文章编号:1672-9897(2014)03-0001-11

doi: 10.11729/syltlx20140018

微纳米尺度流动实验研究的问题与进展

李战华,郑 旭

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室,北京 100190)

摘要:微纳米实验流体力学研究的流动特征尺度在 1mm~1nm 范围,处于宏观流动到分子运动的过渡区。连续介质力学与量子力学这两个经典理论的衔接,提出了诸如连续性假设适用性、边界滑移等基本理论问题。同时从微纳米尺度研究界面处液/固/气的耦合,化学、电学性质对流动的影响值得关注。微纳米实验测量仪器融入了力、电等测量手段,要求测量空间精度达到 nm 量级,力的测量精度达到 pN,时间分辨率达到 ns。本文围绕连续性假设适用性、边界滑移、微纳米粒子布朗运动及微尺度涡旋测量等问题,介绍了 Micro/Nano PIV、示踪粒子流场显示等技术应用于微纳流场观测的进展与难点。目前微纳米流动测量仍然沿着经典流体力学测量"小型化"的思路开展,而纳尺度的测量期待着新的实验方法与技术的提出。

关键词:微/纳流动;实验测量;Micro/Nano PIV;界面

中图分类号:O363.2 文献标识码: A

The problems and progress in the experimental study of Micro/Nano-scale flow

Li Zhanhua, Zheng Xu

(LNM, Insititute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The micro/nanoscale experimental fluid mechanics studies the fluid flow with the typical dimension from about 1mm to 1nm, which is also the transition range from the macroscopic flow to molecular motion. The combination of the two classical theories: the continuum mechanics and the quantum mechanics, pusts forward some basic theoretical problems like the validity of the continuity hypothesis and the boundary slip. In the mean time, due to the coupling of the liquid/solid/gas phases in micro/nanoscale, it is worthy considering the influence of inter-facial chemistry and electric properties on the flow. Therefore, micro/nano experimental devices should integrate force and electricity measurements, and require a nanometer measuring space resolution, a pN force precision and a nano-second time resolution. This paper focuses on the problems of validity of the continuity hypothesis, boundary slip, Brownian motion of micro/ nano flow measurement by Micro/Nano PIV and micro/nanoscale flow visualization using tracers. Up to date, the study of micro/nano flow is still following the idea of "miniaturization" of the classical fluid mechanics measurement, however, the nano flow measurement urgently needs new techniques and methods.

Key words: micro/nano flow; experimental measurement; Micro/Nano PIV; interface

微纳米流动研究的尺度范围和测量 仪器

1.1 微纳流动的尺度范围

微纳米流动的尺度范围从 1mm~1nm,跨越了 从宏观尺度到分子尺度的 6 个数量级。在这个范围 内,实验流体力学面临哪些物理问题呢? 首先,宏观 流体力学方程组的连续性假设的适用性要考虑;其次,宏观流体力学常用的无滑移边界条件由滑移边界 条件替代的问题。微纳流动的最大特点是流体被"限制"在"狭小"空间中流动。表、界面作用(如静电力、 范德华力等)的距离一般小于微米尺度,在宏观尺度 下可以忽略,而在微纳米流动中可能起主导作用。

微纳米尺度下流体连续性假设适用性问题,已经

引用格式: Li Z H, Zheng X. The problems and progress in the experimental study of Micro/Nano-scale flow. Journal of Experiments in Fluid Mechanics, 2014, 28(3): 1-11. 李战华, 郑 起. 微纳米尺度流动实验研究的问题与进展. 实验流体力学, 2014, 28(3): 1-11.

收稿日期: 2014-02-21;修订日期: 2014-04-08

基金项目:国家自然科学基金(11272322,11202219)

从实验角度验证了,目前认为微米以上尺度管道仍符 合经典流体力学理论^[1](见本文第2节)。但纳米尺 度内($<1\mu$ m),特别是 10nm~1nm 范围,实验验证 正在进行。从理论上分析^[2],N-S方程采用的连续性 假设是基于所研究的长度和时间尺度与"分子"动力 学尺度之间的分离。要求水动力学时间尺度 τ_q 远大 于微观液体分子运动的时间尺度 $\tau_o(\tau_o \sim 10^{-12} \text{ s} =$ 1ps),要求受限空间尺度 w 远大于液体粘性长度尺 度 $l_c(\sim1\text{nm})$ 。分子动力学模拟从理论上预测了连 续性假设有可能适用至 1nm^[2-3]。

目前研究表明光滑亲水表面的滑移长度小于 20nm,相对于特征尺度在毫米量级以上的宏观流动, 这种滑移现象的确可以不考虑。但对微纳尺度流动, 边界滑移的影响难以忽略。Navier 1823 年提出的滑 移边界条件 $u_{slip} = b \frac{\partial u}{\partial z} |_{w} (u_{slip})$ 为滑移速度,u为流场 速度,b为滑移长度),仅是唯象公式,其中滑移长度 b、滑移速度 u_{slip} 的理论描述与定量测量仍吸引人们 在研究(见本文第3节)。

在微纳米尺度流动中,表界面作用对流动有重要的影响,特别对电解质溶液^[1]。以往在电化学中采用的一些特征尺度如:双电层厚度 λ_D 、Dukhin 长度 ℓ_{Du} 等将引入水动力学流场分析(见图 1)。双电层厚度 λ_D 描述了电解质溶液在带电表面形成的电荷密度沿法向的分布,量级约为 1~100nm。 λ_D 仅描述了溶液电荷的影响,而当管道宽度 h<5µm 电驱动流动应该考虑表面电荷的影响^[2]。Dukhin 长度 ℓ_{Du} 描述了壁面电荷面密度 Σ 与溶液电荷密度 ρ_s 之比,即 $\ell_{Du} = |\Sigma|/\rho_s \circ \ell_{Du}$ 量级约为 1nm~1µm。相应的 Dukhin数为 ℓ_{Du} 与h 之比,即 $Du = \ell_{Du}/h$ 。





在微纳流动中,描述流动的方程组除了采用 N-S 方程以外,离子输运 N-P 方程、电荷分布 Poisson-Boltzmann 方程等也被引入耦合求解。当然从第一原 理出发的非连续描述方法也成为理论分析的手段,读 者可参考文献[1]。总之,微纳米尺度下的流动现象, 涉及从连续流动到分子运动,必将诱发一些新的实验 分析方法和手段。

1.2 微纳流动测量的主要仪器及方法

宏观尺度速度场测量采用 PIV 技术,适用流场 特征尺度大于 1mm,定位精度在 100nm~1μm 范 围,示踪粒子尺寸 100nm~10μm。为了测量微纳米 尺度的流动,需要采用微/纳尺度粒子图像测速系统 Micro/Nano PIV、测量界面力的 SFA/AFM 以及探 测微量电流的 pA 电流计等实验仪器(见图 2),其主 要特点分别为:

MicroPIV^[4]测量的长度范围为 1μm~1mm,
 定位精度大于 100nm,示踪粒子直径范围为 100~
 500nm,测速范围为 1μm/s~10mm/s;

NanoPIV^[5]测量的长度范围为 10nm~1μm,水
 平方向定位精度为 10~100nm,垂直方向定位精度可
 达 10nm 量级。示踪粒子直径为 10~200nm;

• SFA/AFM^[6]测量的长度范围为1~100nm, 定位精度小于1nm,测力范围0.01~100nN;

• pA 电流计^[7]一般用于测量特征长度在 1~ 100nm 的流道内的流向电流(streaming current)或 离子电流(ionic current),测量精度一般在 0.1pA。

上述几种测量仪器的主要原理与性能的介绍可 参阅附录。



Fig. 2 A schematic diagram of the major measurement devices in micro/nano flows and their characteristic parameters

根据本课题组在微纳尺度液体流动的实验积累, 介绍以下几个方面的实验研究进展:(1)第2节为流 体力学连续性假设适用性的实验验证,介绍了微米尺 度管道流量测量实验,综述了一些文献获得的纳米尺 度下的实验结果;(2)第3节为滑移边界条件,为了 测量滑移长度,速度剖面测量成为关键,介绍了用 Micro/Nano PIV 测速的进展和问题;(3)第4节是关 于微纳米粒子在无界流场和受限条件下的运动;(4) 第5节以微纳复合管道为主,介绍微纳尺度流动下电 场及浓度场等多物理场对流场的作用,出现浓度波的 传播以及微尺度旋涡;(5)第6节简述微纳流动测量 的需求及其发展的前景。

2 微纳尺度管流连续性假设适用性

2.1 问题提出

基于连续介质假设的 Navier-Stokes 方程如下

$$\frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial t} + \boldsymbol{u} \cdot \nabla \boldsymbol{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \boldsymbol{u} + \frac{1}{\rho} \boldsymbol{F} \qquad (1)$$

其中 u 是流场速度, p 为压力, ρ 和 ν 为流体密度 和运动粘度, F 为体积力。根据连续介质假设, 只要 流动特征尺度 L 远大于流体微元尺度 δ , 可采用 N-S 方程描述流动。但当流动特征尺度减小到微米甚至 更小, N-S 方程是否适用呢? 直观的方法是测量微管 道内流量 Q 与压力 Δp 的关系, 与经典的管流公式预 测值进行比较。

2.2 微尺度管流实验

依据 Hagen-Poiseuille 公式,直径为 d 的微管流 量 Q_{Th} 应满足:

$$Q_{\rm Th} = \frac{\pi d^4}{128\mu L} \Delta p \tag{2}$$

崔海航等^[8]在 0~30MPa 高压下,测量了管径 3 ~10µm 的微管内多种简单液体的压力流量关系。 他们发现,除水以外的简单液体:异丙醇、四氯化碳等 在同样压力下实验流量 Q_{exp} 偏离理论流量 Q_{Th} 。但 考虑液体的粘性随压力改变 $\mu = \mu(p)$,而引入粘压修 正关系 $\mu_{app} = \mu_0 e^{ap} f_0$,微米尺度管道内流动仍然符合 Hagen-Poiseuille 公式,即 $C^* = Q_{Th}/Q_{exp} \approx 1$ 。图 3 比较了 2004 年前不同实验室获得的微管道无量纲阻 力系数随 Re 数的变化。可以看出,测量结果非常分 散,而我们在 $Re = 0.5 \sim 100$ 范围的实验结果(红色 点标出)证明经典理论解仍然适用。





由于 Poiseuille 公式中流量与直径的 4 次方成正 比,管道直径测量的不确定度对测量结果影响很大。 当微管直径大于 10μm 时,测量不确定度小于 4.5%。但当微管直径小至 3μm,测量不确定度高达
13.4%。同时,需要施加的压力也随管径减小的 4次
方量级而增加。因此,在更小的尺度下用压力驱动进
行类似实验,难度大大增加。

2.3 纳尺度流动的连续性假设适用性

当流道尺寸减小到百纳米量级甚至更小时,如果 使用示踪法需要尽量减小示踪粒子尺寸,如使用 5~ 10nm 左右的粒子如量子点^[10]。示踪方法受到粒子 尺寸及光学分辨率的限制,因此这些年常用的测量方 法仍是压力流量测量。为了降低驱动压力,管道一般 用纳米阵列膜代替。2005 年 Majumder 等^[11]利用直 径 7nm 的多壁碳纳米管膜(孔密度 5×10¹⁰ cm⁻²)在 1 个大气压下测量了液体流量,发现实验流速比 Hagen-Poiseuille 理论预测值高 10⁴ 量级, 滑移长度 高达 3~68µm。2006 年 Holt 等^[12]制作了管径小于 2nm 的多壁和双壁碳纳米管阵列膜并用纳米粒子和 TEM 测试纳米管直径。他们分别测量了气体和液 体流动的压力流量关系,发现滑移长度高达 0.1~ 1μm。2008 年 Whitby 等^[13] 使用直径约 44nm 的碳 管阵列,10kPa压力驱动水、乙醇和癸烷等液体进行 实验。他们发现流量增强40倍,对应的滑移长度约 30~40nm。实验表明管径增加、流量增量减小,更加 接近传统 H-P 压力流量公式。2011 年我国学者 Qin 等^[14]采用压力驱动水流过不同直径(0.98~1.10nm) 的单根碳管,并通过电信号检测流量,发现流量增强可 达100倍以上,对应滑移长度约5~50nm。2013年 Kannam 等^[15]汇总了 0.81~10nm 直径的碳管流量 测量结果(图 4),发现滑移长度测量值分散在 1nm~ 10µm 约5个量级的范围内。我们分析上述测量结 果相当分散的主要原因:(1)管径尺寸测量误差。用 纳米管道阵列的孔隙率来估计流通截面,纳米管的重 合、堵塞很难估计,还需要从管道加工及定量测量上 改进;(2)流量采用电学检测方法时,由于纳流动特征 尺度与双电层特征尺度相当,液体流动与壁面附近表 面电荷输运耦合,测量结果不容易区分。因此纳尺度 流动测量方法和结果还需做细致的分析和改进。

除了测量流量关系外,还有研究通过测量流体的 传输系数校核连续性假设。比如测量动量传输系数 (粘性系数)。Vinogradova^[16]采用 SFA 测量疏水表 面之间液膜的阻力时,发现液膜厚度在 1~2nm 范围 内,水仍然保持其宏观尺度下的粘性系数。另外,关 于热量传输系数(传热系数)^[17]的实验也表明,基于 连续介质假设的传输定律,包括傅里叶定律,在纳米 尺度流动中仍然适用。从目前实验测量看出,连续性 假设可以用到 10nm 以上的液体流动。实验方面正 在向更小的尺度去努力。





3 滑移长度与速度的测量

3.1 滑移边界条件

宏观流动中,边界条件一般采用无滑移假设。但 微纳尺度流动中,当流动特征尺度逐渐接近滑移长 度,需要考虑滑移边界。目前在液体微纳流动中,常 采用 Navier 1823 年提出的边界滑移模型^[18]:

$$u_{\rm slip} = b \, \frac{\partial u}{\partial z} \mid_w \tag{3}$$

图 5 给出了无滑移与滑移边界条件的图示,图 5 (a)为无滑移边界条件;图 5(b)为滑移边界条件但假 设流体与固壁间有一过渡层;图 5(c)中假设流体与 固壁接触界面有一滑移速度 u_{slip}。滑移速度 u_{slip}用公 式(3) 计算。滑移边界的实验研究首先是测量滑移 长度 b。



Fig. 5 The boundary slip model proposed by Navier

对于光滑表面,分子动力学(MD)模拟结果表征 了亲疏水性接触角 θ 对滑移长度 b 的影响(见图 $6)^{[2]}$,提出滑移长度 b 与接触角 θ 满足如下关系: $b \propto$ $(1 + \cos\theta)^{-2}$ 。对光滑亲水表面($\theta < 90^{\circ}$),滑移长度 b 在 0.1~1nm 量级;即使对于光滑疏水表面,b 也仅 为 1~10nm。目前常用测量滑移长度 b 的方法有两 种:(1) MicroPIV/NanoPIV 粒子示踪测量流场速 度;(2) SFA/AFM 表面力测量。但是实验测量结果 有很大的分散性,在亲水表面($\theta < 20^{\circ}$),滑移长度 b 本应该趋于 0,但实验测量结果分散在几个纳米到几 个微米之间(见图 7)^[20]。即使同样采用 MicroPIV 方法的测量结果也存在差异,因此郑旭等系统地进行 了微尺度速度测量,下一节介绍他们的实验结果及解 释。



图 6 MD 模拟得到的滑移长度 b 随接触角 θ 变化的关系^[2] Fig. 6 The variation of the slip length b calculated by MD simulation with contact angle



3.2 MicroPIV 速度剖面测量

郑旭等在本课题组的微纳米流动实验平台上采 用直径 200nm 和 50nm 示踪粒子测量了 PDMS 矩形 微流道玻璃底壁附近 $z \leq 3 \mu m$ 范围内的水平速度剖 面^[21]。结果表明在 $z = 0.25 \mu m$ 位置,用 200nm 粒 子测量的速度值比理论值偏大达 93.1%,而使用 50nm 粒子可使偏差下降 50%。微管道近壁速度测 量中,示踪粒子粒径影响显著。

依据 Navier 模型公式(3),根据垂向速度剖面估 计滑移长度。使用 50nm 粒子时,滑移长度测量值约 为 b=75 ±17 nm。如图 7 所示 MicroPIV 测量的滑 移长度比理论预测大。PIV 或 MicroPIV 由示踪粒 子图像计算速度场时有一假设,即所选窗口内粒子的 浓度与速度是均匀分布。为了考察粒子浓度分布的

5

均匀性,测量了近壁区纳米示踪粒子的浓度分布,发现粒子浓度呈现 Boltzmann 指数分布(见图 8)^[22],

$$c^{+}(z^{+}) = \exp\left(-\frac{q_{b}\psi(z^{+})}{k_{B}T}\right)$$
(4)

在 $z^+ > 5(z> 250$ nm)范围粒子浓度呈均匀分 布,而近壁区粒子浓度变稀。MicroPIV 系统需要采 用显微镜。一般显微镜的物镜焦平面厚度可由公式 $\partial z_m = \frac{3n\lambda}{NA^2} + \frac{2.16d_p}{\tan\theta} + d_p$ 估计^[4]。当使用 100 x/1.35 的物镜时,焦平面厚度约 1.5µm。即使通过滤除非 焦粒子等方法的处理,我们得到的焦平面厚度最薄约 为 0.5µm^[21]。因此在近壁剪切流场中,示踪粒子分 布不均匀,使得在焦平面厚度中求粒子平均速度时上 层粒子权重加强,导致测量速度偏大(见图 8)^[20]。





Fig. 8 The shear flow, the non-uniform particle concentration and the focal plane thickness result in larger measured velocity near wall in MicroPIV measurement

考虑到近壁粒子浓度分布的非均匀性对焦平面 厚度内求粒子平均速度的影响,提出了测量速度的预 测值^[20]:

$$\bar{u}'(z_0) = \frac{\int_{z_0 - \Delta z/2}^{z_0 + \Delta z/2} u(z)c(z) dz}{\int_{z_0 - \Delta z/2}^{z_0 + \Delta z/2} c(z) dz}$$
(5)

其中速度 u(z)由三维速度无滑移理论解给 出^[23],浓度分布 c(z)由 Boltzmann 分布表示。那么, 前述因素导致的测量速度偏差为: $\Delta u(z) = \overline{u'}(z) - u$ $(z),从测量速度 <math>u_{exp}(z)$ 中剔除此速度偏差后得到修 正速度 $u_{exp}^{*}(z)$ 为,

$$u_{\exp}^{*}(z) = u_{\exp}(z) - \Delta u(z) \tag{6}$$

由修正后 50nm 粒子的测量速度分布,得到光滑 亲水玻璃表面的滑移长度约 17nm。MicroPIV 的测 量结果与 SFA/AFM 的测量结果基本一致,即对光 滑亲水表面,滑移长度最大不会超过 50nm(图 9)。

3.3 NanoPIV 近壁速度分布测量

为了更直接测量近壁区速度分布,进一步采用 NanoPIV 技术,用 50~200nm 示踪粒子测量亲水玻璃 壁面附近 100~600nm 范围内的速度分布^[24]。图 10 给出了 NanoPIV 测量结果与 MicroPIV 测量结果的比 较,结果表明: NanoPIV 测量的速度剖面比 MicroPIV 的测量结果在近壁区(z<500nm)更符合理论速度预 测值,采用小粒径示踪粒子或减小 NanoPIV 的渗透深 度,可测到更贴近壁面的位置(z~100nm),但目前不 同粒径的示踪粒子的测量速度在近壁(z<100nm)处 开始偏大。NanoPIV 基于隐失波原理(参见附录 (2)),壁面基准光强 I。的选择对确定粒子垂向位置 影响很大,一些有关的测量技术正在改进。



goodagreement with the SFA/AFM results





根据 Bocquet 等人的理论分析^[25],考虑分子级 别粗糙度影响的滑移长度 b 可以表示为: $b \sim \frac{k_B T \eta D}{C_\perp \rho \sigma \epsilon^2}$ 。其中, k_B 为波尔兹曼常数,T 为热力学温度,D 为流体分子扩散系数, C_\perp 为表征分子级别粗糙度的几何因子, η 为流体动力学粘度, ρ 为流体密度, σ 为分子间特征尺度, ϵ 为液固分子间作用能。目前仍缺乏系统考虑表面粗糙度、液体成分及固体表面性质的滑移长度的实验测量。

4 微纳米粒子运动的测量

微纳米尺度流动研究对象除了流体介质,还有细胞等颗粒状物质,因此对微纳尺度粒子运动的一般规 律有必要进行研究。本节首先介绍无界流场中微纳 米粒子运动,包括纳米粒子布朗运动和 Janus 微粒自 扩散泳动实验研究,然后讲述受限条件下粒子运动。

4.1 纳米粒子布朗运动

在无界流体中粒子布朗运动的扩散系数可由 Stokes-Einstein 公式表示^[26]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu a} \tag{7}$$

且粒子布朗运动位移的概率密度满足高斯分 布^[26]:

$$P(\Delta x \mid \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta t}} \exp\left(-\frac{\Delta x^2}{4D\Delta t}\right) \qquad (8)$$

我们分别测量了直径 50~500nm 粒子布朗运动 扩散系数(见图 11),发现 500nm 和 200nm 粒子的扩 散系数 D 与 Einstein 公式预测相同,而 50nm 粒子的 扩散系数 D 与理论值有差别。

如果用 1/D_{exp} 作纵坐标,我们发现无论直径 50nm 还是 500nm,对应的粒径都变大了约 8nm。对 于 500nm 粒子,直径增加 8nm 并不影响扩散系数, 而对 50nm 粒子的影响变得显著。实验用的聚苯乙 烯粒子表面并不光滑,有可能是表面聚合物产生了水 合层。因此对直径小于 100nm 的粒子,其布朗扩散 系数要考虑粒子表面特性^[27]。





Brownian motion of $\Phi 50 \sim \Phi 500$ nm particles

4.2 Janus 粒子运动

Janus 粒子由化学性质不同的两个半球形成,其 中一侧在溶液中会发生化学反应,在粒子周围形成浓 度梯度。利用这种浓度梯度,Janus 粒子产生自扩散 泳动,成为把化学能转变为机械能的微尺度载体。实 验测量发现,Janus 粒子的有效扩散系数比同样直径 均匀粒子布朗扩散系数大1~2数量级(见图12)^[28]。 最近实验研究发现,Janus 粒子运动经历了简单布朗 运动、强制推进和类布朗运动三个阶段,在中间阶段 由于浓度梯度导致的推进作用使 Janus 粒子运动表 现出明显的非高斯特性,如位移概率密度分布的双峰 特性等(图13)^[29],而且粒子偏转角不是随机分布而 是有取向性的。



图 12 Janus 微球的有效扩散系数测量结果^[28] Fig. 12 The measured effective diffusion coefficient of Janus micro particles





4.3 受限微纳米粒子运动

当微纳米粒子在近壁区或狭窄管道中运动,剪切 流场、表面静电力、范德华力等在不同空间层次上对 粒子运动均会产生影响。本节主要分析近壁静电力 与 Saffman 力的作用,以及流向电势的影响。

当液固界面及粒子表面带电荷时,需要考虑静电 作用。(9)式给出了壁面与粒子间的相互静电作用 能^[30]:

$$\Phi_{E}(z) = 16\epsilon a \left(\frac{k_{B}T}{q}\right)^{2} \tanh\left(\frac{q\psi_{w}}{4k_{B}T}\right) \tanh\left(\frac{q\psi_{p}}{4k_{B}T}\right) e^{-z\kappa}$$
(9)

其中, ϕ_w 和 ϕ_p 分别为壁面与粒子表面的表面电势, κ^{-1} 为德拜长度, ϵ 为介电常数,q为单位电荷。一般用德拜长度表征静电作用的范围,其特征尺度约为 $1\sim100$ nm量级。

Saffman 力是平行壁面运动的粒子在近壁剪切 流作用下受到的侧向力。在近壁剪切流动较强时, Saffman 力与静电力共同影响纳米粒子的运动。 Saffman 力表达式为^[22]:

$$F_{L} = 12.7 \, \frac{\rho^{1/2} a^{4}}{\mu} \left(-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\right)^{3/2} \, \frac{2h-z}{z^{2}} \sqrt{h-z} \quad (10)$$

假设壁面电位势 ϕ_W 为 40~50mV,粒子表面电 势 ϕ_B 为 10~20mV,壁面剪切率在 2000~20000s⁻¹范 围,根据式(9)和(10)以计算静电力 F_E 和 Saffman 力 F_k 在近壁区的分布(图 14)。在 $z^+ < 3.5$ 范围,粒 子受静电力影响为主,而在 $z^+ \ge 3.5$ 范围,Saffman 力将起主导。显然在近壁 200nm 范围内,法向电场 力影响为主,而远离壁面 200nm 后,剪切流场的水动 力作用更为明显。同时,在 Nernst-Planck 方程中考 虑 Saffman 侧向力 F_L ,解得 Saffman 力与静电力共 同作用下的粒子浓度分布,对 Boltzmann 分布做了修 正^[22]:

$$\frac{n(z)}{n_0} = \exp\{-\frac{\varphi}{kT} - \frac{2C}{kT}$$

$$\frac{1}{\sqrt{h-z}} + \frac{h\sqrt{h-z}}{z} - \sqrt{h}\operatorname{arctanh}(\frac{\sqrt{h-z}}{\sqrt{h}})]\}$$
(11)



图 14 静电力与 Saffman 力的比较^[22]

Fig. 14 A comparison of the electrostatic force and the Saffman force 在更接近壁面的范围(1~10nm 量级),还需要 考虑纳米粒子受到壁面的范德华力作用^[30] φ_{VdW} ≈-A₁₂₃ a/b_m,其中 A 为 Hamaker 常数。范德华力沿壁面 的法线方向影响粒子运动。

最后介绍流向电势的影响。在压力驱动电解质

溶液流动中,如果管道特征尺度与壁面的双电层厚度 可比,压力驱动会在管道两端储液池间形成流向电势 (streaming potential)。流向电势可由下式计算^[31]:

$$E_{s} = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \left(\frac{\varepsilon_{0} \zeta_{w}}{\sigma \mu}\right) \left[1 + \frac{(\varepsilon_{0} \zeta_{w})^{2} \kappa}{2\sigma \mu h}\right]^{-1} \quad (12)$$

如果粒子表面带电,此电势将引起粒子电泳,其 速度为:

$$u_{E}(z) = -\frac{\varepsilon^{2}\varepsilon_{0}^{2}\xi_{w}[f(ka)\xi_{p} - \xi_{w}]}{\sigma\mu^{2}}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \quad (13)$$

如果压力梯度 $dp/dx = 10^{6} Pa/m, 粒子及壁面表$ 面电荷 ζ_{ρ} 和 ζ_{w} 分别为 50mV 和 20mV, 粒子半径 a=100nm, 电解质溶液电荷密度 σ =5×10⁻⁶S/m, 则电 泳速度可达到 u_{E} =0.1mm/s 量级。粒子的真实速 度为流体速度与电泳速度的叠加。在第 2.3 节提到 纳米通道流量实验可以通过测量电流估计, 应该注意 流向电位引起的粒子或离子的电泳运动。

5 微纳米复合管道的流动

微纳米复合管道作为微流控芯片组成部件之一 具有样品富集、增强混合等功能,其管道内电解质溶 液在电场驱动下产生电渗流。在微纳管道结合部,由 于管道几何形状剧变,流场及电场梯度增强,导致溶 液中离子富集或耗散。因此多物理场作用下在这类 管道中产生许多水动力学现象。

5.1 多场耦合流动的波传播

三维微纳复合管道系统由两个 PDMS 微流道 (横截面 100μ m× 20μ m,9mm 长),与一个带纳米孔 的 PCTE 薄膜 6~8 μ m 厚,纳米孔直径 50nm,孔密度 8× 10^8 cm⁻²)组成"三明治"型管道系统^[32](见图 15)。



图 15 微纳米复合管道系统^[32] Fig. 15 The hybrid micro/nano-channel system

在三维微纳复合管道系统上观察离子耗散富集 现象^[32]。如果在上侧微管道内注入缓冲液和荧光 液,而下侧微管道仅注入缓冲液,当外加 25V 电压 时,在上侧微管道中可以观察到在交叉区出现浓度耗 散,然后此耗散区向两端储液池扩散。在另一侧微管 道出现荧光液富集。图 16 给出上侧微管道荧光分布 随时间的变化。中间峰值表示结合部下侧管道荧光 富集,两旁低亮度区对应离子耗散。耗散区随时间逐 渐拉长,两端的浓度跳跃区向外扩展。将 N-S 方程 与 Poisson 方程及 Nernst-Planck 方程联立^[32],简化 推导出耗散区浓度扰动传播方程为:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} + (u_x + z_i F \mu_i E) \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0$$
 (14)

这是一维波动方程, C_i 是第 i 种离子浓度, u_x 是 流向速度, z_i 是离子化合物, F 为法拉第常数, μ_i 为离 子迁移率, E 为外加电场强度。公式(14) 说明浓度扰 动在初期以波动方式传播, 正如图 16 中两实线表示 的耗散区扩展的边界。而时间增加后, 耗散区扩展减 慢, 此时 $L^* \sim \sqrt{t^*}$ 更符合其传播规律(图 16 中虚 线)。



图 16 离子耗散区荧光浓度分布随时间的变化^[32] Fig. 16 The temporal variation of the fluorescent concentration distribution in ion depletion zone

5.2 微纳组合管道中的旋涡运动

微纳复合管道中还观察到旋涡运动。使用 200nm荧光粒子显示了三维微纳复合流道结合部的 硼砂缓冲液(pH=9.2)中的旋涡运动(见图 17)^[33]。 图片拍摄曝光时间 30ms,两帧时间间隔约 100ms,由 50 帧连续拍摄的图片叠加而成。图 24 显示出在上 下管道边各有一对旋涡,旋转轴垂直纸面;而管道中 间有一对大旋涡,其旋转轴平行纸面。



图 17 三维微纳复合流道结合部的旋涡运动^[33] Fig. 17 The vortex flow in the junction of a hybrid 3D Micro/Nano-channel

在电场驱动下的微纳复合管道中为什么会出现 压力驱动下的旋涡运动? Chang 等人观测了纳米缝 隙两端生成的旋涡并系统介绍了浓差极化对旋涡生 成的影响^[34]。我们则根据涡量方程说明了涡量产生的根源:

$$\frac{\mathrm{d}\zeta_i}{\mathrm{d}t} \equiv \frac{\partial\zeta_i}{\partial t} + v_j \ \frac{\partial\zeta_i}{\partial x_j} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \zeta_j + \nu \ \nabla^2 \zeta_i + g_i \ (15)$$

其中 ζ_i 为第*i* 分量的涡量, v_i 为速度,体积力 $g_i = curl(F) = \nabla(c) \times \nabla(\phi)$,浓度场梯度 ∇c 与电场梯度 $\nabla \phi$ 的叉乘导致了涡量的产生^[35]。

6 有待研究的问题与展望

本研究围绕着连续性假设适用性、边界滑移、微 纳粒子布朗运动和微旋涡运动等问题,介绍了 Micro/NanoPIV、示踪粒子流场显示等技术应用于微纳 流场观测的进展与难点。主要内容包括:连续性假设 至少适用于 10nm 以上的流体流动;示踪粒子尺度及 近壁粒子浓度的非线性分布对 MicroPIV 测量结果 影响显著:尺度小干 100nm 的粒子表面特性对布朗 扩散系数有重要影响;Janus 粒子运动呈现明显的非 高斯特性;近壁或狭窄管道中微纳粒子运动应考虑剪 切流场、表面静电力、范德华力等对流体运动的影响; 在微纳复合管道电驱动流会产生波传播、旋涡等多种 动力学现象等。微纳米尺度下的流动测量扩展了经 典实验流体力学研究内容,引入了新的测量手段,如 MicroPIV、NanoPIV 及 AFM/SFA 等,实验的空间 精度可达到 10nm 量级,力的测量精度达到 pN,时间 分辨率达到 ns,最小示踪粒子量子点直径可达几个 nm。这些研究极大丰富了传统实验流体的测量技 术。但目前仍有一些问题有待研究,如:

(1) 微纳尺度气体流动测量

微纳尺度气体流动在能源与环境领域经常涉及, 如页岩油气开采、大气雾霾 PM2.5 的检测等。微纳尺 度气体运动速度测量与液体不同,气体分子自由程 10 ~60nm,接近分子示踪物质的最小特征尺度。在选择 示踪粒子及分析测量结果上应该有更特殊的考虑。

(2) 多相流体界面测量

微纳尺度流动除单相连续流动外,大量应用问题 涉及液滴、气泡、细胞等多相流动,如微流控芯片在器 官组织培养上的应用等。在微纳尺度下,液滴/气泡 的生存与传输条件与它们的界面(液/气/固)物性有 关,而目前这类复杂流体界面区的测量还有待研究。

(3) 带化学反应的流场测量

在微纳流动中化学能常被作为微推进器或换能器的动力,如 API 分子马达或 Janus 粒子等,化学能的定量分析对器件特性及设计非常重要。正如 4.2节 Janus 粒子历经不同运动状态的根本原因是其表

面化学反应的发生与衰减的影响,而我们对其定量分 析知之甚少。

总之,随着微纳加工技术的发展,微纳器件应用 将日益增加。微纳米流动测量将面临着许多新的挑 战,也是一种机遇。目前微纳米流动测量仍然沿着经 典流体力学测量的"小型化"的思路开展,而纳尺度的 测量需要提出新的实验方法与技术。如在一些极复 杂几何形状的介质中测量流动的速度和流量,仅测量 终端的压力 p 和Q 显然不够。深入介质内部显示流 动应该寻找新的示踪物质,追踪分子量级示踪物质的 技术需要将统计方法引入测量。当然流体力学基本 的连续介质假设适用尺度下限(~1nm)和滑移边界 条件的定量表达等也需要继续开展相应实验检验。 我们相信微纳尺度实验流体力学在迎接上述挑战中 将不断发展和成熟。

由于篇幅有限,微纳米气体测量及 MEMS 器件 设计没有涉及,国内微流动方面的大量研究结果尚未 引用,有兴趣的读者可参考相关论著^[36-38]。

附录 A

微纳米流动主要测量仪器的原理与性能介绍

(1) MicroPIV 硬件系统可认为是宏观 PIV 与荧 光显微镜的组合(见图 A1)。其原理仍然是通过测量 示踪粒子在给定时间内的位移获得速度,可采用自相 关(auto-correlation)或互相关(cross-correlation)方 法。测量时通过荧光显微镜观察(如 100x/1.40 物 镜),因此必须采用荧光粒子,直径为 $100 \sim 500$ nm。 测速范围 1μ m/s~10mm/s, $Re=0.01\sim10$ 。我们用 此方法测量液固界面附近区域的当地流体速度,再依 据 Navier 提出来的线性滑移模型,获得滑移长度。





(2) NanoPIV 测量系统可认为是 MicroPIV 与 近场隐失波的组合,用于测量距离壁面 500nm 范围 内的流场速度。隐失波的原理^[39]是当光从光密介质 射向光疏介质时(如穿过玻璃射向水),在玻璃与水界 面处发生全反射,并产生沿水一侧传播的隐失波(图 A2)。隐失波可以照亮界面附近,其穿透深度约 200 ~500nm。界面附近隐失波光强 I 呈指数衰减,

$$I(z) = I_0 \exp(-\frac{z}{z_p})$$
 (A1)

其中穿透深度 z_p 为: $z_p = \frac{\lambda}{4\pi n_2} [\sin^2 \theta - (\frac{n_1}{n_2})^2]^{-\frac{1}{2}}$,这里 n_1 和 n_2 为介质折射率, λ 为人射光波

n₂ 长,θ为入射角。实验中用吸附在壁面的静止荧光粒 子作为亮度标准 I₀,测量流动的示踪粒子的亮度,依 据光强指数衰减公式(A1)确定示踪粒子的 z 位置。 沿用粒子追踪技术获得不同 z 位置的测量速度。目 前我们测量速度剖面时使用示踪粒子直径 20~ 200nm,测量距壁面约 600nm 以内。



Fig. A2 The schematic of the principle of evanescent wave

(3) SFA/AFM(表面力测量仪/原子力显微镜) 原本用于表面力测量,微纳流动实验中可用于测量滑 移长度 b,原理是基于探针小球接近平板时水动力学 阻力 F_a 的滑移修正公式(见图 A3(a))^[40]:

$$F_h = \frac{6\pi\mu a^2 u}{h} f^* \qquad (A2)$$

其中,*a* 为小球半径,*µ* 为流体动力粘性,*h* 为小 球到平板距离,*u* 为探针接近平板的速度。滑移修正 因子为 f^* , $f^* = 2 \times \frac{h}{6b} [(1 + \frac{h}{6b}) \ln(1 + \frac{h}{6b}) - 1]$,此 方法测量时,*h* 可达 10nm 量级,可实现纳米尺度界 面力的测量。

另外,AFM 原子力显微镜胶体探针还可以被用 来测量液固界面附近的静电力及范德华力(图 A3 (b))。根据 DLVO 理论,胶体探针受到的合力可由 下式表示^[41]:

$$F_{DLVO}(h) = -\frac{Aa}{6h^2} + \frac{\pi a \varepsilon \kappa}{\sinh(\kappa h)}$$
$$\left[2\psi_1\psi_2 - (\psi_1^2 + \psi_2^2)_{\exp}(-\kappa h)\right] \qquad (A3)$$

其中,A为 Hamaker 常数, a为胶体球半径,h为 胶体球到基底的距离, ϕ_1 和 ϕ_2 分别为胶体球和基底 的表面电势, κ 为德拜长度的倒数。



图 A3 SFA/AFM 测量装置示意图^{[19][41]} Fig. A3 The schematic of the SFA/AFM measurement principle and setup



Fig. A4 The schematic of the streaming current measurement using pico-amperemeter

(4) pA 电流计用于测量电解质溶液流动时电荷 输运。由于液固界面双电层的存在,微纳尺度流动不 可避免地伴随着电荷的输运并产生电流,例如流向电 流和离子电流。流向电流^[7] I₄是在压力驱动下流动 携带双电层内净电荷运动而产生(见图 A4),可由下 式计算:

$$I_{s} \approx \frac{\varepsilon \zeta}{\mu} \frac{\Delta p}{L} A \tag{A4}$$

其中, ζ 是管道壁面 zeta 电势, Δp 为管道压力 降, L 为管道长, A 为管道横截面积。离子电流 I_{ion}则 是在电压 V 驱动下溶液中离子的定向输运形成的电 流^[7]:

$$I_{ion} = \frac{\sigma VA}{L} \tag{A5}$$

其中σ为管道内溶液的表观电导率。

在使用(A4)式测量流向电流时需要满足一系列 假设,比如薄双电层、弱电势等,否则会产生一定的误 差。在纳米尺度流动中,如果发生双电层交叠,(A4) 式将不适用。因此,较为准确的做法是联立 Poisson-Boltzmann 方程和流动 N-S 方程求解流动输运的电 荷量来计算流向电流。实际测量中流向电流容易受 负载等影响。考虑到压力输运电荷迁移后在管道两 端会形成流向电势 U_s,由压力驱动产生的流向电流 和流向电势建立的离子电流平衡,即(A4)和(A5)式 联立,求得(A5)式中的电压即为流向电势 U_s:

$$U_s \approx \frac{\epsilon \zeta}{\mu \sigma} \Delta p$$
 (A6)

流向电势和流向电流的测量方法类似,只需要将 图 A4 中的 pA 电流计改成相应的电压测量装置即 可,流向电势的测量和流向电流的测量可以互为补 充。

借助 MicroPIV、NanoPIV 可直接测量微纳流动 速度场,如果采用直径 20nm 的示踪粒子,测量位置 可接近固壁至 10nm 左右。利用 SFA/AFM 可间接 测量速度场,流动特征尺度小于 10nm。利用 pA 流 量计测量通道内流体或壁面的电荷输运,也可间接测 量流动速度。

致谢:本文是根据 2013 年中国力学大会流体力学分会 上的邀请报告及第八届全国实验流体力学会议上的大会报告 整理而成,感谢《实验流体力学》杂志编辑部的约稿促使本文 最终 呈 现 给 读 者。文 中 所 述 本 组 工 作 受 到 973 项 目 G1999033106(99/04),2007CB714701(07/11)、国家自然科学 基金 10272107(03/05),10672172(07/09),10872203(09/11), 11272322(13/16),11202219(13/15)等项目经费支持,曾经有 多位研究生参加了上述工作,在此一并致谢。

参考文献:

- [1] 李战华,吴健康,胡国庆,等. 微流控芯片中的流体流动[M]. 北京:科学出版社,2012.
- [2] Bocquet L, Charlaix E. Nanofluidics, from bulk to interfaceds[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39: 1073-1095.
- [3] Sparreboom W, Van den Berg A, Eijkel A. Transport in nanofluidic systems: a review of theorey and applications[J]. New J Phys, 2010, 12: 015004.
- [4] Meinhart C, Wereley S, Santiago J. PIV measurements in a microchannel flow[J]. Exp Fluids, 1999, 27: 414-419.
- [5] Huang P, Guasto J, Breuer K. Direct measurement of slip velocities usihng three dimensional total internal reflection velocimetry[J]. J Fluid Mech, 2006, 566: 447.
- [6] Cottin-Bizonne C, Cross B, Steinberger A, et al. Bounmdary slip on smooth hydrophobic surfaces: intrinsic effects and possible artifacts[J]. Phys Rev Letters, 2005, 94: 056102.
- [7] Kirby B, Hasselbrink Jr J. Zeta potential of microfluidic substrates[J]. Electrophoresis, 2004, 25: 187-202.
- [8] Cui H H, Silber Li Z H, Zhu S N. Flow characteristics of liquids in microtubes driven by a high pressure[J]. Phys Fluids, 2004, 16: 1803.
- [9] 李战华,崔海航. 微尺度流动特性[J]. 机械强度, 2001, 23
 (4):476-480.
 Li Zhanhua, Cui Haihang. Characteristics of micro scale flow
 [J]. Journal of Mechanical Strength, 2001, 23(4): 476-480.
- [10] Wereley S, Meinhart C. Recent advances in micro-particle image velocimetry[J]. Annu REv Fluid Mech, 2010, 42: 557-576.
- [11] Majumder M, Chopra N, Andrews R, et al. Nanoscale hydrodynamics: enhanced flow in carbon nanotubes [J]. Nature, 2005, 438: 44.
- [12] Holt J, Park H, Wang Y. Fast Mass transport through sub-2nanometer carbon nanotubes[J]. Science, 2006, 312: 1034.

- [13] Whitby M, Cagonon L, Tahanou M. Enhanced fluid flow through nanoscale carbon pipes[J]. Nano Letters, 2008, 8(9): 2632-2637.
- [14] Qin X, Yuan Q, Zhao Y. Measurement of the rate of water translocation through carbon nanotubes [J]. Nano Letters, 2011, 11: 2173-2177.
- [15] Kannam S, Todd B, Hansen J. How fast does water flow in carbon nanotubes[J]. J Chem Phys, 2013, 138: 094701.
- [16] Vinogradova O. Drainage of a thin film confined between hydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 1995, 11: 2213-2220.
- [17] Merabia S, sheogin S, Joly J, et al. Heat transfer from nanopaticles: a corresponding state analysis[J]. PNAS, 2009, 106 (36): 15113-15118.
- [18] Navier C. Memoire surles lois du movement des fluids[J]. Mem Acad Sci inst Fr, 1823, 6: 389-416.
- [19] Neto C, Evans D, Bonaccurso E, et al. Boundary slip in Newtonian liquids: a review of experimental studies [J]. Rep Prog Phys, 2005, 68(28): 59-97.
- [20] Zheng X, Silber Li Z H, Kong G P. The influence of nano-particle tracers on the slip length measurements by micro PTV[J]. Acta Mechanica Sinica, 2013, 29: 411-419.
- [21] Zheng X, Silber Li Z H. Measurement of velocity profiles in a rectangular microchannel with aspect ratio $\alpha = 0.35$ [J]. Exp Fluids, 2008, 44(6): 951-959.
- [22] Zheng X, Silber Li Z H. The influence of Saffman lift force on nanoparitcle concentration distribution near a wall[J]. Applied Phys Letters, 2009, 95(12): 124105.
- [23] White F. Viscous fluid flow[M]. McGraw-Hill Book Company, 1974. New York.
- [24] 郑旭, 孔高攀, 李战华. NanoPTV 近壁分层速度测量[C]. 第9 届全国流动显示会议, 云南, 昆明, 2012.
- [25] Sendner C, Horinek D, Bocquet L. Interfacial water at hydrophobic and hydrophilic surfaces: slip, viscosity and diffusion [J]. Langmuir, 2009, 25(10): 768-781.
- [26] Probstein R. Physicochemical hydrodynamics[M]. Butterworth Publishers, 1989.
- [27] 王绪伟. 纳米粒子受限布朗运动的实验研究[D]. 北京: 中国科 学院力学研究所, 2011.
- [28] Zheng X, Wu M L, Gong C L. Measurement of diffusiophoretic motion of Janus micro-particles [C]. Proceeding of 12th Asian symposium on visualization. May 2013, Taiwan.
- [29] Zheng X, Ten Hagen B, Kaiser A, et al. Non-Gaussian Statistics for the motion of self-propelled Janus particles: experiments versus theory[J]. Phys Rev E, 2013, 88: 032304.

- [30] Banerjee A, Kihm K. Experimental verification of near wall hidered diffusion for the Brownian motion of nanopairticles using evanescent wave microscopy[J]. Phys Rev E, 2005, 72(4): 042101.
- [31] Lauga E. Apparent slip due to the motion of suspended particles in flow of electrolyte solutions[J]. Langmuir, 2004, 20(20): 8924-8930.
- [32] Yu Q, Silber Li Z H. Measurements of the ion-depletion zone evolution in a micro/nano-channel [J]. Microfluid Nanofluid, 2011, 11: 623-631.
- [33] Silber Li Z H, Zheng X, Kong G P. Vorticies in micro/nanochannel flow[C]. 9th conference on advances in fluid Mechanics. Split, Croatia, July 2012.
- [34] Chang H C, Yossifon G, Demekhin E. Nanoscale electrokinedtics and microvortices: how microhydrodynamics affects nanofluidic ion flux[J]. Annu Rev Fluid Mech, 2012, 44: 401-426.
- [35] Silber LI Z H, Zheng X, Kong G P. vortices in micro/nano channel flows[J]. WIT transactions on engineering sciences, 2012, 74: 533-545.
- [36] 林建忠,包福兵,张凯,等.微纳流动理论及应用[M].北京: 科学出版社,2010.
- [37] 赵亚溥. 表面与界面物理力学[M]. 北京:科学出版社, 2012.
- [38] 林炳承. 微纳流控芯片实验室[M]. 北京:科学出版社, 2013.
- [39] Zettner C, Yoda M. Particle velocity field measuremtns in a near wall flow using evanescent wave illumination[J]. Exp Fluids, 2003, 34: 115-121.
- [40] Craig V, Neto C, Williams D. Shear-dependent boundary slip in an aqueous Newtonian liquid [J]. Phy Rev Letters, 2001, 87 (5): 054504.
- [41] Audry M C, Piednoir A, Joseph P, et al. Amplification of elctro-osmotic flows by wall slippage: direct measurements on OTS-surfaces[J]. Faraday Discussion, 2010, 146: 116-124.
- [42] Laffite G, Zheng X, Renaud L. Characterization of a surfacecharge modulation electrofluidic transistor by hydrodynamic measurements[J]. Int J Nanoscience, 2012, 11(4): 1240021.

作者简介:



李战华(1949-),女,北京人,中国科学院力学研究所非线性国家重点实验室研究员、博导。研究方向:微纳尺度流动。通信地址: 北京市北四环西路 15 号(100190)。E-mail: lili@imech.ac.cn

(编辑:李金勇)