arXiv:2303.03342v1 [cond-mat.soft] 6 Mar 2023

简单液体中的表面黏度

Paolo Malgaretti，[1] Ubaldo Bafile，[2] Renzo Vallauri，[2] Pál Jedlovszky，[3] 和 Marcello Sega[4]1)于利希研究中心有限公司，亥姆霍兹埃朗根-纽伦堡可再生能源研究所（*IEK-11*），*Cauerstr.1*，*D-91058 Erlangen*，德国2)意大利国家研究委员会，*"Nello Carrara"*应用物理研究所，*I-50019 Sesto Fiorentino*，意大利3)埃斯特哈齐·卡罗伊大学化学系，*Leányka u. 6*，*H-3300 Eger*，匈牙利4)伦敦大学学院化学工程系，*London WC1E 7JE*，英国

（*电子邮箱：m.sega@ucl.ac.uk）

（日期：2023年3月7日）

通常认为，牛顿液体对微小扰动的响应可由均匀输运系数（如剪切黏度和膨胀黏度）充分描述。然而，流体液体/蒸气边界处存在显著的密度梯度，这表明可能存在非均匀黏度。本文通过对简单液体进行分子模拟，表明界面层的集体动力学会产生表面黏度。我们估算，在所考虑的热力学状态点，表面黏度比体相流体的黏度小 8 至 16 倍。这一结果可能对大气化学和催化中的液体表面反应具有重要意义。

I. 引言

表面（剪切或膨胀）黏度这一概念历史悠久，可追溯至 Marangoni 和 Boussinesq[1–3]，但通常与具有复杂流变学性质的流体相关；在液膜形成[4]，、液滴变形与破碎[5]，、泡沫排液[6,7] 、细胞运输[8]，或电渗[9]等过程中，表面黏度是关键的传输性质。20 世纪 80 年代，人们曾简要探讨过能否在水这类牛顿流体中观察到表面黏度[10]。然而，最初的实验依据[11] 后来遭到否定[12]，，理由是所采用的实验技术探测的是微米尺度界面区域，而任何可能的效应预计都发生在分子尺度上。最近，计算机模拟提供了一些迹象，表明情况确实可能如此：界面分子的单粒子扩散系数最高可达体相中分子的四倍[13]。较高的表面迁移率暗示，简单液体中可能存在显著不同的表面黏度，但这需要更直接的测量。较低的表面黏度可能会对我们理解液体表面上的反应产生深远影响[14]，，尤其是扩散限制反应，因为相应的加速效应与氢键或偶极效应的存在无关[15–17]。本文通过比较分子动力学模拟数据所得的毛细波色散关系与存在自由边界表面时线性化可压缩纳维-斯托克斯方程的数值解，估算液态氩的表面层黏度（见图1）。结果表明，表面模态的传播与黏度极低的模式相符，其表面黏度约为体相黏度的十分之一；而一旦到达第二界面层，就会出现类似体相的声学模式。

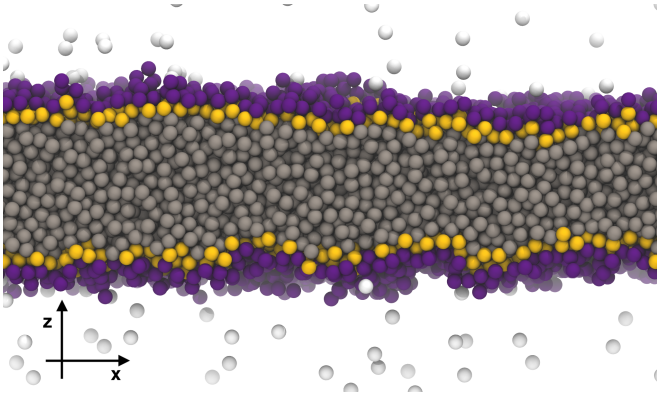

图1. 薄层构型中液-汽界面的细节（沿x –z 平面剖切，表面法线沿z方向）。浅灰色：蒸气；紫色：第一层；黄色：第二层；深灰色：其他液相原子。

II. 方法

我们使用 Lennard-琼斯势 $U(r) = 4\varepsilon\left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6}\right]$ 对氩的液-汽界面进行建模，势参数见表 I。特征时间尺度为 $\tau = \sigma/\sqrt{\varepsilon/m}$。包含$N = 9807$ 个原子的薄层构型被置于尺寸为 $L_x \times L_y \times L_z = 18 \times 6 \times 15$ nm 的模拟晶胞中，采用周期性边界条件，界面法线沿 z 方向。液体薄层的宽度约为 4.7 nm，蒸气则充满模拟盒的其余部分。我们对该系统进行了 54 ns 的模拟，并将构型保存到磁盘，以供分析。更多技术细节见补充材料文本，其中包括所用全部算法的详细信息[13,18–30]。本文涉及的物理量（例如 γ, η, η_b, c）均为液态氩的物理量，通过模拟获得并列于表 I。补充材料文本中还详细说明了

表 I. 模型参数和物理性质汇总

物理量	单位	约化单位
ε	0.99641 千焦/摩尔	1
σ	0.34 纳米	1
m	39.948 原子质量单位	1
τ	2.1489506 ps	1
T	93 K	0.776
p_{vap}	1.44(1) bar	0.00238(1)
ρ	34.0(1) mol/L	0.805(3)
η	227.0(5) μ帕·秒	2.497(4)
η_b	66.1(3) μPa s	0.727(4)
γ	13.98(4) mN/m	0.977(6)
c	790(30) m/s	5.0(2)

我们如何在薄板系统中计算这些物理量，因为该过程与体相情况略有不同。

III. 结果与讨论

为了根据分子动力学模拟估算有效表面黏度，我们将毛细波色散关系的分子动力学模拟结果与连续介质流体动力学的解析结果进行比较。在线性化流体力学框架下，具有自由边界表面的黏性、可压缩但不导热流体中，波矢为$q = |\mathbf{q}|$且频率为 ω 的模式的色散关系由以下各式的零点确定[28,31–33]

$$D(q,\omega) = -\frac{\gamma q^2}{\rho_m} q_\rho + \omega^2 + \frac{4i\omega}{\rho_m}\eta q^2 - 4\frac{\eta^2}{\rho_m^2} q^2 (q^2 - q_v q_\rho). \tag{1}$$

这里，$\rho_m = m\rho$，其中 ρ 为数密度，m 为分子质量，γ 为表面张力，η 为动态剪切黏度，

$$q_v^2 = q^2 - i\omega\rho_m/\eta, \tag{2}$$

and

$$(q^2 - q_\rho^2)[c^2/g - i\omega(\eta_b + 4\eta/3)/\rho_m] = \omega^2. \tag{3}$$

热容比为$g = c_p/c_v$，而 η_b 为体相黏度或膨胀黏度。请注意，文献中常使用一种完全等价的形式，该形式采用了不同的傅里叶变换定义；在式 1 中改变 ω 的符号即可得到该形式。对于远离临界点的简单液体，导热情形与非导热情形之间的差异极小[31]。因此，可以放心地忽略热导率的影响。

偏离 ω 和q趋于零的流体动力学极限后，扰动迟早会达到分子过程的特征长度和时间尺度。如果这些变化足够平滑，就可以在保留流体动力学一般结构的同时，将描述扩展到包含分子关联[25]，但需要引入例如波矢依赖的输运性质。波矢依赖的剪切黏度 $\eta(q)$便是这种情况

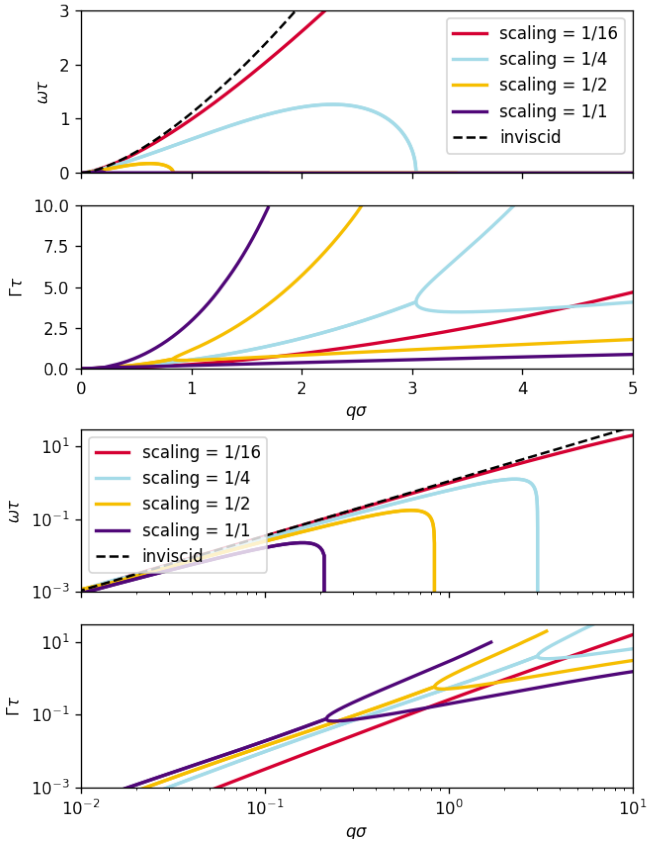

图 2. 由方程 1 的零点数值解得到的色散关系 $\omega(q)$ 的实部（$\omega\tau$）和虚部（$\Gamma\tau$）。物理参数对应于表 I 中报告的参数，剪切黏度和体积黏度均乘以缩放因子（1、1/2、1/4、1/16）。上方两个面板：线性尺度；下方两个面板：对数尺度。色散曲线的计算代码可在 Zenodo[42] 获取。

体相液体中的[24,34,35] 或界面系统[36–39]中的表面张力 $\gamma(q)$。

这里，我们不关注大波矢区域，而是关注 $q \to 0$ 的宏观流体动力学极限。在体相简单液体中，相关效应在色散关系中显现之前，波矢不会达到$q\sigma \simeq 2$[24,25]，其中 σ 表示分子直径。在 q 较小时，通常可以将分子模拟的结果用连续介质流体动力学来解释；尽管为了完整起见，我们也展示了更大波矢下的行为，但本文分析仅限于这一范围。

此外，需要注意的是，在小尺度下可能会出现非局域效应[40,41]。尽管我们考虑的是沿表面平面的$q \to 0$极限，但沿z 方向的强各向异性意味着，原则上在靠近表面处不能忽略非局域性。事实上，应当牢记，使用具有恒定（且局域）输运系数的流体力学连续介质模型来拟合模拟结果时，我们实际上计算的是有效黏度。

要解读低q 区域中分子模拟的任何结果，首先需要求解线性化流体动力学方程，

这样才能将基于粒子的模拟结果与连续介质理论进行比较。我们对方程 1 进行了数值求解，并通过将剪切黏度和膨胀黏度从液态氩原子模型的取值均匀缩减至零，获得了一组色散曲线。所有其他物理参数均固定为相应原子模型中的取值，见表 I。图 2 以线性尺度和双对数尺度展示了这些色散曲线。所有曲线的实部均呈现出与无黏情形相似的初始增长趋势，$\omega(q) = q^{3/2}\sqrt{\gamma/\rho_m}$，随后在临界值$q_c(\eta)$处骤降至零。色散关系的实部消失意味着当$q > q_c$时，信号不再传播。在$q_c$处，色散曲线的虚部出现一个分支点[28],，之后分裂为两支。请注意，无黏流体的理想解没有吸收。除这些解外，在较高的q值下还可能出现非流体动力学分支。由于我们只关注能够达到宏观流体动力学极限$q = 0$的分支，因此不考虑这些解；所有图中也仅展示从原点出发的分支。

如图 2 所示，求得色散关系的数值解，是阐释通过分子动力学模拟得到的微观模型的第一步。为了从分子动力学模拟中获取表面层的色散关系 $\omega(q)$，我们考察了流体动力学模涨落的谱[25],，并将计算范围限制在属于表面层的原子集合内。为选取一个模式，我们令对应的波矢 $\mathbf{q}$ 沿x 方向，并计算集体流的时间序列

$$J_k^{\alpha}(t) = \sum_i v_i^{\alpha} \exp(iq_k x_i) \tag{4}$$

和高度模

$$h_k(t) = \sum_i z_i \exp(iq_k x_i), \tag{5}$$

其中 $\alpha = x,y$ 或 z。索引 i 表示属于表面层或第二层的原子。与周期性边界条件相容的波矢形式为 $q_k = 2\pi k/L_x$，其中 $k \in \{1,2,\ldots\}$。分子层由真正界面分子识别（ITIM）分析[43,44]确定。这项技术已被证明有助于衔接自由表面流体动力学的分子描述与连续介质描述[45]。简言之，该方法将暴露于气相中的原子识别为表面原子，从而考虑热毛细波引起的涨落。识别出第一层中的所有原子后，可对后续分子层重复相同的步骤。更多详情见补充信息（补充材料）文本。

与扩散系数等单粒子动力学性质不同，电流等集体性质（公式 4 和 5）可以毫无问题地定义在一组随时间变化的粒子上，因此即使粒子不断离开或进入该层也不受影响。这正是我们在此提出的方法的核心思想，它使我们能够计算模拟盒中一部分原子的集体性质，从而在本例中获得剪切黏度的位置相关等效量。现在，我们可以逐层计算这一量。

根据时间序列$J_k^{\alpha}(t)$和$h_k(t)$，我们计算自关联函数

$$C_J^{\alpha}(q_k,t) = \langle J_k^{\alpha}(0) J_k^{\alpha}(t) \rangle, \tag{6}$$

$$C_h(q_k,t) = \langle h_k(0) h_k(t) \rangle, \tag{7}$$

以及相应的谱

$$\tilde{C}_J^{\alpha}(q_k,\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) C_J^{\alpha}(q_k,t), \tag{8}$$

$$\tilde{C}_h(q_k,\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) C_h(q_k,t). \tag{9}$$

注意，在体相流体动力学中，问题的对称性使流的数量及相应模式的数量减少为两类：一个纵向模式（$\mathbf{q}\cdot\mathbf{v} = 0$）和两个简并的横向模式（$\mathbf{q} \times \mathbf{v} = 0$）。体相纵向模式与横向模式彼此解耦；在连续介质流体动力学中，后者无法传播。边界表面（法向沿z方向）的存在消除了这种简并，并产生三类集体流模式。其中两个模式C_J^x和C_J^z相互耦合。第三个模式$C^y{}_J$与前两个模式解耦，并且在连续介质流体动力学中具有纯虚数色散关系，即不存在表面剪切模式[31]。补充材料图S1–S5给出了示例谱。此处，为了表征色散关系的实部 $\omega(q)$，我们计算了集体流谱的极大值所对应的频率 $\omega_{\max}(q)$，这是该物理量的典型替代指标[25]。

在图 3 中，我们报告了前两个分子层中各成分 x 和 z 的 $\omega_{\max}(q)$。为了解释传播模式，我们将分子动力学结果与 $D(q\ \omega) = 0$ 的解析解进行比较，其中黏度参数取 η 的不同比例（η_b 相应地进行重新标度）。这些曲线显示在图 3 中（细实线），同时还给出了体相中的声色散关系 $\omega = cq$（虚线）以及理想无黏流体的毛细色散关系 $\omega = q^{3/2}\sqrt{\gamma/\rho_m}$（点划线）。在讨论传播模式$C_J^x$ 和 C_J^z 的结果之前，我们注意到，剩余的两个模式，即 $C^y{}_J$ 和 C_h，是不传播的，也就是说，对于它们而言，$\omega_{\max}(q) = 0$，如补充材料的图 3 所示。在流体动力学区域内，$C^y{}_J$ 不发生传播是预期之中的，因为它是一个横向模式[25]。有趣的是，与体相情况[24]不同，我们在q取较高值时也未观察到传播。另一方面，C_h 不发生传播，则证实了文献 Ref.[38] 的结果。

图3所示第一层的C_J^x和C_J^z谱呈现出的图景是：色散关系与极低黏度相符，黏度范围为 $\eta/16$ 至 $\eta/8$，至少在$q\sigma \simeq 2$之前如此。从图3上排中分子动力学结果与

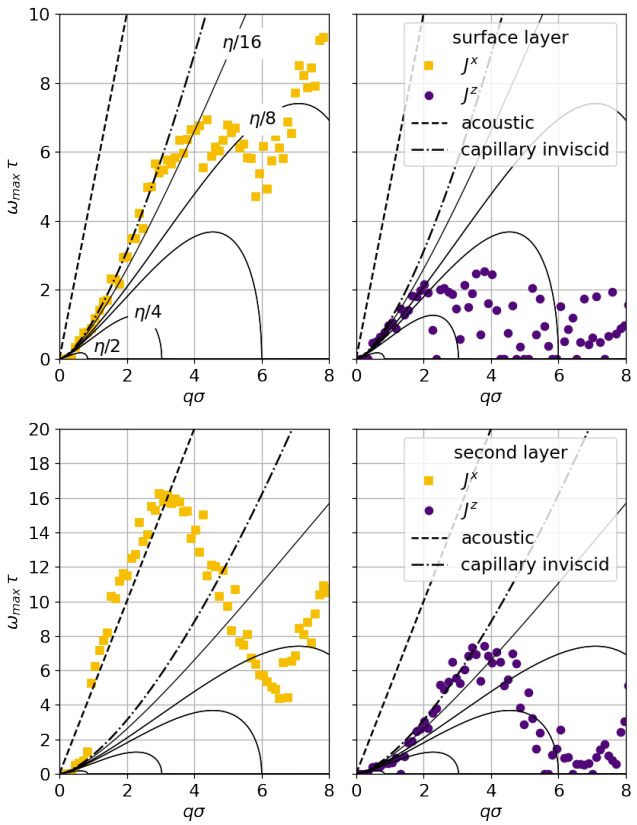

图 3. $\omega_{\max}$ 谱 $C_J^x(\omega,q)$（左列）和 $C_J^z(\omega,q)$（右列），分别对应表面（上排）和第二分子层（下排）。虚线和点划线分别表示声学模式（$\omega = cq$）和毛细波模式（$\omega = q^{3/2}\sqrt{\gamma/\rho_m}$）。实线表示针对不同黏度数值计算得到的色散关系实部。

流体动力学理论的数值解进行比较时，可以清楚地看出这一点。当$q\sigma$大于2时，连续介质流体动力学开始失效，此时将数值解与分子动力学结果进行比较已无意义。在第二层（图3下排）中，沿x方向（左图）仍可看到毛细模的踪迹，但主峰很快便沿声学支移动至$q\sigma \simeq 1$处。这一结果表明，只要分子位于表面层正下方，声波便可沿平行于表面的方向传播。这有力地证明了界面的突变性：体相特征在第二分子层中便已显现，不仅体现在结构性质上[46,47]，，也体现在集体输运性质上。

总体而言，集体动力学似乎得到增强，增强幅度与四氯化碳表面层内单粒子扩散所观察到的程度相差不大[13]；与氩一样，四氯化碳也是简单液体的良好模型。不过，图 3 所报告的结果并不能排除存在黏度等于体相流体黏度的毛细模的可能性，η_c 的值随黏度增加而减小；将 η 作为黏度代入方程 1 的数值解得到$q_c\sigma \simeq 0.22$，该值非常小，以至于尽管进行了长时间模拟，仍几乎不可能用当前的模拟准确分辨，

在这种情况下，无法从模拟数据中观察到任何传播模式。这正是h的模式所呈现的情况。从这个意义上说，C_h 色散曲线的实部与黏度等于体相流体黏度的情况相符。

这只是表面上的矛盾。不同的关联函数突出某些模式而掩盖另一些模式，并不奇怪，即使它们具有相同的色散关系。体相流体中也会出现这种情况：与热扩散相关的瑞利峰在动态结构因子中清晰可见，但由于二者之间存在一个[25] 因子，瑞利峰在纵向流中会受到抑制。这里似乎也呈现出类似的情形：与较低黏度相符的模式在纵向流谱中清晰可见，而与较高黏度相符的其他模式则在表面高度谱中更为突出。毕竟，体相流体的黏度必然会影响毛细波，因为表面的色散关系在深入液体后必须转变为体相的色散关系（我们已经能在第二层看到声色散关系的出现），而后续各层的动力学通过原子间相互作用相互耦合。从这个意义上说，该系统的行为就像两种黏度不同的耦合流体（一个薄的界面层和其下方的体相流体）。

考察色散关系的虚部（即吸收）可以提供进一步的见解。对于单个洛伦兹谱 $L(\omega) \propto 1/[(\omega-\omega_{\max})^2+\Gamma^2]$，谱线展宽 Γ是曲线的半高半宽（hwhm），它决定了扰动指数衰减的倒数时间。然而，只有将三个洛伦兹函数叠加起来，才能较好地描述当前的谱（见补充材料中的图 S1-S5）。为避免拟合过程引入任何偏差，我们决定采用整个谱的 hwhm（$\Gamma_{\rm hwhm}$）作为吸收的替代指标。这个物理量的含义不如单条洛伦兹谱线那样直观。不过，与 $\omega_{\max}$一样，$\Gamma_{\rm hwhm}$ 对分析方案的变化相当稳定（例如，用于计算谱的关联函数长度，或补充材料正文中讨论的滤波窗口大小），并且不依赖拟合过程。

图 4 中，我们给出了针对前两个分子层计算得到的 $\Gamma_{\rm hwhm}$，以及数值计算得到的 $D(q\ \omega)$ 零点的虚部；计算采用的黏度值为 η 和 $\eta/16$（对体积黏度应用相同的缩放因子）。请注意，当黏度值为 η 时，虚部在临界波矢 $q_c\sigma \simeq 0.22$ 处分支为两个解。一个解（低支）随 q 缓慢增加，大致呈线性；另一个解（高支）则随 q 快速增大。对于黏度较低的情形 $\eta/16$，q_c 位于 q 的可见范围之外，因此图中只显示一条曲线。在 C_J^x 和 C_J^z 的谱中，$\Gamma_{\rm hwhm}$ 在黏度为 η 时沿高支急剧上升。C_h 的谱始终在零附近达到峰值，其宽度 $\Gamma_{\rm hwhm}$ 则似乎与 $\eta/16$ 色散曲线相当吻合。吸收数据支持了从 $\omega_{\max}$ 分析中得出的相同图景，表明

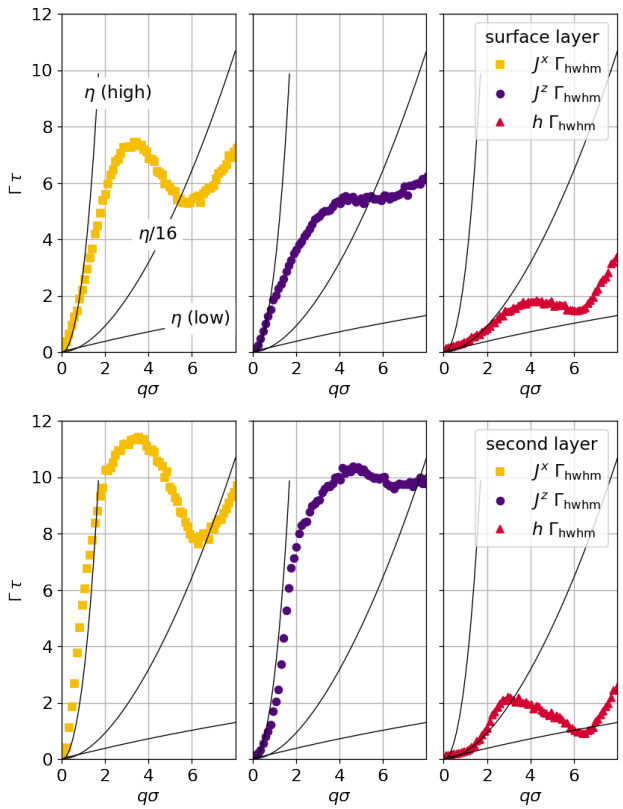

图 4. 表面（上排）和第二分子层（下排）的色散曲线虚部估计值：${}^{x}_{J}C$（左列）、${}^{z}_{J}C$（中列）和${}_{h}C$（右列）。实心符号：Γ_{min}；空心符号：Γ_{hwhm}。实线表示$D(q\ \omega)=0$数值解的虚部。

表面层中再次出现两类模式，其中一类可以用一种黏度来描述，而这种黏度明显低于体相流体的黏度。

这里有必要进一步讨论非蒸发边界条件$J_z = \partial h/\partial t$，它通常用于流体动力学理论中（例如，在推导式 1 时）。严格来说，这一条件并不适用于当前情形，原因并非存在蒸发分子（虽然有，但相对少见），而是表面层的定义方式所致。在当前表述中，原子可以从下层进入表面层，也可以从表面层离开并进入下层，从而使J_z和h都发生瞬时变化。顺带一提，这使关联函数在$t = 0$处的导数不为零，而时间反演通常会要求这一条件成立[29]。因此，不能指望相应的谱满足$C^z_J(q\ \omega) = -i\omega C_h(q\ \omega)$关系。

结论

Goodrich[10] 早期关于简单液体存在表面过剩黏度的直觉，以及 Earnshaw[12] 关于它们可能被限域在狭窄分子区域内的假设，从本质上说都是正确的，尽管并不需要援引弥散界面的存在。事实上，液-汽尖锐界面处强烈的各向异性和非均匀性，会使表面层的集体动力学相较于体相更快，进而使其某些集体模式所对应的黏度显著降低。

众所周知，在尺度小于约三个分子直径时，连续介质流体动力学会在简单液体中失效，此时关联和非局域效应开始发挥重要作用。尽管液-汽界面具有很强的各向异性，但在长波极限下仍然可以计算有效输运性质。第一层中的集体流呈现出毛细模式无可误认的特征，而声学模式早在第二分子层中就可以开始沿表面传播，这表明体相类性质在分子进入第二表面层后便开始出现。我们将集体流的谱解释为两类模式：第一类与体相流体的黏度有关，第二类则与小得多的表面黏度有关。我们将这两类模式的共存归因于一组运动性更高的表面原子的存在，而表面分子扩散系数的结果也支持了这一发现。低黏度模式能够延伸至$q \to 0$极限的多深处，仍是一个悬而未决的问题。

表面存在较低的有效黏度，可归因于非对称环境使界面原子的迁移性增强。人们可能会想知道，在液固或液液界面会发生什么。与刚性基底的强相互作用很可能会降低迁移性[48]并导致表面黏度增加。另一方面，固体表面[49,50]（尽管是非常光滑的表面[51–53]）以及液液界面[54]存在滑移，表明其与另一相的相互作用较弱，这可能与有效表面黏度降低相容，因为滑移长度本质上是黏度与摩擦力之比的度量。

对于自由液体表面，测得的色散关系支持这样一种观点：在简单液体中，表面有效黏度约比体相低一个数量级。这一发现可能会对液体界面处扩散限制反应的动力学产生重要影响。鉴于黏度在反应动力学中的作用[55]，以及液体表面反应[56]在大气化学[57]或催化[15,16,58]中的重要性，即使这种较低的表面黏度仅限于本研究所探测的波矢范围，也很难低估其影响。这意味着扩散限制反应的速率将提高一个与黏度比成反比的因子，因此在本研究中该因子处于8—16的范围内，这一趋势与液固界面处观察到的趋势相反[48]。

补充材料

有关模拟的更多信息；非均匀系统中利用 Green-Kubo 方法计算输运系数的详细说明；以及关于……的详细说明，请参见补充材料

表面分子识别算法；以及所选自相关函数及相关谱图。

[1]C. V. Sternling 和 L. E. Scriven，“界面湍流：流体动力学不稳定性与马兰戈尼效应”，AIChE Journal 5, 514–523 (1959)。[2]M. J. Boussinesq，“关于一种表面黏度的存在：它位于将液体与相邻另一流体分隔开的薄过渡层中”，Ann. Chim. Phys 29, 349–357 (1913)。[3]L. E. Scriven，“流体界面动力学：牛顿型表面流体的运动方程”，Chemical Engineering Science 12, 98–108 (1960)。[4]B. Scheid、J. Delacotte、B. Dollet、E. Rio、F. Restagno、E. A. van Nierop、I. Cantat、D. Langevin 和 H. A. Stone，“表面流变学在液膜形成中的作用”，EPL 90, 24002 (2010)。[5]H. A. Stone 和 L. G. Leal，“表面活性剂对液滴变形和破碎的影响”，Journal of Fluid Mechanics 220, 161–186 (1990)。[6]H. A. Stone、S. A. Koehler、S. Hilgenfeldt 和 M. Durand，“泡沫排液及界面流变学影响的展望”，J. Phys.: Con- dens. Matter 15, S283–S290 (2003)。[7]S. A. Koehler 、 S. Hilgenfeldt 、 E. R. Weeks 和 H. A. Stone，“ 单个普拉托边界的排液：对刚性界面和可移动界面的直接观测”，Phys. Rev. E 66, 040601 (2002)。[8]F. Guglietta、M. Behr、L. Biferale、G. Falcucci 和 M. Sbragaglia，“膜黏度对红细胞瞬态动力学的影响”，Soft Matter 16, 6191–6205 (2020)。[9]Y. Uematsu、R. R. Netz 和 D. J. Bonthuis，“幂律电动行为可直接探测有效表面黏度”，Chemical Physics Letters 670, 11–15 (2017)。[10]F. C. Goodrich，“毛细过剩黏度理论”，Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences 374, 341 370 1981– ( )。[11]J. C. Earnshaw，“水的表面黏度”，Nature 292, 138–139 (1981)。[12]J. C. Earnshaw 和 C. J. Hughes，“水的洁净表面上的高频毛细波”，《朗缪尔》7, 2419–2421 (1991)。[13]B. Fábián、M. Sega、G. Horvai 和 P. Jedlovszky，“计算机模拟揭示的各种非极性、非质子偶极及氢键液体本征表面上的单粒子动力学”，The Journal of Physical Chemistry B 121, 5582–5594 (2017)。[14]M. F. Ruiz-Lopez、J. S. Francisco、M. T. Martins-Costa 和 J. M. Anglada，“水相界面上的分子反应”，Nature Reviews Chemistry 4, 459 475 2020– ( )。[15]S. Narayan 、 J. Muldoon 、 M. G. Finn 、 V. V. Fokin 、 H. C. Kolb 和 K. B. Sharpless，“‘在水上’：有机化合物在水性悬浮液中的独特反应性”，Angewandte Chemie International Edition 44, 3275–3279 (2005)。[16]Y. Jung 和 R. A. Marcus，“关于‘在水上’有机催化理论”，Journal of the American Chemical Society 129, 5492–5502 (2007)。[17]X. Yan、R. M. Bain 和 R. G. Cooks，“微液滴中的有机反应：质谱法揭示的反应加速”，Angewandte Chemie International Edition 55, 12960–12972 (2016)。[18]D. Boda、T. Lukács、J. Liszi 和 I. Szalai，“根据状态方程和蒙特卡罗模拟计算 Lennard-Jones 流体的定容、定压和饱和热容”，Fluid phase equilibria 119, 1–16 (1996)。[19]U. Essmann、L. Perera、M. L. Berkowitz、T. Darden、H. Lee 和 L. G. Pedersen，“一种平滑粒子网格 Ewald 方法”，J. Chem. Phys. 103, 8577 8593 1995– ( )。[20]S. Nosé，“一种用于正则系综模拟的分子动力学方法”，Mol. Phys. 52, 255–268 (1984)。[21]W. G. Hoover，“正则动力学：平衡相空间分布”，Phys. Rev. A 31, 1695 (1985)。[22]N. Michaud-Agrawal、E. J. Denning、T. B. Woolf 和 O. Beckstein，“MD-Analysis：分子动力学模拟分析工具包”，J. Comput. Chem. 32, 2319–2327 (2011)。[23]M. Sega 和 G. Hantal，“部分互溶性较高的液体混合物计算机模拟中的相与界面确定”，Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 18968–18974 (2017)。[24]A. Rahman，“经典液体中的电流涨落”，载于 Neutron Inelastic Scattering Vol. I. Proceedings of a Symposium on Neutron Inelastic Scattering (1968)。[25]J. P. Boon 和 S. Yip，《分子流体动力学》（ McGraw-Hill Inc., 1980 ）。[26]K. Levenberg，“用最小二乘法求解某些非线性问题的方法”，《应用数学季刊》2，164–168（1944）。[27]D. W. Marquardt，“非线性参数的最小二乘估计算法”，《工业与应用数学学会期刊》11，431–441（1963）。[28]K. Falk 和 K. Mecke，“可压缩流体的毛细波”，J. Phys.: Condens. Matter 23，184103（2011）。[29]J. P. Hansen 和 I. R. McDonald，《简单液体理论：软物质应用》（爱思唯尔科学，2013）。[30]A. Savitzky 和 M. J. Golay，“通过简化的最小二乘程序对数据进行平滑和微分”。《分析化学》36，1627–1639（1964）。[31]R. Loudon，“简单流体中热诱导表面涨落理论”，Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences 372，275–295（1980）。[32]J. L. Harden、H. Pleiner 和 P. A. Pincus，“浓聚合物溶液和凝胶中的流体动力学表面模”，《化学物理学杂志》94，5208–5221（1991）。[33]S. Mora 和 J. Daillant，“液体表面的高度与密度关联；X射线散射应用”，《欧洲物理学杂志 B：凝聚态物质与复杂系统》27，417–428（2002）。[34]C.-H. Chung 和 S. Yip，“广义流体动力学与时间关联函数”，《物理评论》182，323（1969）。[35]T. Gaskell、U. Balucani、M. Gori 和 R. Vallauri，“Lennard-Jones液体中波矢依赖的剪切黏度”，《物理学书简》35，37（1987）。[36]K. R. Mecke 和 S. Dietrich，“液-汽界面的有效哈密顿量”，Phys. Rev. E 59，6766–6784（1999）。[37]F. Höfling 和 S. Dietrich，“液-汽界面增强的波长依赖表面张力”，《欧洲物理快报》109，46002（2015）。[38]R. Delgado-Buscalioni、E. Chacon 和 P. Tarazona，“纳米尺度毛细波的流体动力学”，《物理评论快报》101，106102（2008）。[39]J. Hernández-Muñoz、P. Tarazona 和 E. Chacon，“液体表面结构因子中的分层与毛细波”，J. Chem. Phys. 157，154703（2022）。[40]J. Hansen、P. J. Daivis、K. P. Travis 和 B. Todd，“原子流体非局域黏度核的参数化”，Physical Review E 76, 041121 2007( )。[41]D. Duque-Zumajo、J. De La Torre 和 P. Español，“由 Green–Kubo公式得到的非局域黏度”，《化学物理学杂志》152，174108 2020( )。[42]P. Malgaretti、U. Bafile、R. Vallauri、P. Jedlovszki 和 M. Sega，“‘简单液体中的表面黏度’数据集”，Zenodo（2023），https://www.zenodo.org/record/7416368。[43]L. B. Pártay、G. Hantal、P. Jedlovszky、Á. Vincze 和 G. Horvai，“确定界面分子并表征计算机模拟中表面粗糙度的新方法。应用于水的液-汽界面”，J. Comput. Chem. 29，945–956（2008）。[44]M. Sega、G. Hantal、B. Fábián 和 P. Jedlovszky，“Pytim：用于分子模拟界面分析的Python软件包”，J. Comput. Chem. 39，2118–2125（2018）。[45]A. K. Giri、P. Malgaretti、D. Peschka 和 M. Sega，“解析移动接触线处的微观流体动力学”，《物理评论：流体》7，L102001（2022）。[46]E. Chacón 和 P. Tarazona，“超越毛细波理论的本征剖面：一项蒙特卡罗研究”，《物理评论快报》91，166103（2003）。[47]M. Sega、B. Fábián 和 P. Jedlovszky，“软界面上分子与热力学性质的逐层分析和本征分析”，J. Chem. Phys. 143，114709（2015）。[48]C. Sendner、D. Horinek、L. Bocquet 和 R. R. Netz，“疏水与亲水表面的界面水：滑移、黏度与扩散”，《朗缪尔》25，10768–10781（2009）。[49]P. A. Thompson 和 M. O. Robbins，“固体附近的剪切流：外延有序与流动边界条件”，Physical review A 41，6830（1990）。[50]J. S. Hansen、B. Todd 和 P. J. Daivis，“预测固体表面上的流体速度滑移”，Physical Review E 84，016313（2011）。[51]T. A. Ho、D. V. Papavassiliou、L. L. Lee 和 A. Striolo，“液态水可以在亲水表面上发生滑移”，《美国国家科学院院刊》108，16170–16175（2011）。[52]M. Sega、M. Sbragaglia、L. Biferale 和 S. Succi，“通过埃尺度非均匀性正则化水纳米流中的滑移长度发散

，”Soft Matter**9**，8526–8531（2013）。[53]M. Sega、M. Sbragaglia、L. Biferale 和 S. Succi，“化学势在确定纳米通道中水滑移时的重要性”，《欧洲物理学杂志 E》**38**，1–7（2015）。[54]L. Hilaire、B. Siboulet、S. Charton 和 J.-F. Dufrêche，“纳米尺度的液-液流动：滑移与流体动力学边界条件”，《朗缪尔》（2023）。[55]H. Eyring，“黏度、塑性与扩散作为绝对反应速率的实例”，《化学物理学杂志》**4**，283–291（1936）。

[56]I. Benjamin，“液体界面处的化学反应与溶剂化：微观视角”，《化学评论》**96**，1449–1476（1996）。[57]B. J. Finlayson-Pitts，“大气中表面的反应：将实验与理论相结合是预测气溶胶物理化学性质所必需的（但未必充分）条件”，Physical Chemistry Chemical Physics **11**，7760–7779（2009）。[58]N. Taccardi、M. Grabau、J. Debuschewitz、M. Distaso、M. Brandl、R. Hock、F. Maier、C. Papp、J. Erhard 和 C. Neiss，“富镓钯镓相作为负载型液态金属催化剂”，《自然·化学》**9**，862–867（2017）。