

УДК 30.51.31

ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЕ ЖИДКОСТИ В МИКРО- И НАНОФЛЮИДИКЕ: НЕДАВНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ*

Я.Эйжкел
(Университет Твенте)

Недавние экспериментальные исследования проскальзывания жидкости привели к очень интересным результатам, которые могут иметь большое применение в микро- и наноконпонентах lab-on-a-chip** систем. Эксперименты показали сильное влияние гидрофобности и шероховатости поверхности, что может иметь важное значение для мембран из углеродных нанотрубок. Экспериментальные данные согласуются с классическими и недавними теоретическими предположениями. В статье представлен обзор результатов указанных исследований.
Адрес для связи: j.c.t.eijkel@utwente.nl
DOI: 10.5510/OGP20100400047

Введение

Когда мы транспортируем жидкость через каналы устройств lab-on-a-chip, мы всегда приводим в действие массовые силы, действующие на жидкость, такие как градиент давления или электрическая сила. Под влиянием этих сил жидкость проходит краткую фазу ускорения, которая быстро завершается, когда сила трения о стенки становится равной движущей силе, что приводит к небольшой скорости установившегося режима. Чтобы оптимизировать эффективность транспорта жидкости в микро- и наносистемах, крайне важно исследовать величину силы трения и, если возможно, уменьшить ее. Теоретически, трение о стенки количественно определяется принятием некоторых граничных условий на стенке и на рис.1 показаны три возможных случая. Таким образом, жидкость может быть неподвижной (без проскальзывания) или скользить относительно стенки в меньшей или большей степени (поток с проскальзыванием). Третий случай является особенно поучительным, так как он демонстрирует профиль потока для случая, где трение о стенки полностью отсутствует. В этом случае фаза ускорения никогда бы не закончилась, создавая ситуацию как, например, в ускорителях частиц, где частицы могут достигнуть релятивистских скоростей непрерывным приложением возрастающей силы. Недавно интересные результаты были получены физиками, исследующими проскальзывание жидкости как экспериментально, так и теоретически. Экспериментально течение с проскальзыванием, кажется, более предпочтительным, когда имеет место низкий уровень взаимодействия между жидкостью и твердой стенкой, что достигается, когда жидкости являются несмачивающими или воздух (частично) покрывает стенки канала. Проскальзывание жидкости может иметь важные последствия для сообщества lab-on-a-chip, и эта статья имеет целью привлечение внимания к результатам недавних исследований. Одним из возможных применений может быть транспорт жидкости, вызванный перепадом давле-

ний в системах нанофлюидики, где трение возрастает с увеличением отношения поверхности к объему. Результаты исследования, представленные ниже, показали, однако, что электроосмотическое течение (эот) в микро- и наноканалах в хорошо разработанных системах также может быть более эффективным при наличии проскальзывания жидкости.

Теория

Превосходные обзоры экспериментальных и теоретических аспектов проскальзывания жидкости могут быть найдены в [1–3]. Хотя исторически большая часть экспериментальных данных предполагает, что жидкость неподвижна на границе раздела с поверхностью твердого тела, всегда были исследования, противоречащие этому, и теоретики никогда единогласно, не поддерживали граничное условие без проскальзывания [4]. Для классической гидродинамики сплошной среды, Навье (Navier) уже в 1823 году представил граничное условие, которое учитывало проскальзывание жидкости, вдоль поверхности твердого тела, чтобы описать экспериментальные данные, накопленные Жираром (Girard) [5, 6]. Граничное условие Навье устанавливает, что степень проскальзывания жидкости пропорциональна градиенту скорости на стенке $v(y=0) = b(dv(0)/dy)$ (рис.2), и оно, в общем, все еще используется, для описания течения с проскальзыванием. Здесь b имеет единицу длины и названа "длиной проскальзывания" (b на рис.1 и 2). Из-за проскальзывания, средняя скорость в канале v_{pdf} увеличивается, и мы находим, например, для регулируемого давлением потока в прямоугольном канале (с шириной \gg высоты h и вязкостью жидкости η) при градиенте давления $-dP/dx$

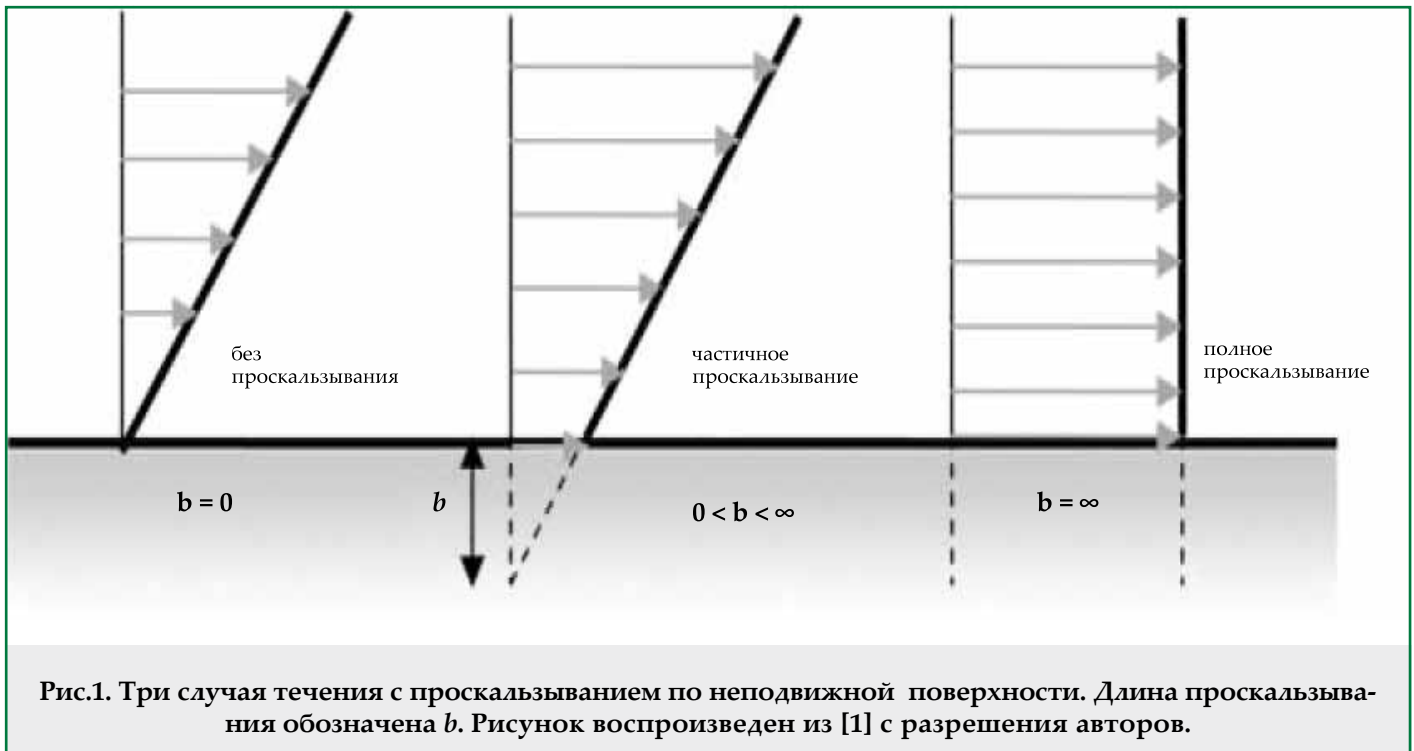
$$\langle v_{pdf} \rangle = \frac{h^2}{12\eta} \left(-\frac{dP}{dx} \right) \left(1 + \frac{6b}{h} \right)$$

Здесь $6b/h$ представляет вклад скольжения, и становится ясно, что проскальзывание только значительно усилит скорость потока в регулируемых давлением системах, когда $b \approx h$. Таким образом,

*Jan Eijkel. Liquid slip in micro- and nanofluidics: recent research and its possible implications. Reprinted with permission from LAB CHIP, 2007, 7, 299-301. Copyright 2007 Royal Society of Chemistry.

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2007/LC/B700364C>

** (прим. перев.) lab-on-a-chip или лаборатория на чипе, это миниатюрный прибор, позволяющий осуществлять один или несколько многостадийных (био)химических процессов на одном чипе площадью от нескольких мм² до нескольких см² и использующий микро- или наноскопические количества образцов для пробоподготовки и проведения реакций.



течение с проскальзыванием становится все более и более важным для гидродинамических систем малого размера. Для систем нанофлюидики, которые имеют порядок величины частиц жидкости, моделирование методом молекулярной динамики широко используется, для предсказания транспорта жидкости [1]. Интерпретация этих результатов в непрерывном пределе, показывает, например, что очень большие длины проскальзывания (порядка микрометров) должны иметь место в углеродных нанотрубках нанометрового диаметра, и, следовательно, возможно увеличение скорости потока на три порядка ($6b/h > 1000$) [7, 8]. Эти огромные увеличения скорости, предсказанные для углеродных нанотроек, также предсказаны (и достигнуты) для биологических каналов, таких как аквапорины, и они связываются с атомарной гладкостью стенок и молекулярным упорядочением свойственным для систем ограниченных размеров [7, 9].

Недавние удивительные теоретические и экспериментальные исследования показали, что скорость электроосмотического течения (эот) может быть повышена за счет проскальзывания, возможно даже в большей степени, чем те системы, которые разработаны согласно оптимальным теоретическим проектам. Исторический консенсус состоит в том, что в эот первый слой молекул жидкости на стенке неподвижен, и движение частиц начинается только за так называемой плоскостью сдвига (плоскостью скольжения). Это соответствует отрицательной длине проскальзывания b в граничном условии Навье, приведенном выше. Муллер и др. в 1986 году и (изменено по просьбе автора – прим. перев.) недавно Джоли (Joly) на основе моделирования методом молекулярной динамики на (фиктивных) несмачивающих поверхностях с поверхностным зарядом, показал, что положительные длины проскальзывания могут существовать в системах, которые проявляют электроосмотическое течение (рис.2) [10⁹, 10]. Его результаты могут быть представлены следую-

щим уравнением для скорости эот в таких системах (поверхностный потенциал V_0 , дзета-потенциал ξ , диэлектрическая постоянная ϵ , дебаевская длина L_D ; уравнение действительно только для $d > L_D$) при наложении осевого электрического поля E .

$$v_{eot} = -\frac{\epsilon \xi E}{\eta} \left(1 + \frac{b}{L_D} \right) \frac{V_0}{\xi}$$

Здесь оба условия b/L_D и V_0/ξ способствуют увеличению скорости из-за скольжения, и выражение непосредственно предполагает, возможно, большие увеличения скорости относительно скорости Гельмгольца - Смолуховского - $\epsilon \xi E/\eta$. Первый вклад из-за скольжения, b/L_D , может легко достигнуть значений столь высоких как 10. Это большое повышение происходит из-за граничного условия Навье, приведенного выше, которое устанавливает, что скорость скольжения пропорциональна градиенту скорости на стенке, который очень велик в эот, т.к. массовая сила полностью проявляет себя в двойном электрическом слое. Повышение проскальзывания, также пропорционально отношению V_0/ξ , значение которого может достигнуть 5. Это повышение происходит оттого, что в классическом эот только (электрокинетический) заряд за плоскостью сдвига, выраженный количественно в дзета-потенциале, влияет на скорость потока, в котором в случае проскальзывания все ионные заряды могут участвовать, и поверхностный потенциал V_0 появляется в уравнениях (рис.2). Таким образом, Джоли и др. предсказывают очень большое повышение скорости эот, если системы проявляют, как продемонстрировано, как проскальзывание жидкости (то есть являются несмачивающими), так и обладают заряженной поверхностью. Важное возражение в этом отношении - то, что смачивающая способность увеличивается введением поверхностного заряда, и поэтому заряженная поверхность в общем - смачивающая. Джоли и др. подробно исследовали это возражение в своем моделировании и вычислили, что скорость

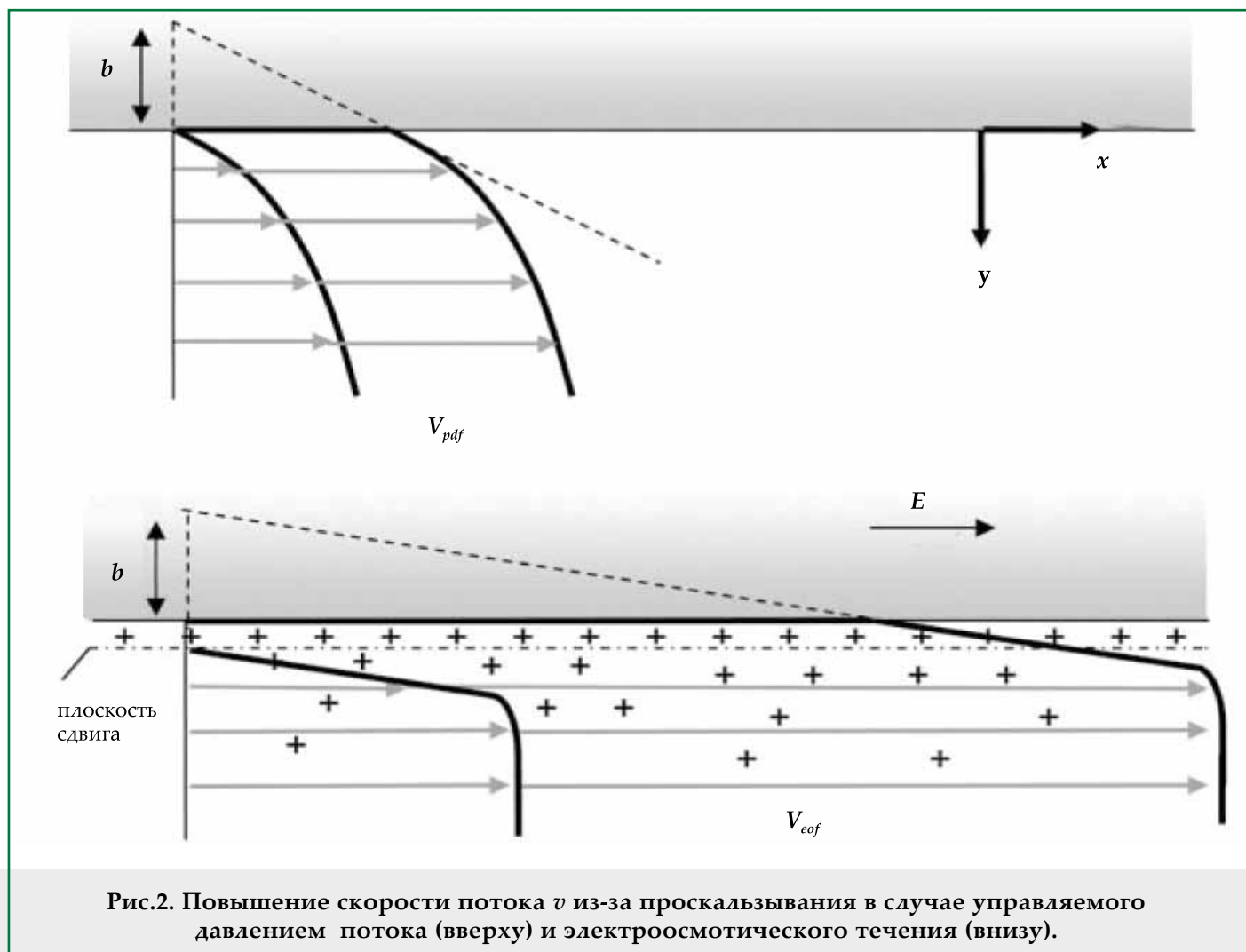


Рис.2. Повышение скорости потока v из-за проскальзывания в случае управляемого давлением потока (вверху) и электроосмотического течения (внизу).

эот может быть в 40 раз выше, чем по Гельмгольцу - Смолуховскому, прежде чем поверхностный заряд усилит смачивающую способность так, что увеличение эот возмещает снижение длины проскальзывания. Они утверждают, что должны существовать системы в 10 раз более быстрым эот, чем сейчас. Некоторые экспериментальные данные, подтверждающие их теорию, будут обсуждены ниже.

Кроме регулируемых давлением потоков и эот, также более экзотический метод движения диффузио-осмос может быть более эффективным при наличии проскальзывания жидкости, как было недавно теоретически показано [11].

Эксперименты

Эксперименты с управляемым давлением потоком ясно продемонстрировали, проскальзывание жидкости в микро- и наносистемах. Самыми внушительными были два недавних эксперимента по улучшению характеристик потока в углеродных нанотрубках, диаметром 2 и 7 нм, соответственно [8, 12]. Используя мембраны, в которых углеродные нанотрубки располагались параллельно, обе группы сообщили о длинах проскальзывания жидкости в микрометровом диапазоне, приводящих к значительному улучшению характеристик (скорости) потока - до трех - четырех порядков. Такое увеличение было предсказано ранее моделированием методом молекулярной динамики [7]. Эти результаты ясно демонстрируют потенциал проскальзывания

жидкости в системах наножидкости. Авторы размышляют о возможных приложениях для проскальзывания, селективного химического распознавания или трансдермальной доставки лекарственных препаратов.

Экспериментальные данные для воды, скользящей в микроканалах по гладким гидрофобным поверхностям, в общем, приводят к значениям b приблизительно в 20 нм [1,13]. Если стенка канала не будет гладкой, но гофрированной (извилистой) (corrugated) или шероховатой и b , то же самое время гидрофобной, то подобная структура будет иметь тенденцию накапливать воздух в пустотах и станет супергидрофобной (с краевым углом, большим, чем 160°). Считается, что это приводит к созданию смежных площадей низкого и высокого проскальзывания, которое может быть описано "эффективной длиной проскальзывания", как окончательное граничное условие [14, 15]. Эта эффективная длина проскальзывания, проявляющаяся на шероховатой поверхности, может составлять несколько десятков микрон, что было действительно экспериментально подтверждено [15, 16]. Неудобство использования супергидрофобных структур в том, что это оно ограничено весьма низкими давлениями жидкости, так как жидкость проникает в извилины (гофры) (corrugations) поверхности тогда, когда давление превышает капиллярное давление, ликвидируя проскальзывание. Это капиллярное давление равно $-2\gamma_{LG} \cos\theta/L$, где γ_{LG} поверхностное натяжение на гра-

нице жидкость-газ, θ краевой угол и L боковой размер шероховатости [15]. Капиллярное давление в 1 атм (пока еще не очень высокое) было получено для стенок канала, покрытого "лесом" из нанотрубок, с длиной проскальзывания приблизительно 2 мкм. [17].

Относительно увеличения зот в гидрофобных каналах, пока еще проведен только один эксперимент, который мог бы указать на это. В интригующем эксперименте Чураева и др. найдено, что средний дзета-потенциал (гидрофобных) метилированных кварцевых капилляров увеличился в 1.5 раза, когда неионное поверхностно-активное вещество было добавлено к текущему раствору [18]. Авторы как возможное объяснение предложили, что частичное проскальзывание в метилированных капиллярах привело к завышению дзета-потенциала, который был откорректирован, когда проскальзывание было ликвидировано добавкой поверхностно-активного вещества. Смысл был в том, что все измерения дзета-потенциала на гидрофобных поверхностях привели к его завышению, из-за скольжения, что было также отмечено Джоли и др. [10]. Проскальзыванием, действительно можно объяснить, неожиданно высокие дзета-потенциалы, измеренные на гидрофобных поверхностях (ссылки см. в [10]).

Будущее

Как упомянуто выше, было уже доказано, что управляемый давлением транспорт может быть более эффективным при наличии проскальзывания, особенно в наноканалах. В наноканалах с естественной гидрофобной поверхностью, таких как углеродные нанотрубки, так и гидрофобизированных возможно получение длины проскальзывания порядка диаметра канала или больше. В микроканалах супергидрофобные поверхности до сих пор лучше представлялись в терминах длины проскальзывания. Здесь будет важно увеличить толерантность супергидрофобной системы к давлению. Улучшенный транспорт флюидов может иметь большое

применение в системах, которое используют поры маленького размера, такие как наносита или селективные системы доставки лекарственных препаратов.

Несомненно, также, что большое будущее имеет улучшенное проскальзыванием электроосмотическое течение, конечно, если улучшение будет порядка в 10 раз выше, чем текущие значения, как предложено Джоли и др. [10]. К примеру системы, которые полагаются на зот для транспорта жидкости, могли бы использовать более низкое управляющее напряжение, или напротив, прокачивать быстрее, не испытывая чрезмерное Джоулево (Joule) нагревание. Следует отметить, что для осуществления вышеуказанных возможностей многие проблемы должны быть еще решены. Например, как уже показали Чураев и другие [18], гидрофобные поверхности склонны к формированию пузырьков, уменьшающих зот из-за отсутствия поверхностного заряда на границе раздела воздух-поверхность жидкости. С другой стороны, поверхности, использованные Чураевым и др., были шероховаты, а использование гладких поверхностей могло бы в целом уменьшить формирование пузырьков. Возможно, идея применения радиальных полей, чтобы вызвать поверхностный заряд в жидкости [19], как предложено Джоли и др., могла бы также быть полезной. Другая возможная проблема – заправка гидрофобных систем жидкостью. Заправка гидрофобных капилляров микронных размеров не будет большой проблемой, так как достаточно давления меньше чем 1 атм. Капиллярное давление, однако, обратно пропорционально диаметру канала, и для наноканалов, или наносит, заправка может стать весьма затруднительной.

В заключении следует отметить, что недавние исследования проскальзывания жидкости привели к очень интересным результатам, которые могут иметь большое применение в микро и наноконпонентах lab-on-a-chip систем.

Перевод с английского: д.т.н. Б.А.Сулейманов

Литература

1. E.Lauga, M.P.Brenner, H.A.Stone. Microfluidics: the no-slip boundary condition in Handbook of Experimental Fluid Dynamics. New York: Springer, 2006.
2. O.I.Vinogradova. Slippage of water over hydrophobic surfaces //International Journal of Mineral Processing. -1999. –V.56. –P.31-60
3. C.Neto, D.R.Evans, E.Bonaccorso etc. Boundary slip in Newtonian liquids: a review of experimental studies //Reports on Progress in Physics. -2005. –V.68. –P.2859-2897.
4. T.M.Squires, S.R.Quake. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale //Reviews of Modern Physics. -2005. –V.77. –P.977-1026.
5. C.L.M.H.Navier. Memoire sur les lois du mouvement des fluides //Mémoires Académie des Sciences de l'Institut de France. -1823. –V.1. –P.389-440.
6. O.Darrigol. Between hydrodynamics and elasticity theory: the first five births of the Navier-Stokes equations //Archive for History of Exact Sciences. -2002. –V.56. –P.95-150.

7. A.Kalra, S.Garde, G.Hummer. Osmotic water transport through carbon nanotube arrays //Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A. -2003. -V.100. -P.10175-10180.
8. J.K.Holt, H.G.Park, Y.Wang etc. Fast Mass Transport Through Sub-2nm Carbon Nanotubes //Science. -2006. -V.312. -P.1034-1037.
9. G.Hummer, J.C.Rasaiah, J.P.Noworyta. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube //Nature. -2001. -V.414. -P.188-190.
- 10°. V.M.Muller, I.P.Sergeeva, V.D.Sobolev, N.V.Churayev. Boundary effects in the theory of electrokinetic phenomena //Colloid Journal. -1986. -V.48. -№4. -P.606-614.
10. L.Joly, C.Ybert, E.Trizac, L.Bocquet. Liquid friction on charged surfaces: from hydrodynamic slippage to electrokinetics //Journal of Chemical Physics. -2006. -V.125. -P.204716.
11. A.Ajdari, L.Bocquet. Giant Amplification of Interfacially Driven Transport by Hydrodynamic Slip: Diffusio-Osmosis and Beyond //Physical Review Letters. -2006. -V.96. -P.186102.
12. M.Majumder, N.Chopra, R.Andrews, B.J.Hinds. Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes //Nature. -2005. -V.438. -P.44.
13. C.Cottin-Bizonne, B.Cross, A.Steinberger, E.Charlaix. Boundary Slip on Smooth Hydrophobic Surfaces: Intrinsic Effects and Possible Artifacts //Physical Review Letters. -2005. -V.94. -P.056102.
14. E.Lauga, H.A.Stone. Effective slip in pressure-driven Stokes flow //Journal of Fluid Mechanics. -2003. -V.489. -P.55-77.
15. C.Cottin-Bizonne, C.Barentin, E.Charlaix etc. Dynamics of simple liquids at heterogeneous surfaces: Molecular-dynamics simulations and hydrodynamic description //The European Physical Journal E. -2004. -V.15. -P.427-438.
16. J.Ou, J.B.Perot, J.P.Rothstein. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces //Physics of Fluids. -2004. -V.16. -P.4635-4643; J.Ou, J.B.Perot. Drag Reduction and μ -PIV Measurements of the Flow Past Ultrahydrophobic Surfaces //Physics of Fluids. -2005. -V.17. -P.103606.
17. P.Joseph, C.Cottin-Bizonne, J.-M.Benoît etc. Slippage of Water Past Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests in Microchannels //Physical Review Letters. -2006. -V.97. -P.156104.
18. N.V.Churayev, J.Ralston, I.P.Sergeeva, V.D.Sobolev. Electrokinetic properties of methylated quartz capillaries //Journal of Colloid and Interface Science. -2002. -V.96. -P.265-278.
19. R.Schasfoort, S.Schlautmann, J.Hendrikse, A.van den Berg. Field-Effect Flow Control for Microfabricated Fluidic Networks //Science. -1999. -V.286. -P. 942-945.

Liquid slip in micro- and nanofluidics: recent research and its possible implications

J.Eijkel
(University of Twente)

Abstract

Recent experimental investigations of liquid slip have yielded highly interesting results that can be of great use to both microfluidic and nanofluidic components of lab-on-a-chip systems. Experiments indicated a large influence of wall hydrophobicity and roughness, with a possible special role for carbon nanotube membranes. These experimental data are supported by both classical and recent theoretical considerations. This paper presents a summary of these data.

Mayenin mikro- və nanohidrodinamik sistemlərdə sürüşməsi: son tədqiqatlar və onların tətbiqi mümkünlüyü

Y.Eyjkəl
(Tvente Universiteti)

Xülasə

Maye sürüşməsinin son təcrübi tədqiqatları, lab-on-a-chip sistemlərinin mikro və nanohidrodinamik komponentlərində tətbiq olunması mümkünlüyü kimi maraqlı nəticələrə gətirib çıxarmışdır. Təcrübələr göstərmişdir ki, hidrofobluğun və səthin qeyri-hamarlığının güclü təsiri, karbonlu nanoboruçulardan olan membranlar üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edə bilər. Təcrübədən əldə edilən məlumatlar klassik və son nəzəri fərziyyələrlə uyğunlaşır. Məqalədə göstərilən tədqiqatların nəticələrinin icmalı təqdim edilir.