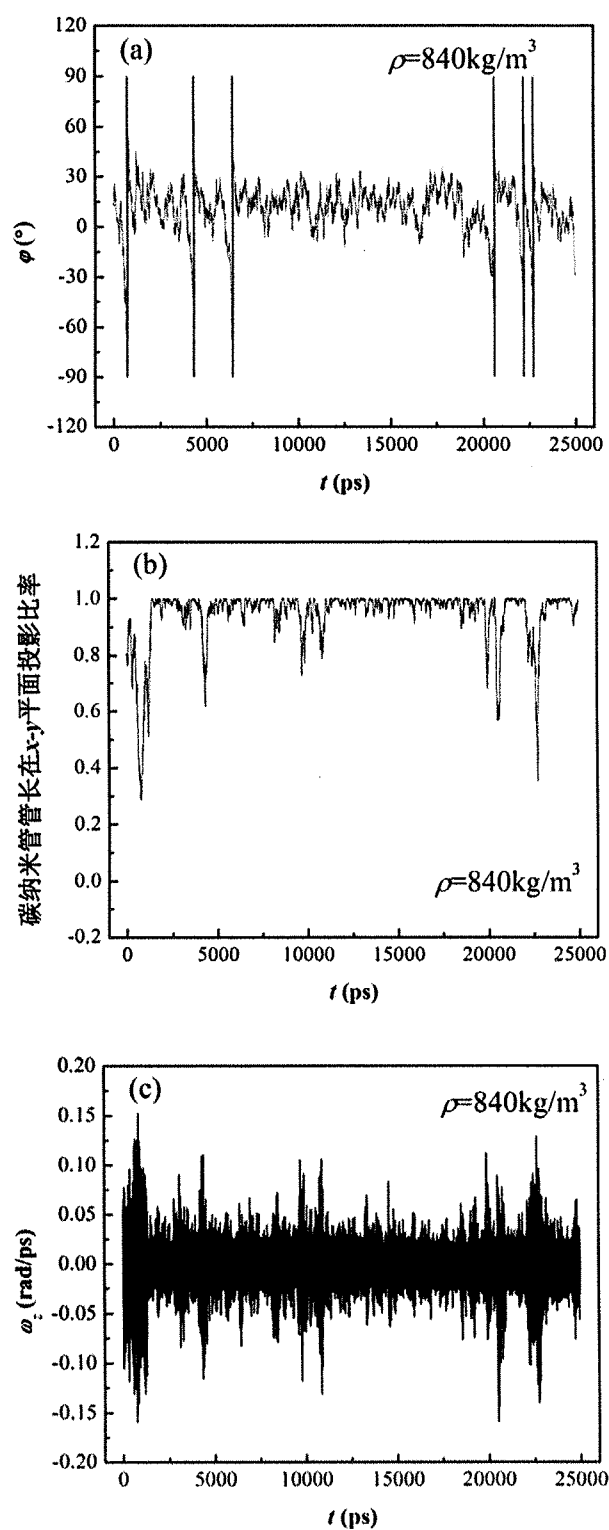


图 3.6 当 $\rho = 840 \text{ kg/m}^3$ 时, 碳纳米管的间断定向行为: (a) 经度角 φ 随时间的变化; (b) 在 x - y 平面投影比率随时间的变化; (c) 角速度 ω_z 随时间的变化

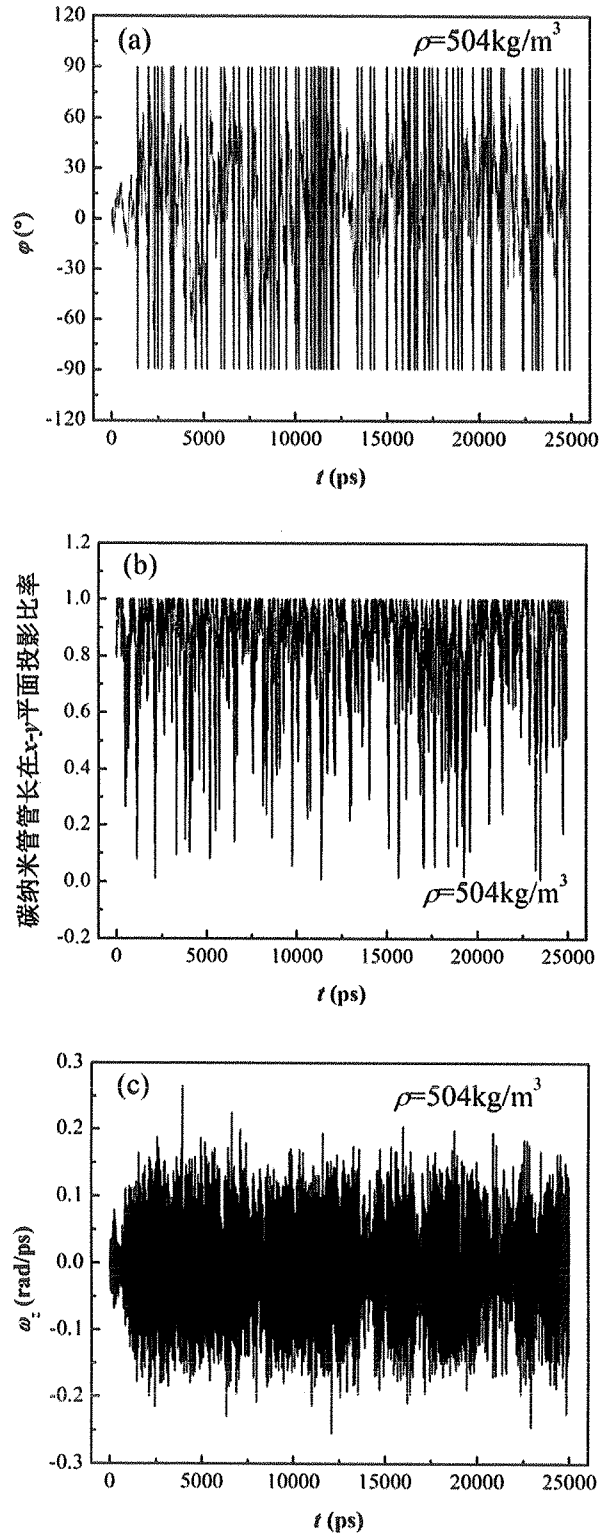


图 3.7 当 $\rho = 504 \text{ kg/m}^3$ 时, 碳纳米管的随机取向行为: (a) 经度角 φ 随时间的变化; (b) 在 $x-y$ 平面投影比率随时间的变化; (c) 角速度 ω_z 随时间的变化

在本小节前面的模拟中，碳纳米管平行于 y 轴方向，即方向矢量为 $(0,1,0)$ 。下面将改变碳纳米管初始取向来研究其对定向结果的影响，选取完全定向时的结果进行分析（标况，管长 $L=8.1\text{ nm}$ ），并将初始方向矢量改为 $(0,0,1)$ 和 $(-\sqrt{10}/5, \sqrt{10}/5, \sqrt{5}/5)$ 。由图 3.8 可见，碳纳米管初始状态的改变并没有对定向行为产生显著影响，三种情况皆为完全定向，且摆动时所围绕的角度以及摆动范围在不同初始取向大致重合，这表明前述结论和所选取的碳纳米管初始状态无关。

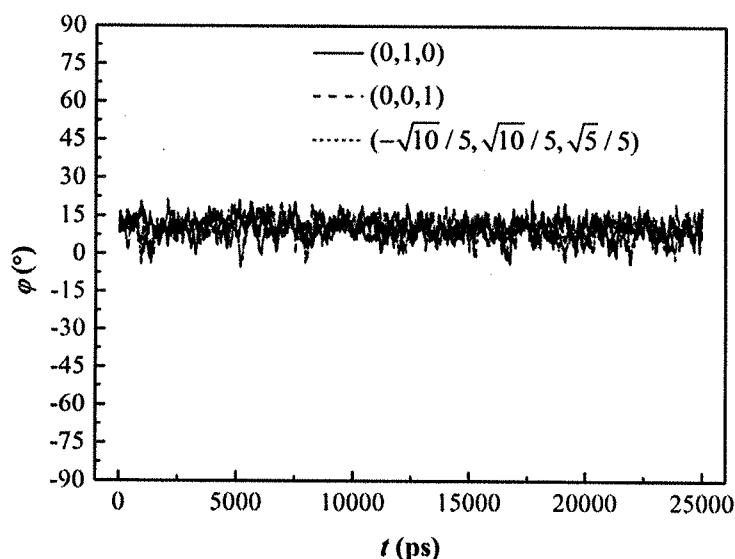


图 3.8 改变碳纳米管初始取向，所获得的经度角 φ 随时间的变化，状态点取为标况，管长 $L=8.1\text{ nm}$

另外，需要特别注意的是，随着剪切率的减小，非平衡系统将趋近于平衡系统。在较高剪切率时（ $\dot{\gamma}=2\times 10^{10}/\text{s}$ ），我们从图 3.3(c) 可以看到，对于随机取向的情况，依然可从中分辨出某些小幅度的摆动运动，且其余的 180° 单向转动总是沿顺时针方向。然而，剪切率减小至 $\dot{\gamma}=1\times 10^8/\text{s}$ ，如图 3.9 所示（此时相比于图 3.3(c)，仅有剪切率发生变化，其余参数不变），碳纳米管的转动几乎是完全随机和不可预测的。这一现象产生的根源是，在接近平衡态时，随机布朗转矩相对于剪切力矩的强度增大，布朗转动占据主要地位。

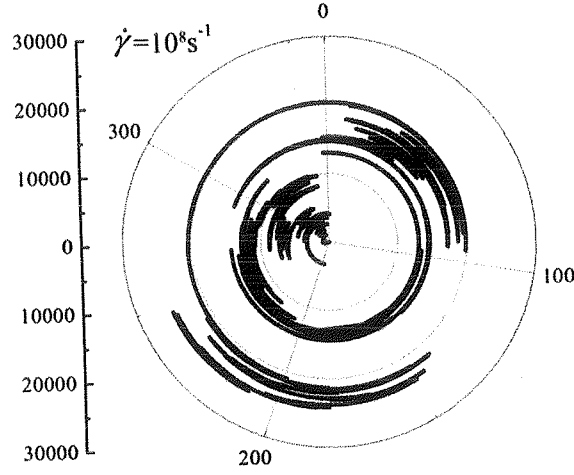


图 3.9 当剪切率为 $1 \times 10^8/\text{s}$ 时, 极坐标系下随时间变化的碳纳米管经度角 φ (角度范围 $0^\circ \sim 360^\circ$)

3.1.3 定向度与转动扩散系数

在本小节中我们将定量确定以上定向行为的定向性好坏, 首先, 定义 Peclet 数

$$Pe = \dot{\gamma} / D_r \quad (3-3)$$

其中, $\dot{\gamma}$ 是剪切率, D_r 是转动扩散系数, Peclet 数表征了剪切流场和布朗运动的相对大小。通过第 2 章中我们所提出的方法可以计算获得转动扩散系数 D_r , 从而可以得到对应的 Pe 数值。如图 3.10 所示, 是不同管长情况下的经度角 φ 角度概率密度分布: 每隔 5 时间步, 记录碳纳米管的瞬时经度角, 总共记录 25000 ps (2.5×10^6 时间步)。将角度范围 $-90^\circ \sim 90^\circ$ 均分为 180 等份, 并统计瞬时经度角 φ 出现在第 j 个角度间隔中的次数 M_j 。之后, 除以总模拟时间步和角度间隔的长度, 便可以得到如图 3.10 所示的角度概率密度分布。Tannous^[60]通过圆柱形棒状颗粒进行平面转动的 Langevin 方程 (公式(3-4)) 可获得如公式(3-5)形式的微分方程,

$$d\varphi = -\dot{\gamma} \sin^2 \varphi dt + m \xi(t) dt \quad (3-4)$$

$$\frac{d^2}{d\varphi^2} P(\varphi) + \frac{d}{d\varphi} [Pe \cdot P(\varphi) \sin^2 \varphi] = 0 \quad (3-5)$$

其中, $m \xi(t)$ 为 Langevin 方程中的随机力项, 通过数值积分公式(3-5)即可得到平面转动的角度概率密度分布 $P(\varphi)$ 。在图 3.10 将以上理论预测和模拟结果进行对比, 可以看到, 角度概率分布存在明显的孤峰, 这表明碳纳米管在绝大部分时刻

会朝向该峰值所对应的角度附近分布。当 Pe 数增大, 峰值更高, 角度分布的幅度变窄, 远离峰值处概率接近于 0; 而在较小 Pe 数时, 整个角度范围内的概率分布接近均匀, 表明没有明确的取向角。特别的, 对比当前 MD 模拟中获得的碳纳米管三维转动定向的概率分布, 以及文献中报道的平面转动定向的理论结果, 两者之间仅有上述的定性吻合。定量上, 尽管在 $Pe=4.36$ 时, $P_{MD-三维}(\varphi_{max}) = 0.629$ 和 $P_{理论-平面}(\varphi_{max}) = 0.608$ 比较接近, 但是在 $Pe=49.3$ 时, $P_{MD-三维}(\varphi_{max}) = 2.93$ 和 $P_{理论-平面}(\varphi_{max}) = 1.33$ 却偏差明显。在这里, 我们初步看到了平面转动问题和三维转动问题在定向结果上的差别, 下面针对此问题还将深入讨论。

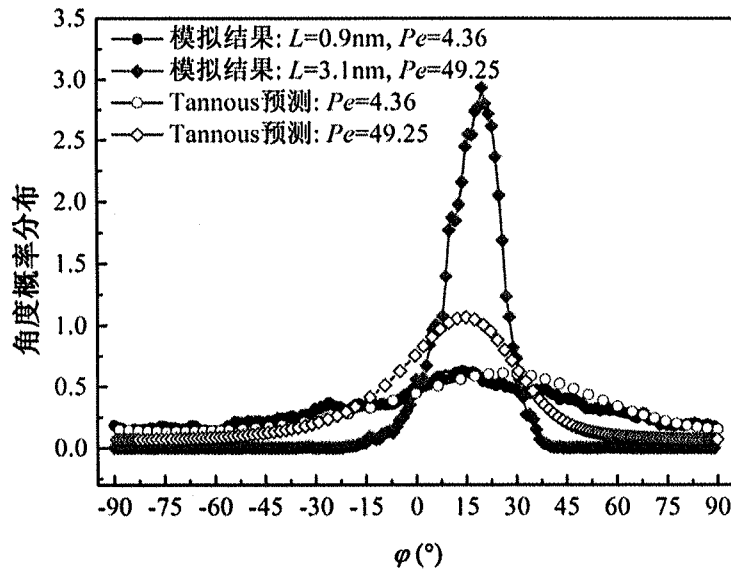


图 3.10 在两种碳纳米管管长 $L=0.9$ nm 和 $L=3.1$ nm 情况下的经度角 φ 角度概率密度分布, 并和 Tannous 的理论结果^[60]进行对比

进一步, 使用定向度张量^[153,154]来确定定向度和定向角

$$T_{ij} = \frac{3}{2N} \sum_{n=1}^N \left[l_i^{(n)} l_j^{(n)} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right] \quad (3-6)$$

其中, N 是所有瞬时的碳纳米管数量, $\vec{l}^{(n)}$ 是单位轴向矢量, 下标 i 和 j 在 x 和 y 两个方向之间选取, 即我们只考虑在速度-梯度平面的经度角 φ 的变化。因此, $\mathbf{T}$ 是一个 2×2 的对称矩阵。当对角线上元素 $T_{ii}=0.25$ 时, 碳纳米管的经度角 φ 呈现完全随机的分布; 当 $T_{ii}=1.0$ 时, 表明碳纳米管沿 i 轴定向。矩阵 $\mathbf{T}$ 的最大特征值 λ 定义为沿最偏好方向的定向度, λ 对应的特征向量即为最偏好方向, 我们称之为定向角。下面我们通过改变碳纳米管长径比计算获得了多组定向度和定向角的结果,

如图 3.11(a)所示, 定向度 λ 始终大于 T_{xx} , 这表明最偏好的取向角度并不是 x 方向。随着长径比的增大, 二者从 0.45 附近逐渐增大, 趋近于 1, 表明碳纳米管的定向性逐渐提高。图 3.11(b)展示了定向度 λ 所对应的定向角, 可见定向角与长径比的变化没有显著的依赖关系, 而是主要在 $(+2^\circ, +18^\circ)$ 这一区间内分布, 之前在讨论定向行为时, 观察到经度角 φ 沿某一个角度的小幅度摆动, 该角度也和这里求出的定向角有较好吻合。定向角为正角度, 即碳纳米管的取向与图 3.11(b)中小图的实线棒状颗粒相同, 而非虚线颗粒, 这一点其实与 Tannous 工作中关于平面转动定向问题的理论结果^[60]相一致。

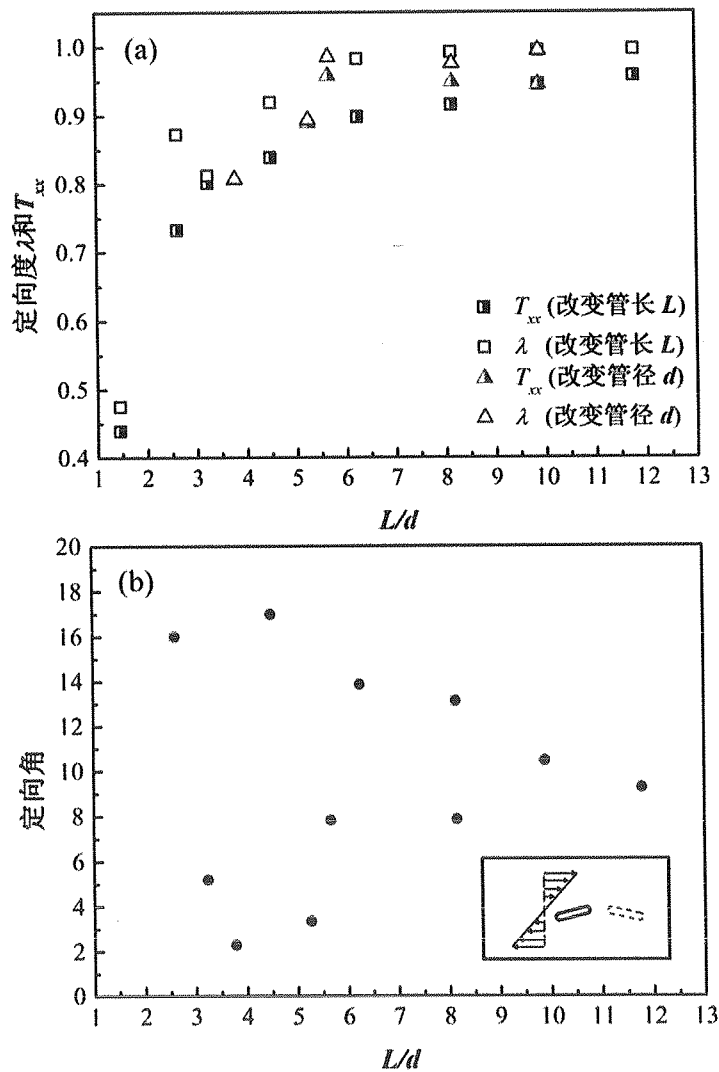


图 3.11 通过改变碳纳米管管长和管径所获得的定向度和定向角: (a) 定向度 λ 以及 T_{xx} 随长径比的变化; (b) 定向角随长径比的变化

接下来, 不同流体密度 ρ 、温度 T 和剪切率 $\dot{\gamma}$ 下的定向度和定向角的结果如图 3.12 所示。三种参数的变化范围分别是: 密度 ρ 从 168 kg/m^3 变至 1772 kg/m^3 (图 3.12(a)); 温度 T 从 240 K 变至 720 K (图 3.12(b)); 剪切率 $\dot{\gamma}$ 从 $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 变至 $3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (图 3.12(c))。从中得到的主要结论是随着密度、剪切率的增大, 或温度的减小, 碳纳米管的定向度增大; 而定向角与以上变量的依赖关系比较微弱, 大致分布在 $+10^\circ$ 左右。需要注意的是, 当定向行为为“随机取向”时, 在图中并没有计算定向角, 因为此时以 180° 单向转动为主, 定向角缺乏物理意义。结合当前的定量结果和之前小节中定向行为的定性观察, 可将定向行为和定向度划分为如下区间: 当定向度 $\lambda > 0.95$ 时, 为完全定向; 当 $0.6 < \lambda < 0.95$ 时, 为间断定向; 当 $\lambda < 0.6$ 时, 则为随机取向。

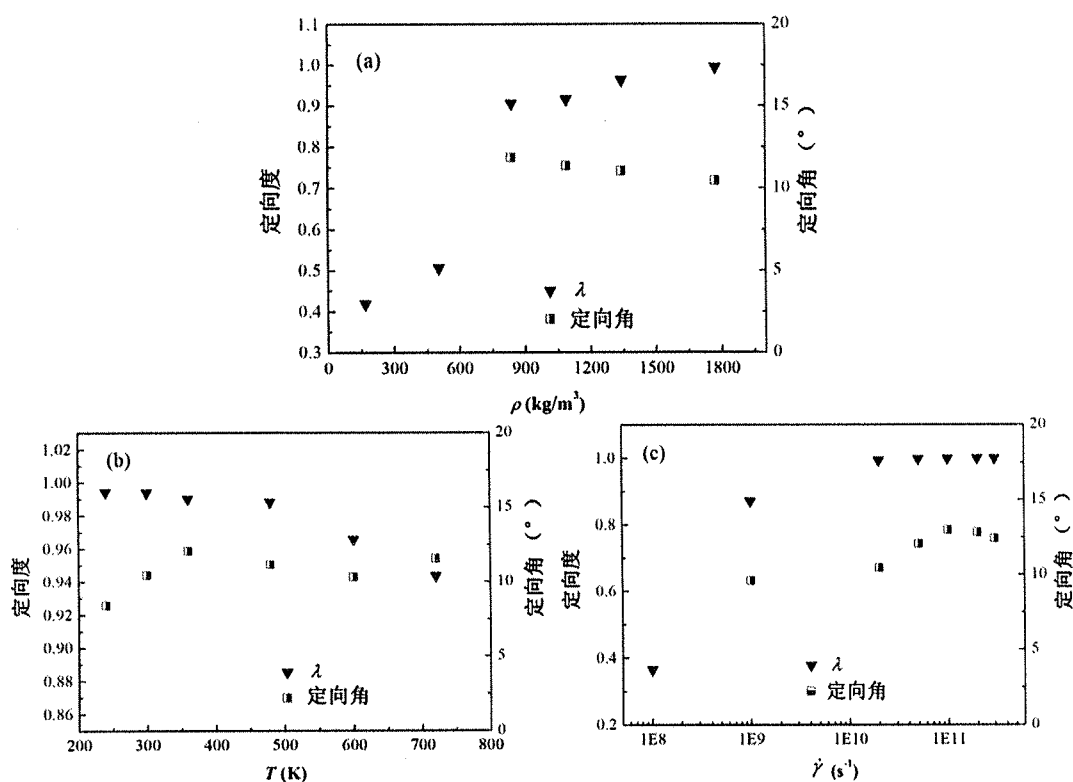


图 3.12 改变以下参数获得的碳纳米管定向度 λ 和定向角: (a) 流体氩密度 ρ ; (b) 流体氩温度 T ; (c) 流体剪切率 $\dot{\gamma}$

如图 3.13 所示, 为分子动力学模拟获得的不同状态点下的沿 x 轴定向度 T_{xx} 随 Pe 数的变化, 并且和文献中对于圆柱形棒状颗粒平面转动定向的理论预测结果^[60]进行对比。其中, 模拟中改变管径 d 的结果用不同的符号和改变其他因素 (管长、密度、温度和剪切率) 的结果区别开来。可以看到, 模拟结果不存在 Tannous

预测的 T_{xx} 随 Pe 数的单调递增变化^[60]，主要是在改变管径时的结果和理论预测相反。在图 3.13 中，对于两个不同长度的碳纳米管 $L=4.3\text{ nm}$ 和 $L=6.8\text{ nm}$ ，分别将它们的管径从 0.7 nm 变至 1.7 nm 。通过第二章对转动扩散系数的研究，我们知道当管径 d 增大时， D_r 减小，则 Pe 数增大、长径比减小，由图 3.13 和图 3.11(a)可知此时 T_{xx} 减小。

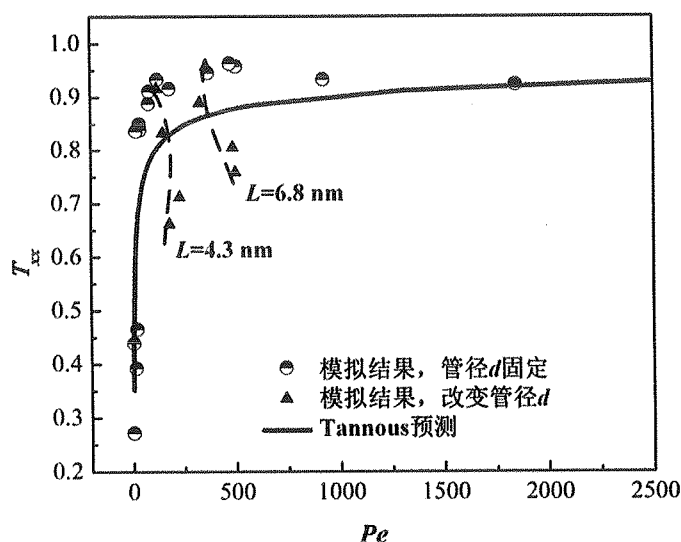


图 3.13 碳纳米管沿 x 轴定向度 T_{xx} 随 Pe 数的变化关系，并和 Tannous^[60]对于平面定向问题的理论结果进行对比

在相同强度剪切流场的作用下，碳纳米管的转动扩散系数越大，表明此时布朗转矩所占比重大，而且由公式(2-15)可知， D_r 正比于迁移率 μ_r ， μ_r 越大则表示碳纳米管转动“灵活性”更高。然而，较大的 D_r （较小的 Pe 数）不一定会带来较小的定向度，只有在不改变管径时才能观察到两者之间的负相关关系，这就是当前模拟结果与 Tannous 理论预测^[60]最大的不同。实际上，Tannous^[60]考虑的平面定向问题，并没有考虑颗粒的横截面的影响，而这就引起了当管径改变时，模拟结果与理论在定性上的不符。另外，模拟中的碳纳米管可以进行三维自由转动，由之前的三种奇异定向行为可知，其运动形式要比单纯的平面运动更加复杂，也会对最终的定向度结果造成影响。

3.1.4 单向转动特性

在上一小节中，重点针对自由转动的碳纳米管研究了其三维定向行为，我们注意到在碳纳米管沿某个角度进行小幅度摆动的时候，会出现 180° 顺时针转动的

现象（间断定向和随机取向）。定向现象可与外场控制的多粒子体系对齐分布相联系，并进一步应用于纳米流体热导率、粘度的调控；而单向转动的纳米颗粒可作为能量转换装置，在纳米尺度将其他形式的能量转换为高速转动的机械能。因而，本小节将从单向转动的角度来对线性剪切流场作用下的碳纳米管运动规律进行分析，特别的，将剪切流场和布朗运动对转动行为的影响进行动力学解耦分析，通过该小节的讨论，我们将更加清楚如何有效控制纳米颗粒实现定向或转动等不同的运动形式。

对于当前的单向转动问题，流体运动方程如公式(3-1)所示。碳纳米管被限制在平面内进行转动，且不会进行平动运动。它与 x 轴的夹角 φ 遵照图 3.1(c) 中三维定向问题的经度角角度范围进行确定，为 $-90^\circ \sim 90^\circ$ 。为讨论便捷，本小节定义如下“标况”状态：流体氩密度 ρ 和温度 T 分别为 1091 kg/m^3 和 300 K ，(5,5)碳纳米管，直径 d 为 0.7 nm ，长度 L 为 4.4 nm ，剪切率 $\dot{\gamma} = 2 \times 10^{10} \text{ s} = 20.0 \text{ GHz}$ 。下面的计算将在标况状态的基础上，依次改变以上各个参数。

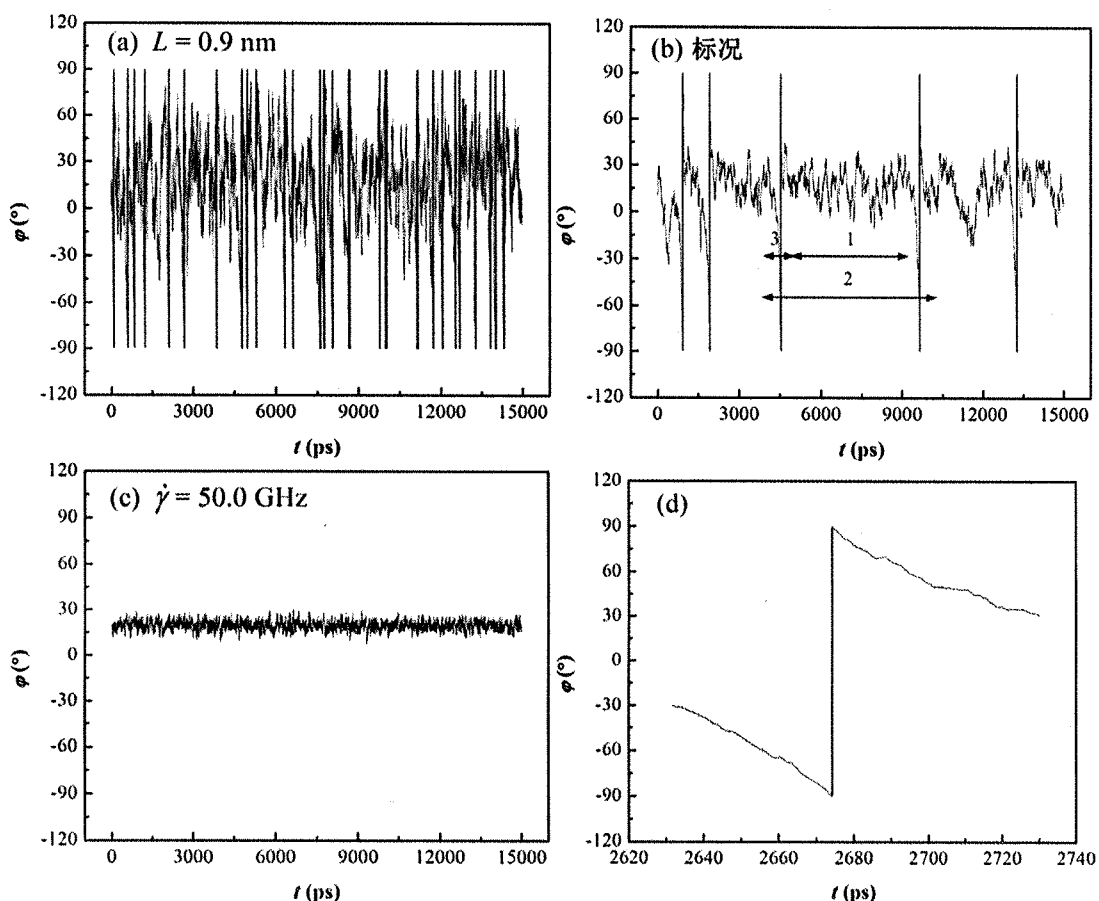


图 3.14 碳纳米管与 x 轴夹角 φ 随时间的变化，在标况的基础上改变以下参数：(a)管长 $L = 0.9 \text{ nm}$ ；(b)标况；(c)剪切率 $\dot{\gamma} = 50 \text{ GHz}$ ；(d)是从(b)中分离出来的某个 180° 单向转动

图 3.14(a)-(c)为碳纳米管在不同状态下的三种转动行为(在标况的基础上改变某一参数获得),这与我们之前的三维定向模拟中所观察到的现象非常相似,这里我们再从单向转动的角度为它们重新命名:图 3.14(a),“连续单向转动”(随机取向);图 3.14(b),“间断单向转动”(间断定向);图 3.14(c),“完全摆动”(完全定向)。可见,在线性剪切流场的作用下,不论是平面转动还是三维转动,碳纳米管与 x 轴夹角 φ 随时间的变化都呈现相近的规律。

综合观察图 3.14(a)-(c),可以看到碳纳米管的转动特征包括单向转动、定向摆动以及两者的组合,下面我们将对以上转动特征进行解耦分析:如图 3.14(b)标号所示,标号 1 表示两个相邻单向转动之间的定向摆动部分,摆动的强度由经过时间平均的频率 f 确定。标号 2 表示相邻的两个 180° 单向转动所经过的时间间隔 T_p (包括其间的定向摆动部分),可以看成碳纳米管的转动周期(转动 360° 所经历时间)。在模拟中,通过增长模拟时间来确保一共有 10 组 T_p 来获得其平均值。标号 3 表示某一个单向转动,使用角速度 ω 来表示单向转动的快慢,此处角速度同样是 10 组的平均值。需要注意的是,单向转动和摆动之间的界限并不明显,因而选取 180° 单向转动中间的 120° (即图 3.14(d)中所示的 $-30^\circ \sim +30^\circ$) 来计算角速度 ω ;另外,图 3.14(a)所示的运动情形并不出现单向转动的部分,标号 2 和 3 在这种情况下就不再计算。

首先,对于图 3.14(b)中标号 1,图 3.15 是时间平均的摆动频率 f 与转动扩散系数 D_r 和剪切率 $\dot{\gamma}$ 之间的变化关系。在这里,我们通过在标况状态基础上改变碳纳米管管长和管径获得不同 D_r 数值。 D_r 表征布朗转动的强弱,为输运系数,不随外场变化而改变。可以看到,摆动频率 f 和 D_r 呈线性递增的关系,而 f 却不随剪切率 $\dot{\gamma}$ 明显变化。这表明,定向摆动主要由布朗转动所决定,而与剪切流场的强弱没有明显关系。

1922 年,Jeffery 对椭球状颗粒在线性剪切流场中的运动进行了理论推导^[52],得到不考虑布朗运动的单向转动 Jeffery 轨道模型,后续研究进一步开展工作,将 Jeffery 理论推广到棒状颗粒,获得了其转动周期的表达式

$$T_p = \frac{2\pi}{\dot{\gamma}} \left(r_e + \frac{1}{r_e} \right) \quad (3-7)$$

$$\text{且 } r_e = 1.24 \frac{L}{d} \sqrt{\ln \frac{L}{d}}$$

其中, L 和 d 分别是棒状颗粒的长度和直径。

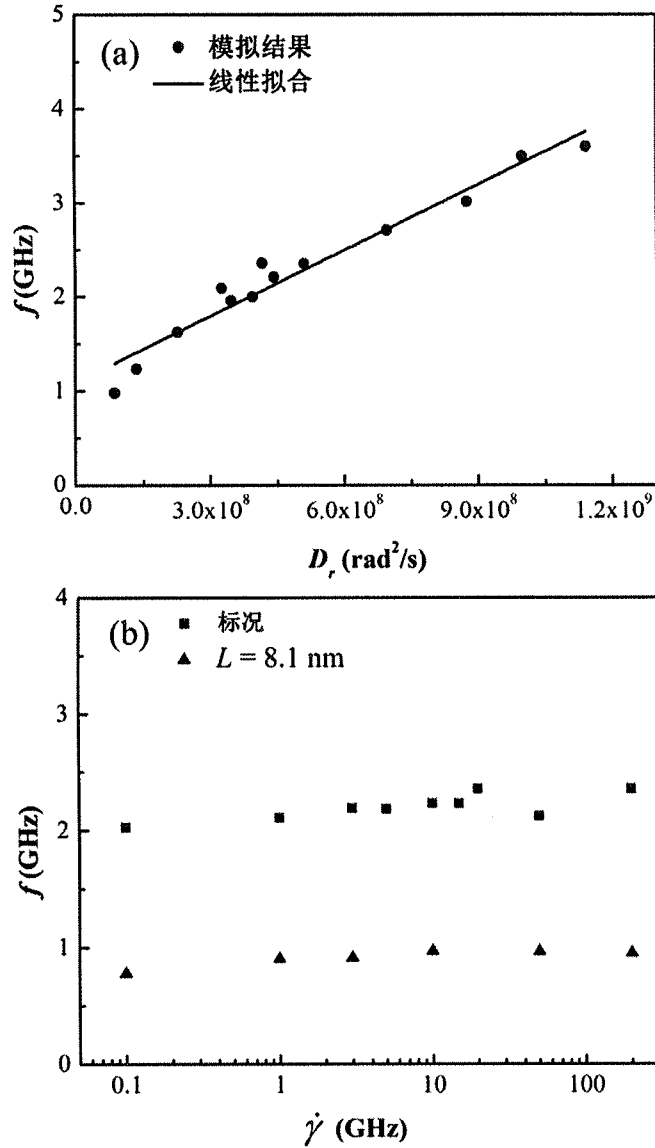


图 3.15 摆动频率 f 与转动扩散系数 D_r 和剪切率 $\dot{\gamma}$ 之间的变化关系: (a) 转动扩散系数; (b) 剪切率

当前模拟结果中单向转动会被摆动运动所打断, 因而并不与 Jeffery 预测的连续轨道模型相一致。不过, 我们所定义的时间 T_p (图 3.14(b)中标号 2) 可以看成碳纳米管单向转动 360° 所经过的时间, 即为转动周期, 所以可以和以上的理论结果进行对比。一方面, 在图 3.16(a)中 T_p 近似随 D_r 增大而减小, 表明布朗转动越强, 碳纳米管单向转动一周所需时间越少; 另一方面, 随 $\dot{\gamma}$ 增大, T_p 先减小后增大, 这与公式(3-7)的趋势并不一致。实际上, T_p 随 $\dot{\gamma}$ 的变化在小剪切率时与理论曲线趋势一致, 而在大剪切率时, 趋势完全与理论预测相反, $\dot{\gamma}$ 进一步增大, 将会出现“完

全摆动”的转动行为，此时转动周期 T_p 等于正无穷。由以上现象可见，碳纳米管的转动周期由布朗转动和剪切流场二者共同影响，布朗运动导致了和 Jeffery 理论预测的显著偏差以及“完全摆动”的状态。

从图 3.16 中还可以获得的主要结论是为了达到“连续单向转动”的状态，可以通过增大 D_r 使得 T_p 减小，减小碳纳米管管长或增大管径可有效使得 D_r 增大；而为了达到“完全摆动”的状态，可通过选取高剪切率 (>50 GHz)，使 T_p 等于无穷大。

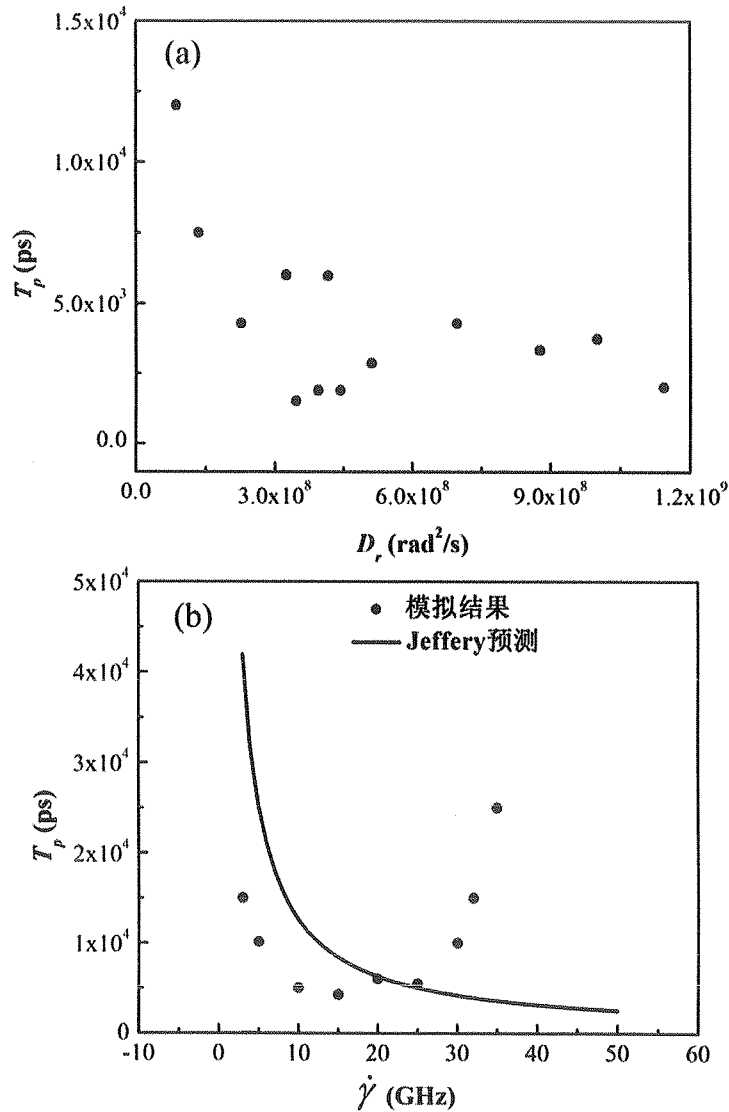


图 3.16 转动周期 T_p 与转动扩散系数 D_r 和剪切率 $\dot{\gamma}$ 之间的变化关系：(a) 转动扩散系数；
(b) 剪切率，并与公式(3-7)的理论预测进行对比

对于图 3.14(b)中标号 3, 图 3.17 是单向转动角速度 ω 随转动扩散系数 D_r 和剪切率 $\dot{\gamma}$ 的变化。此时的现象与图 3.15 中的情况恰好相反, ω 与剪切率 $\dot{\gamma}$ 呈线性增加的关系, 却随 D_r 没有显著的变化。这表明, 单向转动主要由剪切流场的强弱所决定, 而与布朗转动的强弱 (由碳纳米管的管长和管径所确定) 没有明显的依赖关系。

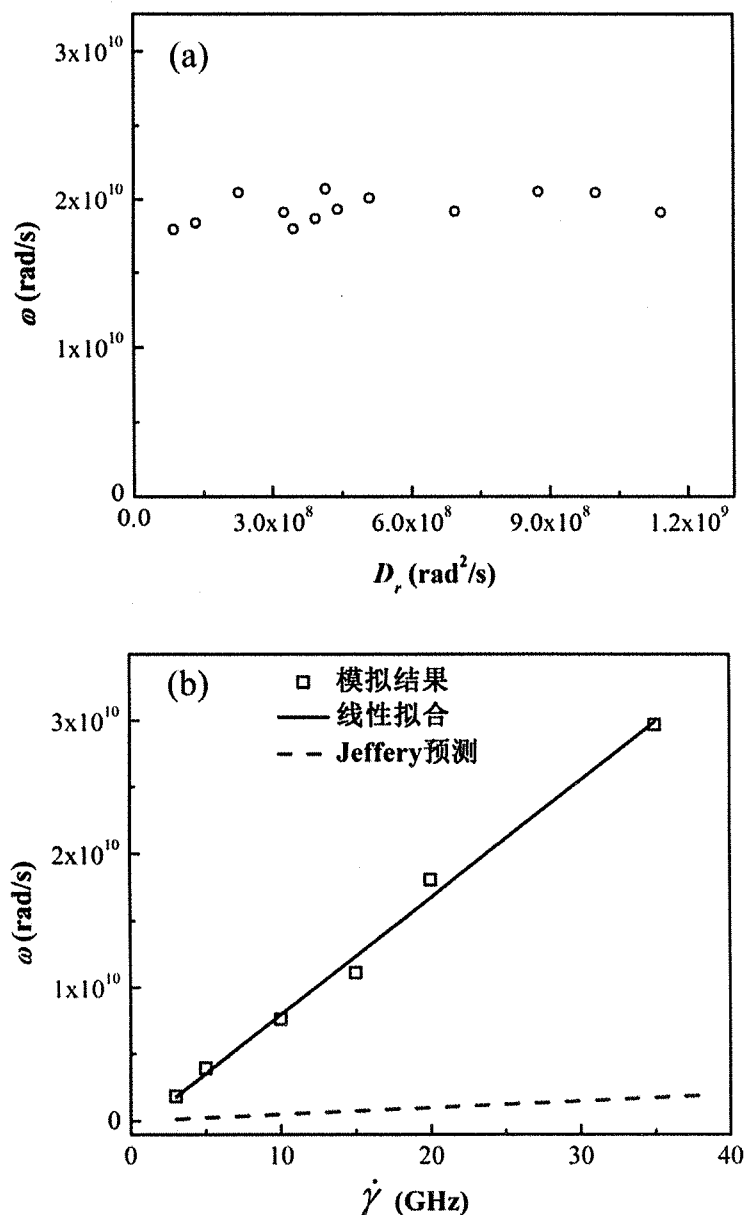


图 3.17 单向转动角速度 ω 与转动扩散系数 D_r 和剪切率 $\dot{\gamma}$ 的变化关系: (a) 转动扩散系数; (b) 剪切率, 并与公式(3-7)的理论预测进行对比

在 $\dot{\gamma}=35$ GHz 时, 单向转动的角速度最高可达 2.86×10^{10} rad/s。如果把公式(3-7)转化为角速度的形式, 可以看到模拟中的超高转速比未考虑布朗转动时的理论预测高了一个数量级(图 3.17(b))。尽管角速度随剪切率单调递增, 但为了达到超高转速, 不可单纯选取高剪切率: 实际上, 如图 3.16(b)所示, 当剪切率大于约 20 GHz 时, T_p 反而随剪切率增大而减小, 且最终达到“完全摆动”的状态($\dot{\gamma} > 50$ GHz)。另一方面, 当剪切率很小时($\dot{\gamma} < 1$ GHz), 碳纳米管的运动又趋于随机转动。所以, 为了实现高速的单向转动, 应选取在如下区间内的剪切率数值: $3 \text{ GHz} \leq \dot{\gamma} \leq 35 \text{ GHz}$ 。

3.2 直流电场控制的石墨烯定向行为

3.2.1 模拟细节

在 3.1 节对棒状纳米颗粒碳纳米管的定向行为进行研究后, 下面我们将关注片状纳米颗粒石墨烯的定向规律, 并施加直流电场作为外场。利用 LAMMPS 软件包进行分子动力学计算, 主要模拟细节与 2.3.1 节相同: 水分子的势能模型采用 SPC/E^[138], 不同水分子的氧原子与氧原子间的相互作用包括静电相互作用和 Lennard-Jones 势能部分(公式(2-28)), 不同水分子间的氧原子与氢原子、氢原子与氢原子间只考虑静电相互作用(公式(2-29)和(2-30)), 水分子在模拟中视为刚体。石墨烯中的碳原子不带电性, 且整体作为刚体处理。氧原子和碳原子之间的相互作用采用 Lennard-Jones 势能模型描述(公式(2-31)), 不考虑碳原子与氢原子之间的相互作用^[85]。

模拟系统建立在直角坐标系 x, y, z 上, 三个方向使用周期性边界条件, 矩形石墨烯可自由在水中平动和转动。模拟过程采用 NPT 系综, 使用 Nose-Hoover 热浴控温, 系统温度设为 $T=300$ K; Nose-Hoover 压浴控压, 系统压强设为 $P=1$ atm, 水分子总数 $N=4180$ 。使用 particle-mesh Ewald 方法^[139]处理水分子间的长程静电相互作用, 时间步长 2 fs, 模拟总时长 6.2 ns, 使用 0.2 ns 使系统达到稳定, 其余 6 ns 进行数据统计。另外, 给模拟系统中施加一直流电场, 电场方向沿 x 方向, 相当于在氢原子和氧原子上施加一外力作用:

$$F = qE \quad (3-8)$$

其中, E 为电场强度, q 为氢原子或氧原子所带电荷量。

3.2.2 定向行为

石墨烯作为片状纳米颗粒，相比于棒状颗粒碳纳米管，其转动行为的表征将更为复杂，仅仅使用唯一方向矢量（碳纳米管为管轴方向）已不能完整描述其运动信息。因而，如图 3.18 定义单位方向矢量 L 和 N ，其中 L 平行于石墨烯长边， N 垂直于石墨烯平面。如图 3.19 研究以上单位方向矢量与电场方向之间夹角 φ 随时间的变化关系，其中 φ 的取值范围为 $0^\circ \sim 180^\circ$ ，当 φ 与电场方向同向时取为 0° 或 180° 。

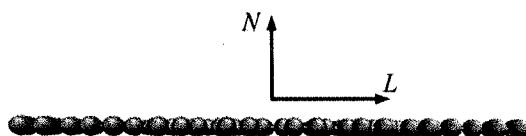


图 3.18 石墨烯单位方向矢量定义

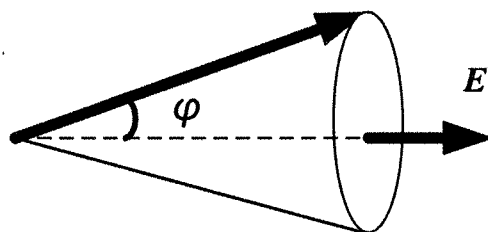


图 3.19 单位方向矢量与电场方向所呈夹角 φ

首先，当电场强度 $E=1 \text{ V/nm}$ ，石墨烯尺寸取为长 $L=3.26 \text{ nm}$ ，宽 $W=0.74 \text{ nm}$ ，长宽比 $L/W=4.4$ 时，单位方向矢量 L 和 N 与电场方向夹角 φ 如图 3.20 所示，石墨烯在电场下的转动行为体现出良好的定向性：其中，法向矢量 N 与电场方向夹角分布在 90° 附近，表明石墨烯平面平行于电场方向；而长边矢量 N 与电场方向夹角大致分布在 $150^\circ \sim 180^\circ$ 之间，考虑到 $0^\circ \sim 90^\circ$ 和 $180^\circ \sim 90^\circ$ 的等价性，表明此时石墨烯长边与电场方向夹角在 $0^\circ \sim 30^\circ$ 之间。

接下来，减小电场强度为 $E=0.01 \text{ V/nm}$ ，其他条件不变，单位方向矢量 L 和 N 与电场方向夹角 φ 如图 3.21 所示。可见，当电场强度较小时， φ_{N-E} 和 φ_{L-E} 都在随时间进行着大幅度波动，没有如图 3.20 中的定向行为。此时模拟系统接近于平衡态，石墨烯的转动行为由布朗转动所主导。

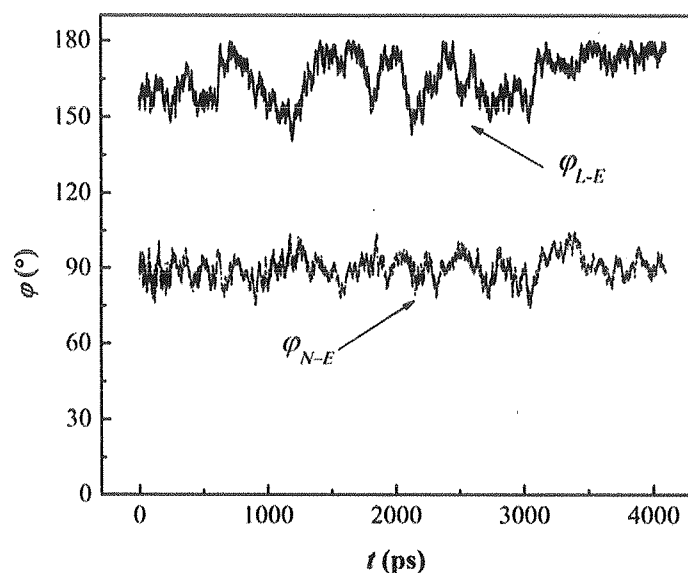


图 3.20 $E=1$ V/nm, $L/W=4.4$, 单位方向矢量 L 和 N 与电场方向 E 夹角 φ_{N-E} 和 φ_{L-E} 随时间的变化

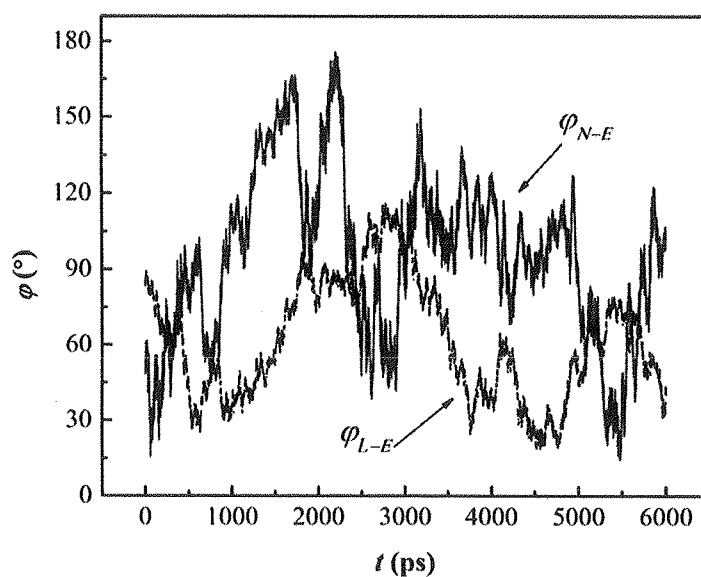


图 3.21 $E=0.01$ V/nm, $L/W=4.4$, 单位方向矢量 L 和 N 与电场方向 E 夹角 φ_{N-E} 和 φ_{L-E} 随时间的变化

从角度概率密度分布上可以更直观的看出 φ_{N-E} 和 φ_{L-E} 的取向特点, 如图 3.22 所示, 其中 φ_{N-E} 在 90° 附近的定向分布非常明显 (图 3.22(a)), 且随着电场强度增大, 峰值增大, 定向性增强; 而 φ_{L-E} 分布的规律性却并不显著 (图 3.22(b)): 由于 φ_{L-E} 的取值会出现跨越 0° 和 180° 的情况, 为了不使得概率分布出现两个等价的峰

值, 将角度范围取为 $0^\circ \sim 90^\circ$), 在 $E=0.01 \text{ V/nm}$ 时, φ_{L-E} 分布随机, 而在更大的电场强度下, φ_{L-E} 出现了沿某角度的定向现象, 但该角度却并不唯一, 可能在 5° ($E=0.5 \text{ V/nm}$), 25° ($E=3 \text{ V/nm}$) 或 50° ($E=0.1 \text{ V/nm}$) 附近。

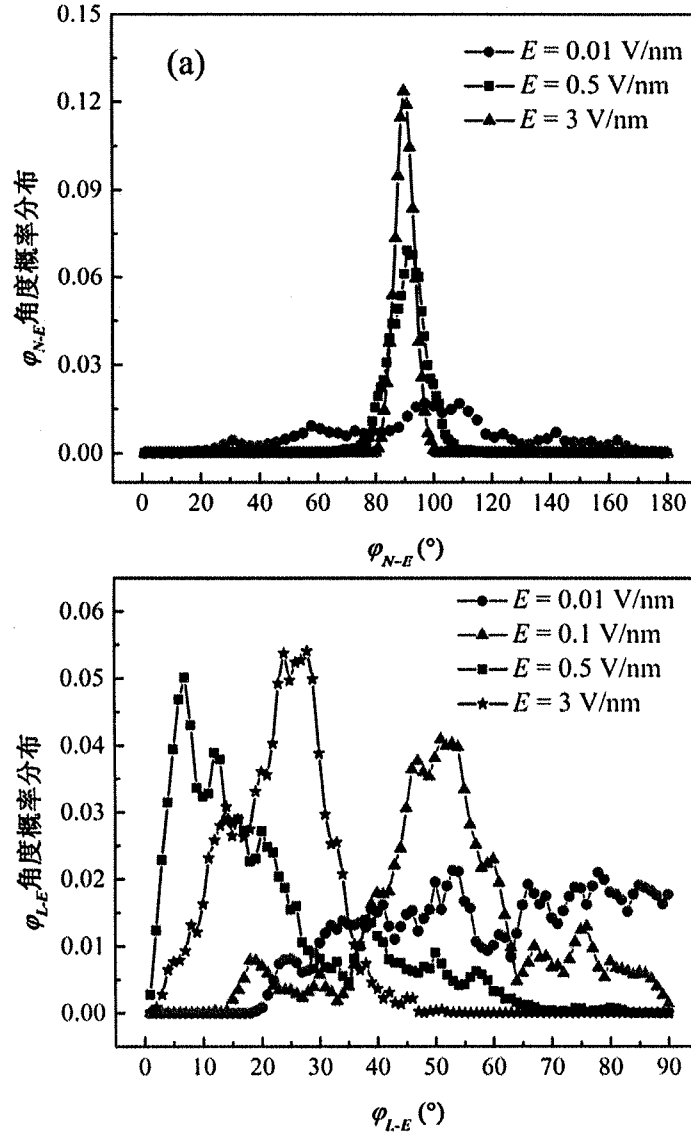


图 3.22 改变电场强度时的角度概率分布: (a) φ_{N-E} ; (b) φ_{L-E}

接下来, 保持电场强度 $E=1.0 \text{ V/nm}$ 不变, 改变石墨烯长宽比 L/W , 如图 3.23 所示。与改变电场强度时的规律相似, φ_{N-E} 在 90° 附近的定向分布仍然非常明显 (图 3.23 (a)), 且随着 L/W 减小, 峰值减小, 定向性减小; 而 φ_{L-E} 随着 L/W 减小 (图 3.23 (b)), 峰值减小, 角度分布的幅度变宽, 且峰值处所对应的角度也不唯一, 当 $L/W=4.4, 2.1$ 时, 峰值出现在 $5^\circ \sim 10^\circ$ 附近, 而当 $L/W=1.0$, 峰值却出现在 45° 附近。

实际上, 当 $L/W=1.0$ 时, 石墨烯为正方形, 此时“长边”与电场强度夹角 φ_{L-E} 的概率分布出现在 45° 附近的对称分布是较为合理的。

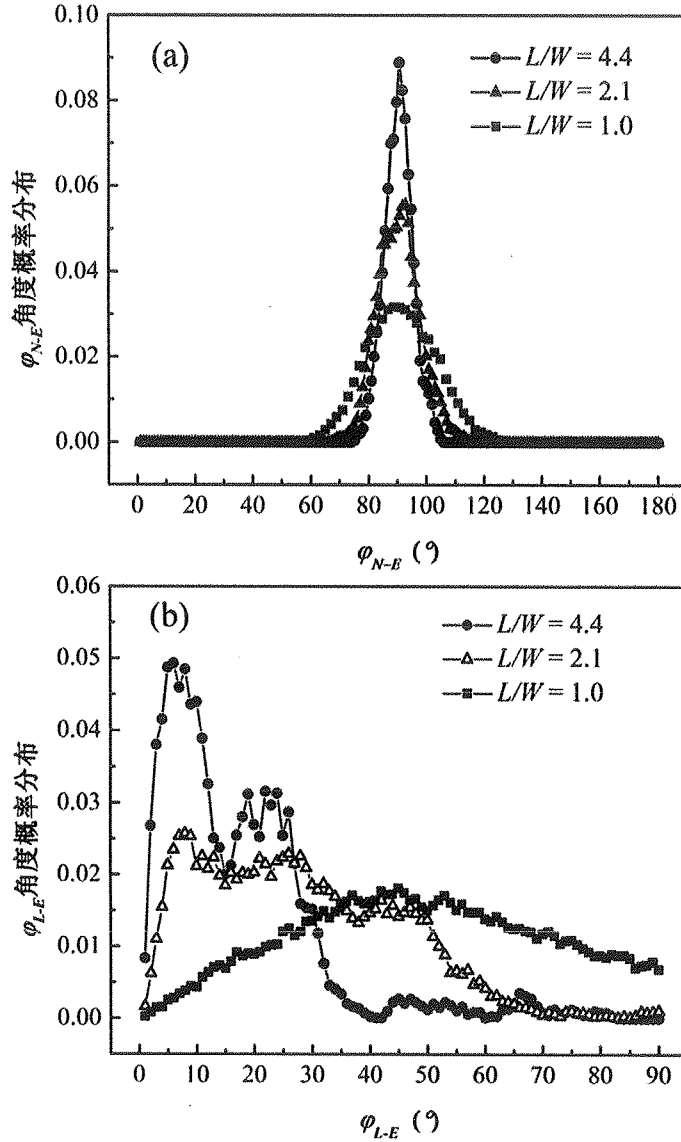


图 3.23 改变长宽比时的角度概率分布: (a) φ_{N-E} ; (b) φ_{L-E}

利用定向度张量公式(3-6)可定量分析石墨烯的定向行为。首先, 对应图 3.22 和图 3.23, 可由公式(3-6)获得单位方向矢量 N 和 L 与电场方向 $(1,0,0)$ 所呈夹角 φ_{N-E} 和 φ_{L-E} 的定向度 (张量 $\mathbf{T}$ 的最大特征值) 及定向角 (最大特征值对应的特征向量)。此时, 公式(3-6)中 $\mathbf{T}$ 是一个 2×2 的对称矩阵, 当定向度为 0.25 时, 表明 φ_{N-E} 或 φ_{L-E} 完全随机取值; 当定向度为 1.0 时, 表明所有瞬时 φ_{N-E} 或 φ_{L-E} 都与定向角相

等；而当定向度在 0.25 和 1.0 之间， φ_{N-E} 或 φ_{L-E} 在定向角附近概率最大，而定向度越大则分布越集中。计算结果如表 3.1 所示，可见， φ_{N-E} 定向度在较大电场强度下接近 1.0，定向角也非常整齐的分布在 90° 附近；而在较弱电场强度下，定向度显著减小，此时石墨烯的运动由布朗转动所主导。而 φ_{L-E} 定向度随着长宽比的减小显著减小，这是与 φ_{N-E} 定向度规律的显著差异之一，体现出对石墨烯形状的强依赖性；在电场强度和长宽比都较大时， φ_{L-E} 定向角基本分布在 160° 附近（与 20° 等价），对比表 3.1 以及图 3.22 和图 3.23，可看到表 3.1 中的结果没有取到概率分布的最高峰所对应的角度，实际上注意到图中概率分布较宽且存在相邻的“双峰”现象，所以表中的定向角可以看成是在“双峰”附近的一个平均的结果；最后， φ_{L-E} 定向角在较小的 L/W 或 E 下为 60° 左右（或 120° 左右），进一步说明 φ_{L-E} 定向角在改变系统状态时并不唯一。不过，总的来说，在较大长宽比和电场强度下， $N-E$ 所呈夹角接近 90° ， $L-E$ 所呈夹角较小，在 20° 附近。

表 3.1 φ_{N-E} ， φ_{L-E} 定向度、定向角随长宽比 L/W 和电场强度 E 的变化

L/W	E (V/nm)	φ_{N-E} 定向度	φ_{N-E} 定向角	φ_{L-E} 定向度	φ_{L-E} 定向角
5.6	1.0	0.98	90.8	0.91	162.4
4.4	1.0	0.98	90.0	0.92	164.3
3.3	1.0	0.98	90.8	0.95	159.5
2.1	1.0	0.97	90.0	0.73	160.4
1.0	1.0	0.93	90.8	0.36	56.4
4.4	7.0	0.99	91.3	0.99	143.9
4.4	5.0	0.99	95.0	0.99	148.6
4.4	3.0	0.99	89.6	0.96	157.6
4.4	1.0	0.98	90.0	0.92	164.3
4.4	0.5	0.98	90.6	0.89	160.4
4.4	0.1	0.72	89.9	0.90	127.8
4.4	0.01	0.62	95.4	0.78	61.1

在以上确定了 φ_{N-E} 和 φ_{L-E} 的分布情况后，其实尚没有获得石墨烯的全部转动信息。例如，当保持 $\varphi_{L-E}=0^\circ$ ， $\varphi_{N-E}=90^\circ$ ，石墨烯可以绕着长边进行回转运动，如图 3.24 所示。因而，下面将对三维单位方向矢量 L 和 N 求出其三维定向度和定向角。同样可以借助公式(3-6)，此时 $\mathbf{T}$ 是一个 3×3 的对称矩阵，当定向度为 0 时，表明 N 或 L 完全随机取向；当定向度为 1.0 时，所有瞬时 N 或 L 皆沿某一方向定

向, 此方向即为特征向量。在表 3.2 中, N 或 L 的定向度相对 φ_{N-E} 和 φ_{L-E} 都明显减小, 其中法向矢量 N 的定向度减小更为明显, 且 N 的定向方向也不唯一, 从而证明了图 3.24 中运动现象的存在。

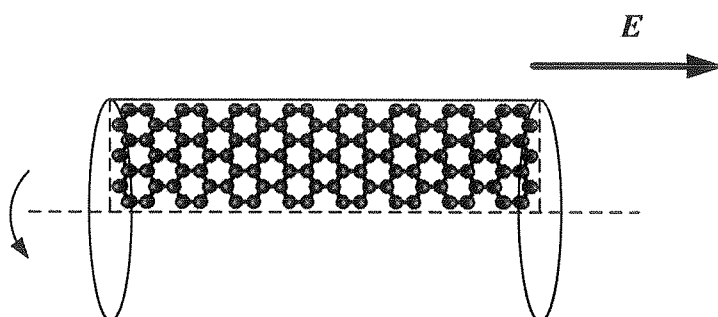


图 3.24 石墨烯回转运动示意图

表 3.2 单位方向矢量 N 和 L 定向度和定向方向随长宽比和电场强度的变化

L/W	E (V/nm)	N 定向度	N 定向方向	L 定向度	L 定向方向
5.6	1.0	0.55	(-0.02,0.08,0.99)	0.83	(-0.99,0.09,0.004)
4.4	1.0	0.54	(0.001,-0.96,-0.27)	0.84	(0.99,-0.05,0.11)
3.3	1.0	0.41	(-0.01,-0.09,0.99)	0.81	(-0.99,-0.12,0.08)
2.1	1.0	0.49	(-0.004,0.65,0.75)	0.63	(-0.99,0.09,-0.05)
1.0	1.0	0.37	(-0.03,0.75,-0.65)	0.22	(-0.95,-0.05,0.28)
4.4	7.0	0.99	(-0.02,0.04,0.99)	0.99	(-0.81,0.58,-0.04)
4.4	5.0	0.98	(-0.08,0.42,0.90)	0.99	(-0.85,-0.49,0.14)
4.4	3.0	0.78	(0.008,0.14,0.98)	0.89	(-0.94,0.32,0.002)
4.4	1.0	0.54	(0.001,-0.96,-0.27)	0.84	(0.99,-0.05,0.11)
4.4	0.5	0.38	(0.001,0.02,0.99)	0.78	(0.98,-0.18,-0.03)
4.4	0.1	0.28	(0.04,0.88,-0.46)	0.48	(0.74,0.45,0.49)
4.4	0.01	0.48	(-0.03,-0.20,0.97)	0.45	(0.34,-0.93,-0.08)

3.2.3 基于转动扩散的定向成因分析

在上一小节中我们发现, 如图 3.23、表 3.1 和表 3.2 所示, 随着长宽比的减小, 石墨烯在电场下的定向性减小。在 2.3 节中, 曾计算获得不同长宽比下的石墨烯转动扩散张量, 表征了石墨烯绕不同轴的布朗转动强弱。石墨烯在电场下的转动行为, 可由单位方向矢量 L 和 N 的取向所决定, 当选定电场强度不变时, L 和 N

的定向度应该与布朗转动的强弱有一定的定量关系。

以 $E=1.0 \text{ V/nm}$ 为例进行分析, 对于法向矢量 N , 由于 φ_{N-E} 的定向度接近于 1, 且 φ_{L-E} 取值较小在 20° 左右, 表明此时 N 的取向改变以图 3.24 的回转运动为主, 因而讨论 N 定向度和 $D_{\alpha\alpha}$ (α 轴平行于石墨烯长边) 间的关系; 类似的, 对于长边矢量 L , 它的取向改变应以绕 β 轴 (β 轴垂直于石墨烯平面) 的转动为主, 因而讨论 L 定向度和 $D_{\beta\beta}$ 间的关系。如图 3.25 所示, N 定向度 $\sim D_{\alpha\alpha}$ 以及 L 定向度 $\sim D_{\beta\beta}$ 皆为负相关关系, 这与之前线性剪切流场控制碳纳米管的定向规律相一致 (不改变碳纳米管横截面积时)。由于石墨烯为片状颗粒, 其运动形式较为复杂, 将 N 定向度 $\sim D_{\alpha\alpha}$ 以及 L 定向度 $\sim D_{\beta\beta}$ 建立对应关系只是一种近似的处理方法, 更为严谨的讨论还有待进一步开展。不过, 当前的结果已对外场不变、石墨烯形状变化时的定向规律成因给出了初步分析。

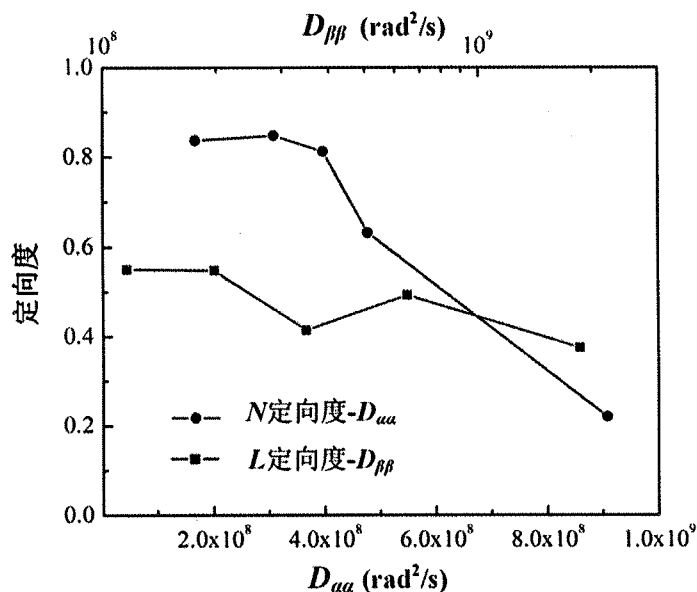


图 3.25 N 定向度随 $D_{\alpha\alpha}$ 的变化, L 定向度随 $D_{\beta\beta}$ 的变化

3.2.4 基于水合作用的定向成因分析

在 3.2.2 节中, 我们得到的一条重要结论是在电场作用下, 石墨烯平面会平行于直流电场方向, 且随着电场强度的减小, 其定向性减弱 (图 3.22、表 3.1 和表 3.2)。但由于石墨烯本身不带电, 这种定向行为必然来自于带电荷的水分子在电场下的响应, 而石墨烯通过和水分子之间的相互作用来“感知”外加电场, 并产生运动行为的改变。实际上, 对石墨烯颗粒作用最强的水分子分布在第一水合层中,

如图 3.26 所示（平衡态下，石墨烯长宽比 4.4），氧原子在石墨烯法向分层分布，处在第一个概率密度波谷以内的部分称为第一水合层^[85]，而下面将研究第一水合层中水分子在电场下的分布规律。

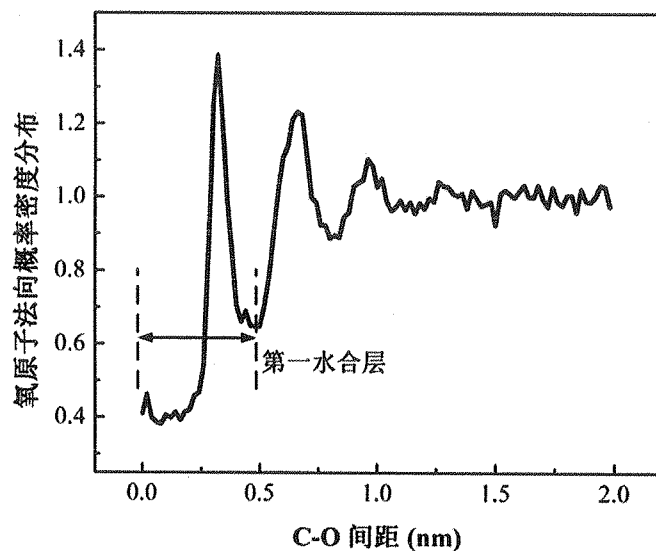


图 3.26 氧原子沿石墨烯法向的概率密度分布

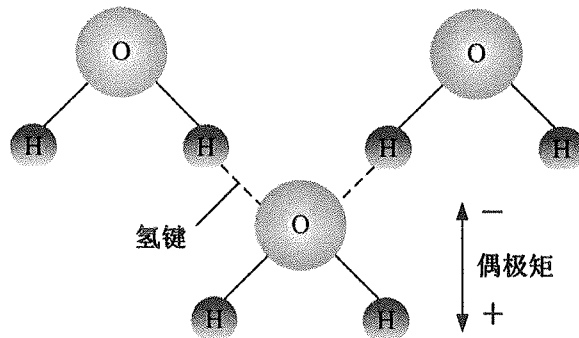


图 3.27 水分子偶极矩和氢键示意图

水分子由带正电的氢原子以及带负电的氧原子组成，整体呈电中性，因而可以将一个水分子看成一个偶极子，偶极矩的方向为从两个氢原子的中点指向氧原子，如图 3.27 所示。

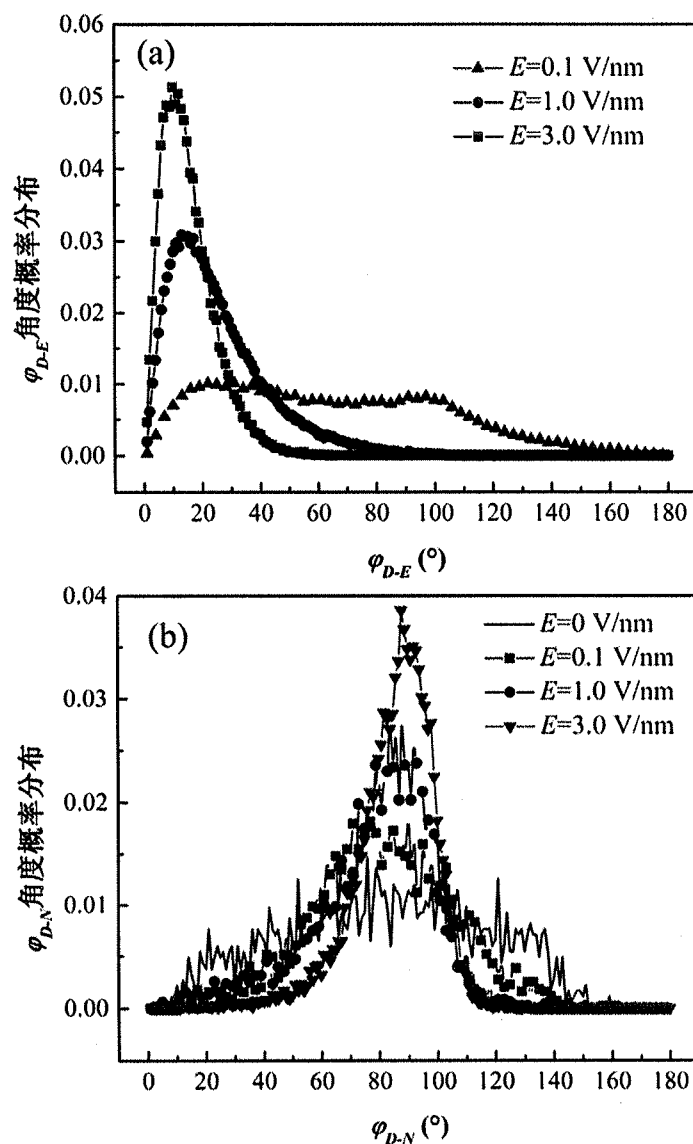


图 3.28 改变电场强度时, 偶极矩矢量与以下方向夹角的角度概率分布: (a) 电场方向;
(b) 石墨烯法向

首先, 改变电场强度, 在图 3.28 中, 分别得到了在第一水合层中水分子的偶极矩矢量与电场方向以及石墨烯法向夹角 φ_{D-E} 和 φ_{D-N} 的概率密度分布, 此处的概率分布为既对空间也对时间进行统计平均的结果。其中, 偶极矩矢量与电场方向的夹角 φ_{D-E} 在 0° 时 (图 3.28(a)), 概率密度取为最大值, 这是因为水分子在电场下产生规则性排布, 即偶极矩方向与电场方向相同, 且随着电场强度的增大, 概率分布在 0° 附近的峰值增大, 表明水分子在强电场下的响应增强。而在图 3.28(b) 中, 偶极矩矢量与石墨烯法向的夹角 φ_{D-N} 在 90° 时, 概率密度取为最大值, 表明绝

大部分水分子与石墨烯表面平行。这一现象在未施加电场 ($E=0\text{V/nm}$) 时已经存在, 且随着电场强度的增大, φ_{D-N} 在 90° 附近的概率密度峰值随之增大。其主要物理机理在于水分子间存在氢键相互作用 (图 3.27), 当在水分子中加入一石墨烯纳米颗粒, 大量氢键被破坏, 造成系统熵的增加^[155]。因而为了保持最多的氢键数目, 水分子应和纳米颗粒表面平行, 而形成覆盖纳米颗粒表面的水分子层, 这即为水合作用。因而, 在以上水合作用和直流电场的综合影响下, 石墨烯颗粒便会趋向于和电场方向平行。

需要注意的是, 水分子与石墨烯平面的平行分布主要出现在石墨烯颗粒的中心区, 而到了石墨烯边缘处, 水分子会受到外缘水分子相互作用的影响, 而排列趋于无序, 如图 3.29 所示, 在边缘处, φ_{D-N} 角度概率分布在 30° 附近达到最大峰值, 而在 90° 处的峰值较小。因而, 在计算中将主要统计处在石墨烯中心附近的水分子取向。

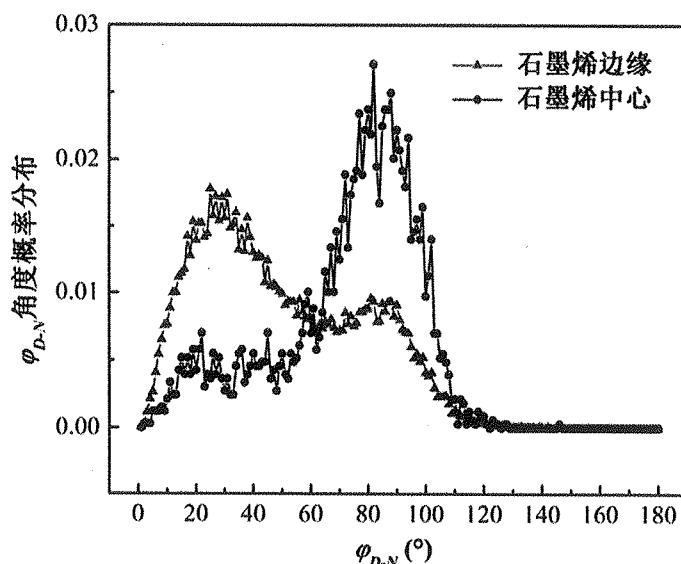


图 3.29 $E=1.0\text{ V/nm}$, $L/W=2.1$ 时, 石墨烯中心和边缘处 φ_{D-N} 概率密度分布

当改变石墨烯长宽比 L/W 时, 如图 3.30 所示, 可以看到 φ_{D-E} 和 φ_{D-N} 都基本不随长宽比的变化而变化, 表明以上水合作用以及水分子在电场下的规则性排布与颗粒的形状尺寸无明显依赖关系。

这样, 通过水合作用的分析, 我们就可以较好地理解石墨烯法向矢量垂直于电场方向这一现象, 并解释法向方向定向度随电场强度减小而减小的成因, 同时如图 3.22(b)所示 φ_{L-E} 定向性在电场强度下变化并不明显也是因为水合作用并不会依赖于石墨烯的形状, 从而不影响长边的定向行为 (图 3.22(b)中电场强度很小时

φ_{L-E} 定向性减小主要是因为趋近于平衡态)。实际上, 综合以上两个小节的讨论, 我们认为石墨烯法向和长边的定向性是外场和布朗转动综合作用的结果, 尽管作为片状颗粒其运动形式更为复杂, 但其本质与棒状颗粒碳纳米管是相同的。

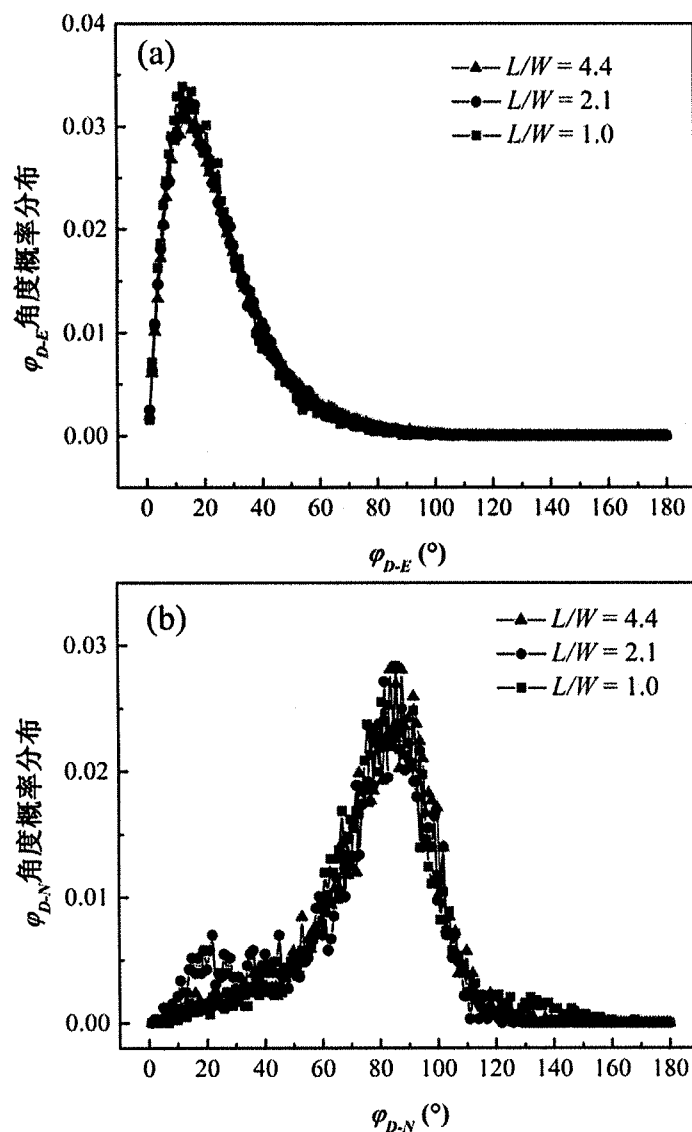


图 3.30 改变石墨烯长宽比时, 偶极矩矢量与以下方向夹角的角度概率分布: (a) 电场方向; (b) 石墨烯法向

3.3 本章小结

利用分子动力学模拟研究碳纳米管在线性剪切流场中的三维转动定向规律, 碳纳米管呈现三种定向行为: 完全定向(围绕某角度的小幅度摆动)、间断定向(间

断摆动+180°单向转动)、随机取向(连续 180°单向转动),当 180°单向转动出现时,管长在速度-梯度平面内投影比率减小,且角速度增大。利用定向度张量定量确定了碳纳米管的定向度和定向角,表明定向方向与流场方向大致呈+10°,定向度和转动扩散系数在不改变碳纳米管直径时存在负相关关系,而当管径改变时,模拟结果与基于 Langevin 方程的预测相反,其原因是颗粒横截面的影响和三维复杂奇异定向行为。对于碳纳米管在剪切流场中的平面转动,对其运动特征进行解耦分析,其中定向摆动取决于布朗转动,单向转动取决于剪切流场,相邻单向转动间的转动周期和 Jeffery 轨道模型的预测有显著偏离,因而来自于布朗转动和剪切流场的共同影响。可增大转动扩散系数达到连续单向转动(完全定向)的状态,而选取高剪切率可达到连续摆动(随机取向)的状态,为了实现高速单向转动,剪切率需取在以下范围之内 $3\text{ GHz} \leq \dot{\gamma} \leq 35\text{ GHz}$ 。

利用分子动力学模拟观察到不带电矩形石墨烯在水中受到直流电场调控可出现定向行为,其中石墨烯平面趋向平行于电场方向,而长边方向与电场方向呈小夹角约为 20°。利用 2×2 定向度矩阵确定石墨烯法向、长边方向和电场方向夹角的定向度和定向角;利用 3×3 定向度矩阵确定石墨烯法向、长边方向的三维定向度和定向方向。随着电场强度增大,石墨烯平面与电场方向夹角的定向度增大,其主要原因在于第一水合层中水分子偶极矩在电场下出现响应,并趋向平行于电场方向,且由于水合作用偶极矩平行于石墨烯平面,水分子偶极矩的取向特点以及水分子和石墨烯的相互作用导致石墨烯平面平行于电场方向。减小石墨烯长宽比时,石墨烯法向和长边定向度减小,其主要原因在于绕石墨烯长边和法向的转动扩散系数随长宽比减小而增大,而石墨烯法向、长边定向度分别与绕长边和法向的转动扩散系数存在负相关关系。

对于剪切流场和电场控制的棒状、片状纳米颗粒,其转动定向本质上都是外场和布朗转动的共同作用;增强外场强度或减小转动扩散系数,皆可有效提高定向度。

第4章 温度梯度场下微胶粒的热泳与定向

在前一章中,实现了对棒状、片状纳米颗粒在剪切流场和电场下的定向控制,而本章将把目光转向温度梯度场。液体环境中,微胶粒在温度梯度场下会向冷端或热端产生平动迁移,该现象被称为热泳。热泳问题一般在电化学的框架下研究,考虑胶粒表面电双层中的热渗流效应和溶液中自由离子带来的热电效应等。另外,胶粒-溶剂的界面效应对热泳也会产生重要影响。本章使用表面活性剂调控聚苯乙烯胶粒-水的界面性质,研究其对热泳行为的影响规律;探究非球形微胶粒的热泳特点,并重点研究非球形颗粒在温度梯度场下伴随热泳的转动和定向行为。

4.1 实验简介

4.1.1 实验材料

实验中使用球形与非球形聚苯乙烯(PS)胶体颗粒,以悬浮液的形式从公司购得。球形颗粒分为两组,第1组购买于 Thermo Fisher Scientific Inc.,实验中所使用粒径为 0.1 μm , 0.3 μm , 0.5 μm , 0.72 μm , 1.0 μm , 2.0 μm , 3.1 μm 和 4.8 μm ,为荧光颗粒,表面带有少量硫酸根 SO_4^- ,为疏水性表面;第二组球形颗粒购买于 EPRUI Nanoparticles & Microspheres Co. Ltd.,非荧光,粒径为 2.0 μm ,表面磺化(带有大量官能团 SO_3H^-),为亲水性表面。非球形颗粒购买于 Magsphere Inc.,实验中所使用颗粒短轴 $\times$ 长轴尺寸为 1.75 $\mu\text{m}\times 3.3 \mu\text{m}$, 3.5 $\mu\text{m}\times 5.1 \mu\text{m}$, 4.85 $\mu\text{m}\times 7.7 \mu\text{m}$,此种非球形颗粒外形可近似描述为“雪球状”或“花生状”,疏水性表面。球形与非球形颗粒的 SEM 照片如图 4.1 所示,以上所有微胶粒表面皆带负电。

在实验中会用到两种常见的表面活性剂,购自 Sigma-Aldrich,分别为十二烷基硫酸钠,即 SDS (摩尔质量 $M_w = 288.37 \text{ g mol}^{-1}$),阴离子表面活性剂;溴化十六烷基三甲铵,即 CTAB (摩尔质量 $M_w = 346.46 \text{ g mol}^{-1}$),阳离子表面活性剂。SDS 和 CTAB 的化学结构如图 4.2 所示。

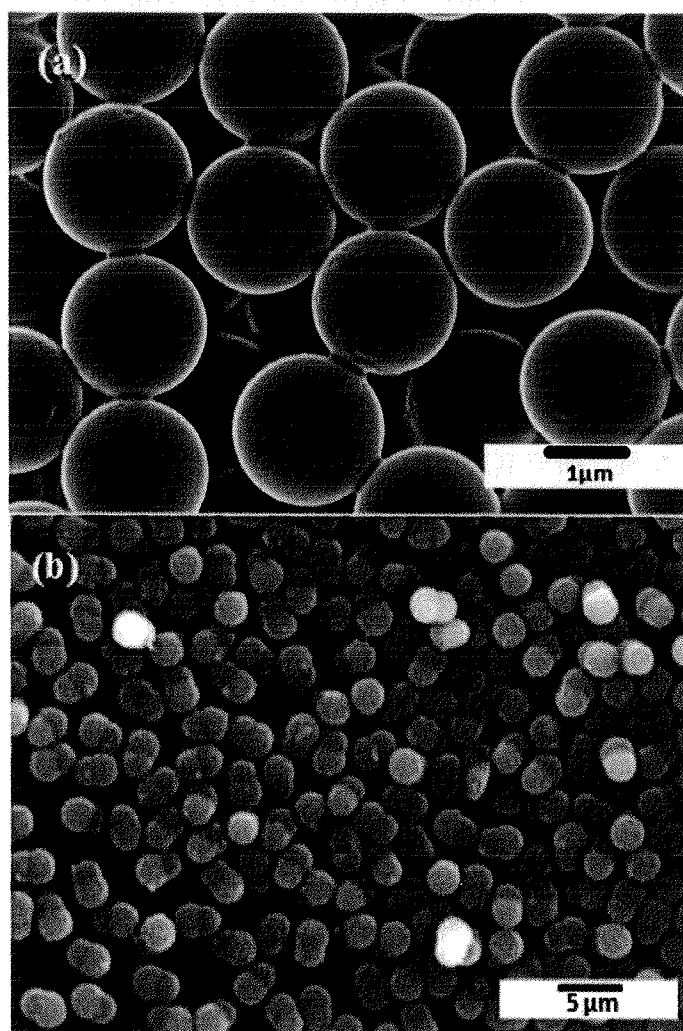
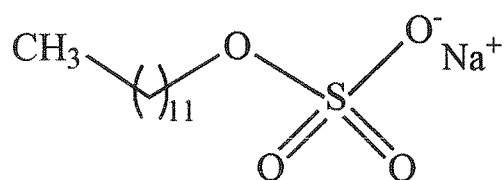


图 4.1 聚苯乙烯胶粒 SEM 照片：(a) 球形 ($d=2.0\ \mu\text{m}$)；(b) 非球形 ($1.75\ \mu\text{m}\times 3.3\ \mu\text{m}$)

A: SDS



B: CTAB

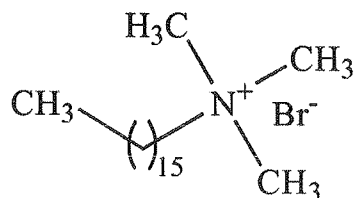


图 4.2 表面活性剂 SDS 和 CTAB 的化学结构

在实验开始之前，将颗粒悬浮液使用离心机 (Sorvall legend micro 17 centrifuge, Thermo Scientific Inc.) 离心三次，洗去溶液中的表面活性剂和其他未知成分；之后，对原悬浮液进行稀释，控制体积分数为 0.0191% (其中 $0.72\ \mu\text{m}$ 体积分数取为

0.00019%), 在此浓度下, 无需考虑颗粒间的相互作用, 稀释使用去离子水(Millipore Grade I)或 SDS/CTAB 水溶液; 最后, 在超声清洗器中 (Elmasonic E30H, Elma Ultrasonics) 对悬浮液进行超声处理约 15min, 确保其中颗粒分散均匀。

4.1.2 实验系统

热泳实验的一大难点在于获得足够大的温度梯度, 由于水溶液温差最大只能达到 100°C , 所以合理的做法便是减小实验系统的尺寸。因而本文使用如下微流体装置^[156], 如图 4.3 所示。该装置在不锈钢基底上开设三条通道: 中心微通道用于通入悬浮液, 宽 $400\ \mu\text{m}$, 深 $35\ \mu\text{m}$, 长 $20\ \text{mm}$; 两侧通道用于通过冷热水, 采用逆流换热法产生横向温度梯度, 通道宽 $2.0\ \text{mm}$, 深 $1.5\ \text{mm}$, 长 $20\ \text{mm}$ 。利用光学胶膜 (MicroAmpTM) 封闭以上三条通道上表面。另外, 为了防止微通道两侧热量通过不锈钢基底向底面大量散失, 在微通道下表面 $100\ \mu\text{m}$ 处开设第四条通道, 直接与空气接触。该微流体装置有以下突出优点: (1) 横向温度梯度 (相对于长度方向和竖直方向) 带来的热泳运动有利于在显微镜下直接观察; (2) 逆流换热法可保证横向温度梯度沿通道长度方向均匀分布; (3) 一般文献中所报道的微流体装置为聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的材质, 本文所使用的不锈钢材料热导率更高, 通过冷热水换热而带来的微通道两侧温差更大, 这样所能获得的温度梯度范围也相应提高。

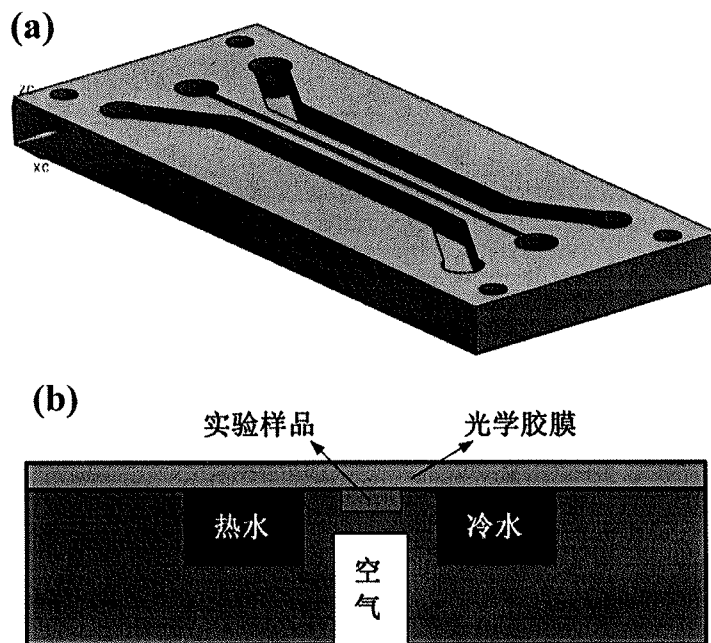


图 4.3 微流体装置示意图: (a) 三维; (b) 横截面

实验系统如图 4.4 所示。除微流体装置外，其余组件包括用冷热恒温水槽（Circulator 9102, PolyScience）作为冷热水源，注射器泵（Longer Pump LSP02-1B）提供冷热水动力，抽吸流速 0.1 mL s^{-1} 。汞灯（Nikon Intensilight C-HGFI, Nikon Instruments Inc.）作为光源，通过倒置显微镜（Nikon Eclipse TE2000-U, Nikon Instruments Inc.）和 CCD 镜头（Retiga EXi Fast 1394, QImaging）观察粒子运动，并储存在计算机上供数据分析。

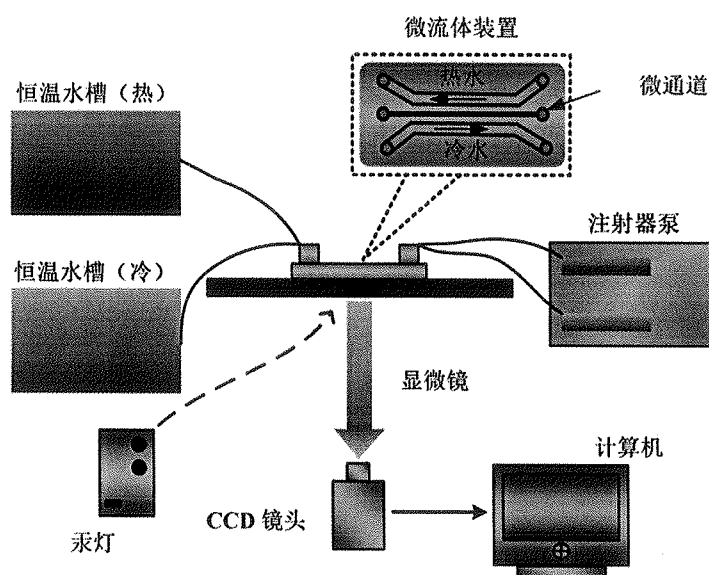


图 4.4 实验系统示意图，包括微流体装置、恒温水槽、注射器泵、汞灯、CCD 镜头、显微镜和计算机；虚线中所示为微流体装置表面放大图。

冷热水流动采用逆流式，充分换热确保了温度场沿微通道长度方向均匀分布，从而粒子将会沿着横向的线型温度梯度产生热泳定向迁移。实验中控制冷热恒温水槽温度分别为 5°C 和 80°C 。为了测得微通道两侧的温度，一般的热偶法不再适用，这是因为通道尺寸过小。实验中利用荧光测温法^[156]，使用罗丹明 B 溶液，其荧光强度与温度紧密相关，可由以下关系式表示

$$T = A_0 + A_1 S(T) + A_2 S^2(T) + A_3 S^3(T) \quad (4-1)$$

其中， $S(T) = I(T)/I_{RT}$ 为无量纲荧光强度， $I(T)$ 为某一温度下的荧光强度， I_{RT} 为室温 22°C 下荧光强度。在实验中，使用 0.1 mM 罗丹明 B 溶液，首先在不同温度下进行校准实验，如图 4.5(a)所示，可获得公式(4-1)中的待定参数 $A_0 = 112.13$ ， $A_1 = -226.90$ ， $A_2 = -224.34$ ， $A_3 = -88.82$ 。之后，可测量获得微通道中横向温度分布，

如图 4.5(b)所示, 可见温度在 $48.3^{\circ}\text{C} \sim 42.1^{\circ}\text{C}$ 范围内线性分布, 只在近壁处温度分布产生波动, 这可能是荧光粒子和壁面相互作用所引起。在通道中心区域平均温度 45.2°C , 温度梯度约为 $1.55 \times 10^4 \text{ K/m}$ 。

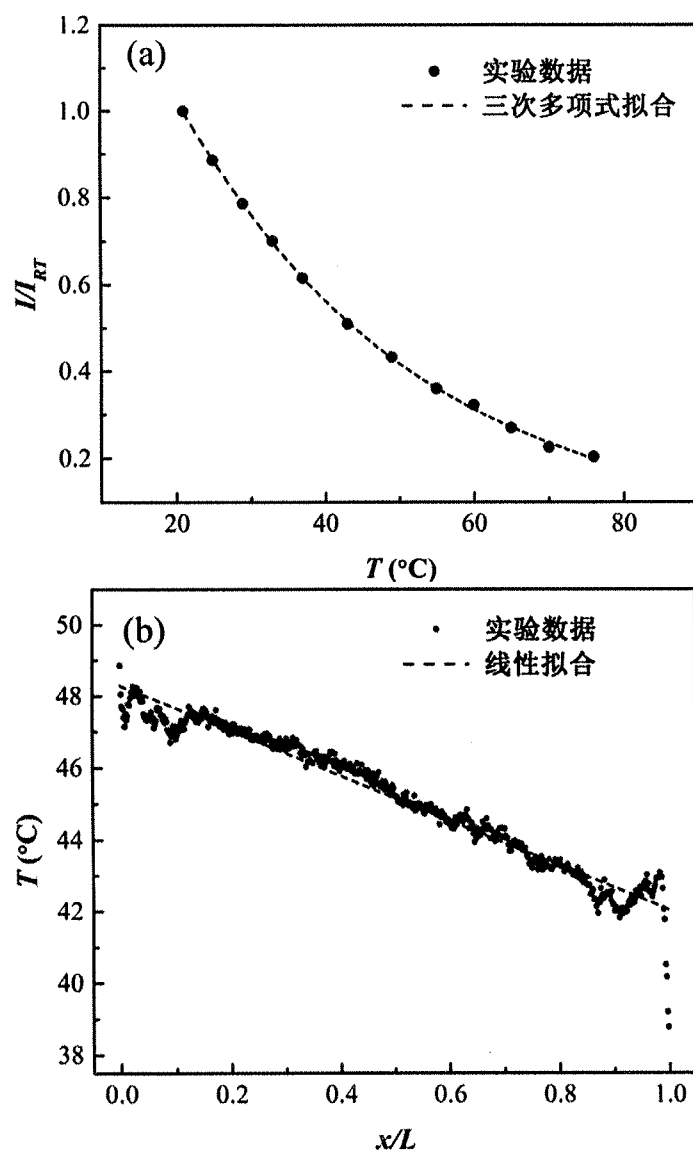


图 4.5 荧光测温法: (a) 0.1 mM 罗丹明 B 溶液无量纲荧光强度随温度变化; (b) 微通道横向温度分布

4.1.3 实验方法

本章所研究的是在二维平面内的颗粒热泳和转动现象, 将显微镜的聚焦面调至通道中心平面, 并只关注在中心平面颗粒的运动行为, 这样可以消除边界效应

的影响。当 PS 胶粒（密度 1.05 g/cm^3 ，微大于水的密度）因为沉降效应从视野中消失，就不再记录其后续的运动。另外，由于微通道深度很小，仅为 $35 \mu\text{m}$ ，自然对流效应也可忽略不计，在实验中观察了不同通道深度的颗粒运动，注意到其运动信息没有明显偏差，进一步确认了这一点。

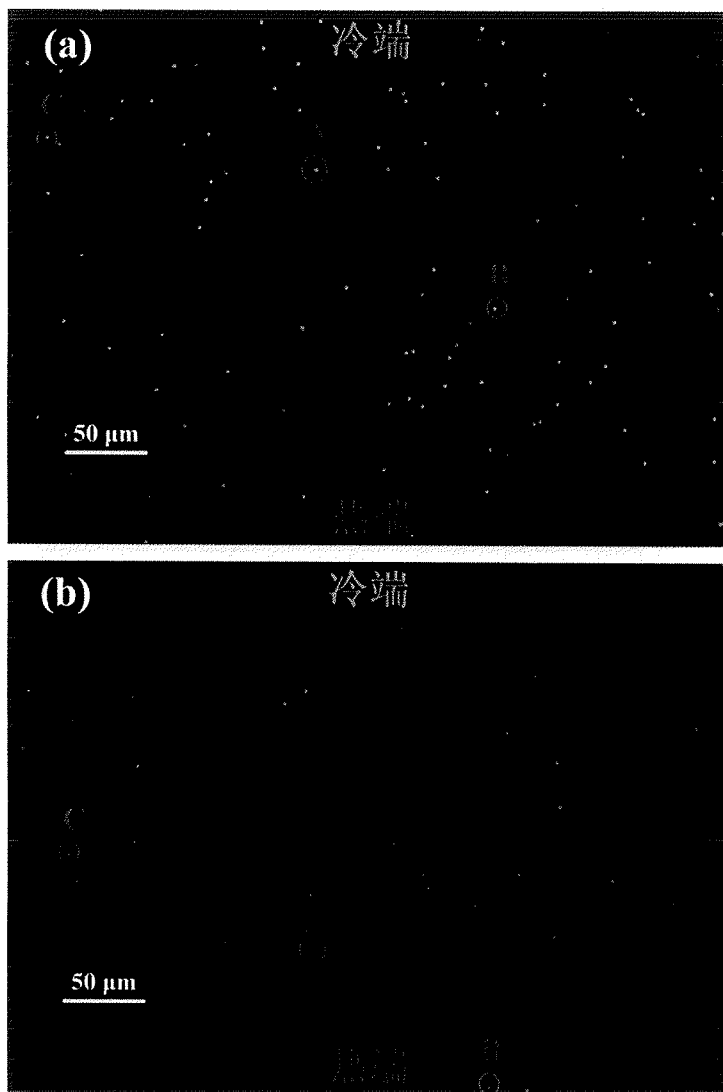


图 4.6 球形荧光颗粒（粒径 $2.0 \mu\text{m}$ ）的空间分布，其中标出 A, B 和 C 三个粒子的具体位置：(a) 初始时刻；(b) 实验 30 min 后

如图 4.6 采用单粒子追踪法^[140]可获得粒子在不同时刻所处的位置，颗粒沿横向的位移（沿温度梯度方向）除以经过的时间即得到热泳迁移速度 u_T 。定义热泳扩散系数 D_T ，当颗粒向冷端运动时， $D_T > 0$ ；当颗粒向热端运动时， $D_T < 0$ 。根据

以下公式

$$u_T = -D_T \nabla T \quad (4-2)$$

便可获得 D_T ，公式(4-2)中 ∇T 为温度梯度。本文使用超过 400 组颗粒来对其运动信息求平均值从而消除布朗运动的影响，且从图 4.6 可见，标号所示颗粒 A、B 和 C 基本完全沿温度梯度方向运动，垂直于温度梯度的运动极为微弱。

4.2 表面活性剂对微胶粒热泳的影响

4.2.1 SDS/CTAB对热泳扩散系数的影响

本小节将使用两组球形胶粒作为实验对象，重点在于明确表面活性剂对热泳的影响。首先研究 0.1 μm ，0.3 μm ，0.5 μm ，0.72 μm ，1.0 μm ，2.0 μm ，3.1 μm 和 4.8 μm 疏水颗粒在去离子水中的热泳现象，如图 4.7 所示。当颗粒尺寸小于 1 μm 时，热泳扩散系数 D_T 为正值，胶粒向冷端运动；而当颗粒尺寸大于 1 μm 时，热泳扩散系数 D_T 为负值，胶粒向热端运动。且随着尺寸的增大，胶粒的热泳扩散系数逐渐减小，即颗粒向热端运动的趋势愈发显著。胶粒热泳的尺寸效应目前文献中观点不一：Duhr 和 Braun^[91]发现了微胶粒的 D_T 随着粒径增大而增大，而 Braibanti 等人^[105]却发现 D_T 和颗粒尺寸无关，Morthomas 和 Würger^[98]提出了与液体在胶粒表面滑移相关的理论模型，认为以上两点结论并不矛盾，通过调整滑移长度可实现与尺寸的相关或无关性。另外，大部分文献报道的微胶粒热泳行为皆为正热泳（向冷端运动），本文的结果在 0.1~0.72 μm 粒径的胶粒上与很多文献相一致^[91]^[105]，然而在较大粒径时出现了负热泳。Würger^[97]指出这种负热泳现象可能和界面效应紧密相关，而下面本文就将利用表面活性剂来调控胶粒-水的界面性质。

选择 0.72 μm ，2.0 μm ，和 4.8 μm 三种粒径的颗粒悬浮液，加入表面活性剂 SDS。在当前实验温度 45 $^{\circ}\text{C}$ 下其临界胶束浓度 (cmc) 约为 8.7mM^[157]，而实验中所使用的浓度始终控制在其 cmc 以下。如图 4.8 所示，2.0 μm 和 4.8 μm 颗粒随着 SDS 浓度的增大，向热端运动的趋势更加显著（负的 D_T 绝对值增大）；而对于 0.72 μm 颗粒，随着 SDS 浓度增大，向冷端运动的趋势减小（正的 D_T 减小），而且在 $c_{\text{SDS}} = 5 \text{ mM}$ 时 D_T 出现了变号的现象。总的来说，这三种颗粒的热泳扩散系数都先随着 c_{SDS} 增大而减小，并在 0.03 mM 附近不再进一步变化。

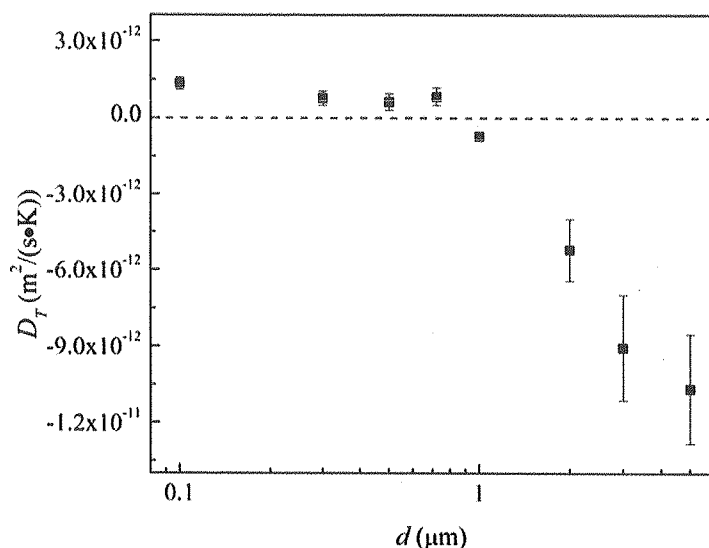


图 4.7 疏水颗粒热泳扩散系数 D_T 随粒径 d 的变化，图中虚线为 $D_T=0.0$

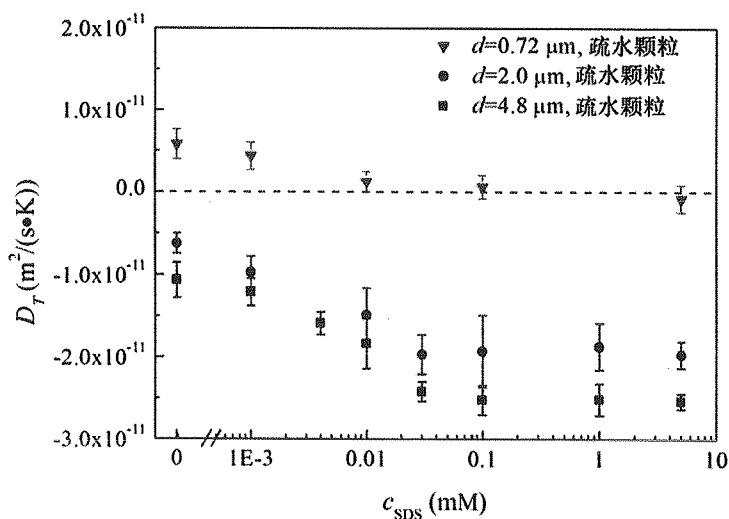


图 4.8 粒径 $0.72 \mu\text{m}$, $2.0 \mu\text{m}$ 和 $4.8 \mu\text{m}$ 的疏水颗粒热泳扩散系数 D_T 随 SDS 浓度 c_{SDS} 的变化，图中虚线为 $D_T=0.0$ ，虚线之上颗粒向冷端运动，虚线之下颗粒向热端运动

接下来，将阴离子型活性剂 SDS 换为阳离子活性剂 CTAB，在 45°C 下 CTAB 的临界胶束浓度大约为 1.0 mM ^[158]，而实验中使用的 CTAB 也控制在这一浓度之下。如图 4.9 所示， $2.0 \mu\text{m}$ 疏水颗粒的热泳扩散系数在加入 SDS 和 CTAB 时非常相似，只是有微弱区别：当 CTAB 浓度很小时， D_T 先增大（即绝对值减小，颗粒向热端运动趋势减小），然后减小，并从大约 0.004 mM 以后逐渐与加入 SDS 时的情况相同，在 SDS 和 CTAB 浓度大于 0.01 mM 时，两者的数据点基本重合。所以，尽管在浓度较小时规律不尽相同，两种活性剂在较高浓度时都会使得颗粒向热端

运动趋势增强。

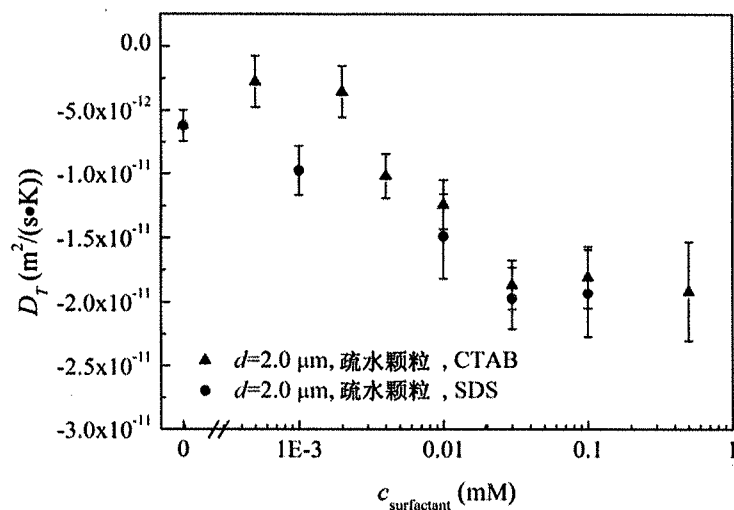


图 4.9 粒径 2.0 μm 的疏水颗粒热泳扩散系数 D_T 随 SDS 和 CTAB 浓度 $c_{\text{surfactant}}$ 的变化

4.2.2 表面活性剂吸附特性分析

在观察到表面活性剂对热泳的影响之后，下面将重点分析表面活性剂对胶粒热泳的作用机理。

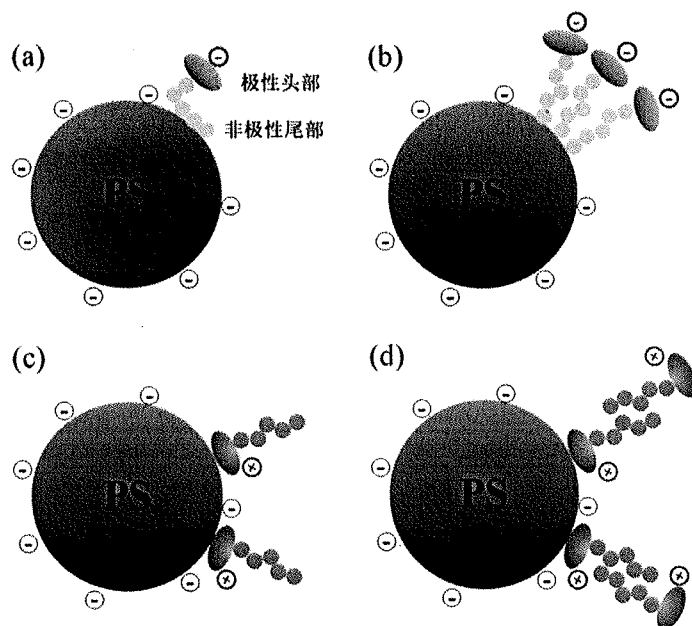


图 4.10 SDS 和 CTAB 吸附在胶粒表面过程示意图: (a) SDS 浓度较小; (b) SDS 浓度较大; (c) CTAB 浓度较小; (d) CTAB 浓度较大

表面活性剂分子一般由一个极性基团作为头部(SDS: $-\text{SO}_4^-$; CTAB: $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$)和一个非极性基团作为尾部(SDS: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-$; CTAB: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-$)而组成。如图 4.10 所示, 是 SDS 和 CTAB 吸附在胶粒表面的示意图(浓度皆小于 cmc)。SDS 是阴离子表面活性剂, 而本文所用胶粒皆带有负电, 因而(a) 当 SDS 浓度较小时, 非极性尾部主要通过疏水相互作用和胶粒表面接触, 尾部基本平躺在胶粒表面, 接触面积较大, 极性头部朝向水中; (b) 当 SDS 浓度增大, SDS 分子排列紧密, 尾部与胶粒表面接触面积减小, 仍然是亲水头部朝向水中。而对于 CTAB, 它是阳离子活性剂, 和胶粒表面电性相反, 因而: (c) 起初 CTAB 浓度较小时, 极性头部会因为静电相互吸引而和胶粒表面接触, 非极性尾部朝向水中; (d) 当 CTAB 浓度增大时, 颗粒表面负电性被吸附的带正电的 CTAB 中和, 此时新加入的 CTAB 分子会进一步通过疏水相互作用和已吸附的分子尾部相接, 极性头部朝向水中。

以上吸附过程可以通过测量 ζ 电位加以证实, 如图 4.11 所示, 使用 Malvern Nano Zetasizer (ZEN3600)测量, 测量温度为 45°C , 颗粒体积分数为 $\sim 0.1\%$ 。在图 4.11(a)中, 当 SDS 浓度增大时, 负的 ζ 电位减小, 这是因为越来越多带负电的极性集团朝向水中; 在图 4.11(b)中, 随着 CTAB 浓度增大, ζ 电位起初为负值, 之后逐渐增大到零电位, 最后变为正值。这种从负变到正的过程恰好和前面所分析的 CTAB 吸附过程相吻合。

由于表面活性剂分子在微胶粒表面的吸附, 越来越多的极性基团朝向水中, 使得胶粒表面变得更加“亲水”。仔细对比以上吸附过程和图 4.9 中 SDS、CTAB 对热泳扩散系数的影响, 可以得到胶粒表面活性越强(即更多极性基团朝向水中, 亲水性增强), 向热端运动趋势越显著的结论(即负的 D_T 绝对值增大)。而且, 当 CTAB 浓度较小时, 图 4.9 中出现的 D_T 先增大的现象也可以获得解释, 即此时 CTAB 的非极性尾部朝向水中, 颗粒表面活性减弱。为了进一步证明以上论断, 使用 $2.0\ \mu\text{m}$ 亲水颗粒并对其热泳进行研究, 这些颗粒表面磺化, 带有大量极性基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。从图 4.12 中, 可发现在水中疏水颗粒 $D_T = (-6.21 \pm 1.21) \times 10^{-12}\ \text{m}^2/(\text{s K})$, 而亲水颗粒 $D_T = (-16.5 \pm 3.2) \times 10^{-12}\ \text{m}^2/(\text{s K})$, 后者 D_T 的绝对值大于前者, 这与上述的观察和分析一致。另外, 随着 SDS 浓度的增加, 两组颗粒热泳扩散系数绝对值都逐渐增大, 不过亲水颗粒要始终大于疏水颗粒。

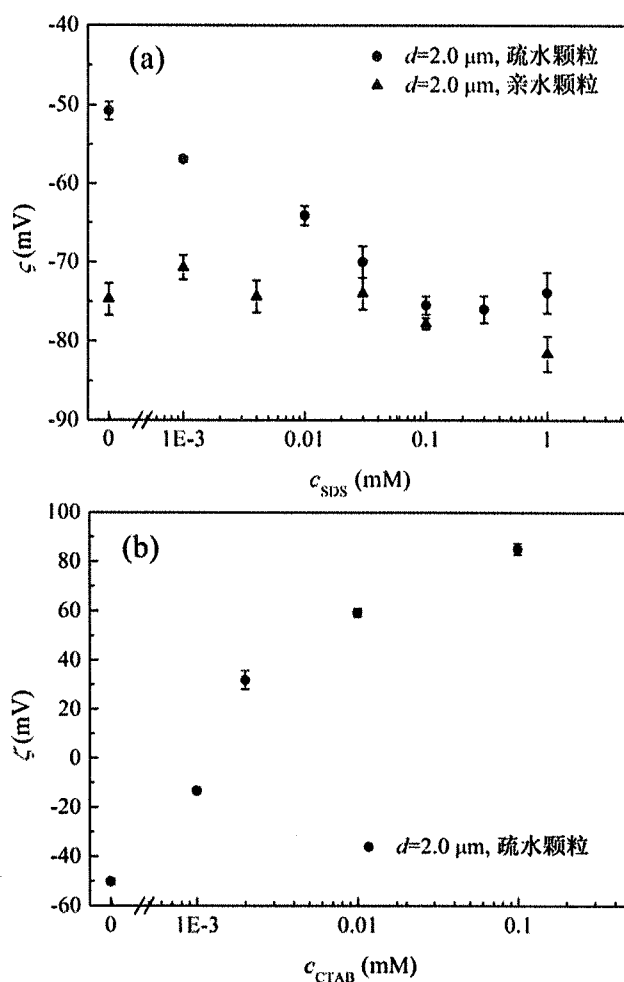


图 4.11 胶粒 ζ 电位随表面活性剂浓度变化: (a) 疏水和亲水胶粒 ζ 电位随 SDS 浓度的变化; (b) 疏水胶粒 ζ 电位随 CTAB 浓度的变化

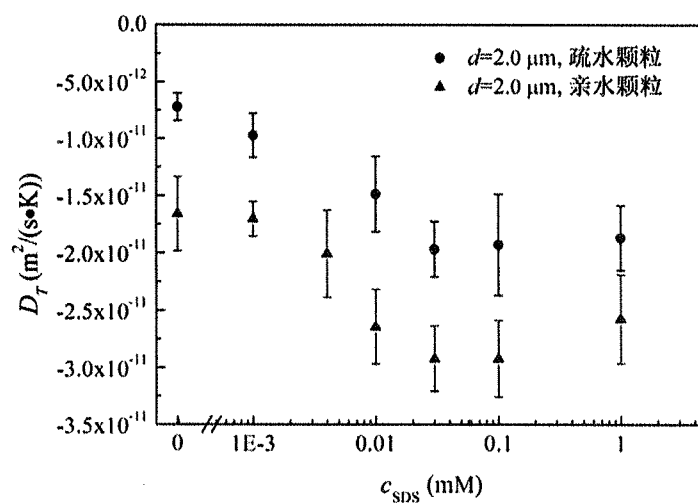


图 4.12 粒径 $2.0 \mu\text{m}$ 的疏水和亲水颗粒热泳扩散系数 D_T 随 SDS 浓度 c_{SDS} 的变化

文献[105]曾提出一个粗略的表达式, 用来估计活性剂分子在胶粒表面的吸附达到饱和状态时的表面活性剂体积分数 φ_s

$$\varphi_s = 3(d/R)\varphi \quad (4-3)$$

其中 d 是活性剂分子总长度, R 为胶粒半径, φ 为胶粒体积分数。粗略估计 SDS 分子总长度 d 约为 1~2 nm, 则对于直径为 2 μm , 体积分数为 $\varphi=0.019\%$ 的胶粒, φ_s 约为 10^{-6} , 又知 SDS 的摩尔质量 288.37 g/mol, 密度 1.01 g/cm³, 对应于 φ_s 的 SDS 摩尔浓度为~0.004 mM。对于 CTAB, 考虑到它可在胶粒表面形成非极性尾部相接的双层结构, 则粗略估计此时对应 φ_s 的摩尔浓度是 SDS 情况下的两倍, 即~0.008 mM。当所加活性剂体积分数达到 φ_s 时, 胶粒表面电化学性质理应不再随活性剂浓度进一步增加而改变。实验结果显示大概在 $c_{\text{SDS}}=0.03$ mM 时, 热泳扩散系数的变化到达平台段(图 4.9 和图 4.12), 这一浓度大于上述理论预测。实际上 Brown 和 Zhao 的研究^[159]指出, 当表面活性剂分子吸附在胶粒表面上时, 会出现在图 4.10 基础上额外的多层吸附, 这是以上偏差出现的可能原因。

因而, 基于上述分析, 图 4.8 和图 4.9 中随着表面活性剂浓度变化而出现的热泳扩散系数的各阶段变化, 皆可合理的通过表面活性剂在胶粒表面的吸附规律加以理解。

4.2.3 表面活性剂引起的热电效应

SDS 和 CTAB 分子在水中会以 Na^+ , DS^- 以及 Br^- , CTA^+ 的离子形式存在, 随着一部分 DS^- 和 CTA^+ 吸附到胶粒表面, 另一部分会残留在溶液中。在温度梯度下, 以上所有溶液中的阴阳离子会向冷端或热端产生运动, 从而形成宏观电场, 这一现象即为热电效应。因此, 除了之前所讨论的表面活性剂吸附所带来的胶粒-水界面性质的变化, 热电效应也可能对带负电胶粒的热泳现象产生影响。但是, 对于表面活性剂而言, 以上两种效应对热泳的影响是耦合而难以加以分离的。因而, 下面通过加入电解质 NaCl 来单独研究热电效应的影响。如图 4.13 所示, 在 NaCl 浓度为 0~10 mM 时, D_T 变化比较微弱, 随着 NaCl 浓度的增大 D_T 绝对值略微减小。特别的, 当 NaCl 浓度增大到 10 mM 时, 悬浮液 ζ 电位较小, 稳定性不好, 胶粒容易沉降。热电效应对热泳影响的程度主要由正负离子 Soret 系数 ($S_T=D_T/D_i$) 的相对大小决定, 即两者相差大, 热电效应强, 反之则弱。 Na^+ 和 Cl^- 归一化的 Soret 系数之差 $\alpha_{\text{Na}}-\alpha_{\text{Cl}}=0.6$, 而表面活性剂 SDS 的阴阳离子 Na^+ 和 DS^- 之差则接近于 0: $\alpha_{\text{Na}}-\alpha_{\text{DS}}\approx 0$ ($\alpha_{\text{DS}}\approx 0.4=\alpha_{\text{Na}}$), 因而其热电效应会比图 4.13 中所示更小。

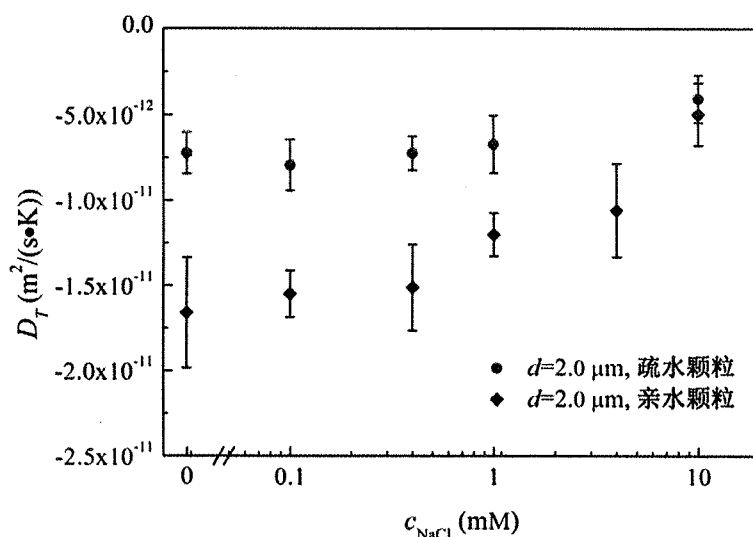


图 4.13 粒径 $2.0 \mu\text{m}$ 的疏水和亲水颗粒热泳扩散系数 D_T 随 NaCl 浓度 c_{NaCl} 的变化

根据前述讨论, 加入表面活性剂 SDS 或 CTAB 后, 其热电效应较小可以忽略, 则热泳扩散系数的变化应与胶粒-水界面性质的变化紧密相关: 随着表面活性剂浓度增大, 越来越多活性剂分子的极性头部朝向水中, 胶粒表面变得更加亲水, 这种亲水的界面导致微胶粒向热端运动趋势愈加显著。只可惜, 目前没有相应的理论模型可以证明这一点。Ruckenstein^[113]在 1981 年的理论研究中指出颗粒、溶剂二者之间的界面效应是影响热泳、扩散泳等泳动现象的关键因素, 而当前的实验工作也对界面效应的影响进行了首次较为系统的研究。

4.3 非球形微胶粒的热泳与定向

4.3.1 非球形微胶粒的热泳扩散系数

下面将重点研究如图 4.1(b)所示的非球形微胶粒, 首先为了对比它和球形胶粒的热泳规律, 需要获得它的等效直径。如图 4.14 所示, 将“花生状”非球形颗粒近似为两个相同粒径的球形颗粒的叠加。图 4.1(b)中的 SEM 图像显示组成这种非球形颗粒的两球尺寸有微弱区别, 但在这里为了简化问题, 将它们近似为相同尺寸进行处理。图 4.14 中, 圆球的半径 R 为非球形颗粒短轴长的 $1/2$, 重合部分宽度记为 h , 则可得此颗粒的体积为

$$V = 2 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 - \pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) \right) \quad (4-4)$$

利用等体积法, 令上式和球形颗粒体积相等即可得到等效直径。对于 $1.75\ \mu\text{m} \times 3.3\ \mu\text{m}$, $3.5\ \mu\text{m} \times 5.1\ \mu\text{m}$, $4.85\ \mu\text{m} \times 7.7\ \mu\text{m}$ 的颗粒, 计算所得的等效直径分别为 $2.2\ \mu\text{m}$, $4.1\ \mu\text{m}$ 和 $5.8\ \mu\text{m}$ 。

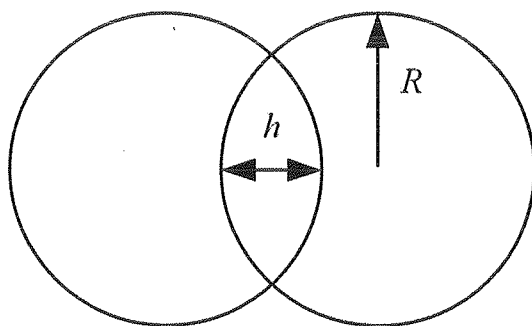


图 4.14 示意图: 将“花生状”非球形 PS 胶粒近似为两个相同粒径的球形颗粒的叠加, 圆球半径为 R , 重叠宽度为 h

如图 4.15 所示, 对比三种非球形颗粒和相似尺寸球形颗粒 ($2.0\ \mu\text{m}$, $3.1\ \mu\text{m}$ 和 $4.8\ \mu\text{m}$) 的热泳扩散系数 D_T , 由于当前所用非球形颗粒的表面也为疏水表面, 所以将其和疏水球形颗粒进行对比。不论是在去离子水还是 $5\ \text{mM}$ SDS 水溶液中, 以上所有颗粒均表现出亲热性, 即 $D_T < 0$, 向热端运动; 而且, 在图 4.15 中存在明显的尺寸效应, 随着(等效)直径的增大, D_T 绝对值增大。以上两点都和 4.2 节中报道的规律一致。对比非球形颗粒和球形颗粒的实验结果, 可以看到在相似粒径下, 前者 D_T 的绝对值要始终小于后者。考虑到非球形颗粒的等效粒径小于相应的球形颗粒, 可以认为这一现象并不是尺寸效应所造成。

进一步, 如图 4.16 所示是 $1.75\ \mu\text{m} \times 3.3\ \mu\text{m}$ 非球形(等效直径按等体积法计算为 $2.2\ \mu\text{m}$) 和 $2.0\ \mu\text{m}$ 球形颗粒热泳扩散系数 D_T 随 SDS 浓度的变化关系。与 4.2 节中的规律相似, 随着 SDS 浓度的增大, 对于这两种颗粒, 负的 D_T 绝对值越来越大并逐渐趋近于平台段, 这是源于 SDS 分子吸附在胶粒表面, 越来越多的极性头部朝向水中, 胶粒-水界面亲水性增强, 直到活性剂分子在胶粒表面达到吸附饱和。另外, 非球形颗粒的 D_T 要始终小于球形颗粒, 这一点与图 4.15 中的规律一致, 并通过不断调整 SDS 的浓度获得了进一步的证实。

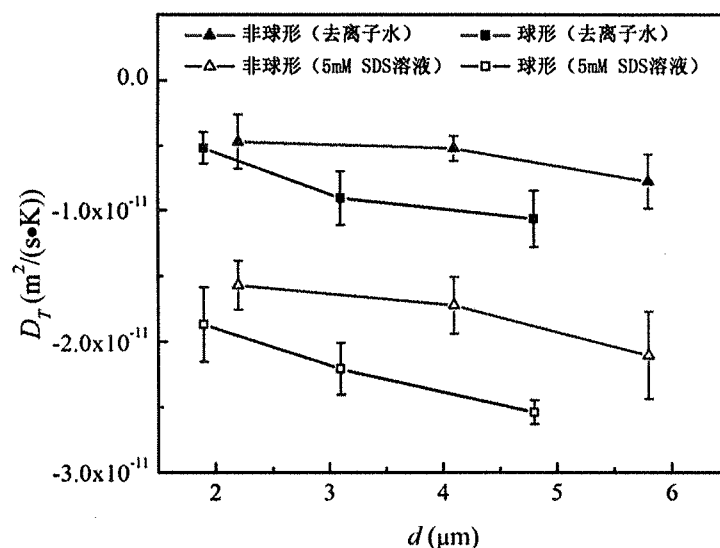


图 4.15 在去离子水和 5 mM SDS 水溶液中, 非球形胶粒和球形胶粒 (2.0 μm , 3.1 μm 和 4.8 μm) 的热泳扩散系数 D_T 随 (等效) 直径 d 的变化

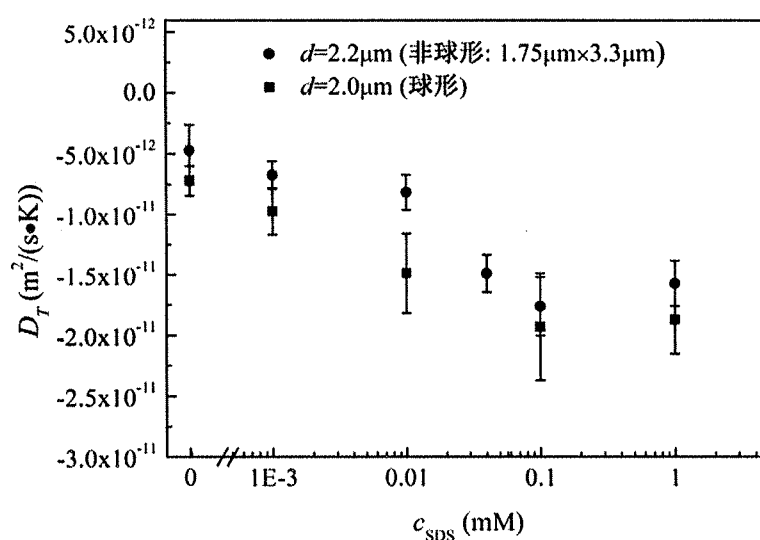


图 4.16 1.75 $\mu\text{m} \times 3.3 \mu\text{m}$ 非球形颗粒和 2.0 μm 球形颗粒的热泳扩散系数 D_T 随 SDS 浓度 c_{SDS} 的变化

从以上结果可以得出的结论是, 非球形颗粒比相似尺寸的球形颗粒热泳扩散系数 D_T 的绝对值小, 向热端运动的速度更小。在图 4.17 中, 测量上述所用颗粒在水中的 ζ 电位 (使用 Malvern Nano Zetasizer, ZEN3600), 结果表明两组颗粒在表面电化学性质上没有显著差异, 表明这不是影响结果的主要因素。这也从侧面说明了两者在热泳现象上的区别主要来源于形状因素。

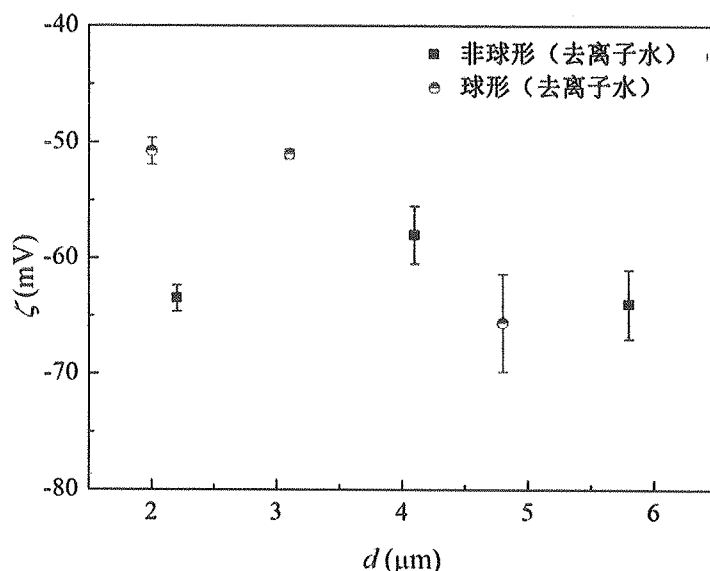


图 4.17 非球形胶粒和球形胶粒 (2.0 μm, 3.1 μm 和 4.8 μm) 的 ζ 电位随 (等效) 直径的变化

4.3.2 非球形微胶粒伴随热泳的定向行为

在平衡态下, 溶液中的非球形胶粒会因为布朗运动而随机转动。然而当施加温度梯度场时, 伴随着平动热泳的转动行为目前尚不清楚。我们在第 2 章中探讨了转动扩散系数 D_r 的计算, 它表征着非球形胶粒布朗转动的强弱, 一般来说, 可以利用公式(2-4)来计算 D_r 。

为了讨论简便, 下面对当前非球形胶粒的转动问题进行如下两点简化: 首先, “花生状”颗粒看成圆柱形棒状颗粒, 长轴长即为棒长, 短轴长为棒的直径, 这样, 只考虑绕垂直于棒长度方向的轴的转动; 另外, 仅研究胶粒在显微镜聚焦平面上的转动行为, 为平面转动。仍然采用单粒子追踪法记录单个胶粒转角随时间的变化, 之后对超过 20 个胶粒的结果求统计平均值。

如图 4.18 所示, 是在不同 SDS 浓度 (0 mM, 0.025 mM, 5 mM) 下, 4.85 μm × 7.7 μm 非球形胶粒的均方角位移随时间的变化关系, 此时微胶粒既在温度梯度下向热端运动, 同时又会产生转动。在以上三种 SDS 浓度下, 该非球形胶粒的热泳扩散系数分别为 $D_{T_0} = -7.78 \pm 2.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/(\text{s K})$, $D_{T_{0.025}} = -15.3 \pm 3.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/(\text{s K})$, $D_{T_5} = -21.3 \pm 3.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/(\text{s K})$ 。利用公式(2-4)拟合图 4.18 中的实验结果, 可得 $D_{r_0} = (4.4 \pm 0.26) \times 10^{-3} \text{ rad}^2/\text{s}$, $D_{r_{0.025}} = (6.1 \pm 0.36) \times 10^{-3} \text{ rad}^2/\text{s}$, $D_{r_5} = (5.9 \pm 0.43) \times 10^{-3} \text{ rad}^2/\text{s}$, 图中的良好线性表明此时非球形胶粒的转动主要为自由扩散。而通过棒状颗粒转动扩散系数的理论公式(2-27), 得到的理论预测为 $D_{r_{\text{理论}}} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ rad}^2/\text{s}$, 与当前的实验结果在量级上一致。

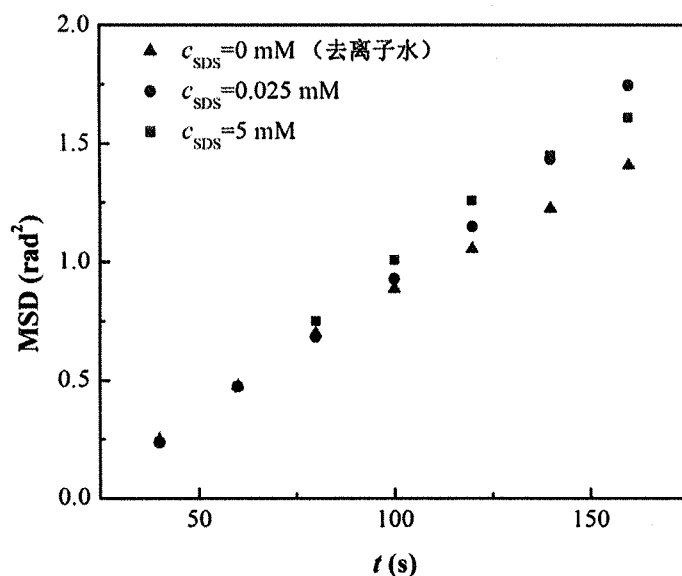


图 4.18 在 $1.55 \times 10^4 \text{ K/m}$ 的温度梯度下, $4.85 \mu\text{m} \times 7.7 \mu\text{m}$ 非球形胶粒的均方角位移 MSD 随时间的变化, 选取三种 SDS 浓度 0 mM, 0.025 mM, 5 mM

图 4.19 是相应的角度概率密度分布, 内附小图为角度 φ 的取值范围: φ 的范围取为 $(-90^\circ, 90^\circ]$, 当颗粒长轴垂直于温度梯度方向时, $\varphi = 0^\circ$ 。在小图中标出了 φ 为负角度和正角度时的颗粒取向。在图 4.19 中, 角度概率密度分布并没有显示出沿某一个方向的显著的高峰, 整体上来说分布比较均匀, 结合前面观察到的均方角位移的良好线性, 表明转动的确是自由扩散占主导。

通过上面的结果, 可以得出的结论是非球形胶粒在温度梯度下的转动行为其实是布朗转动所主导。那么是否存在定向行为可以通过较为精确的定量方法进行确定, 即利用公式(3-6), 其中从定向度矩阵中所计算得到的最大特征值 λ 为定向度, 对应的特征向量为定向角。如果 $\lambda = 0.25$, 表明角度完全随机取向, 如果 $\lambda = 1$, 则完全沿某一方向定向。在图 4.18 和图 4.19 中的三种情况下, $\lambda_0 = 0.37 \pm 0.03$, $\lambda_{0.025} = 0.33 \pm 0.01$ and $\lambda_5 = 0.37 \pm 0.01$, 皆略微大于 0.25, 而定向角分别为 $\varphi_{\text{orient}_0} = -(61 \pm 5)^\circ$, $\varphi_{\text{orient}_{0.025}} = -(72 \pm 8)^\circ$ and $\varphi_{\text{orient}_5} = -(48 \pm 3)^\circ$, 在图 4.19 中也可以粗略看到在这几个角度附近, 概率密度较大。通过以上分析, 可以认为非球形胶粒在温度梯度场下的转动体现出沿某个角度微弱的定向性。

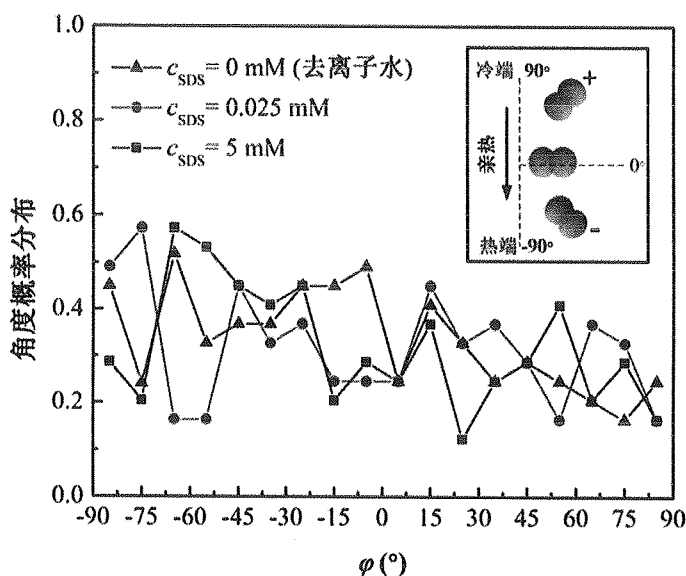


图 4.19 在 $1.55 \times 10^4 \text{ K/m}$ 的温度梯度下, $4.85 \mu\text{m} \times 7.7 \mu\text{m}$ 非球形胶粒的角度概率分布函数, 选取三种 SDS 浓度 0 mM, 0.025 mM, 5 mM。小图是定义的角度范围

综合上述分析, 有以下几点值得加以说明: 首先, 在温度梯度下, 伴随非球形胶粒热泳的转动行为的确是以随机布朗转动为主, 同时会沿某个角度展现出微弱的定向性。其次, 当单个胶粒随时间变化的瞬时取向角存在定向行为时, 实验中的所有颗粒在某一时刻都会出现朝向同一方向的微弱定向, 这是因为系统中所有颗粒为等价的, 根据统计理论中的遍历假设, 当观察时间足够长、颗粒数目足够多时, 便可确保这一点。最后, 尽管当前工作中观察到的定向性较为微弱, 但是当增加非球形胶粒的长径比和温度梯度后, 也许可以看到更显著的定向行为, 这也值得继续开展研究。

4.4 本章小结

使用微流体实验方法, 建立线性温度梯度, 在聚苯乙烯微胶粒水溶液中, 逐步改变阴离子表面活性剂 SDS 或阳离子表面活性剂 CTAB 的浓度。随着 SDS 浓度的增大, 胶粒向热端运动趋势单调增大后趋近于平台段; 随着 CTAB 浓度增大, 首先胶粒向冷端运动趋势增强, 随后与 SDS 规律相似, 向热端运动趋势增强并趋于平台段。以上现象可如下给予定性解释: 表面活性剂分子吸附在微胶粒表面, 当越来越多的活性剂分子极性头部朝向水中, 胶粒表面亲水性增强时, 胶粒向热端运动趋势增强。实验表明同等尺寸亲水表面胶粒相比于疏水胶粒, 向热端运动趋势更加显著; 且将表面活性剂水溶液替换为 NaCl 盐溶液时, Na^+ 和 Cl^- 引起的热

电效应对热泳扩散系数的改变较小, 可从侧面证明在对热泳现象的影响上, 自由未吸附的活性剂离子带来的热电效应要显著小于吸附引起的界面效应。以上两点观察进一步证明了胶粒-水的界面性质变化是引起当前热泳规律的主要因素。

微胶粒的热泳扩散系数存在尺寸效应, 随着球形胶粒粒径的增大, 热泳扩散系数从正值变为负值, 且为负值时绝对值逐渐增大, 表明胶粒向热端运动趋势增加。“花生状”非球形胶粒向热端运动趋势小于相似尺寸球形胶粒, 且在温度梯度场下, 非球形胶粒的转动以随机布朗转动为主, 其转动扩散系数大小与相似尺寸棒状颗粒的理论预测结果相当, 且在随机转动的同时体现出微弱的定向性。

第5章 电场调控的氧化石墨烯-硅油热智能材料

在探究了非球形颗粒转动扩散问题以及外场调控的定向行为之后，本章将针对制备获得的氧化石墨烯-硅油分散液，研究其直流电场调控下的定向分布以及由此带来的热性能变化。针对本文的总体目标，热智能材料，本章重点关注直流电场下分散液的热导率调控幅度以及可逆性。

5.1 实验简介

5.1.1 热智能材料及制备过程

本文的热智能材料为氧化石墨烯-苯基甲基硅油分散液，氧化石墨烯通过一种经过改进的 Hummers 方法^[130,160,161]制备，其具体过程为：

- (1) 量取约 180 mL 浓硫酸，将其缓慢倒入烧杯中，接下来量取 20 mL 磷酸注入浓硫酸中，在此过程中不断搅拌，确保浓硫酸和磷酸混合均匀；
- (2) 称取 9 g 高锰酸钾，加入上述的混合液中，加入过程中混合液发热量较大，因而需要注意不断慢慢搅拌确保三者均匀混合；
- (3) 称量 1.5 g 石墨慢慢加入混合液中，随后搅拌充分；
- (4) 将以上混合液转移入烧瓶中，50 °C 油浴搅拌，反应时间 12 h，最后可得棕褐色胶体；
- (5) 将以上胶体置于冰浴中，加入质量分数为 30 % 的双氧水，并不停搅拌直至得到浅黄色溶液；
- (6) 加入去离子水，静置过夜，可得分层溶液，随后去掉上清液，并使用 5% 稀盐酸洗涤，随后使用去离子水多次洗涤，最后得到趋近于中性的氧化石墨烯胶体。

在获得氧化石墨烯胶体后，将其置于 40 °C 下真空干燥，接下来使用乙醇和丙酮作为过渡溶剂，先将胶体转入乙醇，再转入丙酮，最后转入苯基甲基硅油中。由于乙醇对氧化石墨烯的溶解性较好，因而选择乙醇作为超声剥离氧化石墨烯的溶剂；而丙酮与硅油互溶，所以方便蒸发后将氧化石墨烯转入硅油。其具体步骤为：

- (1) 先在干燥的氧化石墨烯胶体中加入乙醇，随后使用细胞破碎仪破碎 1 h，氧化石墨烯可充分剥离；
- (2) 500 r/min 离心 30 min 去除沉淀物以及大颗粒；

- (3) 高速 5000 r/min 离心 10 min 去掉上清液, 随后加入丙酮超声分散, 3500 r/min 离心保留沉淀, 再加入丙酮超声分散, 即可获得氧化石墨烯-丙酮溶液;
- (4) 保持高速搅拌的状态, 将氧化石墨烯-丙酮溶液逐滴加入至 60°C 水浴的苯基甲基硅油中, 当硅油中不再产生气泡时, 继续加热蒸发 30 min 从而将溶液中的丙酮完全去除, 最后可得到氧化石墨烯-硅油分散液。

制备好的氧化石墨烯-硅油分散液样品如图 5.1 所示, 其颜色呈深棕褐色, 氧化石墨烯质量分数约为 $w=1\%$ 。在每次实验之前使用超声波清洗器 (Elmasonic P30H, Elma Ultrasonics) 进行 15 min 超声, 确保消除由于长时间放置而可能出现的氧化石墨烯团聚或沉淀的情况。



图 5.1 氧化石墨烯-苯基甲基硅油样品

5.1.2 热导率测试实验设计方案

在制备完成氧化石墨烯-硅油分散液后, 下一步需要对其在外场作用下的热性能进行表征。本文将利用直流电场来期望实现沿电场方向的氧化石墨烯颗粒的定向链状分布, 同时期望沿此方向分散液的热导率获得提高。然而, 当前对热导率的测试实验有以下难点需要慎重考虑并加以解决:

- (1) 待测样品为液体: 一般产品化的热导率测试仪器主要针对固体测量, 而针对液体就需要设计特殊的盛放容器, 以便利用固体测试方法;
- (2) 一维导热: 只测量液体沿直流电场方向的热导率信息, 必须设计一维导热测量方法, 传统测量液体热导率的方法如热线法不再适用;
- (3) 外加电场: 电场会对一般热导率测试仪器产生干扰, 且电极、导线布置在

密闭性的测量环境下也是一个很大的挑战。

综合考虑以上各点，本文采用纳秒激光闪光法测量分散液的热扩散率，并进一步计算获得热导率。该方法原理图如图 5.2 所示，使用激光脉冲加热样品下表面，并通过红外检测器检测样品上表面的温度变化，该方法可有效针对一维导热问题的测试。

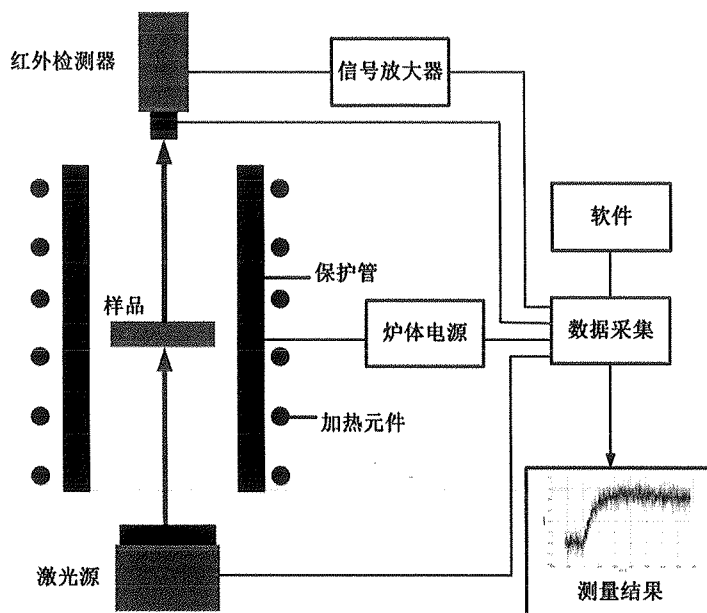


图 5.2 激光闪光法原理图

理论上上表面温升规律为^[116]

$$T(t) = \frac{Q}{\bar{\rho} \bar{c}_p \bar{L}} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \times \exp \left(\frac{-n^2 \pi^2}{\bar{L}^2} \bar{\alpha} t \right) \right] \quad (5-1)$$

其中 Q 为单位面积吸收的热量， $\bar{\alpha}$ 为样品总热扩散率， $\bar{\rho}$ 为总密度， $\bar{c}_p$ 总比热， $\bar{L}$ 为总厚度，最大温升为

$$T_{\max} = \frac{Q}{\bar{\rho} \bar{c}_p \bar{L}} \quad (5-2)$$

在实际测试时，根据温升曲线的半升温时间 $t_{1/2}$ （即上表面温度达到 $\frac{1}{2} T_{\max}$ ），可计算获得样品总热扩散率

$$\bar{\alpha} = 0.1388 \cdot \frac{\bar{l}^2}{t_{1/2}} \quad (5-3)$$

实验使用耐驰公司 LFA 447 Nanoflash 激光导热仪进行热扩散率测量，并使用 Proteus 软件包处理分析数据。

本文实验旨在测量氧化石墨烯-硅油分散液的热扩散率，LFA 447 激光导热仪配有专用的液体坩埚用以盛装液体样品，并放在仪器支架上实现热扩散率的测试。然而，由于需要施加直流电场，该专用液体坩埚不再适用，需重新设计新的液体样品装置。如图 5.3(a)所示，该液体样品装置的材料为铝，在这里选择铝作为材料而不是一些其他常见的聚合物如聚二甲基硅氧烷（PDMS），是因为激光闪光法测试要求样品热扩散率较高，一般金属材料方可符合要求。该装置由两个圆柱形的容器和上盖组成，在图 5.3(a)右侧的上盖表面分别打 2 个孔径 1.0 mm 的通孔，在左侧的容器距离底面 1.5 mm 处留一 0.4 mm 宽的槽，图 5.3(a)右侧的上盖可放在槽上，两者组装起来如图 5.3(b)所示，则上盖的下表面与容器底面间距 1.5 mm，这部分容积用以盛装实验液体样品。为了与 LFA 447 样品支架匹配，左侧容器外缘直径为 12.6 mm。每次实验之前，为了确保对激光热量的完整吸收和对红外辐射的探测，在上盖上表面和容器下表面分别喷涂一层均匀的石墨。

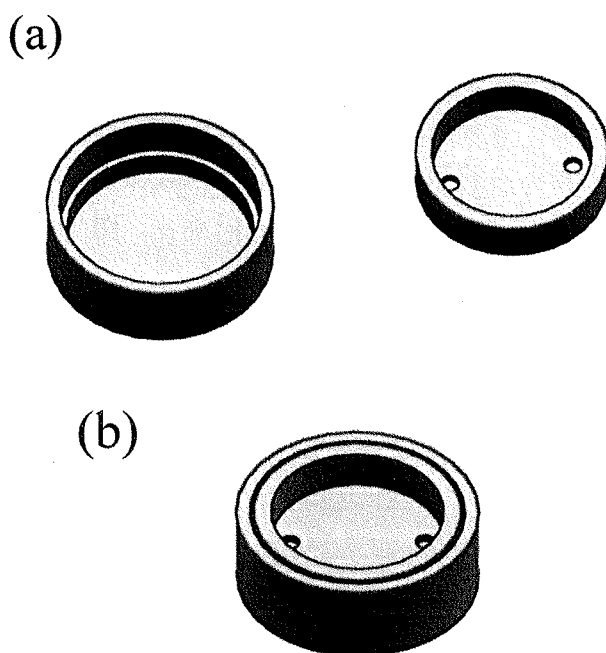


图 5.3 液体样品装置三维模型图：(a) 上盖和容器；(b) 组装好的液体样品装置

在以上设计完成的液体盛装装置基础上，下一步即为布置电极与导线为施加直流电场进行准备。由于铝本身导电，所以首先在容器内侧表面和上盖下侧表面分别喷涂一层均匀的绝缘漆（CRC70）。接下来，如图 5.4 所示，在容器内表面和上盖下表面分别用棉签涂抹上一层环状导电银漆（ELECTROLUBE），避开中心激光照射和红外辐射探测区域。使用砂纸打磨两根线径为 0.1 mm 漆包线的两端，并用银漆分别粘在环状区域上，并从上盖两个通孔中分别穿出。

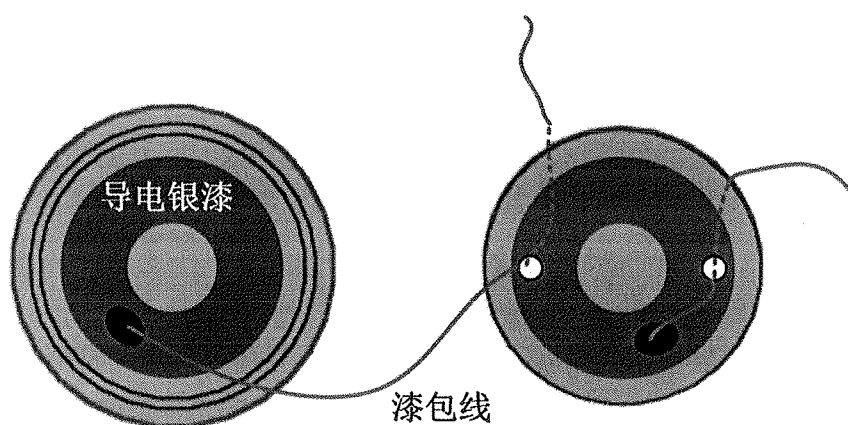


图 5.4 电极布置与导线连接示意图

在实验中还需使用一个遮光板，材料同样选为铝，结构为圆形铝板，中间挖孔，覆盖在液体盛装装置上，激光从孔中穿过。如图 5.5 所示，遮光板直径 25.0 mm，中间孔径 4.0 mm，该孔径与图 5.4 中心未涂导电银漆的部分尺寸相同，红外检测器只检测 4.0 mm 直径范围内的信号，而银漆电极布置在该范围之外则不会对结果造成干扰。在遮光板两侧各开一个孔径 1.0 mm 的小孔，图 5.4 中的两条漆包线可分别从两个孔中穿出。

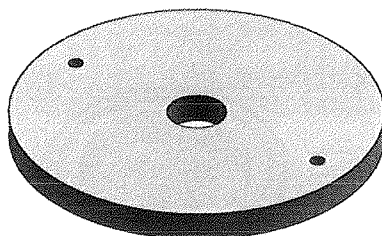


图 5.5 遮光板三维模型图

采用直流恒压源 (Keysight, N5752A) 提供 DC 直流电场, 将从遮光板小孔穿出的漆包线与连接恒压源正负极的两条导线分别用烙铁焊接, 以上则完成了所有电极施加和线路布置的工作。在图 5.3 的液体盛装装置中加入氧化石墨烯-硅油溶液, 打开直流恒压源电源, 则在 1.5 mm 高度的竖直方向形成一外加电场, 考虑到喷涂的绝缘漆和涂抹的导电银漆以及粘贴的漆包线, 近似认为其有效高度为 1.0 mm。将液体装置放入 LFA 447 的支架位中, 将漆包线小心从仪器腔体空隙中引出即可开始测试。如图 5.6 所示, 施加的直流电场方向平行于激光闪光法的测试方向。根据 LFA 447 Nanoflash 中的“三层模型”^[162],

$$\frac{\partial \ln(\theta \sqrt{t})}{\partial (1/t)} = \frac{(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)^2}{4} \quad (5-4)$$

其中, θ 为铝盖表面的无量纲温升, $\chi_i = l_i / \sqrt{\alpha_i}$, l_i , α_i 分别为上下两层铝或者液体的厚度和热扩散率。在已知铝的相应参数 ($l_1, l_3 = 0.4$ mm, $\alpha_1, \alpha_3 = 97$ mm²/s) 以及液体层厚度 $l_2 = 1.0$ mm 后, 可得中间液体层热扩散率 α_2 。另外, 由于分散液电阻较大, 1000V 的电压下, 电流约为 1 μ A, 因而焦耳热对热扩散率测试的结果可忽略不计。

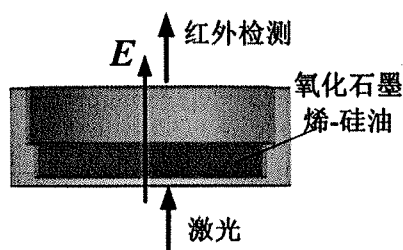


图 5.6 实际测试中电场方向与激光闪光法测试方向

5.2 实验结果与讨论

5.2.1 定向链状结构

首先, 针对以上氧化石墨烯-苯基甲基硅油分散液, 只在电场下观察其结构变化, 如图 5.7 所示。此处是将分散液滴到盖玻片上, 并在间距 1.0 mm 的两个刀片之间施加电场并进行观察。可以看到当不施加电场时, 图 5.7 (a) 中深灰色的颗粒排列杂乱无章, 这一情况在 50 V/mm 的电场下仍然没有明显变化 (图 5.7 (b)); 而当电场强度增大到 250 V/mm 时, 已经可以看到明显的呈纤维链状分布的氧化石

墨烯颗粒(图 5.7 (c)), 且链状结构沿着电场方向; 随着电场强度进一步增大到 600 V/mm, 该链状结构排列更加规则整齐, 连接电极两端(图 5.7 (d))。

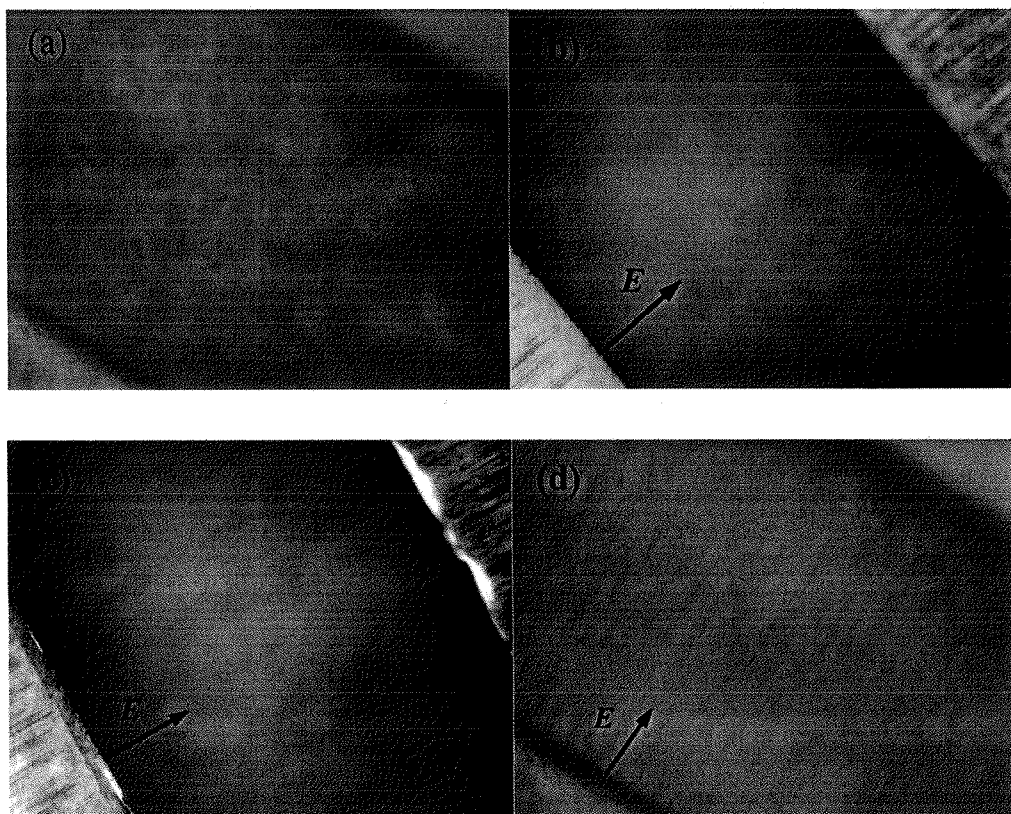


图 5.7 在不同电场强度 E 下的氧化石墨烯颗粒分布: (a) $E = 0$ V/mm; (b) $E = 50$ V/mm; (c) $E = 250$ V/mm; (d) $E = 600$ V/mm

形成以上纤维链状结构的主要机理可以如下进行简单解释^[80]: 在电场作用下, 分散在溶液中的氧化石墨烯颗粒会产生电极化现象, 内部正负电荷相对位移并形成偶极子, 受到以下转矩作用

$$\Gamma = |\vec{p} \times \vec{E}| \quad (5-5)$$

其中 $\vec{p}$ 为偶极矩, 平行于氧化石墨烯平面, $\vec{E}$ 为电场强度。在该转矩的作用下氧化石墨烯颗粒产生转动, 而当 $\vec{p}$ 与 $\vec{E}$ 平时时, 转动到达平衡位置; 另外, 两个极化后的氧化石墨烯颗粒还会受到库仑力作用

$$F = K \frac{q^2}{x^2} \quad (5-6)$$

其中 K 为库仑常数, q 为极化电荷, x 为颗粒间距。在库仑力作用下相互吸引, 端部相接; 另外, 当某些氧化石墨烯和电极接触后, 在氧化石墨烯端部附近产生局部非均匀强电场^[71], 在介电泳力 F_{DEP} 的驱动下, 氧化石墨烯接连不断的向局部强电场方向 (即两个电极处) 运动,

$$F_{DEP} = (\vec{p} \cdot \nabla) \vec{E} \quad (5-7)$$

在以上三个过程的综合作用下, 氧化石墨烯颗粒在分散液中转动并首尾相接, 从正电极延伸到负电极, 形成纤维链状结构。

进一步, 在图 5.7 (d) (600 V/mm) 的基础上去掉电场, 可以看到链状结构大部分消失, 但仍然有部分保留, 氧化石墨烯整体分布以随机取向为主, 但并未完全回归原始状态, 如图 5.8 所示。



图 5.8 去掉 600 V/mm 电场后的氧化石墨烯颗粒分布

5.2.2 热导率测试结果

激光闪光法测试获得的典型无量纲温升曲线如图 5.9 所示, 为 25°C 不施加电场时的结果, 该趋势与公式(5-1)的理论预测一致。

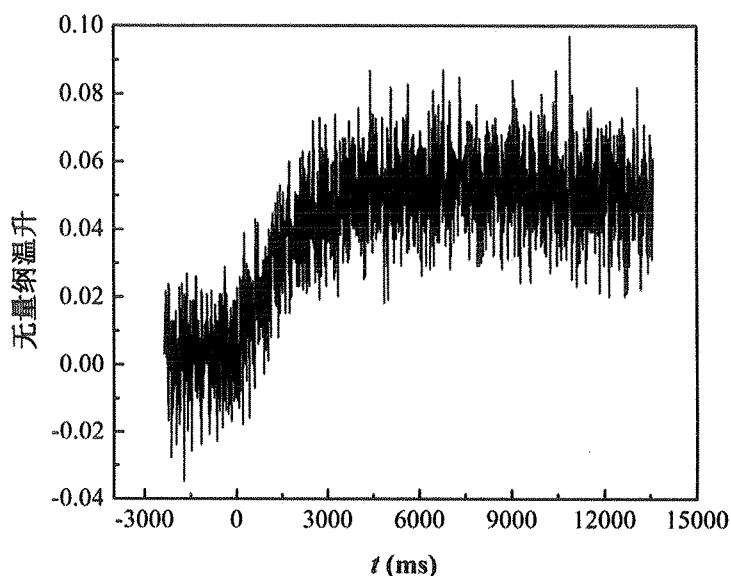


图 5.9 激光闪光法典型的无量纲温升曲线

接下来,通过改变电场强度,利用激光闪光法测得实验温度为 25°C 和 50°C 下一系列热扩散率 α 。利用差示扫描量热仪 (TA INSTRUMENTS, Q5000IR) 可获得实验样品在 25°C 和 50°C 时的比热 c_p 分别为 1.526 J/(g °C) 和 1.577 J/(g °C), 而样品密度 ρ 为 1.05 g/cm³, 最终由

$$k = \alpha \rho c_p \quad (5-8)$$

即可获得分散液的热导率,如图 5.10 所示。在不加电场时,分散液在两个温度下的热导率为 $k_{25.0}=1.36 \pm 0.03$ W/(m·K) 和 $k_{50.0}=1.53 \pm 0.05$ W/(m·K),随着电场强度的增大,热导率起初并不出现明显变化,而在 200 V/mm 附近显著增大,最大值可达到 $k_{25.300}=1.79 \pm 0.06$ W/(m·K) 和 $k_{50.250}=1.93 \pm 0.05$ W/(m·K),热导率相对不加电场时分别提升 32% 和 26%。表明在 300 V/mm 以下,热导率可调控幅度约为 100%~130%。可惜的是,如图 5.3 所示的铝质液体装置壁面间相互接触,只由绝缘漆分开,在更高电场强度下出现绝缘漆失效的现象,造成整个装置短路,因而在实验中没有进一步提高电场强度,这也成为极大限制对当前热智能材料热导率的可调控幅度进行测试和表征的主要因素。

进一步,对分散液热导率进行电场开闭响应测试,如图 5.11 所示,在实验温度为 50°C 时,沿横轴方向依次关闭、开启电场。可以看到分散液具有智能材料可逆性的特征,不过起初热导率的调控幅度较大,而随着电场开闭次数的增加,调控幅度会稍有减小,特别是横坐标 5、7 两点对应的关闭电场时的热导率略大于 1、

3 两点,这也和之前图 5.8 中链状结构在去掉电场后没有完全消除相关。以上现象表明当前氧化石墨烯-硅油分散液在制备过程中仍有可完善之处,有待进一步去获得更好的可逆性。另外,在实验中把正负极相交换,检查如图 5.6 电场方向相反时的结果,得到在 50°C 、 250 V/mm 时分散液热导率为 $1.86\pm 0.03\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,与之前测试结果 $1.93\pm 0.05\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 相比,偏差仅为 4%,表明直流电场方向对结果没有显著影响。

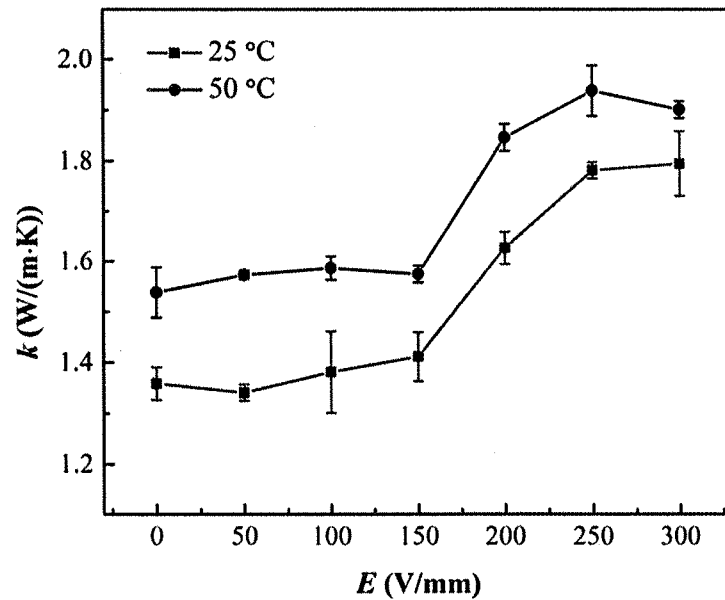


图 5.10 实验测得的分散液热导率随电场强度的变化

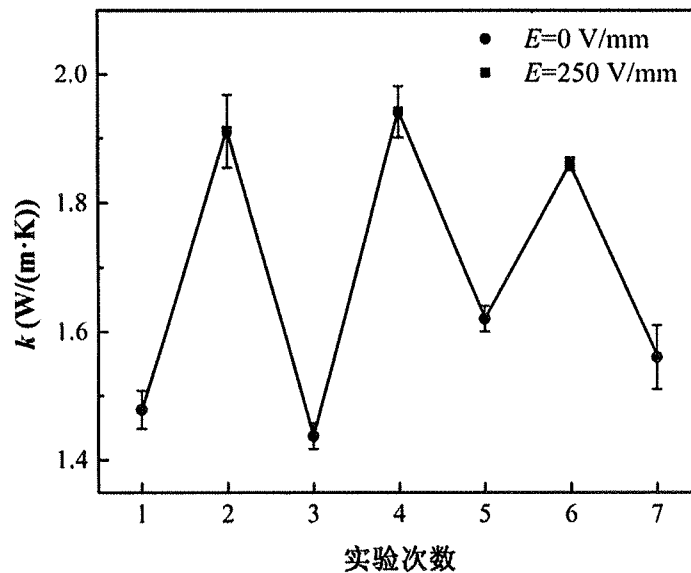


图 5.11 实验温度为 50°C 时分散液热导率在电场开关下的响应

5.3 热智能材料研究展望

当前制备的热智能材料为氧化石墨烯-硅油分散液，氧化石墨烯颗粒质量分数约为1%，测试温度为25°C或50°C，直流电场强度最高为300V/mm，所获得的热导率调控幅度为100%~130%左右。在不改变复合材料组成的前提下，可通过调整其他实验因素来增加热导率的调控幅度。为了对可能达到的调控幅度进行定量预测，下面简单建立一个较为粗糙的模型，将电场下形成定向链状结构的混合分散液划分为如图5.12所示的等效单元，认为氧化石墨烯颗粒沿电场方向首尾相接。将氧化石墨烯看成正方形片状颗粒，当前分散液中颗粒尺寸约为1 μm（则正方形边长 a 设为1 μm），通过原子力显微镜表征的厚度约 $d=0.8$ nm（氧化石墨烯为多层，一般小于五层叠加）。则可得该单元沿电场方向热阻 R_1 为

$$R_1 = \frac{W}{k_{\text{硅油}}(L \cdot D - a \cdot d) + k_{\text{GO}} \cdot a \cdot d} \quad (5-9)$$

其中， $k_{\text{硅油}}$ 和 k_{GO} 分别为苯基甲基硅油和氧化石墨烯面向的热导率， L 、 D 和 W 分别为图5.12中所示单元边长， L 、 D 、 W 和 a 、 d 之间满足 $a=W$ ， $\varphi = (a^2 d) / (L \cdot D \cdot W)$ ， φ 为分散液中氧化石墨烯颗粒体积分数。另外，考虑氧化石墨烯首尾相接的接触热阻 R_2 ，相接触氧化石墨烯颗粒平面间存在搭接，接触面积设为 S ，认为宏观输运理论成立，为扩散热阻，估算为^[163]

$$R_2 = \frac{1}{2 k_{\text{GO}} \sqrt{S / \pi}} \quad (5-10)$$

则总热阻 $R = R_1 + R_2$ ，等效热导率为

$$k_{\text{定向}} = \frac{W}{L \cdot D \cdot R} \quad (5-11)$$

对于未施加电场时的热导率，粗略使用Hamilton和Crosser的模型^[164]进行估算，其中 $n=3/\psi$ ， ψ 为颗粒表面积与同等体积球体表面积之比

$$k_{\text{随机}} = k_{\text{硅油}} \left[\frac{k_{\text{GO}} + (n-1)k_{\text{硅油}} + (n-1)(k_{\text{GO}} - k_{\text{硅油}})\varphi}{k_{\text{GO}} + (n-1)k_{\text{硅油}} - (k_{\text{GO}} - k_{\text{硅油}})\varphi} \right] \quad (5-12)$$

在公式(5-10)和(5-12)中， S 和 k_{GO} 分别为待定参数。在25°C，质量分数 $w=1\%$ （ $\varphi=0.5\%$ ）时， $k_{\text{硅油}}=0.9$ W/(m·K)，令 $k_{\text{随机}}=k_{25-0}=1.36$ W/(m·K)， $k_{\text{定向}}=k_{25-300}=1.79$

$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 则可得待定参数 $S=0.01\ \mu\text{m}^2$, $k_{\text{Go}}=150\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。若增大分散液质量分数 w 并保持 S 和 k_{Go} 不变, $k_{\text{定向}}$ 相对于 $k_{\text{随机}}$ 的热导率提高幅度结果如图 5.13 所示。可以看到其增幅从 $w=1\%$ 时的 32% 逐渐增大, 图中曲线起初增速较大随后逐渐放缓, 当 $w=15\%$ ($\varphi=9.7\%$) 时, 热导率增幅约为 97%, 表明此时热导率可调控范围接近 100%~200%, 即达到在未加电场分散液基础上 2 倍的可调控幅度。

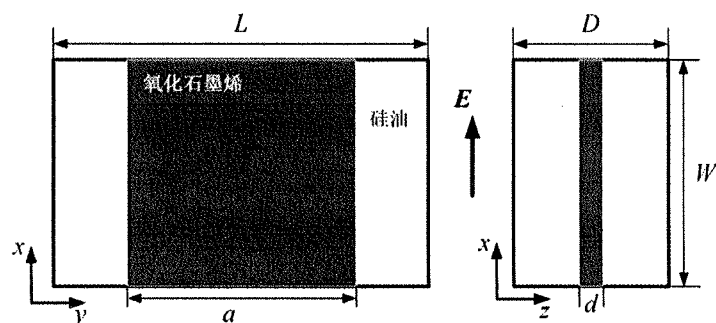


图 5.12 氧化石墨烯-硅油分散液等效单元, 认为氧化石墨烯沿电场方向首尾相接呈链状结构

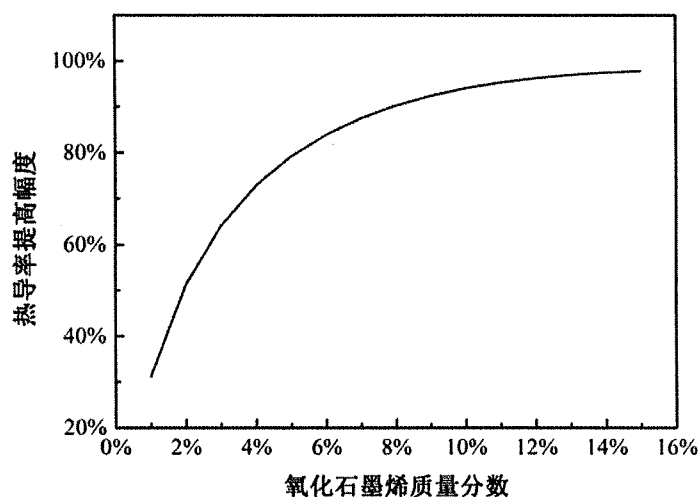


图 5.13 理论预测分散液热导率提高幅度随氧化石墨烯质量分数的变化

通过上述粗略的分析, 可以看到改变分散液质量分数可获得更大范围的热导率调控幅度。实际情况中氧化石墨烯颗粒并非如以上模型中所示的完全沿电场方向定向并首尾相接。对比图 5.7(c)和(d), 在 $250\ \text{V}/\text{mm}$ 的直流电场下, 纤维链状结构要显著不如 $600\ \text{V}/\text{mm}$ 时更加规整。由于定向程度随直流电场强度增大而增大, 且氧化石墨烯面向热导率远大于法向热导率, 当前激光闪光法测试时电场强度只达到 $300\ \text{V}/\text{mm}$, 因而我们可期待在提高电场强度时更大范围的热导率调控幅度。

另外,文献中已报道将直流电场变为交流电场,通过改变交流电场幅值和频率,碳纳米管悬浮液中的链状结构会更加稳定,定向程度更高^[68,128],借鉴这一结论则可期待分散液在交流电场下更好的响应和热性能的提升。最后,可考虑改变制备流程,对氧化石墨烯颗粒进行表面改性,调控颗粒间和颗粒-溶剂间的相互作用,令其失去表面修饰的少量羧基,则有望解决当前分散液稳定性、可逆性稍有不足的缺点,并获得更大的热导率调控幅度。

综上所述,本文关于热智能材料的研究仅仅是一个开端,尽管在当前的实验条件下,观测到了热导率在电场下的调控幅度约 100%~130%,但我们相信这种材料的最大潜力尚未被开发出来,深入研究亟待开展,新的制备工艺、热性能测试技术都有待开发。

5.4 本章小结

通过改进的 Hummers 方法制备获得氧化石墨烯胶体,并使用乙醇和丙酮作为过渡溶剂,将胶体转入苯基甲基硅油中获得质量分数约 1%的分散液。

分散液中的氧化石墨烯颗粒在直流电场下出现定向纤维链状结构,链的指向与电场方向平行,且随着电场强度的增大链状结构更加规则整齐,定向性提高。去掉电场,氧化石墨烯链状结构可基本消失并以随机取向分布为主。

利用激光闪光法测量直流电场调控下的分散液热性能,设计可施加电场的液体盛装容器。在 25°C 和 50°C 下,氧化石墨烯颗粒质量分数为 1%的分散液在电场强度大于或等于 200 V/mm 时,热导率出现显著升高,且电场开闭测试结果表明分散液热导率具有可逆性的特征,只是随着开闭次数增多调控范围稍有减小。在 300 V/mm 的电场强度及以下的范围内,热导率可调控范围约 100%~130%。理论初步预测当颗粒质量分数增加为 15%时,热导率可调控范围可相应增大为约 100%~200%。

第6章 结论

本文研究了棒状、片状等非球形微纳颗粒在平衡态下的转动扩散,以及在剪切流场、直流电场和温度场控制下的定向行为,并以此为基础,初步探究了基于电场调控热导率的氧化石墨烯-硅油热智能材料的热性能。本文采用分子动力学模拟和实验研究相结合的方法,沿着外场作用——微观粒子结构——宏观物理性质这条主线得到以下主要研究成果和结论:

(1) 转动扩散的本质是质量在粒子自身球坐标系下的输运,基于统计理论,推导提出棒状颗粒转动扩散系数计算的三种方法:均方角位移法,角速度自相关法和非平衡方法,应用于碳纳米管转动扩散系数的分子动力学模拟。模拟表明碳纳米管三维转动扩散系数大于平面转动,且二者与传统棒状颗粒理论公式的预测结果存在明显偏差;随着碳纳米管与流体相互作用增强,转动扩散系数逐渐减小。将扩散张量应用于计算片状矩形石墨烯的转动扩散系数,结果表明绕平行于法向和长边方向转动轴的转动扩散系数随石墨烯长宽比增大而减小。实验表明稀土微米棒在固液界面处受限转动扩散系数与传统棒状颗粒理论预测符合较好,在溶液中自由转动扩散系数大于受限情况且与理论预测偏差明显;具有生物活性的大肠杆菌受限扩散系数大于稀土微米棒且与理论公式偏差明显。以上现象表明转动形式、生物活性都会对结果有显著影响,并造成传统理论公式的不适用。

(2) 利用分子动力学模拟观察到碳纳米管在剪切流场中的三维转动体现出完全定向、间断定向、随机取向三种特殊的定向行为,并对其三维转动规律进行了定性分析;利用定向度张量定量确定了碳纳米管的定向度和定向角,定向方向与流场方向大致呈 10° ;定向度和转动扩散系数在不改变碳纳米管直径时存在负相关关系。对于碳纳米管在剪切流场中的平面转动,对其运动特征进行解耦分析,结果表明:定向摆动取决于布朗转动,单向转动取决于剪切流场,相邻单向转动间的转动周期来自于布朗转动和剪切流场的共同影响。

(3) 利用分子动力学模拟观察到不带电矩形石墨烯在水中受到直流电场调控可出现定向行为,其中石墨烯平面趋向平行于电场方向,而长边方向与电场方向呈小夹角约为 20° 。模拟表明第一水合层中水分子偶极矩在电场下出现响应,并趋向平行于电场方向,且由于水合作用偶极矩平行于石墨烯平面,水分子偶极矩的取向特点以及和石墨烯的相互作用导致石墨烯平面平行于电场方向,且随电场强度增大定向度增大;改变石墨烯长宽比时,绕石墨烯长边和法向的转动扩散系数分别与石墨烯法向和长边定向度存在负相关关系。对于不同外场控制的棒状、片

状纳米颗粒，其转动定向本质都是外场和布朗转动的共同作用；增强外场强度或减小转动扩散系数，皆可有效提高定向度。

(4) 基于微流体实验观察到“花生状”非球形聚苯乙烯微胶粒在温度梯度场下进行平动热泳的同时，其转动行为以随机布朗转动为主，并体现出微弱的定向性。胶粒在水中的热泳行为可通过加入表面活性剂进行调控，实验表明当表面活性剂 SDS 和 CTAB 浓度较大时，随着二者浓度的增加，胶粒向热端运动趋势逐渐增强。以上现象可如下给予定性解释：表面活性剂分子吸附在微胶粒表面，当越来越多的活性剂分子极性头部朝向水中，胶粒表面亲水性增强时，胶粒向热端运动趋势增强，即胶粒-水的界面性质变化是引起当前热泳规律的主要因素。微胶粒的热泳扩散系数存在尺寸效应，随着球形胶粒粒径的增大，胶粒向热端运动趋势增加；非球形胶粒向热端运动趋势小于相似尺寸球形胶粒。

(5) 制备获得的氧化石墨烯-苯基甲基硅油分散液中的氧化石墨烯颗粒在直流电场下出现定向纤维链状结构，链的指向与电场方向平行，且随着电场强度的增大链状结构定向性提高。利用激光闪光法测量直流电场调控下的分散液热性能，在 25°C 和 50°C 下，颗粒质量分数为 1% 的分散液在电场强度大于或等于 200 V/mm 时，热导率出现显著升高，且分散液具有智能材料可逆性的特征。在 300 V/mm 的电场强度及以下的范围内，热导率可调控范围约 100%~130%。理论初步预测当质量分数增加为 15% 时，热导率可调控范围可相应增大到约 100%~200%。

参考文献

- [1] 范含林, 航天器发展对热控制技术的需求分析. 航天器工程, 2010, 19: 7-11.
- [2] 潘增富, 微小卫星热控关键技术研究. 航天器工程, 2007, 16: 16-21.
- [3] NASA. NASA Picks Revolutionary space tech proposals for development [EB/OL]. http://www.nasa.gov/home/hqnews/2012/aug/HQ_12-282_Game_Changing_Proposals.html. 2012-08-17/2016-04-01.
- [4] 新华社. 十三五规划纲要发布(全文) [EB/OL]. 凤凰资讯 http://news.ifeng.com/a/20160317/47926128_0.shtml. 2016-03-17/2016-04-01.
- [5] 赵晓鹏, 尹剑波. 电场调控的智能软材料. 北京: 科学出版社, 2011, 1-612.
- [6] Duff A W. The viscosity of polarized dielectrics. Physical Review, 1896, 4: 23-28.
- [7] Baughman R H, Zakhidov A A, Heer W A. Carbon nanotubes – the route toward applications. Science, 2002, 297: 787-792.
- [8] Geim A K. Graphene: Status and prospects. Science, 2009, 324: 1530-1534.
- [9] Lu L, and Chen W. Large-scale aligned carbon nanotubes from their purified, highly concentrated suspension. ACS Nano, 2010, 4: 1042-1048.
- [10] Behabtu N, Young C C, Tsentalovich D E, et al. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. Science, 2013, 339: 182-186.
- [11] Zhou S X, Zhu Y, Du H D, et al. Preparation of oriented graphite/polymer composite sheets with high thermal conductivities by tape casting. New Carbon Materials, 2012, 27: 241-249.
- [12] 黄祖洽, 丁鄂江. 输运理论. 北京: 科学出版社, 2008, 1-507.
- [13] Einstein A. On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat. Annalen der Physik (Berlin) 1905, 17: 549-560.
- [14] Perrin J. Mouvement brownien et réalité moléculaire. Annales de chimie et de physique, 1909, 18: 5-114.
- [15] Bloomfield V, Dalton W O, van Holde K E. Frictional coefficients of multisubunit structures. I. Theory. Biopolymers, 1967, 5: 135-148.
- [16] Broersma S. Rotational Diffusion constant of a cylindrical particle. The Journal of Chemical Physics, 1960, 32: 1626-1631.
- [17] Broersma S. Viscous force and torque constants for a cylinder. Journal of Chemical Physics, 1981, 74, 6989-6990.
- [18] Tirado M M, de la Torre J G. Rotational dynamics of rigid, symmetric top macromolecules. Application to circular cylinders. The Journal of Chemical Physics, 1980, 73: 1986-1993.
- [19] Tirado M M, Martínez G L, Torre J G de la. Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like macromolecules. Application to short DNA

- fragments, *Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 2047-2052.
- [20] Hu C M and Zwanzig R. Rotational friction coefficients for spheroids with the slipping boundary condition. *The Journal of Chemical Physics*, 1974, 60: 4354-4357.
- [21] Han Y, Alsayed A M, Nobili M, et al. Brownian motion of an ellipsoid. *Science*, 2006, 314: 626-630.
- [22] Brenner H. Coupling between translational and rotational Brownian motions of rigid particles of arbitrary shapes II. General theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1967, 23: 407-436.
- [23] Kraft D J, Wittkowski R, ten Hagen B. Brownian motion and the hydrodynamic friction tensor for colloidal particles of complex shape. *Physical Review E*, 2013, 88: 050301.
- [24] Dhont J K G. An introduction to dynamics of colloids, 1st ed., *Studies in interface science*, Vol. 2 (Elsevier Science, Amsterdam, 1996).
- [25] Saffman P G, Delbruck M. Brownian motion in biological membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1975, 72: 3111-3113.
- [26] De Corato M, Greco F, D'Avino G, et al. Hydrodynamics and Brownian motions of a spheroid near a rigid wall. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142: 194901.
- [27] Rezvantab H, Drazer G, Shojaei-Zadeh S. Molecular simulation of translational and rotational diffusion of Janus nanoparticles at liquid interfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142: 014701.
- [28] Heyes D M, Nuevo M J, Morales J J. Translational and rotational diffusion of model nanocolloidal dispersions by molecular dynamics simulations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1998, 94: 1625-1632.
- [29] Ravichandran S, Perera A, Moreau M, et al. Translational and rotational motion in molecular liquids: A computer simulation study of Lennard-Jones ellipsoids. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 107: 8469-8475.
- [30] Ravichandran S, Bagchi B. Anisotropic diffusion of nonspherical molecules in dense liquids: A molecular dynamics simulation of isolated ellipsoids in the sea of spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 111: 7505-7511.
- [31] Klauda J B, Roberts M F, Redfield A G, et al. Rotation of lipids in membranes: molecular dynamics simulation, ^{31}P spin-lattice relaxation, and rigid-body dynamics. *Biophysical Journal*, 2008, 94: 3074-3083.
- [32] Branka A C, Heyes D M. Brownian dynamics of suspensions of rodlike particles. *Physical Review E*, 1994, 50: 4810-4816.
- [33] Tao Y G, den Otter W K, Padding J T, et al. Brownian dynamics simulations of the self-and collective rotational diffusion coefficients of rigid long thin rods. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 122, 244903.
- [34] Gao W, Wang J. Synthetic micro/nanomotors in drug delivery. *Nanoscale*, 2014, 6: 10486-10494.

- [35] Wang W, Duan W, Sen A, et al. Catalytically powered dynamic assembly of rod-shaped nanomotors and passive tracer particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110: 17744-17749.
- [36] Kruss S, Hilmer A J, Zhang J, et al. Carbon nanotubes as optical biomedical sensors. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013, 65: 1933-1950.
- [37] Iverson N M, Barone P W, Shandell M, et al. In vivo biosensing via tissue-localizable near-infrared-fluorescent single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8: 873-880.
- [38] Strano M S, Jin H. Where is it heading? Single-particle tracking of single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 2008, 2: 1749-1752.
- [39] Xiao L H, Yeung E S. Optical imaging of individual plasmonic nanoparticles in biological samples. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2014: 7, 89-111.
- [40] Maragó O M, Bonaccorso F, Saija R, et al. Brownian motion of graphene. *ACS Nano*, 2010, 4: 7515-7523.
- [41] Bartko A P, Xu K W, Dickson R M. Three-dimensional single molecule rotational diffusion in glassy state polymer films. *Physical Review Letters*, 2002, 89: 026101.
- [42] Li G, Tang J X. Diffusion of actin filaments within a thin layer between two walls. *Physical Review E*, 2004, 69: 061921.
- [43] Sönnichsen C, Alivisatos A P. Gold nanorods as novel nonbleaching plasmon-based orientation sensors for polarized single-particle microscopy. *Nano Letters*, 2005, 5: 301-304.
- [44] Duggal R, Pasquali M. Dynamics of individual single-walled carbon nanotubes in water by real-time visualization. *Physical Review Letters*, 2006, 96: 246104.
- [45] Tsyboulski D A, Bachilo S M, Kolomeisky A B, et al. Translational and rotational dynamics of individual single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension. *ACS Nano*, 2008, 2: 1770-1776.
- [46] Günther A, Bender P, Tschöpe A, et al. Rotational diffusion of magnetic nickel nanorods in colloidal dispersions. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2011, 23: 325103.
- [47] Xiao L, Qiao Y, He Y, et al. Imaging translational and rotational diffusion of single anisotropic nanoparticles with planar illumination microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 10638-10645.
- [48] Reuel N F, Dupont A, Thouvenin O, et al. Three-dimensional tracking of carbon nanotubes within living cells. *ACS Nano*, 2012, 6: 5420-5428.
- [49] Zijlstra P, van Stee M, Verhart N, et al. Rotational diffusion and alignment of short gold nanorods in an external electric field. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14: 4584-4588.
- [50] Xiao L, Wei L, Liu C, et al. Unsynchronized translational and rotational diffusion of nanocargo on a living cell membrane. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51: 4181-4184.

-
- [51] Hormel T T, Kurihara S Q, Brennan M K, et al. Measuring lipid membrane viscosity using rotational and translational probe diffusion. *Physical Review Letters*, 2014, 112: 188101.
- [52] Jeffery G B. Motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proceedings of the Royal Society A*, 1922, 102: 161-179.
- [53] Bretherton F P. The motion of rigid particles in a shear flow at low Reynolds number. *Journal of Fluid Mechanics*, 1962, 14: 284-304.
- [54] Cox R G. The motion of long slender bodies in a viscous fluid. Part 2. Shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 1971, 45: 625-657.
- [55] Burgers J M. In second report on viscosity and plasticity, chapter 3. *Kon Ned Akad Wet Verhand (Eerste Sectie)*, 1938, 16: 113.
- [56] Leal L G, Hinch E J. The effect of weak brownian rotations on particles in shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 1971, 46: 685-703.
- [57] Hinch E J, Leal L G. The effect of Brownian motion on the rheological properties of a suspension of non-Spherical particles. *Journal of Fluid Mechanics*, 1972, 62: 683-712.
- [58] Rahnama M, Koch D L, Shaqfeh E S G. The effect of hydrodynamic interactions on the orientation distribution in a fiber suspension subject to simple shear flow. *Physics of Fluids*, 1995, 7: 487-506.
- [59] Stover C A, Koch D L, Cohen C. Observations of fiber orientation in simple shear flow of semi-dilute suspensions, *Journal of Fluid Mechanics* 1992, 238: 277-296.
- [60] Tannous, C. Langevin simulations of rod-shaped object alignment by surface flow. *Surface Science*, 2011, 605: 923-929.
- [61] Hobbie E K, Wang H, Kim H, et al. Orientation of carbon nanotubes in a sheared polymer melt. *Physics of Fluids*, 2003, 15: 1196-1202.
- [62] Fan Z, Advani S G. Characterization of orientation state of carbon nanotubes in shear flow. *Polymer*, 2005, 46: 5232-5240.
- [63] Fry D, Langhorst B, Wang H, et al. Rheo-optical studies of carbon nanotube suspensions. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 124: 054703.
- [64] Pujari S, Rahatekar S S, Gilman J W, et al. Orientation dynamics in multiwalled carbon nanotube dispersions under shear flow. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130: 214903.
- [65] Natale G, Reddy N K, Ausias G, et al. Rheo-optical response of carbon nanotube suspensions. *Journal of Rheology*, 2015, 59: 499-524.
- [66] Doi, M., and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics* (Clarendon, Oxford, 1986).
- [67] van der Zande B M I, Koper G J M, Lekkerkerker H N W. Alignment of rod-shaped gold particles by electric fields. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103: 5754-5760.
- [68] Martin, C A, Sandler J K W, Winder A H, et al., Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites. *Polymer*, 2005, 46: 877-886.
- [69] Li J, Zhang Q, Peng N, et al. Manipulation of carbon nanotubes using AC dielectrophoresis.

- Applied Physics Letters, 2005, 86: 153116.
- [70] Ma C, Zhang W, Zhu Y, et al. Alignment and dispersion of functionalized carbon nanotubes in polymer composites induced by an electric field. *Carbon*, 2008, 46: 706-710.
- [71] Oliveira L, Saini D, Gaillard J B et al. Directed-assembly of carbon structures in a nonpolar dielectric liquid under the influence of DC-generated electric fields. *Carbon*, 2015, 93: 32-38.
- [72] Korneva G, Ye H, Gogotsi Y, et al. Carbon nanotubes loaded with magnetic particles. *Nano Letters*, 2005, 5: 879-884.
- [73] Mao Y, Liu J, Ge J. Tuning the transmittance of colloidal solution by changing the orientation of Ag nanoplates in ferrofluid. *Langmuir*, 2012, 28: 13112-13117.
- [74] Wu L, Ohtani M, Takata M, et al. Magnetically induced anisotropic orientation of graphene oxide locked by in situ hydrogelation. *ACS Nano*, 2014, 8: 4640-4649.
- [75] Tong L, Miljković V D, Käll M. Alignment, rotation, and spinning of single plasmonic nanoparticles and nanowires using polarization dependent optical forces. *Nano Letters*, 2010, 10: 268-273.
- [76] Kang P, Serey X, Chen Y, et al. Angular orientation of nanorods using nanophotonic tweezers. *Nano Letters*, 2012, 12: 6400-6407.
- [77] Dhar P, Fischer T M, Wang Y, et al. Autonomously moving nanorods at a viscous interface. *Nano Letters*, 2006, 6: 66-72.
- [78] Park B J, Lee D. Equilibrium orientation of nonspherical Janus particles at fluid–fluid interfaces. *ACS Nano*, 2012, 6: 782-790.
- [79] Benedict L X, Louie S G, Cohen M L. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 1995, 52: 8541-8549.
- [80] Monti M, Natali M, Torre L, et al. The alignment of single walled carbon nanotubes in an epoxy resin by applying a DC electric field. *Carbon*, 2012, 50: 2453-2464.
- [81] Oliva-Avilés A I, Avilés F, Sosa V, et al. Dielectrophoretic modeling of the dynamic carbon nanotube network formation in viscous media under alternating current electric fields. *Carbon*, 2014, 69: 342-354.
- [82] Prasse T. Electric anisotropy of carbon nanofibre/epoxy resin composites due to electric field induced alignment. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: 1835-1841.
- [83] Mostafa M, Banerjee S. Predictive model for alignment and deposition of functionalized nanotubes using applied electric field. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115: 244309.
- [84] Daub C D, Bratko D, Ali T, et al. Microscopic dynamics of the orientation of a hydrated nanoparticle in an electric field. *Physical Review Letters*, 2009, 103: 207801.
- [85] Guo X, Su J, and Guo H. Electric field induced orientation and self-assembly of carbon nanotubes in water. *Soft Matter*, 2012, 8: 1010-1016.
- [86] Erb R M, Libanori R, Rothfuchs N, et al. Composites reinforced in three dimensions by using low magnetic fields. *Science*, 2012, 335: 199-204.

-
- [87] Baraban L, Streubel R, Makarov D, et al. Fuel-free locomotion of Janus motors: Magnetically induced thermophoresis. *ACS Nano*, 2013, 7: 1360-1367.
- [88] Jiang H R, Wada H, Yoshinaga N, et al. Manipulation of colloids by a nonequilibrium depletion force in a temperature gradient. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 208301.
- [89] Geelhoed P F, Lindken R, Westerweel J. Thermophoretic separation in microfluidics. *Chemical Engineering Research and Design*, 2006, 84: 370-373.
- [90] Mao H B, Yang T L, Cremer P S. A microfluidic device with a linear temperature gradient for parallel and combinatorial measurements. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124: 4432-4435.
- [91] Duhr S, Braun D. Why molecules move along a temperature gradient. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103: 19678-19682.
- [92] Putnam S A, Cahill D G. Transport of nanoscale latex spheres in a temperature gradient. *Langmuir*, 2005, 21: 5317-5323.
- [93] Wiegand S, Ning H, Krieger H. Thermal diffusion forced Rayleigh scattering setup optimized for aqueous mixtures. *Journal of Physical Chemistry B* 2007, 111: 14169-14174.
- [94] Würger A. Thermal non-equilibrium transport in colloids. *Reports On Progress in Physics*, 2010, 73: 126601.
- [95] Fayolle S, Bickel T, Würger A. Thermophoresis of charged colloidal particles. *Physical Review E*, 2008, 77: 041404.
- [96] Würger A. Transport in charged colloids driven by thermoelectricity. *Physical Review Letters*, 2008, 101: 108302.
- [97] Würger A. Thermophoresis in colloidal suspensions driven by marangoni forces. *Physical Review Letters*, 2007, 98: 138301.
- [98] Morthomas J, Würger A. Thermophoresis at a charged surface: the role of hydrodynamic slip. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009, 21: 035103.
- [99] Würger A. Temperature dependence of the Soret motion in colloids. *Langmuir*, 2009, 25: 6696-6701.
- [100] Morthomas J, Würger A. Thermoelectric effect on charged colloids in the Hückel limit. *The European Physical Journal E*, 2008, 27: 425-434.
- [101] Piazza R, Parola A. Thermophoresis in colloidal suspensions. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2008, 20: 153102.
- [102] Braibanti M, Vigolo D, Piazza R. Does thermophoretic mobility depend on particle size? *Physical Review Letters*, 2008, 100: 108304.
- [103] Iacopini S, Piazza R. Thermophoresis in protein solutions. *Europhysics Letters*, 2003, 63: 247-253.
- [104] Iacopini S, Rusconi R, Piazza R. The "macromolecular tourist": Universal temperature dependence of thermal diffusion in aqueous colloidal suspensions. *European Physical Journal E*, 2006, 19: 59-67.

-
- [105] Putnam S A, Cahill D G, Wong G C L. Temperature dependence of thermodiffusion in aqueous suspensions of charged nanoparticles. *Langmuir*, 2007, 23: 9221-9228.
- [106] Duhr S, Braun D. Thermophoretic depletion follows Boltzmann distribution. *Physical Review Letters*, 2006, 96.
- [107] Weinert F M, Braun D. Observation of slip flow in thermophoresis. *Physical Review Letters*, 2008, 101.
- [108] Dhont J K G, Wiegand S, Duhr S, et al. Thermodiffusion of charged colloids: single-particle diffusion. *Langmuir*, 2007, 23: 1674-1683.
- [109] Dhont J K G, Briels W J. Single-particle thermal diffusion of charged colloids: Double-layer theory in a temperature gradient. *The European Physical Journal E*, 2008, 25: 61-76.
- [110] Rasuli S N, Golestanian R. Soret motion of a charged spherical colloid. *Physical Review Letters*, 2008, 101: 108301.
- [111] Eslahian K A, Majee A, Maskos M, et al. Specific salt effects on thermophoresis of charged colloids. *Soft Matter*, 2014, 10: 1931-1936.
- [112] Reichl M, Herzog M, Goetz A, et al. Why charged molecules move across a temperature gradient: The role of electric fields. *Physical Review Letters*, 2014, 112: 198101.
- [113] Ruckenstein E. Can phoretic motions be treated as interfacial tension gradient driven phenomena? *Journal of Colloid Interface Science*, 83, 77-81.
- [114] Wang Z, Kriegs H, Buitenhuis J, et al. Thermophoresis of charged colloidal rods. 2013, 9: 8697-8874.
- [115] Steinhart M, Wendorff J H, Greiner A, et al. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates. *Science*, 2002, 296: 1997.
- [116] Cao B Y, Li Y W, Kong J, et al. High thermal conductivity of polyethylene nanowire arrays fabricated by an improved nanoporous template wetting technique. *Polymer*, 2011, 52: 1711-1715.
- [117] Shen S, Henry A, Tong J, et al. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5: 251-255.
- [118] Huang H, Liu C H, Wu Y, et al. Aligned carbon nanotube composite films for thermal management. *Advanced Materials*, 2005, 17: 1652-1656.
- [119] Bagchi A, Nomura S. On the effective thermal conductivity of carbon nanotube reinforced polymer composites. *Composites Science and Technology*, 2006, 66: 1703-1712.
- [120] Lin W, Moon K, Wong C P. A combined process of in situ functionalization and microwave treatment to achieve ultrasmall thermal expansion of aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites: Toward applications as thermal interface materials. *Advanced Materials*, 2009, 21: 2421-2424.
- [121] Liang Q, Yao X, Wang W, et al. A three-dimensional vertically aligned functionalized multilayer graphene architecture: An approach for graphene-based thermal interfacial

- materials. *ACS Nano*, 2011, 5: 2392-2401.
- [122] Zhou S, Zhu Y, Du H, et al. Preparation of oriented graphite/polymer composite sheets with high thermal conductivities by tape casting. *New Carbon Materials*, 2012, 27: 241-249.
- [123] Pettes M T, Ji H, Ruoff R S, et al. Thermal transport in three-dimensional foam architectures of few-Layer graphene and ultrathin graphite. *Nano Letters*, 2012, 12: 2959-2964.
- [124] Li Q, Guo Y, Li W, et al. Ultrahigh thermal conductivity of assembled aligned multilayer graphene/epoxy composite. *Chemistry of Materials*, 2014, 26: 4459-4465.
- [125] Marconnet A M, Yamamoto N, Panzer M A, et al. Thermal conduction in aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites with high packing density. *ACS Nano*, 2011, 5: 4818-4825.
- [126] Song N, Jiao D, Ding P, et al. Anisotropic thermally conductive flexible films based on nanofibrillated cellulose and aligned graphene nanosheets. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4: 305-314.
- [127] Wu S, Ladani R B, Zhang J, et al. Aligning multilayer graphene flakes with an external electric field to improve multifunctional properties of epoxy nanocomposites. *Carbon*, 2015, 94: 607-618.
- [128] Oliva-Avilés A I, Avilés F, Sosa V, et al. Dynamics of carbon nanotube alignment by electric fields. *Nanotechnology* 2012, 23: 465710.
- [129] Dijkstra D J, Cirstea M, Nakamura N. The orientational behavior of multiwall carbon nanotubes in polycarbonate in simple shear flow. *Rheologica Acta*, 2010, 49: 769-780.
- [130] Zhang W L, Liu D Y, Choi H J et al. Electrorheology of graphene oxide. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2012, 4: 2267-2272.
- [131] Shin K, Lee S, Hong S, et al. Graphene size control via a mechanochemical method and electroresponsive properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 5531-5537.
- [132] Hong J, Jang J. Highly stable, concentrated dispersions of graphene oxide sheets and their electro-responsive characteristics. *Soft Matter*, 2012, 8: 7348-7350.
- [133] Ungerer P, Nieto-Draghi C, Rousseau B, et al. Molecular simulation of the thermophysical properties of fluids: From understanding toward quantitative predictions. *Journal of Molecular Liquids*, 2007, 134: 71-89.
- [134] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117: 1-19.
- [135] Cao B Y, Hou Q W. Thermal conductivity of carbon nanotubes embedded in solids. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25: 1392-1395.
- [136] Tang W, Advani S G. Nonequilibrium molecular dynamics simulation to describe the rotation of rigid, low aspect ratio carbon nanotubes in simple shear flow. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126: 144711.
- [137] 曹炳阳, 陈民, 过增元. 纳米通道内液体流动的滑移现象. *物理学报*, 2006, 55:

5305-5310.

- [138] Song Y, Dai L L. The shear viscosities of common water models by non-equilibrium molecular dynamics simulations. *Molecular Simulation*, 2010, 36: 560-567.
- [139] Hockney R W, Eastwood J W. *Computer simulation using particles*, Adam Hilger, NY (1989).
- [140] Dupont A, Lamb D C. Nanoscale three-dimensional single particle tracking. *Nanoscale*, 2011, 3: 4532-4541.
- [141] Miño G, Mallouk T E, Darnige T, et al. Enhanced diffusion due to active swimmers at a solid surface. *Physical Review Letters*, 2011, 106: 048102.
- [142] Angelani L, Maggi C, Bernardini M L, et al. Effective interactions between colloidal particles suspended in a bath of swimming cells. *Physical Review Letters*, 2011, 107: 138302.
- [143] Rafai S, Jibuti L, Peyla P. Effective viscosity of microswimmer suspensions. *Physical Review Letters*, 2010, 104: 098102.
- [144] Leptos K C, Guasto J S, Gollub J P, et al. Dynamics of enhanced tracer diffusion in suspensions of swimming Eukaryotic microorganisms. *Physical Review Letters*, 2009, 103: 198103.
- [145] Wang B, Kuo J, Bae S C, et al. When Brownian diffusion is not Gaussian. *Nature Materials*, 2012, 11: 481-485.
- [146] Guan J, Wang B, Granick S. Even hard-sphere colloidal suspensions display Fickian yet non-Gaussian diffusion. *ACS Nano*, 2014, 8: 3331-3336.
- [147] Chung C Y, Wang J C, Chuang H S. Rapid bead-based antimicrobial susceptibility testing by optical diffusometry. *Plos One*, 2016, DOI: 10.1371/journal.pone.0148864.
- [148] Evans D J, Morriss G P. *Statistical mechanics of nonequilibrium liquids* (Academic, London, 1990).
- [149] Lee A W, Edwards S F. The computer study of transport processes under extreme conditions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1972, 5: 1921-1929.
- [150] Grest G S, Kremer K. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Physical Review A*, 1986, 33: 3628.
- [151] Cao B Y, Chen M, Guo Z Y. Temperature dependence of the tangential momentum accommodation coefficient for gases. *Applied Physics Letters*, 2005, 86: 091905.
- [152] Cao B Y, Chen M, Guo Z Y. Liquid flow in surface-nanostructured channels studied by molecular dynamics simulation. *Physical Review E*, 2006, 74: 066311.
- [153] Kumar A, Higdon J J L. Dynamics of the orientation behavior and its connection with rheology in sheared non-Brownian suspensions of anisotropic dicolloidal particles. *Journal of Rheology*, 2011, 55: 581-626.
- [154] Börzsönyi T, Szabó B, Törös G, et al. Orientational order and alignment of elongated particles induced by shear. *Physical Review Letters*, 2012, 108: 228302.

- [155] Djikaev Y S, Ruckenstein E. Effect of water–water hydrogen bonding on the hydrophobic hydration of large-scale particles and its temperature dependence. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116: 2820–2830.
- [156] Zhao Y, Zhao C, Zhou Y, et al. Collective effects on thermophoresis of colloids: a microfluidic study within the framework of DLVO theory. *Soft Matter*, 2013, 9: 7726–7734.
- [157] 朱国玺, 朱玮瑶. 表面活性剂作用原理. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- [158] Mata J, Varade D, Bahadur P. Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants. *Thermochimica Acta* 2005, 428: 147–155.
- [159] Brown W, Zhao J. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on polystyrene latex particles using dynamic light scattering and zeta potential measurement. *Macromolecules* 1993, 26: 2711–2715.
- [160] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of American Chemical Society*, 1958, 80: 1339–1339.
- [161] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 2010, 4: 4806–4814.
- [162] Eriksson R, Seetharaman S. Thermal diffusivity measurements of some synthetic CaO–Al₂O₃–SiO₂ slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2004, 35: 461–469.
- [163] Cooper M G, Mikic B B, Yovanovish M M. Thermal contact conductance, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1969, 12: 279–300.
- [164] Hamilton R L, Crosser O K. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1962, 1: 182–191.

致 谢

衷心感谢导师曹炳阳教授对本人的悉心指导。曹老师严谨的治学态度、渊博的专业学识、宏大的学术视野、忘我的工作精神都值得我去深刻地体会和学习。感谢曹老师宽严相济，从最细微之处着手言传身教，为我指明未来的前进道路。在此，向曹炳阳教授致以深深的谢意。

感谢传热组学术领头人过增元教授对本文工作的大力指导，过老师对学术科研的深深热爱以及对真理新知的纯粹追求令我受益匪浅。感谢张兴教授、梁新刚教授、李志信教授、王沫然教授等所有传热组老师对本文的关心和帮助。本文的完成也得益于和董源博士、胡帼杰博士、李元伟、叶振强、姚文俊、华钰超、胡波等同门好友的深入交流，在此一并表示感谢。

感谢新加坡南洋理工大学 Chun Yang 教授和周懿博士在本人访学期间对热泳实验研究的指导和帮助。感谢西北工业大学尹剑波教授和管延庆博士在氧化石墨烯-硅油热智能材料制备方面的合作与帮助。感谢湖南师范大学肖乐辉教授和叶中菊在细菌实验上的指导和帮助。

感谢我的父母对我多年的养育和关心，他们的支持和鼓励是我论文工作的强力后盾。感谢我未来的人生伴侣杨诗瑶在本文完成最关键的时刻对我的理解和包容，她的关爱和默默付出让我始终感到安心和温暖。

本课题承蒙国家自然科学基金优秀青年基金(51322603)、航天科技创新基金、清华大学博士生短期出国访学基金资助，特此致谢。

声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名：_____日 期：_____

个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果

个人简历

1988 年 11 月 26 日出生于北京市。

2007 年 8 月考入清华大学航天航空学院工程力学与航天航空工程专业，2011 年 7 月本科毕业并获得工学学士学位。

2011 年 9 月免试进入清华大学航天航空学院攻读动力工程与工程热物理博士至今。

2014 年 3 月-2014 年 9 月于新加坡南洋理工大学机械与宇航工程学院 Chun Yang 教授组访问学习。

在学期间所获奖励

2016 清华大学航天航空学院研究生“学术新秀”

2015 清华大学航天航空学院第 415 期博士生论坛“学术之星”

2015 光华一等奖学金

2014 研究生国家奖学金

2012 研究生国家奖学金

2012 清华之友-航天科工奖学金一等奖

发表的学术论文

- [1] Dong R Y, Zhou Y, Yang C, Cao B Y. Translational thermophoresis and rotational movement of peanut-like colloids under temperature gradient. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2015, 19: 805-811. (SCI收录, 检索号: CS3PJ, IF: 2.528)
- [2] Dong R Y, Zhou Y, Yang C, Cao B Y. Experimental study on thermophoresis of colloids in aqueous surfactant solutions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, 27: 495102. (SCI收录, 检索号: CW9VT, IF: 2.346)
- [3] Dong R Y, Cao B Y. Investigation of rotational diffusion of a carbon nanotube by molecular dynamics. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15: 2984-2988. (SCI收录, 检索号: AY2QT, IF: 1.556)
- [4] Dong R Y, Cao B Y. Superhigh-speed unidirectional rotation of a carbon nanotube in a sheared fluid and its decoupled dynamics. *RSC Advances*, 2015,

- 5: 88719-88724. (SCI收录, 检索号: CU3IM, IF: 3.84)
- [5] Dong R Y, Cao B Y. Anomalous orientations of a rigid carbon nanotube in a sheared fluid. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6120. (SCI收录, 检索号: AN6OA, IF: 5.578)
- [6] Cao B Y, Dong R Y. Molecular dynamics calculation of rotational diffusion coefficient of a carbon nanotube in fluid. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 140: 34703. (SCI收录, 检索号: 302OM, IF: 2.952)
- [7] Dong R Y, Cao B Y. Application of the uniform source-and-sink scheme to molecular dynamics calculation of the self-diffusion coefficient of fluids. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2012, 92: 229-237. (SCI收录, 检索号: 011TM, IF: 2.055)
- [8] Cao B Y, Dong R Y. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of shear viscosity by a uniform momentum source-and-sink scheme. *Journal of Computational Physics*, 2012, 231: 5306-5316. (SCI收录, 检索号: 959UO, IF: 2.434)
- [9] 曹炳阳, 董若宇, 孔杰, 陈恒, 徐雁, 荣启亮, 蔡岸. 纳米孔模板浸润法制备聚乙烯纳米线阵列的热导率的实验研究. *物理学报*, 2012, 61: 046501. (SCI收录, 检索号: 909KQ, IF: 1.016)
- [10] 董若宇, 曹炳阳. 流场中碳纳米管的定向行为. *工程热物理学报*. 2014, 35: 726-729. (EI收录, 检索号: 20141817659526)
- [11] Dong R Y, Cao B Y. Investigation of rotational diffusion of a carbon nanotube by molecular dynamics, 4th International Symposium on Micro and Nano Technology. 8-12, Oct., 2013, Shanghai, China.
- [12] Dong R Y, Cao B Y, Guo Z Y. Molecular dynamics simulation on the non-Newtonian behavior of simple fluids, 8th International Conference on Flow Dynamics, 9-11, Nov., 2011, Sendai, Japan.
- [13] Cao B Y, Li Y W, Dong R Y, Kong J, Chen, H, Xu Y, Yung K L. Superhydrophobicity of self-organized surfaces of polymer nanowire arrays fabricated by a nano-injection moulding technique. *Journal of Thermal Science and Technology*, 2011, 6: 204-209. (SCI收录, 检索号: 826OE, IF: 0.239)
- [14] 胡帼杰, 董若宇, 曹炳阳, 过增元. 简单流体非牛顿现象的分子动力学研究. *工程热物理学报*. 2013, 34: 2309-2313. (EI收录, 检索号: 20140217182591)