

纳米尺度下的“量子管道工程”

(清华大学 任俊、中国科学院物理研究所 孟胜 编译自 Philip Ball. *Physics World*, 2024, (5): 30)

纳米流体能够用来净化水、产生能量以及搭建纳米机器。当水流过碳纳米管时，经典的流体力学就不适用了，需要考虑“量子摩擦”效应。

如果你站在涓涓细流的花洒下抱怨水压太小，粗略计算就可以给出水粘度、水压和水管尺寸的关系。如果管道缩小至几微米宽，那你还需考虑水和管道之间的摩擦力——这在微观尺度上很重要。但如果管道变得更窄，一次只能通过几个水分子时，又会发生什么？

1991年，日本物理学家 Sumio Iijima 发现了多壁碳纳米管。之后，研究人员开始考虑是否可以将其用作分子尺度的管道来吸取和传输液体。碳纳米管壁是排斥水的，科学家们推断水几乎可以无摩擦地穿过这些结构。研究人员考虑将这种高效的流动用于海水淡化、水净化以及其他“纳米流控”技术。

根据标准的流体力学，流动液体与管壁之间的摩擦力不应随管道变窄而变化。然而实验发现，当水流过碳纳米管时，管壁的顺滑度取决于管道直径。事实证明，在纳米尺度上，流体力学定律由描述水和碳原子相互作用的量子力学所支配，产生了一种被称为“量子摩擦”的

新现象。量子摩擦可用于研制纳米级流量传感器或者纳米流体的超微阀门。这种令人惊奇的量子效应的发现为纳米技术的实际应用和理论分子物理学提供了新思路。

光滑的纳米管道

在2000年代初期，模拟研究发现，水流过碳纳米管时，水分子的确以非常小的摩擦力穿过管壁，而且流速相当惊人，甚至比通过动植物细胞中水通道蛋白的流速还要快。澳大利亚国立大学的 Ben Corry 发现，当纳米管直径只有几埃时，仅能容纳几个水分子，这种结构可以用来过滤盐。溶解的盐离子被水分子的“水合壳”包围，使其尺寸太大无法穿过管壁。这一发现增加了利用排列整齐的纳米管阵列制造低摩擦、高流速海水淡化膜的可能性。美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室的 Olgica Bakajin 关于此类膜的早期实验研究给了人们很大的希望(图1)。但是利用相同尺寸的纳米管来制造坚固而高性价比的薄膜的实用性方面的考虑导致进展缓慢。

深入研究纳米管中的水流更为复杂。2016年巴黎高等师范学院的物理学家 Lydéric Bocquet 及合作者研究发现，当碳纳米管直径小于100 nm时，水在压力下穿过碳纳米管的流速更快。换句话说，纳米管越细似乎越滑。然而对于氮化硼构成的纳米管，流速却不取决于管直径。碳纳米管由许多石墨烯同心层组成，石墨烯则由形成二维蜂窝状晶格的碳原子组成。石墨烯层有自由电子可以导电。而氮化硼虽是六方晶格结构，但它是绝缘的。Bocquet 及合作者猜想，这些差异与管壁中的电子态有关。德国马普高分子所物理学家 Nikita Kavokine 认为，这种流动是膜科学中各种过程的核心，希望能够利用它们制造出透水性和离子选择性更好的材料。

2022年 Bocquet 联合 Marie-Laure Bocquet 和 Kavokine 一起提出了“量子摩擦”的概念。他们认为通过纳米管的水分子与石墨层上的电子相互作用，产生相互推拉效应，因此减缓了水在石墨层上的流动。基于玻恩—奥本海默近似，电子能立即适应附近的原子运动，因此计算原子和分子的电子态时，不需要考虑原子运动效应。但计算研究发现，石墨中的电子和水分子可以相互感知。水分子的热运动产生了短暂的区域密度差。而水分子是极性的，其电荷分布不对称。分子密度涨落会产生相应的电荷涨落，

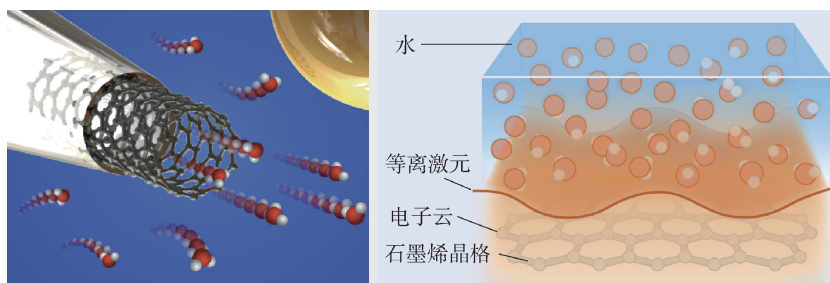


图1 在纳米尺度上，流体运动受描述水和碳的电子相互作用的量子力学规律支配

称为液体中的德拜模式。石墨烯和石墨中的电子云也展示了类似波动的电荷涨落，其行为可类比于“等离激元”准粒子。

巴塞罗那大学统计物理学家 Giancarlo Franzese 认为，理解量子摩擦的关键是认识到水的性质应视为多体问题来处理：由德拜模式导致的电荷涨落是集体行为。Bocquet 及合作者发现，在太赫兹范围内，石墨中的等离激元振荡和水的德拜模式都可能以每秒约几万亿次的频率发生，意味着两者可以产生共振效应。流过石墨表面的水分子能将动量转移到石墨的等离激元激发模式中，产生了量子摩擦，从而减速。石墨中的等离激元与水分子有强耦合作用，水流导致电子在石墨层中跳跃。这就解释了水在石墨上比在石墨烯上流动得更慢的原因，这在于前者存在很强的量子摩擦。

但这能用来解释碳纳米管中水的流速与管直径的依赖关系吗？在直径大于 100 nm 的大型纳米管中，管壁曲率较小，堆叠石墨烯层间的电子态耦合与普通石墨片中的电子态耦合非常相似，因此其量子摩擦最大。随着管道变窄，管壁曲率变大，管壁各层间的电子相互作用变弱，各层行为就像独立的石墨烯片。直径小于 100 nm 时，管壁的量子摩擦会变小；直径小于 20 nm 时，几乎就没有量子摩擦。

英国剑桥大学的理论化学家 Angelos Michaelides 关于水—石墨烯界面的详细模拟结果也证实了量子摩擦的发生。量子摩擦的一个特性是不依赖于相对运动的两种物质之间的直接接触。量子摩擦会降低水的流速，即使水和碳纳米管之间有薄薄的真空层。美国加州理工学

院界面流体力学专家 Sandra Troian 表示这种“远距离摩擦”与俄罗斯物理学家 Leonid Levitov 在 1989 年提出的想法有关。原子周围的电子分布涨落意味着中性的原子、分子和材料可以相互施加一种很弱的静电力，即范德瓦尔斯力。Levitov 认为，即使被真空阻隔，也可能会对相互移动的物体产生阻力。

量子管道工程

理论上听起来很好，但实验上可以实现吗？Kavokine 与光谱学专家 Mischa Bonn 合作，尝试通过测量能量转移来量化量子摩擦。Kavokine 重写了量子摩擦理论，量化了能量转移，而不是动量转移。计算预测量子摩擦在石墨烯中比在石墨中弱。Bonn 研究团队设计了一个石墨烯实验，发现石墨烯单层有面内等离激元，水振动可以与之耦合，因此量子摩擦应该存在，尽管其效应比在石墨中弱。研究人员利用激光脉冲去激发浸在水中单层石墨烯的电子，瞬间加热石墨烯的电子云，打破其与水的平衡态。通过监测太赫兹激光脉冲的吸收就可以来推断电子冷却率。研究发现水与石墨烯的电子似乎存在着能量转移(图2)，水加速了电子云冷却；但将石墨烯浸入甲醇或乙醇，电子云的冷却速度比在真空中还慢。这些都是极性液体，但在适当的频率下后者没有出现德拜模式，电子的热弛豫被抑制。

超越白日梦

量子摩擦有什么好的应用？研

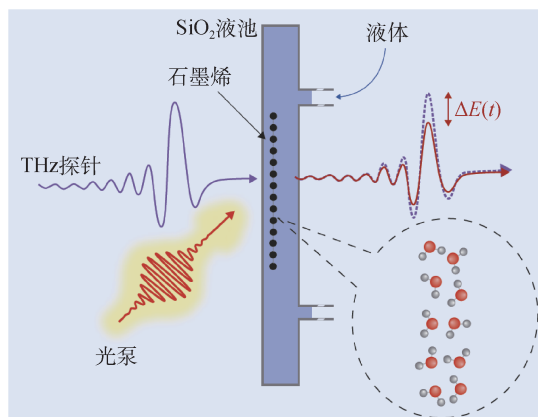


图2 用来寻找“量子摩擦”的太赫兹光谱技术。该技术测量材料(本图为石墨烯片)的电子被激光脉冲加热后的冷却速率

究人员正思考如何利用机械功和电子运动之间的能量转换。比如，通过收集废液流的能量来产生电流，或者操控电子来改变流速，从而制造纳米级阀门或水泵。Kavokine 指出，生物系统由于蛋白质的精细结构可调性，很擅长控制微小尺度上的流动。虽然他不认为目前有谁能达到这种程度的结构可调性，但他们的工作表明，可以利用电子可调性通过非常不同的物理机制来实现类似的特殊功能，这被称为“反仿生路线”。Franzese 认为，理解量子摩擦可能有助于制造低摩擦材料——设计一种本质上摩擦力就很小的材料将会是一个比使用润滑剂更好的选择。而且，将水与固体界面的性质视为多体问题的方法可能会对其他领域——比如流体混合物的过滤和分离——产生影响。同时，Michaelides 和 Bocquet 正在尝试用石墨层的电子激发作为中介，让石墨层两侧的水流可以彼此感应，甚至相互诱导，形成所谓的“流隧道效应”。Troian 设想了量子摩擦这项工作的很多重要应用，从生物系统到膜分离、海水淡化、液体电池、纳米机器等。