

分类号：O469

密 级：公开

学校代码：10363

学 号：2220210103



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目

《电场调控纳米通道中水主动输运
与气泡破裂的机制研究》

论 文 作 者

王允杰

指 导 教 师

章其林

学 科（专业）

材料科学与工程

研 究 方 向

纳米流体

论文提交日期：2025 年 5 月 15 日

分类号：O 469
密 级：公开

单位代码：10363
学 号：2220210103

电场调控纳米通道中水主动输运与气泡破裂的机制研究

Research on the Mechanism of Electric Field Regulated Active
Water Transport and Bubble Collapse in Nanochannels

学 生 姓 名： 王允杰
指 导 教 师： 章其林 教授
专 业 学 位 类 别： 材料科学与工程
研究方向（领域）： 纳米流体

论文答辩日期： 2025 年 5 月 10 日

二、安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：王允杰
日期：2025 年 5 月 15 日

三、安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：王允杰

日期：2025 年 5 月 15 日

指导教师签名：章其林

日期：2025 年 5 月 15 日

电场调控纳米通道中水主动输运与气泡破裂的机制研究

摘要

在纳米限域空间中实现对水和水中纳米气泡结构和动力学性质的精准调控，对于推动微流控技术、纳米机械、纳米催化以及纳米生物科技等领域的应用创新具有关键作用。这些先进技术的应用极为广泛，涵盖纳米泵、过滤膜、微流体芯片、纳米机器人、界面催化和跨膜输运等多个重要领域。尤为重要的是，这些前沿领域的突破对于解决淡水资源的匮乏，提高石油和页岩气采收率，开发可持续新能源以及推进医疗诊断技术的创新，都具有极其重要的现实意义。然而，由于纳米通道的脆弱性、复杂性以及显著的小尺度效应，传统的施加外部压力或热传导方法作为调控手段已不再适用或效能受限。鉴于水分子是极性的，静电场能诱导其有序排列，交变电场能诱导其发生转动。本研究采用分子动力学模拟方法，利用电场的非接触、高定向性、强穿透力和易操控的特性，深入研究了太赫兹纳米水泵的可控机制和静电场作用下纳米水通道内气泡消除机制。主要成果如下：

（1）对可控太赫兹纳米水泵机制的研究表明，特定频率的太赫兹脉冲辐照能够激发水分子发生转动共振，将光能高效地转化为水分子的动能，从而破坏氢键的连接。在偏向辐照情况下，辐照区域的水密度会显著降低，而未辐照区域水几乎不受影响，从而在纳米通道两侧建立压力梯度，驱动水定向流动。进一步研究发现，通过调控脉冲的频率、强度、偏振方向以及辐照区域，可以有效地控制纳米通道中

水的扩散速率和方向。这种基于太赫兹技术的纳米泵策略，具有易于控制、无创和生物兼容等优势，适用于多种纳米通道器件和生物医学工程应用，能为可控纳米流体器件的进一步发展，以及太赫兹技术在生物诊疗领域的创新应用提供坚实的理论基础和技术导向。

(2) 在静电场作用下纳米水通道内气泡消除机制的研究中，发现适宜强度的静电场能够克服分子热运动的干扰，迫使水分子有序排列，增大其自由能，从而在达到临界强度（约为 $0.03 \text{ V/\AA}$ ）时，水分子能够侵入纳米气泡间隙，引发气泡坍塌，有效清除通道阻塞。这一发现为利用静电场清除纳米水通道内气泡提供了重要的科学依据，相比传统静水压力差和机械振动等近程除气泡方法，静电场技术实现了更安全可控的远程除气。

总之，本文的相关研究成果不仅能为纳米流体控制系统的创新发展奠定基础，而且也能为解决微流控设备中的气泡阻塞问题提供新策略，预计将应用在纳米技术、生物医学工程和能源转换等领域，有望催生一系列基于电场调控技术的创新技术与应用。

关键词：太赫兹纳米水泵，气泡堵塞，电场调控，纳米水通道，分子动力学

RESEARCH ON THE MECHANISM OF ELECTRIC FIELD REGULATED ACTIVE WATER TRANSPORT AND BUBBLE COLLAPSE IN NANOCHANNELS

ABSTRACT

The precise control of the structure and dynamic properties of water and nanobubbles in the nanoconfined space is key to promoting application innovation in microfluidic technology, nanomachine, nanocatalysis and nanobiotechnology. The applications of these advanced technologies are extremely broad, covering many important fields such as nanopumps, filter membranes, microfluidic chips, nanorobots, interface catalysis and transmembrane transport. Most importantly, breakthroughs in these frontier areas are of great practical significance for addressing the scarcity of fresh water resources, improving oil and shale gas recovery, developing sustainable new energy sources, and advancing innovation in medical diagnostics. However, due to the fragility, complexity and significant small-scale effects of nanochannels, the traditional methods of applying external pressure or heat conduction as regulatory means are no longer applicable or have limited effectiveness. Since water molecules are polar, an electrostatic field can induce their orderly arrangement, and an alternating electric field can induce their rotation. In this study, the controllable mechanism of terahertz water nanopump and the bubble

elimination mechanism in nano-water channel under the action of static electric field were studied by using molecular dynamics simulation method and the characteristics of noncontact, high orientation, strong penetration and easy manipulation of electric field. The main achievements are as follows:

(1) Studies on the mechanism of controllable terahertz water nanopumps have shown that a specific frequency of terahertz pulses irradiation can stimulate rotational resonance of water molecules, efficiently converting light energy into kinetic energy of water molecules, thereby destroying hydrogen bond connections. In the case of biased irradiation, the water density in the irradiated region is significantly reduced, while the water in the unirradiated region is almost unaffected, thus establishing a pressure gradient on both sides of the nanochannel to drive the directional flow of water. Further research shows that the diffusion rate and direction of water in the nanochannel can be effectively controlled by adjusting the frequency, intensity, polarization direction and irradiation region of the pulse. This nanopump strategy based on terahertz technology has the advantages of easy control, noninvasive and biocompatible, which is suitable for a variety of nanochannel devices and biomedical engineering applications, and provides a solid theoretical foundation and technical guidance for the further development of controllable nanofluid devices, as well as the innovative application of terahertz technology in the field of biological diagnosis and treatment.

(2) In the study of bubble elimination mechanism in nanoscale water

channel under the action of electrostatic field, it is found that the electrostatic field with appropriate intensity can overcome the interference of molecular thermal motion, force water molecules to arrange in an orderly manner, and increase their free energy, so that when the critical strength is reached (about $0.03\text{V}/\text{\AA}$), water molecules can invade the gap of nanoscale bubbles, causing bubble collapse and effectively clearing the channel obstruction. This finding provides an important scientific basis for using electrostatic field to remove bubbles in nano water channels. Compared with the traditional short-range methods such as hydrostatic pressure difference and mechanical vibration, electrostatic field technology can achieve safer and more controllable remote degassing.

In summary, the relevant research results in this paper can not only lay the foundation for the innovative development of nanofluidic control systems, but also provide a new strategy for solving the problem of bubble blocking in microfluidic devices, which is expected to be applied in the fields of nanotechnology, biomedical engineering and energy conversion, and is expected to give birth to a series of innovative technologies and applications based on electric field regulation technology.

Wang Yunjie (Materials Science and Engineering)

Supervised by Zhang Qilin

KEY WORDS: terahertz water nanopump, bubble plugging, electric field regulation, nano water channel, molecular dynamics

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 纳米尺度下的水.....	1
1.2 纳米流体科学.....	2
1.3 纳米水泵机制.....	3
1.4 电场对纳米通道中水的调控.....	7
1.4.1 静电场对纳米通道中水的调控研究.....	7
1.4.2 太赫兹波对纳米通道中水的调控研究.....	8
1.5 水中纳米气泡.....	11
1.5.1 固液界面的纳米气泡.....	11
1.5.2 水通道中的纳米气泡.....	13
1.6 本文研究内容及意义.....	15
第 2 章 分子动力学模拟理论方法.....	16
2.1 分子动力学模拟概述.....	16
2.2 分子动力学的发展历史.....	16
2.3 分子动力学的优势与局限性.....	17
2.4 分子动力学的实施步骤.....	18
2.5 分子动力学中的相互作用.....	19
2.5.1 成键相互作用.....	20
2.5.2 非成键相互作用.....	21
2.5.3 氢键.....	23
2.6 系综分类.....	24
2.6.1 微正则系综.....	24
2.6.2 正则系综.....	24
2.6.3 等温等压系综.....	25
2.6.4 等压等焓系综.....	25

2.7 分子动力学的周期性边界条件和截断半径.....	26
2.7.1 周期性边界条件.....	26
2.7.2 截断半径.....	27
2.8 水分子模型介绍.....	28
2.9 分子动力学模拟常用的软件和硬件.....	29
2.9.1 模拟软件.....	29
2.9.2 硬件配置.....	29
第 3 章 太赫兹脉冲驱动纳米通道中水输运方向的研究.....	31
3.1 引言.....	31
3.2 分子建模和计算方法.....	32
3.2.1 分子建模.....	32
3.2.2 计算方法.....	34
3.3 研究结果.....	36
3.4 本章讨论.....	42
3.4.1 太赫兹纳米水泵的实验设计.....	42
3.4.2 水的红外吸收光谱计算.....	42
3.4.3 氢键的计算.....	43
3.4.4 氢键与太赫兹波极化方向的关系.....	44
3.4.5 纳米通道中水分子偶极方向分布.....	46
3.4.6 水通量与太赫兹波频率的关系.....	47
3.4.7 水通量与纳米通道几何参数的关系.....	47
3.5 本章小结.....	49
第 4 章 静电场引发纳米通道中气泡破裂的研究.....	50
4.1 引言.....	50
4.2 分子建模和计算方法.....	51
4.2.1 分子建模.....	51
4.2.2 计算方法.....	53
4.3 研究结果.....	54
4.4 本章讨论.....	58

4.4.1 分子数密度的计算方法.....	58
4.4.2 纳米气泡对水的阻断现象.....	59
4.4.3 电场抑制纳米气泡成型.....	60
4.4.4 静电场作用下纳米通道中分子的分布情况.....	60
4.4.5 压力、电荷、润湿性差异及直径不同的纳米通道对纳米气泡的影响	61
4.4.6 纳米通道中水分子偶极方向分布.....	63
4.4.7 纳米气泡坍塌的机理分析.....	66
4.4.8 水滑移速度与场强的变化关系.....	67
4.5 本章小结.....	67
第 5 章 总结与展望.....	69
5.1 本文总结.....	69
5.2 工作展望.....	70
参考文献.....	71
攻读硕士学位期间研究成果.....	86
致谢.....	87

第 1 章 绪论

1.1 纳米尺度下的水

水作为自然界中最重要的物质之一，对于地球上的生命和生态系统至关重要。在宏观状态下，水是无色无味的透明液体。水具有较高的介电常数，对众多离子化合物及极性分子展现出优异的溶解能力，是科研实践和工业生产中使用频率最高的溶剂。在科学研究领域，关注度较高的是纳米受限空间的水，当研究体系的尺度在纳米范畴，受限水表现出与宏观水截然不同的性质^[1, 2]。近年来，纳米受限空间的水，在材料科学、物理学以及计算科学领域引发了广泛且浓厚的研究兴趣。在观察纳米受限水分子的结构、分析其热力学性质时，常以一维碳纳米管、二维石墨烯通道和石墨烯界面等作为载体^[3, 162]。在一维通道中，水分子会形成有序的单链结构，凭借氢键首尾相接，呈直线排列，结构稳定^[3, 4]。特定条件下，水分子还会形成围绕碳纳米管轴向的螺旋状结构，并且该结构会受到碳纳米管管径、温度和水分子填充率影响^[5]。在一维通道体系下，水分子也会发生相变。Fu 等人^[6]发现，在单壁碳纳米管中，会发生液-固连续相变冻结成五边形冰纳米管。同时，还存在固-固不连续相变。这些相变进程，受温度、管径等因素影响。二维通道凭借特殊的几何结构与表面特性，为限制水分子搭建起独特的空间，实验中常以石墨烯或 MoS_2 的夹层空间中的水作为研究对象。在受限效应、材料表面性质、分子间作用力以及环境因素等多重因素的综合作用下，二维受限水展现出与体相水完全不同的有序排列模式，涵盖了单层、双层结构，以及更为复杂的结晶态和非晶态多层结构^[7]。Kapil 等人^[8]运用第一性原理计算揭示，在石墨烯通道内，单层水表现出极为丰富的多样化相行为，它们会受温度、范德华参数等影响。除此之外，他们还预测了处于固-液中间状态的六方相。纳米受限水的这些突破性成果，极大拓展了人们对水这一常见物质在微观尺度下的认知边界，也将为材料科学、能源、流体等应用领域注入新的活力。

1.2 纳米流体科学

纳米流体科学是纳米科学领域的一个重要分支，专注于研究纳米尺度下流体特性和离子的输运行为^[9]。相较于已发展多年的纳米尺度下固体行为研究，流体力学及相关输运研究的发展历程不过十几年。造成这一差距的主要原因是纳米流体力学的器件发展相对滞后。令人兴奋的是，近些年的一系列研究成果表明，纳米流体学领域发生了巨大飞跃，众多因素推动着该领域的快速发展。首先，新型纳米材料的研发推动了纳米流体学的发展。从二维（2D）材料（石墨烯、六方氮化硼（hBN）^[10, 11]），到由类似材料制成的一维（1D）材料（如：纳米管）^[12-15]，以及穿插其中的零维（0D）材料（纳米孔），科学家们已成功制出不同维度和形状的纳米材料。目前，这些纳米材料正在进行离子和流体运输方式的常规研究。其次，随着对纳米尺度现象的不断揭示，科学家们开发了更加精确的理论模型来描述纳米流体的行为^[16-18]。这些理论模型的建立，为纳米尺度下实验模型的验证及参数优化提供了指导，及应对实验中尺度过小带来的挑战提供了坚实基础。最后，一些令人惊讶的行为和不同寻常的特性不断被发现，比如纳米通道中的快速水流^[16]、密闭空间水的介电异常^[19]等，它们为纳米流体的研究提供了全新的思路 and 方向，促使科学家们进一步探索如何利用这些特性来优化纳米流体的性能。

随着纳米流体学的不断进步，科学家们发现生物系统在处理离子和流体方面展现出了卓越的效率，水通道蛋白是典型的代表。具有特殊性质的水通道蛋白，它们可以选择性地控制离子和水的跨细胞膜运输^[20, 21]。由于生物通道结构复杂，研究这些生物特性限制条件下流体运动的复杂性变得困难，因而研究者们想到开发具有相似流体特性的人工水通道。在人工通道中模拟生物系统的部分功能，有望为纳米流体领域带来重大变革与突破。在这一背景下，碳纳米管^[4]、石墨烯^[2, 8]等材料制成的人工通道，成为研究纳米流体输运机制的理想选择。研究揭示，亚纳米碳纳米管内的水流速率可与水通道蛋白媲美^[22]，这卓越的输运效率与碳纳米管原子级光滑表面与疏水特性有关^[14, 15]。随后的一些研究表明，碳纳米管的各种参数，如长度、半径、粗糙度和形态，都会对水的输运特性产生影响^[23, 24]。近年来，科学家们通过大量实验和计算模拟的手段，深入研究了水在碳纳米管中的输运机制。尽管当前已对碳纳米管内快速水传输现象

背后的物理机制形成了一定认识，但将碳纳米管应用于实际场景中以研究水的输运时，仍面临许多挑战。

1.3 纳米水泵机制

在生物体中，物质跨膜运输方式可分为两大类：一类是小分子和离子物质的跨膜运输，另一类是大分子和颗粒物质通过膜泡进行的运输^[25]。对于小分子和离子而言，其跨膜运输又可分为被动输运和主动输运两种形式。其中，被动输运是物质从高浓度往低浓度自发进行的运输方式，这种类型的运输不消耗能量，只需要细胞膜内外的浓度差或电位差^[26]。而主动运输是物质逆浓度梯度转运离子或分子的过程，需要消耗 ATP 等能量形式作为动力源^[27]。

20 世纪中期，科学家们发现细胞膜中存在某种通道，其只允许水分子通过。到了 20 世纪 80 年代，美国科学家阿格雷和他的团队发现了水通道蛋白，水通道蛋白是一类小分子蛋白，它允许水分子以极高的速率通过细胞膜而不让其他物质通过。其可以调节细胞的体积和压力，对于维持细胞内外的渗透压平衡至关重要，该发现对于理解细胞如何调控水分子进出具有重要意义，还为治疗与细胞调节相关的疾病提供了新的思路。水通道蛋白的基本形貌和功能已被科学家们揭示，但是从微观层面如何理解这一行为以及其背后的物理机制尚不清晰。于是科学家们利用计算机模拟，围绕人工水通道展开了持续深入的研究，且随着科学的不断进步，逐步揭开了纳米水泵的诸多机制。

在 2001 年，Hummer 等人^[3]使用分子动力学模拟的方法，以（6，6）碳纳米管作为通道，他们观察到一维有序的水分子链能够自发且连续地填充碳纳米管。尽管碳纳米管具有疏水特性，但水分子仍然能够快速地从一端进入并从另一端离开，有效地占据纳米管的中间空间。他们揭示水的传导是由纳米管内部水分子紧密的氢键网络引起的，并且还与纳米管壁的相互作用力有关。在细胞膜上特殊的水通道蛋白启发下，2008 年，Gong 等人^[28]利用石墨烯模仿生物膜，纳米管模仿生物通道，并通过不断改变石墨烯的位置，以模拟外部结构对于水在纳米管道中输运的影响（如图 1-1（a））。其团队经深入探究发现，在纳米尺度下，管外环境对水通量的影响极为显著，若对外部结构通道进行合理设计，水通量可攀升至单碳板系统中流量的近两倍之多。2011 年 Qiu 和他的团队^[29]利用分子动力学模拟通过对悬臂碳纳米管施加振动，发现了一种以悬臂振动

驱动的纳米水泵（如图 1-1（b）），水分子会在离心力的作用下沿着纳米管壁做圆周运动，振动幅度越大管内的水通量越大。此外，他们还发现这种泵送能力不限于在（6，6）碳纳米管中的水分子单链，也适用于大管径内部的块状水。他们的研究成果证明，利用振动悬臂碳纳米管能够实现输水功能，甚至有望于利用水的运输过程中产生的偏置电压实现发电功能。2013 年，Zhang 等人^[30]利用碳纳米管的呼吸模式，发现了荷载呼吸振动的碳纳米管对于管道内水分子运输的影响。在受限的碳纳米管中，当碳纳米管振动时，在一定振幅下水分子会与之产生共振，共振则会使管内水分子之间的氢键发生断裂，从而影响水的输运性质。

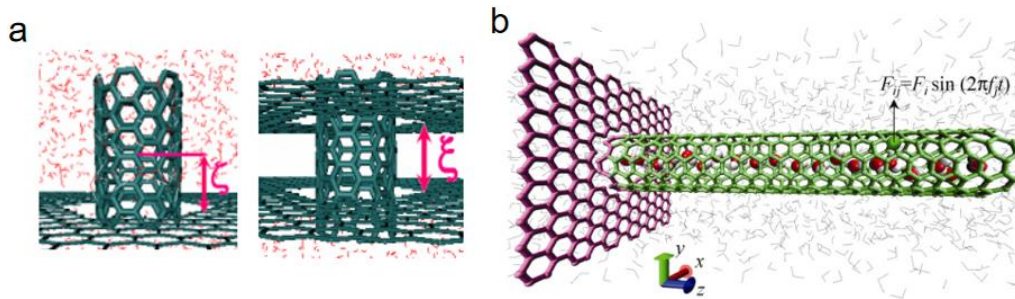


图 1-1 （a）外部结构对碳纳米管内水通量影响的研究模型^[28]（b）悬臂振动纳米水泵^[29]

2015 年，Zhao 等人^[31]报道了一种由小温差驱动海水脱盐过程，区别于传统的压力驱动方式，他们创新性地采用温差作为动力源，其中 NaCl 溶液中的水分子克服了能量势垒，能够被连续泵送通过纳米管膜。这一研究成果，使得开发低成本、低等级热能驱动的高通量小型海水脱盐装置成为了可能。2017 年，Khodabakhshi 等人^[32]提出了一种新型的纳米水泵。他们通过在不对称并且旋转的碳纳米管上修饰部分电荷，实现了产生水流的空间不对称和热力学不平衡的两种条件。结果表明，纳米管的角速度与水通量存在对数关系，带电荷旋转的纳米管的设计能够进行水的定向输送。同年，Wang 等人^[33]针对纳米螺杆泵展开了系统研究，并详细揭示了其内部水流的输运行为（如图 1-2（a））。他们通过改变叶片的表面能和直径，在纳米螺杆泵内发现了簇-簇、伪连续和线性连续三种输水模式。随着叶片润湿性的增加，水通量率呈单调下降趋势。直径较小的螺杆泵内部是有序的水链结构，大螺杆泵内部是体相水为主。这种螺杆泵为水的输送提供了新的视角，而且该螺杆泵在具备合适的直径和螺距的情况下，还展现出了用于盐离子分离的巨大潜力，这可能为未来的海水淡化应用提

供新的线索。2020 年, Hadidi 等人^[34]采用非平衡分子动力学 (NEMD) 模拟方法, 研究了压力和电场共同作用下, 碳纳米管膜内的水输运特性和动力学性质。他们将 (6, 6)、(8, 8)、(12, 12) 这几种类型的碳纳米管的管口形状改变为沙漏形状, 以观察水通量的变化 (如图 1-2 (b))。结果表明, 随着压力差的增大, 孔口由板型向沙漏型转变引起的水通量增强迅速增大。此外, 在沙漏形碳纳米管膜入口处施加轴向电场, 可以进一步提高水通量。

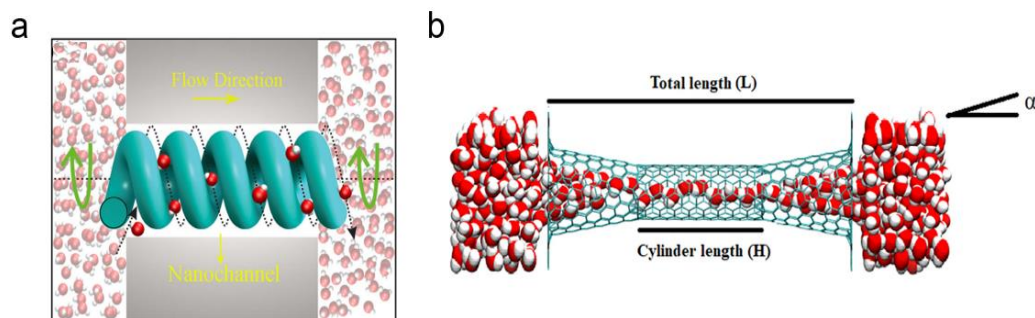


图 1-2 (a) 纳米螺杆泵模型图^[33] (b) 沙漏型纳米水泵^[34]

2021 年, 日本的 Noriyoshi Arai 和他的团队^[35]展示了由简单疏水相互作用驱动的主动水泵。传统的纳米管道输运中需要合适的能量源以及不对称的势空间, 但是他们的这一设计即使在没有压力或密度梯度的情况下, 只要通过改变泵表面的疏水性并不断切换就能实现主动输运水分子。此外, 该模型还具有开关功能, 能够轻松控制水流。2022 年, Chen 等人^[36]研究了横向电场对压力驱动下的单链水通过 (6, 6) 碳纳米管的影响。他们发现, 随着横向电场强度的增加, 管内的水通量呈现出单调递减的趋势, 这是一种很好的开关门控行为, 其原理是横向电场破坏了单链水的氢键结构, 进而导致水分子占有率减少。值得注意的是, 水通量的变化还受到碳纳米管长度的影响。具体而言, 相较于短管, 长管更易受到横向电场的影响, 小场强即可破坏单链水。该研究结果对设计新型门控纳米流体装置具有重要意义。同年, Che 等人^[37]通过计算模拟系统报道了水以单链形式输送时, 不同外部压力下通道润湿性和润湿性分布对水分子输送过程的影响。结果表明, 当外部压力较小并且仿生水通道 (BWC) 为疏水性时, 通道内水分子呈不完全填充状态, 随着外部压力逐渐增大且 BWC 由疏水性变为亲水性时, 水分子会由不完全填充慢慢转变为完全填充状态。具体而言, 亲水性通道在促进水分子单向运输方面具有显著优势。Noriyoshi Arai 团队^[38]在 2023 年提出了一种新的泵送机制。他们利用润湿性不同的纳米通道并

且在管径方向施加噪声波动，研究发现水流不受外界影响而单向流动（如图 1-3（a））。他们指出这是由纳米通道的润湿和脱湿循环的滞后以及空间不对称噪声波动而引起的，并且水的输送依赖于波动，结构波动是影响水通过纳米通道的关键参数。此外，他们提出泵送机制是一个纳米级的能量转换系统，是逆卡诺循环过程，具有极高的能量转换效率。2024 年 Meng 等人^[39]利用分子动力学模拟，探索了花生形状碳纳米管的水输运（如图 1-3（b））。他们揭示花生形纳米管的水输运与轴向分离有关，并且存在一个阈值，最初水传输率随着轴向分离的扩大而增加，随着分离的进一步增加水传输率出现上下波动，最终趋于稳定。值得注意的是，与水通过单个碳纳米管的传输不同，花生形结构的水传输速率随着轴向间距的变化呈现非线性趋势。该发现为探究异型纳米通道结构怎样作用于水分子运输提供了有价值的见解。

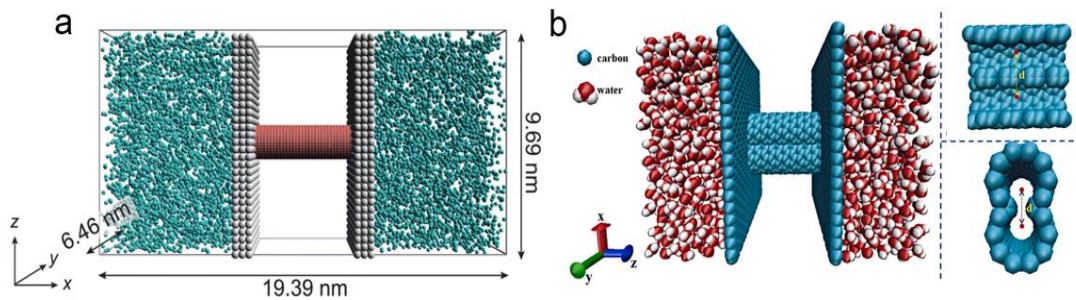


图 1-3 （a）由不对称噪声波动驱动的主动水泵^[38]（b）花生形纳米水泵^[39]

先前的这些研究成果已经对水分子在纳米尺度下的流动方向、能量源等关键要素进行了系统阐述。然而，不可忽视的是，这些研究普遍存在一定局限性。从流动方向的控制层面来看，以上的研究成果仅能达成水分子在纳米通道内的单向流动。在实际应用场景中，如生物体内细胞的物质交换过程，或微流装置中复杂的流体操控，往往需要灵活且精准地调控水分子的双向乃至多向流动，这种单向水分子运输极大地限制了纳米通道在更多领域的实际应用。另外，从能量源层面来看，以往的研究多采用机械振动或高渗透压等较为激烈的方式来进行，对于能量强度和稳定性的要求极高，桥接实验困难，不仅成本高昂，还限制了实际应用的普及与推广。因此，开发一种以远程、无损的持续能量源激发且性能稳定的可控纳米水泵，成为当前该领域亟待解决的关键问题。

1.4 电场对纳米通道中水的调控

1.4.1 静电场对纳米通道中水的调控研究

静电场由静止电荷产生，广泛存在于电荷之间，是一种独特的物理场。其具备远程操作性和便捷性，仅需通过调整电荷分布，就能轻松改变电场强度与方向。洞悉这些特性后，科学家们尝试引入静电场，将其施加于纳米通道，旨在深入探究静电场能否作为引起纳米泵送效应的能量输入。

2015 年，Winarto 等人^[5]利用分子动力学模拟研究轴向电场对不同管径的碳纳米管中水结构的影响（如图 1-4（a））。他们发现在电场作用下，水分子的偶极矩与电场方向一致时，碳纳米管内部的水密度增加，形成了一种有序的冰状水分子结构（如图 1-4（b））。此外，他们还观察到碳纳米管中水结构的氢键寿命延长了。基于水分子在电场作用下展现的优异性质，同年，他们通过模拟的方式提出了电场对不同管径碳纳米管分离水-甲醇的影响^[40]。研究发现，在未施加电场前，甲醇分子比水分子更容易侵入碳纳米管，管内和管外可以使甲醇和水分开，并且这种分离效果与管径相关，在小管径比大管径的纳米管分离效果要好。施加电场后，水分子比甲醇分子更容易侵入碳纳米管，对水的分离效果并不随着碳纳米管管径的增加而降低。2022 年，Kang 等人^[41]利用碳纳米管做了外加电场对于甲烷和水的分离研究。他们得出电场可以调节甲烷和水分子的传输，当电场强度较小时，是由甲烷通过碳纳米管。相反，电场强度较大时，只有水分子可以通过碳纳米管。此外，他们还发现电场方向对碳纳米管的占据顺序也有重要影响。

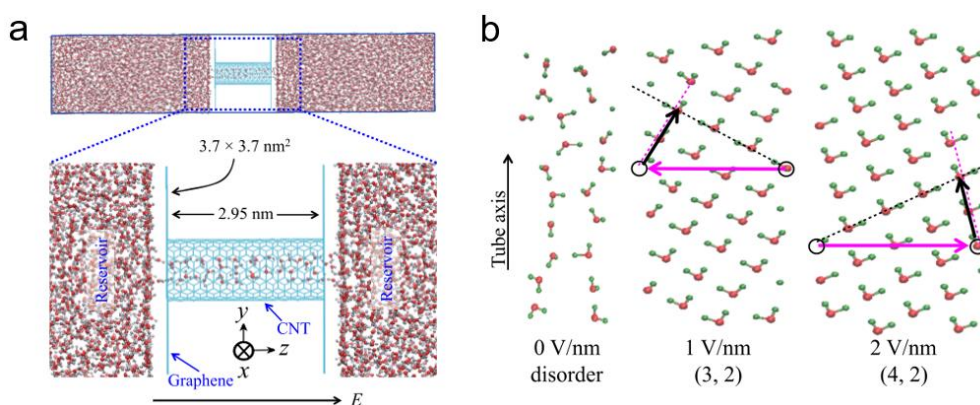


图 1-4 （a）静电场影响纳米通道内水分子结构的研究模型（b）水分子由无序结构转变为有序冰结构^[5]

Brochers 等人^[42]的研究表明, 碳纳米管具有电场屏蔽效应。由于这一效应, 使得过去很少有研究者去讨论水分子在横向电场作用下展现的行为。在 2021 年, Meng 等人^[43]通过分子动力学模拟研究了施加横向电场对于串联碳纳米管内水分子的行为影响。在横向电场作用下, 碳纳米管中的水分子可以实现快速的干湿相变。对于串联碳纳米管, 电场强度较弱, 水分子在管内的占用率随纳米结个数的增加而增加。反之, 在强电场作用下, 有相反的结论。这一研究成果对利用横向电场调节纳米通道的水分子的结构具有重要意义, 对于设计高效的节能装置至关重要。上述研究证明, 静电场作为一种非接触式的操作手段, 能够在较长时间内保持相对恒定的状态, 为远程操作提供稳定的操作环境。在静电场的作用下, 纳米通道内水分子的结构发生了变化, 但是并不能显著影响水分子流速, 增加水的净流量。换句话说, 静电场无法作为纳米水泵的激发方式。因此, 我们还需进一步探索更为适合的能量源。

1.4.2 太赫兹波对纳米通道中水的调控研究

太赫兹技术被誉为“改变未来世界十大技术”之一, 近年来, 太赫兹 (THz) 技术在电子技术和材料、生命科学中一直是充满挑战但又令人兴奋的话题^[44, 45]。太赫兹频率区域占据了位于红外 (IR) 和微波 (MW) 区域之间的电磁波谱的很大一部分。太赫兹波频率范围在 0.1 THz~10 THz, 其波长大约在 3 mm-30 μm 之间 (图 1-5)^[46-48]。由于发射和探测技术的缺乏, 太赫兹电磁波到 20 世纪 80 年代才被有效探测。太赫兹波波长介于红外线与微波之间, 波长较长、能量较低, 具有很强的穿透性。此外, 太赫兹波是电磁波谱中的一种非电离辐射, 它的光子能量较低, 不会破坏人体细胞和 DNA 结构。太赫兹波信号比微波和毫米波具有更好的时间及空间分辨率, 许多生物大分子的振动和旋转频率都在太赫兹波段, 因此通过研究它们的太赫兹吸收光谱, 可以深入了解它们的构型、相互作用和对环境的影响。

太赫兹波对生物体的影响机制主要分为热效应和非热效应两类。其中, 热效应是指太赫兹波照射到生物组织或系统后, 通过加热方式对其产生的影响^[47]。而非热效应则是指太赫兹辐射被吸收后, 对生物组织或系统产生的与升温无直接关联的影响^[44]。太赫兹波在生物体内更易引起热效应。水是生物组织不可或缺的重要组成部分, 与各种生命活动紧密相连, 水分子氢键拉伸、弯曲等

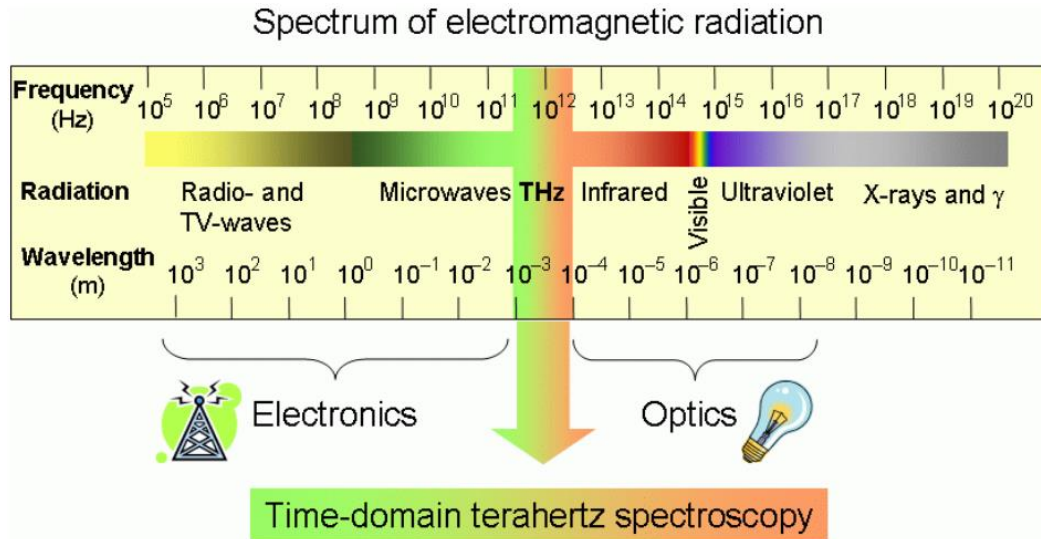


图 1-5 THz 在电磁波谱中的位置示意图^[47]

振动模式在太赫兹频率波段，水的这些振动模式导致水对太赫兹波产生强烈的吸收。由于生物组织含有较高比例的水分，它们对太赫兹辐射的吸收能力强，会将吸收的辐射能转化为热能，从而引起生物体温度的升高。而非热效应的研究，有实验表明，太赫兹波与生物分子中的氢键相互作用，进而引发蛋白质的低频振动，导致其构象发生变化。

2012 年，Rinne 等人^[49]在碳纳米管上附着一系列电极，并在纳米管的外围设置在太赫兹作为周期的振荡点电荷，提出了一种基于时空不对称和电场相移的新型纳米水泵，这种泵送效应是由极化拖拽机制引起的，常见的极性流体都能够实现，不局限于水分子。此外，他们的模拟结果贴近实验，在纳米尺度上应用千兆赫范围的交流电场是可行的。2016 年，Zhang 等人^[50]利用太赫兹电场作为能量源并在管径方向施加渗透压，发现了在 10 THz~20 THz 频率范围内水通量显著增强，其中在 14 THz 下水分子的静流量比零场提高了近三倍，而其他频率下的水通量则没有明显提高。他们指出 14 THz 明显增强的原因，在于水分子存在振动共振和旋转共振模式，对于能量的吸收强。2019 年，Zhu 等人^[51]通过太赫兹电磁波照射一维水通道，发现了水的正常渗透阶段到超渗透阶段的过渡。其原因是，在特定的频率范围内，受限水发生强烈共振从而吸收入射的太赫兹电磁波，而体相水不能共振吸收，从而水发生了跃迁。2021 年，Zhu 等人^[52]提出 31.5 ± 1.0 THz 的光刺激可以使石墨烯膜内部的受限单层水由普通渗透转变为超渗透状态，其中超渗透状态下的渗透率比正常状态高 37 倍。在之前的

研究中，太赫兹电场是施加在整个碳纳米管上的。那么照射一半是否也能实现水的输运？在 2022 年，Zhang 等人^[53]在碳纳米管管轴的正方向上施加太赫兹电场，发现在 14 THz 附近纳米管内可产生超快单向流，并且太赫兹频率太强或太弱时可产生反向的通量。其内在机理被揭示为，正向或负向的通量是由动能和密度梯度之间的竞争决定的。他们的这一发现为设计一个基于太赫兹技术的纳米水泵提供了思路。相比较于传统的一维碳纳米管通道，实验上证明利用光诱导离子在二维膜通道上的主动传输效果更好^[54]。其团队在 2024 年利用分子动力学模拟，设计了一个非对称润湿性二维膜通道，发现在室温和无任何外部压力情况下，27 THz 可以使水分子单向输运^[55]，并且水分子的通量性能高出现有先进的反渗透膜性能近万倍（如图 1-6）。他们的研究结果在调节生物活性和开发可控光响应纳米器件等领域展现出巨大的应用潜力。

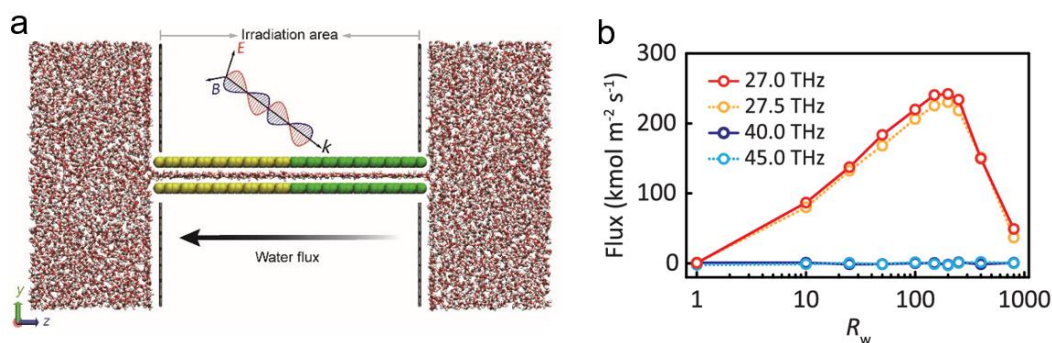


图 1-6 (a) 二维膜通道示意图 (b) 在 2.0 V/nm 的恒定电场强度下，不同太赫兹频率照射二维膜通道时，水通量变化示意图^[55]

太赫兹波，作为一种尖端科技手段，其应用范围已远远超出理论探讨的范畴，近年来在众多科学领域中实现了从理论探索到实际应用的显著飞跃。2020 年，Wu 及其团队^[56]通过分子动力学模拟研究揭示，44 THz 刺激可以有效促进 DNA 双链的解旋过程，提供了一种非热效应、远程操控的新策略，为生物医学带来了创新性的工具。对于这个理论结果，隔年 Zhang 等人^[57]给出了实验上的验证。他们以 DNA 折纸为模型，研究了太赫兹波对生物大分子折叠的影响。研究发现，DNA 在 35.2 THz 下照射 3 分钟，能加速 DNA 双链的解旋过程。这种现象的发生基于共振机制，太赫兹波能与吡啶碱基的振动共振，从而促进碱基对之间的氢键断裂，进而推动了 DNA 结构的重组过程。端粒是纳米级的 DNA 与蛋白质的复合物，太赫兹能使 DNA 快速解旋，端粒酶的表达与癌细胞

有密不可分的关系。2024 年, Yin 等人^[58]通过分子动力学模拟和频率滤波实验发现, 优化频率的 33 THz 波长期照射能有效抑制端粒酶活性, 并引起端粒长度短缩, 从而影响癌细胞存活 (如图 1-7)。此外, 在 33 THz 波照射 21 天的小鼠体内的乳腺癌细胞 (4T1 细胞) 致癌性降低了 70%。他们的这一发现为探索非药物和非侵入性的癌症治疗方法开辟了全新的思路。

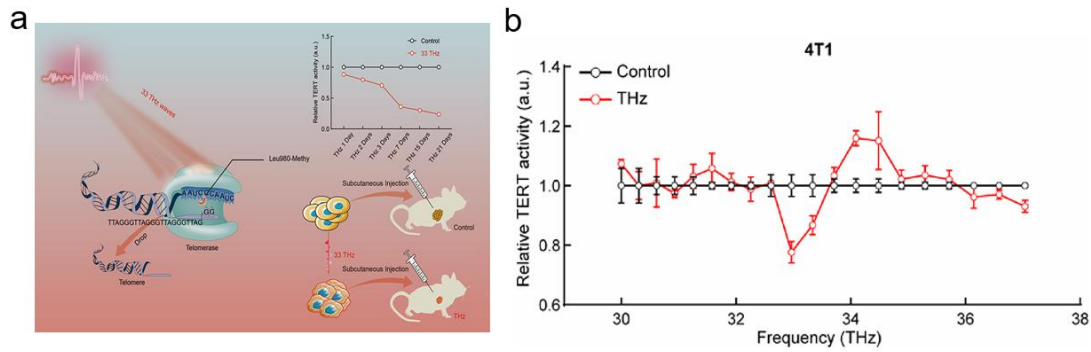


图 1-7 (a) 太赫兹波抑制端粒酶活性实验原理图 (b) 在不同频率太赫兹波照射下, 4T1 细胞端粒酶活性对照组和治疗组的相对变化^[58]

计算模拟与实验研究结果共同表明, 太赫兹波的频率、强度等关键参数具备远程精准调节的特性。在远程条件下, 研究人员通过设置这些参数, 即可为纳米水泵的激发提供稳定且灵活调控的能量输入。当太赫兹波照射到纳米通道时, 能够有效激发其内部水分子微观结构的变化, 促使水分子定向流动, 确保纳米水泵的正常运转, 且利于维持实验的连续性与准确性。因此, 太赫兹波可作为出色的能量源, 为深入研究纳米水泵的性能与应用提供了坚实的技术支撑。

1.5 水中纳米气泡

1.5.1 固液界面的纳米气泡

气泡在人们的生活中无处不在, 例如厨房烹饪过程中产生的烹饪泡沫、孩子们用泡泡机吹出的五彩斑斓的气泡、打开碳酸饮料时溢出的气泡、在荷叶或其他树叶上的气泡等等。这些气泡产生的数量可能很多, 但他们都有一个共同的特点, 很容易破裂和消失。大气泡有易破裂的特性, 那么对于微纳米级别的小气泡是否也容易破裂, 与他们的尺寸大小是否有关联, 是否具有优异的特性, 诸如此类的问题吸引着科学家们不断去探索。纳米气泡一般指的是直径在 100 纳米以上, 1000 纳米以下的微小气泡^[59-61]。科学家们发现, 与宏观的大气泡相比, 由于小尺寸效应, 纳米气泡展示出与大气泡截然不同的性质。纳米气

泡具有卓越的稳定性、大的比表面积、高效的气体传输能力等，使得他们在浮选过程、界面清理等都是较理想的选择^[62, 63]。

最早关于纳米气泡的研究可以追溯到 20 世纪中期，著名的 Epstein-Plesset 理论的提出，其主要用于预测单个纳米气泡的寿命，他预测微米气泡的寿命在毫秒量级，而纳米气泡寿命应该也在毫秒量级甚至更短^[64]。1994 年，表面纳米气泡的概念被 Parker 等人提出来，用于解释实验室中出现的疏水长程作用力^[65]。直到 2000 年，Hu 等人^[66]发表了用原子力显微镜（AFM）拍摄的第一张云母表面纳米气泡的图像（如图 1-8（a）），证明了纳米气泡能稳定存在数小时至数天，甚至更久。随后也有很多关于纳米气泡的真实图像被报道，这些研究，推翻了纳米气泡寿命短的观点。除了实验上的验证外，计算机模拟也成为探索纳米气泡特性的重要工具。研究者们通过模拟软件，能够在虚拟环境中构建出各种形态各异的纳米气泡模型^[67]（如图 1-8（b）），并详细分析不同参数变化对其稳定性及动态行为的影响。

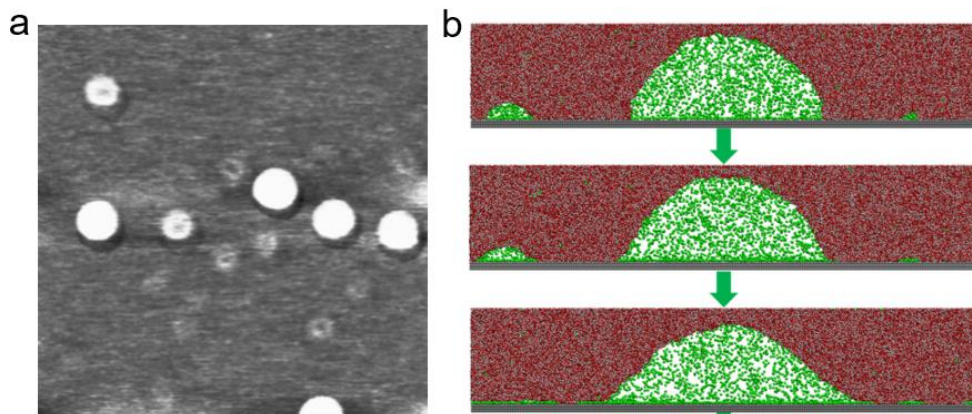


图 1-8 （a）云母表面气泡的 AFM 图像^[66]（b）石墨烯表面纳米气泡随时间的演化过程^[67]

固液界面的纳米气泡是固体与液体界面上形成的充满气体的球状泡，它与界面的高度通常在 10-100 纳米之间，通常是静态的，很容易被显微镜观察到。界面纳米气泡产生的方法主要有电解法、浸入法等。界面纳米气泡的形成与具体的气体类型、固体界面的亲疏水性等多种因素有关^[68]。界面纳米气泡有许多优异的性质；首先，它们具有超高的稳定性。在 2019 年，Qian 等人^[69]提出了一种新型纳米气泡制备方法（DMSO/water exchange），并且开展了表面纳米气泡与溶液饱和性的相关性研究，他们发现纳米气泡不论是在饱和溶液还是非饱和溶液中都能稳定存在，存在时间大约为几小时。这一现象与之前的研究成果非常吻合，进一步证实了纳米气泡的稳定性。其次，在固液界面纳米气泡的内

部具有高密度。在 2020 年, Zhou 等人^[70]基于同步加速器的扫描透射 X 射线显微镜拍摄的画面, 证明了高度凝聚的氧气分子被捕获为界面纳米气泡, 通过对单个纳米气泡的吸收光谱分析后发现, 氧密度比标准大气压下的密度高 1-2 个数量级 (如图 1-9)。这些纳米气泡是在高度饱和的液体环境中发现的, 氧溶解度比平衡氧溶解度高数百倍。他们揭示在高度过饱和的环境中, 纳米气泡内部的高密度会降低气体的扩散速率, 使其保持致密状态, 从而导致这些高密度气泡的稳定性。在 2022 年, Hu 等人^[68]研究了不同气体 (O_2 、 CO_2 等)、润湿性与界面纳米气泡形态之间的关系。他们发现, 初始立方形态的 O_2 团簇在 0.05 ns

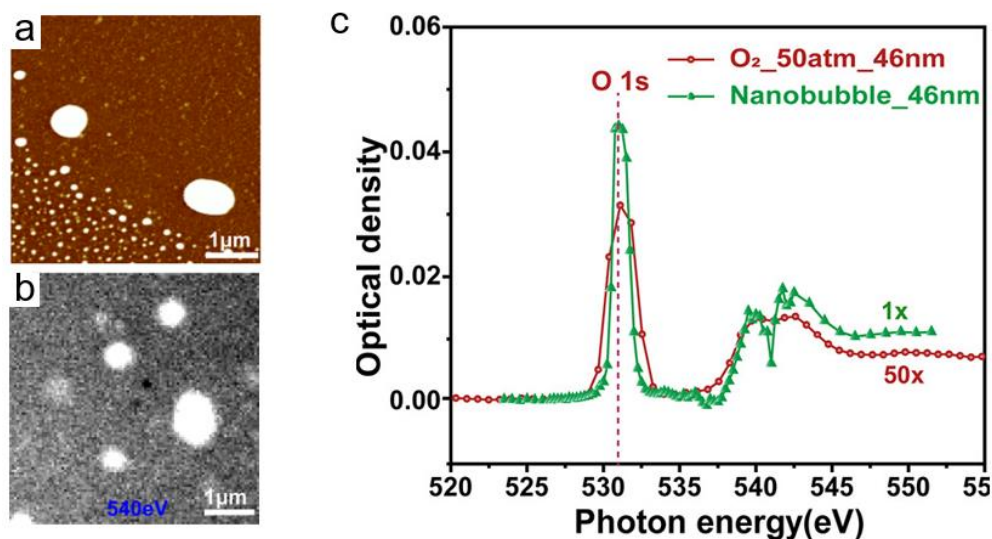


图 1-9 (a) Si_3N_4 膜纳米气泡的 AFM 图像 (b) 纳米气泡的 STXM 透射图像 (c) 纳米气泡内部的氧气吸收谱与 50 个标准大气压下的氧气吸收谱对比^[70]

内会迅速变成半球状并吸附在石墨烯表面, 持续到 20 ns 之内形态几乎保持不变, 这表明 O_2 纳米气泡非常稳定。然而, CO_2 团簇则会在界面上持续扩散直到变成薄薄的一层气体, 表现出完全润湿行为, 说明 CO_2 纳米气泡不稳定。该原理在于, O_2 气固相互作用比液固相互弱, CO_2 则相反。此外, 他们发现通过调节石墨烯界面的润湿性, 纳米气泡的接触角会发生变化, 进而影响纳米气泡形态。他们的工作系统性地说明了几种常见气体纳米气泡的形态, 为研究相关界面物理现象及相关应用的纳米器件带来了关键性认知。

1.5.2 水通道中的纳米气泡

基于过往的研究成果, 纳米气泡具备在水体环境中长时间稳定存在, 不易受到外界条件的影响^[66]。受到先前的启示, 科学家们开始探究水通道中的纳米气泡所呈现的性质。2010 年, Slifka 等人^[71]将激光照射在碳纳米管上, 并利用

光陷和高速相机对碳纳米管进行像捕捉，首次证明了纳米管上形成的纳米气泡。研究发现，在纳米管激光加热的特定点处，气泡从亚微米级生长，随后又塌缩至亚微米级状态。在整个过程中，并未观测到气泡与纳米管发生分离现象，这表明纳米气泡能够稳定存在。此项研究深化了单个碳纳米管层面输运现象的认知，同时明晰了其在各种热管理方案中所蕴含的潜在应用价值。2019年，Desgranges 等人^[72]使用计算模拟揭示了限制在充满水的碳纳米管内纳米气泡的稳定性（如图 1-10（a））。研究发现，管内纳米气泡的稳定性主要取决于几个因素。第一，纳米气泡的配置使其自由能分布比较均匀，不存在自由能梯度，致使纳米气泡溶解缓慢，从而能够稳定存在。第二，靠近输水表面的蒸汽状分子的吸附和气液界面上的氢键作用使得纳米气泡稳定存在。第三，纳米气泡的形成伴随着流体压力的符号变化，流体压力变为正，有助于纳米气泡的机械稳定性。他们还表明，没有任何离子的情况下，可以通过选择热力学条件来控制纳米气泡的稳定性。这一研究成果，从分子水平证明了纳米气泡的长期稳定性，为纳米气泡在能源生产、高压纳米反应器中的应用提供了理论支持。2020年，Rabinowitz 等人^[73]研究了纳米气泡如何控制纳米流体的传输。他们把电解质流通到界面电解质膜，并观察有、无纳米气泡堵塞的情况下，纳米吸管通道的输运情况。当纳米通道堵塞时，纳米气泡会以几何依赖的方式整流并增强离子电流，纳米吸管的流体响应就会发生尺寸依赖性变化，而未堵塞的通道中无此现象，这表明纳米气泡会改变传输行为。此外，通过改变通道表面的特性，可以实现动态操纵纳米气泡。该研究成果对设计由纳米气泡形成和消散过程控制的离子传感器或过滤器有着重要意义。

纳米气泡因其独特的物理化学特性，在众多领域展现出广泛应用前景。然而，在微纳米装置中，纳米气泡却存在负面影响，会对流体性能造成阻碍。2023年，Wei 等人^[74]提出了类似棘轮效应的方法，以消除纳米通道中的纳米气泡，并恢复水流（如图 1-10（b））。在这项研究中，他们使用了两种不同的模拟系统去除纳米气泡，压力驱动系统和振动驱动系统。研究发现，施加静水压力差驱动水分子流动的临界压力值为 120 MPa，纳米气泡完全排出管外需要 140 ns，该方法对于实验条件要求很高。而以机械振动方式去除管内的纳米气泡，在短时间内就可以完成，其原理被揭示为，纳米发生振动时，能够引发水分子

的共振现象，限制在通道内的水分子的氢键遭到破坏，水分子的流动性显著增强，从而将纳米气泡排出。

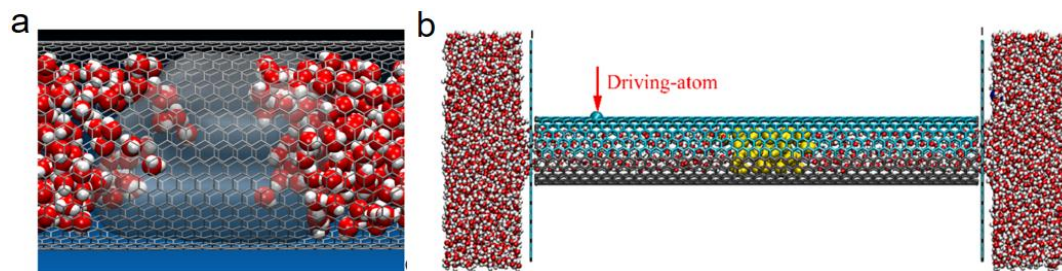


图 1-10 (a) 水通道内的纳米气泡^[72] (b) 机械振动去除纳米气泡模型图^[74]

利用机械振动调控水分子行为，能够有效排出通道内的纳米气泡，并且效率较高。然而，此方法也存在弊端，机械振动可能易使模拟系统崩溃。因此，引入静电场来调节水通道内的水分子的行为，进而引起一些有趣的现象，是极具研究价值的方向。

1.6 本文研究内容及意义

基于以上这样的研究背景，本文将主要的研究焦点集中在两个核心问题上。一是深入研究偏向太赫兹脉冲驱动下纳米通道中水的输运特性。二是致力于探索一种全新的诱导纳米通道中纳米气泡破裂的方法。期望找到一种更加高效、节能且易于控制的纳米气泡破裂途径，为解决纳米通道中纳米气泡相关的科学和技术问题提供新的思路和方法。具体内容如下：

(1) 采用分子动力学模拟方法，将偏向太赫兹脉冲辐照在纳米通道的一半位置，统计纳米通道内水分子的净流量，并重点关注水分子流动的方向。在此基础上，细致地探究了不同频率、场强大小、照射范围以及中心位置对于水分子流量大小和方向造成的影响。同时，详细分析了通道内水分子数密度、氢键数目、动能等物理量，并揭示了可控纳米水泵的物理机制。

(2) 采用分子动力学模拟的方法，创新性地提出一种可用于疏通纳米通道的全新策略。通过施加轴向静电场，考察了纳米通道内水分子和氮气纳米气泡的变化，找到了使纳米气泡坍塌的场强阈值，重点分析了氮气数密度、水分子偶极分布等物理量，并关注水分子自由能的变化。此外，还测试了通道润湿性、直径大小等参数与静电场强度的联系。

第 2 章 分子动力学模拟理论方法

2.1 分子动力学模拟概述

分子动力学模拟作为基于物理、化学原理的计算方法，能用于探究物质微观动力学性质与行为。在分子动力学模拟中，物质被视为由原子构成的基本单元，且每个原子是遵循牛顿第二定律的粒子，通过对牛顿方程进行数值积分，计算原子随时间演化的位置和速度，基于当前原子的位置和速度可以预测它们未来的位置和速度。分子动力学模拟通常聚焦于研究材料的小体积样本或者生物大分子的局部结构，从空间尺度方面来看，现代分子动力学模拟通常能够处理数十万甚至百万级别的原子系统，在微观世界里是一个相当大的量级，几乎可以覆盖到相对较大的分子集合体，但与宏观物质所包含的原子数相比，依然存在差距。从时间尺度方面来看，分子动力学模拟的时间步长通常在飞秒（ 10^{-15} s）级别，这种时间间隔的选择要保证数值稳定性和精度，同时考虑计算效率和资源消耗，通常模拟的时间尺度一般限制在数百纳秒。对于一些生物分子和材料科学的相关研究，如蛋白质折叠、材料扩散等，这些现象往往需要模拟时间达到毫秒。

分子动力学模拟作为一种高效的计算方法，使其成为科学研究中的重要工具，该技术在物理学、计算科学、生物科学、材料科学等多个学科和工程领域中有广泛应用。分子动力学模拟能计算材料的密度以及分析材料内部的缺陷、研究原子在表面的吸附行为等，适用于材料结构表征，如揭示团簇的几何结构、晶体结构和在外界条件（温度、压力）变化时的动态行为等，也能够研究材料的力学性能，如屈服强度、疲劳寿命、硬度等，还可以设计材料与优化性能，如新材料研发和纳米材料设计等。此外，分子动力学模拟常常与第一性原理、有限元分析等其他模拟技术结合，实现多尺度模拟，这种结合方法能够在更广泛的尺度上研究材料行为，并且提供更全面的理论支持。

2.2 分子动力学的发展历史

分子动力学的起源可追溯到 20 世纪 40 年代，在 1941 年，多体运动方程的积分运算首次在计算机上成功实现，这预示着原子运动模拟的诞生。随着计算机技术的飞速发展和微观粒子物理研究的不断深入，科学家们开始广泛利用计算机

模拟统计微观特性。分子动力学开创性的工作是由 Alder 和 Wainwright 在 1957 年提出的,他们通过探索刚性球体之间的相互作用,并使用该方法分析一些简单液体分子之间的相互作用。1964 年, Rahman 利用 Lennard-Jones 电位对液态氩气的动态特性进行了创新性模拟,并使用计算机进行精确分析,其仿真结果与实验结果吻合,这一成果推动了计算机模拟的进程。第一次使用分子动力学模拟技术探索真实系统液态水的特性,在 1974 年,由 Rahman 和 Stilliger 合作完成。1980 年 Andersen 提出并讨论了在恒温或恒压条件下,三种分子动力学模拟仿真方法。此后,分子动力学模拟被逐渐用于研究蛋白质、核酸等生物大分子动力学过程以及材料科学领域。当今时代,分子动力学模拟的精度和效率有了显著提升,人们开发出了许多建模和计算分析的软件,这些软件已成为计算模拟不可或缺的一部分,成为探索前沿领域原子和分子层面的核心工具。

2.3 分子动力学的优势与局限性

分子动力学模拟在现代科学研究中具有很多优势:(1)与传统的实验相比较,分子动力学模拟可以精确控制实验条件、实验可重复性强、安全性高、研究周期较短、能耗较低。(2)原子层面深入洞察,该技术能够提供原子尺度上的详细信息,使科学家能够直接分析原子间相互作用,有助于解释生物分子的微观特性和新材料的设计优化。(3)分子或原子运动可视化,分子动力学模拟软件不仅能够搭建分子或原子结构的静态模型,而且能够展示这些粒子随着时间变化的动态行为,从而揭示微观状态下粒子的运动机制。(4)实时监测分析,分子动力学模拟可以边模拟边分析,研究者根据分析结果的反馈有助于及时发现和解决问题,这种能力对体系庞大的模拟至关重要,避免了浪费计算资源。(5)预测实验结果,很多研究领域是模拟比实验发展更迅速,分子动力学模拟对于实验有一定的指导作用,能够预测实验结果,对比验证实验数据,从而使模拟与实验共同发展。

分子动力学虽然是一种很好的科研利器,但是也存在一些局限性。(1)积分算法的稳定性,积分算法的稳定性与在模拟中设置的时间步长密切相关,时间步长太短会增加计算量,而太长可能导致算法不稳定,观察不到想要的现象。(2)计算模拟存在误差,使用分子动力学模拟做科研,减少了在实验中因为自身操作不当引起的操作误差,其误差来源于计算参数设置错误和算法使用错误。(3)计算能力限制,该方法对于计算机性能有较高要求,一般性能机器做计算模拟,原

子数目通常控制在数十万个原子，时间尺度约为数百纳秒，若在空间和时间尺度上有更高要求需要高性能计算机。（4）软件与硬件依赖性，市面上有关分子动力学的软件琳琅满目，软件的选择和配置会影响模拟计算的精度和效率；硬件方面，高性能计算集群和 CPU 加速设备对模拟的速度有显著提高。（5）理论与实验的差距，分子动力学模拟一般在原子级别，模拟体系中原子数目与宏观物质所含有的原子数有一定差距，模拟的结果与实验结果有差异。此外，计算模拟简化了一些实验中涉及的参数，实验中可能无法复现部分计算模拟。

总之，分子动力学模拟具备很多的优点，但它本身也有许多限制，科学家们正不断优化计算模拟算法，开发更便捷的软件，缩小计算模拟与实验的差距。通过技术的改进和优化，使其在科学研究中的应用前景将越来越好。

2.4 分子动力学的实施步骤

分子动力学模拟的实施步骤包含以下六个方面：

（1）在进行分子动力学模拟时，首先要分析研究的对象，评估采用分子动力学模拟的方法能否解决问题。确定使用该研究方法后，需要读入所有原子的初始坐标、根据研究目的和具体系统选择合适力场、设置模拟盒子的大小和形状、确定周期性边界条件、调控温度和压强、选取合适步长、设置模拟的总时间等。

（2）模拟系统初始化，这个过程不仅包括确定每个粒子的初始位置，还需要为它们分配初始速度。为使系统达到平衡，在某些情况下，需要根据系统的温度调整粒子的速度。此外，应确保粒子之间的距离分布合理，粒子间距离过小，它们之间的相互作用力过大，可能会导致模拟失败。

（3）接着计算每个粒子的力，这些相互作用力是通过势能函数的微分计算得出，每个粒子所受的力是该粒子和它周围所有粒子产生的相互作用力累加得出，这个步骤消耗计算资源大，耗费时间长。

（4）然后求解牛顿运动方程，该步骤是分子动力学模拟的核心任务，模拟系统中包含大量的粒子，而这些方程描述了粒子在力的作用下的运动状态。

（5）相关物理量计算，系统的温度与原子速度密切相关，要根据温度校正原子速度。此外，在等压模拟中，系统体积会发生变化，进而会影响原子的位置，所以要通过压强校正原子位置。这个过程会多次进行，直至整个模拟结束。

（6）输出结果，模拟完成后，根据粒子每个时刻的坐标和速度可以统计很

多量，诸如动能、压强、角度分布、径向分布等，并输出到文件中，（如图 2-1）。

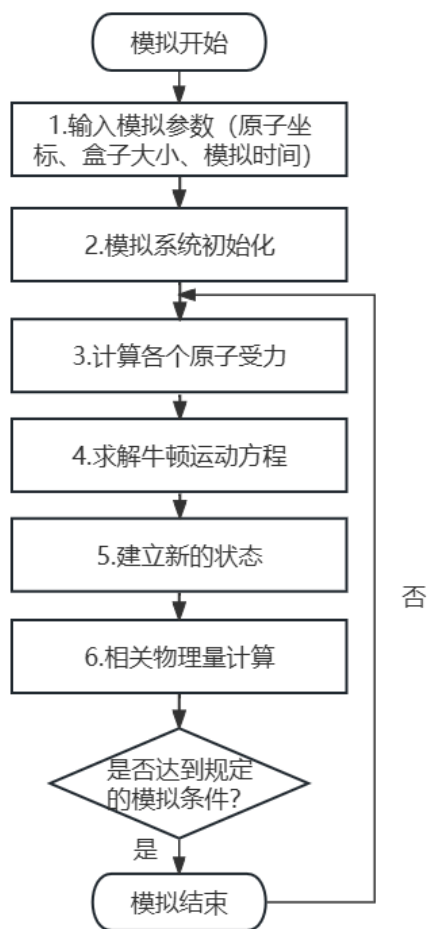


图 2-1 分子动力学模拟流程图

2.5 分子动力学中的相互作用

在分子动力学模拟中，力场是一个非常重要的参数，它是用于计算和描述分子内部和分子间所有可能的相互作用，力场的选择会直接影响模拟的精度和可靠性。用于科学研究的主流力场有三种：AMBER 力场、CHARMM 力场和 OPLS 力场，不同的力场针对的模拟体系不同，对于计算资源的要求也不同。其中，AMBER 力场特别适合于生物大分子如蛋白质、DNA 和 RNA 的模拟，同时也支持多种小分子和溶液模型。CHARMM 力场广泛用于各种小分子且能适应多种不同的模拟条件，它强调准确描述分子或原子在不同环境中的行为，这两种力场可能涉及到较为复杂的模拟系统。OPLS 力场适用于模拟有机小分子和溶液的热力学性质，提供了对密度、蒸发焓等性质的准确预测，它很少用于大分子系统。

模拟过程中，体系内的分子或原子会受到两种主要的相互作用形式：成键相

相互作用和非成键相互作用。其中，成键相互作用主要包含键角相互作用力、二面角扭曲项等；非成键相互作用主要包括库伦相互作用、范德华相互作用等。

2.5.1 成键相互作用

成键相互作用，是指在分子内部通过化学键相连的原子间由化学键的伸缩、弯曲和扭转等运动方式而产生的能量变化。主要包括键伸缩能、键角相互作用和二面角扭曲能这三个核心组成部分，由他们共同决定了分子或原子结构的稳定性和动态性。

(1) 键伸缩能

键伸缩能是用来表示两个通过化学键直接连接的原子间的相互作用。当这两个原子之间的距离（即键长）发生变化时，系统的能量也会随之改变。化学键长短变化引起的能量变化是一种线性关系，可以用谐振子势来模拟，这种简化使得键伸缩能的计算变得简单可行。

谐振子势函数描述第 i 个原子和第 j 个原子之间键伸缩能的变化，其表达式为：

$$V_{\alpha}(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij}^{\alpha} (r_{ij} - \alpha_{ij})^2 \quad (2.1)$$

那它们受到的相互作用力为：

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_{ij}) = k_{ij}^{\alpha} (r_{ij} - \alpha_{ij}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

其中， $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_{ij})$ 是相互作用力， r_{ij} 是实际键长、 α_{ij} 是平衡键长，当 r_{ij} 偏离平衡键长 α_{ij} 时，系统的能量会增加。这种能量的变化对于理解模型稳定性、实时监控模拟系统至关重要。

(2) 键角相互作用

上述的键伸缩能是描述两个原子之间的变化，而键角相互作用涉及到三个原子。当两个通过化学键相连的原子，再与第三个原子相连接时，三个原子就会形成一定的角度，这个角度就是键角。键角的变化所引起的能量变化就是键角相互作用能。

第 i 、 j 、 k 个原子相连接，键角能量的变化可以用谐振子势描述，它的表达式为：

$$V_{\sigma}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_{ijk}^{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (2.3)$$

其中 $V_{\sigma}(\theta_{ijk})$ 是键角相互作用能、 k_{ijk}^{θ} 是常数、 θ_{ijk} 是实际键角、 θ^0 是平衡键角。

当实际键角与初始键角差距变大时，系统受到的键角相互作用能变大。

(3) 二面角扭曲能

在模拟过程中，二面角扭曲能是描述分子内部旋转运动的势能函数，该能量是关注四个原子之间的相互作用，对于系统总能量有着重要贡献。二面角扭曲运动的频率远低于键的伸缩和键角的变化，分子间相互作用也相对较弱，但由于计算复杂性较高，涉及多个原子的相对位置和角度计算，因此达到平衡需要的模拟时间更长。

二面角扭曲能可以用下列公式近似描述：

$$V_{\varepsilon}(\phi_{ijkl}) = k_{\phi}(1 + \cos(n\phi - \phi_b)) \quad (2.4)$$

其中，i、j、k、l为原子序号， $V_{\varepsilon}(\phi_{ijkl})$ 为二面角扭曲势能，n为相因子， ϕ 为四原子形成的二面角。

2.5.2 非成键相互作用

非成键相互作用是决定分子间相互作用的关键因素之一，在分子动力学模拟中扮演着重要的角色。与成键相互作用不同，非成键相互作用不是描述分子内部化学键连接的变化而是研究分子间的相互作用。库伦相互作用和范德华相互作用是非成键相互作用的两个主要组成部分。

(1) 库伦相互作用

库伦相互作用，是一种长程相互作用，它用于处理带电粒子之间的静电吸引力或排斥力。在分子动力学模拟中，计算库伦相互作用需要采用特定的计算方法，例如 Particle Mesh Ewald (PME) 方法。该方法将长程的库伦相互作用划分为长程和短程两部分，并且利用傅里叶函数不断变换，使其能够高效计算长程静电相互作用。

两个粒子之间库伦相互作用的表达式可描述为：

$$V_C(r_{xy}) = f \frac{q_x q_y}{\varepsilon_r r_{xy}} \quad (2.5)$$

那么它们之间的静电力为：

$$F(r_{xy}) = f \frac{q_x q_y}{\epsilon_r r_{xy}^2} \frac{r_{xy}}{r_{xy}} \quad (2.6)$$

其中, x 、 y 是原子序号, q_x 、 q_y 表示电荷量, f 是常量, 其值为 138.935485, $F(r_{xy})$ 表示它们之间的静电力。

(2) 范德华相互作用

范德华相互作用所包含的力有很多种, 有取向力、诱导力、色散力, 区别于库伦相互作用的长程作用力, 它们都是短程相互作用力。在分子动力学模拟中, 通常用 Lennard-Jones (LJ) 势能函数来描述, 该函数包含了一个排斥项和一个吸引项, 与分子间的吸引和排斥相对应 (如图 2-2 (b))。LJ 势能函数本身会延伸到无穷远, 中间每两个原子之间的相互作用都要计算一次, 会导致计算量巨大, 但是当一个粒子与另一个粒子距离达到一定范围后, 它们的相互作用会越来越小。因此, 在实际模拟中会进行截断处理, 将计算相互作用的粒子限制在一定范围, 以此来简化计算。两个原子间的 Lennard-Jones 相互作用表达式为:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.7)$$

在 LJ 势能函数中, ϵ 是势井深度, r 是两个原子之间的距离, σ 是势能为零时两个原子的平衡距离。当 $r=2^{1/6}\sigma$ 时, LJ 势出现最小值, 最小值为 ϵ 的绝对值。LJ 势能函数中, r^{-12} 项是排斥相互作用势, r^{-6} 项是吸引相互作用势。当原子间的距离 r 很大时, r^{-6} 项占主导地位, 是吸引比较强, 这就是范德华相互作用。相反, 当距离 r 很小时, r^{-12} 项占主导地位, 是排斥比较强。LJ 势所对应的图像为:

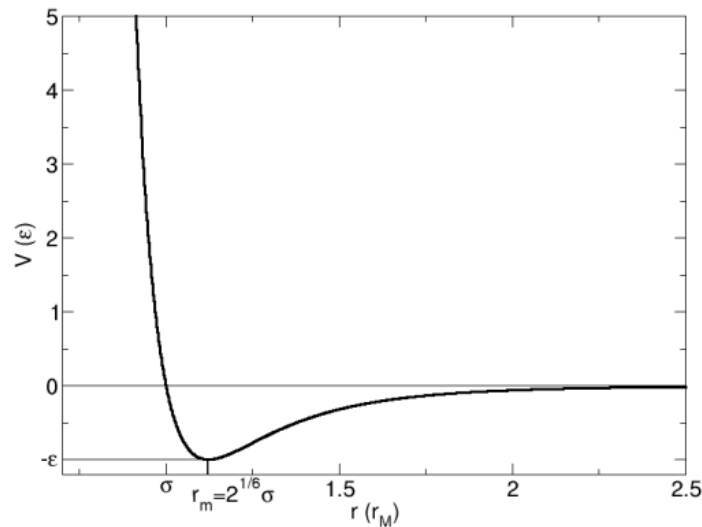


图 2-2 Lennard-Jones (LJ) 势能函数曲线

2.5.3 氢键

氢键是一种特殊的相互作用，主要在分子间或分子内形成。对于氢键的定义具有很多的争议，这种作用力虽然不属于成键相互作用，但却具有类似共价键的特性，如饱和性和方向性。氢键的形成条件为，一个电负性很大的原子 X、一个半径较小且带有孤电子对的原子 Y（例如 O、N），以及一个氢原子。这三个原子之间的相互作用就是氢键，表示形式为 $X-H\cdots Y$ ，X 和 Y 可以是同种元素也可以是不同元素。

氢键的能量大小介于范德华力和共价键之间，约为 $2\sim 8\text{ kcal/mol}$ 。氢键不仅存在于水、氨等小分子间，也存在于像蛋白质和 DNA 这样的生物大分子中。分子间氢键的存在显著提高了物质的熔点和沸点，因为固体熔化或液体汽化时，不仅要克服范德华相互作用，还需要额外的能量来破坏氢键。同样，如果在溶质分子和溶剂分子间形成氢键，那么溶质的溶解度会明显增大。此外，氢键对于分子的粘度和表面张力也会有影响。本研究中，讨论的都是在水中形成的氢键数目，以及表现出的性质，水中形成氢键如图 2-3 所示。其中，某个水分子中的氧原子与周围两个水分子的氢原子形成氢键，该水分子的两个氢原子又和其他氧原子形成氢键。因此，一个水分子最多可以连接周围的四个水分子，形成四个氢键。

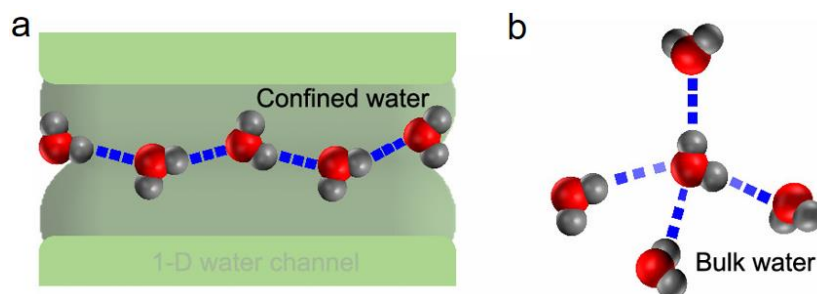


图 2-3 水分子与水分子形成氢键示意图^[51]

在分子动力学模拟中，氢键的识别和计算是基于距离和角度这两个参数，使用不同的模拟软件，对于氢键的判定标准不同。NAMD 中氢键的判定标准为，供体原子（氢原子）与受体原子（氧原子）之间的距离小与或等于 $3.5\text{ \AA}$ ，并且它们之间的夹角小于或等于 30° （详细判定标准见 3.4.3）。氢键并非永久存在，其寿命受温度、溶剂类型、模拟环境等因素影响。模拟中，氢键的重组通常发生在飞秒尺度，而整体氢键网络的寿命更长，可以通过分析轨迹文件，计算不同时间点氢键的存在情况来估计其寿命。

2.6 系综分类

在分子动力学模拟中，模型是由非常小的原子构成，并且每个原子在每一时刻的速度和位置是可计算的，怎么通过这些微观统计数据与宏观层面联系起来，系综起着至关重要的作用。系综的引入是源于统计力学，其主要思想是，通过微观状态下粒子的平均行为来反映宏观系统的性质。系综是多个系统的综合，在一定的宏观条件下，处于各种运动状态且大量结构和性质完全相同，各自独立的小系统的集合。在具体的模拟中，模型由很多粒子组成，由于描述所有粒子的微观状态非常复杂，通常不需要知道每一个状态的具体细节，而是把这些粒子的状态通过一组宏观参数（如能量、温度、压力等）描述。因此，通过系综，可以统计每一个小系统的各种运动状态概率分布和其他物理量，进而揭示其宏观性质。根据不同的宏观约束条件，系综可以分为微正则系综（NVE）、正则系综（NVT）、等温等压系综（NPT）、等焓等压系综（NPH）等。

2.6.1 微正则系综

微正则系综，也被称为 NVE 系综，其中 N 代表模型的粒子个数，V 代表模型体积，E 代表体系总能量，它们都是恒定的。这种系综由许多具有相同粒子数（N）、体积（V）和能量（E）的小系统的集合构成，这些个小系统在空间中是均匀分布的。它是一个适用于描述孤立系统的统计力学模型，因为系统不与外部环境交换能量或物质，从而保持其封闭性，这是较为理想的状态。然而，在实际模拟中不可能实现完全不与外界交换能量，可以将其微弱的能量变化记为 ΔE ，那么系统能量介于 E 和 $E+\Delta E$ 之间。当该系综达到平衡状态，它的每个微观状态具有相同的概率分布。把系统 $E-E+\Delta E$ 间隔内的总的微观状态数记为 N ，则每个微观状态出现的概率为：

$$C = \frac{1}{N} \quad (2.8)$$

根据以上公式还可以写出微正则分布系综的熵表达式：

$$S = k_B \ln N \quad (2.9)$$

其中， S 是系综的熵， k_B 是玻尔兹曼常数。

2.6.2 正则系综

正则系综，是指粒子数（N）保持不变、体积（V）保持不变，温度（T）保持不变的条件下，对系统进行模拟，其也被称为 NVT 系综。正则系综适用于模

拟封闭系统，该系统需要与一个恒温热源进行能量交换，以保持温度恒定。具体的实现方法是，将系统置于一个温度不变的大热浴中，这个大热浴就是无限大的热源，能为系统提供源源不断的能量，且交换能量的过程不会改变热浴的温度。与孤立系统不同，该系统总能量是不确定的，但温度在一个稳定的值，这种能量交换模式确保了在模拟过程中，动能等物理量不会随意变化，使得对系统性质的研究更加精确可靠。正则系综中，系统各种微观状态可以具有不同的能量值，但每一个可能的微观状态出现的概率是相等的。为了简便，把波尔兹曼常数 k_B 和温度 T 记为 β ，即 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ，则其概率分布为：

$$C = A e^{-\beta E_s} \quad (2.10)$$

其中 A 为常数， E_s 为系统总能量。

2.6.3 等温等压系综

等温等压系综，或称为 NPT 系综，是分子动力学模拟中的一种重要的统计力学方法，该系统是保持粒子数 (N) 不变并且在恒定压力 (P) 和恒定温度 (T) 的条件下研究物质的行为。使用该系统模拟时，模拟系统与外界有能量交换，系统的温度保持恒定，系统需要从外界吸收热量或释放热量来维持温度。此外，还通过做功与外界交换能量，系统恒定压力需要通过改变系统的体积大小来实现。当系统的压力低于设定值时，系统会减小模拟盒子的体积来增大压力，相反则会减小压力，这种体积的调整实际上就是做功。该系统一个主要优势是它比较贴近实验条件，很多实验就是在恒温、恒压下进行，所以模拟出的结果更具有预测性和实用性。平衡条件下，该系综的概率分布函数为：

$$\Delta(N, P, T) = \sum e^{-\beta(E_s + PV)} \quad (2.11)$$

其中， $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ， k_B 是玻尔兹曼常数， E_s 是总能量， P 是压力， V 是体积。对上式通过进一步推导，把 $\Delta(N, P, T)$ 记为 Q ，则该系综的吉布斯自由能表达式为：

$$G(N, P, T) = -k_B T \ln Q \quad (2.12)$$

综上，在 NPT 系综中，一个微观状态出现的概率受到压力和体积的影响。

2.6.4 等压等焓系综

等压等焓系综，即 NPH 系综，是分子动力学模拟中特殊且使用较少的系综，它保持系统的粒子数 (N) 不变、压力 (P) 不变、焓值 (H) 不变。焓是一个热

力学量，它的值可以表示为 $H=E+PV$ ，其中 E 是系统内能。由于需要同时控制压力和焓值这两个量恒定，在模拟中调节起来比较复杂。NPH 系综虽然在技术上实现较为困难，很多时候都是在理论上进行探讨和研究，但该系统特别适用于研究固态相变的过程，因为它能提供关于材料相变过程中焓变的详细信息，对深入理解相变的微观机制大有帮助。

2.7 分子动力学的周期性边界条件和截断半径

2.7.1 周期性边界条件

周期性边界条件是分子动力学模拟中一个重要组成部分，其基本思想是将模拟盒子看作可以延伸到无穷远处，且每个盒子都相同，每个粒子都有无限多个镜像粒子。以单层石墨烯为例，石墨烯有一端不能形成完整的碳环，采用周期性后，这一端可以与另一个盒子里面的石墨烯连接，这样无限连接，形成一张无限大的石墨烯网络。在模拟中，当一个粒子从模拟盒子一端离开时，它的镜像粒子就会从它的相反端进入，这样可以维持粒子数的恒定。在三维空间中，假设模拟盒子的形状为立方体，其边长为 l ，那么对于盒子中的任意一个粒子 x ，它的位置矢量 $\vec{r}_x$ 可以通过周期性边界条件进行描述。将 γ 表示为立方体盒子的 x 、 y 或 z 方向，那么，当 $r_{x\gamma} > l$ 时，有 $r_{x\gamma} = r_{x\gamma} - l$ ；当 $r_{x\gamma} < 0$ 时，有 $r_{x\gamma} = r_{x\gamma} + l$ 。简单来说，就是粒子从一个盒子运动到另一个盒子，其位置的变化规律为加上或减去盒子边长的整数倍。除了可以维持粒子数恒定以外，周期性边界条件还可以很好的消除边界效应。如果模拟系统没有设置周期性边界条件，该系统是个有限区域，那么粒子运动到边缘位置可能停止运动或者反射回来，甚至逃逸系统使模拟崩溃。系统是个无限延伸的区域，就可以避免发生类似现象。模拟盒子的形状各种各样，为了提高计算效率，通常将模拟系统置于立方体或长方体内。对于具有晶体结构的系统，通常选择立方体或直角棱镜形状盒子，这些形状可以很好研究晶胞类型和性质。对于研究液体或溶液的模拟系统，周期性边界条件可能会带来一定的误差，但是其可控程度相对较高，此时会选用长方体或者其他更加适合的形状。然而，在实际模拟中，根据模拟的具体需求选择合适的系综，所选择的系综类型不同周期性边界条件的盒子形状和大小也会有所差异。此外，周期性边界条件也存在一定局限性。首先，它不适用于具有明显表面或界面的非均匀系统，其次，它可能会带来误差。如在计算粒子间相互作用力时使用了截断距离，而非计算每个

粒子间的相互作用。

2.7.2 截断半径

在分子动力学模拟的整个流程中，计算原子之间的相互作用，这是最耗时间和资源的一个步骤。对于没有采用截断半径的模拟系统，理论上要计算所有粒子对之间的相互作用。简单来说，一个包含 N 个粒子的系统，每个粒子与其他 $N-1$ 个粒子都有相互作用力。具体计算时，第 i 号粒子与第 j 号粒子会计算一次，第 j 号粒子与第 i 号粒子也会计算一次，这可以记为重复计算，因此，其总的计算次数可以描述为：

$$\frac{N(N+1)}{2} \quad (2.13)$$

对于成千上万乃至更多粒子的系统，利用此方法计算相互作用力需要的计算资源太大。为了简化计算，通过设置一个截断半径，只计算该半径内粒子的相互作用力，在半径之外的粒子相互作用力忽略不计。通常情况下，距离越远粒子间的相互作用力越小，截断半径内部的相互作用力已经包含了绝大部分，忽略半径外的部分不会对模拟结果造成显著影响。截断半径大小与计算模拟息息相关，如果截断半径太小，可能没统计上一些较重要的相互作用力；相反，如果截断半径太大，则会消耗很多计算资源。因此，在选择截断半径时要综合考量这些因素。

（1）范德华相互作用截断方法

范德华相互作用是用来描述粒子间短程相互作用的重要部分，由于此力的特点是作用距离短，在计算模拟中处理范德华相互作用的常用方法 Lennard-Jones 势截断，通过设定一个截断半径来忽略超过该距离的原子对之间的相互作用。可以把截断半径记为 r_c ，当两个原子的距离大于 r_c 时忽略它们之间的范德华相互作用，小于 r_c 是计算的部分。这样的处理方式在大多情况下是有效的，但是在 r_c 处，范德华相互作用力可能会出现一个骤变，从非零值骤变为零。在实际的物理中，原子间的相互作用力是连续且平滑的，而截断距离会导致相互作用突然消失，这种不连续性会影响计算准确性。因此，在使用截断时，可以在 r_c 附近引入缓冲区。其基本思想是，将范德华相互作用逐渐减小到零，这样可以避免力突然发生变化，使系统更加接近真实的物理情况。

（2）库伦相互作用截断方法

库伦相互作用属于长程力，随着两个原子对的距离增加，其强度会按照原子

对距离倒数的二次方进行衰减,这种减小是相对缓慢的,理论上永远不会完全消失。分子动力学模拟关于库伦相互作用截断处理的方法有很多,包括 Ewald 求和方法、Particle-Mesh Ewald (PME) 方法等。Ewald 求和方法:这种方法将求解力的过程划分两个区域,真实空间和倒易空间,库伦相互作用是二者区域结果之和,使得库伦相互作用力在截断半径处缓慢趋向于零,从而避免了力的不连续性。Ewald 方法的主要优点在于精度高,特别适用于周期性边界条件的系统。PME (Particle-Mesh Ewald) 方法:严格来说 PME 方法是对 Ewald 求和方法的一种改进,它是将整个系统划分成网络,利用网格点上的电荷分布计算库伦相互作用。相对于 Ewald 求和方法 PME 方法的计算效率更高,在体系庞大的模拟系统中,可以有效地处理复杂的电荷分布,并且具有较高的并行计算能力。

2.8 水分子模型介绍

不论是在宏观层面研究水的流动性或溶解性,还是在微观状态下研究水分子的行为,水都扮演了重要角色。在利用分子动力学模拟探索水的微观世界时,水分子模型的选择较为重要。模拟软件提供了很多种水分子模型,常用的模型包括:SPC 水模型、SPC/E 水模型、TIP3P 水模型、TIP4P 水模型等,具体参数如表 2.1 所示,不同的水分子模型适用于不同类型的研究。水是由一个氧原子和两个氢原子构成,它们之间有连接的化学键和形成的键角,所以根据水分子的形状和键长是否变化,可以分为刚性水模型和柔性水模型。对于刚性水模型而言,水分子的形状和键长是固定的(键角也固定),即使在模拟中受到力的作用也不会改变,它适用于研究水的整体性质,如流动、扩散等。而柔性水模型,水分子内部的键角和键长会在一定范围内变化,受到力的作用会发生形变,更接近真实的物理情况,适用于研究水的氢键网络以及水的光谱特性等。

表 1 不同水分子模型的参数

水模型	L (nm)	σ (nm)	ε (KJ/mol)	q_O (e)	q_H (e)	θ (°)
SPC	0.100	0.3166	0.650	-0.820	0.410	109.47
SPC/E	0.100	0.3166	0.650	-0.8476	0.4238	109.47
TIP3P	0.09572	0.315061	0.636386	-0.834	0.417	104.52
TIP4P	0.09572	0.315365	0.6480	-1.040	0.517	104.52

根据水分子的结构特点,科学家们提出了 TIP3P 水模型,TIP3P 水模型是刚性水模型,该模型采用三个位点分别代表水分子的一个氧原子和两个氢原子,每个原子都带有特定的电荷。通过修正 H-O-H 的夹角,从 104.52°调整为 109.47°,

因为水分子中氧原子是 sp^3 杂化, sp^3 杂化方式的空间构型是正四面体, 109.47° 刚好与它的夹角对应, 这个键角更加符合水分子的构型。除此之外, 位点上的电荷量和键长也有调整, 于是发展出了 SPC 水模型, SPC 水模型也是刚性水模型。SPC 水模型常用于研究液态水的行为, 而 TIP3P 用于计算比热方面较多。通过科学家不断的研究, 在 SPC 模型的基础上, 研究者发现更改位点上的电荷量可以显著改善模型的性能, 因此, SPC/E (扩展) 模型应运而生; 其中, 氧原子的电荷量从 -0.820 e 调整为 -0.8476 e , 氢原子的电荷量从 0.410 e 调整为 0.4238 e , 它们的键角并没有变化都是 109.47° 。通过对电荷量微小的调整, 使得 SCP/E 模型在模拟水的密度和扩散常数方面表现更加优异。为了更好的统计分子间相互作用以及反映水分子的实际形状, 又提出了 TIP4P 水模型。该模型不再是三个位点, 而是引入了一个虚拟位点 S, 水分子被表示为四个位点。这个虚拟位点 S 在两个氢原子的连线上, 用于模拟水分子的四极矩。这种设置有助于改善水分子周围的电荷分布, 旨在提供对液态水的结构和动力学性质的更精确模拟。

2.9 分子动力学模拟常用的软件和硬件

2.9.1 模拟软件

(1) VMD 软件

VMD 是一款强大的可视化软件, 由美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校的理论与计算生物物理研究组研发而成。该软件能够轻松读取诸如 PDB、PSF、XYZ 等多种常见的分子结构文件格式, 并且提供了丰富多样的分子展示模式, 涵盖球棍模型、范德华模型等, 方便用户从不同角度观察分子的细节和整体形态。在本论文中, 所有模型都是使用 VMD 1.9.3 搭建的。

(2) NAMD 软件

在搭建好实验模型后, 根据研究目的和体系特点, 设置模拟的各种参数, 在设置好输入文件和模拟参数后, 即可在计算资源上运行 NAMD 进行分子动力学模拟。NAMD 本身主要专注于分子动力学模拟计算, 它与 VMD 等可视化软件紧密结合, 可以方便用户观察分子运动轨迹、分析结构变化等。在本论文中, 所有模型均使用 NAMD 模拟计算。

2.9.2 硬件配置

“魔方 III” 超级计算机, 是上海超级计算中心对外提供服务的关键高性能

计算平台(如图 2-3(a))。其具备极为卓越的计算能力,总计算能力达 3400 TFlops。该超算在硬件配置上,搭载了 Intel Skylake Xeon Gold 6142 等高性能处理器,主频为 2.6 GHz,拥有数量超过 35000 个 CPU 核心,同时配备了 215 TB 的系统内存。在本论文中研究过程中,部分计算任务依托“魔方 III”超级计算机展开运算,其余的计算任务由实验室中的服务器计算。

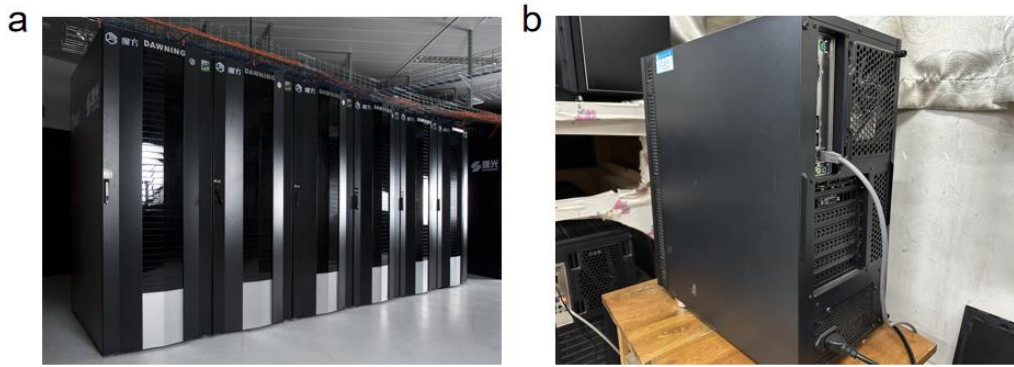


图 2-4 (a)“魔方 III”超级计算机 (b) 实验室服务器

第3章 太赫兹脉冲驱动纳米通道中水输运方向的研究

3.1 引言

纳米通道内的流体控制开发分子马达、设备、机器，如：纳米机器人、纳米泵、分子筛、过滤膜、流量传感器、燃料电池和药物输送^[75-79]等领域的应用至关重要。在自然界中，许多生物凭借细胞的渗透调节、独特的物理结构或表面张力梯度^[80-84]，逐步进化出了精确控制水在生物通道内的定向传输的能力。令人遗憾的是，在不依赖外部压力的情况下，人为操控水在纳米通道内的单向传输一直是一项巨大的挑战，因为呈电中性且无磁矩的水无法像离子^[85]或磁量子^[86]，直接受到电场或磁场的驱动。在过去的数年里，人们提出了各种用于通过纳米通道抽水的新的概念和蓝图，包括在通道表面维持热/化学梯度^[87-90]、在通道附近设置热泳和冷泳^[31]、控制碳纳米管（CNTs）附近的电荷振荡^[91]，以及操控碳纳米管的振动^[29]、扭曲^[92]、旋转^[93]或润湿性^[18, 35]。这些先前的研究表明，若要实现稳定的主动输水，通常依赖于两个不可或缺的条件：一是不对称的势空间，二是持续的能量供应。然而，尽管在主动纳米水泵的设计方面付出了巨大努力并取得了进展，但现有的方法在纳米尺度下，仍面临着短程刺激或过度精细控制的挑战，这些问题阻碍了水输运技术在实际场景中的应用。因此，人们越来越渴望找到一种简便、易于控制且桥接实验的方法，以实现纳米通道内水主动输运。

太赫兹（THz）电磁脉冲作为一种强有力的工具，在凝聚态物理、化学科学、材料科学、航空航天和生物医学等领域研究引起了广泛关注^[94-98]，这主要得益于太赫兹波在远程可控性、无损穿透性、良好的方向性和生物相容性等方面的优势。有趣的是，由水分子间振动耦合产生的各种集体振动频率，以及单个水分子的弯曲和伸缩振动频率，均处于大约 1-100 THz 的频率范围内^[99]。因此，人们从理论和实验两个层面，对太赫兹刺激下水的非热效应、相变、界面催化和传输特性进行了深入研究^[30, 50, 52, 53, 100-106]，其中太赫兹波与水分子之间的共振耦合能够实现能量转移。最近的研究成果表明，太赫兹电场能够帮助单链水分子跨越纳米间隙^[107]，或者引发与场方向相关的超渗透效应^[55, 108]，这意味着太赫兹刺激可以实现相当可观的能量流。更令人鼓舞的是，如今通过各种技术手段可以在实验中产生

强度高达 GV/m 的高场太赫兹脉冲，能够在极性水分子上产生高扭矩，从而抑制室温下水分子的热运动^[109,110]。此外，在众多不断发展的刺激响应技术中，电磁共振是实现高能量转换效率和良好可控性的理想选择。因此，探索太赫兹脉冲刺激（TPS）如何影响穿过纳米通道的水流方向和流量的机制，对于实现高效的纳米流体控制至关重要。

在本章节中，我们报道了在偏向太赫兹脉冲刺激（BTPS）下，水能够在纳米通道中实现可控运输。分子动力学（MD）模拟表明，水流的大小和方向可以通过调整 BTPS 的照射角度来调节，无需任何不对称的滑移边界条件。简单而言，当太赫兹脉冲平行照射时，纳米通道内产生从右向左的水通量，而垂直照射时，纳米通道内则产生从左向右的水通量（如图 3-1 所示）。我们预计，这种由 BTPS 实现的纳米流体控制策略，在需要良好可控性和非接触式刺激的纳米流体器件和生物医学工程领域将具有广阔的应用前景，这将直接推动分子泵、过滤膜、流量传感器、能量转换、门控传输以及生物医学技术等方面的重大创新和进步。

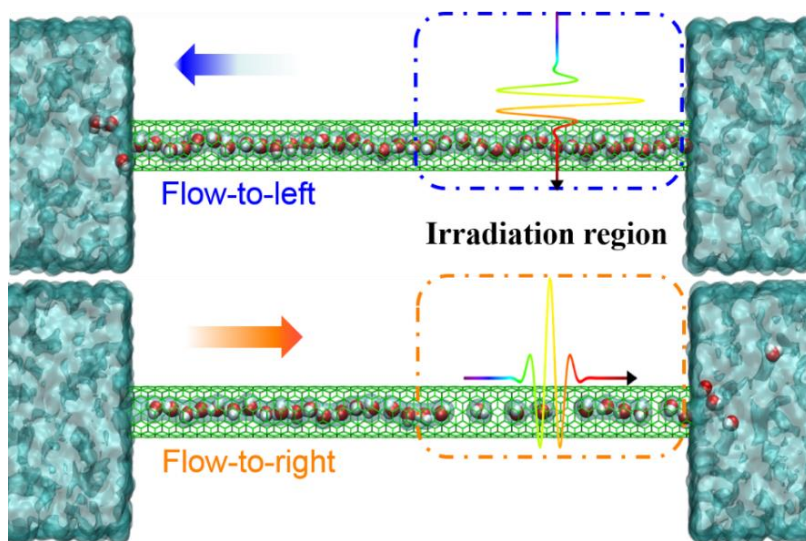


图 3-1 可控纳米水泵模型图，图上半部分，彩色箭头代表 TPS 照射的角度（平行），绿色箭头代表水流方向向左；图下半部分，彩色箭头代表 TPS 照射的角度（垂直），橙色箭头代表水流方向，红白色的球体代表水分子，纳米管两侧的蓝色液体代表水库

3.2 分子建模和计算方法

3.2.1 分子建模

（1）建模

第一步，在 VMD 软件中创建一个石墨烯片和(6,6)单壁碳纳米管(SWCNT)，其中石墨烯片的尺寸为 $35.6 \text{ \AA} \times 36.9 \text{ \AA}$ ，SWCNT 的长度为 $99.5 \text{ \AA}$ ，直径为 $8.1 \text{ \AA}$ ，

如图 3-2 所示。

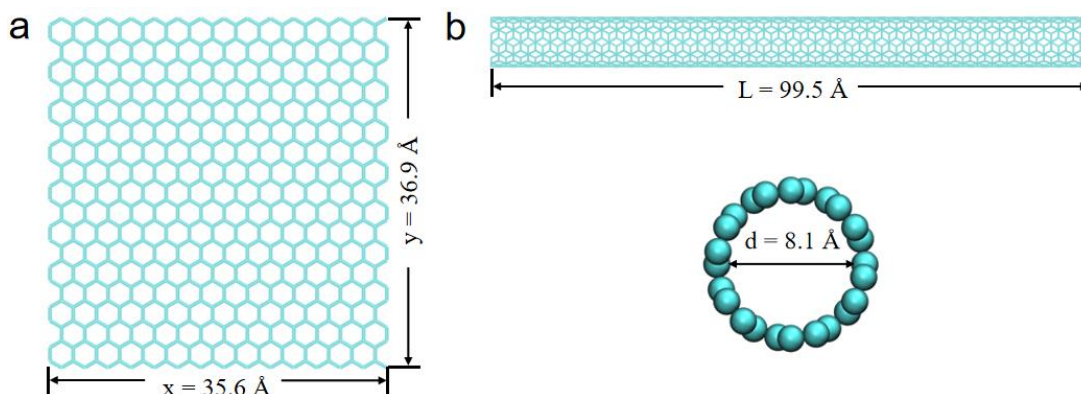


图 3-2 (a) 石墨烯片 (b) (6, 6) SWCNT 正视图和侧视图

第二步，将石墨烯片挖孔，确保挖孔直径大于碳纳米管直径（8.1 Å）（图 3-3 (a)）。随后将已穿孔的石墨烯片复制一个，再把碳纳米管嵌入到两个石墨片中，得到整个碳框架（如图 3-3 (b)）。

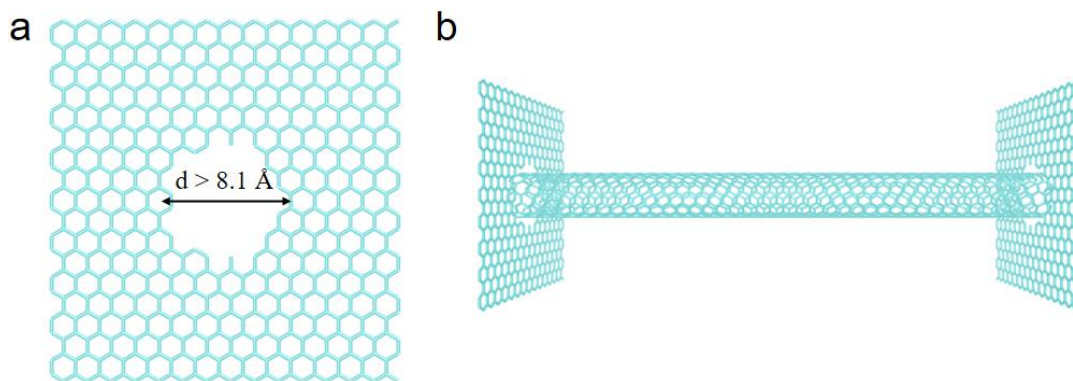


图 3-3 (a) 挖孔后的石墨烯片 (b) 碳框架示意图

第三步，添加水分子，随后选择合适力场、设置周期性边界条件，再将模型导入 NAMD 软件，执行 50 ns 的平衡模拟，得到平衡模拟后的模型图（如图 3-4）。

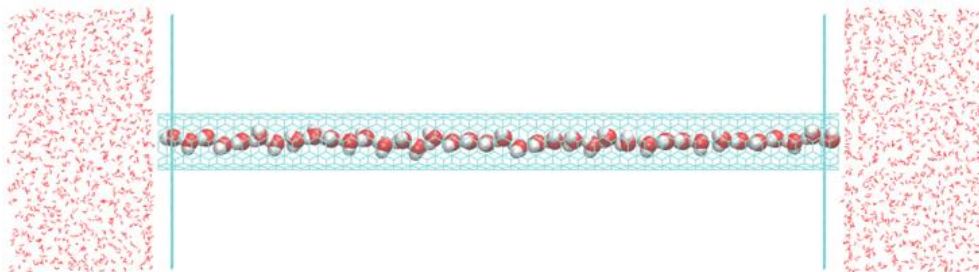


图 3-4 平衡模拟后的模型图

(2) 计算流程图

通过编程的方式，在初始模型上施加偏向太赫兹脉冲，随后进行长达 205 ns 的计算模拟并记录全原子轨迹数据。基于保存的轨迹文件，利用程序分析并统计数密度、氢键等物理量。具体流程，如图 3-5 所示。

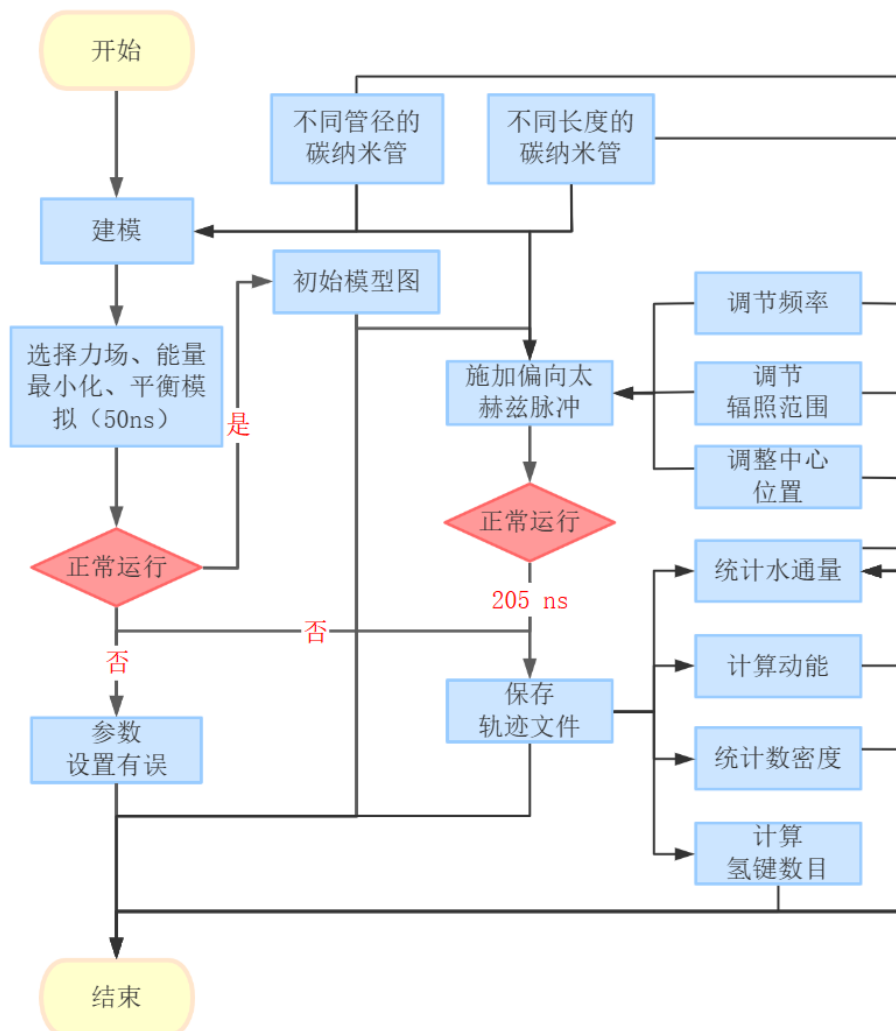


图 3-5 计算流程图

3.2.2 计算方法

纳米水泵模型是使用 VMD 软件设计的^[111]，如图 3-6 (a) 所示。在该模型中，一条长度为 99.5 Å 的 (6,6) 单壁碳纳米管 (SWNT) 通道内，填充了单链水分子，该通道嵌入在两片石墨烯之间，两端连接着含有 2090 个水分子的水库。在周期性边界条件下，以坐标原点为中心的模拟盒子单元尺寸为： $L_x=36.8$ Å， $L_y=38.3$ Å， $L_z=144.0$ Å。所有模拟均使用 NAMD 程序^[112]开展，由阻尼系数为 5 ps⁻¹ 的朗之万温控器维持正则系综，温度为 300 K。所有模拟均使用 CHARMM 力场^[113]和 TIP3P 水模型^[114]。碳、氧和氢原子的伦纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 参数参考了先前的工作^[115]，其中原子间相互作用遵循洛伦兹-贝尔泰罗 (Lorentz –

Bertello) 混合规则^[116]。采用粒子网格埃瓦尔德 (particle-mesh-Ewald) 方法^[117]计算静电相互作用, 截断半径为 12 Å。模拟时间步长设为 1 fs, 每 1000 步存储一次输出轨迹。每次仿真都运行 205 ns, 分析最后 200 ns 的动态轨迹以减少误差。在模拟过程中, 所有固体原子都固定在初始晶格位置。

为了实现对太赫兹脉冲刺激 (TPS) 的设计, 我们对 NAMD 软件包进行了扩展, 嵌入了一个自主开发的 tclBC 脚本, 用于引入脉冲电场^[118]。该脉冲电场的表达式如下:

$$\mathbf{E}(t_p) = E_0 \cos[2\pi\nu(t_p - t_c)] \exp\left[-\frac{(t_p - t_c)^2}{2\sigma^2}\right] \mathbf{u} \quad (3.1)$$

在该表达式中, E_0 、 ν 、 t_p 、 t_c 和 σ 依次表示脉冲的最大振幅、频率、时间、时间中心和宽度。方向向量 $\mathbf{u} = (0, \sin\theta, \cos\theta)$ 表示 $\mathbf{E}(t)$ 沿 θ 角与 z 方向的偏振方向 (图 3-6(b))。为了实现连续的脉冲刺激, 我们将脉冲的发射周期设为 2σ 。也就是说, t_p 会在 0 到 σ 之间进行周期性变化。除非另有说明, 在本研究中, TPS 仅施加在纳米通道的 + z 区域 ($0 \leq z \leq 49.75$ Å)。同时, 我们设定 $E_0 = 1.5$ V/nm, $t_c = 1000$ fs, $\sigma = 1000$ fs, 最佳频率 $\nu = 14$ THz 是基于我们小组之前的研究^[50]。此外, 由于室温下水分子的运动速度远低于光速^[50, 101], 因此作用于水分子上的洛伦兹相互作用极其微弱, 在研究中可忽略不计。为了实现对纳米通道的 TPS 偏向照射, 我们假设在脉冲传播路径上有一块电磁屏蔽板 (图 3-6(b))。在这里, 可以通过微调屏蔽板的高度, 以确保实验中 TPS 的照射角度和范围。

3.3 研究结果

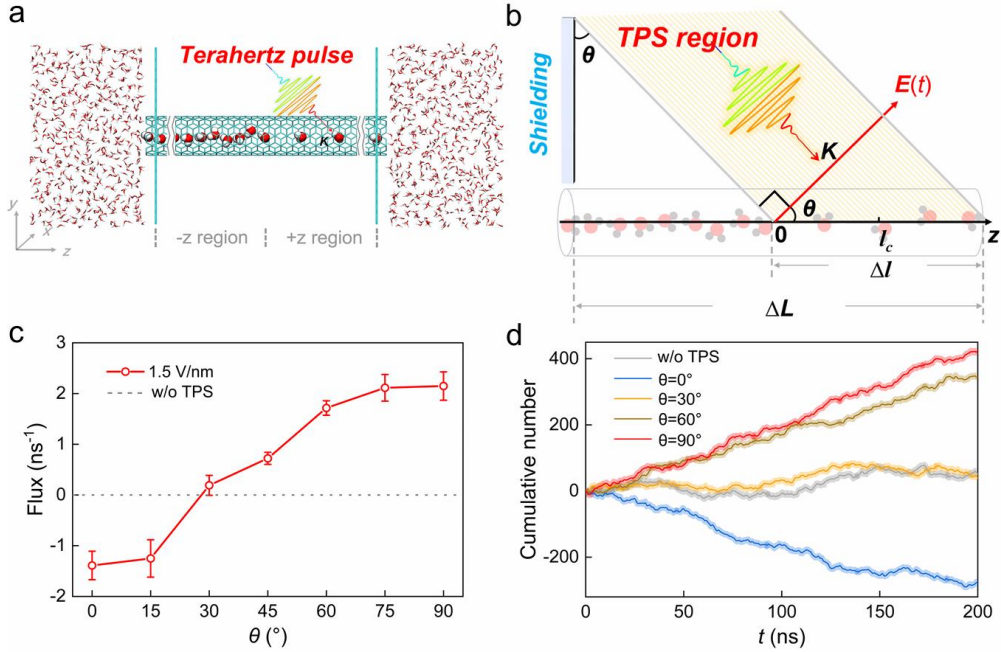


图 3-6 (a) 模拟装置示意图，其中包括 SWNT 通道和石墨烯壁（青色棍状结构）。水分子（红白相间），在水库中以线条样式表示，在通道中以球体样式表示，彩色的高斯包络线表示沿 K 方向传播的太赫兹脉冲，通道的部分区域在两侧的断线标记处做了隐藏处理 (b) BTPS 的详细原理图，它以入射角 θ 施加到宽度为 Δl 的区域， θ 表示 BTPS 的电场方向与通道轴方向之间的夹角，屏蔽板的作用是确保太赫兹脉冲刺激（TPS）能够作用于指定区域；当 $\theta=90^\circ$ 时，屏蔽板应与通道平行，且仅覆盖 -z 区域，符号 Δl 、 l_c 和 $\Delta L=99.5\text{\AA}$ 分别表示受照射区域的宽度、中心位置以及通道的总长度 (c) 纳米通道的水通量会随着角度 θ 的变化而改变，虚线表示没有 BTPS 时通量为零，正的通量值表示水从 -z 区域向 +z 区域的净流量 (d) 在不同的入射角 θ 下，通过纳米通道的累积通量随模拟时间 t 的变化情况

模拟结果表明，适当大小的 TPS（公式 3.1）以偏向的方式照射在 +z 区域的水分子上时，即便在没有任何外部压力的情况下，纳米通道内依然可以产生定向水流。为了生动地呈现这一现象，图 3-7 展示了一副多媒体视图，其呈现的是入射角为 $\theta=60^\circ$ 的 BTPS 所引发的抽水现象。为便于研究和分析，我们将通量（净流量）定义为：每纳秒内从纳米通道一端流向另一端的水分子数量之差。图 3-6 (c) 展示了在给定的 $E_0=1.5 \text{ V/nm}$ 和 $\nu=14 \text{ THz}$ 条件下，通量的变化曲线。该曲线形态类似于反正切函数分布，并且其变化取决于 BTPS 的入射角 θ 。有趣的是，当 $\theta=0^\circ$ 或 15° 时，我们可以清晰地观察到水通量为负值，这表明此时水分子倾向

于从+z 区域流向-z 区域。随着 θ 逐渐增大到 90° 的过程中，通量在大约 30° 时首先变为零，然后变为正值并单调增加，在 $\theta=90^\circ$ 时达到最大值 $2.15 \pm 0.28 \text{ ns}^{-1}$ ，这相当于在约 200 MPa 的压力下，每纳秒通过水通道蛋白的净水流量^[119]。此外，图 3-6 (d) 显示出，在 $\theta=0^\circ$ 、 30° 、 60° 或 90° 时，累积通量与模拟时间 t 之间大致呈线性关系，这意味着这些系统在 BTPS 下能够迅速达到稳定流动状态。这些结果表明，BTPS 能够以远程驱动的方式实现水的稳定定向传输，并且可以通过改变 BTPS 的入射角来实现对水流大小和方向的调节。在实验中，可以通过将生物通道或 SWCNT 阵列配置为高通量渗透膜，来制造大规模的 BTPS 驱动的水流装置（如图 3-11）。

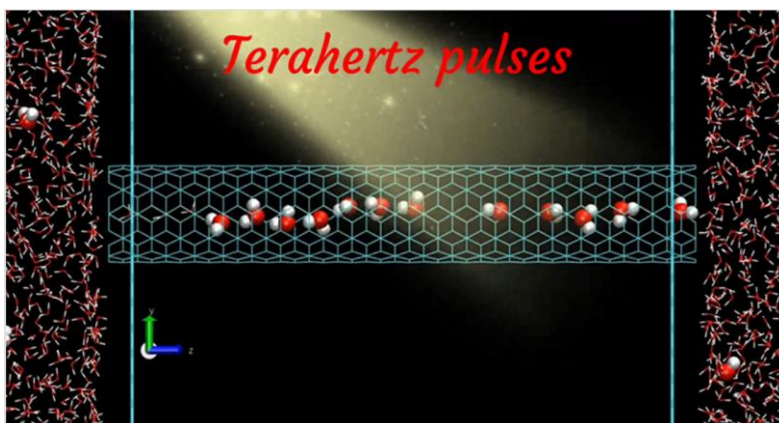


图 3-7 捕捉运动轨迹的快照，在入射角为 60° 的 BTPS 下，水分子（红白相间）朝着特定方向流过纳米通道，其中青色的实体代表纳米通道和通道壁，为了突出细节，纳米通道内的水分子以范德华（vdW）模型样式呈现，而其他水分子则以线条样式描绘

通常情况下，水对光刺激的响应与水的红外（IR）吸收光谱强度一致，且具有不同结构的水通常会表现出不同的集体振动光谱（CVS），这些光谱通常能够反映分子间耦合振动模式的固有频率。因此，为了揭示通量与入射角 θ 之间依赖关系的物理本质（图 3-6 (c)），我们首先使用自相关函数法评估了 (6, 6) SWNTs 中单链水分子的红外光谱（详细说明见 3.4.2）。从图 3-8 (a) 可以看出，在 12-25 THz 频率范围内，光谱强度主要来自 x 和 y 方向的分量，而 z 方向的贡献微乎其微。这意味着在该频段施加 BTPS，单链水分子主要吸收 $\mathbf{E}(t)$ 在 y 方向上的分量（图 3-6 (b)）。换句话说，随着入射角 θ 接近 90° ，水对 TPS 的吸收能力不断增强，这就解释了为何在 θ 约为 90° 时通量达到最大值（图 3-6 (c)）。此外，图 3-8 (b) 呈现了，在没有 TPS 时，以及在 $\theta=0^\circ$ 和 90° 的 TPS 作用下，SWCNT

内每个水分子的平均氢键数量。本文中氢键数量是使用 VMD 软件中的氢键插件计算得出的（更多细节见 3.4.3）。相应地，这些条件下水分子的典型结构也在插图有所展示，结果表明，入射角 θ 越大，对氢键（H-bond）网络的破坏就越显著。关于氢键数量、氢键寿命与入射角 θ 之间的关系（更多细节和讨论见 3.4.4）。此外，我们还估算了在有和没有 TPS 的情况下，纳米通道内水分子偶极取向角的概率分布。结果发现，随着入射角 θ 从 0° 增加到 90° ，偶极分布的概率峰值逐渐减小，这意味着在 TPS 的作用下，受限水分子从高度有序的排列状态转变为无序排列状态（详细说明见 3.4.5）。这些结果也证实了水分子可以通过共振机制吸收脉冲能量，显著提高其动能并破坏氢键连接^[30,50]。值得注意的是，尽管在图 3-8（a）中观察到集体振动光谱（CVS）的主峰出现在约 21 THz 处，但分子动力学（MD）模拟显示，平均氢键数量的最小值出现在 14 THz，而不是 21 THz。这可以清楚地解释为什么在 14 THz 时能实现最佳通量（更多讨论见 3.4.6）。

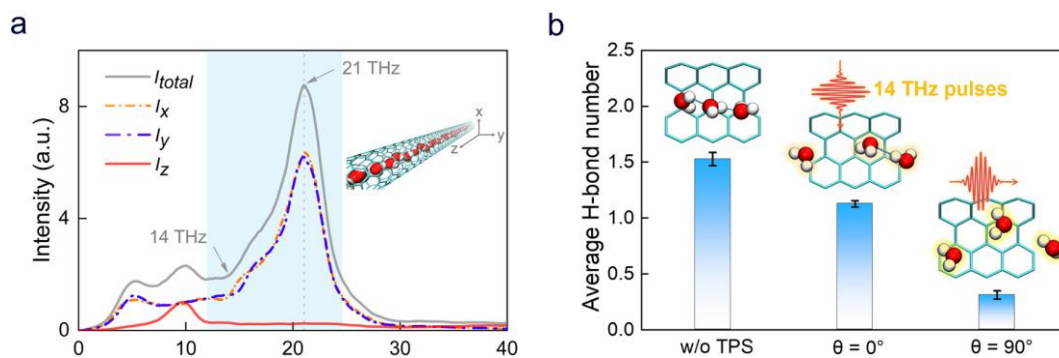


图 3-8 （6，6）SWCNT 内受限水的红外光谱以及水振动在不同方向上的强度贡献（a）受限水在集体振动光谱（CVS）波段的红外光谱强度。其中， I_{total} 、 I_x 、 I_y 和 I_z 分别是总强度以及在 x 方向、y 方向和 z 方向的强度（b）分别比较了在没有 TPS 时，以及在入射角 $\theta=0^\circ$ 和 $\theta=90^\circ$ 且存在 TPS 的情况下，纳米通道内受限水的平均氢键数量

为了揭示通量大小和入射角大小 θ 的依赖关系背后的详细机制，我们针对不同的入射角 θ ，对水分子沿 z 轴的相对数密度分布 $\rho_r(z)$ 展开了估算。经观察发现，在有 TPS 的情况下，-z 区域（ $-49.75 \leq z < 0$ Å）的数密度值通常高于 +z 区域，并且密度梯度差异随着入射角 θ 的增大而增大（图 3-9（a））。这是因为单链水分子主要吸收 14 THz 太赫兹脉冲刺激（TPS）在 y 方向的分量（图 3-8（a）），吸收作用越强，对水分子间氢键的破坏就越显著（图 3-9（b）），从而导致受照射区域（+z 区域，图 3-6（b））的水密度降低。正如预期的那样，随着入射角 θ 从 0° 增

加到 90° ， $+z$ 区域的水平均数密度逐渐降低。于是，沿 $+z$ 方向建立起了密度梯度，这成为了驱动水分子从纳米通道的 $-z$ 端向 $+z$ 端传输的动力源（正向通量）。通常情况下，密度梯度能够驱动水的定向扩散，由此产生的通量可以通过菲克第一定律方程进行估算：

$$J = -D \frac{d\rho_r(z)}{dz} \quad (3.2)$$

其中, J 是单位面积和单位时间内穿过纳米通道的水分子数量, D 表示扩散系数。为了深入阐释水的不对称传输现象,我们根据图 3-9 (a) 中给出的 $\rho_r(z)$ 曲线,对负斜率 $-d\rho_r(z)/dz$ 进行了计算。如图 3-9 (b) 所示,在 $z=0 \text{ \AA}$ 附近(见插图), $-d\rho_r(z)/dz$ 的所有峰值均为正值,并且随着入射角 θ 从 0° 到 90° 增加而增大。按照传统理论,根据公式 3.2,相应的通量值应该为正,并且随着入射角 θ 的增大而增大,这一趋势在 $\theta > 30^\circ$ 时得到了验证,但在 $\theta < 30^\circ$ 时却不成立(图 3-6 (c))。这一结果表明,通量的大小和方向并不完全由沿 z 方向的密度梯度决定。我们注意到之前有报道指出,在水密度大致均匀的纳米通道中,水分子更倾向于沿着温度梯度移动^[89]。因此,我们随后对不同 z 位置处的温度分布展开了评估。根据能量均分定理,原子的动能通过方程 $E_k = 3K_B T/2$ 与温度相关联,其中 K_B 和 T 分别表示玻尔兹曼常数和开尔文温度。如图 3-9 (c) 所示,在不同的入射角 θ 下,所有相对温度 $T_r(z)$ 曲线都显示出 $+z$ 区域温度较高, $-z$ 区域温度较低的特征。这主要归因于受照射区域和未受照射区域的水分子对 TPS 能量的不对称吸收^[55]。通过对比图 3-9 (a) 和图 3-9 (b) 中的曲线形态,我们不难发现,在所有不同的入射角 θ 下,温度梯度 ($T_r(z)$) 的下降方向与水的密度梯度 ($\rho_r(z)$) 的下降方向完全相反。这表明,纳米通道内水流的大小和方向并非由单一因素决定,而是受到密度梯度和温度梯度的共同调节,这也是在不同入射角 θ 下通量发生变化的根本原因。相应地,我们大致估算了纳米通道两侧水的密度差($\Delta \bar{\rho}_r$)和温度差($\Delta \bar{T}_r$) 随入射角 θ 的变化关系,结果如图 3-9 (d) 所示。通过对比可以发现,随着入射角 θ 从 0° 增加到 90° , $\Delta \bar{\rho}_r$ 逐渐增大,而 $\Delta \bar{T}_r$ 则逐渐减小。可以理解为,水流方向与密度梯度和温度梯度这两个关键因素密切相关,它们决定了压力梯度的方向和大小,水流方向与这两个因素竞争中的“胜者”方向一致^[89]。因此,当 $\theta \approx 30^\circ$ 时,这两种相互竞争的力达到平衡状态,通量几乎可以忽略不计。而当入射角低于这个阈值时,例如 0° 或 15° , 温度梯度的作用会超过密度梯度,从而导致通量

为负。相反，当入射角高于这个阈值 ($\theta > 30^\circ$) 时，密度梯度起主导作用，产生正通量（图 3-6 (c)）。

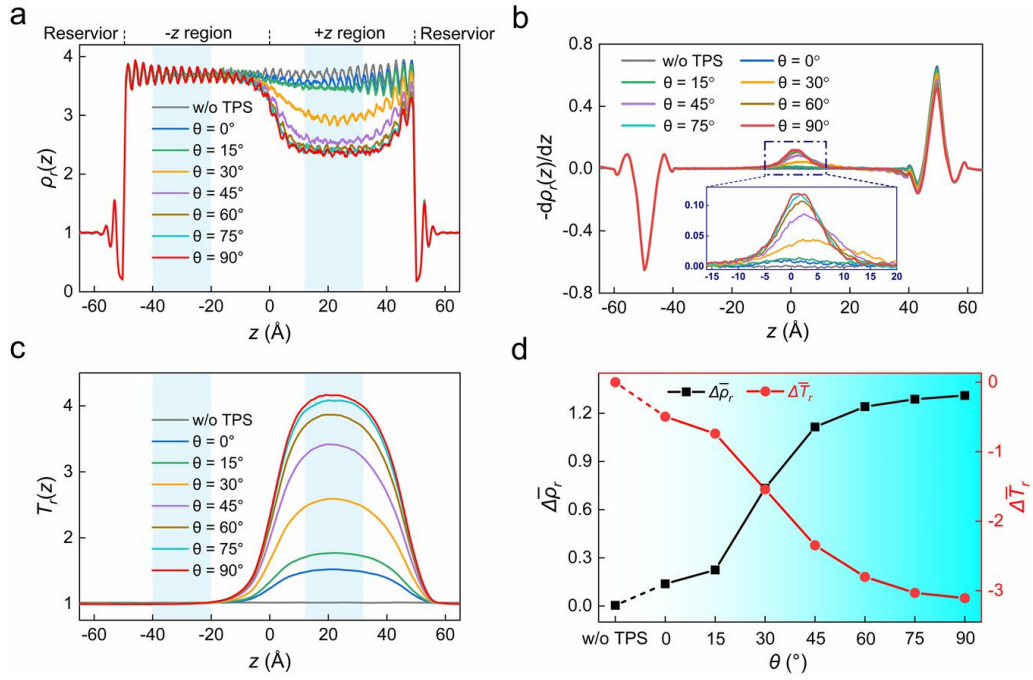


图 3-9 (a) 水沿 z 方向的相对密度梯度 $\rho_r(z)=\rho(z)/\rho_0$ ，其中 ρ_0 表示水库中水分子的平均数密度， $\rho(z)$ 表示位于 z 坐标处纳米通道内水分子的数密度 (b) 对图 3-9 (a) 中密度函数 $\rho_r(z)$ 求一阶导数的负值，即 $-d\rho_r(z)/dz$ 。为了清晰地展示细节，虚线框内放大的数据图显示在插图中 (c) 水沿 z 方向的相对温度 $T_r(z)=T(z)/T_0$ ，其中 T_0 对应水库中单个水分子的平均动能， $T_r(z)$ 对应位于 z 坐标处纳米通道内单个水分子的平均动能 (d) 在不同入射角 θ 情况下，纳米通道 + z 区域和 - z 区域之间水分子的平均密度差 $\Delta\bar{\rho}_r$ 和平均温度差 $\Delta\bar{T}_r$ ； $\Delta\bar{\rho}_r$ 和 $\Delta\bar{T}_r$ 的估算值基于 (a) 中浅蓝色背景区域的数据

最后，通量与 TPS 的场强 E_0 、 z 轴上的照射范围 Δl 以及中心位置 l_c 的依赖关系（见图 3-10 (b)）值得深入探讨。作为典型示例，以下所有模拟结果均是在固定频率 $\nu=14$ THz 且入射角 $\theta=90^\circ$ 的 BTPS 条件下获得的。首先，在保持 $\Delta l/\Delta L=1/2$ 以及 $l_c=12.5$ Å 不变的情况下，我们重点研究了不同 E_0 的 BTPS 下通量的变化情况。如图 3-10 (a) 所示，当 $0 < E_0 < 1.1$ V/nm 时，通量值为负；随着这种通量方向随 E_0 的变化规律与上述通量和入射角 θ 的关系具有相似性：当太赫兹光吸收较弱时，水的氢键只会受到轻微破坏，产生较小的密度梯度，此时温度梯度处于主导，会出现“负通量”。相反，当吸收强烈时，会在温度梯度之上

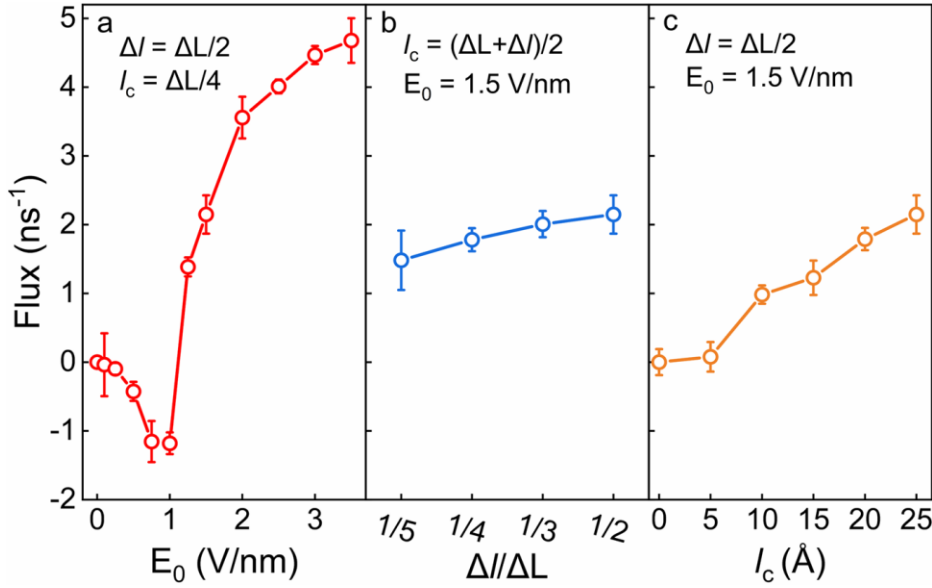


图 3-10 在固定频率 $\nu=14$ THz 且入射角 $\theta=90^\circ$ 的情况下，通量与 BTPS 的场强和辐照范围之间的依赖关系 (a) 在固定 $\Delta l=\Delta L/2$ 且 $l_c=\Delta L/4$ 的条件下，通量与场强 E_0 的函数关系 (b) 在固定 $E_0=1.5$ V/nm 且 $l_c=(\Delta L+\Delta l)/2$ 的条件下，通量与 $\Delta l/\Delta L$ 比值的变化关系 (c) 在固定 $E_0=1.5$ V/nm 且 $\Delta l=\Delta L/2$ 的条件下，通量与 l_c 的函数关系

建立起高密度梯度，从而引导水分子从 $-z$ 方向流向 $+z$ 方向（产生正通量）。也就是说，可以总结出这样一个规律：当受照射的水对太赫兹脉冲刺激反应不强烈时，水会从纳米通道的未照射区域流向照射区域；反之则相反。与此同时，我们还研究了 BTPS 引发的水流与照射宽度 Δl 的依赖关系，此时的模拟系统，对应的 $l_c=(\Delta L+\Delta l)/2$ ，这意味着 TPS 的作用范围延伸到了纳米通道的最右端（图 3-10 (b)）。从图 3-10 (b) 中可以观察到，随着 $\Delta l/\Delta L$ 比值的增加，通量呈准线性增长。这表明，随着 BTPS 宽度的增加，更多受照射的水分子会同时吸收输入的脉冲能量，从而导致通量增大。此外，我们还研究了改变 l_c 的位置对通量的影响。图 3-10 (c) 展示了在固定宽度比 $\Delta l/\Delta L=1/2$ 时，不同 l_c 对应的通量之间呈近似线性关系。可以清楚地看到，随着 l_c 向通道中心 $z=0$ Å 处移动，通量单调减小，直到 $l_c=z=0$ Å 时通量变为零。这意味着 BTPS 的照射区域离纳米通道中心越远，水流速度就越大。不出所料，非中心位置的势能 $l_c \neq 0$ 是引发水定向传输的必要条件，并且势能不对称性的增强会导致水流速度相应增加。此外，关于纳米通道的直径和长度对 BTPS 下通量影响的其他模拟结果，见 3.4.7。

3.4 本章讨论

3.4.1 太赫兹纳米水泵的实验设计

为了在未来对我们的研究成果进行验证,可使用基于纳米通道阵列的膜通道来实现大规模的 TPS 渗透流,如图 3-11 所示。有两种类型的纳米通道适用于大规模的水传输过程:第一种是由天然生物通道组成(图 3-11 (b)),第二种是由有序排列的人工合成碳纳米管(CNT)通道构成(图 3-11 (c))。需要注意的是,考虑到碳纳米管直径具有可变性这一特点,对于有效的净化或海水淡化而言,狭窄的碳纳米管至关重要,因为它们能够允许水通过,同时阻挡较大的分子和离子。

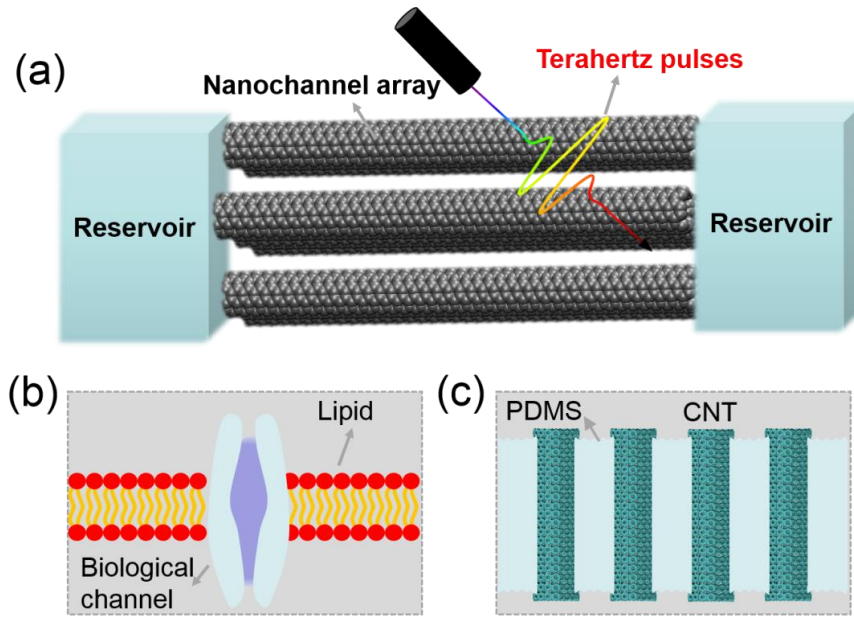


图 3-11 太赫兹纳米水泵的实验计划图 (a) 在 BTPS 下, 将纳米通道阵列配置在可渗透膜中 (b) 嵌入液膜的生物通道 (c) 一种由聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 固定的, 垂直排列的 CNT 阵列组成的膜

3.4.2 水的红外吸收光谱计算

为了深入探究一维受限水分子对 BTPS 的响应为何会随着入射角的增大而增强, 我们根据水偶极矩的自相关函数的傅里叶变换, 计算了受限在 (6,6) SWNT 通道内水的集体振动光谱的红外 (IR) 吸收光谱, 具体计算方式如下^[120, 121]:

$$I(\omega) \propto \int_0^\infty \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle \cos(\omega t) dt \quad (3.3)$$

其中, $I(\omega)$ 表示经典的红外光谱强度, $\mathbf{M}(t)$ 是在 t 时刻所采样的水分子的偶极矩之和, ω 表示角频率。自相关函数展开形式为:

$$\langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle = \langle \sum_i^n u_i(t) \sum_i^n u_i(0) \rangle \quad (3.4)$$

其中 n 为样本数量, $u_i(t)$ 是第 i 个水分子随时间变化的偶极矩

3.4.3 氢键的计算

从理论上来说, 在 (6, 6) SWCNT 中, 首尾相连的单链水分子链中的每个水分子都应形成两个氢键。然而, 热运动可能会随机破坏这些氢键, 致使每个分子实际拥有的平均氢键数量少于两个。如图 3-12 所示, VMD 软件中氢键插件在计算氢键时采用的是 $R-\beta$ ($3.5 \text{ \AA}-30^\circ$) 规则 (后附氢键计算程序), 而非标准的 $R-\alpha$ ($3.5 \text{ \AA}-30^\circ$) 规则。因此, 在本研究中, 计算氢键的判定标准是 $R-\beta$ ($3.5 \text{ \AA}-40.7^\circ$)。

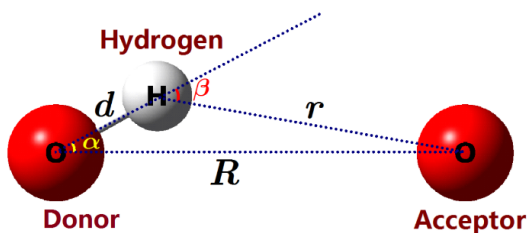


图 3-12 氢键的示意图以及用于描述该键的参数

氢键计算代码如下:

```
*****Begin*****

#This is a script for the statistic of hbonds

读取 dcd

...

set lowerEnd -49.7

puts $fp [format "%10s %10s %10s" "frame" "t(ns)" "hbond_num" ]

初始化变量

...

for {set fr_s $fr} { $fr_s <= $fr_end } { incr fr_s $fr_skip } {

set count [expr $count+1]

set wat [atomselect top "same residue as (name OH2 and z>=$lowerEnd and
z<=$upperEnd and sqrt(x*x+y*y)<4.08)"]

the Judgment Criteria R-beta (3.5 Å-40.7°)

set hb1 [lindex $line 1]

set sum [expr $sum+$hb1]

set wt [$wat num]
```

```

set oxy [expr $wt/3.0]
set var_hb [expr (2*$hb1/$oxy)]
puts $fp [format "%10.4f %10.4f %10.4f %10.4f" $fr_s $hb1 $oxy $var_hb ]
set sm [expr $sm+$var_hb]
}

```

输出结果

...

*****End*****

3.4.4 氢键与太赫兹波极化方向的关系

为了研究 TPS 入射角（极化方向）与氢键之间的关系，我们针对不同入射角 θ ，精确计算了受限水分子的平均氢键数量以及氢键寿命。图 3-13 展示了在不同频率的 BTPS 下，通量和氢键数量呈现出相反的变化趋势。也就是说，氢键数量在 14 THz 附近达到最小值，而此时通量恰好在此特定频率下达到峰值。这可以从以下方面理解：平均氢键数量的减少意味着水分子吸收了更多的太赫兹光能，这些额外吸收的能量破坏了大量的氢键连接，增大了水分子之间的间距，从而降低了水的密度。在 BTPS 下，由此建立的密度梯度驱动了水的单向流动。

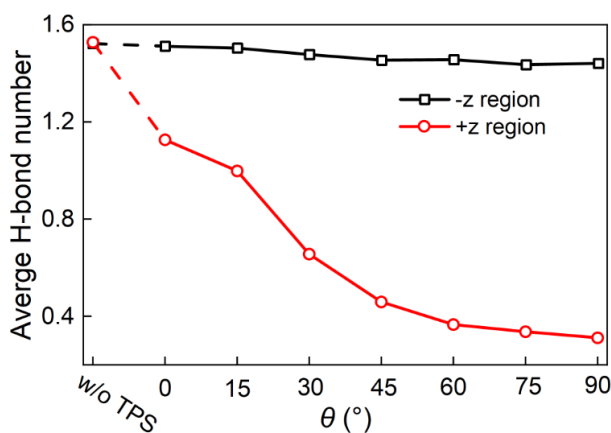


图 3-13 水分子的平均氢键数量与 TPS 入射角 θ 的函数关系，黑色方块和红色圆圈分别代表纳米通道中 -z 区域和 +z 区域内水分子的情况

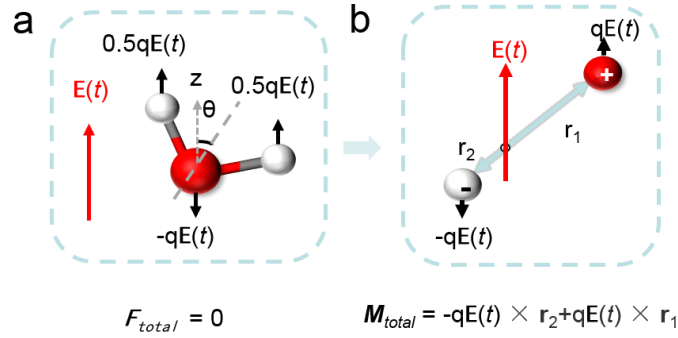


图 3-14 示意图展示了使用电偶极子表示法时的相关情况 (a) 作用于水分子的总电场力 F_{total} (b) 总扭矩 M_{total} , r_1 和 r_2 分别表示从水分子的质心到其正电荷中心 q 和负电荷中心 q 的位移

实际上, 氢键在特定取向状态下更容易被破坏。从图 3-13 中能够清晰地观察到, 随着入射角 θ 从 0° 增加到 90° , 氢键的数量逐渐减少。在没有外部影响的情况下, (6,6) SWCNT 内部的水分子可以形成单链结构, 其水分子的偶极子相对于管轴的取向角度约为 27° 或 153° , 这与先前的研究结果一致^[122, 123]。当施加外部电场时, 当电场 $E(t)$ 方向与水分子的偶极子取向垂直时, 会产生最大扭矩 M_{total} (图 3-14)。这表明, 在特定角度下施加 BTPS 能够更有效地破坏氢键。

此外, 氢键动力学的寿命可以通过计算氢键的自相关函数来研究^[124]:

$$C(t) = \frac{\langle h(0)h(t) \rangle}{\langle h(0)h(0) \rangle} \quad (3.5)$$

其中 $h(t)$ 是水分子与相邻水分子形成的氢键的占据数算符。当 $h(t)=1$ 时, 意味着一对分子在初始时刻处于成键状态, 并且在时刻 t 仍然保持成键状态, 否则 $h(t)=0$ 。如图 3-15 (a) 所示, 我们可以看到, 随着 TPS 的施加以及入射角 θ 的增大, 氢键自相关函数的衰减速度变快。为了定量描述这种衰减, 我们采用一个单相指数衰减函数 $y(t) = a \cdot \exp(-t/t_{H-bond}) + b$ 来拟合这些自相关函数, 其中 t_{H-bond} 表示氢键的平均寿命^[125]。从图 3-15 (b) 中可以看出, 在没有 TPS 的情况下, t_{H-bond} 为 21.2 ± 0.6 ps; 在入射角 $\theta=0^\circ$ 且施加 TPS 的情况下, t_{H-bond} 为 4.6 ± 0.2 ps; 在入射角 $\theta=90^\circ$ 且施加 TPS 的情况下, t_{H-bond} 为 0.9 ± 0.1 ps。这些结果表明, 氢键的寿命随着入射角 θ 的增大而缩短。

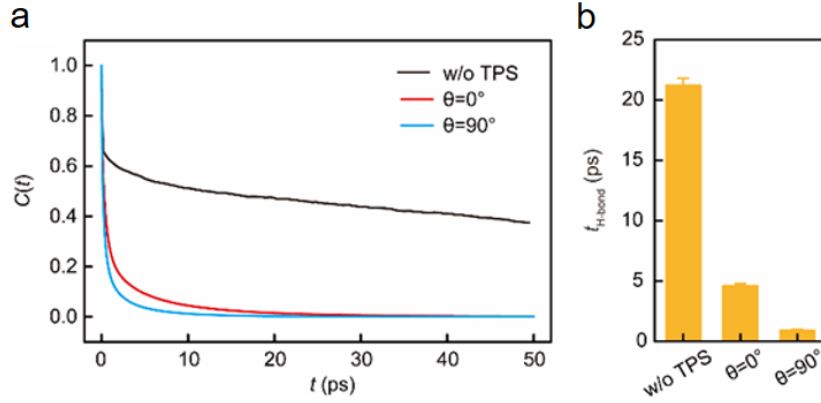


图 3-15 在没有 TPS 的情况下、入射角 $\theta=0^\circ$ ，有 TPS 的情况下以及入射角 $\theta=90^\circ$ 和有 TPS 的情况下 (a) 氢键的自相关函数 (b) 氢键平均寿命

3.4.5 纳米通道中水分子偶极方向分布

为了进一步研究在 BTPS 下水分子的结构变化，我们估算了在有和没有 TPS 的情况下，纳米通道内水分子偶极取向角 α 的概率分布。图 3-16 (a) 显示，在没有 TPS 时，纳米通道内水分子的偶极分布呈现出一个狭窄的单峰结构，在 $\alpha=150^\circ$ 附近有一个尖锐的峰值，这与之前的研究结果一致^[122, 123]。然而，当施加 TPS 并增大入射角 θ 时，概率分布的峰值变宽，这表明纳米通道内受限水分子的有序性降低。为了量化这种影响，我们进一步计算了偶极分布的平均角度 $\bar{\alpha}$ 。如图 3-17 (b) 所示，随着入射角 θ 从 0° 增加到 90° ， $\bar{\alpha}$ 逐渐减小。这表明受限水分子与太赫兹脉冲之间的耦合强度与脉冲电场的极化方向密切相关，从而导致在不同的入射角 θ 下产生不同的通量（见图 3-6 (c)）。

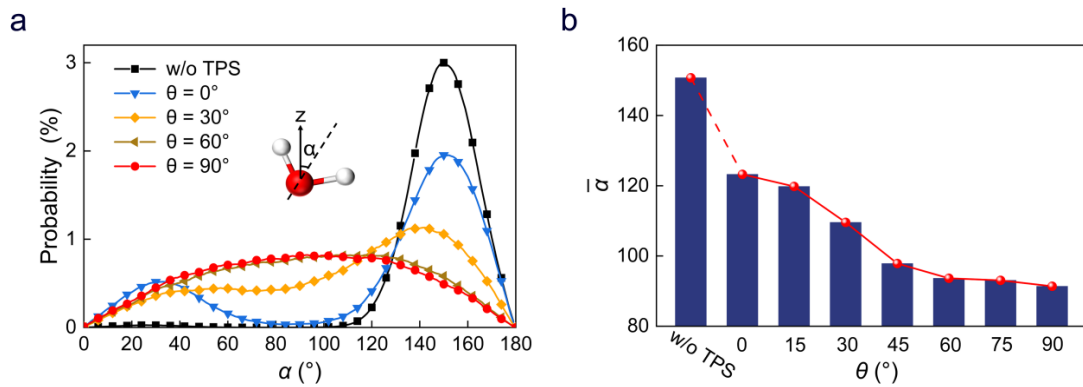


图 3-16 在 TPS 影响下，纳米通道内水分子偶极取向的概率分布，(a) 在没有 TPS 以及在不同入射角 θ 下有 TPS 的情况下，纳米通道内受限水分子的偶极取向角 α 的概率分布，插图展示了偶极角 α 的示意图 (b) 在没有 TPS 以及在不同入射角 θ 下有 TPS 的情况下，纳米通道内水分子的平均偶极角 $\bar{\alpha}$

3.4.6 水通量与太赫兹波频率的关系

图 3-17 (a) 呈现出在不同频率的 BTPS 下, 通量和氢键数量呈现出反向的变化趋势。具体而言, 氢键数量在 14 THz 附近降至最低值, 而通量却恰好在这一定频率下达到峰值。这一现象可从如下角度进行解读: 平均氢键数量的减少意味着水分子吸收了更多的太赫兹光能, 破坏了更多的氢键连接, 增大了水分子之间的间距, 从而降低了水的密度。在 BTPS 下, 由此产生的密度梯度驱动了水的单向流动。

从理论上讲, 水对光照射的响应通常与其自身的红外光谱相匹配。然而, 出乎意料的是, 通量的变化趋势与图 3-8 (a) 中 10-24 THz 频率范围内的光谱强度分布并不一致。在本研究中, 通量峰值出现在 14 THz 附近, 而不是与光谱强度峰值对应的 21 THz (图 3-17 (a))。巧合的是, 我们之前的研究表明, 在外部渗透压和均匀太赫兹辐射的共同作用下, 通过 (6,6) SWCNT 的通量最大值同样在大约 14 THz 时达到, 这与水分子的摇摆振动模式相符^[50]。基于目前的研究情况, 我们初步推断, 相较于 TPS 引发的其他转动模式相比, 促使水分子以摇摆模式转动可能更有利于破坏沿狭窄纳米通道轴向排列的单链水分子的氢键 (图 3-17 (b))。另一方面, 水对太赫兹辐射的共振响应涉及水分子的重新取向以及相关的氢键弛豫过程。14 THz 频率可能与水中某些介电过程的弛豫时间尺度高度契合, 因此对氢键网络产生更为显著的影响。

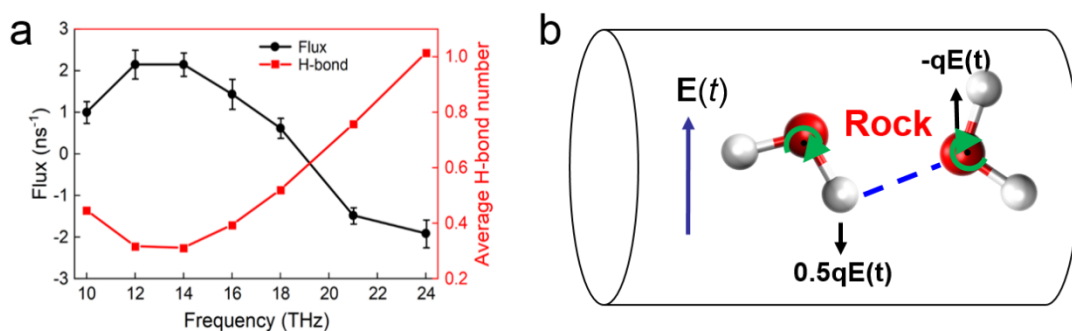


图 3-17 不同 BTPS 频率与通量之间的关系 (a) 在 $\theta=90^\circ$ 时, 通量和平均氢键数量随 BTPS 频率的变化情况 (b) 由摇摆振动导致氢键断裂的示意图

3.4.7 水通量与纳米通道几何参数的关系

为了研究水的传输特性对 SWCNTs 长度的依赖关系, 我们针对不同长度 l 进行了额外的模拟实验。图 3-18 展示了, 在 ΔL 分别为 8 nm、10 nm、12 nm 和 15

nm 时, 累积通量随模拟时间的近似线性变化情况。这表明我们所提出的, 由 BTPS 驱动的纳米泵机制, 能够广泛适用于不同长度的纳米通道, 并持续产生稳定的水流。然而, 我们也注意到, 通量会随着纳米通道长度的变化而出现一些波动, 经分析, 这种波动可能与太赫兹辐射的长度以及其在纳米通道中的作用位置密切相关。在未来的研究中, 有必要进行更多广泛的模拟实验, 以全面、准确地明确长度与水通量之间的详细关系。

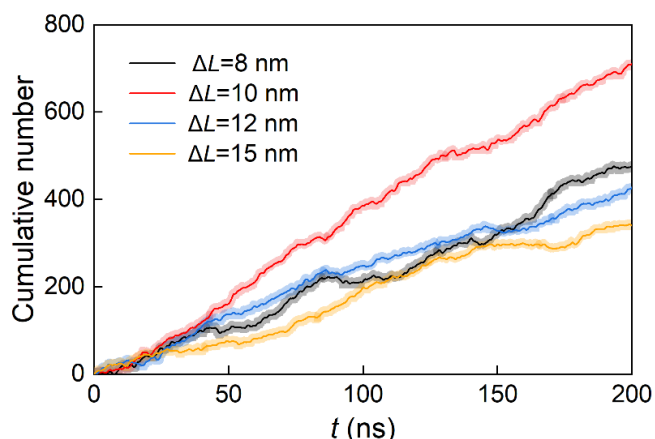


图 3-18 在频率为 14 THz 且强度为 2.0 V/nm 的 BTPS 下, 通过不同长度纳米通道的水通量累计示意图

此外, 我们还计算了在 BTPS 下, 通过几种不同直径纳米通道的通量, 具体结果, 如图 3-19 所示。出乎意料的是, 通过较窄的 (6, 6) 或 (7, 7) SWCNT 的水通量, 显著高于通过大直径的 (8, 8) 或 (10, 10) SWCNT 的水通量, 尤其是 (7, 7) 型纳米管的通量最高可达 4.5 ns^{-1} 。这一不同寻常的通量结果应该与不同直径纳米管中水的独特结构有关。Sun 等人报道称, 水在 (6, 6)、(7, 7)、(8, 8) 和 (10, 10) SWCNT 中分别呈现出单链、双链、环状和准四面体水结构^[126]。不难理解, 与复杂的环状和准四面体结构相比, 被限制在纳米通道内的简单单链或双链结构的水, 在 BTPS 下能够产生更大的密度梯度, 从而导致更高的流速。鉴于目前通道直径与通量之间呈现出复杂的非线性关系, 后续还需开展更为深入、系统的研究, 以便能够提供更为详尽的结果和深入的讨论。

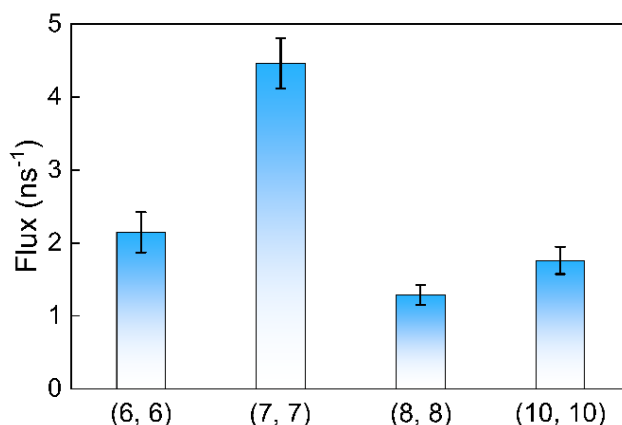


图 3-19 在频率为 14 THz 且强度为 1.5 V/nm 的 BTPS 下，通过不同直径纳米通道的水通量，(6, 6)、(7, 7)、(8, 8) 和 (10, 10) 单壁 SWCNT 的直径分别约为 0.81 nm、0.95 nm、1.09 nm 和 1.36 nm

3.5 本章小结

综上所述，本研究通过系统地理论分析表明，在特定频率的偏向太赫兹脉冲刺激下（BTPS），无需任何外部压力，即可对均匀纳米通道内水的流动方向与流速实现精准控制。分子动力学模拟表明，BTPS 能够提高受照射水分子的动能、破坏氢键网络并降低局部密度，而对非照射区域的水几乎没有影响。在照射区域与非照射区形成显著的密度差异，使得纳米通道两端产生了不对称的压力梯度，从而驱动定向水流。此外，研究还发现，在特定频率下，通过调整 BTPS 的倾斜角度或强度，能够很好地调节水流的方向和大小。具体而言，弱耦合条件下水呈现由辐射区向非辐射区的定向迁移，而强耦合作用则导致反向流动现象。本研究突破传统纳米泵依赖外部压力的局限，所提出的这种基于易于控制、非侵入性且具有生物相容性的太赫兹技术的可控纳米泵，可以轻松移植到各种纳米通道器件和生物医学工程应用中。此外，本研究成果将为以远程驱动方式开发高度可控的纳米流体器件，以及太赫兹诊断和治疗技术提供便捷的技术途径。

第4章 静电场引发纳米通道中气泡破裂的研究

4.1 引言

在微、纳流控系统中, 纳米气泡的形成往往难以避免, 而气泡聚集是一个在许多自然和工业过程中普遍存在的问题, 尤其是在系统长时间运行的情况下更为显著。纳米气泡的产生可能由各种不可控因素导致, 诸如振动刺激、环境空气的侵入、电化学反应产物, 以及因系统温度或压力变化引起的液体脱气等^[127-131]。不可移动的纳米气泡会对流经纳米通道的流体产生很强的阻力作用, 从而显著降低纳米器件的性能和效率^[132, 133]。这个问题在燃料电池运行中显得尤为关键, 因为纳米气泡的聚集会阻碍燃料向电极的传输, 从而降低能量转换效率^[134-137]。因而处理水下纳米气泡是确保微纳流控设备平稳运行的关键所在^[61]。尽管先前的研究已经提出了一些专门的微通道设计, 如锥形结构^[138]、不易堵塞的 T 形通道^[139]、亲水-疏水模式^[140], 以及纳米多孔膜^[141]等, 这些设计旨在减轻纳米气泡的停滞和堵塞问题。然而, 这些解决方案往往会增加微表面粗糙度, 并降低水的传输效率。因此, 迫切需要一种可控且简便的方法, 用以消除光滑对称的水纳米通道内的纳米气泡^[71, 72]。

碳纳米管 (CNTs) 具有原子级光滑的内表面和较大的表面/体积比, 这些优点使其有利于超快的流体传输。作为一种理想的低能耗纳米实验室, 碳纳米管在纳米泵^[30, 53]、除湿^[142]、药物输送^[143]、海水淡化^[144]、流量传感器^[145]等领域得到了广泛的研究和应用。最近的理论和实验研究均表明, 气体分子、气体水合物可以被吸入碳纳米管的内部和间隙中^[146-150]。特别是氮气纳米气泡 (NNBs), 由于氮气比水具有更强的相互作用, 往往会占据碳纳米管的内表面, 从而阻碍水流^[41]。最近的一份报告表明, 机械共振产生的棘轮势可以将水下氮气纳米气泡从纳米通道中排出^[74]。然而, 强制机械振动不仅可能导致纳米孔坍塌, 而且对于大规模工业应用的统一实施也带来巨大挑战。近年来, 大量研究表明, 适当的静电场 (ESFs) 作为一种远程可控的手段, 可以显著影响纳米通道内水/气体水合物的结构和动力学性质。例如, Xu 的团队发现^[142], 当静电场强度 $E > 0.05 \text{ V/\AA}$ 时, 水分子相较于氮气分子、酸性气体或其他物质更倾向于优先占据碳纳米管。Li 等人^[151]揭

示了轴向静电场可以显著影响碳纳米管内氮水合物的形成和分解。Xie 的团队证明,通过调整施加的静电场方向,可以控制气体或水选择性地进入纳米通道^[152]。我们之前的工作进一步支持了这些发现,研究表明,适当的电场可以对纳米通道内水分子的结构和动力学性质进行调节^[153-155]。然而,据我们所知,目前关于在室温下使用静电场去除纳米通道内纳米气泡的报道较少。受上述研究结果的启发,我们认为远程可控的静电场有望通过影响水的结构和动力学性质来去除纳米通道内的水下纳米气泡。

在这项工作中,我们采用分子动力学(MD)模拟,研究了静电场对单壁碳纳米管(SWCNT)内氮气纳米气泡的影响。我们介绍了使用具有最佳强度的静电场作为一种高效去除纳米通道内水下纳米气泡的新方法。研究结果表明,沿管轴方向施加强度 $E \geq 0.03 \text{ V/\AA}$ 的静电场可以诱导氮气纳米气泡坍塌,从而实现水流的畅通(如图 4-1 所示)。这一发现为使用静电场远程消除纳米尺度的气泡堵塞提供了新的视角,对提高燃料电池和其他纳米流体应用的性能具有潜在意义。

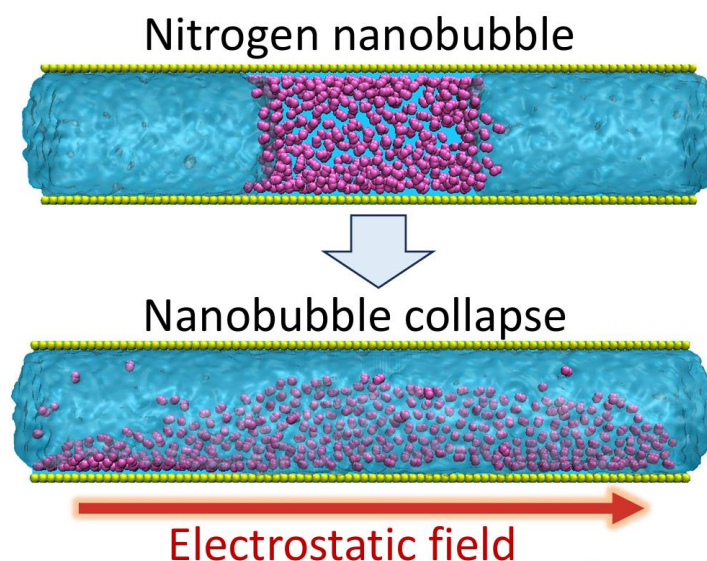


图 4-1 静电场诱导纳米通道内纳米气泡破裂示意图,红色箭头指向的方向为静电场方向,黄色球体代表碳纳米管,紫色球体代表氮气分子

4.2 分子建模和计算方法

4.2.1 分子建模

(1) 建模

第一步,建立氮气分子和(30, 30) SWCNT,氮气分子数目为 440 个,碳纳米管的长度为 $200.2 \text{ \AA}$,直径为 $40.6 \text{ \AA}$,如图 4-2 所示。

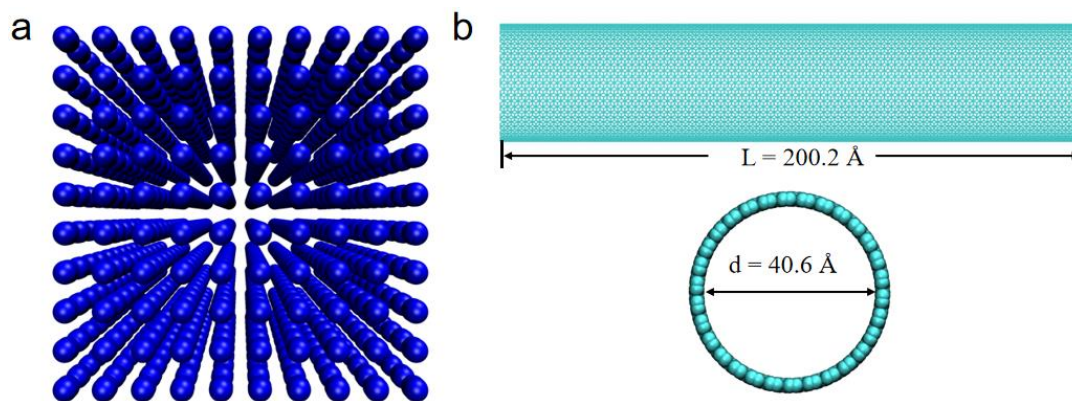


图 4-2 (a) 氮气分子示意图 (b) (30, 30) SWCNT 正视图和侧视图

第二步，依照碳纳米管的直径大小截取部分氮气分子，随后将二者组合到一起，如图 4-3 (b)。

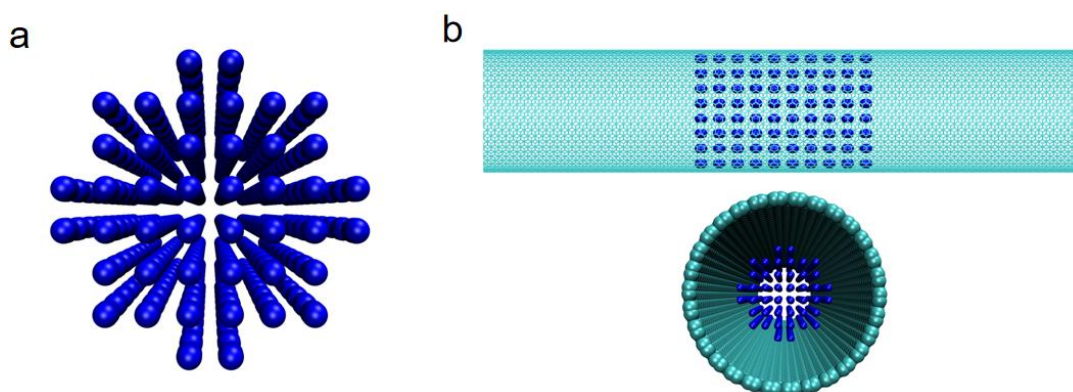


图 4-3 (a) 截取后的氮气分子 (b) 氮气与 (30, 30) SWCNT 组合后的正视图和侧视图

第三步，添加水分子，随后选择合适力场、设置周期性边界条件，再将模型导入 NAMD 软件，执行 10 ns 的平衡模拟，得到平衡模拟后的模型图（如图 4-4）。

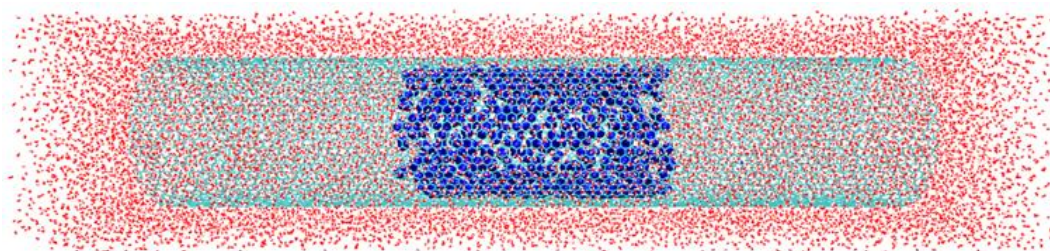


图 4-4 平衡模拟后的模型图

(2) 计算流程图

通过设置电场参数，在初始模型上施加静电场，随后进行长达 40 ns 的计算模拟并记录全原子轨迹数据。基于保存的轨迹文件，利用程序分析并统计数密度、

这些原子之间的交叉相互作用由洛伦兹-贝托洛混合准则确定^[116]。对于每个模拟体系，我们首先开展 10 ns 的预平衡模拟，以此获取合理的初始模型。待预平衡模拟完成后，紧接着在等温等压系综（NPT）下进行时长为 40 ns 的模拟。模拟时，设定时间步长为 1 fs，每隔 1 ps 记录一次数据，并采集最后 10 ns 的数据进行分析绘图。通过运用朗之万动力学，有效维持模拟体系的恒温状态（300K）与恒压条件（1 atm）。在模拟过程中，所有碳原子都固定在初始位置^[40,53]。静电场（ESFs）沿管轴（+z）方向均匀施加于所有水分子。

4.3 研究结果

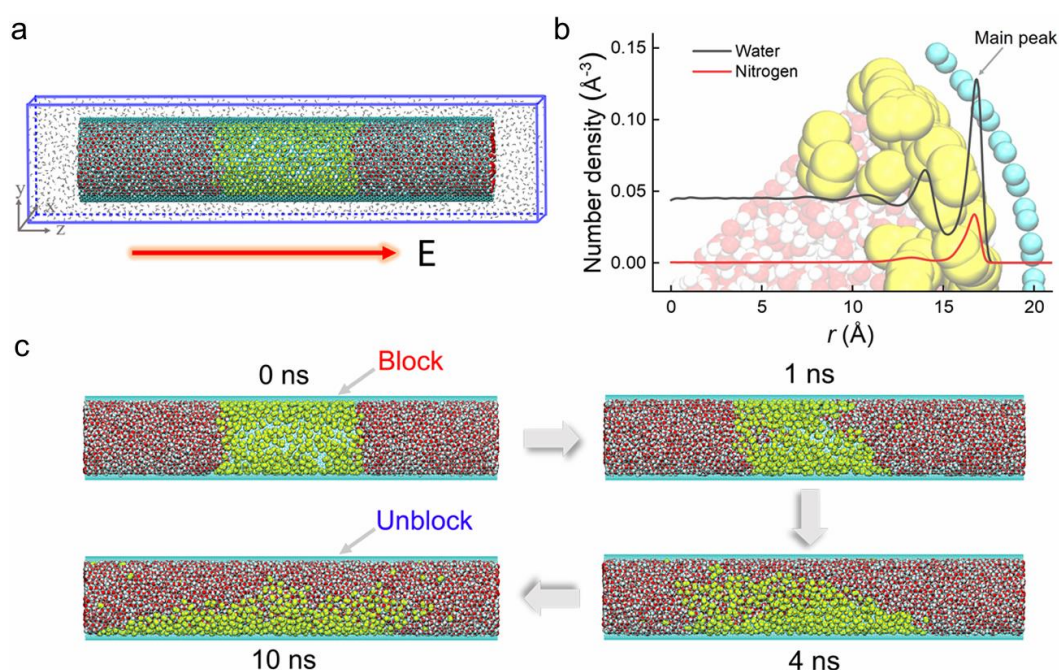


图 4-6 在施加 ESF 作用下，受限在 SWCNT（棕色）内的水下 NNBs 的坍塌情况（a）初始模拟系统的示意图，蓝色边框代表模拟系统边界，红-白球体和黄-绿球体分别代表水分子和氮气分子，银色线条表示 SWCNT 外的水分子，红色箭头指向的方向代表施加电场 E 的方向（b）未施加静电场时，水分子（黑线）和氮气分子（红线）的数密度分布，背景是 $z=0$ 处系统模型的横截面图（c）在 $E=0.1 \text{ V/\AA}$ 时，受限在纳米通道内的水下 NNB 坍塌过程的演变

图 4-6（a）展示了初步 NPT 模拟后，SWCNTs 中心附近具有代表性的 NNB 堵塞情况。为了更深入地从分子层面理解 NNB 的结构，我们计算了水分子和氮气分子的数密度分布（具体方法见 4.4.1），如图 4-6（b）所示。图中黑色曲线表明，远离管壁处水分子的密度相对均匀，而靠近管壁附近水分子密度明显较高。

这一明显的主峰，其产生的原因是管壁与水分子之间的强吸引力。然而，值得注意的是，从图 4-6 (b) 可以观察到，氮气分子的密度分布在管壁附近同样呈现出一个突出的主峰，而曲线上其他位置对应的数密度值则很小。也就是说，氮气分子更倾向于在管壁附近聚集，形成内部密度较低的 NNBs，这与在固体表面具有高内部密度的纳米气泡形成了鲜明对比^[70]。纳米通道内与固体表面 NNBs 行为上的差异，可能是由于二者所处的环境和相互作用不同。在固体表面，较高的内部密度通常是维持纳米气泡在界面处抵抗压缩力的稳定性所需压力的结果^[156]。相反，纳米通道内 NNB 的内部密度较低，是因为管壁与氮气之间的相互作用（约 3.8 kcal/mol）强于水与管壁的相互作用（约 1.7 kcal/mol），使得氮气更倾向于占据单壁碳纳米管的内壁。不过，需要着重强调的是，虽然 NNB 内部氮气分子的数密度相对较小，但经过计算显示，在远离管壁的区域，其密度约为 14 kg/m³，大约是标准大气压下空气密度（1.29 kg/m³）的 11 倍（更多讨论见 4.4.2）。这一证据充分证实，在室温下，受限于纳米通道内的水下 NNB 不会被水分子通过自由扩散的方式主动侵入。有趣的是，当沿管轴方向对水分子施加适当强度的静电场（ESFs）时，NNBs 会在几纳秒内坍塌，从而使单壁碳纳米管畅通。图 4-6 (c) 展示了受限于单壁碳纳米管内的水下 NNB 的典型坍塌过程，在静电场的影响下，氮气分子会沿着管壁逐渐扩散开来。应当关注的是，如果在氮气纳米气泡坍塌后的短时间内关闭静电场，SWCNT 内的氮气分子可能会重新聚集，再次形成纳米气泡。为避免这种情况，在我们当前的计算模拟中，静电场需要持续较长时间（约 10² ns）后再关闭（更多讨论见 4.4.3）。

为了更深入地了解施加 ESF 时，SWCNT 内水下 NNBs 的行为，我们对初始体系，沿 z 方向设置不同强度（ $E=0$ 、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 和 0.10 V/Å）的静电场，展开了一系列模拟。通过持续监测模拟轨迹，我们发现，当施加的 ESF 强度 $E \leq 0.02$ V/Å 时，NNBs 能保持稳定，不会坍塌。有趣的是，当 $E \geq 0.03$ V/Å 时，SWCNTs 内的水能够侵入气泡空间，导致 NNBs 迅速坍塌。为了验证我们的观察结果，我们分别计算了 $E=0$ V/Å 和 $E=0.03$ V/Å 这两种典型情况下，沿径向的氮气数密度等高线。直接对比图 4-7 中的 (a) 和 (b)，可以看出。在 $E=0$ V/Å 时，氮气数密度分布呈现准圆形，而在 $E=0.03$ V/Å 时，氮气数密度分布呈半圆形，这意味着在该强度的 ESF 作用下，NNBs 发生了破裂。值得关注是，NNBs

破裂后, 氮气分子不在均匀分布, 而只占据管壁的一部分 (详细分布情况见 4.4.4)。与此同时, 水分子可以沿着管壁的另一部分自由扩散。此外, 我们还计算了不同 ESF 强度下沿 z (管轴) 方向的氮气分子数密度分布, 如图 4-7 (c) 所示。

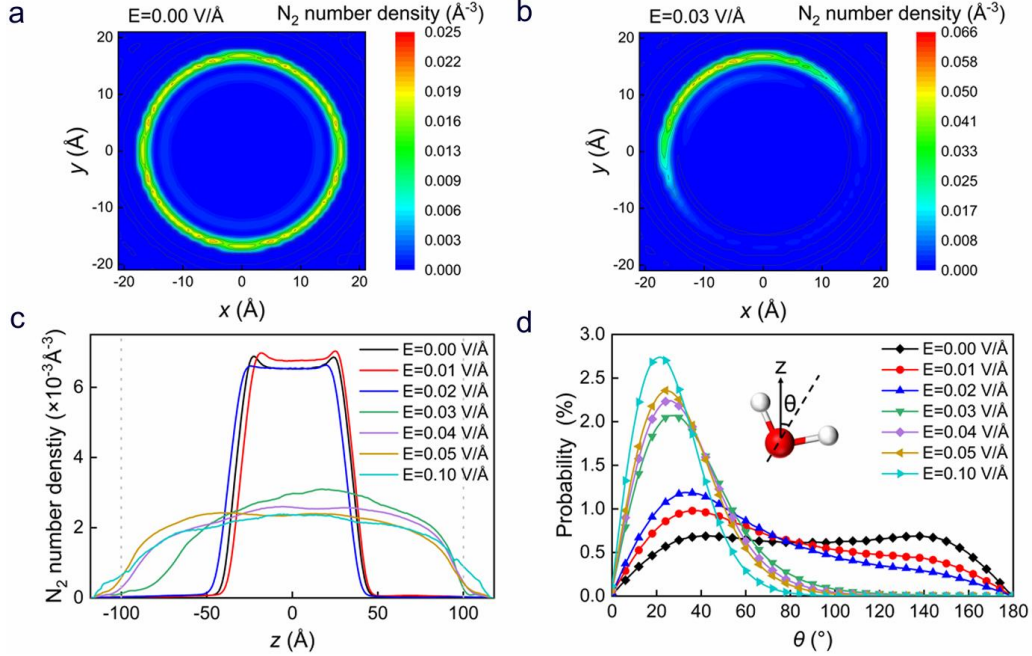


图 4-7 不同强度 ESFs 作用下, 纳米通道内受限的 NNBs 与水的结构及分布变化 (a) $E=0$ V/Å 时, SWCNT 横截面中氮气数密度的等高线图 (b) $E=0.03$ V/Å 时, SWCNT 横截面中氮气数密度的等高线图 (c) 不同强度 ESF 下, 氮气分子沿 z 方向的数密度分布。两条垂直虚线表示 SWCNT 的末端。(d) 不同强度 ESF 下, SWCNT 内水分子平均偶极取向 θ 的概率分布, 插图展示了水分子偶极方向与 z 轴方向之间的夹角 (θ)

通过分析发现, 当 $E \leq 0.02$ V/Å 时, 氮气分子能够稳定地集中在大约 -50 Å~ 50 Å 的范围内, 而当 $E \geq 0.03$ V/Å 时, 它们几乎扩散到了 SWCNT 整个空间。因此, 我们得出结论, ESF 诱导 SWCNT 内水下 NNBs 破裂存在一个强度阈值, 约为 $E \approx 0.03$ V/Å。此外, 我们还探究了压力、润湿性不同以及直径不同的水纳米通道对 ESF 阈值的影响。研究结果显示, 在润湿性不同的通道或 1 MPa 压力下, 阈值几乎没有变化, 而对于直径较小的纳米通道, 观察到阈值略有降低。同时, 我们的模拟还表明, 按照参考文献 157 的设置^[157], 将 NNBs 限制在带电纳米通道内时, 即使存在高达 0.2 V/Å 的 ESF, 它们也不会发生坍塌 (细节请参阅 4.4.5)。

接下来, 我们需要揭示 ESF 诱导限制在 SWCNT 内的水下 NNBs 坍塌的物理机制。鉴于管壁附近的水在引发气泡破裂中所起的关键作用, 我们重点评估了在不同 ESF 强度 E 下, 主峰区域 (图 4-6 (b)) 内水的偶极取向分布, 如图 4-7

(d) 所示。(关于偶极分布的更多讨论见 4.4.6)。在此, θ 表示水的偶极方向与 z 方向之间的夹角(见插图)。应当注意的是, 只有在 $E=0 \text{ V/\AA}$ 时, 概率分布才呈现出关于 $\theta=90^\circ$ 对称平面分布, 这表明在大直径 SWCNT 内, 若不存在静电场, 水分子的排列近似各向同性, 不会出现明显的极性分布。观察图 4-7 (d) 可知, 随着施加 ESF, θ 概率分布曲线逐渐向左 ($\theta<90^\circ$) 移动, 并且随着 E 值的不断增大, 这种偏移趋势愈发明显, 曲线形态犹如向前推进的波。这一现象表明, 水的偶极方向倾向于与 ESF 的极化方向一致。然而, 较低强度(例如 $E\leq 0.02 \text{ V/\AA}$) 的 ESF, 无法有效地抑制水分子的旋转, 致使水分子的排列缺乏有序性。有趣的是, 当 $E=0.03 \text{ V/\AA}$ 时, 曲线轮廓发生了质的变化: 在右侧区域 ($\theta>90^\circ$) 所有概率值几乎为零, 而在左侧区域 ($\theta<90^\circ$) 出现一个尖锐的单峰。同时, 图 4-7 (d) 还表明, 随着 E 从 $0.03 \text{ V/\AA}$ 增加到 $0.1 \text{ V/\AA}$, 该单峰的位置会逐渐向小角度迁移, 其峰值高度也会增加。先前的一项研究已经揭示了不同强度 ESF 作用下水的偶极取向分布模式^[123], 这种分布曲线轮廓的变化, 实质上反映了水的内部结构正在发生转变。

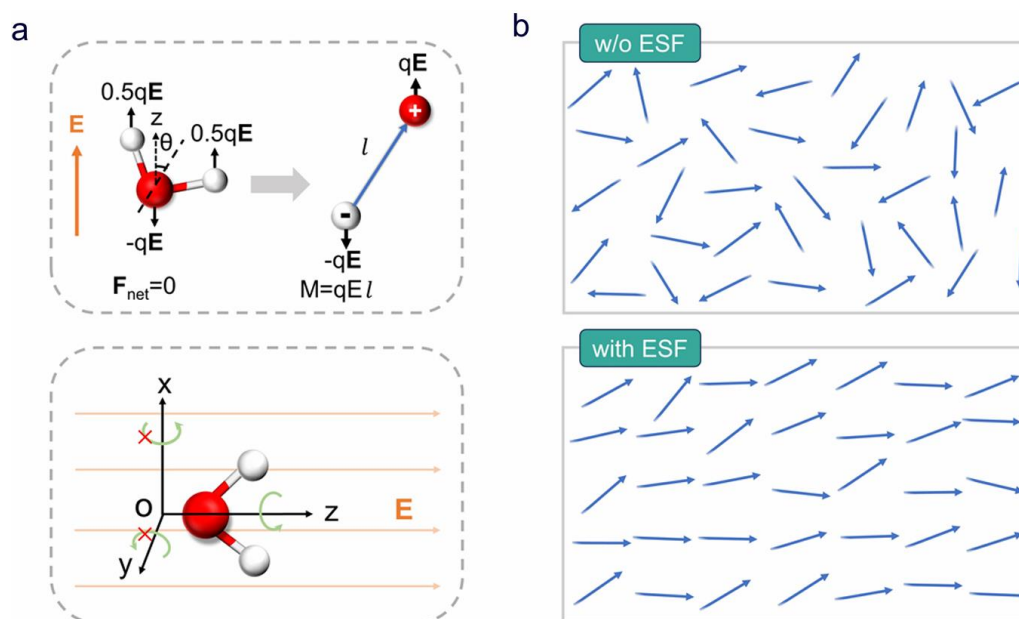


图 4-8 施加 ESF 后水下 NNB 的坍塌机制 (a) 上方示意图由偶极子表示, 水分子所受的合力矩 (F_{net}) 为零, 而不为零的合力力矩 (M) 驱动水分子沿 ESF 方向排列, 其中 q 和 l 分别表示水偶极子的电荷量和长度。下方示意图表示在沿 z 方向施加 ESF 时, 水分子在 x 和 y 方向上的旋转受到抑制 (b) 上方和下方的简化图, 分别表示不施加 (w/o) 和施加 ESF 时纳米通道内水分子的偶极分布, 其中蓝色箭头代表水分子的偶极方向

现在,我们将关注点重新聚焦到 ESF 诱导的水分子排列有序性这一问题上。如图 4-8 (a) 所示,一个水分子在 ESF 作用下所受的合力 F_{net} 为零,但合力矩 M 通常不为零,这会迫使水分子沿着静电场方向高度有序地排列。为了更清晰地展现这一现象,图 4-8 (b) 分别给出了无 ESF 和 ESF 为 $0.03 \text{ V/\AA}$ 这两种情况下,水分子的偶极取向图。在前一种情况下,由于热波动,水分子的偶极取向表现出各向同性,而在后一种情况下(图 4-7 (d)),由于 ESF 产生的强大扭矩作用,水分子的偶极方向大致有序。换句话说,需要具有适当强度的静电场来抑制水分子的旋转,这就是存在 ESF 阈值的主要原因。具体而言,力矩 M 能够做的最大功 (W_{max}) 可以表示为 (4-8 (a))。

$$W_{\text{max}} = 2qEl \quad (4.1)$$

在本研究中,施加 ESF 能够有效抑制水分子绕 x 轴和 y 轴的旋转^[158],根据能量均分定理,水分子的总转动动能约为 0.6 kcal/mol 。巧合的是,根据公式 4.1 (详见 4.4.7 部分),在 $E=0.03 \text{ V/\AA}$ 时, W_{max} 评估约为 0.68 kcal/mol 。这些结果从定量角度解释了为什么需要 $0.03 \text{ V/\AA}$ 的强度阈值才能使水分子达到相对有序的状态。此外,在正则系综中,水的亥姆霍兹自由能遵循表达式: $F=U-TS$, 其中 F 、 U 、 T 和 S 分别是水的自由能、内能、温度和熵。本研究中,随着 ESF 的增强,SWCNT 内水分子的排列愈发有序(图 4-7 (d)),这意味着水的熵 S 减小。如图 4-8 (b) 所示,当水分子发生旋转,致使其偶极矩与静电场取向趋于一致时,这种有序排列便会出现。另一方面,静电场还可以改变水分子之间的相互作用,例如由于排列导致水分子的结合能降低,这进一步增加了水的内能 U 。总体而言,随着施加的 ESF 使水分子极化并与静电场取向保持一致,会引发 U 增加和 S 减小的情况。上述所有因素都将导致水的自由能增加,有利于水侵入 NNB 内部,从而在 $E \geq 0.03 \text{ V/\AA}$ 时导致纳米气泡坍塌。除此之外,我们还对不同强度 ESFs 作用下,水沿管壁的滑移速度进行了初步估算。结果表明,在 $E < 0.07 \text{ V/\AA}$ 时,滑移速度随着静电场强度的增加而急剧上升(详见 4.4.8 部分)。这一观察结果为理解静电场诱导纳米通道内纳米气泡坍塌的机制提供了全新的视角。

4.4 本章讨论

4.4.1 分子数密度的计算方法

数密度通常是统计模拟的最后 10 ns 时间内的平均值,这一平均值能够反映

该时段内体系相对稳定的状态。具体而言，数密度分布通过以下公式计算：

$$\rho = \frac{N}{\pi(r_2^2 - r_1^2) \times l^*} \quad (4.2)$$

其中， ρ ， N ， l^* ， r_1 和 r_2 依次为：数密度、分子数量、占据长度（氮气： $l^*=l_N$ ，水： $l^*=L-l_N$ ），切割圆环的内半径和外半径，如图 4-9 所示。因此，对于图 4-6(b)、图 4-7(a) 和图 4-7(b) 中所示的数密度分布，平均数密度的体积是有效体积，即 $V^* = \pi(r_2^2 - r_1^2) \times l^*$ 内所有水分子或氮气分子的体积。

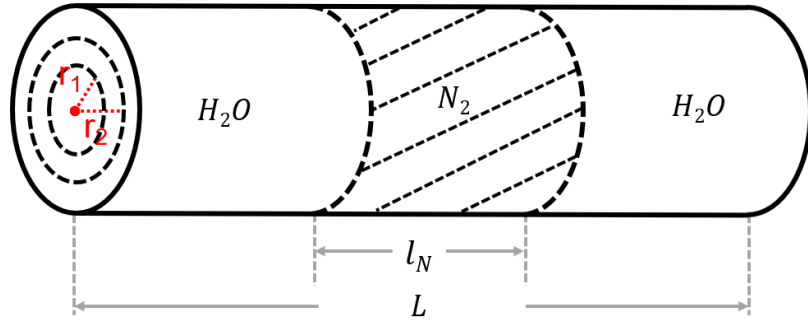


图 4-9 计算水分子和氮气分子数密度的相关参数

4.4.2 纳米气泡对水的阻断现象

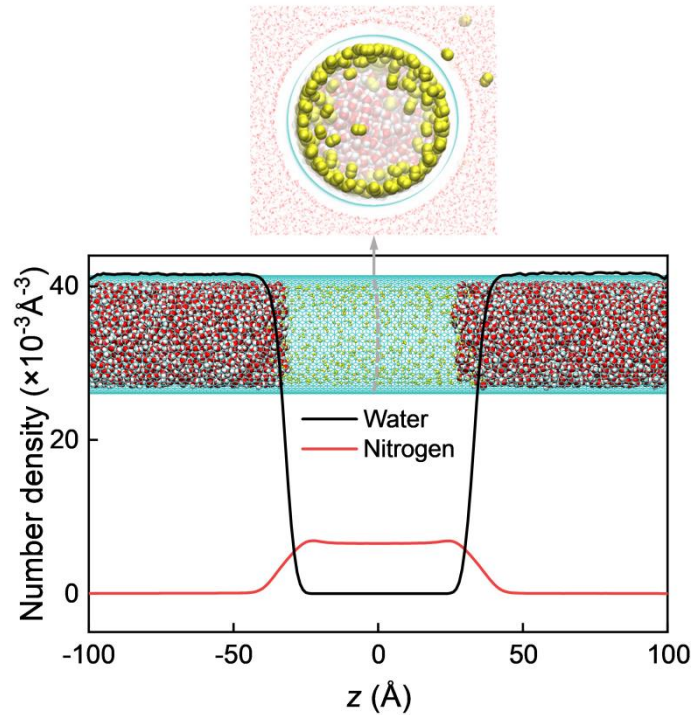


图 4-10 未施加 ESF 时，氮气分子和水分子沿 z 方向的数密度分布，内外插图分别为纳米通道内 NNBs 的轴向视图和横截面 ($z=0 \text{ Å}$) 的快照

尽管氮气主要聚集在管壁附近（图 4-6(b)），但在 NNB 的内部空间仍存在

少量的氮气分子（见图 4-10 中的插图）。经评估，在图 4-6（b）中 $r < 10 \text{ \AA}$ 的区域，即 NNB 内部空间的氮气密度约为 14.1 kg/m^3 ，约为标准大气压下空气密度（ 1.29 kg/m^3 ）的 11 倍。这可能是为了抵消通道壁上水的表面张力。此外，通过分子动力学模拟显示，在没有 ESF 的情况下，在长达 200 ns 的模拟时间内，我们始终未发现有任何水分子侵入 NNB 的内部空间，即纳米气泡阻断了水。如图 4-10 所示，在 NNB 占据的区域，水的数密度为零。因此，在我们当前的设定下，水分子完全无法扩散或进入被限制在纳米通道内的 NNB 所占据的空间。

4.4.3 电场抑制纳米气泡成型

分子动力学模拟表明，如果在纳米气泡坍塌后的短时间内关闭 ESF，SWCNT 内的氮气分子可能会重新聚集，在 CNT 表面的局部区域再次形成纳米气泡。这一重新聚集的过程通常耗时约 20-50 ns。然而，当 ESF 引发纳米气泡坍塌后，并在关闭前持续作用较长时间（例如 100 ns），即便后续再进行长达 200 ns 的模拟，我们也未观察到分散的氮气分子重新聚集。这是因为在静电场的持续作用下，

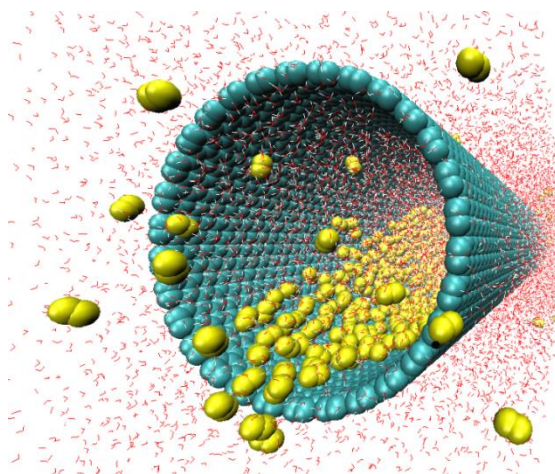


图 4-11 在 0.1 V/Å 的 ESF 下模拟运行 100 ns 后，模拟系统的侧面视图快照

氮气分子扩散得非常广泛，有些甚至逸出到纳米管外部（图 4-11）。换句话说，想要消除纳米通道内的纳米气泡堵塞，并非必须持续施加静电场。

4.4.4 静电场作用下纳米通道中分子的分布情况

在施加 ESF 后，氮气分子的分布状态发生显著改变，不再聚集在 SWCNT 的特定区域。相反，如图 4-12 所示，此时氮气分子只占据管壁的一侧。因此，水分子可以沿着管壁的另一侧自由扩散。同时，随着水的流动，氮气分子会逐渐被带出纳米通道，随着时间推移，阻力也会随之减小。

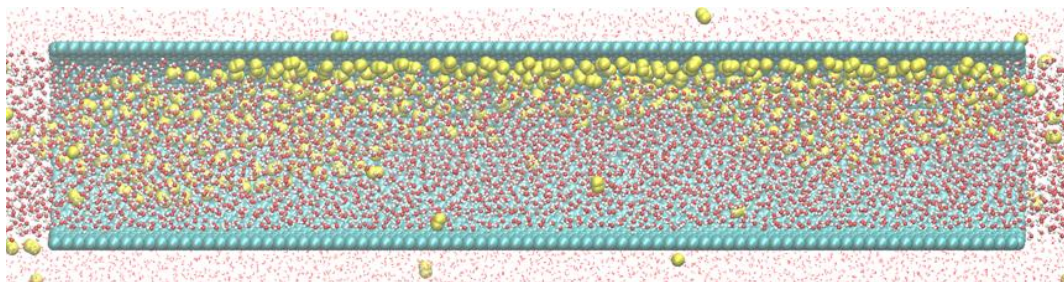


图 4-12 施加强度为 1.0 V/nm 的 ESF 40 ns 后，纳米通道内外氮气分子与水分子分布情况的横截面快照

4.4.5 压力、电荷、润湿性差异及直径不同的纳米通道对纳米气泡的影响

(1) 静水压力对纳米气泡的影响

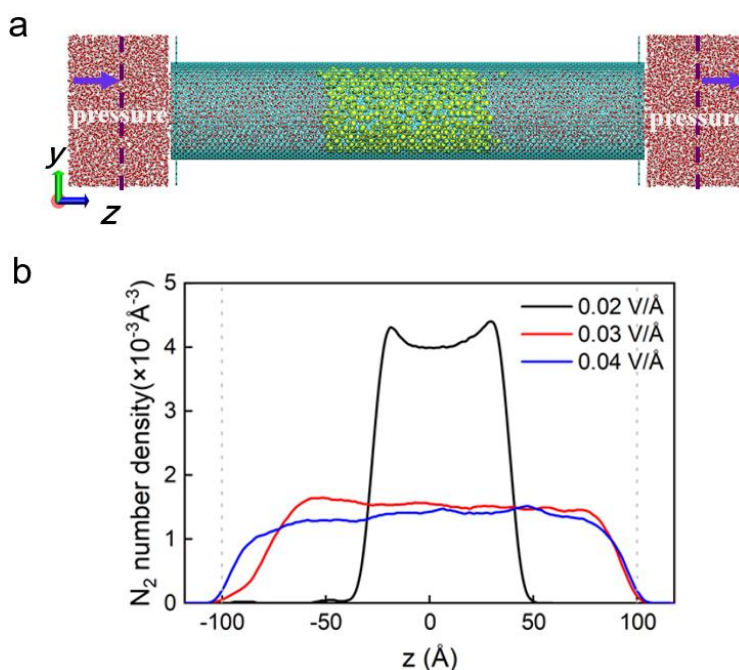


图 4-13 (a) 在静水压力及沿 z 方向 ESF 作用下，氮气纳米气泡的模拟系统快照，为得到约 1 MPa 的静水压力，对紫色箭头区域内的每个水分子施加沿 z 方向的加速度 (b)

在 1 MPa 静水压力下，不同 ESF 强度 E 作用下，氮气分子沿 z 方向的数密度分布

为研究 ESF 阈值在不同条件下是否会发生改变，我们开展了相关研究。首先，在模拟系统（图 4-13 (a)）中，施加不同强度的 ESF，同时让系统承受约 1 MPa 的静水压力，以此来观察纳米气泡的变化情况。施加静水压力的技术借鉴了我们早期研究中确立的方法^[159]。图 4-13 (b) 展示了不同强度 ESF 下，氮气分子沿 z 方向的数密度分布。我们可以观察到，使 NNBs 坍塌的强度阈值同样为 0.03 V/Å。

(2) 电荷对纳米气泡的影响

在完成上述研究后，紧接着我们探究了在有或无 ESF 的情况下，带电纳米通道内水和 NNBs 的形态特征。按照阿卢鲁等人提出的方法^[157]，以规则方式引入一些电荷来构建带电纳米通道（图 4-14（a）），并添加等量的钠离子（图中未显示）作为中和电荷的离子，这些抗衡离子被限制在水库中，不允许进入纳米通道。纳米通道表面电荷密度为 -0.079 C/m^2 。随后，我们在 NPT 系综中进行了 40 ns 的模拟，整个过程保持恒温（300 K）和恒压（1 atm）。分子动力学模拟显示，在系统稳定后，氮气分子也会聚集形成纳米气泡，如图 4-14 所示。然而，与正文不带电纳米通道的情况（图 4-6）相比，有两个明显差异：（1）沿管壁带电部分，有一些水链连接纳米气泡两侧的水（图 4-14（b））。（2）氮气分子紧密团聚在一起（图 4-14（c）），这与在不带电纳米通道中那样以较低的内部气体密度吸附在通道壁上的情况截然不同（图 4-6（b））。令我们惊讶的是，对于这个带电纳米通道系统，分子动力学模拟表明，即使存在高达 2 V/nm 的 ESF，纳米气泡也不会坍塌。

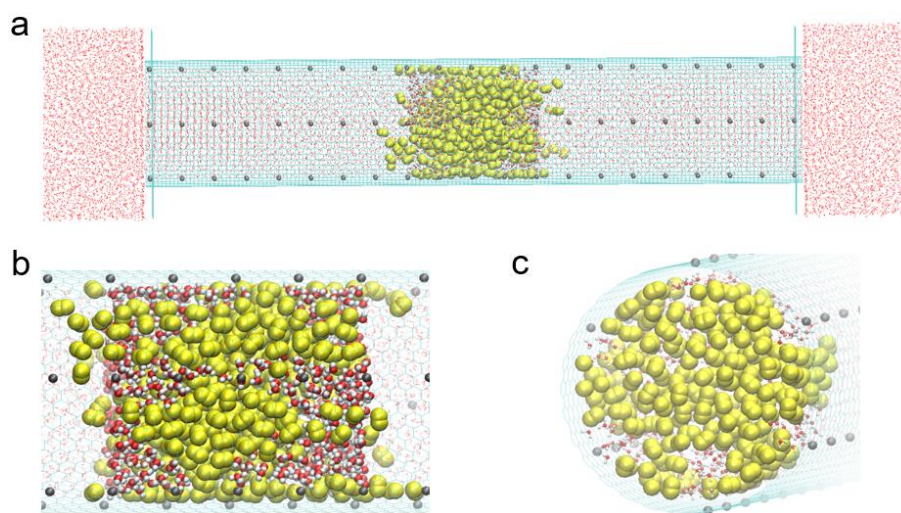


图 4-14 （a）平衡状态下模拟系统的全视图（b）局部视图（c）侧视图；红白色球、黄色球和灰色球分别代表水分子、氮气分子和带电的碳原子

（3）不同润湿性对纳米气泡的影响

随后，我们通过使用不同的势阱参数进行了一些测试，以评估 ESF 强度阈值对纳米通道疏水性的敏感度。图 4-15 显示，无论纳米通道的润湿性是增加还是降低，使纳米气泡坍塌所需的强度阈值始终维持在 $0.03\text{ V/\AA}$ 不变（可参考图 4-7（c））。显然，在当前模拟设定下，纳米通道表面疏水性在一定范围内对 ESF 强度阈值的影响有限。这可能是因为表面疏水性的变化会同时影响管壁-水和管

壁-氮气的相互作用，而决定 ESF 阈值的关键在于水与氮气之间的竞争关系。

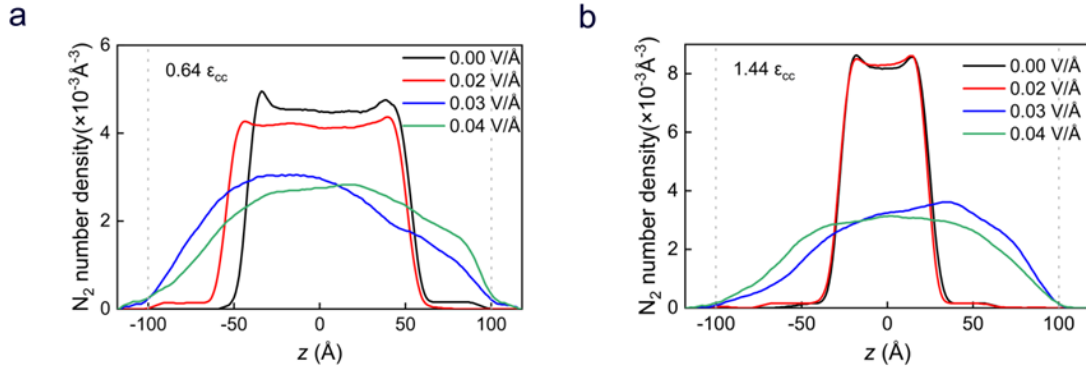


图 4-15 不同 ESF 强度 E 下，氮气分子沿 z 方向的数密度分布。(30, 30) SWCNT，分别采用修改后的原子势阱参数 (a) $0.66 \epsilon_{cc}$ (b) $1.44 \epsilon_{cc}$

(4) 不同直径对纳米气泡的影响

最后，为研究碳纳米管半径对 ESF 阈值的影响，我们将研究扩展到半径分别为 $13.55 \text{ \AA}$ 和 $40.62 \text{ \AA}$ 的 (20, 20) 与 (60, 60) SWCNT。在研究过程中，每个系统都使用正文中相同的配置参数进行时长为 40 ns 的模拟，并选取最后 10 ns 的数据进行分析。从图 4-16 中可看出，诱导 (20, 20) 和 (60, 60) SWCNT 内 NNB 坍塌所需的 ESF 强度阈值分别约为 $0.02 \text{ V/\AA}$ 和 $0.03 \text{ V/\AA}$ 。这表明，当纳米通道半径相对较小时，ESF 强度阈值 ($R=13 \text{ \AA}$ 时为 $0.02 \text{ V/\AA}$ ，(图 4-16 (a)) 会略低于较大半径时的阈值 (例如半径 $R=20 \text{ \AA}$ 时为 $0.03 \text{ V/\AA}$ ，(图 4-7 (c))，半径 $R=40 \text{ \AA}$ 时同样为 $0.03 \text{ V/\AA}$ (图 4-16 (b))。

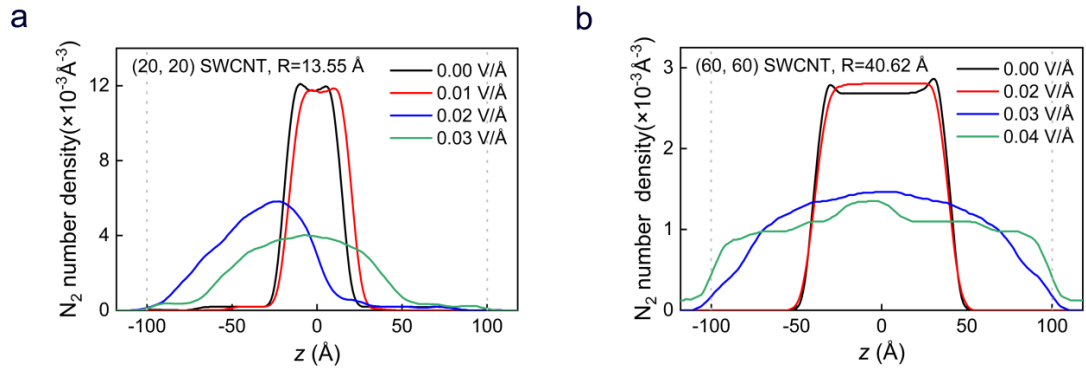


图 4-16 (a) 不同 ESF 强度下，(20, 20) SWCNT 内氮气分子沿 z 方向的密度分布 (b)

不同 ESF 强度下，(60, 60) SWCNT 内氮气分子沿 z 方向的密度分布

4.4.6 纳米通道中水分子偶极方向分布

根据图 4-17 (a) 中的密度分布情况，纳米通道内水的偶极分布呈现出不均匀的状态，这可能会掩盖某些物理细节。因此，我们计算了这几个具有代表性区

域内水的偶极分布（后附计算代码），如图 4-17 所示。从图 4-17（b）中可以明显看出，即使没有 ESF，第一区域（靠近管壁）内水的偶极分布也呈现出相对有序的模式，而管中心周围的分布与体相水的情况相吻合^[142]。正如预期的那样，在适当强度的 ESF 作用下，不同径向区域内水的偶极分布都表现出显著的有序性（4-17（b）），尤其是在第一个区域，水分子的排列更加有序。同时，图 4-17（c）和 4-17（d）显示，随着 ESF 强度的增加，各个区域内的水分子有序程度也在持续提升。值得注意的是，分子动力学模拟表明，在合适强度的 ESF 影响下，靠近管壁的水分子通常会率先侵入 NNBs。因此，为了解释这一现象背后潜在的物理机制，我们将管壁附近水的偶极分布作为一个关键因素进行了详细分析（图 4-7（d））。

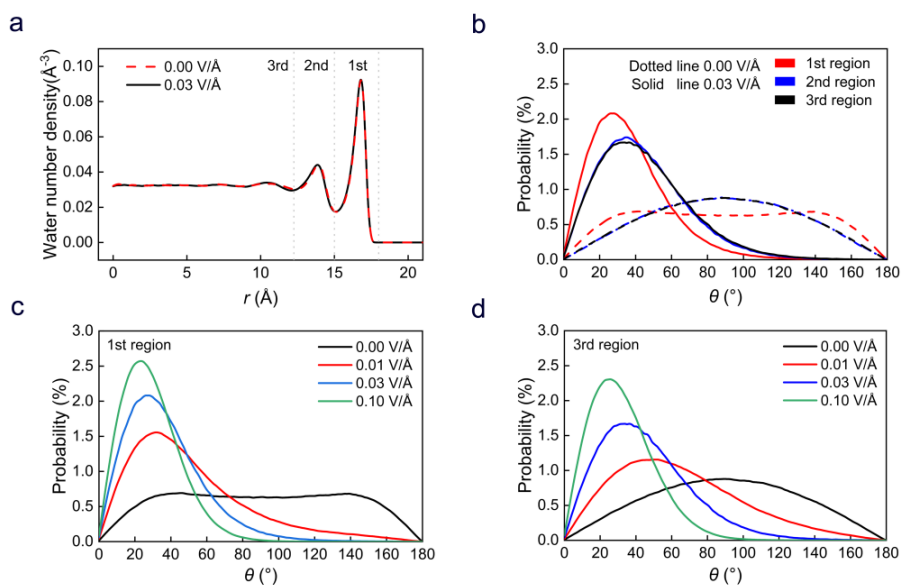


图 4-17 纳米通道沿径向代表性区间内水分子的偶极分布（a）无 ESF（红色）和 ESF 强度为 0.03 V/Å（黑色）时，SWCNT 内水分子的数密度分布（b）无 ESF（虚线）和 ESF 强度为 0.03 V/Å（实线）时，不同区域（图 4-13（a））内水分子的偶极分布。不同强度 ESF 作用下，（c）第 1 区域（d）第 3 区域内水分子的偶极分布

偶极分布计算代码如下：

```
*****Begin*****
```

```
puts "This is a script for the statistic of polar ange disribution."
```

```
读取 dcd
```

```
...
```

```

set datafile    angle.txt

set fp [open "$datafile" w]

初始化变量

...

for {set fr_s $fr} { $fr_s<=$fr_end } { incr fr_s $fr_skip } {
foreach var1 [$swat get {x y z}] {
    if {$ctr==1} {
        set oxy    $var1
        set ctr 2 } elseif {$ctr==2} {
            set hh1    $var1
            set ctr 3 } else {
                set hh2    $var1

                计算角度

                puts $fp [format "%10.4f%10.4f" $fr_s    $angle]

                set ctr    1    }}

$swat delete}

close $fp

set readfile [open $datafile r]

set count 0

for {set i 0} {$i <= 180} {incr i 1} {set angles($i) 0}

while {[gets $readfile line]>0} {

gets $readfile    line

set var1 [lindex $line 1 ]

if {$svar1>=0} {

set a_n [expr int($svar1)]

        set angles($a_n)    [expr $angles($a_n)+ 1]}

incr count}

set countnumber [expr 1.0*$count]

set outfile [open origin_distribution.txt w]

```

输出结果

*****End*****

4.4.7 纳米气泡坍塌的机理分析

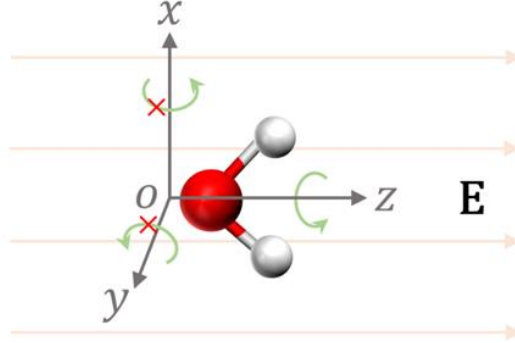


图 4-18 沿 z 方向施加 ESF 后，抑制水分子绕 x 和 y 方向旋转的示意图

对于纳米气泡坍塌的机理，我们进行了细致的研究。就目前所知，ESF 无法抑制水分子的平动，因为 ESF 作用于水分子的总净力始终为零。然而，ESF 能够在水分子上产生一个非零的力矩 $\mathbf{M}$ （图 4-8（a））。当力矩较大时，便能够迫使水分子沿着 ESF 的方向进行排列。也就是说，在我们的研究体系中，具有足够强度大小的 ESF 可以抑制水分子绕 x 或 y 方向的转动（图 4-18）。而这一现象正是存在 ESF 阈值的主要原因。

为了进一步量化这个 $0.03 \text{ V/\AA}$ 的阈值，我们提出一个简便的模型，以此来建立力矩与 ESF 强度之间的关联。每个水分子所受的力矩可以表示为：

$$\mathbf{M} = -q\mathbf{l} \times \mathbf{E} \quad (4.3)$$

这里， $\mathbf{l}$ 表示从水分子质心到其正电荷（ q ）和负电荷（ $-q$ ）中心的位移。力矩大小为：

$$|\mathbf{M}| = q|\mathbf{E}|l\sin\theta \quad (4.4)$$

对于 TIP3P 水分子模型， $l=0.586 \text{ \AA}$ ， θ 是水分子偶极子与静电场方向之间的夹角。由于偶极角度变化，力矩所做的微小功可以表示为：

$$dW = |\mathbf{M}|d\theta \quad (4.5)$$

其中 θ 的取值范围是从 0 到 π ，所做的最大功 $W_{\max}$ 可以表示为：

$$W_{\max} = 2qEl \quad (4.6)$$

另一方面，在室温下，水分子可被视为具有 3 个平动自由度和 3 个转动自由度的刚体。根据能量均分定理，每个自由度对应的能量可估计为 $0.5 \cdot K_B T \approx 0.3 \text{ kcal/mol}$ ，

其中 K_B 是玻尔兹曼常数, T 为室温 (300 K)。有趣的是, 根据式 (4.6), 当 $E=0.03$ V/Å 时, $W_{\max}$ 的值约为 0.68 kcal/mol。这个能量水平略高于水分子在 x 和 y 方向的平均转动动能之和 (0.6 kcal/mol)。这些结果从定量角度解释了为什么需要 0.03 V/Å 的强度阈值, 只有达到这一阈值, 才能使水分子达到相对有序的状态, 从而赋予它们更高的自由能以侵入 NNBs。

4.4.8 水滑移速度与场强的变化关系

为了揭示 ESF 对纳米通道内水的滑移长度的影响, 我们计算了在 40 MPa 压力下, 针对不同 ESF 强度 E , 测定了管壁附近水的速度。此前已有研究对滑移长度与静水压力之间的关系进行了探讨^[160]。根据纳维滑移边界模型^[161], 部分滑移边界条件一般由以下关系式表示:

$$u_s = L_s \frac{\partial u_z}{\partial r} \quad (4.7)$$

其中, u_s , L_s , u_z 分别表示滑移速度、滑移长度以及沿 z 方向关于 r 的速度函数 (图 4-19 (a))。从图 4-19 (b) 观察可知, 当 ESF 强度 E 从 0 增加到 0.07 V/Å 时, 滑移速度随之增大。然而, 当 $E>0.07$ V/Å 时, 滑移速度变化极小, 基本保持恒定。基于公式 (4.3), 我们初步推断, 随着 ESF 强度的增加, 纳米通道内水的滑移长度将会增大, 但当强度达到某一特定阈值时, 滑移长度似乎会趋于稳定。这些结果清晰地表明, 施加适当强度的 ESF 能够有效降低水流阻力, 促使水分子侵入纳米气泡, 最终导致纳米气泡破裂。

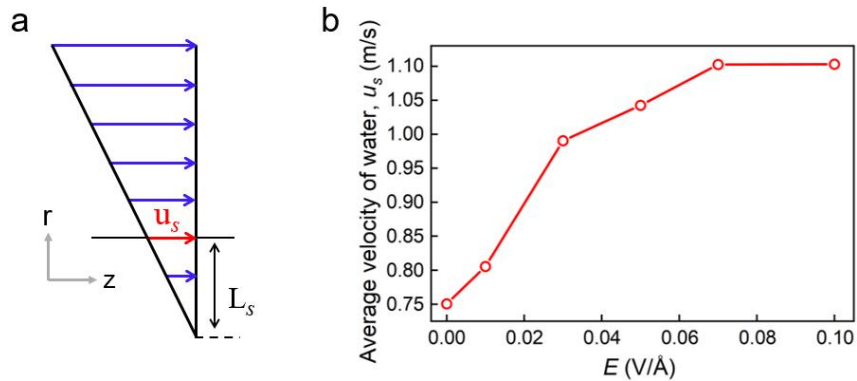


图 4-19 不同 ESF 强度下, (30, 30) SWCNT 内水的滑移速度 (a) 固-液边界处部分滑移示意图 (b) 无纳米气泡的纳米通道内, 水的滑移速度随 ESF 强度的变化关系

4.5 本章小结

综上所述, 我们系统地研究了不同强度的静电场 (ESF) 对 SWCNTs 内水下

(氮气纳米气泡) NNBs 的影响。研究发现, 适当强度的 ESF 能够促使水分子有序排列, 进而增加其自由能并促使它们侵入 NNB 空间, 最终导致水下 NNBs 的破裂。分子动力学模拟进一步表明, 当 ESF 强度达到约 $0.03 \text{ V/\AA}$ 时, NNBs 会在其影响下迅速坍塌。通过结合自由能理论和能量均分定理, 我们对电场阈值存在的原因进行了半定量解释。这一研究结果为利用静电场以远程驱动方式消除纳米通道内的水下纳米气泡提供了理论指导, 并且在提高纳米通道内流体传输效率以及燃料电池性能等方面具有潜在的实际应用前景。

第 5 章 总结与展望

5.1 本文总结

本文通过分子动力学模拟，深入研究了偏向太赫兹脉冲对于均匀纳米通道中流体的方向和速率的控制以及静电场对于纳米通道中纳米气泡的影响，主要得出以下结论：

(1) 本文提出了一种由太赫兹脉冲激发的可控纳米水泵，不需要任何外部压力梯度，仅需要改变特定频率偏向太赫兹脉冲 (BTPS) 的入射方向、场强或照射范围，就可以精确控制纳米通道中水的流动方向和速率。当入射角 (θ) 为 0° 或 15° 时，水通量从辐射端流向非辐射端，当 $30^\circ < \theta < 90^\circ$ 时，水通量相反。研究表明，纳米通道内水流的大小和方向并非由单一因素决定，而是受到密度梯度和温度梯度的共同调节。BTPS 可以提高辐照水分子的动能，破坏其氢键，降低局部水密度，而对未辐照水几乎没有影响，从而在纳米通道上建立不对称压力梯度，驱动定向水流。同时，在给定的频率下，BTPS 的倾角或强度可以有效地调节流动方向和大小。研究亦表明，在特定频率且平行照射的条件下，纳米通道内的水也会出现两种流向。并且随着 BTPS 辐照宽度的增加，水通量会相应提高。此外，研究还发现当辐照宽度为总长一半时，水通量会随着中心位置的增大而增大。本研究成果为开发远程驱动的高可控纳米流体器件，以及推动太赫兹诊断和治疗技术的发展，提供了便捷有效的技术路径。

(2) 通过研究发现，当静电场 (ESF) 强度 E 约为 $0.03 \text{ V/\AA}$ 时，水能够侵入纳米通道中的纳米气泡，并使其快速坍塌。分析表明，在适当强度的 ESF 作用下，水分子绕 x 或 y 方向的转动受到抑制，迫使水分子有序排列，这一过程增加了体系的自由能，最终导致水下 NNB 破裂。此外，本文系统研究了压力、电荷、不同润湿性和不同直径的水纳米通道对纳米气泡的影响。结果显示，外加渗透压、改变润湿性和增大直径，使纳米气泡破裂的静电场阈值无显著变化；在纳米通道中修饰了电荷后，氮气分子很难坍塌；当纳米通道直径变小，静电场阈值变小。本研究成果为运用静电场远程驱动消除纳米通道内的水下纳米气泡提供了理论依据，有望推动相关领域实验研究的发展进程。

5.2 工作展望

(1) 基于论文第 3 章构建的研究模型，在原有体系中加入离子，以此观察纳米气泡破裂的静电场阈值是否会发生改变。纳米通道内离子的存在，不仅可能引发局部电位变化，还可能加快气泡破裂速率，这对于实现纳米管道的快速疏通具有重要意义。此外，可以将静电场技术更换为太赫兹技术，探究施加太赫兹波后，能否引起纳米通道内的水分子发生共振，使水分子的动能增加，从而冲破纳米通道中的纳米气泡，达到疏通纳米通道的效果。

(2) 在论文第 4 章研究模型的基础上，深入研究纳米通道管径和长度与偏向太赫兹脉冲的关系，另外可以考虑将一维碳纳米管通道换成二维石墨烯通道，以此观察二维通道中水通量的大小及流向变化情况。此外，积极尝试与实验进行精准对接，力求将理论研究成果转化为实际应用，致力于开发出具备高效性与可控性的纳米水泵，为纳米流体领域的技术革新提供有力支撑。

参考文献

- [1] Naguib N, Ye H, Gogotsi Y, etc. Observation of Water Confined in Nanometer Channels of Closed Carbon Nanotubes [J]. Nano Letters, 2004, 4(11): 2237-2243.
- [2] Li Q, Song J, Besenbacher F, etc. Two-Dimensional Material Confined Water [J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(1): 119-127.
- [3] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube [J]. Nature, 2001, 414(6860): 188-190.
- [4] Chakraborty S, Kumar H, Dasgupta C, etc. Confined Water: Structure, Dynamics, and Thermodynamics [J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(9): 2139-2146.
- [5] Winarto, Takaiwa D, Yamamoto E, etc. Structures of water molecules in carbon nanotubes under electric fields [J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 142(12): 124701.
- [6] Fu Z, Luo Y, Ma J, etc. Phase transition of nanotube-confined water driven by electric field [J]. The Journal of Chemical Physics, 2011, 134(15): 154507.
- [7] Jin X, Chen Y, Liu X, etc. Selective mass transport mediated by two-dimensional confined water: A comprehensive review [J]. FlatChem, 2024, 47: 100708.
- [8] Kapil V, Schran C, Zen A, etc. The first-principles phase diagram of monolayer nanoconfined water [J]. Nature, 2022, 609(7927): 512-516.
- [9] Bayda S, Adeel M, Tuccinardi T, etc. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine [J/OL] 2020, 25(1): 112.
- [10] Walker M I, Ubych K, Saraswat V, etc. Extrinsic Cation Selectivity of 2D Membranes [J]. ACS Nano, 2017, 11(2): 1340-1346.
- [11] Akbari A, Sheath P, Martin S T, etc. Large-area graphene-based nanofiltration

- p>membranes by shear alignment of discotic nematic liquid crystals of graphene oxide [J].
- Nature Communications*
- , 2016, 7(1): 10891.
- [12] Nicholls W D, Borg M K, Lockerby D A, etc. Water transport through (7,7) carbon nanotubes of different lengths using molecular dynamics [J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2012, 12(1): 257-264.
- [13] Secchi E, Marbach S, Niguès A, etc. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes [J]. *Nature*, 2016, 537(7619): 210-213.
- [14] Pascal T A, Goddard W A, Jung Y. Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(29): 11794-11798.
- [15] Kannam S K, Daivis P J, Todd B D. Modeling slip and flow enhancement of water in carbon nanotubes [J]. *MRS Bulletin*, 2017, 42(4): 283-288.
- [16] Yang Y, Dementyev P, Biere N, etc. Rapid Water Permeation Through Carbon Nanomembranes with Sub-Nanometer Channels [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4695-4701.
- [17] Thomas J A, Mcgaughey A J H. Reassessing Fast Water Transport Through Carbon Nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(9): 2788-2793.
- [18] Papadopoulou E, Megaridis C M, Walther J H, etc. Nanopumps without Pressure Gradients: Ultrafast Transport of Water in Patterned Nanotubes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2022, 126(3): 660-669.
- [19] Fumagalli L, Esfandiar A, Fabregas R, etc. Anomalously low dielectric constant of confined water [J]. *Science*, 2018, 360(6395): 1339-1342.
- [20] Tunuguntla R H, Henley R Y, Yao Y-C, etc. Enhanced water permeability and tunable ion selectivity in subnanometer carbon nanotube porins [J]. *Science*, 2017, 357(6353): 792-796.
- [21] Melkikh A V, Bessarab D S. Model of active transport of ions through diatom cell biomembrane [J]. *Bull Math Biol*, 2010, 72(7): 1912-1924.
- [22] Papadopoulos M C, Verkman A S. Aquaporin water channels in the nervous system [J]. *Nature Reviews Neuroscience*, 2013, 14(4): 265-277.

- [23] Xu B, Li Y, Park T, etc. Effect of wall roughness on fluid transport resistance in nanopores [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(14): 144703.
- [24] Chen X, Cao G, Han A, etc. Nanoscale Fluid Transport: Size and Rate Effects [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(9): 2988-2892.
- [25] Melkikh A V, Sutormina M. Intra- and intercellular transport of substances: Models and mechanisms [J]. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 2020, 150: 184-202.
- [26] Rainsford P, Sarre B R, Falavigna M, etc. WIND-PVPA: Water/Ion NMR Detected PVPA to assess lipid barrier integrity in vitro through quantification of passive water- and ion transport [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 2022, 1864(7): 183911.
- [27] Faraj S E, Valsecchi W M, Ferreira-Gomes M, etc. Measurements of Na⁺-occluded intermediates during the catalytic cycle of the Na⁺/K⁺-ATPase provide novel insights into the mechanism of Na⁺ transport [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2023, 299(2): 102811.
- [28] Gong X, Li J, Lu H, etc. A charge-driven molecular water pump [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(11): 709-12.
- [29] Qiu H, Shen R, Guo W. Vibrating carbon nanotubes as water pumps [J]. *Nano Research*, 2011, 4(3): 284-289.
- [30] Zhang Q L, Jiang W Z, Liu J, etc. Water Transport through Carbon Nanotubes with the Radial Breathing Mode [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(25): 254501.
- [31] Zhao K, Wu H. Fast Water Thermo-pumping Flow Across Nanotube Membranes for Desalination [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3664-3668.
- [32] Khodabakhshi M, Moosavi A. Unidirectional Transport of Water through an Asymmetrically Charged Rotating Carbon Nanotube [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(42): 23649-23658.
- [33] Wang L, Wu H, Wang F. Design of Nano Screw Pump for Water Transport and its Mechanisms [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 41717.

- [34] Hadidi H, Kamali R. Non-equilibrium molecular dynamics simulations of water transport through plate- and hourglass-shaped CNTs in the presence of pressure difference and electric field [J]. *Computational Materials Science*, 2020, 185: 109978.
- [35] Arai N, Koishi T, Ebisuzaki T. Nanotube Active Water Pump Driven by Alternating Hydrophobicity [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 2481-2489.
- [36] Chen X, Zhang X, Li S, etc. Pressure-driven water flow through a carbon nanotube controlled by a lateral electric field [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(17): 8239-8249.
- [37] Che Q, Yang S, Wang F. Effect of channel wettability on the single-file water transport in sub-nanometer channel [J]. *Computational Materials Science*, 2022, 205: 111235.
- [38] Arai N, Yamamoto E, Koishi T, etc. Wetting hysteresis induces effective unidirectional water transport through a fluctuating nanochannel [J]. *Nanoscale Horizons*, 2023, 8(5): 652-61.
- [39] Meng X W, Wang L Y. Water transport through carbon nanotubes with a peanut-shaped cross-section [J]. *Chemical Physics Letters*, 2024, 857: 141721.
- [40] Winarto, Takaiwa D, Yamamoto E, etc. Water-methanol separation with carbon nanotubes and electric fields [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(29): 12659-12665.
- [41] Kang X, Meng X W, Yang X Q. Tunable transport of a methane-water mixture through a carbon nanotube [J]. *Chemical Physics*, 2022, 559: 111544.
- [42] Brothers E N, Scuseria G E, Kudin K N. Coaxial carbon nanotubes as shielded nanowires [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(4): 041101.
- [43] Meng X W, Li Y, Yang X Q. Accelerating water wet-dry phase transitions in a one-dimensional carbon nanotube [J]. *Chemical Physics*, 2021, 550: 111300.
- [44] Mattsson M O, Zeni O, Simkó M. Is there a Biological Basis for Therapeutic Applications of Millimetre Waves and THz Waves? [J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2018, 39(9): 863-878.
- [45] Sheikh F, Zantah Y, Mabrouk I B, etc. Scattering and Roughness Analysis of

- Indoor Materials at Frequencies from 750 GHz to 1.1 THz [J]. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 2021, 69(11): 7820-7829.
- [46] Shi L F, Zahid A, Ren A, etc. The perspectives and trends of THz technology in material research for future communication-a comprehensive review [J]. Physica Scripta, 2023, 98(6): 065006.
- [47] Peng X Y, Zhou H. Biological effects of terahertz waves [J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70(24): 240701-240704.
- [48] Kampfrath T, Tanaka K, Nelson K A. Resonant and nonresonant control over matter and light by intense terahertz transients [J]. Nature Photonics, 2013, 7(9): 680-90.
- [49] Rinne K F, Gekle S, Bonthuis D J, etc. Nanoscale Pumping of Water by AC Electric Fields [J]. Nano Letters, 2012, 12(4): 1780-3.
- [50] Zhang Q L, Yang R Y, Jiang W Z, etc. Fast water channeling across carbon nanotubes in far infrared terahertz electric fields [J]. Nanoscale, 2016, 8(4): 1886-1891.
- [51] Zhu Z, Chang C, Shu Y, etc. Transition to a Superpermeation Phase of Confined Water Induced by a Terahertz Electromagnetic Wave [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(1): 256-262.
- [52] Zhu Z, Chen C, Chang C, etc. Terahertz-Light Induced Structural Transition and Superpermeation of Confined Monolayer Water [J]. ACS Photonics, 2021, 8(3): 781-786.
- [53] Zhang Q L, Yang R Y, Wang C L, etc. Ultrafast active water pump driven by terahertz electric fields [J]. Physical Review Fluids, 2022, 7(11): 114202.
- [54] Yang J, Hu X, Kong X, etc. Photo-induced ultrafast active ion transport through graphene oxide membranes [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1171.
- [55] Zhang Q L, Zhou T, Chang C, etc. Ultrahigh-Flux Water Nanopumps Generated by Asymmetric Terahertz Absorption [J]. Physical Review Letters, 2024, 132(18): 184003.
- [56] Wu K, Qi C, Zhu Z, etc. Terahertz Wave Accelerates DNA Unwinding: A

- Molecular Dynamics Simulation Study [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(17): 7002-7008.
- [57] Zhang C, Yuan Y, Wu K, etc. Driving DNA Origami Assembly with a Terahertz Wave [J]. Nano Letters, 2022, 22(1): 468-475.
- [58] Yin J, Wu K, Yu Y, etc. Terahertz Photons Inhibit Cancer Cells Long Term by Suppressing Nano Telomerase Activity [J]. ACS Nano, 2024, 18(6): 4796-4810.
- [59] Zhou L, Wang S, Zhang L, etc. Generation and stability of bulk nanobubbles: A review and perspective [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2021, 53: 101439.
- [60] Alheshibri M, Al Baroot A, Shui L, etc. Nanobubbles and nanoparticles [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2021, 55: 101470.
- [61] Agarwal A, Ng W J, Liu Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment [J]. Chemosphere, 2011, 84(9): 1175-1180.
- [62] Kim M S, Han M, Kim T I, etc. Effect of nanobubbles for improvement of water quality in freshwater: Flotation model simulation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 241: 116731.
- [63] Jin N, Zhang F, Cui Y, etc. Environment-friendly surface cleaning using micro-nano bubbles [J]. Particuology, 2022, 66: 1-9.
- [64] Plesset M S, Sadhal S S. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions [J]. Applied Scientific Research, 1982, 38(1): 133-141.
- [65] Parker J L, Claesson P M, Attard P. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(34): 8468-8480.
- [66] Lou S T, Ouyang Z Q, Zhang Y, etc. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 2000, 18(5): 2573-2575.
- [67] Yang H, Xing Y, Zhang F, etc. Contact angle and stability of interfacial

- nanobubble supported by gas monolayer [J]. *Fundamental Research*, 2024, 4(1): 35-42.
- [68] Hu K, Luo L, Sun X, etc. Unraveling the effects of gas species and surface wettability on the morphology of interfacial nanobubbles [J]. *Nanoscale Advances*, 2022, 4(13): 2893-2901.
- [69] Qian J, Craig V S J, Jehannin M. Long-Term Stability of Surface Nanobubbles in Undersaturated Aqueous Solution [J]. *Langmuir*, 2019, 35(3): 718-728.
- [70] Zhou L, Wang X, Shin H-J, etc. Ultrahigh Density of Gas Molecules Confined in Surface Nanobubbles in Ambient Water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(12): 5583-5593.
- [71] Slifka A J, Singh G, Lauria D S, etc. Observations of Nanobubble Formation on Carbon Nanotubes [J]. *Applied Physics Express*, 2010, 3(6): 065103.
- [72] Desgranges C, Delhommelle J. Stabilization of Nanobubbles under Hydrophobic Confinement [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(18): 11707-11713.
- [73] Rabinowitz J, Whittier E, Liu Z, etc. Nanobubble-controlled nanofluidic transport [J]. *Science Advances*, 6(46): eabd0126.
- [74] Wei M, Xu C, Zhou X, etc. Transition from nanobubble-induced-blockage to enhancing water flux [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 390: 122827.
- [75] Cheng C, Mcgonigal P R, Schneebeli S T, etc. An artificial molecular pump [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(6): 547-553.
- [76] Aluru N R, Aydin F, Bazant M Z, etc. Fluids and Electrolytes under Confinement in Single-Digit Nanopores [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(6): 2737-2831.
- [77] Ghosh S, Sood A K, Kumar N. Carbon Nanotube Flow Sensors [J]. *Science*, 2003, 299(5609): 1042-1044.
- [78] Yuan Q, Zhao Y P. Hydroelectric Voltage Generation Based on Water-Filled Single-Walled Carbon Nanotubes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(18): 6374-6376.

- [79] Wong B S, Yoong S L, Jagusiak A, etc. Carbon nanotubes for delivery of small molecule drugs [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013, 65(15): 1964-2015.
- [80] Choudhury M I, Li Y, Mistriotis P, etc. Kidney epithelial cells are active mechano-biological fluid pumps [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 2317.
- [81] Han L, Qu Q, Aydin D, etc. Structure and mechanism of the SGLT family of glucose transporters [J]. *Nature*, 2022, 601(7892): 274-279.
- [82] Prakash M, Quéré D, Bush J W M. Surface Tension Transport of Prey by Feeding Shorebirds: The Capillary Ratchet [J]. *Science*, 2008, 320(5878): 931-934.
- [83] Wang Q, Yao X, Liu H, etc. Self-removal of condensed water on the legs of water striders [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, 112(30): 9247-9252.
- [84] Liu M, Wang S, Jiang L. Nature-inspired superwettability systems [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(7): 17036.
- [85] Zhou W, Guo Y, Zhang Z, etc. Field-Induced Hydration Shell Reorganization Enables Electro-osmotic Flow in Nanochannels [J]. *Physical Review Letters*, 2023, 130(8): 084001.
- [86] Cole D, Bending S, Savel'ev S, etc. Ratchet without spatial asymmetry for controlling the motion of magnetic flux quanta using time-asymmetric drives [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(4): 305-11.
- [87] Zambrano H A, Walther J H, Koumoutsakos P, etc. Thermophoretic Motion of Water Nanodroplets Confined inside Carbon Nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 66-71.
- [88] Zhang Z Q, Dong X, Ye H F, etc. Rapid motion of liquid mercury column in carbon nanotubes driven by temperature gradient [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(7): 074307.
- [89] Liu C, Li Z. Molecular Dynamics Simulation of Composite Nanochannels as

- Nanopumps Driven by Symmetric Temperature Gradients [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(17): 174501.
- [90] Zheng J, Lennon E M, Tsao H K, etc. Transport of a liquid water and methanol mixture through carbon nanotubes under a chemical potential gradient [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(21): 214702.
- [91] Zhou X, Wu F, Kou J, etc. Vibrating-Charge-Driven Water Pump Controlled by the Deformation of the Carbon Nanotube [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(39): 11681-11686.
- [92] Duan W H, Wang Q. Water Transport with a Carbon Nanotube Pump [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 2338-2344.
- [93] Feng J W, Ding H M, Ren C L, etc. Pumping of water by rotating chiral carbon nanotube [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(22): 13606-13612.
- [94] Liu M, Hwang H Y, Tao H, etc. Terahertz-field-induced insulator-to-metal transition in vanadium dioxide metamaterial [J]. *Nature*, 2012, 487(7407): 345-348.
- [95] McIntosh A I, Yang B, Goldup S M, etc. Terahertz spectroscopy: a powerful new tool for the chemical sciences? [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(6): 2072-2082.
- [96] Mashkovich E A, Grishunin K A, Dubrovin R M, etc. Terahertz light-driven coupling of antiferromagnetic spins to lattice [J]. *Science*, 2021, 374(6575): 1608-1611.
- [97] Sun L, Zhao L, Peng R Y. Research progress in the effects of terahertz waves on biomacromolecules [J]. *Military Medical Research*, 2021, 8(1): 28.
- [98] Salén P, Basini M, Bonetti S, etc. Matter manipulation with extreme terahertz light: Progress in the enabling THz technology [J]. *Physics Reports*, 2019, 836-837(2019): 1-74.
- [99] Heyden M, Sun J, Funkner S, etc. Dissecting the THz spectrum of liquid water from first principles via correlations in time and space [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(27): 12068-12073.

- [100] Yang R Y, Huang Z Q, Wei S N, etc. The resonant heating of heavy water solutions under the terahertz pulse irradiation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 229: 148-152.
- [101] Meng L Y, Yang R Y, Jiang W Z. Heating Anomaly of Cold Interfacial Water under Irradiation of Mid-infrared Pulses [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(42): 18139-18143.
- [102] Sun T, Zhu Z. Light resonantly enhances the permeability of functionalized membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 662: 121026.
- [103] Elgabarty H, Kampfrath T, Bonthuis D J, etc. Energy transfer within the hydrogen bonding network of water following resonant terahertz excitation [J]. *Science Advances*, 6(17): 7074.
- [104] Śmiechowski M, Schran C, Forbert H, etc. Correlated Particle Motion and THz Spectral Response of Supercritical Water [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(2): 027801.
- [105] Tan Y, Zhao H, Wang W M, etc. Water-Based Coherent Detection of Broadband Terahertz Pulses [J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(9): 093902.
- [106] Wu Y, Wang Z, Li S, etc. Water jumps over a nanogap between two disjoint carbon nanotubes assisted by terahertz electric field [J]. *Physics of Fluids*, 2024, 36(2): 022006.
- [107] Zhao Y, Yang K, Su J. Effect of terahertz electromagnetic field on single-file water transport through a carbon nanotube [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(37): 25659-25669.
- [108] Zhang Q, Wu Y, Sun H, etc. Boosting the oxygen reduction activity on metal surfaces by fine-tuning interfacial water with midinfrared stimulation [J]. *The Innovation*, 2025, 6(1).
- [109] Vicario C, Monoszlai B, Hauri C P. GV/m Single-Cycle Terahertz Fields from a Laser-Driven Large-Size Partitioned Organic Crystal [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(21): 213901.
- [110] O'shea B D, Andonian G, Barber S K, etc. Conductivity Induced by High-Field

- Terahertz Waves in Dielectric Material [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(13): 134801.
- [111] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [112] Phillips J C, Hardy D J, Maia J D C, etc. Scalable molecular dynamics on CPU and GPU architectures with NAMD [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 153(4): 044130.
- [113] Mackerell A D, Jr., Bashford D, Bellott M, etc. All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(18): 3586-3616.
- [114] Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, etc. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(2): 926-935.
- [115] Zhang Q L, Wang Y J, Song W G, etc. Electrostatic-Field-Induced Collapse of Nanobubbles in Nanochannels [J]. *Langmuir*, 2024, 40(34): 18071-18077.
- [116] Zhang Q L, Wu Y X, Wang G, etc. Enhanced water transport through short nanochannels by regulating the direction of hydrostatic pressure [J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130(8): 084701.
- [117] Darden T, York D, Pedersen L. Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(12): 10089-92.
- [118] Caleman C, Van Der Spoel D. Picosecond Melting of Ice by an Infrared Laser Pulse: A Simulation Study [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(8): 1417-20.
- [119] Zhu F, Tajkhorshid E, Schulten K. Theory and Simulation of Water Permeation in Aquaporin-1 [J]. *Biophysical Journal*, 2004, 86(1): 50-7.
- [120] Zhang Q L, Wang R F, Zhou T, etc. Molecular dynamics simulation of infrared absorption spectra of one-dimensional ordered single-file water [J]. *Acta Physica Sinica*, 2023, 72(8): 084207.

- [121] Praprotnik M, Janežič D. Molecular dynamics integration and molecular vibrational theory. III. The infrared spectrum of water [J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122(17): 174103.
- [122] Su J, Guo H. Control of Unidirectional Transport of Single-File Water Molecules through Carbon Nanotubes in an Electric Field [J]. ACS Nano, 2011, 5(1): 351-359.
- [123] Zhang Q L, Wu Y X, Yang R Y, etc. Effect of the direction of static electric fields on water transport through nanochannels [J]. Chemical Physics Letters, 2021, 762: 138139.
- [124] Luzar A, Chandler D. Hydrogen-bond kinetics in liquid water [J]. Nature, 1996, 379(6560): 55-57.
- [125] Zhu Z, Sheng N, Wan R, etc. Intrinsic Autocorrelation Time of Picoseconds for Thermal Noise in Water [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118(39): 8936-8941.
- [126] Sun Z W, He Y, Tang Y Z. Water distribution in confined space of single-wall carbon nanotube [J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70(6): 060201.
- [127] Fang Z, Wang X, Zhou L, etc. Formation and Stability of Bulk Nanobubbles by Vibration [J]. Langmuir, 2020, 36(9): 2264-2270.
- [128] Zhang X H, Li G, Maeda N, etc. Removal of Induced Nanobubbles from Water/Graphite Interfaces by Partial Degassing [J]. Langmuir, 2006, 22(22): 9238-9243.
- [129] Nie T, Xu Q, She Y, etc. The behavior of surface nanobubbles on different substrates in electrochemistry [J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 394: 123791.
- [130] Yang G Q, Du B, Fan L S. Bubble formation and dynamics in gas-liquid-solid fluidization-A review [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(1): 2-27.
- [131] Ulatowski K, Sobieszuk P. Gas nanobubble dispersions as the important agent in environmental processes-generation methods review [J]. Water and Environment Journal, 2020, 34(S1): 772-790.

- [132] Chen T, Garimella S V. A Study of Critical Heat Flux During Flow Boiling in Microchannel Heat Sinks [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2011, 134(1).
- [133] Batchelor D V B, Armistead F J, Ingram N, etc. The Influence of Nanobubble Size and Stability on Ultrasound Enhanced Drug Delivery [J]. *Langmuir*, 2022, 38(45): 13943-13954.
- [134] Ren H, Edwards M A, Wang Y, etc. Electrochemically Controlled Nucleation of Single CO₂ Nanobubbles via Formate Oxidation at Pt Nanoelectrodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(4): 1291-1296.
- [135] Yuan S, Zhao C, Cai X, etc. Bubble evolution and transport in PEM water electrolysis: Mechanism, impact, and management [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2023, 96: 101075.
- [136] Shyu J C. A Visual Study of Bubble Formation in Microfluidic Fuel Cells [J]. *Fuel Cells*, 2013, 13(6): 1226-33.
- [137] Shyu J C, Wang P Y, Lee C L, etc. Fabrication and Test of an Air-Breathing Microfluidic Fuel Cell [J/OL] 2015, 8(3):2082-2096.
- [138] Metz T, Paust N, Zengerle R, etc. Capillary driven movement of gas bubbles in tapered structures [J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2010, 9(2): 341-355.
- [139] Litterst C, Metz T, Zengerle R, etc. Static and dynamic behaviour of gas bubbles in T-shaped non-clogging micro-channels [J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2008, 5(6): 775-784.
- [140] Hibara A, Iwayama S, Matsuoka S, etc. Surface Modification Method of Microchannels for Gas-Liquid Two-Phase Flow in Microchips [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(3): 943-947.
- [141] Scholes C A, Stevens G W, Kentish S E. Membrane gas separation applications in natural gas processing [J]. *Fuel*, 2012, 96: 15-28.
- [142] Xu Y, Yan Y, Liu S, etc. Electric field-facilitated dehumidification of natural gas through nanochannels [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 277: 118867.
- [143] Battigelli A, Ménard-Moyon C, Da Ros T, etc. Endowing carbon nanotubes with biological and biomedical properties by chemical modifications [J]. *Advanced*

- Drug Delivery Reviews, 2013, 65(15): 1899-1920.
- [144] Fornasiero F, Park H G, Holt J K, etc. Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(45): 17250-17255.
 - [145] Tu Y, Xiu P, Wan R, etc. Water-mediated signal multiplication with Y-shaped carbon nanotubes [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106(43): 18120-18124.
 - [146] Kong J, Franklin N R, Zhou C, etc. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors [J]. Science, 2000, 287(5453): 622-625.
 - [147] Jijun Z, Alper B, Jie H, etc. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles [J]. Nanotechnology, 2002, 13(2): 195.
 - [148] Yang Y, Narayanan Nair A K, Sun S. Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide, Methane, and Their Mixture in Carbon Nanotubes in the Presence of Water [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(30): 16478-16487.
 - [149] Kobashi K, Iizumi Y, Muroga S, etc. N₂ Gas Adsorption Sites of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles: Identifying Interstitial Channels at Very Low Relative Pressure [J]. Langmuir, 2021, 37(30): 9144-9150.
 - [150] Lithoxoos G P, Labropoulos A, Peristeras L D, etc. Adsorption of N₂, CH₄, CO and CO₂ gases in single walled carbon nanotubes: A combined experimental and Monte Carlo molecular simulation study [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2010, 55(2): 510-523.
 - [151] Li J, Lu H, Zhou X. Electric field triggered release of gas from a quasi-one-dimensional hydrate in the carbon nanotube [J]. Nanoscale, 2020, 12(24): 12801-12808.
 - [152] Xie Z, Hao S, Wang W, etc. Electric field direction-induced gas/water selectively entering nanochannel [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 363: 119852.
 - [153] Yang R Y, Jiang W Z, Huo P Y. Anisotropic energy absorption from mid-infrared laser pulses in constrained water systems [J]. Journal of Molecular Liquids,

- 2022, 366: 120286.
- [154] Yang R Y, Huo P Y, Zhang Q L, etc. Strong amplification of mid-infrared radiation absorption in nanotube-confined water [J]. *Physics of Fluids*, 2023, 35(5): 052003.
 - [155] Zhu Z, Wang L, Yan S, etc. Enhanced water permeation through the terahertz-induced phase and diffusion transition in metal-organic framework membranes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(15): 11686-11694.
 - [156] Zhou L, Wang C. Diverse phases of water molecules confined at nanoscale [J]. *The Innovation Materials*, 2024, 2(1): 100049.
 - [157] Qiao R, Aluru N R. Atypical Dependence of Electroosmotic Transport on Surface Charge in a Single-wall Carbon Nanotube [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(8): 1013-1017.
 - [158] Zhu Z, Zhu J, Chang C, etc. Tunable Surface Wettability via Terahertz Electrowave Controlled Vicinal Subnanoscale Water Layer [J]. *Nano Letters*, 2024, 24(10): 3243-3348.
 - [159] Zhang Q L, Yang R Y, Liu J, etc. Asymmetric dipole distribution of single-file water molecules across nanochannels under high pressure gradient [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 249: 953-956.
 - [160] Dong M, Xu J, Wang Y. Effect of pressure on slip length of supercritical water flow in graphene nanochannels [J]. *Physics of Fluids*, 2023, 35(11): 112003.
 - [161] Wang R, Chai J, Luo B, etc. A review on slip boundary conditions at the nanoscale: recent development and applications [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, 12: 1237-1251.
 - [162] 孙怡然, 于飞, 马杰. 纳米受限水的研究进展[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(11), 2173-2183.

攻读硕士学位期间研究成果

1. 发表论文

- [1] Zhang Qi Lin, **Wang Yun Jie**, Yang Hui, Deng Yi Fan, Wang Tian Qi, Yang Rong Yao, Zhi Zhu. Controllable Water Nanopumps via Terahertz Pulse Stimulation [J]. *Physics of Fluids*, 2025, 37 (1): 012031.
- [2] Zhang Qi Lin, **Wang Yun Jie**, Song Wen Guang, Sun Ming Guo, Liu Shao Ming, Yang Rong Yao. Electrostatic-Field-Induced Collapse of Nanobubbles in Nanochannels [J]. *Langmuir*, 2024, 40 (34): 18071-18077.
- [3] Zhang Qi Lin, Zhou Tong, Chang Chao, Gu Shi Yu, **Wang Yun Jie**, Liu Qi, Zhu Zhi. Ultrahigh-Flux Water Nanopumps Generated by Asymmetric Terahertz Absorption [J]. *Physical Review Letters*, 2024, 132(18): 184003.
- [4] Zhang Qi Lin, Wang Rui Feng, Zhou Tong, **Wang Yun Jie**, Liu Qi. Molecular dynamics simulation of infrared absorption spectra of one-dimensional ordered single-file water [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2023, 72(8): 084207.

2. 科研项目

- [1] 安徽省自然科学基金面上项目，太赫兹波激发受限水的棘轮输运效应研究，2408085MA008，2024.09-2027.08，参与。
- [2] 安徽省高校自然科学研究重点项目，太赫兹波对纳米通道中水输运性质的调控研究，2023AH050907，2023/09-2025/08，参与。
- [3] 芜湖市科技项目(应用基础)，太赫兹技术调控水/离子的仿生定向输运，2023jc08，2023/06-2025/05，参与。

致谢

“光阴似箭，日月如梭”，行文至此，意味着我的硕士生涯即将结束。在整个硕士学习阶段及学位论文撰写的过程中，我得到了很多人的帮助与支持，想借此机会向他们表示感谢。

“三尺讲台，四季耕耘”，我衷心感谢导师——章其林教授。从论文的选题到框架的搭建，从研究方法的指导到内容的反复打磨，导师都倾注了大量的心血。在刚步入这个学校时，我是一名科研小白，在章老师的悉心指导下，我具备了一定的科研能力，能独立解决一些科研上的问题。三年硕士生涯的收获很多，但我认为最为重要的收获就是做科研时需要的专心、耐心和细心，这些品质对今后的生活会有很大的帮助。同时，我还要感谢上海理工大学朱智老师、湖南科技大学杨荣瑶老师在科研上给予的重要指导和分享，两位老师以独到的见解和丰富的科研经验，总能在关键时刻指出问题所在，并提供切实可行的解决方案。此外，我还要感谢学院刘琪、陶锋、李建生、龙建周、朱协彬、陈明、陈志浩、李天宇、王志俊、赵禹、刘桐、周聪、郑平等老师，你们在课堂上深入浅出地讲解知识，使我深切体会到学习的乐趣。

“同窗苦读，风雨共济”，感谢同门的王瑞丰师兄、周同师兄、王天琪师妹、邓一凡师弟在科研及生活上给予的帮助。感谢室友和班级中其他同学三年来的陪伴和支持。

最后，我还要感谢我的家人，多年来，你们含辛茹苦，全力支持我的学业，无论我遇到多少困难，始终给予我无条件的理解与关爱，是我最坚强的后盾。你们的付出与期望，是我不断奋进的动力源泉。