

The Molecular Simulation of Water Molecules Flow Mechanism in Nanoscale Pore

Wanying Huang¹, Hangjun Lu^{1*}, Yousheng Xu²

¹College of Mathematics, Physics and Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

²Institute of light industry, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou Zhejiang

Email: huangwanying19891128@gmail.com, zjlhjun@zjnu.cn, 113003@zust.edu.cn

Received: May 13th, 2015; accepted: May 28th, 2015; published: Jun. 3rd, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Recently, the development and research of shale gas attract many researchers' attention on the study of nanoscale in the field of porous flow. This is due to the fact that the flow rule of shale gas in the gap and the size of shale pore are closely related. In the nanoscale, it is very necessary to use the model of water confined to the geometric tablet to study the dynamic mechanism of water. In this paper, we use the molecular dynamic simulation to research on the distribution of water molecule in the confining environment. We observe that the distribution of water molecule is changing with the varying H (the vertical distance between the two CNPs). Our study observed that the fluid dynamics behavior and classic microtubules in poiseuille flow have a significant difference. From system H = 1 nm - 2 nm, water density distribution has an obviously difference; from system H = 4 - 5 nm, the velocity and hydrogen bonds distribution has a considerable increase. The changing ordering of water molecule is the essential reason to it, and this change is non-linear. So we can say that the length of H plays a key role to the nanofluid.

Keywords

Shale Gas, Nanoscale Pore, Confining Space, Nanoscale, Molecular Dynamic Simulation

纳米级孔隙中水分子流动机制的分子动力学模拟研究

黄婉莹¹, 陆杭军^{1*}, 许友生²

*通讯作者。

¹浙江师范大学数理与信息工程学院, 浙江 金华

²浙江科技学院轻工学院, 浙江 杭州

Email: huangwanying19891128@gmail.com, *zljhjun@zjnu.cn, 113003@zust.edu.cn

收稿日期: 2015年5月13日; 录用日期: 2015年5月28日; 发布日期: 2015年6月3日

摘要

近年来, 随着页岩气开发与研究的兴起, 研究纳米尺度下多孔介质中的渗流问题成为了流体力学界关注的焦点。这是因为在空隙中页岩气的流动规律与页岩的孔隙大小是紧密相关的。在纳米尺度下研究受限空间中水的动力学机制, 利用水受限于几何平板这样的模型是十分有必要的。本文利用分子动力学模拟水分子在受限的环境下, 构造两块彼此平行的石墨烯平板, 改变两平板间的距离, 观察水的流量与密度的变化。我们的研究观察到流体的动力学行为与经典微管中的poiseuille流中的是非常不同的。从1 nm到2 nm之间水的密度分布发生了很大的变化; 从4 nm到5 nm之间水的速度以及氢键分布都发生了很大的变化。我们认为在受限空间中, 几何平板之间距离的大小对水分子动力学行为的影响是比较大的, 并且这种变化是非线性的。

关键词

页岩气, 纳米孔隙, 受限空间, 纳米尺度, 分子动力学模拟

1. 引言

多孔介质中能量, 动量以及质量传递现象一直以来都是受到学者们关注的问题。近年来, 随着页岩气开发与研究的兴起, 研究纳米尺度下多孔介质中的渗流问题成为了流体力学界关注的焦点。有关研究发现, 中国昭通地区的页岩孔隙大小主要分布在 4~6 nm 左右[1]。在空隙中页岩气的流动规律与页岩的孔隙大小是紧密相关的。页岩中纳米级孔隙的存在, 使得气体与流体在这些孔隙中的流动机制的研究显得非常重要。使用分子动力学模拟水分子在纳米孔隙中的运动规律, 对深入研究页岩气开发中的压裂液运输是十分有必要的[2]。

研究纳米孔隙中流体的运输机制, 需要在纳米尺度下来研究水的运输机制。在纳米尺度下, 没有任何一个化合物被研究的频率超过了水[3] [4]。无论是在生命系统还是各种化学反应中, 水都充当了一个至关重要的角色[5] [6]。因此我们说水是大自然中最重要的溶剂。水有许多有趣的性质, 例如: 水的额密度在 4 摄氏度的时候能够达到极大值。研究受限空间中水的形态与动力学行为一直都受到人们的关注。水在纳米尺度的受限空间中会发生许多与经典传统流体不同的现象, 并且碳纳米管(CNTs)中异常快速的运输在最近的实验中已被普遍地归因于碳纳米管表面的平滑性。例如, Aluru 的模拟实验已表明, 若碳纳米管管壁是粗糙的, 则发生不了水的异常快速运输现象, 只有管壁光滑才会发生此现象, 且管壁越光滑, 水的异常快速运输现象越明显[7]。

而在纳米尺度下研究受限空间中水的动力学机制, 利用水受限于几何平板这样的模型是十分有必要的[6] [8]。近年来越来越多的研究者的研究发现, 水在几何平板的受限空间中会发生许多有趣的现象[9]-[11]。例如: 在纳米尺度下甲烷水合物的运输机制与其浓度的大小有着密切的关系[12]。有许多的模拟工作的研究表明冰冻也融化的单层或双层水的形态能够到两受限平板(confining parallel walls)之间距离的影响而发生变化。受限空间条件下的冰相(ice phase)水只在一个很小的平板距离范围内是稳定的[13]。

这可以解释为由于氢键只能在很小的一个范围内寻找一个比较合适的角度。但是，在受限空间条件下，当需要研究的水层是 2 层及以上时，特别是研究流动或凝结的水时，就会出现许多不同的构像[14]。当水在只有若干个分子受限空间中时，他们的结构以及动力学行为相对于 Bulk 水而言都会发生很剧烈的转变[13]。这些高密度或低密度下的受限流体水形态的变化(即, liquid-liquid transition)可以作为反应膜的厚度(the film thickness)函数[13] [15] [16]。此外，这种在纳米尺度下受限空间中的密度分度和传统经典介观尺度下的流体分布是不同的。在纳米尺度下，通过测量两个薄膜之间的水的动力学行为的变化来确定薄膜的厚度这个设想一直以来都有研究在关注[3]。那么，对于纳米级孔隙的研究，纳米尺度下研究变化孔隙尺度对于流体渗流机制的影响也是非常重要的。

我们的工作研究了两个由石墨烯构成的几何平板组成的受限水空间中，改变两平板间的距离，观察水的流量与密度的变化。从 1 nm 到 2 nm 之间水的密度分布发生了很大的变化；从 4 nm 到 5 nm 之间水的速度以及氢键分布都发生了很大的变化。我们认为在受限空间中，几何平板之间距离的大小对水分子动力学行为的影响是比较大的，并且模拟结果表明这种变化是非线性的。在纳米尺度下流体疏运机制对于孔隙变化是非常“敏感”的。

2. 模型与方法

本文主要利用 Gromacs4.0.5 版分子动力学模拟软件。我们研究了 5 个不同的分别模拟了两碳板沿 Z 轴垂直距离 H 为 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm 及 5 nm 的情况，且将双叶碳板固定，仅研究水在受限环境下的沿 x 轴方向受 0.01 nm/ps^2 大小的加速度(图 1(b))的影响时水的运输机理。两碳板的大小为长 5.534 nm, 宽 5.534 nm, 如图 1(a)中所示。我们在 X 方向, Y 方向以及 Z 方向均使用了周期性边界条件, 设定条件为 pbc = xyz。碳纳米平板被设定为设定在一定的的位置, 为水分子提供受限环境(limiting space)。所以说, 我们的模型可以被看作是无限 CNP 平面中充满了水分子。在这里, 我们选用的水模型是 SPC water model, 这也是一个被普遍研究的水模型。在我们研究的系统中, 使用的是正则 NVT 系综(Canonical NVT ensemble): 系统的粒子数 N, 体积 V, 以及温度 T 保持守恒, 这样我们便能关注于在纳米尺度下流体的动力学机制随两几何平板间的距离 H 的变化。我们选择 Constraints = all-bonds 的参数设置使得所有的键(bond)都能符合限定条件。使用蛙跳算法(Leap-frog algorithm)作为牛顿运动方程的积分方式, 在 GROMACS 软件中, 将其设置为 integrator = md。我们的积分步长为 $dt = 0.002 \text{ ps}$, 每一个系统的模拟试卷为 2 ns。静电相互作用的计算采用了 Particle mesh Ewald (PME)方法, 即 coulombtype = PME。我们将系统的温度设定为 300 K, 并使用 Berendsen-thermostat 控温算法。一般来说, 页岩地层的温度是很高的, 本文旨在研究纳米级孔隙大小对于流体运输性质的影响, 故而选取了 300 K 这样一个接近室温的温度, 暂不讨论高温高压条件下对于流体运输性质的影响。

此外, 我们还采用格子 Boltzmann 方法对管道内的流体进行模拟, 描绘流体内部各质点沿流动方向的速度分布[17] [18]。选取经典的 D2Q9 模型, 针对 2 维管道 Poiseuille 流, 我们取用非平衡外推法处理边界条件。并且我们分别模拟了不含多孔介质与含多孔介质两种情况。

在我们的工作中, 着重分析了水的相对密度(Relative density)分布, 速度分布及氢键分布。探究纳米尺度下受限水空间与介观尺度下泊肃流的对比。

3. 结果与分析

3.1. 相对密度分布

我们使用相对密度(relative density)分布这个可观测的量来表征流体局部结构的有序程度, 各系统沿 Z 轴方向的相对密度分布如图 2(a)~(e)中所示。我们沿 Z 轴将 H 进行分层, 每一层的厚度为 0.01 nm, 统计

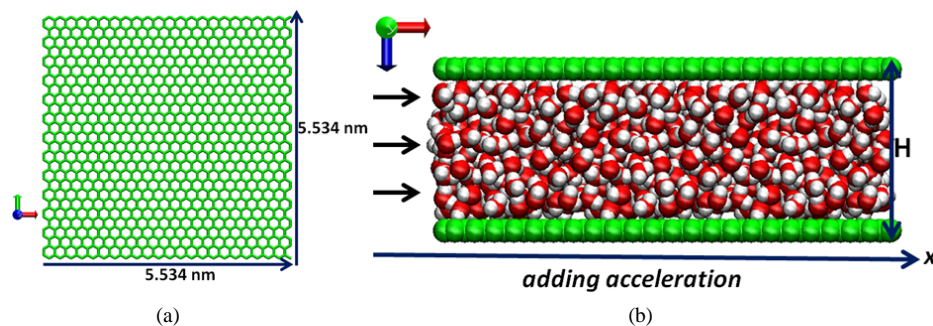


Figure 1. Research model snapshot: (a) Graphene slab; (b) The initial simulation system

图 1. 研究模型示意图。(a) 石墨烯平板示意图；(b) 初始模拟系统示意图

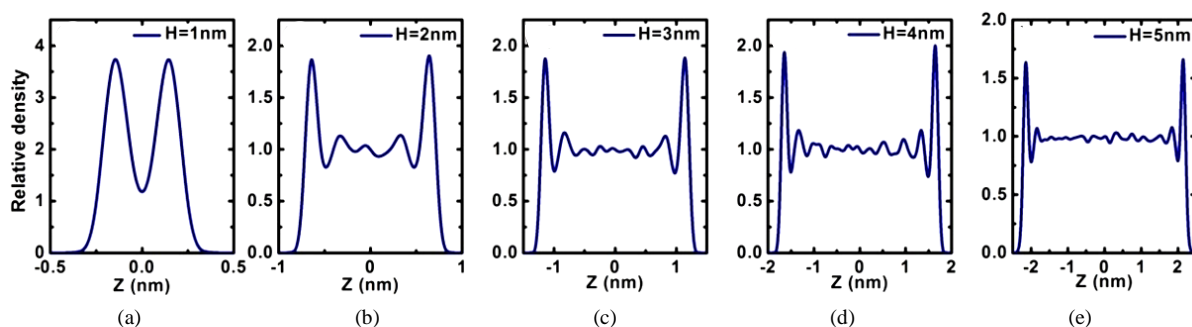


Figure 2. The relative density of water molecular

图 2. 水分子相对密度分布

每一层内氧原子的个数 $N(i)$ (i 为所在的层数)，再对每一层的氧原子数进行时间平均(即模拟轨迹的帧数 f)，并且除以中间层的氧原子个数 $N(0)$ ，即相对密度 $\rho(i) = \frac{N(i)}{N(0) \cdot f}$ 。图 2(a) 为当 $H = 1 \text{ nm}$ 时系统的相

对密度分布图。表 1 所示为水分子相对密度峰值， $H = 1 \text{ nm}$ 的系统的相对密度呈一个明显的“双驼峰”分布。在靠近 CNP 的地方，有一个明显的 0.2 nm 左右厚度的底密度耗尽层(low-density depletion layer)而这也与 Aluru 工作中观察到的现象是一致的。 $H = 1 \text{ nm}$ 系统的相对密度分布的峰值(peak)的大小为 3.8，而这也是 5 个受限空间大小不同的系统中峰值最高的；图 2(a) 为当 $H = 1 \text{ nm}$ 时系统的相对密度分布图，它与 $H = 1 \text{ nm}$ 时的分布有着很大的不同，其两端的峰值要比 $H = 1 \text{ nm}$ 系统中的小了约 50%，水分子的有序程度降低了，并且在两“驼峰”的中间还有若干个小的次峰；图 2(c)~(e) 分别是 $H = 3 \text{ nm}$ ， $H = 4 \text{ nm}$ 以及 $H = 5 \text{ nm}$ 系统的相对密度分布图，他们的分布情况与 $H = 1 \text{ nm}$ 的时候相似，两端的最高峰值依次下降，分别为 1.86，1.85 以及 1.69。由对各系统相对密度分布图的分析我们可以观察到，但两平板间的距离为 $H = 1 \text{ nm}$ 时的相对密度分布于其他系统相比较为特殊，水分子的有序程度是非常高的。

3.2. 速度分布

图 3(a)~(e) 为系统 $H = 1 \text{ nm}$ ， 2 nm ， 3 nm ， 4 nm 及 5 nm ，水分子沿 Z 轴方向的速度分布。对于速度分布使用的依然是相对密度分布使用的方法，需要指出的是 $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ 。各系统在非“耗散区”的区域(或者说是 Bulk 区域)每个水分子的平均速度如表 2 中所示。值得注意的是，当系统两平板间的距离，在 $H = 1 \sim 3 \text{ nm}$ 的区间内时，水分子的平均速度是依次下降的； $H = 4 \text{ nm}$ 时，系统 Bulk 区域的水分子平均速度较 $H = 3 \text{ nm}$ 的系统上升了 50% 左右，不过较 $H = 1, 2 \text{ nm}$ 系统的 Bulk 水的平均速度而言还是非常小的；特别值得关注的是，系统 $H = 5 \text{ nm}$ 的 Bulk 水平均速度是比 $H = 1 \text{ nm}$ 的大了 3 倍好多，出现了

Table 1. The peak of relative density for water molecular
表 1. 水分子相对密度峰值

System	H = 1 nm	H = 2 nm	H = 3 nm	H = 4 nm	H = 5 nm
Relative density (max)	3.8	1.83	1.86	1.85	1.69

Table 2. The average velocity of water molecular in bulk area
表 2. Bulk 区域水分子平均速度

System	H = 1 nm	H = 2 nm	H = 3 nm	H = 4 nm	H = 5 nm
V_{r-ave} (m/s ²)	10.21	9.36	2.27	3.21	35.76

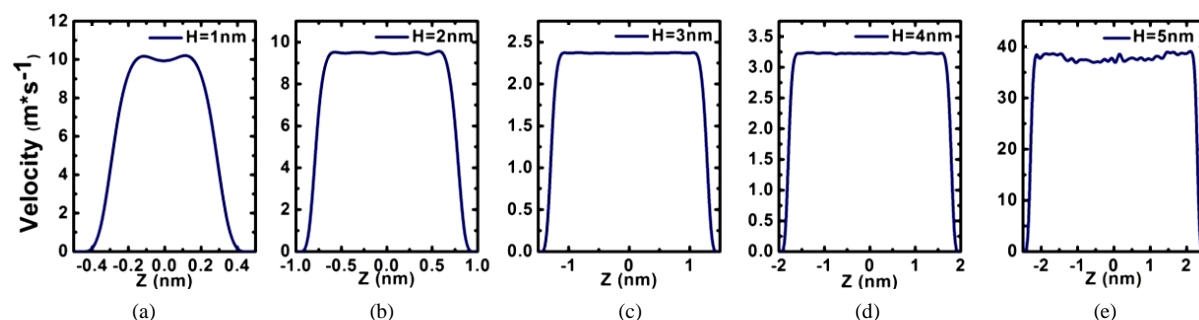


Figure 3. The velocity distribution of water molecular in Z axis
图 3. 水沿 Z 轴方向的速度分布

“velocity jump”。并且，当我们还研究过同一系统，但加速度为 0.1 nm/ps^2 时，各系统 Bulk 水的平均速度是差不多的，并没有加速度为 0.01 nm/ps^2 时的差别这么大。于是，我们可以认为，但驱动力较小的时候，石墨烯几何平板对于流体的影响愈加的明显。

3.3. 与介观尺度下泊肃流的对比

而本文以上的研究表面，水在纳米尺度受限环境下的速度分布与传统宏观 poiseuille 流的分布有许多不同之处。不含多孔介质的 poiseuille 流的速度分布为抛物线型(如图 4(a)中所示)，含多孔介质的 poiseuille 流的速度分布为“平顶”类抛物线型(如图 4(b)中所示)。纳米尺度下受限空间中水分子的速度分布与传统 poiseuille 流之所以有如此大的不同，原因可能有 2 个：1) 石墨烯几何平板具有很强的疏水性，这使得原本贴着石墨烯的壁面运动的水分子更趋于沿壁有一定距离的地方运动；2) 在纳米尺度下的受限空间中，两平板之间的距离对于水的动力学性质的影响较大。当 $H < 3 \text{ nm}$ 系统，H 越小，水分子的有序程度越好，并且在疏水壁的“挤压”之下，水的速度越快；而当 $H > 3 \text{ nm}$ 时，水的状态更加趋近与 Bulk 水的状态，受到的空间束缚越小，水的运输速度越快。于是我们需要进一步研究不同受限空间尺度下，各部分水分子的氢键个数变化。

3.4. 氢键的分布

图 5(a)~(b)为系统 H = 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm 及 5 nm 各系统氢键的分布。其中，蓝黑红线分别为每个水分子的氢键(Hond)，氢键的供体(Donor)，以及氢键的受体(Accepter)的数目。我们在对系统的氢键分布进行统计时，首先统计每一层中所含的氢键个数 $H(i)$ ，同时统计每一层所含的氧原子个数 $N(i)$ ，在将其时间平均 f ，即 $N_H(i) = \frac{H(i)}{N(i) \cdot f}$ 。此外，水分子间成氢键的判断标准为：在水分子中 H-O 是氢键的受体(A)，H 是氢键的供体(D)。当受体和供体之间的距离 $R(A \cdots D)$ 小于 0.35 nm ，并且 $\text{angle}(A-DH)$ 小于

30°时，我们判定两个水分子之间形成了氢键。系统 $H = 1, 2, 3 \text{ nm}$ 的氢键数目随着两几何平板间距离的增大而减小(表 3 中所示)；而系统 $H = 4 \text{ nm}$ 的氢键数目又较系统 $H = 3 \text{ nm}$ 的有所上升；系统 $H = 5 \text{ nm}$ 每个水分子的氢键个数是最多的，最多每个水分子能够与其他水分子形成约 3.49 个水分子。而一个水分子至多能够形成 4 个氢键。也就是说，在这里平均到每个水分子不同系统氢键数目的变化趋势与其 Bulk 水的速度的变化趋势是一致的。

4. 结论

我们的工作模拟了不同受限空间下水分子的动力学行为，根据模拟结果得出如下结论：

- 1) 两板之间的距离越大，相对密度的峰值愈低；
- 2) 纳米尺度下流体的分布是齐头并进的，与介观泊肃流的抛物线式分布很不同；
- 3) 随着两板之间的距离的增大，速度分布的大小变化是非线性的，且平均到每个水分子不同系统氢键数目的变化趋势与其 Bulk 水的速度变化趋势是一致的。在纳米尺度下的受限空间中，两平板之间的距离对于水的动力学性质的影响较大。当 $H < 3 \text{ nm}$ 系统， H 越小，水分子的有序程度越好，并且在疏水壁的“挤压”之下，水的速度越快；而当 $H > 3 \text{ nm}$ 时，水的状态更加趋近与 Bulk 水的状态，受到的空间束缚越小，水的运输速度越快。于是我们需要进一步研究不同受限空间尺度下，各部分水分子的氢键个数变化。

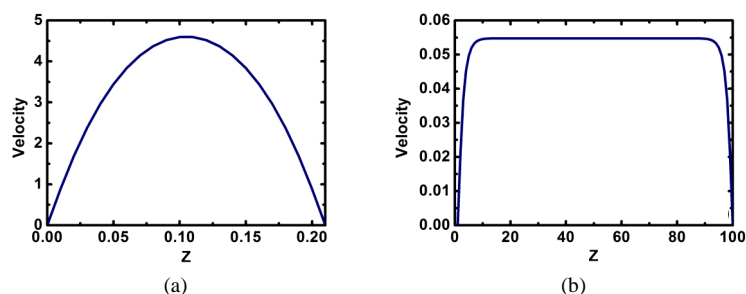


Figure 4. The simulation of two dimensional poiseuille flow velocity profile in LBM: (a) Poiseuille flow without porous media; (b) Poiseuille flow with porous media

图 4. 利用 LBM 模拟二维 poiseuille 流速度分布图。(a)不含多孔介质的 poiseuille 流；(b)含多孔介质的 poiseuille 流

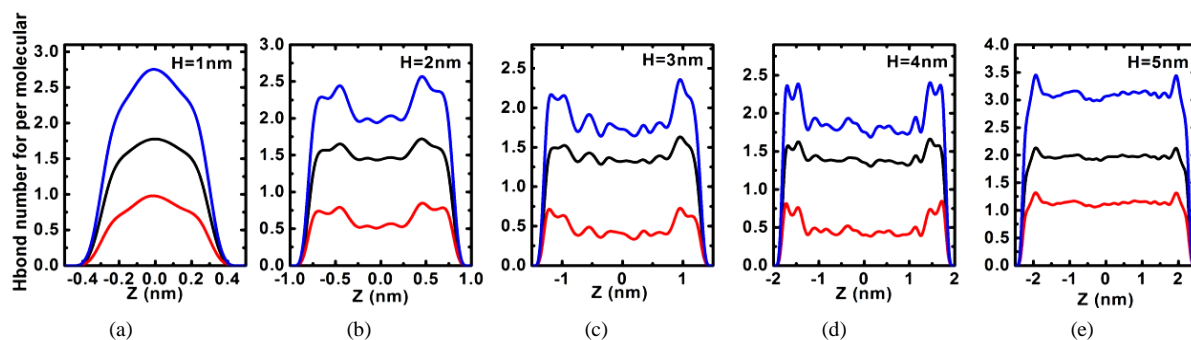


Figure 5. The distribution of hydrogen bonds for each system

图 5. 各系统氢键的分布示意图

Table 3. The maximum number of hydrogen bonding for water molecule in each system

表 3. 各系统水分子氢键数目最大值

System	$H = 1 \text{ nm}$	$H = 2 \text{ nm}$	$H = 3 \text{ nm}$	$H = 4 \text{ nm}$	$H = 5 \text{ nm}$
N_{max}	2.76	2.49	2.25	2.37	3.49

因此,我们认为在受限空间中,几何平板之间距离的大小对水分子动力学行为的影响是比较大的,并且这种变化是非线性的。也就是说,在纳米尺度下流体疏运机制对于孔隙变化是非常“敏感”的。该模拟工作对于深入研究页岩气开发中的压裂液输运过程中,纳米级孔隙大小变化对于流体疏运机制的影响提供了一定的理论依据。

基金项目

国家自然科学基金 U1262109。

参考文献 (References)

- [1] 郭为,熊伟,高树生,等 (2012) 页岩纳米级孔隙气体流动特征. *石油钻采工艺*, **6**, 57-60.
- [2] 姚军,孙海,黄朝琴,张磊,曾青冬,隋宏光,樊冬艳 (2013) 页岩气藏开发中的关键力学问题. *中国科学: 物理学力学天文学*, **12**, 1527-1547.
- [3] Kou, J., Zhou, X., Chen, Y., et al. (2013) Water permeation through single-layer graphyne membrane. *Journal of Chemical Physics*, **139**, Article ID: 064705.
- [4] Zhou, X., Wang, C., Wu, F., et al. (2013) The ice-like water monolayer near the wall makes inner water shells diffuse faster inside a charged nanotube. *Journal of Chemical Physics*, **138**, Article ID: 204710.
- [5] Ten Wolde, P.R. and Chandler, D. (2002) Drying-induced hydrophobic polymer collapse. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **99**, 6539-6543.
- [6] Farimani, A.B. and Aluru, N.R. (2011) Spatial diffusion of water in carbon nanotubes: From fickian to ballistic motion. *The Journal of Physical Chemistry B*, **115**, 12145-12149.
- [7] Qiao, R. and Aluru, N.R. (2003) Atypical dependence of electroosmotic transport on surface charge in a single-wall carbon nanotube. *Nano Letters*, **3**, 1013-1017.
- [8] Marti, J., Sala, J. and Guardia, E. (2010) Molecular dynamics simulations of water confined in graphene nanochannels: From ambient to supercritical environments. *Journal of Molecular Liquids*, **153**, 72-78.
- [9] Joseph, S. and Aluru, N.R. (2008) Why are carbon nanotubes fast transporters of water? *Nano Letters*, **8**, 452-458.
- [10] Kou, J., Yao, J., Lu, H., et al. (2015) Electromanipulating water flow in nanochannels. *Angewandte Chemie-International Edition*, **54**, 2351-2355.
- [11] Kou, J., Zhou, X., Lu, H., et al. (2014) Graphyne as the membrane for water desalination. *Nanoscale*, **6**, 1865-1870.
- [12] 冯梅,叶超,陈艳燕,等 (2014) 受限在纳米水环境空间中的甲烷分子. *浙江师范大学学报(自然科学版)*, **2**, 182-186.
- [13] Zangi, R. (2004) Water confined to a slab geometry: A review of recent computer simulation studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, S5371-S5388.
- [14] Mei, F., Zhou, X., Kou, J., et al. (2015) A transition between bistable ice when coupling electric field and nanoconfinement. *The Journal of Chemical Physics*, **142**, Article ID: 134704.
- [15] Suk, M.E. and Aluru, N.R. (2010) Water transport through ultrathin graphene. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1**, 1590-1594.
- [16] Zhang, Z.-Q., Ye, H.-F., Cheng, G.-G., et al. (2013) Boundary slip and interfacial friction properties of confined-water flow on graphene under electrowetting. *New Carbon Materials*, **28**, 475-479.
- [17] Xu, Y., Zheng, Y. and Kou, J. (2014) Prediction of effective thermal conductivity of porous media with fractal-monte Carlo simulations. *Fractals-Complex Geometry Patterns and Scaling in Nature and Society*, **22**, Article ID: 1440004.
- [18] Zhang, R., Xu, Y., Wen, B., et al. (2014) Enhanced permeation of a hydrophobic fluid through particles with hydrophobic and hydrophilic patterned surfaces. *Scientific Reports*, **4**, Article ID: 5738.