

分类号：O 469
密 级：公开

单位代码：10363
学 号：2210220121

太赫兹技术调控水的仿生定向输运研究

Research on Biomimetic Directional Transport of Water Modulated by
Terahertz Technology

学 生 姓 名 : 周同
校 内 导 师 : 章其林 副教授
校 外 导 师 : 袁林涛
专 业 学 位 类 别 : 材料与化工
研 究 方 向 (领 域) : 纳米流体

论文答辩日期：2024 年 5 月 29 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：周同

日期：2024 年 6 月 10 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：周同

日期：2024 年 6 月 10 日

指导教师签名：章其林

日期：2024 年 6 月 10 日

太赫兹技术调控水的仿生定向输运研究

摘 要

在纳米尺度下实现受限水的主动泵送是一项极具挑战性的任务，该领域的技术突破对于分子泵、离子筛、跨膜运输以及生物活性调控等关键技术都具有重要的理论和现实指导意义。然而，尽管近年来众多研究人员在该领域做了很多努力，并取得了一系列显著的成就，但相关纳米水泵设计涉及一系列短程入侵和亚纳米级控制，这对复杂生物通道和大规模工业应用中的统一实施提出了严重挑战。因此，我们迫切需要寻求一种简便且易扩展的主动输运方案，以在微纳米流体器件和生物通道中实现大规模的水主动传输。

在本文中，基于生物通道中物质主动输运机制的启发和分子棘轮效应的理论框架，利用分子动力学方法，我们研究了太赫兹波对不对称二维纳米通道中水输运性质的影响，发现特定频率的太赫兹刺激可以非热效应地诱导受限水主动渗透通过润湿性不对称的纳米膜通道。该主动水输运产生的机制是因为具有不同集体振动模式的通道两侧受限水对特定频率的太赫兹刺激具有不同的吸收能力，而水分子的强太赫兹吸收可以显著增强其动能，导致氢键网络破裂和密度下降，从而在通道两侧建立了密度梯度作为驱动水单向流动的原动力。与传统依赖短程能量输入且控制能力差的纳米水泵相比，该太赫兹供能的纳米泵水通量可以通过不对称通道两侧的润湿性比进行细致调节，进一步研究发现最佳通量性能在理论上可以达到比现有的先进反渗透膜

高出一万倍。由于太赫兹波具有远程可控、强穿透、非破坏性激发和生物相容性等优点，该方案可以很容易地移植到各种纳米输水系统中。

因此，本文中提出的利用太赫兹波远程辐照实现水主动输运通过纳米通道的是一个全新的思路，研究首次揭示的“不对称太赫兹吸收产生能量流”机制对基于太赫兹技术的复杂生物水通道性质调控和光响应纳米流体器件研制都有重要的理论和实际指导意义。

关键词：分子动力学，太赫兹刺激，主动输运，不对称性通道

RESEARCH ON BIOMIMETIC DIRECTIONAL TRANSPORT OF WATER MODULATED BY TERAHERTZ TECHNOLOGY

ABSTRACT

Active pumping of water at the nanoscale poses a significant challenge, holding profound theoretical and practical implications for critical technologies such as molecular pumps, ion sieves, transmembrane transport, and the regulation of biological activity. Despite concerted efforts and notable advances by researchers in recent years, the development of nanoscale water pumps requires intricate short-range interventions and sub-nanometer precision control. These requirements significantly complicate their integration into complex biological channels and scalability for industrial applications. Thus, there is an urgent call for straightforward and scalable solutions to facilitate active water transport across micro- and nano-fluidic devices and biological channels.

In this study, drawing upon the active transport mechanisms observed in biological channels and the theoretical underpinnings of the molecular ratcheting effect, we employed molecular dynamics simulations to explore the influence of terahertz waves on water transport

dynamics within asymmetric two-dimensional nanochannels. Our investigations reveal that targeted terahertz stimulation can precipitate active water infiltration through asymmetrically wetting nanochannels, circumventing the need for thermal gradients. This phenomenon of active water transport stems from the disparate absorption capabilities of confined water on either side of the channel, which respond uniquely to specific terahertz frequencies due to varying collective vibrational modes. The pronounced absorption of terahertz radiation by water molecules substantially augments their kinetic energy, thereby disrupting hydrogen bond networks and reducing water density. Consequently, density gradients established through the channel serve as the propellant for unidirectional water flow. Unlike conventional nanopumps that depend on localized energy inputs and exhibit limited control, the throughput of this terahertz-driven nanopump can be precisely modulated based on the differential wettability of the channel's asymmetric sides. Subsequent analyses suggest that the optimal flux performance of this system could theoretically surpass that of advanced reverse osmosis membranes by up to four orders of magnitude. Given the remote controllability, deep penetration, non-destructive excitation, and biocompatibility of terahertz waves, this methodology holds promise for widespread application across a variety of nano-fluidic water transport systems.

Therefore, the remote irradiation of terahertz waves to realize active

water transport through nanochannels proposed in this paper is an innovative approach, and the mechanism of "asymmetric terahertz absorption generating energy flow" revealed for the first time in this study has important theoretical and practical guidance significance for the development of complex bio-water channels based on terahertz technology, and the development of photo-responsive nano-fluidic devices. The mechanism of "asymmetric terahertz absorption generating energy flow" revealed in this study is important for the regulation of complex biological water channels and the development of photoresponsive nanofluidic devices.

Zhou Tong (Chemical Material and Engineering)

Supervised by Zhang Qilin

KEY WORDS: molecular dynamics, terahertz stimulation, active transport, asymmetric channels

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	1
1.1 纳米尺度下的水分子	2
1.2 生物通道内的运输方式	3
1.3 纳米尺度下的主动运输	6
1.4 太赫兹技术	8
1.5 本文的研究内容及意义	13
第 2 章 理论研究方法	14
2.1 分子动力学模拟方法简介	14
2.2 分子动力学模拟的历史和优缺点	14
2.3 分子动力学模拟工作框架	16
2.4 热力学系综	17
2.4.1 各态历经性	17
2.4.2 正则分布系综 NVT	17
2.4.3 等压等焓系综 NPH	18
2.4.4 等温等压系综 NPT	18
2.4.5 其他系综方法	18
2.4.6 系综的选择	18
2.5 分子动力学的模型初始化、边界条件和积分步长	19
2.5.1 模型初始化	19
2.5.2 周期性边界条件	20
2.5.3 积分步长的选择	21
2.6 分子动力学的力场	21
2.6.1 分子内相互作用	22
2.6.2 分子间相互作用	24
2.6.3 水的氢键	25

2.7 分子动力学积分方法	26
2.8 水分子模型	26
2.9 本章小节	27
第 3 章 太赫兹波诱导不对称纳米通道中水的定向输运研究	28
3.1 研究背景	28
3.2 研究方法	29
3.2.1 模拟方法	29
3.2 研究内容	31
3.3 本章讨论	36
3.3.1 离子不能自发地与水一起通过 0.7nm 的层间距通道运输 ...	36
3.3.2 通道原子的固定设置并没有显著地改变泵浦效应	37
3.3.3 太赫兹泵送效应与水模型无关	38
3.3.4 对本研究结果的实验验证方案提出了建议	39
3.3.5 通量对电场频率 ν 的依赖关系	40
3.3.6 温度调控	41
3.3.7 通量与不同 ϵ_{cc} 和 ϵ_{ss} 耦合比的函数 R_w	42
3.3.8 阐明水力矩和流量之间的物理机制的模型	42
3.3.9 计算水的红外吸收光谱	43
3.3.10 在单层水谱中出现指纹峰 27 THz 的物理起源	44
3.3.11 电场的极化方向对泵浦过程的影响	44
3.3.12 含 27-THz TS 和不含 TS 的比较	45
3.3.13 不同 R_w 条件下 AWMCs 的水流方向与密度梯度的关系 ...	46
3.3.14 不同润湿比 R_w 下通道从光能到机械能的转换效率	47
3.3.15 模拟时间与累积通量之间的近似线性关系	49
3.3.16 论一维菲克第一定律的适用性	49
3.4 本章结论	49
第 4 章 太赫兹波调控受限水动力学性质的微观机制研究	51
4.1 研究背景	51
4.2 模拟过程	52

4.3 研究讨论	54
4.3 本章结论	57
结论	58
参考文献	60
攻读学位期间研究成果	75
致谢	76

第 1 章 绪论

纳米流体技术领域不断深入探究在纳米级别上液体及离子的传输机制^[1]。相对于传统的物理研究聚焦于纳米级固态现象,对于纳米尺寸流体动力学及其传输特性的研究仅在过去十五年内开始兴起,而限制该学科进步的关键挑战则是创建能够进行细致研究的纳米流体系统。如今最新的研究成果表明,纳米流体学正处于一个充满活力的发展阶段。触发这一变革的关键动力主要包括四方面:首先是之前难以实现的系统如今已成可能,包括制造从纳米到亚纳米尺度、不同形态的人造通道,从零维 (0D) 的纳米孔至二维 (2D) 材料如石墨烯、六角氮化硼 (hBN)、二硫化钼 (MoS_2) 中的穿透^[2-9],到一维 (1D) 纳米管及由此类材料构成的纳米管孔隙^[10-15],甚至发展到了二维纳米缝隙中的气体和流体达到极限埃氏尺度的研究^[16-17]。其次,为研究离子传输及质量传输和液态特性,已开发出特定的仪器和技术^[12,18,19]。第三,一些意外的行为和所谓的“奇异”特性被发现,比如在碳纳米管中水的快速流动^[12,15,20]、受限水体的介电常数异常^[21]、离子的库仑封锁现象^[7]以及库仑拖拽效应^[22]。第四,这些基础发现向实际应用的转化极为迅速,特别是在膜科学领域的应用,对于应对水资源和能源问题至关重要^[23-25]。而水资源问题,尤其是水资源的短缺与污染,构成了全球性挑战,对发展中国家的影响尤为严重^[26-28]。虽然许多物质在工业应用中可以找到替代品,但水的独特性使得其不可替代,这一事实凸显了水资源保护与管理的紧迫性。地球上仅有的 2.5% 的淡水资源中,可利用的比例不足 1%,这进一步限制了对清洁饮用水的获取。水资源的短缺与污染问题加剧了全球范围内的清洁饮用水危机,特别是在中国,水资源短缺已成为阻碍未来经济和社会发展的关键问题。尽管实施了如南水北调这样的大规模水资源重分配项目,但这些措施未能根本解决水资源短缺问题,并伴随移民、生态和环境的负面影响。

随着纳米流体学领域的深入研究,在各项领域应用中展示出潜力。一方面在膜科学方面,(亚) 纳米尺度通道可直接应用于脱盐和能量收集,它突出的离子特异性使它们成为离子分离和水脱盐的理想候选者。在众多纳米级材料里,选择材料最关键的一个因素是如何在渗透性和选择性之间权衡^[29]。在这个背景下,石墨烯既薄又强,具有化学稳定性,具有刚性且定义良好的孔,允许对膜属性进行

合理设计,并且水在石墨表面的低摩擦^[12]或 2D 膜的分子厚度^[2-4]又使得石墨烯脱颖而出。正如在 MRS 纳米流体学研讨会上所呈现的,石墨烯基膜已经超越了初级阶段,这说明实现这些材料的水处理和脱盐设备现已触手可及^[30]。这些材料不仅结合了碳片的二维特性、高渗透性以及由于亚纳米层间距和表面化学而具有的优异筛分能力和选择性,还易于制造和放大的可能性^[31-33]。在其中石墨烯氧化物 (GO) 膜则是重中之重,它可能为膜科学带来革命,它可以解决过滤权衡的问题,并使事物在实验室外环境中工作。当然,GO 不是唯一的候选者,其他具有相似性能的材料也已出现,例如剥离的纳米膜^[34]和化学修饰的自组装碳基材料^[35]等,这可以避免膜科学中的一个关键问题—污染。未来的研究可以聚焦于开发能够局部注入能量的主动或可切换的膜或纳米孔,从而提供绕过渗透性-选择性权衡的未探索视角^[25]。另一方面是所谓的渗透能量收集,本质上,这是脱盐过程的逆过程,通过混合不同盐分的溶液来产生电力。虽然标准技术被认为效率较低^[23,36],但多项纳米流体学研究强调了超纳米孔材料中扩散渗透运输的重要作用,从氮化硼 (BN)^[11]和碳纳米管 (CNTs)^[37]的初始测量到多孔石墨烯、MoS₂^[6]和石墨通道,这种组合显著提高了能量转换效率。因此可以选择进一步利用材料属性来增加渗透动力,如通过在 MoS₂片上照射光来展示增加渗透动力^[38]。并且膜的规模化扩展已经通过多种材料进行探索,例如丝材料^[39]、具有极高渗透效率的 BN 涂层多孔膜、单个 BN 纳米管^[11]。规模化高效率转化是在实现工业级应用之前必须克服的一大难题。这涉及到如何有效将大规模的离子电流转换为电子电流的问题,例如采用电化学策略,以及对膜外质量传递进行精密工程化的挑战。尽管如此,这些最近的成就为开发可持续且非间歇性的可再生能源带来了相当的希望。总体而言,这些工作表明,在 (亚) 纳米尺度下发生的新物理现象应该更具体地被利用,这将提高它们的效率并为水-能源关联提供新方法。

1.1 纳米尺度下的水分子

水是人类生存和多种工业及环境应用中不可或缺的资源,其在纳米尺度下的独特性质使其在纳米科技中发挥着关键作用。水分子在纳米尺度下的特异行为不仅揭示了其在微观层面上的复杂相互作用,而且为利用这些性质在各种领域中开发新技术提供了基础。在纳米技术中,利用水的这些独特性能够促进新型材料、纳米流体设备和高效能源转换系统的设计与开发。例如,增强的黏性和表面张力

可以在精密液滴操控和微流控系统中被利用来实现更加精确的流体动力学控制，而水的高溶解度则为在纳米级别上的溶质传输和化学反应提供了有利条件。这些性质的变化主要源于水分子能够形成的氢键，这种特殊的分子结构不仅增强了水分子间的稳定性，也影响了它们在纳米通道中的行为。这一理解进一步深化了对液态水微观结构的认识，尤其是 2004 年^[40]的研究提出水分子氢键可能倾向于环状结合模式。这进一步加深了科学界对水分子在极小尺度下行为的理解，为纳米流体学领域的研究开辟了新的道路。这种对水分子微观行为的深入认识，不仅在理论上扩展了对纳米尺度下物质性质变化的理解，也在实践中指导了新型纳米技术和材料的开发，为解决全球性的水资源利用和能源转换问题提供了创新方案。传统上认为水分子可以与周围四个水分子形成氢键，成四面体状，如图 1-1 所示，类似冰中的分子排布^[41-42]。

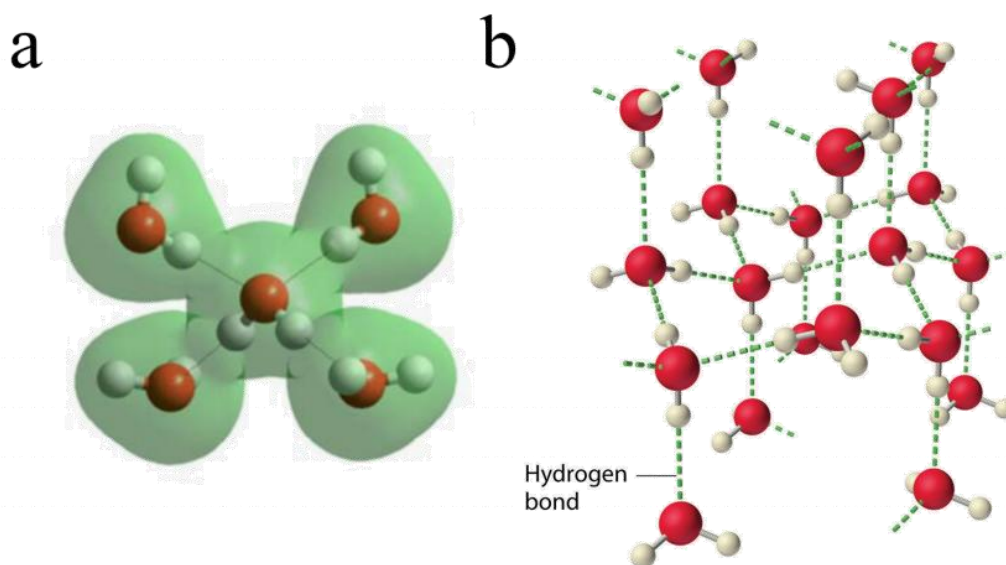


图 1-1 水分子氢键结构示意图 (a) 四面体排布氢键构型示意图 (b) 体相水中氢键网络^[42]

1.2 生物通道内的运输方式

在探索水分子在纳米尺度下的行为及其在科技和环境应用中的潜力时，我们发现自身正处于纳米科学与生物仿生技术交汇的前沿，而在生物通道内水分子的运输方式提供了一种高效、精确物质传输和能量转换的机制，为人工纳米机器的构建和纳米技术的应用开辟了新的道路。生物纳米通道，广泛存在于细胞膜、细胞器等生物结构中，它们在维持生物体内环境稳定、物质运输、能量转换等生命活动中发挥着至关重要的作用。这些通道具有独特的结构和功能，能够在纳米尺

度下实现高效、精确的物质传输和能量转化,这是人工材料和技术所无法比拟的。然而,生物纳米通道的复杂性、动态性和多样性也给研究带来了巨大的挑战。科学家们需要借助先进的纳米技术,如透射电子显微镜、原子力显微镜、单分子荧光光谱等,来揭示这些通道的结构和运动规律。早在 2001 年 Hummer 等^[43]在探索单壁碳纳米管中水分子的传输行为时,观察到了水分子能够在管中形成有序的单链结构,并在特定条件下实现快速的水分子传输。这种现象显示了水分子在纳米尺度下的独特行为,以及不同条件下纳米管对水流速度的调控能力。2005 年,万荣正、方海平等^[44]通过对单壁碳纳米管的动力学特性进行分子动力学模拟,发现纳米管的形变能够影响水分子的流动,实现一种类似于力学开关的效应。这一发现为基于单壁碳纳米管的纳米级器件的开发提供了新的可能性。2008 年,弓晓晶、方海平等^[45]利用分子动力学模拟研究了微观环境下外部结构对单壁纳米通道内水渗透的影响。与宏观环境不同的是,微观环境内外部结构极大地影响了水通过纳米通道的传输,这些发现有望有助于高通量纳米通道的设计,并了解脂膜对跨生物水通道的水渗透的贡献提供一个见解。2013 年, Zhang 等^[46]研究了荷载太赫兹频率呼吸振动对 (6,6) 碳纳米管水通道的影响,首次观测到受限空间内由于范德华作用诱导水发生共振耦合,水在共振中获取足够能量挣脱氢键的束缚,导致管内一维水分子链的断裂,使水通量急速上升。这项研究表明,径向呼吸模式可以极大地促进水分子在碳纳米管中的输运,该过程称为集体运动。这对于开发纳米过滤器和纳米分离器等领域具有重大的意义,以及该研究结果还可以为设计更加高效的水分子输运装置提供有益的启示。

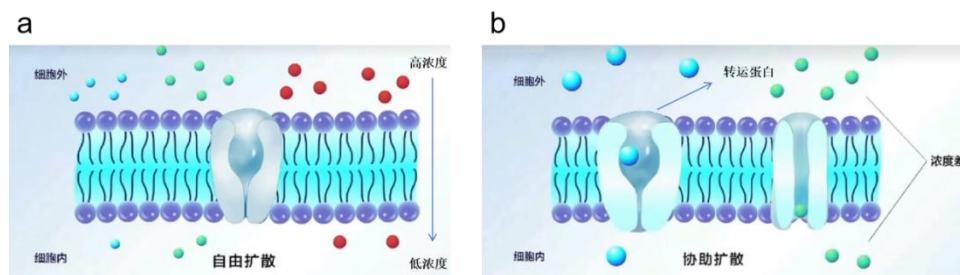


图 1-2 生物体内被动输运示意图 (a) 自由扩散 (b) 协助扩散

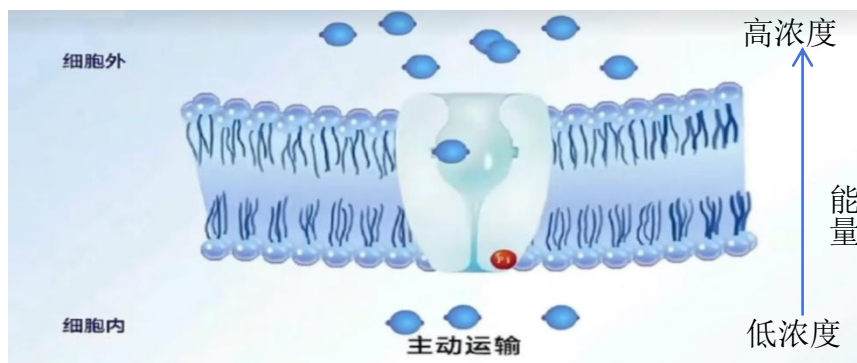


图 1-3 生物体内主动运输示意图

在生命体系中，细胞中物质的跨膜运输主要分为两种：主动运输和被动运输(如图 1-2，图 1-3)^[47-51]。被动运输是物质顺浓度梯度或电位梯度进行的跨膜转运，不需要细胞提供能量。与被动运输不同，主动运输是物质逆浓度梯度或电位梯度进行的跨膜转运，需要细胞消耗能量，并且这种运输方式主要依赖于细胞膜上的转运蛋白，如载体蛋白和通道蛋白。例如，在植物体内，生长素的浓度远比细胞液的浓度低，植物需要通过载体蛋白将生长素主动运输到各个部位^[52]，而微生物则不同，真菌（包括酵母）和细菌细胞借助膜上的 H^+ 泵，将 H^+ 排出细胞，建立跨膜的 H^+ 电化学梯度，并利用 H^+ 电化学梯度来驱动溶质主动转运进入细胞。 Ca^{2+} 泵主要存在于细胞膜和内质网膜上，将 Ca^{2+} 输出细胞或泵入内质网腔中储存，以维持细胞内低浓度的游离 Ca^{2+} ， Ca^{2+} 对调节肌细胞的收缩与舒张至关重要。在动物体内，动物细胞借助 Na^+ 、 K^+ 泵维持细胞渗透平衡，同时利用胞外高浓度的 Na^+ 所储存的能量，主动从细胞外摄取营养。在人体中，小肠上皮细胞从肠腔中吸收葡萄糖^[53-54]，以及肾小管上皮细胞从小管液中重吸收葡萄糖等^[55]都是典型主动运输过程。

向自然学习，从生物活动中获得灵感和解决问题的思路，是现代物理-生物交叉研究的重要途径之一。在过去的十几年中，科学家们通过不断研究人工纳米通道和生物细胞膜通道的结构性质、能量转换和物质运输的机制原理，试图模拟生物体系的水/离子主动运输过程，如主被动运输调控微小颗粒在曲面上流动^[56]、跨脂质双分子层的被动运输对木质素相关化合物的渗透机制^[57]、纳米流体装置中的离子传输^[58]，但是大多数对于生物体系中主动运输机制的仿生研究都是集中在如何将化学梯度转换为电能，这种方案对于非生命体系并不适用，主要瓶颈在于生命体系为了实现逆化学势的主动运输，往往需要分子量是所运输物质成百上千

倍的大分子载体 (比如蛋白质生物马达) 参与, 并且这些载体分子是基于液态膜或者磷脂膜的, 这些特性大大降低了仿生输运体系的效率和稳定性, 使得人工操纵的主动输运过程并不能得到真正的实际应用, 因此下面介绍一下主动运输。

1.3 纳米尺度下的主动运输

在宏观世界内, 人们通常使用水泵来运输水分子, 但是在纳米尺度下实现水泵机制是非常困难的, 因为在宏观世界中水泵的构造一般都非常复杂, 将其缩小至微观的技术时难以实现的。在以往的研究里, 科学家们都是通过在纳米管道两边加入渗透压或者净水压来实现水的单向传输^[59-60], 但这种方式需要一定的溶液来承受压力并不是最佳方法。而在 2010 年, Duan 等^[61]提出了碳纳米水泵的概念, 此研究通过分子动力学模拟探讨了基于能量泵的水分子在碳纳米管中的运输过程(如图 1-4 (a))。研究发现水分子的运输效率取决于能量泵的大小, 较短的泵能储存更多能量, 使水分子运输更快、效率更高, 而且环境温度和碳纳米管通道的波动会减慢水速, 阻碍运输过程, 模拟还显示多个水分子的运输时间比单个水分子长, 这与其较高的惯性有关。这些发现为优化碳纳米管中水分子运输提供了重要理论支持。同年, 郭万林小组^[62]研究表明振动碳纳米管悬臂梁可以作为高效的水泵, 通过离心力驱动水分子从固定端到自由端连续流动, 水通量随着纳米管直径的增加而单调增加(如图 1-4 (b))。研究还发现, 振动碳纳米管通道内的水链在其振动过程中是连续的, 显示了泵送能力的稳定性, 并在纳滤、水净化和水力发电方面的潜在应用而引起了人们的极大兴趣。

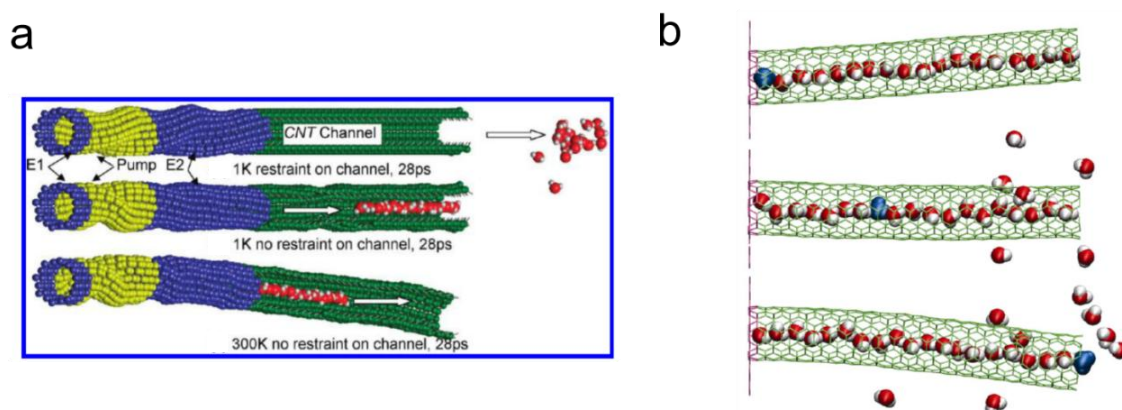


图 1-4 (a) 预扭曲产生纳米水泵^[61] (b) 上下振动甩出水分子产生纳米水泵^[62]

受纳米水泵启发, 并结合了主动运输的理念, 诞生了一种新型的水泵概念, 即主动运输水泵, 这种水泵的形成依赖于两个核心条件: 一个是非对称的势能空

间，另一个是能够持续获取能量。2013 年，陆航军及其团队^[63]对纳米泵系统进行了研究，特别是研究了单壁碳纳米管如何在连续变形下影响水分子的定向传输，发现振动电荷能够使系统偏离热平衡状态，且碳纳米管的持续变形破坏了空间对称性，从而实现了主动传输的水泵效应。模拟结果揭示了纳米管的变形在促进水分子通过碳纳米管过程中起到了关键作用。2014 年的研究^[64]进一步展示，通过旋转纳米管可以创建出一种主动运输水泵，其中碳纳米管的手性和旋转被证实是维持其内部水流稳定的关键因素(如图 1-5 (a))。研究还发现，水流量与旋转速度之间存在近似对数的关系，同时与碳纳米管的半径呈现线性关系，而与纳米管的长度在特定范围内无显著联系，这为基于纳米管的纳米设备的设计提供了重要启示。2017 年 Elton Oyarzua 等^[65]通过分子动力学模拟研究了碳纳米管在受热梯度作用下保持内部水流连续和迅速的能力(如图 1-5 (b))。他们发现，通过控制施加的温度梯度的方向和大小，以及调整碳纳米管沿线枢轴点的位置，可以实现流量控制。在一定的振动模式下，高温区域的固定点相对位置和施加的热梯度之间的相互作用会导致更大的振幅，这项研究为开发基于单壁碳纳米管的热泵设备奠定了理论基础。

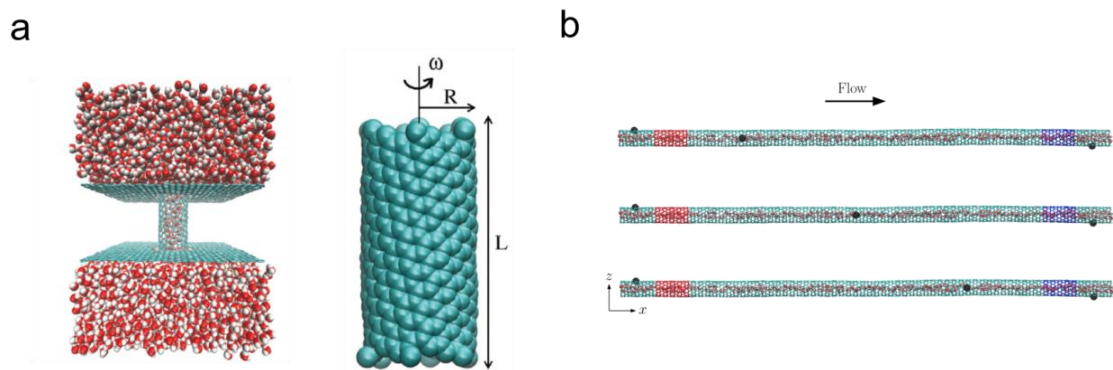


图 1-5 (a) 旋转纳米管产生主动运输水泵^[64] (b) 温度驱动产生主动运输水泵^[65]

在 2019 年的研究中，江雷和郭维团队^[66-67]分别采用了非对称的光照射方法，激发了纳米通道中溶液生成电势梯度，从而驱使离子通过氧化石墨烯的多层膜结构定向移动(如图 1-6 (a))。这一实验不仅展示了光子、电子和离子之间相互作用的复合现象，而且还验证了光照射能有效降低氧化石墨烯膜局部的电势，这一过程遵循了载流子的扩散机制。在非对称光照的作用下，阳离子能在较大的浓度范围内完成热力学上坡运动，其移动速度远超简单扩散。此外，研究还进一步开发了光子驱动的离子开关、二极管和晶体管，并展望了其在离子筛和人造光合作用

等方面的应用潜力。在 2021 年的一项研究中, Noriyoshi Arai 等^[68]通过计算模拟展示了一种由简单的疏水作用力驱动的主动水泵, 这种水泵即使在缺乏压力或密度梯度的条件下也能主动输送水分子, 仅需通过改变泵表面疏水性的交替切换 (如图 1-6 (b))。通过调整切换频率, 可以灵活控制水流速度, 使得这种泵具备了出色的透水性能, 这种基于简单机械原理的水泵可广泛应用于各类水输送技术中。而在生物细胞的跨膜蛋白中, 与通过水蛋白进行的被动水扩散、被动离子扩散 (如 KcsA 通道)、主动离子泵 (如通过 Na^+/K^+ ATP) 和离子交换 (如 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 转运体) 相比, 还不存在单纯的“水”泵功能。先前的研究通常围绕纳米通道展开, 采用强干预手段实现接近太赫兹频率的外场变化, 满足非对称势空间和能量传递的需求, 并且纯水很难实现主动运输, 这是由于水是极性分子, 一般的电磁渗透无法驱动其定向运动, 尤其是在多孔膜材料的应用场景中, 这种复杂的近程作用机制带来了实际应用的挑战。因此, 急需开发一种远程控制、高效、无损、非接触且与生物体兼容的主动纳米水泵系统, 适用于大块多孔膜材料, 这需要借助太赫兹电磁场来寻找创新的解决方案。

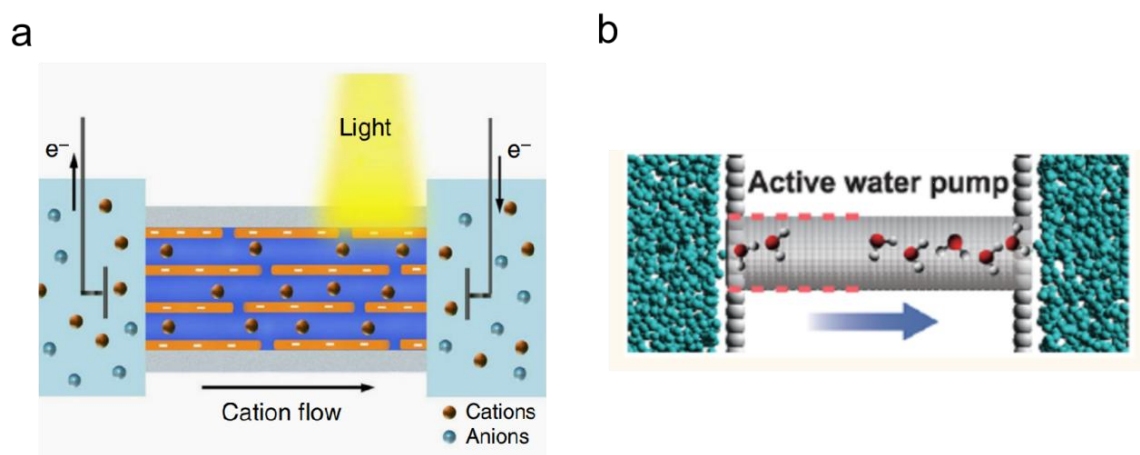


图 1-6 (a) 光不对称的辐照石墨烯通道产生纳米水泵^[66] (b) 管道一半区域亲疏水变化产生主动运输水泵^[68]

1.4 太赫兹技术

太赫兹技术是一个非常重要的交叉前沿领域, 在物体成像、环境监测、医疗诊断、射线天文、宽带通信、雷达探测等领域具有重大的科学价值和广阔的应用前景。太赫兹技术被美国评为“改变未来世界的十大技术”之一, 被日本列为“国家支柱十大重点战略目标”之首, 我国政府专门在 2005 年的“香山科技会议”

上制定了太赫兹技术的发展规划。太赫兹波 (Terahertz, 简称 THz, $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) 是指频率范围在 $0.1\text{-}10 \text{ THz}$, 相应的波长在 $3 \text{ mm}\text{-}30 \mu\text{m}$, 介于毫米波和红外光学之间的电磁波谱区域(如图 1-7)。太赫兹技术的独特之处在于其与物质相互作用的方式, 太赫兹波能够穿透许多非导电和半导体材料, 对有具有分子结构的材料, 太赫兹波也能够被吸收、反射或散射, 这种特性使得太赫兹技术在材料的结构分析、生物医学成像、安全检测等方面具有独特的优势。太赫兹波段的电磁波不仅能覆盖生物大分子、有机物、半导体和等离子体等多种物质的特征谱, 并且太赫兹光子的能量正好覆盖了生物大分子空间构象的能级范围, 为揭示生物大分子的功能提供了新的视角。近期的研究还发现, 太赫兹波与水分子的行为紧密相关, 为控制水分子运动提供了新的方法, 其中棘轮效应在其中起到至关重要的作用。

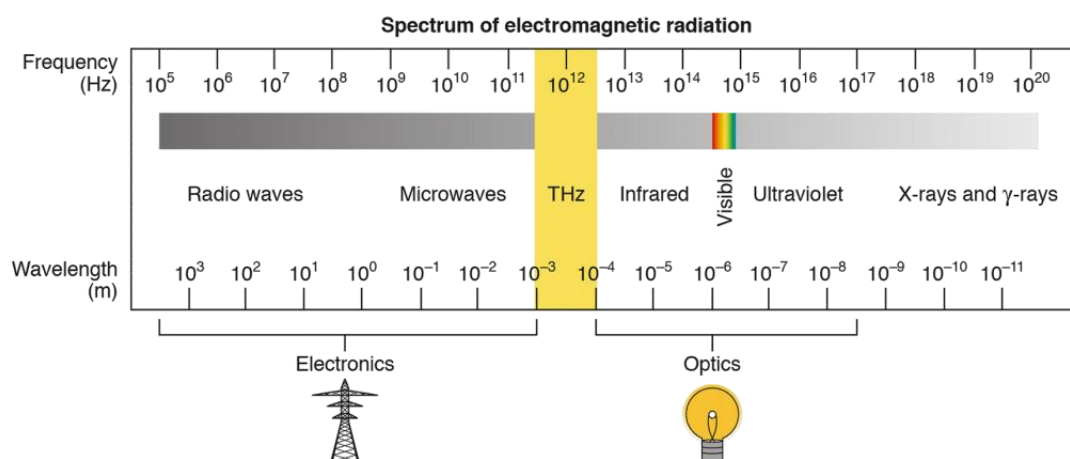


图 1-7 太赫兹波位于各频率波段中位置示意图。图中黄色区域为太赫兹波的频率位置^[42]

棘轮效应 (Ratchet Effect) 是一种物理和生物物理现象, 指在非平衡条件下, 微观粒子 (如分子、原子) 或宏观物体在非对称势能场中受到定向驱动力的作用, 产生单向运动或传输的现象。棘轮效应在许多领域都有应用, 包括但不限于分子生物学中的分子马达运动、纳米技术中的粒子输运、以及经济学中描述市场或组织结构随时间发展的不对称性。光辐射结合棘轮效应, 即在非对称势能场中通过周期性的外部驱动力实现粒子的单向运动, 这使太赫兹技术的应用进一步拓宽^[69-72]。近年来, 太赫兹技术在纳米尺度物质操控方面的应用受到了广泛关注, 特别是在精确调控纳米尺度下物质运动方面展示了前所未有的机遇。太赫兹技术与棘轮效应的结合不仅为实现水分子的定向传输提供了一种有效手段, 还为探索分

子泵、离子通道等生物学现象提供了新的视角。这种技术的结合，可以在无需物理接触的情况下，通过调控太赫兹波的频率和振幅来控制纳米尺度下的物质运动，开辟了一种全新的物质操控策略。研究固态和生物纳米通道中的纳米级水和离子传输的研究人员在这之前做了一系列的努力，在 2012 年，Rinne 等^[73]采用分子动力学模拟揭示了周期性电荷振荡能够促进水分子在纳米管道中的定向流动。这一现象是由安装在碳纳米管两侧的电极产生的电场引起的，电场因电极间的相位差而打破时间和空间的对称性，促使水分子沿特定方向移动。他们还提出了一种基于碳纳米管和变化电场的新型水泵概念，这种水泵不依赖于任何机械部件，仅通过电场和相位差的调节即可实现水分子的定向流动。这项发现不仅为纳米流体控制技术奠定了基础，也展示了这种水泵技术在控制其他类型流体方面的潜力。2013 年，李晓鹏、何国威等^[74]发现，太赫兹电场和磁场的结合使用能够有效控制碳纳米管中水分子的单向流动。这项研究通过使用旋转电场和磁场，探讨了电荷对流体输送过程的影响，并提供了电场驱动离子液体在纳米尺度通道中传输的新思路。

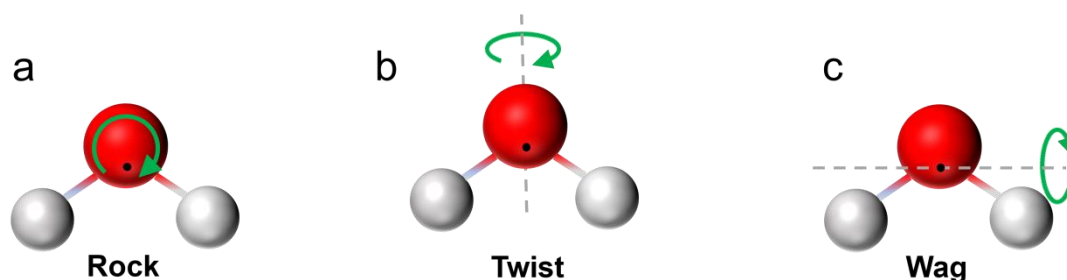


图 1-8 图 (a) - (c) 表示水分子的三种振动模式，分别为水分子的 rock (旋摆)，twist (扭摆)，wag (摇摆)

2016 年 Zhang 等^[75]通过太赫兹电磁波诱导纳米通道中水产生共振耦合，当太赫兹电场与纳米管垂直时，氢键的断裂会导致单壁碳纳米管上的净通量出现巨大的峰值，并以 14 THz 为中心增强三倍。这一现象归因于共振机制，其特点是管内极性水分子对太赫兹电场的自由振动、旋转和旋转诱导反应 (如图 1-8)，实现了远程精确控制水的定向输运。2019 年，朱智等^[76]提出 1.39 或 4.66 THz 的电磁刺激能够非热地引发一维水通道内受限水的超级渗透，促使受限水由一维冰相向一维相干气相转变(如图 1-9 (a))。此外，该技术具有快速、无污染、能耗较低等优点，可以应用于制造纳米材料，或者在水过滤、水净化等方面发挥重要作用。2020 年，Wu 等研究者^[77]证明了特征频率 (44.0 THz) 的太赫兹刺激可以作

为一种高效、非热、长程的方法来加速 DNA 双链的解旋过程。解旋过程的平均速度至少提高了 20 倍，温度也明显降低。其中揭示的机理是太赫兹刺激与通过弱氢键连接的嘌呤之间的共振，以及碱基对之间氢键连接的断裂。为太赫兹技术在核酸快速检测、生物医学和治疗方面的应用提供了潜在的前景。同年 Li 等人^[78]证实细胞内 ATP 水解能够释放频率约为 34 THz 的内源光子，进而调控细胞中的生化反应。2021 年，Li 等^[79]发现 42.55 THz 的电磁刺激能够非热地加速钙离子通道内钙离子的渗透。同年朱智^[80]等研究者发现太赫兹的光刺激可以非热地导致二维石墨烯通道内封闭的单层水从正常到超渗透转变(如图 1-9 (b))。2022 年，Zhang 等^[81]通过对部分纳米通道中水施加合适频率和强度的太赫兹电场，利用太赫兹电场激发水分子共振达到能量的持续输入和空间势的不对称，从而实现在无额外水压的情况下纳米通道中水的高通量单向主动输运(如图 1-10)。综上所述，太赫兹波与水分子行为之间的关系引发了广泛的研究兴趣。这些研究结果为对生物分子与电磁波相互作用的理理解提供了新的视角。

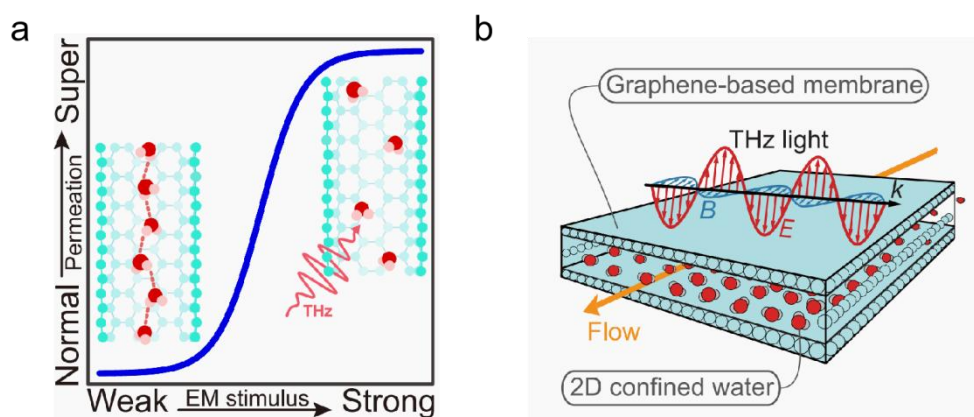


图 1-9 (a) 太赫兹电磁刺激能够非热地引发一维水通道内受限水的超级渗透^[76] (b) 二维石墨烯通道下太赫兹电磁刺激与受限水产生共振出现超渗透转变^[80]

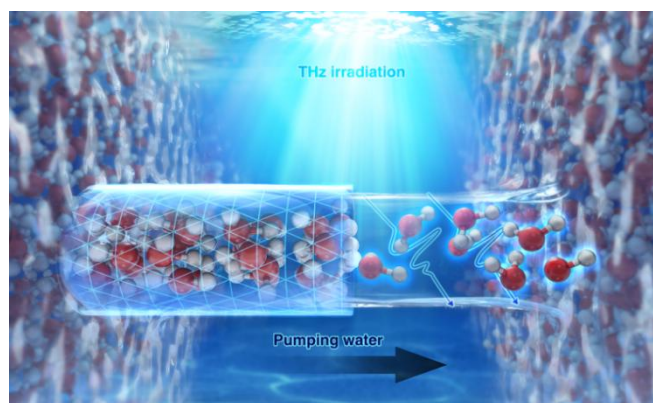


图 1-10 太赫兹电场激发水分子共振产生纳米水泵示意图

随着科学探索的不断深入,实验与计算模拟的紧密结合已经成为探索未知的关键途径。特别是太赫兹技术的实验研究,近年来成为了科研领域的焦点,揭示了其广泛的应用潜力。在 2022 年常超等^[82]采用 DNA 折纸作为模型系统来研究太赫兹波与 DNA 结构之间的相互作用。研究表明,太赫兹波能与 DNA 碱基的振动产生共振,从而引发氢键。DNA 碱基的振动产生共振,从而引发氢键断裂。在热效应和非热效应的共同作用下,这种方法实现了完整生物大分子的远程可控组装,为太赫兹波的生物效应提供了新的视角,这一实验成功也是正面证明了 2020 年 Wu 等人^[77]的分子模拟结果。同一年他们^[83]使用太赫兹调控并降低药物副作用上面取得重大突破,他们了解到多巴胺 D2 受体是神经精神疾病研究最深入、最成熟的药物靶点之一,选择性多巴胺 D2 受体拮抗剂已被开发为有效的抗精神病药物。然而这种具有高亲和力的强效药物容易产生缓慢的解离作用,从而引发大量严重的副作用,如锥体外系症状、体重大幅增加、伴发糖尿病等,这已成为治疗精神病患者的一大障碍。他们因此提出了一种物理方法--太赫兹波调制,以促进高亲和力抗精神病药物的解离,从而减少副作用。他们已经在实验上证明了太赫兹技术干预受体配体复合物调控疾病(如神经退行性疾病、代谢性疾病等)的可行性。以上研究证明太赫兹技术目前已经非常成熟,可以实现实验和理论相结合,随着对太赫兹波与生物分子相互作用研究的不断深入,人们开始更加深入地理解生物体内复杂的生命过程,并有望开发出更加高效、安全、环保的医疗和生物技术手段。同时,这些研究也为纳米技术的发展提供了新的思路和方向,有望推动科技的不断进步和创新。

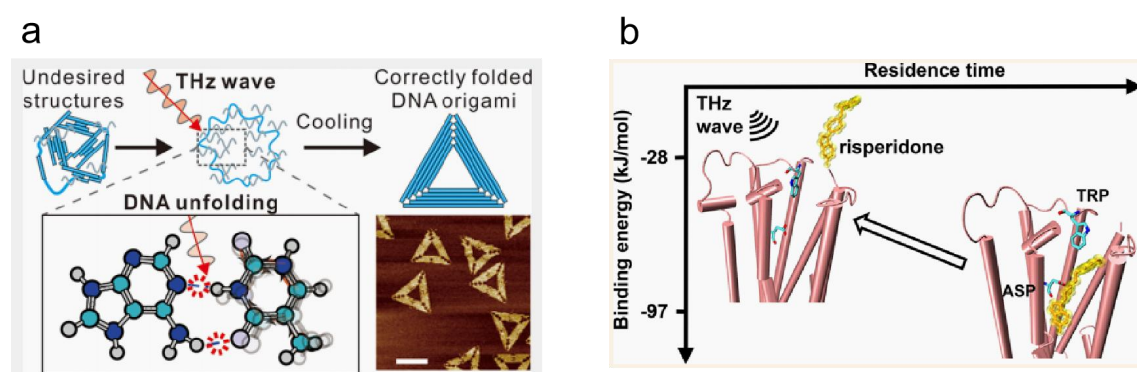


图 1-11 (a) 太赫兹波对生物大分子自组装的影响 (实验)^[82] (b) 太赫兹调控药物降低药物副作用 (实验)^[83]

1.5 本文的研究内容及意义

本文主要由四部分组成，第一章阐述背景，第二章主要介绍所使用的方法，在第三章研究了不对称太赫兹吸收产生的超高通量水纳米泵，第四章对一维有序单链水的微观性质进行研究，第五章对之前的工作进行总结并对之后的工作展望。

控制水通过膜通道的主动运输是先进的纳米流体器件的必要条件。在此之前很多科学家在一维通道中进行了一系列的研究，通过改变微观环境下的外部环境去影响通道内的水分子，但是在没有压强的情况下，在二维通道中是否能够去实现纳米水泵，这是困扰已久的问题，本文第三章将对此问题解答，在此，通过模仿现实世界的不均匀膜设计了一系列窄间距相同的不对称润湿性二维石墨烯膜通道。本研究阐述了激发频率和振幅的作用，并揭示了水流量对于润湿性不对称性的非单调依赖关系。范德瓦尔斯 (Van der Waals, vdW) 势用于解释润湿性的对比差异及其对水分子数密度的影响。由于不同润湿性区域对外部辐射的吸收差异，导致水分子具有不同的动能，进而驱动单向水流量。在模拟过程中，注意维持整个系统的恒定温度，因为外部辐射的吸收不可避免会导致整个系统加热。这些发现对于研究固态和生物纳米通道中的纳米尺度水和离子传输的研究人员具有重要意义，并可能在水淡化、合成细胞、纳米流体神经形态计算、生物界面、细胞体积调控和凋亡等广泛应用领域中找到应用。

虽然过去几年里，我们在一维有序单链水的研究上取得了一系列的突破，但是，受到技术的制约，还是无法准确地测定和掌握其微观构造以及动力特性。在第四章研究使用分子动力学模拟方法探究了太赫兹波对水分子的影响，研究表明特定频率太赫兹波会激发纳米管中水分子发生共振耦合，从而导致动能增加、氢键断裂，有序性被破坏等有趣现象。这些发现对于理解限域水的特殊结构和动力学行为，以及拓展太赫兹技术在纳米水通道领域的应用具有重要意义。

第 2 章 理论研究方法

2.1 分子动力学模拟方法简介

分子动力学模拟,作为计算化学和物理学领域的基石之一,其核心理念在于模拟和解析宏观现象背后的微观动力学过程。该技术通过数值积分处理系统内各原子或分子的运动方程,以时间的演进来模拟粒子的轨迹。这一方法允许我们在原子尺度上解析材料的物理性质,为理解和预测宏观现象提供了分子层面的直接视角。分子动力学模拟的发展得益于计算机科技的突飞猛进。随着处理器速度的提升和算法的优化,模拟系统的大小和时间尺度均得到了显著扩展。在科学研究中,分子动力学模拟成为了一项强有力的工具,其应用范围覆盖了物质科学、生物医药、材料工程等多个跨学科领域。一方面,分子动力学模拟对于研究系统在平衡状态下的物理量提供了时间平均值的统计方法。另一方面,它也为非平衡态系统的动态过程提供了直接的模拟途径。由于可以详细追踪每个原子的位置和速度,模拟结果能够提供关于系统微观状态的丰富信息,很多这类信息是传统实验手段无法直接观测到的。此外,分子动力学模拟的另一个显著优势在于其对材料性质的多方面分析能力,能够模拟和分析材料的结构、力学、热力学和传输等性质。通过对各种相互作用势的精准计算,分子动力学模拟揭示了材料在原子尺度的行为,包括但不限于材料的形变、破裂、相变、热传导、质量传输等过程。随着理论物理和化学的深入研究,分子动力学模拟正逐渐融入到更加宽广的研究视野。特别是结合第一性原理计算的分子动力学 (*ab initio* 分子动力学) 为探索材料的电子结构和复杂化学反应开辟了新的道路。这种方法结合了量子力学的准确性与分子动力学的宏观尺度,为研究材料的电学、光学和磁学性质提供了强有力的计算平台。分子动力学模拟已成为物质科学领域不可或缺的一环。本研究利用分子动力学模拟技术,旨在深入探究太赫兹技术调控水的仿生定向运输的微观机制及其对宏观性能的影响,期望能够为相关材料的设计与应用提供理论指导和实验依据。

2.2 分子动力学模拟的历史和优缺点

近 20 年来,分子动力学模拟的发展包括计算热力学性质 (如自由能和熵) 的

进展, 以及将量子力学方法纳入分子动力学模拟的发展。分子动力学模拟的优点:

- (1) 微观尺度解析: 分子动力学模拟提供了从原子层面解析材料性质的能力, 使研究者能够洞察原子间相互作用及其对宏观物理性质的影响。
- (2) 时间演化追踪: 该技术能够模拟和记录原子在时间尺度上的演变, 为研究动态过程如扩散、相变等提供了强有力的工具。
- (3) 非平衡态系统研究: 对于非平衡过程, 分子动力学模拟是研究诸如化学反应动力学、热传导等现象的重要手段。
- (4) 实验结果补充: 对于实验中难以观测或无法观测的现象, 分子动力学模拟能够提供补充的视角和数据。
- (5) 理论与实验桥梁: 它为理论预测与实验观测之间搭建了桥梁, 尤其在解释实验数据时, 提供了微观机制的直接证据。

分子动力学模拟的局限性和挑战:

- (1) 计算资源消耗: 高精度的分子动力学模拟要求巨大的计算资源, 对计算机硬件有较高要求, 尤其是在模拟大型系统时。
- (2) 时间尺度限制: 目前的模拟主要局限在皮秒至微秒量级, 而许多重要的生物过程和材料变化发生在更长的时间尺度上。
- (3) 力场依赖性: 分子动力学模拟的准确性在很大程度上依赖于所选用的力场参数, 不准确的力场可能导致错误的模拟结果。
- (4) 模型简化: 真实世界的复杂性使得在模拟中必须对系统进行简化, 这可能会忽略某些重要的物理效应。
- (5) 量子效应忽视: 在经典分子动力学模拟中, 通常忽略了量子效应, 而这在某些情况下可能是非常重要的。

总结而言, 分子动力学模拟是理解物质性质和行为的强大工具, 尽管存在一定的局限性, 但随着计算技术的发展和多尺度建模方法的进步, 其应用范围和精确度正在不断增强。在本论文中, 将利用分子动力学模拟深入探讨太赫兹技术调控水的仿生定向输运, 并尝试通过改进模拟方法克服现有的限制, 以期得到更加准确和全面的研究成果。

2.3 分子动力学模拟工作框架

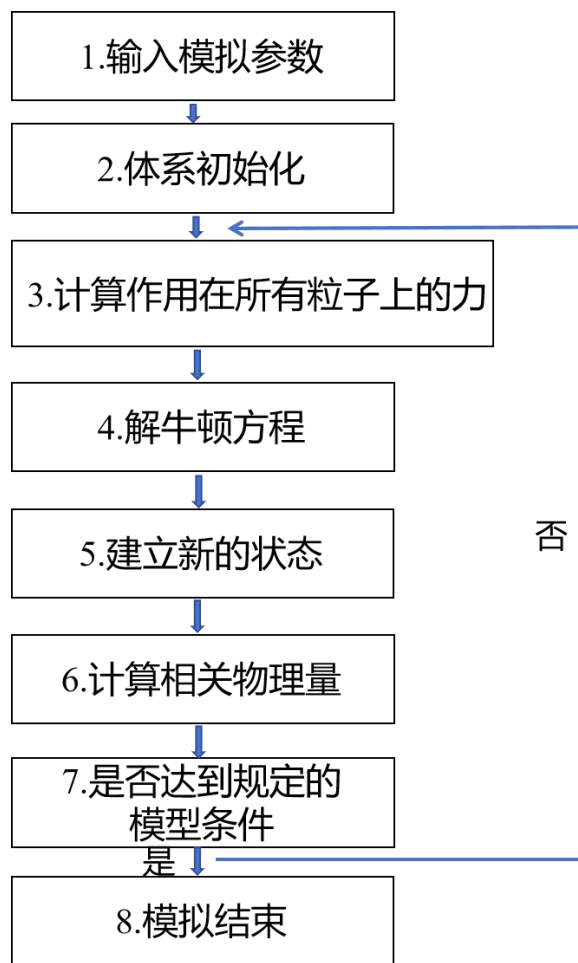


图 2-1 分子动力学模拟简单流程图

图 2-1 概述了分子动力学模拟的标准程序流程。具体步骤如下：(1) 初始化模拟，包含读取如力场参数、温度、粒子总数、压力、模拟总时长、时间步长和周期边界条件等参数。(2) 系统的初始设定环节涉及赋予粒子其初始位置与速度，可以根据需要手动设置或者在模拟空间内随机生成，同时确保粒子间的间距足够，防止相互作用力过大导致模拟失稳。(3) 计算粒子间的相互作用力，这依赖于粒子的具体位置和选定的力场参数，是模拟过程中最消耗时间的步骤。(4) 接下来是解决牛顿运动方程，选用恰当的数值方法来模拟粒子的运动。(5) 在模拟过程中，会计算和校正诸如温度和压力等物理量，以修正粒子的速度和位置，这一过程会不断重复，直至系统达到预定的模拟时间。(6) 在最终循环完成后，模拟的结果将被输出。以上各步骤共同构成了分子动力学模拟的全过程，旨在精确再现系统的时间演化。

2.4 热力学系综

热力学系综是理论物理学中的一个基本概念,用于描述在宏观统计意义上处于热力学平衡状态的一大群微观粒子系统。系综定义:系综就是无限多个相同态变量(比如说 NVE 或者 NVT 等)和相同动力学,但是不同的初始条件的系统的集合(如图 2-2)。根据不同的宏观约束条件,如能量、体积和粒子数等,热力学系综可以具体划分为微正则系综、正则系综和巨正则系综。微正则系综 (NVE) 固定了粒子数 N 、体积 V 和能量 E ,适用于孤立系统的热力学性质研究。正则系综 (NVT),在粒子数 N 和体积 V 固定的情况下,允许系统与热源进行能量交换,从而保持恒定温度 T 。巨正则系综 (μVT) 则在粒子数、体积、温度可以变化的条件下,考虑化学势 μ 作为控制参数,适用于开放系统。

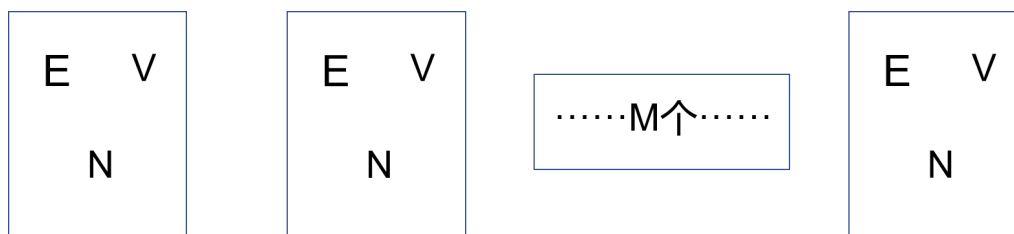


图 2-2 系综原理示意图

2.4.1 各态历经性

系统的各态历经性质指的是,系统在相空间中的代表点在长时间内会遍历所有可能的状态,即所有可能的位置和动量组合。这种性质非常重要,因为它保证了物理量的系综统计平均值等于长时间的时间统计平均值,并且与系统的初始结构无关。在实际的分子动力学或蒙特卡罗模拟方法中,由于计算资源的限制,通常只能得到能量较低的状态。因此,虽然系统在理论上具有各态历经性质,但在实际模拟中很难完全做到。尽管如此,这些模拟结果仍然具有很高的价值,可以提供真实能量和其他热力学量的估计值。同时,长时间的时间统计平均值可以在一定程度上弥补其与真实结果之间的差异,并确保结果是与初始构型无关的。

2.4.2 正则分布系综 NVT

正则分布系综 (NVT) 是一种在分子动力学模拟中广泛应用的统计系综。在 NVT 系综中,系统的粒子数、体积和温度是固定的,而能量则在模拟过程中发生变化。为了保持系统的温度不变,需要在模拟过程中对系统进行加热或冷却,以平衡能量的增加或减少。NVT 系综的主要优点是其能够较好地模拟热力学过

程, 例如相变、扩散和化学反应等。此外, 由于 NVT 系综中体积是固定的, 因此可以更好地研究系统在固定压力下的热力学行为。

2.4.3 等压等焓系综 NPH

等焓等压系综 (NPH) 是另一种常见的统计系综, 其中系统的粒子数、体积和焓是固定的, 而压力和温度则在模拟过程中发生变化。在 NPH 系综中, 为了保持系统的压力和焓不变, 需要通过对系统进行压缩或膨胀来调整体积, 以平衡压力和温度的变化。NPH 系综的优点是其能够较好地模拟高压高温条件下的材料行为, 例如高压下的相变、熔融和凝固等。

2.4.4 等温等压系综 NPT

等温等压系综 NPT 是一种统计物理中的系综, 指的是在恒定的温度和压力下, 系统的各种可能的微观状态及其权重。在这种系综中, 系统的温度和压力保持不变, 但系统的其他物理性质 (如体积、粒子数等) 可以变化。在等温等压系综 NPT 中, 系统的温度和压力被固定, 而系统的粒子数和体积可以变化。这种系综通常用于模拟和计算化学反应、流体动力学、材料科学等领域中的系统行为。通过等温等压系综 NPT 模拟, 可以研究系统在不同温度和压力下的性质变化, 例如相变、相平衡、化学反应等。此外, 等温等压系综 NPT 还可以用于优化材料、药物设计和工业生产等领域。

2.4.5 其他系综方法

除了 NVT 和 NPH 系综外, 还有一些其他系综方法在分子动力学模拟中得到了应用。例如, 等温等压系综 (ITP) 是在保持系统温度和压力不变的前提下, 研究系统体积的变化; 等熵系综 (ES) 则是研究系统在固定熵条件下的热力学行为。这些系综方法为研究不同条件下的材料性质提供了有效的手段。

总之, 分子动力学模拟作为一种重要的计算方法, 已经在材料科学、化学、物理和生物等领域取得了显著的成果。通过不断改进计算方法和算法, 以及发展新的统计系综, 分子动力学模拟在未来将继续为科学研究和工程应用提供有力的支持。在克服计算资源限制、提高模拟精度和适用性方面, 分子动力学模拟有着巨大的潜力和发展空间。

2.4.6 系综的选择

在热力学和统计物理的框架内, 系综是一个核心概念, 指在特定宏观条件下,

一系列具有相同性质和结构但处于不同微观状态的独立系统总和。这个集合体允许运用统计手段来探究系统的集体行为和热力学属性。事实上，系综是理解和计算系统统计特征与热力学参数的基石。在分子层面的模拟中，选择恰当的系综对研究特定问题至关重要，系综的类型繁多，应根据研究的具体情境和目的来挑选。挑选系综的普遍准则包括：

(1) 对于接近独立的、性质一致的、空间上局限的粒子系统，若每个粒子只可能处于有限的几种状态之一，微正则系综通常提供了求解的简洁途径，如铁磁和顺磁性模型的研究。

(2) 如果微正则系综不易应用于某些系统，那么正则系综则提供了替代的求解策略。

(3) 在微正则系综和正则系综都难以适用的情况下，巨正则系综则成为求解问题的可行选择。通过精心选择系综，能够从统计理论的角度准确地推导出系统的统计和热力学性质，为模拟分子动力学提供了坚实的理论基础。

2.5 分子动力学的模型初始化、边界条件和积分步长

2.5.1 模型初始化

分子动力学模拟，作为一种计算技术，主要应用于探究原子、分子及其聚集体的行为。当面对具有大量粒子的复杂系统时，该方法能够通过模拟有限数量的粒子来探讨系统的宏观特性。本文旨在阐述运用分子动力学模拟研究复杂系统的方法。首先，根据系统的特征，将之细分为若干相似的基本单元，即原胞，每个原胞均能全面反映出整个系统的结构和性质。适当选取原胞，并应用周期性边界条件连接这些原胞，便可模拟出一个理想化的无界系统。引入周期性边界条件的目的是在模拟环境中创建出一种虚拟的无限延伸效果，即模拟盒中一个边界上的粒子在穿越此边界时于对面边界重新出现，从而确保了模拟精度并消除了边界效应的干扰。在进行模拟之前，每个原胞内的粒子都必须被赋予初始坐标和速度。初始坐标应依据系统结构的实际需求确定，以避免粒子间的重叠或距离过近。通常，粒子被置于一个规则网格上，通过能量最小化策略来优化初始坐标。至于初始速度，若未预设，则可通过一套算法生成，以符合麦克斯韦-玻尔兹曼分布，后者描述了粒子在热平衡状态下的速度分布，适合用来模拟粒子的统计行为。一旦初始条件设定完成，便开始执行分子动力学模拟。模拟过程依据经典力学定律，

通过解牛顿运动方程计算出系统内每个粒子的运动轨迹。此过程能揭示系统的宏观特性，例如温度、压力和扩散系数等。然而，分子动力学模拟是一种近似技术，需要大量计算，其结果的精确度和可靠性受到多种因素的影响，包括模拟的时间步长、总时长和相互作用模型等。因此，选择适宜的参数和方法，并进行细致的验证与分析，对于确保模拟结果的准确性至关重要。总的来说，通过划分原胞、设置周期性边界条件以及合理配置初始条件，分子动力学模拟成为了研究复杂系统宏观特性的有力工具。该方法不仅适用于处理大规模粒子系统和模拟宏观现象，还能提供精确的原子级信息，助力研究者深入理解并预测材料的性质与行为。

2.5.2 周期性边界条件

在分子动力学 (MD) 模拟领域，周期性边界条件被广泛采用以模拟理想化的无界系统。这种边界条件设定允许在有限的模拟空间内的粒子与周围无数个相似模拟单元中的粒子进行交互作用。接下来，将阐述 MD 模拟中周期性边界条件的工作原理：当粒子接近模拟单元的边界时，会在邻近单元的对应边界处出现一个镜像粒子，如此设置使得模拟系统仿佛在空间上无限延伸，摆脱了模拟单元尺寸的束缚。周期性边界条件的实施包含几个关键步骤：首先，定义模拟单元的界限和尺寸，其形状可根据研究需求选为立方体、长方体或其他多面体形状。在模拟过程中，粒子在该单元内自由运动，并与周边单元中的粒子产生交互作用。当粒子穿越边界时，它会在邻接单元的相对边界重新进入场景，持续其运动轨迹。在应对周期性边界时，粒子间相互作用的计算需要特别考虑，以保证模拟的精度和效率。常见的处理方法是采用最小图像约定，该准则将粒子间距离定义为实际直线距离与通过周期性边界计算的最短距离中的较小者，以此规避周期性边界可能带来的计算误差。在周期性边界条件下完成的 MD 模拟结果需经过细致分析和处理，包括但不限于宏观性质的计算、粒子轨迹的生成、相关函数的求解等。分析时需留意周期性边界引入的特殊互作用，确保对模拟数据的正确解读。周期性边界条件在研究液体、固体及粒子系统行为等领域具有重要应用，它简化了无限系统的模拟方法，允许在较小的计算规模内揭示宏观物性。通过这一技术，研究者能够深入探讨和预测材料的多种物理特性，如热传导性、扩散行为和结构相变等，为理解材料行为提供了强大的工具。

2.5.3 积分步长的选择

在进行分子动力学 (MD) 模拟时, 选取适当的积分步长至关重要, 因为它直接影响了模拟时间的离散化水平。正确选择积分步长是确保模拟结果既准确又稳定的关键。本节将探讨确定积分步长时需考虑的因素以及一些常见的选择方法。积分步长, 通常表示为 Δt , 是模拟过程中更新粒子位置和速度所需时间的度量。它的选取需在确保数值稳定性与提高模拟精度之间寻求平衡。若步长过大, 可能会导致模拟的不稳定性; 反之, 过小的步长虽能增加稳定性, 却会显著增加所需的计算资源。根据 Nyquist-Shannon 采样定理, 为了精确捕捉系统的动态行为, 积分步长应不超过系统内最快振动频率的一半的倒数, 即 $\Delta t \leq 1/(2\omega_{\max})$, 其中 $\omega_{\max}$ 代表系统中的最高振动频率。选取合适的积分步长还需考虑模拟系统的具体特征, 如温度、自由度和相互作用强度等。例如, 在模拟高温或自由度较高的系统时, 需采用较小的积分步长以准确模拟其快速动态。此外, 模拟的具体目标也会影响积分步长的选择。例如, 若目的是研究系统的一般动态, 则较大的积分步长可能足够。而对于需要精确描述振动模式或研究能量传递过程的研究, 则需选择较小的步长。在确定积分步长前, 通过稳定性测试和验证来评估所选步长的适宜性是常见的做法。通过观察一段时间内系统的稳定性和能量守恒情况, 可判断选定的步长是否合适。若模拟出现不稳定或能量不守恒等问题, 则需调整步长以确保模拟的可靠性。对于复杂或大型系统, 自适应步长控制或遗传算法可能是优化模拟效率和精度的有效手段。这些方法根据系统动力学的变化自动调整积分步长。总之, 选取适宜的积分步长是一项需要基于系统特性、模拟目标及先行测试结果综合考虑的过程。实践中, 通过试验不同的积分步长以比较和测试, 可以找到最优积分步长, 从而获得既准确又可靠的模拟结果。

2.6 分子动力学的力场

分子动力学模拟是一种计算方法, 用于研究原子和分子在经典力场作用下的运动行为。在这个模拟中, 力场起着关键的作用, 它描述了分子中粒子之间的相互作用和运动行为。力场通常包括两个部分: 势能函数和力的计算方法。势能函数描述了分子中各个粒子之间的相互作用能量。常见的势能函数包括 Lennard-Jones 势能函数和 Coulomb 势能函数等。Lennard-Jones 势能函数描述了分子之间由于范德华力引起的吸引和排斥力。Coulomb 势能函数用于描述分子之

间的电荷相互作用。力的计算方法用于计算各个粒子所受到的力。最常用的方法是通过求取势能函数对坐标的梯度来计算力。具体而言,通过计算势能函数对每个原子坐标的偏导数,可以得到每个原子所受到的力,从而确定其运动轨迹。

分子动力学模拟中使用的力场可以通过多种方式获得。一种常见的方法是根据实验数据拟合得到相应的参数。以 Lennard-Jones 势能为例,可以通过测量实验数据如气相的性质来拟合势能函数的参数。另一种方法是使用量子化学计算得到的势能面来构建力场。

总之,分子动力学模拟中的力场描述了分子之间的相互作用,并通过计算力来模拟分子的运动行为。正确选择和参数化合适的力场对于准确模拟分子系统的性质和行为非常重要。

2.6.1 分子内相互作用

在分子动力学模拟研究中,对于分子内部相互作用的描述和理解是至关重要的。这些相互作用主要包括由化学键连接的两原子间的二体作用力、三原子间由两化学键定义的键角作用力,以及四原子间由三化学键定义的二面角作用力。分子内的二体作用,亦称为键相互作用,涉及的是两个通过单一化学键相连的原子之间的相互影响。此类作用力的建模常采用简谐振动势的形式来简化处理,以便高效模拟化学键在分子结构动力学中的作用,特别是其对分子结构变化的贡献。简谐振动模型依据化学键的劲度系数和平衡键长进行定义,从而允许对原子间作用力的精确计算。简谐振动模型如图 2-3 (a) 所示,其振动方程如 2.1。

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (2.1)$$

其中 $V(r)$ 是振动时的势能, k 为简谐振动的劲度系数, r_0 为化学键的平衡键长,对势能求导就可以计算每个原子所受到的力。在分子动力学模拟中,精确地描述分子间及分子内部原子间的相互作用对于预测和理解材料和化合物的行为至关重要。尤其是在处理化学键的形成和断裂过程时,简谐振动势往往无法准确捕捉到化学键能量变化的非线性特性。因此,为了更贴近实际情况, Morse 势能函数被广泛应用于模拟化学键的动力学行为。如公式 2.2 所示。

$$V_n = D (1 - e^{-\beta (r-r_0)})^2 \quad (2.2)$$

解离能 (D) 表示了从基态到分子解离状态所需的能量。势能的宽度 (β) 与势能曲线的形状密切相关,进而影响到化学键的弹性和断裂特性。平衡键长 (r_0)

则是原子间距离在能量最低时的距离。当两个原子之间的距离偏离平衡键长很大的时候，能量会升高到一个平台，其表示的物理意义就是化学键的断裂，原子之间的化学键相互作用不再与两者之间距离相关，通常将这个解离能 D ，设为势能零点，代表两原子不再成键。Morse 势的引入，使得分子动力学模拟在处理复杂的化学反应和材料的力学性质时更加准确和高效。它不仅能够用于计算固体、液体及气体中的原子和分子之间的动力学相互作用，还特别适用于研究材料的断裂、形变以及化学反应过程中的能量转换和分布。

对于键角相互作用，即由两个化学键连接的三个原子之间的相互作用，通常采用以键角为变量的简谐振动势来进行模拟。这种模拟考虑了两个化学键形成的夹角变化对分子结构的影响，反映了分子内部三个原子如何通过两个化学键相互作用。键角的变化直接关联到分子的空间构型，对于理解和预测分子的物理化学性质具有重要意义，计算公式如 2.3，模型如图 2-3 (b) 所示。

$$V_{\theta} = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.3)$$

其中 V_{θ} 是键角势能， k_{θ} 是键角的劲度系数，它描述了恢复到平衡键角所需的力的强度， θ 是当前键角， θ_0 是平衡键角，即系统能量最低时的键角大小。该方程说明，当分子内部由两个化学键形成的键角偏离其平衡位置时，系统的势能会增加，而这种增加与键角偏离平衡位置的平方成正比。

此外，二面角相互作用描述了三个化学键连接的四个原子间的相互作用，这种作用力与两个平面间的夹角变化有关，类似于门或窗户的开合。为了简化计算，二面角势通常被建模为依赖于二面角的简谐振动势，此方法使得分子动力学模拟中复杂的四体相互作用得以高效处理。

总体而言，这些分子内相互作用的精确模拟对于预测和理解分子在不同环境下的行为至关重要。通过采用简化的物理模型来描述这些相互作用，分子动力学模拟能够提供对分子行为深刻的洞察，进而支持在材料科学、药物设计和化学工程等多个领域中的应用。

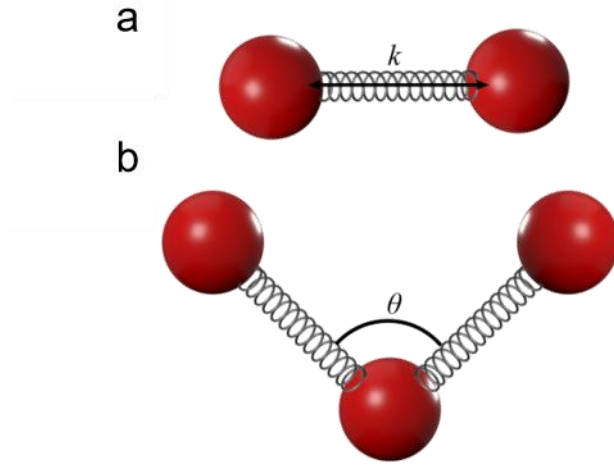


图 2-3 分子内相互作用示意图 (a) 键相互作用模型示意图 (b) 键角相互作用模型示意图^[42]

2.6.2 分子间相互作用

在分子动力学模拟的研究中,理解和定量描述分子间的相互作用对于准确模拟系统的行为至关重要。分子间作用力主要来源于两大类:范德华力和静电力。范德华力是分子间距离的函数,可通过 Lennard-Jones (LJ) 势来描述,其表达式为:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right) \quad (2.4)$$

其中, $V_{LJ}(r)$ 表示两分子间的作用势能, ϵ 是势能井的深度,表示分子间相互作用的强度, σ 是分子间距离在势能为零时的值,即两分子核心之间的最优距离,而 r 是实时的分子间距离。

另一方面,静电力,描述带电粒子之间的吸引或排斥作用,其大小依靠库仑定律计算,公式如下:

$$V_C(r) = k_e \frac{q_1 q_2}{r} \quad (2.5)$$

这里, $V_C(r)$ 是两个带电粒子间的静电势能, k_e 是库仑常数, q_1 和 q_2 分别是两个粒子的电荷量, r 依然表示它们之间的距离。

通过综合考虑 Lennard-Jones 势和库仑势,分子动力学模拟能够精确捕捉分子间的相互作用力,从而在多尺度下理解材料的物理和化学性质。这种方法的应用范围非常广泛,包括但不限于新材料的设计、生物大分子的结构动态研究,以及化学反应路径的探索等。

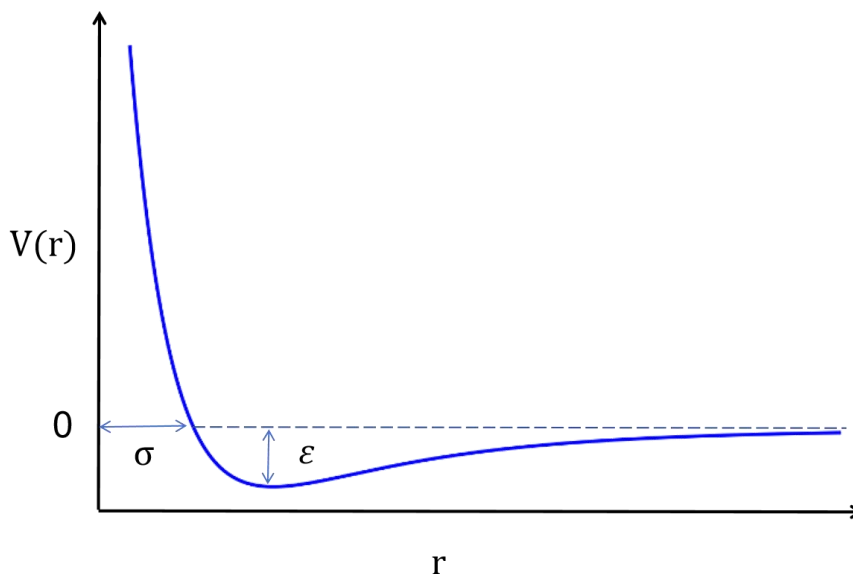


图 2-4 Lennard-Jones 势函数示意图

2.6.3 水的氢键

在本研究的分子动力学模拟框架内,深入探讨水分子间的氢键相互作用,对揭示水独有的物理及化学特性发挥了至关重要的作用。通过氢键,水分子间形成了动态的三维网络结构,这一结构基础赋予了水诸多异常特性,如显著的溶剂能力、高比热容和异常的表面张力等。氢键,作为偶极间的特殊相互作用,发生于水分子的氧原子与邻近水分子的氢原子之间,这种相互作用不仅稳定了水的液态结构,也是水在固态、液态及气态转换过程中的关键因素。在模拟过程中,氢键的识别基于原子间距离及氧-氢-氧角度的特定准则。当氧原子间的距离小于既定阈值,且氧-氢-氧角度趋近于直线时,认定氢键形成,在第三章将详细阐述氢键判定方法。水分子间的氢键网络是其众多特性的基础,例如,水的高热容和高表面张力源自氢键将水分子紧密连接的能力。作为溶剂,氢键网络还促进了离子和其他分子的溶解,进而影响溶质溶解度和水的介电常数。氢键的动态性质对理解水的行为极为关键。在分子动力学模拟中观察到,氢键的形成与断裂呈现持续的动态平衡。例如,在接近冰点时,氢键网络变得更加稳定和有序,引发水体积增加,解释了水冰冻膨胀的现象。而在沸点附近,氢键的频繁断裂减弱了水分子间的相互作用,促使水向蒸汽状态转变。通过调整模拟条件,如温度、压力或化学环境,本研究详细考察了这些变量如何影响氢键的形成、稳定性及断裂,以及这些微观过程如何影响水的宏观性质。进一步,氢键在生物分子结构的稳定性、蛋

白质折叠、DNA 的双螺旋结构维持以及酶促反应中发挥关键作用。分子动力学模拟揭示了氢键如何影响生物大分子的结构和功能,对药物设计和生物工程具有重要意义。

2.7 分子动力学积分方法

分子动力学积分方法是计算物理领域内,用于模拟和预测分子运动、动态结构及性质的关键技术。该方法依托于牛顿运动定律,利用计算机模拟在特定时间段内,通过互动势能和运动方程,对原子或分子在三维空间中的路径进行计算。该技术核心原理源自牛顿的第二运动定律,将物理系统内各组分的运动过程,转化为一组计算机可解算的程序。在应用积分方法时,通过对时间进行积分计算,从而得出分子的运动状态。精度上,时间步长的选择显得尤为关键:较短的时间步长能够提高模拟结果的精确度,但相应地,也会显著增加所需的计算量。在实际操作中,对分子或原子的位置、速度及加速度进行逐点离散化处理,将其抽象为点坐标来执行计算。进一步地,通过动力学势能函数或分子力场来形成动力学方程,解析此方程便可推算出后续时刻的位置、速度及加速度信息,并以此方法持续迭代,形成完整的分子运动时间轨迹。通过对一定时间范围内的分子运动轨迹及其物理性质的分析,能够洞察并预测分子行为模式及其物理特性。该积分方法广泛应用于模拟物理化学系统行为的多个领域,包括但不限于蛋白质动力学、材料科学中的晶体缺陷研究、熔体物理学以及表面化学等。鉴于其灵活性与高度的适应性,分子动力学积分方法已经成为计算模拟研究中不可或缺的工具,并被广泛采用。

2.8 水分子模型

水分子模型在分子动力学模拟中扮演着至关重要的角色,因为它们决定了水分子之间的相互作用和整体行为的模拟准确性。随着计算机技术的不断发展,已经发展出多种水分子模型,以满足不同领域和应用的需求。以下是几种常见的水分子模型:

(1) SPC 模型

简单点电荷 (SPC) 模型是一种三点电荷模型,它将水分子视为一个氧原子和两个氢原子的组合,每个原子上带有固定的电荷。在 SPC 模型中,氢原子和氧原子之间的距离以及夹角被设定为固定值,这使得模型能够以较低的计算成本

模拟水分子的性质。SPC 模型在模拟溶液中的溶质溶剂相互作用时尤为有效。

(2) SPC/E 模型

扩展简单点电荷 (SPC/E) 模型在 SPC 模型的基础上做了改进, 通过在氧原子上引入额外的极化项来增加模型的精确度。这种改进使得 SPC/E 模型在预测水的介电常数、蒸发热等宏观物理性质时, 相比 SPC 模型有更好的表现。

(3) TIP3P 模型

三中心 Lennard-Jones (TIP3P) 模型是另一种广泛使用的水模型, 它使用两个 Lennard-Jones 位点来模拟氢原子, 一个 Lennard-Jones 位点来模拟氧原子, 并在氧和氢上放置适当的点电荷。TIP3P 模型能够较好地再现水的密度、熔点等物理性质, 是生物分子模拟中常用的水模型之一。

(4) TIP4P 模型

四中心 Lennard-Jones (TIP4P) 模型在 TIP3P 的基础上进一步发展, 通过增加一个额外的质点来模拟水分子中氧原子的四面体结构。这个额外的质点不带质量, 但带有电荷, 用以模拟水分子的极性。TIP4P 模型在模拟水的动态性质和相变时显示出较高的准确性。

在合适的水分子模型时, 需要考虑到模拟的目的、精度要求以及计算资源等因素。不同的水分子模型在不同的应用场景下可能具有不同的优势和局限性。因此, 在实际应用中, 需要根据具体情况进行评估和选择。

2.9 本章小节

本章简要介绍了分子动力学研究方法, 但并未穷尽其所有方面, 仅涉及本文所研究的一部分内容。本章仅对各种具体计算方法进行了简洁的概述, 而并未详细讲解其细节。此外, 本章除了综合前人研究方法外, 还包括作者对于分子动力学研究方法的思考, 涉及不同部分之间的相互关系、算法的影响以及需要注意的具体参数等, 这些都是作者在实际研究过程中的经验总结。

第3章 太赫兹波诱导不对称纳米通道中水的定向输运研究

3.1 研究背景

细胞的代谢活动依靠的是主动运输机制,此过程中细胞耗费的能量主要来源于三磷酸腺苷(ATP),该能量用以推动分子逆浓度梯度和电化学梯度^[84-86]的运动。向自然学习,模拟生物体的主动转运机制,是设计新型分子泵的重要启示,它广泛应用于跨膜运输^[87]、纳滤^[88]、海水淡化^[89]、油水分离^[90],信号传递^[91]和药物传递^[92]。在过去的十年里,基于碳纳米管和分子动力学 (MD) 模拟,许多创新设计一维主动水泵出现,如利用温度梯度^[93,65,94],振荡电荷^[63,73],不对称电荷^[95],旋转电荷^[96]和交替润湿性^[68,97,98],以及振动^[61]和扭曲^[62]碳纳米管等手段。这些新的蓝图为我们在纳米尺度上人工操纵水的主动运输提供了有价值的理论指导。需要注意的是,这些被提出的技术涉及一系列短程入侵和亚纳米级控制,这可能会对大规模工业应用的统一实施提出挑战。

石墨烯和氧化石墨烯作为二维 (2D) 材料,因其制备简易、机械性能卓越及适于工业规模生产的特性,已受到科研及工程领域的广泛瞩目,它们能够实现水分子的无障碍渗透^[70,99-106]。近期研究显示,光照引发的电位差使得离子和质子能够在存在浓度梯度的情况下,通过 2D 膜通道实现主动转运,这一机制被证实极为有效^[67,107-110]。然而,光子-电子-离子相互作用产生的电位差在纯水体系中难以实现,其原因在于水分子本身的电中性。因此,关于通过 2D 膜通道实现水分子主动传输的报告相对较少,这在很大程度上归因于纳米尺度上缺乏有效的能量驱动机制。幸运的是,最新的研究揭示了太赫兹电磁波刺激作为一种有潜力的策略,通过共振作用调控水分子、离子以及生物大分子的结构与动态特性^[75,80,81,111-116]。此外,分子动力学模拟已被证明适用于探索波长超过 140 nm 的光对分子结构和动力学的影响,前提是光仍然低于单光子电离阈值^[117]。受这些发现的启发,我们对太赫兹刺激 (terahertz stimulation, TS) 诱导大量水流通过二维膜通道的单向运输很感兴趣。

在此,通过模拟真实世界的非均匀膜^[89,99,110],设计了一系列窄间距相同的润湿性不同的膜通道(asymmetric-wettability membrane channels, AWMCs)。利用分

子动力学模拟，我们提出了在特殊频率 (~ 27.0 THz) 的均匀 TS 诱导室温下封闭水通过 AWMCs 的单向运输，并且不需要任何外部压力梯度。这一显著的现象归因于封闭水在不对称润湿条件下的太赫兹吸收能力不同。

3.2 研究方法

3.2.1 模拟方法

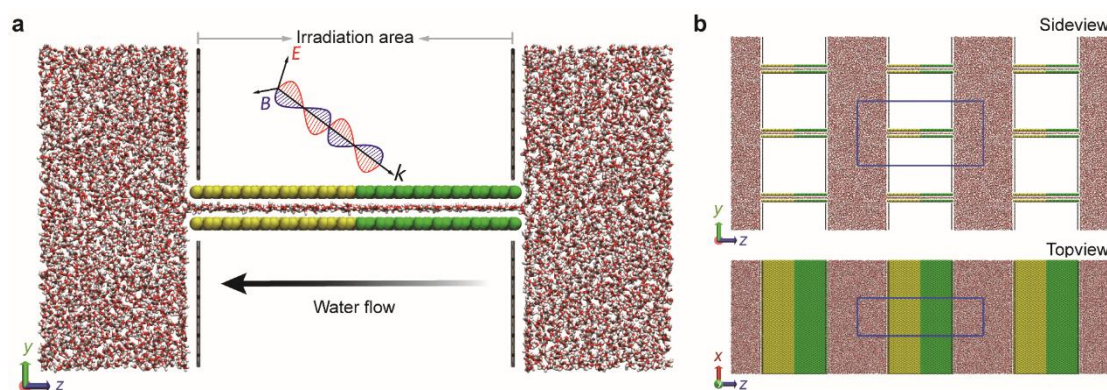


图 3-1 使用 VMD 软件构建的模拟系统示意图

分子可视化软件 VMD^[118]构造了本研究所使用的模拟系统 (如图 3-1)，图 3-1 (a) 的模拟盒构建了一个 AWMc，其中有两个石墨烯片 (黄绿色)，层间间距为 0.7 nm，沿 z 方向垂直插入到两个石墨烯壁 (灰色) 之间。在墙的两侧，两个溶液水库容纳 6875 个水分子。模拟框以坐标原点为中心，尺寸为 $L_x \times L_y \times L_z = 4.175 \times 7.132 \times 14 \text{ nm}^3$ 。在两块石墨烯片之间的空间内，红色和白色分子代表受限的单层水(monolayer water, MW)，黑色箭头表示 TS 下在特定频率 (如 27 THz) 下的通量方向。图 3-1 (b) 模拟箱的周期性显示显示在侧视图和顶视图中。由图可见，体积水在 x、y、z 方向上表现出周期性，而 AWMc 和约束 MW 仅在 x 方向上表现出周期性。

所有 MD 模拟均使用高性能并行软件 NAMD 2.10^[119]，在 NVT 中进行，温度恒定为 300 K，由郎之万动力学恒温器调节。在 x、y 和 z 方向施加了周期性边界条件。粒子网格 Ewald 方法^[120]用于处理长程静电相互作用。1.2 nm 的截断半径用于评估所有范德华 (vdW) 和静电相互作用。模拟中采用了 CHARMM 27 力场^[121]和 TIP3P 水模型^[122]。氧和氢的 L-J 势阱参数分别为 $\epsilon_{\text{OO}} = 0.152 \text{ kcal/mol}$ 和 $\epsilon_{\text{HH}} = 0.046 \text{ kcal/mol}$ 。为简化起见，所有固体原子在模拟中均固定在其原始位置。在仿真过程中，我们采用朗之万活塞鼻-胡佛方法，用 NPT 集成来预平衡所有的

仿真系统。在 NPT 系综下，考虑到在 x-y 方向上具有周期性边界的阻止水通过石墨烯壁(图 3-1)，打开了 NAMD 软件包中的“useConstantArea”开关，以保持单元在 x-y 平面上的尺寸，同时允许储层水沿 z 轴流动(图 3-1)。该模拟系统通过在 z 方向动态调整储层尺寸，并重新缩放除固定原子外的所有原子坐标，实现了标准大气压 (1.01325bar) 的目标压力。值得注意的是，在 NPT 模拟中，动态调整储层尺寸是处理纳米孔系统的一种推荐方法，与预平衡模拟系统^[123]的既定实践相一致。在平衡状态后，在朗之万动力学恒温器调节的 300 K 恒温条件下进行 NVT 系综。另外，在没有指定的情况下，时间步长设置为 1 fs，坐标和速度数据每 1 ps 保存一次。平衡后，计算水流速的每次模拟时间为 55 ns，最后 50 ns 的数据用于统计分析。使用 VMD^[118]HBonds 插件按照 O···O 距离 ≤ 0.35 nm 和 H-O···O 角度 $\leq 30^\circ$ 的规则计算氢键。

在本研究中，TS 沿 y 方向均匀地施加到 AWMC 上(见图 3-1 (a))。NAMD 软件包的 Tcl 脚本界面用于模拟交变电场 $\mathbf{E}(t)$ 对极性水分子产生的周期性作用力，其方程如下：

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(2\pi\nu + \varphi)\mathbf{u} \quad (3.1)$$

其中，t、 E_0 和 ν 分别代表电场的频率和强度，方向向量 $\mathbf{u} = (0, 1, 0)$ 代表 $\mathbf{E}(t)$ 沿 y 轴的方向。除非另有说明， E_0 和 ν 分别设置为 2 V/nm 和 27 THz。真空中电磁波的电场强度和磁场强度分量之比就是光速。由于水分子在室温下的速度范围约为 600-1000 m/s^[46]，因此在模拟中忽略了水的磁效应。

3.2 研究内容

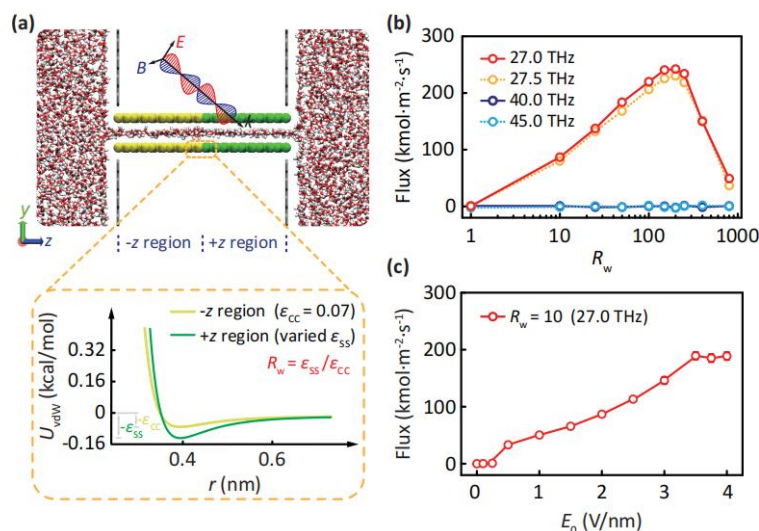


图 3-2 (a) 模拟系统示意图, 插图为 ϵ_{ss} 和 ϵ_{cc} 的范德华势示意图 (b) 在保持 2.0 V/nm 强度不变的情况下, 在 27 THz、27.5 THz、40 THz、45 THz 频率的 TS 下观察到与 R_w 有关的水通量 (c) 对于特定的 R_w 值 (如 $R_w=10$) 通量与 27-THz TS 电场强度 E_0 的关系图

为了探索 TS 对水通过 AWMC 的影响, 构建了一个层间距为 0.7 nm 的石墨烯基反渗透膜通道 (图 3-2 (a)), 该通道只允许单层水 (monolayer water, MW) 通过^[124-126], 拒绝离子的自发填充。有关模拟方法、模型设置、水模型更多细节和讨论, 请参阅本章讨论(3.2.1, 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3)。在实验中, 可通过化学修饰 (包括氧化、氟化、酰胺化等) 对二维材料进行部分功能化来制造 AWMC^[102, 108, 127-129], 并通过测量界面水的接触角^[130]或固水相互作用^[131]来检验 R_w , 更多验证实验方案见本章讨论 (3.3.4)。对于每个模拟系统, 进行初步的 NPT 平衡, 然后在 NVT^[123]中进行运行, 允许水在没有任何外部刺激的情况下自发地填充 AWMC。然后进行非平衡模拟, 研究了在电场极化的两个典型频率下, TS 通过不同室温的 AWMC 的输运特性。首先在本文中定义 -z 区域 (黄色, $-3.55 \text{ nm} \leq z < 0$) 的碳原子势阱参数被固定为 ϵ_{cc} , 而 +z 区域 (绿色, $0 \leq z \leq 3.55 \text{ nm}$) 的参数将被修改为 ϵ_{ss} 。该比值定义为相对势阱参数比 $R_w = \epsilon_{cc}/\epsilon_{ss}$, 当 $R_w > 1$ 时, 绿色 (+z) 区域的润湿性高于黄色 (-z) 区域 (如图 3-2 (a) 所示), 有趣的是, 当 27.0 或 27.5 THz 均匀照射到 AWMC 时 (如图 3-2 (b) 所示), 可以观察到在没有任何外部施加压力梯度的情况下, 从高润湿性区域 (+z 区域) 到低润湿性区域 (-z 区域) 的净水流通量。在这里, 通量被定义为每秒每通道横截面积通过 AWMCs 的水分子摩尔

数差^[110,132], 并且正通量为水分子从右向左 (沿-z 方向) 渗透通过 AWMC。图 3-2 (b) 显示, 27-THz TS 诱导通量的变化与润湿比 R_w 的函数关系形成一个峰值。随着 R_w 的增加, 通量最初在 $0 < R_w \leq 200$ 的范围内上升, 随后在 $200 < R_w < 800$ 的范围内下降。通量的最大值在 $R_w=200$ 左右达到 $242 \pm 3.91 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($1.568 \pm 0.03 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), 与目前先进反渗透膜的实验测量结果 ($30\text{--}1550 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 相比, 提高了 10000 多倍^[133-135]。与之形成鲜明对比的是, 在 40.0-或 45.0-THz TS 下, 不同 R_w 下的通量是可以忽略不计的(图 3-2 (b)), 这表明通量依赖于 TS 的频率。同时, 额外的计算显示, 在 27.0 THz 的频率附近, 太赫兹驱动的泵浦现象可以有效地发生, 而在中等频率 (如 0.1、1.0、45.0 或 60.0 THz) 的 TS 下, 与 40.0-THz TS 的情况类似, 泵浦现象不起作用 (详情见本章讨论 3.3.5)。此外, 统计数据表明, 在 27.0-THz TS 下, 不同 R_w 的朗之万恒温器的系统温度可以维持在 300 K 左右(更多讨论见 3.3.6)。这些结果表明, TS 与特定频率可以非热生成纳米水泵, 使得水流快速通过 AWMCs, 其中润湿率 R_w 可以很好地调制通量大小, 并且润湿比 R_w 在合理范围内与 ϵ_{cc} 和 ϵ_{ss} 的耦合值无关(详情见本章讨论 3.3.7)。

接下来, 探讨了抽水效应与 TS 强度的关系。图 3-2 (c) 显示, 在 27-THz TS 下, 通量在 $R_w=10$ 附近随强度 E_0 的增加而非线性增加。具体来说, 通量随着 E_0 从 0.25 V/nm 到 3.0 V/nm 的增加而迅速增加, 然后几乎保持一个峰值 ($190 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 不变, 而在 0.25 V/nm 以下通量微不足道。正如大家所知, 施加在水分子上的 TS 导致水分子振动并引起非零扭矩。存在两个阈值的原因是, 低强度 (低于 0.25 V/nm) 的 TS 不能产生足够的扭矩来触发受限水的共振响应, 从而不能打破氢键。相反, 当 $E_0 > 3.5 \text{ V/nm}$ 时, 水分子将顺从 TS 诱导的大扭矩而大幅旋转, 从而最大程度地破坏氢键连接, 类似于饱和能量吸收状态。正如 Saitta 等人指出的那样, 当 $E_0 < 3.5 \text{ V/nm}$ 时, 它不会导致水的电离(更多讨论见 3.3.8)^[136]。因此, 与参考文献^[80,137]类似, 本研究也采用 2.0 V/nm 的适中值来研究水的电离和水的传输特性, 以更好地衔接未来的实验设计。

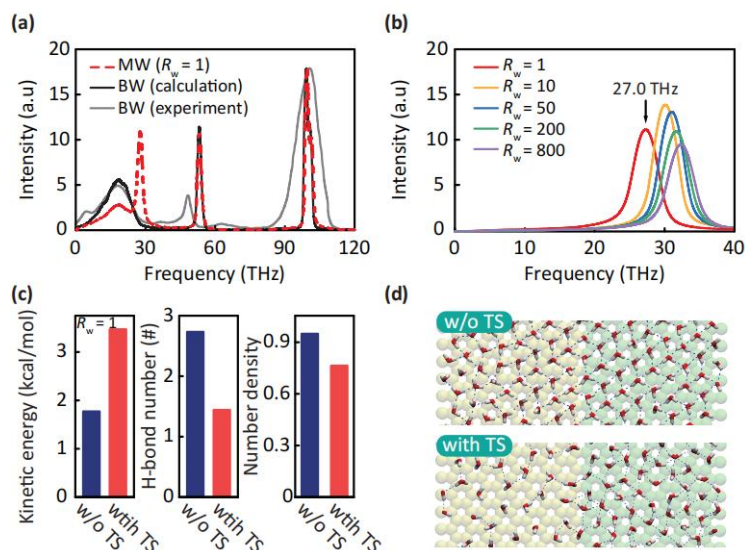


图 3-3 (a) 体相水 (BW) 和在 $R_w=1$ 下的 AWMC 中封闭单层水 (MW) 的计算红外光谱, 以及 BW 的实验测量光谱 (b) 在不同的 R_w 条件下, 被限制在 +z 区域内水的红外光谱的 y 方向分量 (c) 比较有和没有 27.0 THz 的 -z 区域水的平均动能、氢键数和数密度 (相对于水库) (d) $R_w=10$ 时有和没有 27.0-THz TS 的 AWMC 中水分布的俯视图, 虚线表示氢键, 红白三角形表示水分子, 橙色和绿色球体表示背景中的碳原子

为了揭示通量与 TS 频率之间关系的内在机制, 计算了封闭在 -z 区域 ($R_w=1$) 的 MW 和体相水 (bulk water, BW) 的红外吸收光谱, 重点研究了低于 ~40.0 THz 的集体振动频谱带, 该频谱带可以映射出分子间耦合振动模式的频率(计算方法讨论见 3.3.9)。如图 3-3 (a) 所示, 计算得到的 BW 集体振动谱轮廓与实验结果吻合较好, 为许多研究^[95,43,138]中水分子可以简化为刚性模型提供了直接证据。与之形成鲜明对比的是, -z 区 MW 的集体振动谱波段呈双峰分布, 主要指纹峰集中在 27.0 THz 左右, 全宽为最大值 ~3THz 的一半, 超出了 BW 的共振频率范围(如图 3-3 (a))。这表明 ~27.0-THz TS 的太赫兹吸收能力非常有限, 可以有效地避开 BW 的共振频率范围, 同时避免热效应。为了进一步研究润湿性对水分子分子间振动的影响, 还计算了不同室温下水分子的集体振动谱。为清晰起见, 图中只有 y 方向光谱的强度分量 (如图 3-3 (b)) 所示, 其中指纹峰的中心频率随着 R_w 的增加而逐渐发生蓝移。可以理解的是, 具有高光谱强度的指纹峰归因于 MW 内的水分子沿法线方向的向平面外振动, 这是水分子摆动振动的耦合结果(更多讨论见 3.3.10), 并且注意到有不同程度的重叠的吸收光谱在 -z 和 +z (图 3-3 (b)), 表明通量大小取决于不对称通道内水分子吸收 TS 程度(更多讨论见 3.3.5)。还需

要注意的是, 尽管这个峰值显示出方向依赖性, 但当 TS 在 y 轴方向上有一个极化电场分量时, 上述泵浦效应就会持续存在(更多讨论见 3.3.11)。根据这些结果, 还测试了在 27.0 THz 条件下, 水限制在 $-z$ ($R_w=1$) 和 $+z$ ($R_w=10$) 的太赫兹吸收性。图 3-3 (c) 显示了有和没有 TS 的 $-z$ 内水的平均动能、氢键数和数密度 (相对于水库) 的比较直方图。可见, 在 TS 作用下, 水的平均动能显著增加, 从而打破了氢键键, 从而降低了 $-z$ 水分子的平均数密度。图 3-3 (d) 描述了在 TS 存在和不存在的条件下, 在 $R_w=10$ 的 AWMc 中受压水的两个俯视图。通过比较可以发现, TS 在 $-z$ 区域引起的水的氢键和数量密度的减少比在 $+z$ 区域更显著, 因此可以得出结论: 随着 R_w 从 1 增加到 800, 局限在高润湿性一侧的 MW 的 27.0-THz TS 吸收率将逐渐降低。

为了研究通量对 R_w 的依赖性, 评估了在 27.0-THz TS 条件下, 水分子相对于 z 坐标的相对数密度分布 $\rho(z)/\rho_0$ (图 3-4 (a))。在通道的左右端附近观察到密度振荡, 这是由于水与石墨烯片之间的相互作用。如预期的那样, 当具有 $R_w>1$ 的 AWMc 时, $+z$ 区域的 $\rho(z)/\rho_0$ 高于 $-z$ 区域, 沿 $-z$ 方向形成显著的密度梯度 (图 4 (a))。值得注意的是, 当没有 TS 的 $R_w>1$ 时, $+z$ 区域和 $-z$ 区域之间也存在水密度差异, 因为强烈的石墨烯片-水相互作用会导致 $+z$ 区域的水密度较高 (更多讨论见 3.3.12)。然而, 强吸引相互作用反过来也对水的扩散有强烈的障碍, 从而建立无通量平衡。有趣的是, 在中心频率 (~ 27.0 THz) 为 $R_w=1$ 的 TS 图 3-3 (b) 中的集体振动频谱曲线显示, $-z$ 区域的 MW 可以通过共振能量转移强烈吸收 TS 的能量^[46,75,80]。相比之下, 当 R_w 从 1 增加到 800 时, $+z$ 区域的 MW 中心频率逐渐偏离 27.0 THz, 导致 27.0-THz TS 的吸收能力较弱。可以理解的是, 与强太赫兹吸收相比, 水分子能显著增强其动能, 导致氢键网络的破坏, 以至于 $-z$ 区水数密度的降低更大(详情见图 3-3 (d) 和本章讨论 3.2.12)。因此, 在 27.0-THz TS 下建立了新的密度梯度(图 3-4 (a)), 打破了在没有 TS 时建立的无水流平衡, 引发了水从右侧水库向左侧水库的定向传输(更多讨论见 3.3.13), 本质上, 这种泵送效应是指由 TS 刺激的水通过共振机制将光能转化为机械能, 维持了水的主动输送过程(更多讨论见 3.3.14)。

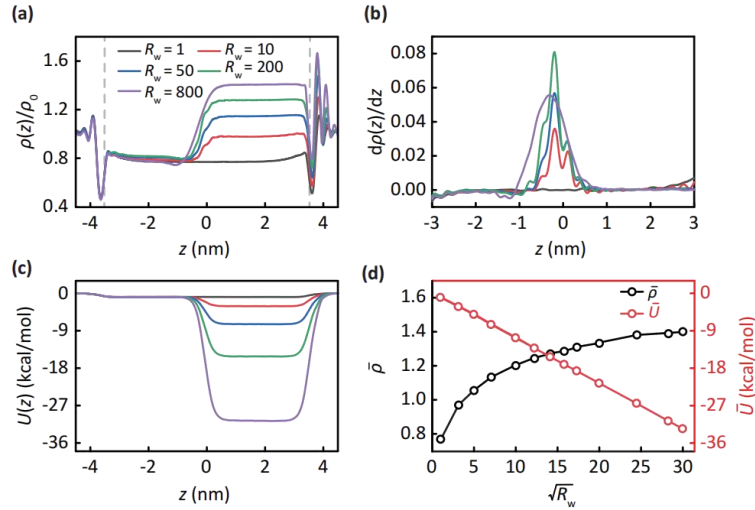


图 3-4 (a) 在 27.0-THz TS 下, 不同 R_w 的相对密度 $\rho(z)/\rho_0$ 在通道内的分布, 其中 ρ_0 表示水库中的水量密度, 这两条灰色虚线表示通道的首尾 (b) 图 3-4 (a) 中密度函数 $\rho(z)$ 的一阶导数 $d\rho(z)/dz$ (c) 考虑到 27.0 THz 下的不同 R_w , 水分子通道内与系统中所有固体碳原子相互作用 vdW 势为 $U(z)$ (d) 平均密度 $\bar{\rho}$ 和平均 vdW 势 $\bar{U}$ 相对于 R_w 的平方根的曲线。其中 $\bar{\rho}$ 和 $\bar{U}$ 的值分别为图 3-4 (a)、(c) 中 $+z$ 区域的 $\rho(z)/\rho_0$ 和 $U(z)$ 的平均值

通常情况下, 浓度差会导致液体或气体的自发定向扩散。水流通过通道时的浓度梯度可以采用的菲克第一定律来描述^[139](更多讨论见 3.3.15、3.3.16):

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

其中, J 是单位时间内单位面积通过特定区域的粒子数, D 代表扩散系数。为了理解为什么在 TS 条件下会出现从 $+z$ 到 $-z$ 区域的优先传输(图 3-2 (b)), 根据图 3-4 (a) 中的 $\rho(z)$ 曲线计算了斜率 $d\rho(z)/dz$ 。总体而言, 如图 3-4 (b) 所示, 在 $R_w > 1$ 条件下, 非对称润湿壁交界处 ($z=0$) 周围的斜率 $d\rho(z)/dz$ 均为正值(图 3-2 (a)), 根据公式 3.2, J 为负值, 这与上述正通量定义的净水流向 ($-z$ 方向) 一致(图 3-2 (b))。这一结果直接证明, 水可以沿着由 TS 建立的密度梯度主动通过 AWMc, 而 TS 是水从高润湿性区域向低浓度区域扩散的动力。

从图 3-4 (a) 中可以看出, 密度梯度随着 R_w 值从 1 增加到 800 而增加。按照常规思路, 通量应该随着 R_w 的增大而增大, 而结果观察到增大到 $R_w=200$ 时发生了明显的逆转(图 3-2 (b))。这是因为 $+z$ 区域的润湿性也会随着 R_w 的增加而逐渐增加, 即对水的 vdW 吸引力相应增加, 从而降低了水的流动性。为了验证这一观点, 沿 z 轴方向计算了水分子与体系中所有固体原子的 vdW 电位 $U(z)$ 。可

以清楚地发现, 当 $R_w > 1$ 时, $U(z)$ 剖面在 $+z$ 区域呈现准方形势阱剖面, 并且随着 R_w 从 1 到 800 的增加, 势阱逐渐加深。这意味着随着 $+z$ 区域润湿性的增加, 水分子越来越难从 $+z$ 区域扩散到 $-z$ 区域。可以说, 通量值应该由 AWMC 中水分子所经历的 vdW 电位梯度和密度梯度之间的竞争来调节。为了进一步揭示这一原理, 图 3-4 (d) 显示了平均密度 $\bar{\rho}$ 与平均 vdW 势 $\bar{U}$ 的平方根的比较, 这是因为水壁与壁势阱参数之间的平方关系遵循洛伦兹-贝特洛混合规则^[136]。从图中可以看出, 随着 $\sqrt{R_w}$ 从 1 至 15 的增大, 水势急剧增大, 然后 $\bar{\rho}$ 随着 $\sqrt{R_w}$ 不断增大而缓慢增大, 直至停滞。尽管如此, 我们还是可以发现, 当增大到 ~ 30 时, $\bar{U}$ 会随着 $\sqrt{R_w}$ 增大呈准线性增长, 这与洛伦兹-贝特洛混合规则十分吻合。可以理解的是, 尽管 vdW 势梯度和密度梯度对磁通量的增加有相反的影响, 但当密度梯度的增加幅度超过 vdW 势梯度的增加幅度时, 通量会增加, 反之亦然, 当 R_w 从 200 增加到 800 时, 通量会增加。这些分析很好地解释了为什么通量的增加会在图 3-2 (b) 中的 $R_w=200$ 附近出现逆转。

3.3 本章讨论

3.3.1 离子不能自发地与水一起通过 0.7nm 的层间距通道运输

在模拟之前需要排除一切非必要因素, 使得模拟结果能够更加准确, 其中离子是否能通过 0.7nm 层间距通道共同传输这是个问题, 因此我们设计了一个包含离子的系统, 其中 NaCl 和 KCl 的浓度分别为 0.5mol/L 和 0.5mol/L, 如图 3-3 所示。随后进行了计算, 以确定离子周围水的径向分布。如图 3-5 (b) 所示, 发现 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 的相邻水壳直径分别约为 0.63、0.69 和 0.75 nm。考虑到通道原子的范德华直径 (如碳的 0.334 nm), 层间距为 0.7 nm 的 AMWC (图 3-5 (a)) 通常会拒绝这三种水合离子的自发填充, 除非施加外部干预以减小水合半径。因此, 在图 3-5 (c) 中的观察结果表明, 由于立体效应, 水可以穿过 AWMC, 而离子则不能穿过 AWMC。换句话说, 我们提出的太赫兹动力泵具有出色的脱盐功能, 可广泛应用于各种场景。

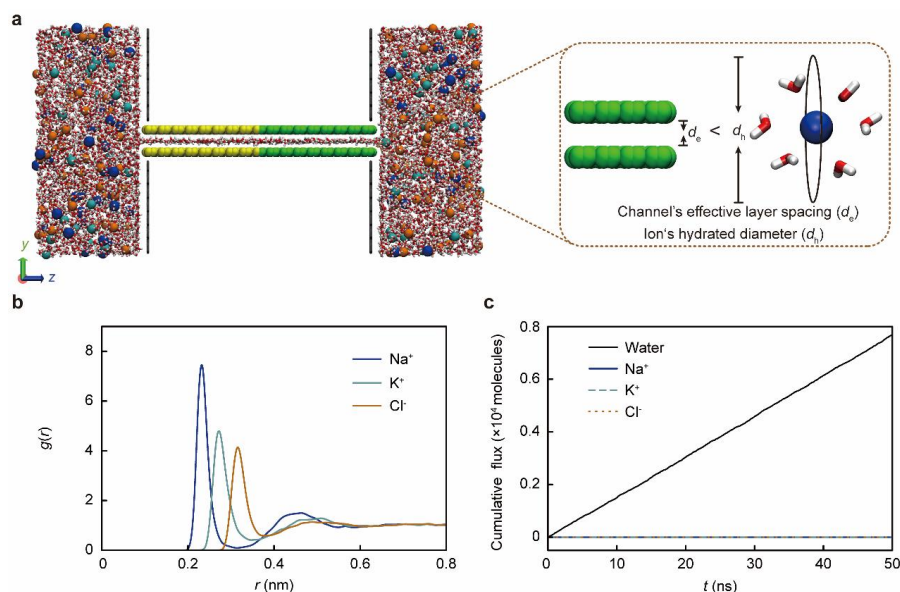


图 3-5 (a) 用于研究离子与水共传输的模拟系统示意图 (b) 不同离子周围水分子的径向分布函数 (c) 在 27-THz TS 条件下, 随着时间的推移, 穿过 AWMC 的水分子和离子的累积数量

3.3.2 通道原子的固定设置并没有显著地改变泵浦效应

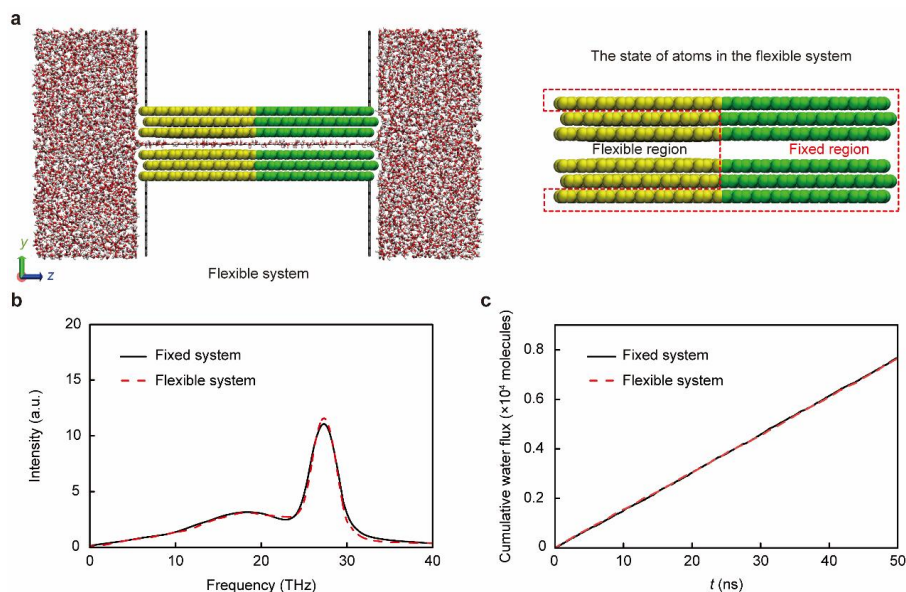


图 3-6 模拟系统的设计旨在研究允许石墨烯波动对泵效应的影响 (a) AWMC 由三层实心石墨烯片组成, 其中红色虚线划定的边界内的原子保持固定, 而指定区域外的原子则可自由波动 (b) 水在左侧柔性通道 (虚线) 和固定通道 (实线) 中的红外光谱 (c) 在 27-THz TS 条件下, $R_w=10$ 时灵活通道和固定通道中水的累积通量与模拟时间 t 的函数关系

在模拟过程中为了简单起见, 模拟期间的通道被固定在其初始位置, 就像在引用中一样^[140-141]。这种方法通常用于那些要么不是研究的主要焦点的原子^[142],

要么表现出比其他成分快得多的运动，如系统内的水分子。从该领域先驱的开创性工作中获得灵感^[70]，我们设计了一个在最外层具有受限原子的通道，同时允许其他层的原子具有灵活性(图 3-6 (a))。在没有外部 TS 的情况下，模拟结果表明，固定原子并没有显著改变受限水的光谱性质(图 3-6 (b))。为了扩展我们的研究，以探索固定原子方法对通道内通量的影响，以 $R_w=10$ 的润湿性比为例，我们发现通道限制和通道波动的条件下，累积水通量随时间几乎保持相同图 3-6 (c)。

3.3.3 太赫兹泵送效应与水模型无关

在本研究中，我们利用 TIP3P 水模型，准确地复制了室温下水的结构和热力学特性。该模型已被广泛应用于研究太赫兹刺激 (TS) 下的水的结构和输运特性，这在以往的研究中得到了证明^[75,143-145]。为了增强发现的鲁棒性，我们使用 SPC/E 水模型^[146]进行了额外的模拟，以揭示了我们的关键结论不受水模型的选择的影响。在图 3-7 (a) 中水模型的光谱在集体振动光谱带 (低于 40.0 THz) 内也出现了一个双峰剖面。值得注意的是，TIP3P 和 SPC/E 水模型之间的差异表现在它们各自的指纹峰的不同位置上，分别位于 27 和 31 THz 左右。这种差异是由于两种水模型的参数不同，如表 3-1。此外，当我们在模拟系统中用 SPC/E 水模型代替 TIP3P 水模型时，在 TS 下的 $R_w=10$ 频率下仍然可以产生稳定的通量(如图 3-7 (b))。因此，得出结论，无论采用什么水模型，太赫兹泵送效应仍然存在。

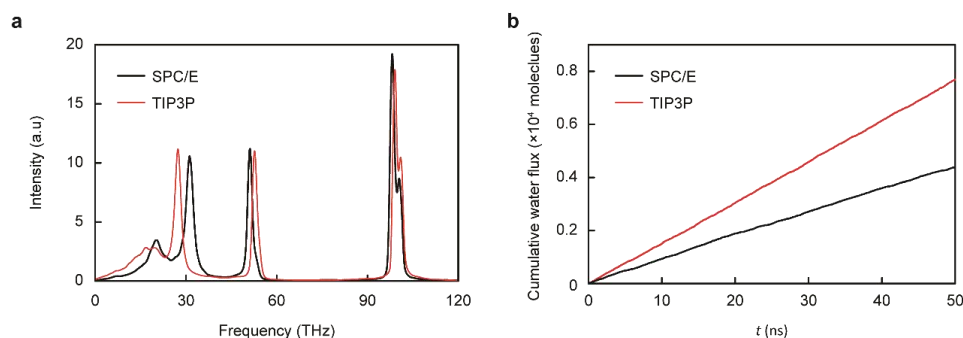


图 3-7 (a) AWMC 中 -z 区域 ($R_w=1$) 的红外光谱(图 3-1 (a))，其中红色和黑色曲线分别代表 TIP3P 和 SPC/E 水模型下的结果 (b) 在特定频率的太赫兹刺激下， $R_w=10$ 下 TIP3P 和 SPC/E 水模型的累积水通量与模拟时间 t 的函数

表 3-1 TIP3P 和 SPC/E 水模型中势井深度 ϵ 、范德华半径 σ 和粒子电荷 q 的比较

Parameters	O (TIP3P)	H (TIP3P)	O (SPC/E)	H (SPC/E)
ϵ (kcal/mol)	0.15210	0.04600	0.15535	0.00000
σ (nm)	0.31506	0.19246	0.31660	0.00000
q (e)	-0.83400	0.41700	-0.84760	0.42380

3.3.4 对本研究结果的实验验证方案提出了建议

表面改性是指在保持材料或产品原有特性的基础上，赋予其新的表面特性，如亲水性、生物相容性和抗静电性能等。关于表面改性方法的报道很多，一般可归纳为表面化学反应法、表面接枝法和表面复合法^[147-149]。因此，从实验角度来看，构建非对称润湿性通道体系已有一些成熟的技术手段^[150]。例如，首先，由于原始石墨烯 (GR) 是疏水性的，而氧化石墨烯 (GO) 是亲水性的^[151]，我们可以通过部分氧化石墨烯来制作非对称润湿性纳米通道(图 3-8 (a))。其次，据报道，在金属/氧化物基底上沉积单层石墨烯时，复合材料的润湿性由基底的表面性质决定^[152]。因此，在两种润湿性不同的基底上铺展单层石墨烯可以获得非对称润湿通道 (图 3-8 (b))。此外，Cheng 等报告说，重构后的二维纳米流体材料可制成一侧亲水、另一侧疏水的 Janus 膜^[153]，可用于构建融入生物系统的不对称纳米流体通道(图 3-8 (c))。

此外，为了考察左右通道壁的润湿比 R_w ，按照圆柱形水滴模型^[130]，计算出疏水石墨烯表面 ($R_w=1$) 上水滴的接触角为 $63 \pm 3^\circ$ ，与实验结果^[154]十分吻合。然而，当 $R_w \geq 10$ 时，分子动力学模拟表明水在这些通道壁上的接触角均为零，这表明用接触角来区分超亲水表面之间的差异具有局限性。作为补充，基于半月板法测量固液相互作用能是确定超亲水表面润湿性的一种定量方法^[131]。

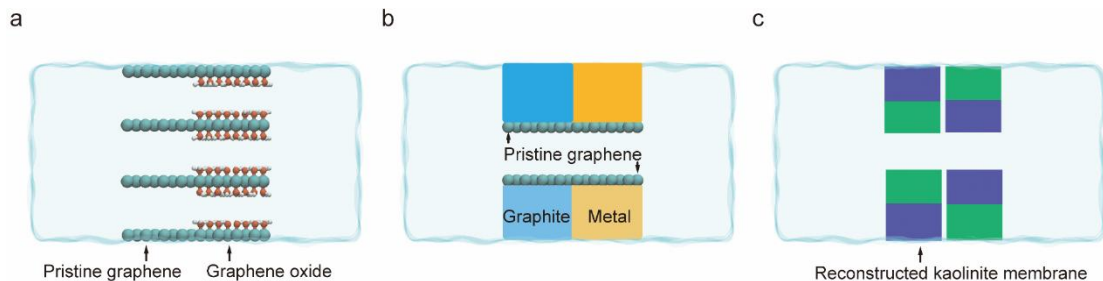


图 3-8 实验中实现非对称润湿通道而提出的潜在系统示意图 (a) 通过部分氧化石墨烯，左侧保持原始石墨烯，而右侧成为氧化石墨烯 (b) 通过将单层石墨烯放置在两种具有明显润湿性的基底上 (如石墨和金属) 来构建复合材料 (c) 由 Janus 纳米二氧化硅自组装形成的膜，其特征是左右两侧的不同面相互朝向

3.3.5 通量对电场频率 ν 的依赖关系

在模拟过程中, 27.0 THz 和 40.0 THz 分别作为共振频率和非共振频率范围内的代表频率。为了进一步研究通量与频率的关系, 在更高频率下重新进行了一系列模拟, 如图 3-9 所示。不出所料, 在 26.0、26.5 和 27.5 THz 频率下, TS 仍能产生超高流量的纳米水泵, 这些频率都在以 27 THz 为中心的共振频率范围内(见图 3-3 (b) 中的指纹峰)。同时, 还可以观察到通量随润湿比的变化与 27 THz 的结果基本一致。同样, 0.1、1、45 和 60 THz 等非共振频率也再现了 40-THz TS 在不同 R_w 条件下产生的微小通量。

从图 3-3 (b) 中可以看出, 封闭在 -z 区域的水指纹峰的半最大全宽约为 3 THz, 这一事实证明, 在 27 ± 1.5 THz 的频率范围内的 TS 是生产高性能纳米水泵的良好选择, 同时还能避免系统的热效应。值得注意的是, 随着频率从 26 THz 增加到 27.5 THz, 通量也相应减少(图 3-9)。这可以理解为: 通量的大小取决于 AWMC 两侧水对红外线的不对称吸收。从图 3-3 (b) 中可以观察到, 虽然指纹峰的中心频率从 1 到 800 逐渐变蓝移, 但它们的峰值分布在 27 THz 附近存在一定的重叠。例如, 从峰值重叠的角度来看, 与 27.5 THz 相比, 26-THz TS 左右侧水的吸收能力差异更大, 导致前者的通量更大。

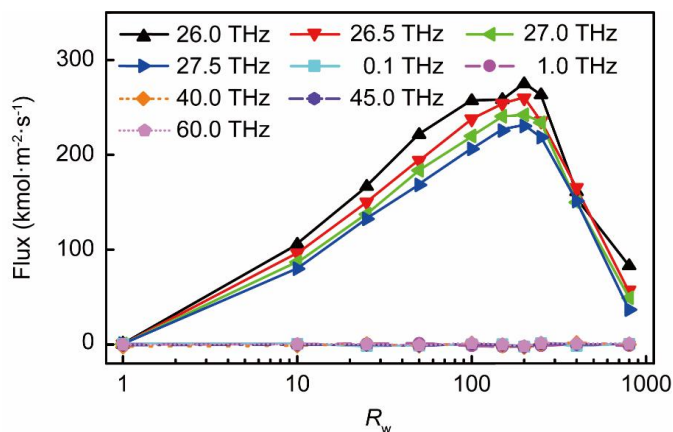


图 3-9 在 $E_0=2$ V/nm 强度下不同频率下通量与润湿比 R_w 的函数关系, 共振频率范围内的频率用三角形标出, 共振频率范围外的频率用非三角形标出

为了进一步了解通量与 TS 频率之间的关系, 图 3-10 绘出了通量与中心频率(约 27 THz) 附近 TS 频率的函数关系, 该频率与 -z 区域封闭水的指纹谱峰相对应。在此, 为了避免系统的热效应, 选择了 25-40 THz 的频率范围, 以远离大体积水的强吸收光谱带(图 3-3 (a))。一般来说, 水对光刺激的反应与在其吸收光谱

中观察到的强度一致。但与预期不符的是，图 3-10 所示的通量与频率的函数关系并不能用来有效确定“共振窗口”的宽度。这可以理解为：由于在 $-z$ 和 $+z$ 区域（图 3-10 和 3-3 (b)）密闭水体的吸收光谱存在一定的重叠，因此通量大小主要取决于 AWMC 两侧水分子的非对称太赫兹可吸收性差异，而不是一侧水分子的可吸收性，从而导致没有预期的“共振窗口”。事实上，根据图 3-10 中通量与两种光谱分布之间的对应关系，大致可以得出这样的结论：随着特定频率 TS 两侧水分子吸收率差异的减小，通量也会相应减小。这与我们在正文中得出的主要结论一致。然而，注意到，在与限制在 $-z$ 区域的水吸收峰值相对应的频率范围内（中心频率为 27 THz，半最大全宽约为 3 THz）（图 3-4 (a)）应用 TS，可对 AWMCs 系统产生显著的泵效应。这一观察结果为在实验中选择潜在的太赫兹泵浦频率提供了宝贵的指导。

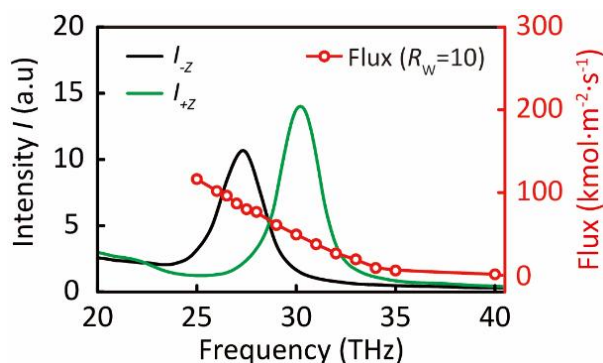


图 3-10 通量作为在 $R_w=10$ 处的 TS 频率的函数，这两个背景指纹峰分别代表了在 AWMC 的 $-z$ (黑色) 和 $+z$ (绿色) 区域内被限制的水的红外光谱分布

3.3.6 温度调控

在模拟过程中始终要保持温度在 300K，使用朗之万动力学恒温器调节整个系统使其温度维持在 300 K 左右，图 3-11 为不同 R_w 下模拟过程中的温度波动。

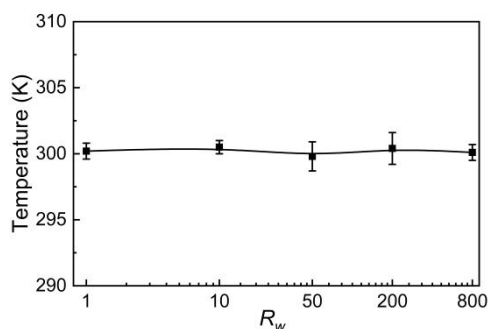


图 3-11 不同 R_w 模拟系统在 27 THz 温度下的温度波动

3.3.7 通量与不同 ϵ_{cc} 和 ϵ_{ss} 耦合比的函数 R_w

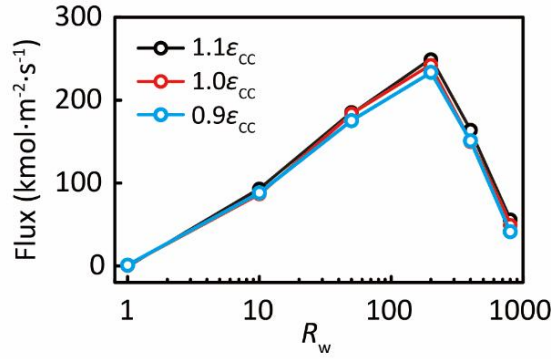


图 3-12 使用不同的 ϵ_{cc} 和 ϵ_{ss} 与比率 R_w 的通量函数，对于某一 R_w ， ϵ_{cc} 和 ϵ_{ss} 都要乘以 1.1、1.0 和 0.9 的因子

为了评估通量大小对 R_w 的敏感性，我们使用不同的 ϵ_{cc} 和 ϵ_{ss} 对进行了额外的模拟，如图所示 3-12 可见，虽然某些 R_w 值的通量值有一些轻微的差异，但在不同的 ϵ_{cc} 和 ϵ_{ss} 偶对下，通量随 R_w 变化的总体趋势基本一致。因此，根据当前的模拟设置，将 R_w 作为影响一定范围内通量的关键参数是合理的。

3.3.8 阐明水力矩和流量之间的物理机制的模型

由于氢键是决定水的结构和密度的关键因素，任何对氢键网络的破坏都会影响水的通量。即使 TS 对整个水分子的影响导致了一个合力为 0，但它诱导了一个非零的转矩 T (图 3-13 (a))。其中图 3-13 (b) 提供了一个证据，表明相对于 TS 强度 (E_0) 通量表现出与每个封闭水分子的氢键损失率 (R_{loss}) 相似的趋势。这是因为一个大的扭矩可以迫使水分子显著旋转，从而破坏水的氢键 (氢键) 网络。为了进一步量化这一问题，我们利用氢键作为连接提出了一个简单的模型来阐明水力矩和流量的物理机制。其中每个水分子所经历的扭矩可以表示为：

$$T = -q\mathbf{E}(t) \times \mathbf{r}_2 + q\mathbf{E}(t) \times \mathbf{r}_1 \quad (3.3)$$

这里， $\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 分别表示水分子从质心到正 (q) 和负电荷 ($-q$) 电荷中心的位置。由于 $\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 的方向相反，所以转矩强度为：

$$|T| = q|\mathbf{E}(t)|L\sin\alpha \quad (3.4)$$

其中 L 为负正电荷中心的距离， α 为分子偶极子与 TS 电场方向的夹角。由偶极子的角度变化所引起的转矩所执行的功可以描述为：

$$dW = |T|d\alpha \quad (3.5)$$

通常，当 TS 的频率落在水的振动频率范围内时，水分子可以通过共振获得

足够的能量来克服氢键的束缚，从而诱导偶极子显著旋转。简单地说，由 TS 提供的转换能量可以通过公式 3.3-3.6 的公式来估计，其中 α 的范围从 0 到 π 。考虑到 $\mathbf{E}(t)$ 的大小几乎总是小于 E_0 ，所执行的最大工作 ($W_{\max}$) 可以表示为：

$$W_{\max} = 2qE_0L \quad (3.6)$$

由于平均氢键能约为 7 kcal/mol，当 $E_0 < 0.25$ V/nm 时， $W_{\max}$ 低于 1 kcal/mol，明显低于氢键能。因此，TS 所产生的扭矩没有破坏受限水的氢键网络，从而导致对通量的影响很小(图 3-13 (b))。当 E_0 从 0.25 V/nm 增加到 3.5 V/nm 时， $W_{\max}$ 从 1 kcal/mol 增加到 13 kcal/mol，与氢键能相当，导致密闭水的氢键网络逐渐被破坏，导致通量增加。当 $E_0 \geq 3.5$ V/nm 时， $W_{\max}$ 超过 13 kcal/mol，明显高于氢键能。这表明，TS 所产生的扭矩完全破坏了受压水的氢键网络，导致了对通量的饱和效应。

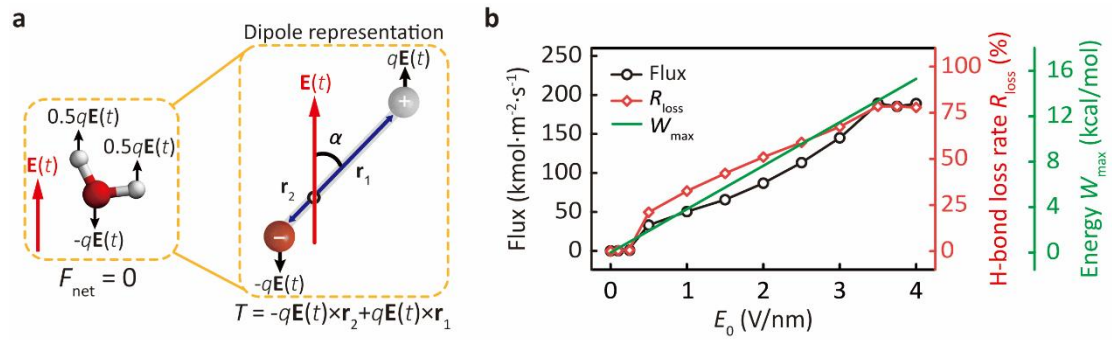


图 3-13 (a) 示意图以偶极表示说明了水分子内原子上的电场力和施加在水分子上的转矩 (T) (b) 每个受限水分子的通量和氢键损失率 (R_{loss}) 与 TS 强度表现出相似的趋势，绿色曲线表示 TS 对水分子的最大功 ($W_{\max}$)

3.3.9 计算水的红外吸收光谱

水的红外光谱可通过傅里叶变换从偶极矩的自相关函数计算得出^[156-157]，即

$$I(\omega) \propto \int_0^\infty \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle \cos(\omega t) dt \quad (3.7)$$

其中， $I(\omega)$ 为频谱密度， $\mathbf{M}(t)$ 为任何时间 t 下样本分子的总偶极矩， ω 为角频率。自相关函数重写为

$$\langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle = \langle \sum_i^n u_i(t) \sum_i^n u_i(0) \rangle \quad (3.8)$$

其中， n 是所有样本分子的数目， $u_i(t)$ 是第 i 个分子在任意时间 t 的偶极矩：模拟时间步长设定为 0.1 fs，每 1 fs 记录一次数据。每个模拟系统的总模拟时间为 7 ps，使用 VMD 程序收集最后 6 ps 的数据进行结果分析。使用灵活的 Tip3p 水

模型^[122]计算总红外光谱。

3.3.10 在单层水谱中出现指纹峰 27 THz 的物理起源

与整体水的近四面体结构不同,当水分子被限制在两个层间间距约为 0.7 nm 的石墨烯片之间时,它们会通过氢键形成单层准平面结构(如图所示 3-14),这样的话单层水更倾向于沿法线方向发生平面外振动,这与图 3-3 (a) 中以 27 THz 为中心的光谱峰相对应,简要解释如下:观察受限 MW 的结构和动态行为, MW 向平面外集体振动是 wag 振动的耦合结果 (见 3-14 图中插图) 水分子的含量^[157]。因此,可以利用谐振子模型方程定量地估计该谐振子模的谐振频率^[75]:

$$E_b = I_r(2\pi\nu)^2/2 \quad (3.9)$$

其中 E_b 为在模拟中估计为~21 kcal/mol, I_r 是水分子的转动惯量,因此,水的摆动振动频率 ν 约为 27.03 THz, 与特征频率 (27 THz) 基本一致。

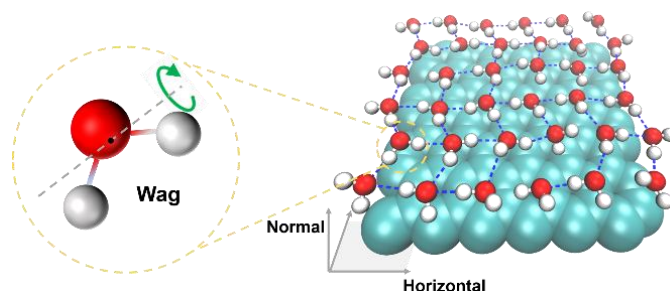


图 3-14 层间距约为 0.7 nm 的纳米片之间水的俯视图,其中另一片纳米片未显示,蓝色虚线、红色和灰白色球分别代表氢键、氧原子和氢原子。插图:放大的 Wag 振动简图,其中黑点和灰白色虚线分别表示水的质心和旋转轴

3.3.11 电场的极化方向对泵浦过程的影响

为了研究电场极化方向对抽水的影响,进行了一系列模拟,以估算 $R_w=10$ 时不同的 27-THz TS 产生的通量值,如图 3-15 (a) 所示。可以清楚地观察到,随着 θ 从 0 增加到 90°,通量值逐渐减小,当 $\mathbf{E}(t)$ 垂直于 y 轴方向 ($\theta=90^\circ$) 时,通量值微不足道。一般来说,水对光刺激的响应性与其自身的红外光谱的强度分布相一致。因此,我们评估了受限 MW 在 x、y 和 z 方向上的光谱分量,如图 3-15 (b) 所示可以清楚地看到,以 27 THz 为中心的独特指纹只在 y 方向上非常突出,在 x 或 z 方向上几乎消失。这直接证明了 $\mathbf{E}(t)$ 与 y 轴越平行,受限制的 MW 对 27-THz TS 的吸收能力就越强,从而导致前者的通量越高。

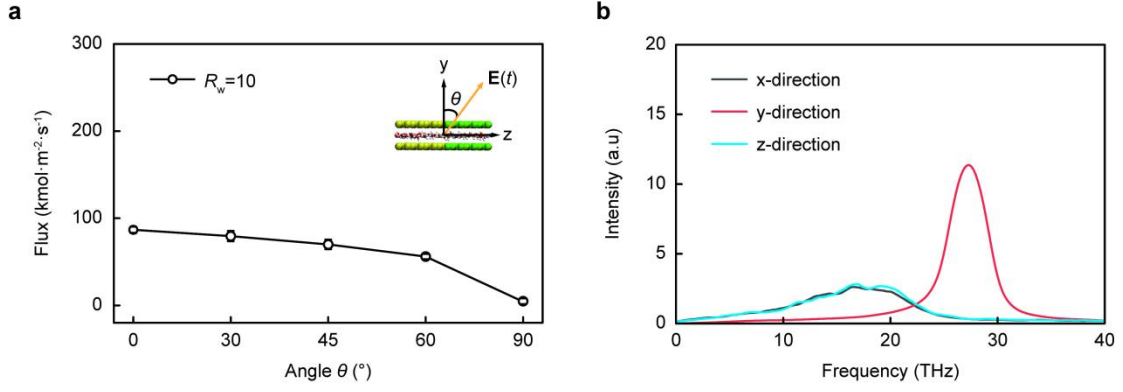


图 3-15 (a) 在 27-THz TS 下 $R_w=10$ 时通量与电场方向的函数关系, 电场方向代表模拟框的 y 轴与电场方向的夹角 (b) 计算了封闭在通道左侧区域的单层水 (MW) 的集体振动频谱分量

3.3.12 含 27-THz TS 和不含 TS 的比较

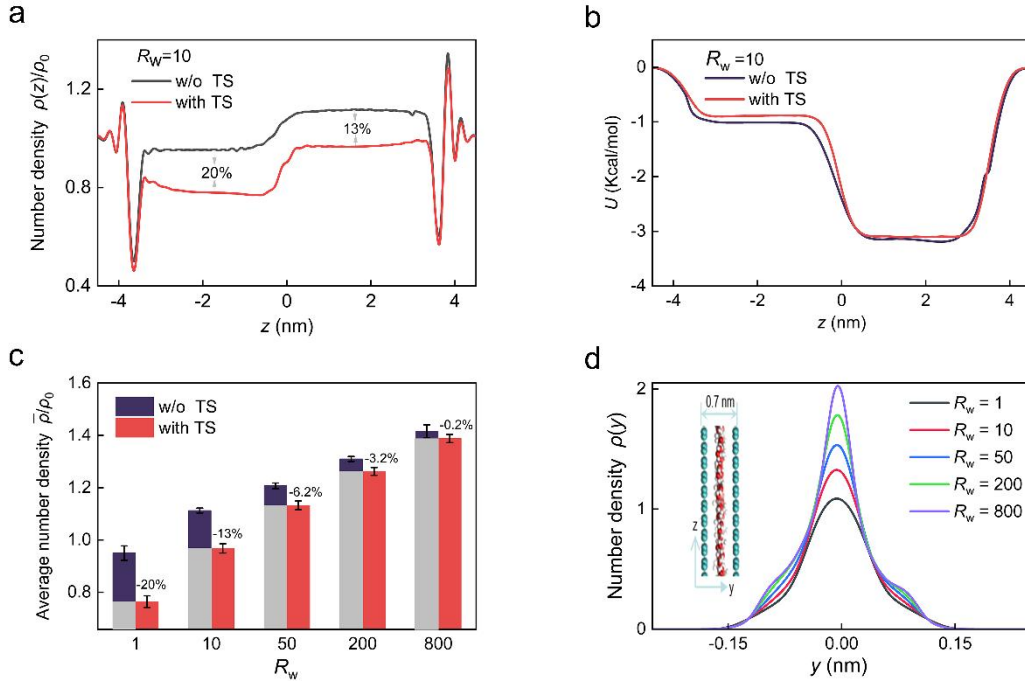


图 3-16 (a) 在 27-THz TS 存在 (红色) 和不存在 (蓝色) 时, $R_w=10$ 处水分子沿 z 方向的相对数量密度 $\rho(z)/\rho_0$ 分布, ρ_0 代表水库中水的数量密度 (b) 在 27-THz TS 存在 (红色) 和不存在 (蓝色) 时, 在 $R_w=10$ 处水分子沿 z 方向的 vdw 势 (c) $+z$ 区域受压水的平均数密度 $\bar{\rho}$, 不同的 R_w 在 27-THz TS (红色) 和无 TS (蓝色) 照射下 (d) 不同 R_w 下水分子沿 y 方向每单位面积的数密度分布 $\rho(y)$

如图 3-16 (a) 所示一个原始的密度梯度 $\rho(z)$ (蓝色), 通量被仔细证明为零, 因为没有 TS 的膜通道相对两侧的不对称润湿性。而无通量平衡是由 AWMC 中

水分子所经历的原始密度梯度和 vdW 电位梯度 (图 3-7 (b), w/o TS) 之间的竞争所建立的。然而, 通过比较图 3-16 (b) 可以看出, 有 27-THz TS 时的 vdW 电位梯度剖面与无 TS 时的 vdW 电位梯度剖面非常一致, 而在这种 TS 下, 更大的密度梯度 (图 3-16 (a), 红色) 被建立起来, 打破了上述无流动平衡, 导致封闭水沿着这一新的密度梯度进行单向传输。为了进一步研究原始和新密度的差异, 统计了在 27-THz TS (红色) 和无 TS (蓝色) 照射下+z 区域不同的封闭水平均数量密度, 如图 3-16 (c) 所示。很明显, 在 TS 条件下, -z 区域 $R_w=1$ 的封闭水密度降低率 (-20%) 大于+z 区域 $R_w=10$ 的封闭水密度降低率(-13%), 而且随着+z 区域壁的增加, 密度降低率越来越低。这意味着作为水流驱动力的新密度梯度将随着密度梯度的增大而越来越大。

此外, 通过该公式计算了水分子的数密度函数 $\rho(z)$ ^[158]

$$\rho = N\sigma^3/\Delta V^* \quad (3.10)$$

其中, ρ 表示体积数密度, N 表示氧原子数, 是 z 宽为 0.1 nm 的板坯仓的通道有效体积, σ 表示氧原子的 vdW 直径。获得的数据是整个模拟时间的平均值。为了准确计算 AWMC 内部封闭水的 $\rho(z)$, 计算了沿 y 方向 (图 3-16 (d) 的插图) 单位面积 $\rho(y)$ 的水数量分布, 如图 3-16 (d) 所示。 $\rho(y)$ 曲线呈现出宽度为 0.35 nm 的单峰曲线, 宽度为 $l_y^* \approx 0.35$ nm, 因此在模拟过程中将其作为 y 宽度来计算上述 ΔV^* 。

3.3.13 不同 R_w 条件下 AWMCs 的水流方向与密度梯度的关系

为了进一步研究净水流方向的物理来源。首先, 依次计算了水流的方向: 在不同的 R_w 条件下, 从右侧水库流向左侧水库, 以及从左侧水库流向右侧水库, 如图 3-17 所示。在 $1 \leq R_w \leq 10$ 时, 由于分子热运动的帮助, 水分子呈现双向流动, 但总体而言, 当 $R_w \approx 10$ 时, 从右侧水库流向左侧水库的流速远大于相反方向的流速。此外, 图 3-17 (a) 显示, 当 R_w 达到 50 左右时, 从左向右的流动会减小到零, 这表明在 TS 的作用下, 封闭在通道中的水分子会单向地从右侧储层流向左侧储层。

为了更深入地了解通量现象, 绘制了 $R_w=10$ 和 200 时 AWMC 内部和附近的水数密度等高线, 如图 3-17 (b) 所示。可以发现, 在通道内不同润湿壁的交界处 ($z=0$) 形成了液气界面, 而通道两端 ($z \approx \pm 3.9$ nm) 附近由于通道与水的 vdW 相

相互作用出现了两个高密度水层。在数量密度和电位梯度的共同影响下， $+z$ 区域 (右侧) 的液态水分子更倾向于向 $-z$ 区域 (左侧) 扩散，在 $R_w=10$ 或 200 时，低密度水蒸气就位于 $-z$ 区域。此外，结合图 3-16 (a) 和图 3-17 (b)，可以发现，随着 R_w 的增加， $+z$ 区域末端附近的水层密度也相应增加，这也是自左向右流动进一步减弱直至消失的主要原因。这一观察结果直接证明，当 $R_w \geq 50$ 时， $+z$ 区域的水分子单向流向 $-z$ 区域，而不是图 3-17 (a) 所示的双向扩散。

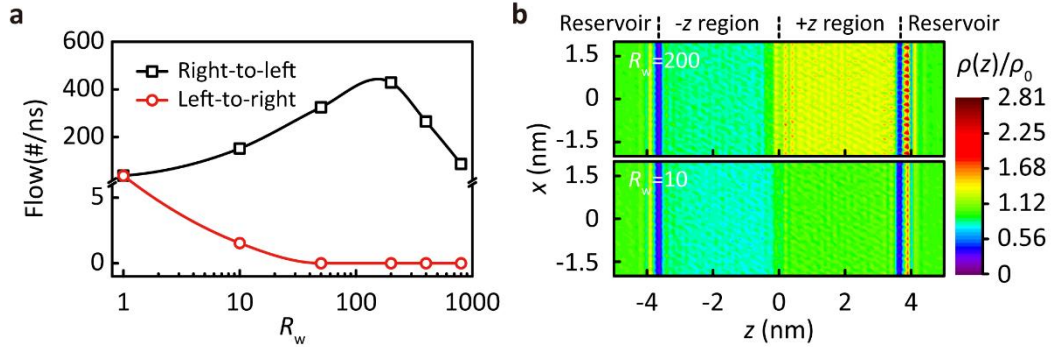


图 3-17 在 27.0-THz TS 条件下, 对不同 R_w 下 AWMC 的水流和水数密度等高线的分析 (a) 水流的双向计数: 在不同 R_w 下, 从右侧蓄水池流向左侧蓄水池, 反之亦然 (b) $R_w=10$ 和 $R_w=200$ 时通道内部和附近的相对水数密度等高线

3.3.14 不同润湿比 R_w 下通道从光能到机械能的转换效率

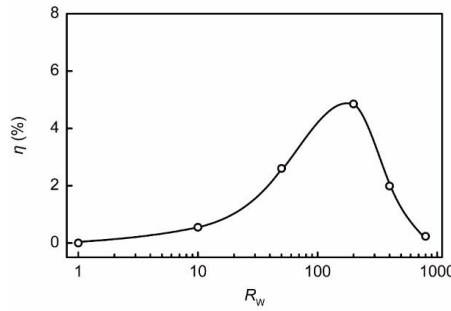


图 3-18 具有不同润湿性比 (R_w) 的通道从光能到机械能的估计转换效率 (η)

虽然我们的研究重点是远程控制 TS 实现能量流转换，但 TS 引发的水纳米泵的转换效率也是人们普遍关心的问题。因此，估算了光能 (E_{in}) 到机械能的转换效率 (η)，并考虑了不同的润湿比 R_w ，如图 3-18 所示。据观察， η 相对于通量的变化曲线与图 3-8 (b) 所示的通量变化曲线非常吻合。当 $R_w=200$ 时， η 的最大值约为 5%。值得注意的是，其中一部分光能将穿过评估区域，所以太赫兹激发产生的光通常不会被照射的水完全吸收。因此，根据公式 (3.11-3.15) 计算出的上述 η 在一定程度上会被低估。我们的近似评价方法概述如下：

1) 输入光能估算 (E_{in}) : 输入的光能可以通过光场的能量密度 (W_e) 和有效辐照体积 (V^*) 的乘积来估计, 表示为:

$$E_{in} = W_e V^* \quad (3.11)$$

在此, $V^* = l_x \times l_y \times \frac{l_z}{2} = 4.26 \times 10^{27} \text{ m}^3$ 是实际的水量, AWMC 的 W_e 由真空介电常数 (ϵ_0) 和最大电场强度 (E_0) 决定, 即:

$$W_e = \frac{1}{2} \epsilon_0 (E_0)^2 \quad (3.12)$$

2) 转换机械能的估计值 (E_{out}) :

转换后的机械能主要由水从通道右侧向左侧单向输送所产生的动能估算, 公式为:

$$E_{out} = \frac{1}{2} M \bar{v}^2 \quad (3.13)$$

这里, M 为通道内水的总质量, v 为水分子在方向流动中的平均流速, 由以下关系决定:

$$\rho S^* \bar{v} t = J t \quad (3.14)$$

其中, ρ 、 S^* 、 t 和 J 分别表示通道中水的平均数密度、通道、时间和通量的有效横截面积 ($l_x \times l_y$)。

3) 转换效率的计算 (η) :

光能转化为机械能的效率 (η) 根据输出机械能与输入光能的比值确定

$$\eta = \frac{E_{out}}{E_{in}} \quad (3.15)$$

综上所述, 结合方程 3.1-3.15 计算出的效率 (η) 如下表 2 所示:

表 2 由不同的 R_w 计算出的转换效率 (η) 值

R_w	$J (\times 10^{11} \text{ s}^{-1})$	N	$\rho (\times 10^{28} \text{ m}^{-3})$	$\eta (\%)$
10	1.54	310	1.34	0.55
50	3.25	350	1.37	2.63
200	4.29	380	1.39	4.85
400	2.65	390	1.36	1.99
800	0.87	400	1.32	0.23

3.3.15 模拟时间与累积通量之间的近似线性关系

为了评估 TS 诱导的方向流的稳定性，计算了在不同 R_w 下通过 AWMC 的水的累积通量。如图 3-19 所示累积通量与模拟时间 t 之间的近似线性关系表明，这些系统达到了 TS 诱导流的稳态。

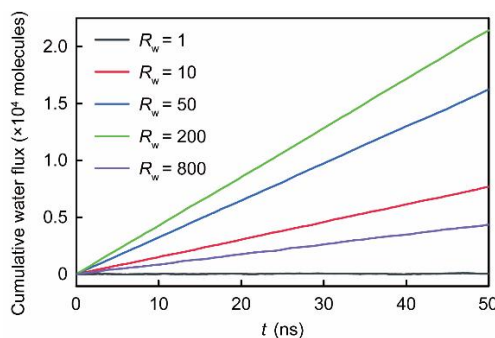


图 3-19 模拟时间与不同 R_w 的累积水通量之间的关系

3.3.16 论一维菲克第一定律的适用性

接下来说关于一维菲克第一定律的适用性的探讨，通常情况下，菲克第一定律适用于涉及流体稳态扩散的情况，其中通量的扩散不随时间变化。我们的分析，如图 3-19 所示，证明了累积通量与模拟时间 t 之间的近似线性关系。这一趋势表明，在模拟过程中，这些系统在 27 THz 下达到了不同 R_w 的准稳态。另一方面，我们的模拟设置涉及到一个带有封闭水的二维纳米通道，具有沿 x 方向的周期性结构(见图 3-1)。值得注意的是，在 x 方向上没有密度梯度，MD 模拟显示，水只在 z 方向上呈现密度变化和净流量。此外，通过应用 Fick 第一定律^[159-160]，还研究了在不对称润湿通道中观察到的类似定向流动现象。因此，在本研究中，我们将二维菲克定律简化为一维形式，以定性描述密度梯度与水流流向之间的关系。

3.4 本章结论

总之，我们提出了数值证据，说明在室温、无任何外部压力的情况下，TS 对 AWMC 内部受限水体的泵送效应。MD 模拟表明，在适当的 TS 作用下，单向水流是由 AWMC 两侧的水密度梯度驱动的。密度梯度的产生是因为具有不同集体振动模式的两侧受限水对特定频率 TS 的吸收能力不同，而水分子对太赫兹的强烈吸收能力可显著提高其动能，导致氢键网络破裂，进而降低数量密度。此外，水流速率可通过 AWMC 的润湿比进行微调，最佳通量性能可比现有的先进反渗透膜高出上万倍。这得益 TS 的远距离可控性、强穿透性、无损激发性和生

物兼容性, 本研究成果在调节生物活动以及设计具有可控光响应性和友好兼容性的微流控芯片上装置方面具有广阔的应用前景, 可应用于海水淡化、油水分离、流量传感器和药物输送等领域。

第 4 章 太赫兹波调控受限水动力学性质的微观机制研究

4.1 研究背景

水作为万能溶剂在调节生态系统、维持生命、促进循环系统以及影响气候变化等方面发挥着至关重要的作用^[161-162]。大量的研究表明水在一维受限空间表现出与体相水截然不同的结构和性质。例如, Groot 等人^[163]早在 2001 年就揭示了水在蛋白水通道 (Aquaporin-1) 中呈现一维链式结构, 这种通过氢键首尾链接, 整体协同有序地运动的一维受限水在跨膜传输过程中承担了重要的生物功能。有趣的是, 利用分子动力学模拟(molecular dynamics, MD), Hummer 等发现水在 (6,6) 单壁碳纳米管中也有类似的一维链状结构^[43], 这为数值方法探究一维通道中水的结构和性质奠定了基础。在随后的一系列理论和实验研究中, 以结构简单的碳纳米管水通道作为“微型实验室”, 一维水受限水的结构和动力学性质被逐一揭示, 如超高的输运效率^[20]、分子数密度呈波状分布^[164], 以及具有多种集体振动模式^[46]等。这些独特性质在海水脱盐^[165]、信号传递^[166]、仿生通道^[167]以及水纳米泵^[65]等方面都有广阔的应用前景。与此同时, 由于水是极性分子, 研究表明电场对纳米水通道的性质能产生显著影响, 如李敬源等人^[168]研究发现电荷修饰能有效控制纳米水通道的通断, Rinne 等^[73]发现周期振荡的电荷能驱动水定向输运, 李晓鹏^[74]等人发现强电场和磁场的耦合能实现水的单向输运。值得注意的是, 章其林等人于 2016 年研究发现特定频率的太赫兹波能诱导一维受限水产生共振耦合, 水会在共振中汲取足够的能量破坏氢键的束缚, 从而带来结构和动力学性质的巨大变化^[75]。近期, 该小组又研究发现在均匀对称的一维纳米水通道中偏向施加太赫兹波辐照能产生一个棘轮势, 从而诱导水的主动输运^[81]。这些研究成果表明, 在纳米尺度下, 外界微弱的势场变化都能带来一维受限水结果和动力学性质的巨大变化, 太赫兹波能远程激发水分子发生共振, 它是探究一维受限水的微观结构和性质的理想工具。

太赫兹波是可控高效、长程无损、生物兼容, 能大规模影响纳米尺度下水、生物大分子动力学性质的工具, 已在生物、材料、化学和医疗等领域被广泛应用^[43,169]。例如, 2019 年, Zhu 等^[76]利用分子动力学方法研究发现 1.39 或 4.66 THz

的太赫兹刺激可以非热效应地诱导一维受限水氢键的断裂,从而引起水的快速输运。2020年,Wu等^[77]模拟发现44.0 THz的太赫兹波可以通过共振的方式促进DNA分子的解离,该工作随后被基于太赫兹技术的实验所证实^[82]。2021年Li等人理论研究表明42.5 THz的太赫兹波能有效激发极性基团振动,从而促进钙离子快速传输通过生物纳米通道^[114]。2021年,Li等人^[78]通过实验证实了细胞内的ATP水解过程可以释放出频率约为34 THz的太赫兹波来辐照物质的主动输运。这些研究成果进一步表明太赫兹技术是调控水和生物大分子结构和动力学性质的有效手段,因此探明太赫兹波和一维受限水的耦合机制,将为调控生物活动和研制光控水纳米通道提供重要的理论依据和技术支撑。

本文通过分子动力学模拟对(6,6)单壁碳纳米管中受限单链水(single-file water, SW)的红外光谱进行计算,并探讨了不同照射条件太赫兹波刺激(terahertz stimulation, TS)对受限水的结构和动力学性质的影响。研究表明,在特定频率的太赫兹照射与无太赫兹照射环境下,观察到对应于受限水的集体振动(水-水间振动)区域红外光谱存在明显差异,这表明太赫兹辐照能影响水的结构,从而影响了集体振动频率。分析表明,这是因为特定频率的太赫兹波能够激发受限水的共振耦合,水在共振中汲取足够的能量,从而导致氢键的断裂、动能的增加及结构的变化。该研究成果不仅帮助我们更好地理解受限水的微观结构和动力学行为,也为太赫兹波调控受限水性质提供了重要的理论依据和技术支撑。

4.2 模拟过程

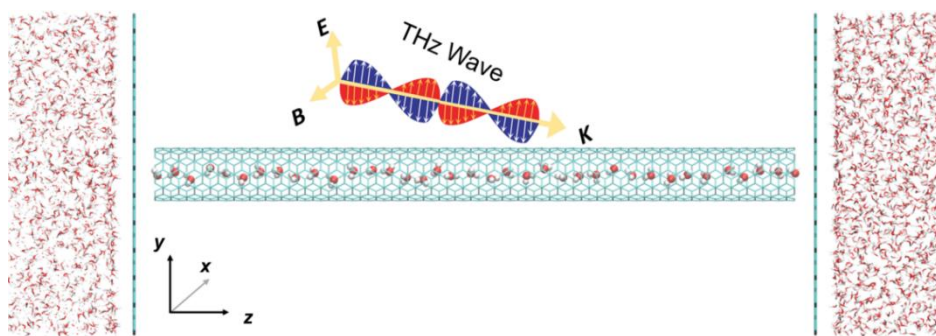


图 4-1 太赫兹波 (THz wave) 激发 (6,6) 单壁碳纳米管内水分子的模拟示意图,其中棕褐色、红色和白色的小球分别代表碳 (C)、氧 (O) 和氢 (H) 原子

分子可视化软件 VMD 构建了本研究所使用的模拟系统^[118],并为本实验提供分析计算,为了研究 TS 对生物系统主动输运过程的影响。如图 4-1 所示,一个长 100 Å,直径为 8.1 Å 的 (6,6) 单壁碳纳米管垂直嵌入两个平行石墨烯壁的孔

中，管内装载了由 37 个水分子构建的一维水链，两个水库位于石墨烯通道的两端，其中通道和水库内分布了 2716 个水分子。水库与纳米管没有连通，旨在提供一个稳定的热浴环境，从而得到更为准确的物理机制。模拟单元尺寸为 $L_x=50.3 \text{ \AA}$ ， $L_y=40.6 \text{ \AA}$ ， $L_z=145.0 \text{ \AA}$ ，并在 x、y、z 三个方向上具有周期性。大规模并行软件 NAMD 2.14^[119]被雇佣执行所有的模拟，CHARMM 27 力场^[121]和 NVT 系综被选择，利用郎之万动控温方法使系统的温度稳定在 300K。PME (particle mesh Ewald) 方法^[120]被用来处理静电相互作用。计算静电和范德华 (van der Waals) 相互作用的截断距离都是 1.2 nm。分子动力学模拟计算分子间 L-J 势^[144]遵循下面公式：

$$U(r_i, r_j) = k \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

其中 $k=1/(4\pi\epsilon_0)$ ， ϵ_0 是真空介电常数， q_i 是第 i 号原子的电荷， r_{ij} 是第 i 和第 j 号原子之间的距离，其中碳，氧，氢原子之间的相互作用遵循 Lorentz-Berthelot 混合规则^[136]： $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ ， $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ 。L-J 参数值为 $\epsilon_{cc}=0.07 \text{ kcal/mol}$ ， $\epsilon_{oo}=0.152 \text{ kcal/mol}$ ， $\epsilon_{HH}=0.046 \text{ kcal/mol}$ 。水分子采用柔性 TIP3P 水模型^[122]，其力场参数见表 4-1，其中 r_{OH} 表示 H-O 键的平衡距离， θ_{HOH} 表示角 H-O-H 的平衡角度， q_H ， q_O 为氢原子、氧原子的电荷量， k ， k_θ 为伸缩振动和弯曲振动的弹性系数。时间步长设置为 1 fs，每 10 fs 记录一次数据，在模拟的过程中所有碳原子都保持固定不动，每个系统模拟时间为 5 ns。在本研究中，我们通过编写 TclBC 程序代码，模拟太赫兹波激发，其变化方程为：

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(2\pi\nu + \varphi) \mathbf{u} \quad (4.2)$$

其中， t 、 E_0 和 ν 分别代表时间、场强和频率，方向向量 $\mathbf{u}=(0, 1, 0)$ 代表 $\mathbf{E}(t)$ 沿 y 轴方向。除非另有说明， E_0 和 ν 分别设置为 1 V/nm (低于 3.5 V/nm 强度都不会引起水分子的电离^[170]) 和 21 THz。值得注意的是，电磁波的电场和磁场服从 $|\mathbf{E}/\mathbf{B}| = c$ 的关系，其中 c 是光速。由于纳米管内水分子的速度远小于光速，因此洛伦兹力与电场力相比小得可以忽略不计。

表 4-1 柔性 TIP3P 水模型力场参数

参量	数值
$\sigma_{OO}/\text{\AA}$	3.1506
$\epsilon_{OO}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.1521
$r_{OH}/\text{\AA}$	0.9572
q_H/e_0	0.4170
q_O/e_0	-0.8340
$\theta_{HOH}/(^{\circ})$	104.52
$k_{\theta}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2})$	55
$k/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2})$	450

4.3 研究讨论

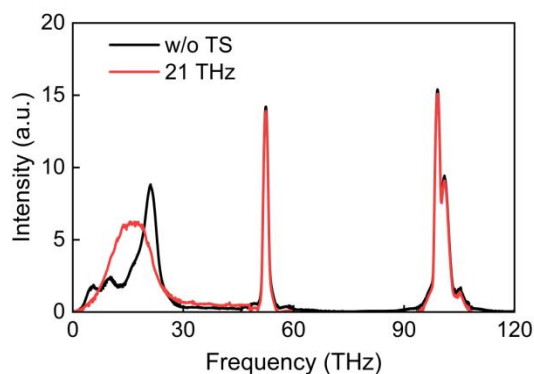


图 4-2 太赫兹照射 (21 THz) 与无太赫兹照射环境下 (without TS, w/o TS) 的红外光谱图

首先，借助分子动力学模拟计算了太赫兹照射 (21 THz) 与无太赫兹照射 (without TS, w/o TS) 环境下的自相关函数，再运用傅里叶变换计算得出红外光谱结果(具体方法参考 3.3.9)。如图 4-2 所示，黑色和红色曲线分别表示 w/o TS 和 21 THz 下的红外光谱图，从图中可以看出在 0-30 THz 区域内，无太赫兹波和施加 21 THz 波情况下，水的红外光谱有明显的不同，光谱曲线从一个相对狭窄的主峰带两次峰变为只有一个较宽的主峰。0-30 THz 区域的光谱对应于水分子间的集体振动，该振动是通过氢键相互关联。换句话说，该现象归因于 21 THz 太赫兹波能激发水分子发生共振，水在共振中吸收能量，从而挣脱氢键的束缚，水的一维有序结构被破坏，导致分子间振动 (集体振动) 发生了明显的变化。这些结果表明一定频率的太赫兹波能调控受限水结构和动力学行为，从而探究水的微观性质。

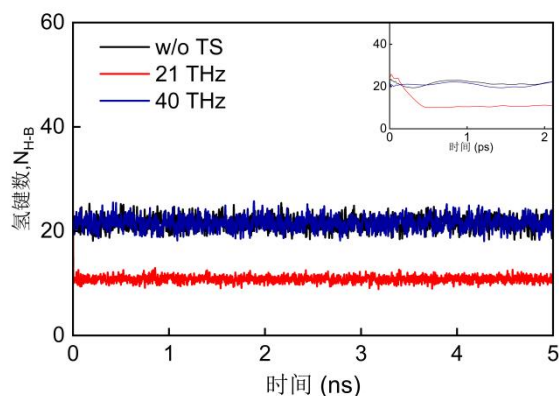


图 4-3 无太赫兹波和不同频率太赫兹波下管内水分子氢键与时间的关系，插图为前 2 ps 的放大图

为深入揭示水的氢键网络强度与其振动吸收峰中心频率之间的关联，依据氢键判定(即两个相邻水分子的 O 原子间的距离小于 0.35 nm，O...O—H 之间的夹角小于 30° ^[46]的准则)，计算了管内水的氢键 N_{H-B} 随时间 t 的变化，如图 4-3。可以看出在 21 THz 的太赫兹波照射下，氢键的平均数目从无太赫兹辐照的 25 降至 12 左右，而在未照射及 40 THz 照射的条件下，氢键的平均数目保持在 25 个左右。这一现象揭示了只有特定频率的太赫兹波才能与水分子间发生共振耦合，而远离共振频率区域 (如 40 THz) 的太赫兹波基本对水分子无影响。图 3 (a) 所插图显示这种共振激发过程发生的很快，大概只有 0.5 ps。

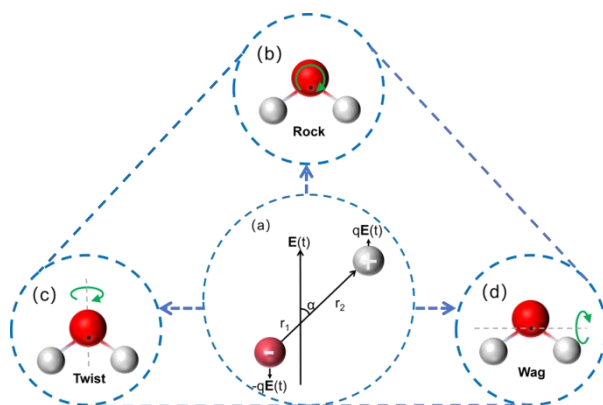


图 4-4 简谐振子估算水的振动频率 (a) 偶极上的电磁波和转矩的电场力示意图 (b) - (d) 分别为水分子的 rock (旋摆)，twist (扭摆)，wag (摇摆) 图中红色和灰色小球分别代表 O 和 H 原子，绿色弹簧代表水分子间的氢键，箭头表示振动或转动方向，

从上面的结果可知当水分子被限制在 (6,6) 单壁碳纳米管内会形成一维有序水链而太赫兹辐照会对极性水分子施加一对静电力，从而产生非零的扭矩(如图 4-4 (a))，进而引起水分子的旋转，通过太赫波与水分子的转动共振耦合，氢

键网络被显著破坏^[157]。为了进一步探究 w/o TS 的光谱中峰值对应的微观性质及物理起源，可以用简谐振子模型粗略估算水分子的摆转振动频率^[46]：

$$E_b = I(2\pi\nu)^2/2 \quad (4.3)$$

其中管内单个水分子的束缚能 E_b 约为 16 kcal/mol， I 是水分子的转动惯量，通过计算得出旋摆（图 4-4 (b)）、扭摆（图 4-4 (c)）、和摇摆（图 4-4 (d)）振动模式对应的频率分别为 14，17 和 24 THz^[46]。在 (6,6) 单壁碳纳米管内，由于每个水分子通过两个氢键连接，水分子的结构非常稳定性，难以进行旋转振荡。因此，相对于旋摆振动模式，摆转和摇摆振动相对容易发生，这就很好解释了受限水的振动峰位置 (21 THz) 在 17-24 THz 之间。然而在 21 THz 辐照导致氢键断裂之后，旋转振动相对又容易发生，因此我们能在图 2 中看到集体振动峰的位置向左红移。

为了评估水分子在共振中获取的能量，估算了管内水分子的动能 E_k 随时间 t 的变化，如图 4-5 (a) 所示。我们发现在 w/o TS 及太赫兹照射 (40 THz) 的条件下，水分子的平均动能维持在 1.7 kcal/mol 左右。有趣的是，在太赫兹照射 (21 THz) 的条件下，水分子动能在 0.5 ps 时间迅速上升到 3.5 kcal/mol 并维持在该值附近 (如图 5 插图)，这一结果进一步证实了在 21 THz 太赫兹波激发下，水分子能通过共振机制将光能转化为机械能。同样地，我们发现 40THz 太赫兹照射与无电场时水的动能基本相等，表明该频率是远离一维受限水的共振频率区间。

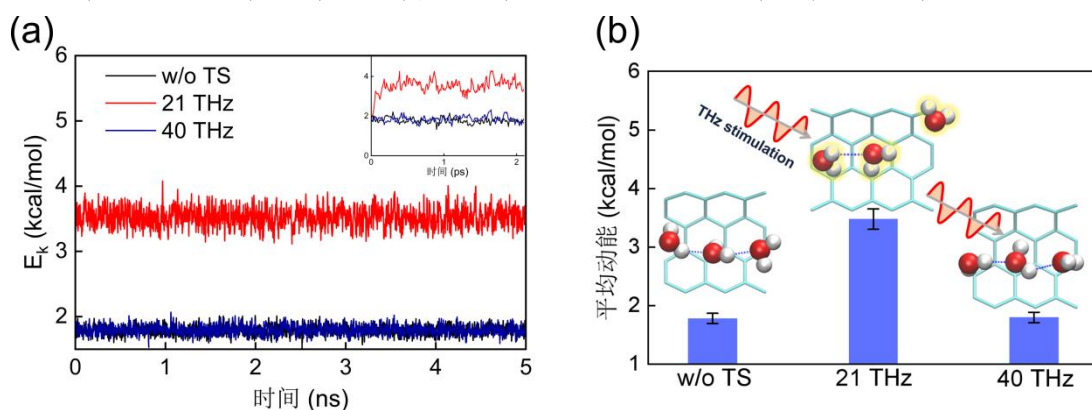


图 4-5 无太赫兹 (w/o THz)、21 和 40THz 频率下 (a) 管内水分子动能 E_k 与时间 t 的关系，插图为前 2 ps 的放大图 (b) 管内水分子平均动能，插图是水链结构的变化，其中棕褐色、红色和白色小球分别代表 C、O 和 H 原子

最后为了更好的理解纳米管道中水分子在太赫兹辐照下的结构变化，又对管内水分子的平均偶极子方向进行了统计。图 4-6 展示了无电场，21 和 40 THz 情

况下,管内平均水偶极方向的概率分布,其中 θ 为水分子的对称轴与 z 轴之间的夹角(见图 4-6 插图)。从图 4-6 中可以看出在无电场和 40 THz 情况下,曲线基本呈现单峰结构,峰中心在 30° 附近,这与前人研究结果一致^[171]。有趣的是,在 21 THz 太赫兹辐照下,偶极分布曲线呈现左右对称的双峰结构,表明管内水从一维有序结构变为无序结构,同时水分子偶极方向在太赫兹电场作用下发生频繁反转。值得注意的是,相比于无太赫兹电场情况,40 THz 太赫兹辐照对水的偶极分布也有轻微的影响,导致单峰值有一定程度的降低,并且出现一个较低的次峰。这是因为常温下水的热运动会使水的集体振动频率有一定程度的起伏,这导致一些时候 40 THz 太赫兹波也能激发个别水分子发生共振。

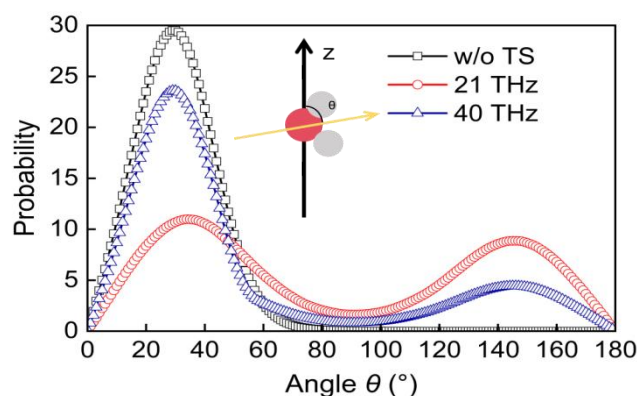


图 4-6 无太赫兹 (w/o THz)、21 和 40THz 频率下管内水分子偶极子取向的概率分布,插图
为偶极方向示意图。红色和灰白色小球分别代表 O 和 H 原子,黄色箭头为水的偶极方向

4.3 本章结论

在本研究中,我们通过分子动力学模拟,探讨了太赫兹波对 (6,6) 碳纳米管内一维受限水的影响。研究发特定频率的太赫兹照射会激发水分子发生共振,水分子在共振中提高了动能,从而引发了氢键的断裂,影响了分子间振动模式,这种微观变化可以通过水的红外光谱来表征。进一步,通过管内受限水的平均偶极方向,发现无太赫兹波辐照时偶极分布曲线呈现单峰结构,而在太赫兹辐照下,该曲线变为左右对称的双峰结构,表明管内水分子从一维有序排列到无序排列的变化。这些发现不仅能帮助我们更好地理解一维受限水的微观性质,同时也为探究太赫兹波在生物和材料科学中的应用提供了重要的理论基础和技术支撑^[172-173]。

结论

在本文中,专注于探索太赫兹技术在调控水分子行为及其在仿生定向输运方面的应用。通过精确地操控太赫兹波,我们不仅揭示了其对水分子动力学和结构性质的显著影响,还展示了如何利用这种影响实现对水分子输运的精确控制。下面对两个工作进行总结:

(1) 第三章模拟过程中通过构建石墨烯基反渗透膜通道并运用太赫兹波(TS)探索了水分子在AWMCs中的传输机制。在此,我们提出了一种超高通量纳米泵,由频率特异性太赫兹刺激驱动,能够在室温下在没有任何外部压力下通过不对称润湿膜通道单向运输大量水。通过精确控制层间距,实现了只允许单层水(MW)通过的高选择性,有效拒绝了离子的自发填充,为高效率的水处理技术提供了理论基础。模拟结果表明,太赫兹波的频率和强度对水通过AWMCs的通量有显著影响,特别是在27.0 THz频率下,能够观察到显著的水流净通量,其值在特定润湿比(R_w)下达到 $242 \pm 3.91 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,远超当前先进反渗透膜技术。此外,研究还发现,通量的大小与润湿比(R_w)之间存在着非线性关系,其中 $R_w=200$ 时通量达到最大值。本研究不仅为理解水在纳米尺度下的传输行为提供了新的视角,而且为渗透膜的开发和优化提供了重要的理论依据。未来的研究可以进一步探索不同材料和结构对水传输特性的影响,以及如何利用太赫兹波调控水在其他二维材料通道中的传输,为水资源的高效利用和管理提供更多可能性。

(2) 第四章研究通过分子动力学模拟和红外光谱分析,深入探讨了太赫兹技术对水分子在碳纳米管内传输行为的影响。我们首先基于自相关函数和傅里叶变换,计算了太赫兹照射(21 THz)与无太赫兹照射条件下水的红外光谱,揭示了太赫兹波对水分子间集体振动特性的显著影响。研究发现,21 THz太赫兹波的照射能够显著改变水分子的振动模式,导致其从一维有序结构向更无序的状态转变,这一现象与氢键网络的显著变化密切相关。进一步分析表明,特定频率的太赫兹波与水分子间能发生共振耦合,有效破坏氢键网络,减少氢键的平均数目,并促进水分子的旋转和振动。这一过程不仅导致了水的振动频率的变化,还显著增加了水分子的动能,进一步证实了太赫兹波可以作为调控水分子行为的有效工

具。此外，太赫兹辐照下水分子平均偶极子方向的变化表明，太赫兹波的作用能导致水分子的有序结构被破坏，偶极方向发生频繁反转，从而促进了水分子结构的无序化。这一结果为太赫兹技术在控制水分子结构和动力学行为方面的应用提供了理论基础。本研究不仅揭示了太赫兹波对水分子传输行为的深刻影响，而且为利用太赫兹技术进行水分子结构调控和仿生定向输运提供了新的思路。未来工作可以进一步探索太赫兹波对不同分子间相互作用的影响，以及在更广泛的环境和条件下太赫兹技术的应用潜力。

参考文献

- [1] Bocquet, Lydéric, Elisabeth Charlaix. Nanofluidics from bulk to interfaces[J]. Chemical Society Reviews. 2010, 39(3): 1073-1095.
- [2] Celebi Kemal, Buchheim J, Wyss R M, etc. Ultimate permeation across atomically thin porous graphene[J]. Science, 2014, 344(6181): 289-292.
- [3] Jain Tarun, Rasera B C, Guerrero R J, etc. Heterogeneous sub-continuum ionic transport in statistically isolated graphene nanopores[J]. Nature nanotechnology, 2015, 10(12): 1053-1057.
- [4] Cheng P F, Fornasiero F, Jue M L, etc. Differences in water and vapor transport through angstrom-scale pores in atomically thin membranes[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 6709.
- [5] Walker Michael I, Ubych K, Saraswat V, etc. Extrinsic cation selectivity of 2D membranes[J].ACS nano, 2017, 11(2): 1340-1346.
- [6] Feng J D, Graf M, Liu K. Single-layer MoS₂ nanopores as nanopower generators[J]. Nature, 2016, 536(7615): 197-200.
- [7] Feng J D, Liu K, Graf M, etc. Observation of ionic Coulomb blockade in nanopores[J]. Nature materials, 2016, 15(8): 850-855.
- [8] Garaj Slaven, Hubbard W, Reina A, etc. Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane[J]. Nature, 2010, 467(7312): 190-193.
- [9] O'Hern S C, Boutilier M S, Idrobo J C, etc. Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes[J]. Nano letters, 2014, 14(3): 1234-1241.
- [10] Lee C Y, Choi W, Han J H, etc. Coherence resonance in a single-walled carbon nanotube ion channel[J]. Science, 2010, 329(5997): 1320-1324.
- [11] Siria A, Poncharal P, Bianco A L, etc. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube[J]. Nature, 2013, 494(7438): 455-458.
- [12] Secchi E, Marbach S, Niguès A, etc. Massive radius-dependent flow slippage in

- carbon nanotubes[J]. *Nature*, 2016, 537(7619): 210-213.
- [13] Yazda K, Tahir S, Michel T, etc. Voltage-activated transport of ions through single-walled carbon nanotubes[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(33): 11976-11986.
- [14] Liu L, Yang C, Zhao K, etc. Ultrashort single-walled carbon nanotubes in a lipid bilayer as a new nanopore sensor[J]. *Nature communications*, 2013, 4(1): 2989.
- [15] 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.
- [16] Radha B, Esfandiar A, Wang F C, etc. Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision[J]. *Nature*, 2016, 538(7624): 222-225.
- [17] Esfandiar A, Radha B, Wang F C, etc. Size effect in ion transport through angstrom-scale slits[J]. *Science*, 2017, 358(6362): 511-513.
- [18] Faucher S, Aluru N, Bazant M Z, etc. Critical knowledge gaps in mass transport through single-digit nanopores: A review and perspective[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(35): 21309-21326.
- [19] Agrawal K V, Shimizu S, Drahushuk L W, etc. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes[J]. *Nature nanotechnology*, 2017, 12(3): 267-273.
- [20] Holt J K, Park H G, Wang Y, etc. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes[J]. *Science*, 2006, 312(5776): 1034-1037.
- [21] Fumagalli L, Esfandiar A, Fabregas R, etc. Anomalously low dielectric constant of confined water[J]. *Science*, 2018, 360(6395): 1339-1342.
- [22] Rabinowitz Jake, Charishma Cohen, Kenneth L Shepard. An electrically actuated, carbon-nanotube-based biomimetic ion pump[J]. *Nano letters*, 2019, 20(2): 1148-1153.
- [23] Siria Alessandro, Marie-Laure Bocquet, Lydéric Bocquet. New avenues for the large-scale harvesting of blue energy[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2017, 1(11): 0091.
- [24] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world[J]. *Nature*, 2016, 532(7600): 435-437.

- [25] Marbach Sophie, Lydéric Bocquet. Osmosis, from molecular insights to large-scale applications[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(11): 3102-3144.
- [26] Schiermeier Quirin. African project seeks model solution to water shortage[J]. Nature, 2003, 424(6947): 359-360.
- [27] Jauaraman K S. India pledges deluge of funds to water plan[J]. Nature, 2003, 422(6934): 790.
- [28] Aldhous P. The world's forgotten crisis[J]. Nature, 2003, 422(6929): 251-252.
- [29] Park H B, Kamcev J, Robeson L M, etc. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity[J]. Science, 2017, 356(6343): eaab0530.
- [30] Wang L, Boutilier M S, Kidambi P R, etc. Fundamental transport mechanisms, fabrication and potential applications of nanoporous atomically thin membranes[J]. Nature nanotechnology, 2017, 12(6): 509-522.
- [31] Abraham J, Vasu K S, Williams C D, etc. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes[J]. Nature nanotechnology, 2017, 12(6): 546-550.
- [32] Akbari A, Sheath P, Martin S T, etc. Large-area graphene-based nanofiltration membranes by shear alignment of discotic nematic liquid crystals of graphene oxide[J]. Nature communications, 2016, 7(1): 10891.
- [33] Hong S, Constans C, Surmani Martins, etc. Scalable graphene-based membranes for ionic sieving with ultrahigh charge selectivity[J]. Nano letters, 2017, 17(2): 728-732.
- [34] Ries L, Petit E, Michel, etc. Enhanced sieving from exfoliated MoS₂ membranes via covalent functionalization[J]. Nature Materials, 2019, 18(10): 1112-1117.
- [35] 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.
- [36] Straub A P, Deshmukh A, Elimelech M. Pressure-retarded osmosis for power generation from salinity gradients: is it viable?[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(1): 31-48.
- [37] Lokesh M, Youn S K, Park H G. Osmotic transport across surface functionalized

- carbon nanotube membrane[J]. Nano letters, 2018, 18(11): 6679-6685.
- [38] Graf M, Lihter M, Unuchek D, etc. Light-enhanced blue energy generation using MoS₂ nanopores[J]. Joule, 2019, 3(6): 1549-1564.
- [39] Xin W, Zhang Z, Huang X, etc. High-performance silk-based hybrid membranes employed for osmotic energy conversion[J]. Nature communications, 2019, 10(1): 3876.
- [40] Wernet P, Nordlund D, Bergmann U, etc. The structure of the first coordination shell in liquid water[J]. Science, 2004, 304(5673): 995-999.
- [41] Sorenson J M, Hura G, Glaeser R M, etc. What can x-ray scattering tell us about the radial distribution functions of water?[J]. The Journal of chemical physics, 2000, 113(20): 9149-9161.
- [42] 王瑞丰. 太赫兹电场对纳米通道中水动力学性质的调控研究[D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2023.
- [43] 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.
- [44] Wan R, Li J, Lu H, etc. Controllable water channel gating of nanometer dimensions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(19): 7166-7170.
- [45] Gong X, Li J, Wan R, etc. Enhancement of water permeation across a nanochannel by the structure outside the channel[J]. Physical review letters, 2008, 101(25): 257801.
- [46] 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.
- [47] Epstein Emanuel. Passive permeation and active transport of ions in plant roots[J]. Plant physiology, 1955, 30(6): 529.
- [48] Beament J W L. The active transport and passive movement of water in insects[M]. Advances in insect physiology. Academic press, 1964, 2: 67-129.
- [49] Zeuthen T. Molecular mechanisms for passive and active transport of water[J]. International review of cytology, 1995, 160: 99-161.

- [50] Delphine Arcizet, Boern Meier, Erich Sackmann, etc. Temporal analysis of active and passive transport in living cells[J]. Physical review letters, 2008, 101(24): 248103.
- [51] Macaulay Nanna. Molecular mechanisms of brain water transport[J]. Nature Reviews Neuroscience, 2021, 22(6): 326-344.
- [52] Yang Z, Xia J, Hong J, etc. Structural insights into auxin recognition and efflux by Arabidopsis PIN1[J]. Nature, 2022, 609(7927): 611-615.
- [53] Uhing M R, Kimura R E. Active transport of 3-O-methyl-glucose by the small intestine in chronically catheterized rats[J]. The Journal of clinical investigation, 1995, 95(6): 2799-2805.
- [54] Crane Robert K, Mandelstam Paul. The active transport of sugars by various preparations of hamster intestine[J]. Biochimica et biophysica acta, 1960, 45: 460-476.
- [55] Tune B M, Burg M B. Glucose transport by proximal renal tubules[J]. American Journal of Physiology-Legacy Content, 1971, 221(2): 580-585.
- [56] Acharya Nilankush. Active-passive controls of liquid di-hydrogen mono-oxide based nanofluidic transport over a bended surface[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(50): 27600-27614.
- [57] Vermaas J V, Dixon R A, Chen F, etc. Passive membrane transport of lignin-related compounds[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116(46): 23117-23123.
- [58] Xiao K, Jiang L, Markus. Ion transport in nanofluidic devices for energy harvesting[J]. Joule, 2019, 3(10): 2364-2380.
- [59] Wang B Y, KRÁL. Coulombic dragging of molecules on surfaces induced by separately flowing liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(50): 15984-15985.
- [60] De Souza N R, Kolesnikov A I, Burnham C J, etc. Structure and dynamics of water confined in single-wall carbon nanotubes[J]. Journal of Physics: condensed matter, 2006, 18(36): S2321.
- [61] Duan W H, Wang Q. Water transport with a carbon nanotube pump[J]. ACS

- nano, 2010, 4(4): 2338-2344.
- [62] Qiu H, Shen R, Guo W. Vibrating carbon nanotubes as water pumps[J]. Nano Research, 2011, 4: 284-289.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] Oyarzua E, Walther J H, Megaridis C M, etc. Carbon nanotubes as thermally induced water pumps[J]. ACS nano, 2017, 11(10): 9997-10002.
- [66] Feng Y, Dai H, Chen J, etc. Geometric structure-guided photo-driven ion current through asymmetric graphene oxide membranes[J]. Journal of materials chemistry A, 2019, 7(35): 20182-20186.
- [67] Yang J, Hu X, Kong X, etc. Photo-induced ultrafast active ion transport through graphene oxide membranes[J]. Nature communications, 2019, 10(1): 1171.
- [68] Arai N, Koishi T, Ebisuzaki T. Nanotube active water pump driven by alternating hydrophobicity[J]. ACS nano, 2021, 15(2): 2481-2489.
- [69] Di Muccio G, Morozzo della Rocca B, Chinappi M. Geometrically induced selectivity and unidirectional electroosmosis in uncharged nanopores[J]. ACS nano, 2022, 16(6): 8716-8728.
- [70] Liu C, Li Z G. Molecular dynamics simulation of composite nanochannels as nanopumps driven by symmetric temperature gradients[J]. Physical review letters, 2010, 105(17): 174501.
- [71] Li L, Mo J W, Li Z G. Nanofluidic diode for simple fluids without moving parts[J]. Physical review letters, 2015, 115(13): 134503.
- [72] Kettner C, Reimann P, Hänggi P, etc. Drift ratchet[J]. Physical Review E, 2000, 61(1): 312.
- [73] Rinne K F, Gekle S, Bonthuis D J, etc. Nanoscale pumping of water by ac electric fields.[J].Nano letters, 2012, 12(4): 1780-1783.
- [74] Li X P, Kong G P, Zhang X, etc. Pumping of water through carbon nanotubes by

- p>rotating electric field and rotating magnetic field.
- Applied Physics Letters*
- , 2013, 103(14): 143117.
- [75] 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.
- [76] 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*, 2019, 11(1): 256-262.
- [77] 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.
- [78] Li N, Peng D, Zhang X, etc. Demonstration of biophoton-driven dna replication via gold nanoparticle-distance modulated yield oscillation[J]. *Nano Research*, 2020, 14: 40-45.
- [79] Li N, Zhang F. THz-PCR Based on Resonant Coupling between Middle Infrared and DNA Carbonyl Vibrations[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2023, 15(6): 8224-8231.
- [80] Zhu Z, Chen C, Chang C, etc. Terahertz-light induced structural transition and superpermeation of confined monolayer water[J]. *ACS Photonics*, 2020, 8(3): 781-786.
- [81] 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.
- [82] Zhang C, Yuan Y, Wu K, etc. Driving DNA origami assembly with a terahertz wave[J]. *Nano Letters*, 2021, 22(1): 468-475.
- [83] Li Y, Zhu Z, Sun L, etc. Physicochemical insights on terahertz wave diminished side effects of drugs from slow dissociation[J]. *ACS nano*, 2022, 16(5): 8419-8426.
- [84] Paggio A, Checchetto V, Campo A, etc. Identification of an ATP-sensitive potassium channel in mitochondria[J]. *Nature*, 2019, 572(7771): 609-613.
- [85] Bertholet A M, Chouchani E T, Kazak L, etc. H⁺ transport is an integral function

- p>of the mitochondrial ADP/ATP carrier[J].
- Nature*
- , 2019, 571(7766): 515-520.
- [86] Wang M, Wu J X, Ding D, etc. Structural insights into the mechanism of pancreatic KATP channel regulation by nucleotides[J]. *Nature communications*, 2022, 13(1): 2770.
- [87] Li Y, Dong J, Gong W, etc. Artificial biomolecular channels: enantioselective transmembrane transport of amino acids mediated by homochiral zirconium metal–organic cages[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(49): 20939-20951.
- [88] Han Yi, Xu Z, GAO Chao. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(29): 3693-3700.
- [89] Chen L, Shi G, Shen J, etc. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing[J]. *Nature*, 2017, 550(7676): 380-383.
- [90] Padaki M, Murali R S, Abdullah M S, etc. Membrane technology enhancement in oil–water separation[J]. A review. *Desalination*, 2015, 357: 197-207.
- [91] McDowell, John M, DANGL, Jeffery L. Signal transduction in the plant immune response[J]. *Trends in biochemical sciences*, 2000, 25(2): 79-82.
- [92] Zhang Q, Kang J, Xie Z, etc. Highly efficient gating of electrically actuated nanochannels for pulsatile drug delivery stemming from a reversible wettability switch[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(4): 1703323.
- [93] Zhao Kuiwen, Wu Huiying. Fast water thermo-pumping flow across nanotube membranes for desalination[J]. *Nano letters*, 2015, 15(6): 3664-3668.
- [94] Leng J, Guo Z, Zhang H, etc. Negative thermophoresis in concentric carbon nanotube nanodevices[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(10): 6396-6402.
- [95] Gong X, Li J, Lu H, etc. A charge-driven molecular water pump[J]. *Nature nanotechnology*, 2007, 2(11): 709-712.
- [96] Khodabakhshi Milad, Moosavi Ali. Unidirectional transport of water through an asymmetrically charged rotating carbon nanotube[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(42): 23649-23658.
- [97] Arai N, Yamamoto E, Koishi T, etc. Wetting hysteresis induces effective unidirectional water transport through a fluctuating nanochannel[J]. *Nanoscale*

- Horizons, 2023, 8(5): 652-661.
- [98] 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, 2021, 126(3): 660-669.
- [99] Ji J, Kang Q, Zhou Y, etc. Osmotic power generation with positively and negatively charged 2D nanofluidic membrane pairs[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(2): 1603623.
- [100] Feng Y, Zhu W, Guo W, etc. Bioinspired energy conversion in nanofluidics: a paradigm of material evolution[J]. Advanced Materials, 2017, 29(45): 1702773.
- [101] Toh W, Ang E Y M, Ng T Y, etc. Nanopumping of water via rotation of graphene nanoribbons[J]. Nanotechnology, 2020, 31(17): 175704.
- [102] Xu Y, Xu J, Liu H, etc. Electropumping of water in nanochannels using non-uniform electric fields[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 267: 118325.
- [103] Wen Q, Jia P, Cao L, etc. Electric-field-induced ionic sieving at planar graphene oxide heterojunctions for miniaturized water desalination[J]. Advanced Materials, 2020, 32(16): 1903954.
- [104] Oyarzua Elton, Walther Jens H, Zambrano Harvey A. Water flow in graphene nanochannels driven by imposed thermal gradients: the role of flexural phonons[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(6): 5073-5081.
- [105] 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.
- [106] Zhou K G, Vasu K S, Cherian C T, etc. Electrically controlled water permeation through graphene oxide membranes[J]. Nature, 2018, 559(7713): 236-240.
- [107] Baroncini Massimo, Silvi Serena, Credi Alberto. Photo-and redox-driven artificial molecular motors[J]. Chemical reviews, 2019, 120(1): 200-268.
- [108] Corra S, Curcio M, Baroncini M, etc. Photoactivated artificial molecular machines that can perform tasks[J]. Advanced Materials, 2020, 32(20): 1906064.
- [109] Corra Stefano, Curcio Massimiliano, Credi Alberto. Photoactivated artificial

- molecular motors[J]. JACS Au, 2023, 3(5): 1301-1313.
- [110] Wang L, Wen Q, Jia P, etc. Light - Driven Active Proton Transport through Photoacid-and Photobase-Doped Janus Graphene Oxide Membranes[J]. Advanced Materials, 2019, 31(36): 1903029.
- [111] Li Y, Dong J, Gong W, etc. Artificial biomolecular channels: enantioselective transmembrane transport of amino acids mediated by homochiral zirconium metal-organic cages[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(49): 20939-20951.
- [112] Liu X, Qiao Z, Chai Y, etc. Nonthermal and reversible control of neuronal signaling and behavior by midinfrared stimulation[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021, 118(10): e2015685118.
- [113] Peng W, Zhu Z, Lou J, etc. High-frequency terahertz waves disrupt Alzheimer's β -amyloid fibril formation[J]. eLight, 2023, 3(1): 18.
- [114] Li Y, Chang C, Zhu Z, etc. Terahertz wave enhances permeability of the voltage-gated calcium channel[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(11): 4311-4318.
- [115] Zhang C, Yuan Y, Wu K, etc. Driving DNA origami assembly with a terahertz wave[J]. Nano Letters, 2021, 22(1): 468-475.
- [116] Wang P, Lou J, Fang G, etc. Progress on cutting-edge infrared-terahertz biophysics[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2022, 70(11): 5117-5140.
- [117] Pahl E, Calvo F, Koci L, etc. Accurate melting temperatures for neon and argon from ab initio Monte Carlo simulations[J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2008, 47(43): 8207-8210.
- [118] William H. VMD-visual molecular dynamics[J]. Journal of molecular graphics, 1996, 14: 33-38.
- [119] Phillips J C, Braun R, Wang W, etc. Scalable molecular dynamics with NAMD[J]. Journal of computational chemistry, 2005, 26(16): 1781-1802.
- [120] York D M, Darden T A, Pedersen L G. The effect of long-range electrostatic interactions in simulations of macromolecular crystals: A comparison of the

- Ewald and truncated list methods[J]. The Journal of chemical physics, 1993, 99(10): 8345-8348.
- [121] Mackerell JR A D, 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.
- [122] 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.
- [123] Gubbiotti A, Baldelli M, Di Muccio G, etc. Electroosmosis in nanopores: computational methods and technological applications[J]. Advances in Physics: X, 2022, 7(1): 2036638.
- [124] Cai X, Xie W J, Yang Y, etc. Structure of water confined between two parallel graphene plates[J]. The Journal of chemical physics, 2019, 150(12): 124703
- [125] Xu Q, Xu H, Chen J, etc. Graphene and graphene oxide: advanced membranes for gas separation and water purification[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2015, 2(5): 417-424.
- [126] Seo D H, Pineda S, Woo, Y C, etc. Anti-fouling graphene-based membranes for effective water desalination[J]. Nature communications, 2018, 9(1): 683.
- [127] Gu Z L, Duan M R, Tu Y S. Hydrophobic fluorinated graphene templated molecular sieving for high efficiency seawater desalination[J]. Desalination, 2022, 523: 115452.
- [128] Yu W, Sisi L, Haiyan Y, etc. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review[J]. RSC advances, 2020, 10(26): 15328-15345.
- [129] Ahmed M S, Begum H, Kim Y B, etc. Surface functionalization of acidified graphene through amidation for enhanced oxygen reduction reaction[J]. Applied Surface Science, 2021, 536: 147760.
- [130] Weijs J H, Marchand A, Andreotti B, etc. Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet[J]. Physics of fluids, 2011, 23(2): 022001.
- [131] Ma J C, Zarin Ishrat, Miljkovic Nenad. Direct measurement of solid-liquid

- p>interfacial energy using a meniscus[J]. Physical review letters, 2022, 129(24): 246802.
- [132] Zhu F Q, Tajkhorshid Emad, Schulten Klaus. Pressure-induced water transport in membrane channels studied by molecular dynamics[J]. Biophysical journal, 2002, 83(1): 154-160.
- [133] Lee T H, Lee M Y, Lee H D, etc. Highly porous carbon nanotube/polysulfone nanocomposite supports for high-flux polyamide reverse osmosis membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 539: 441-450.
- [134] Wu H, Zhang X, Zhao X T, etc. High flux reverse osmosis membranes fabricated with hyperbranched polymers via novel twice-crosslinked interfacial polymerization method[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117480.
- [135] Hailemariam R H, Woo Y C, Damtie M M, etc. Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: A review[J]. Advances in colloid and interface science, 2020, 276: 102100.
- [136] Saitta A. Marco, Saija Franz, Giaquinta Paolo V. Ab initio molecular dynamics study of dissociation of water under an electric field[J]. Physical review letters, 2012, 108(20): 207801.
- [137] Qi H, Guo W L. Electromelting of confined monolayer ice[J]. Physical Review Letters, 2013, 110(19): 195701.
- [138] 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.
- [139] Kamaruddin H Denny, Koros William J. Some observations about the application of Fick's first law for membrane separation of multicomponent mixtures[J]. Journal of membrane science, 1997, 135(2): 147-159.
- [140] Xie Q, Alibakhshi M A, Jiao S, etc. Fast water transport in graphene nanofluidic channels[J]. Nature nanotechnology, 2018, 13(3): 238-245.
- [141] Wei N, Peng X S, Xu Z P. Understanding water permeation in graphene oxide membranes[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(8): 5877-5883.
- [142] Guo W L, Chang T Z. Freezing Atom Method in Molecular Dynamics

- Simulation[J]. International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation, 2002, 3(3-4): 717-720.
- [143] Kou J, Lu H, Wu F, etc. Electricity resonance-induced fast transport of water through nanochannels[J]. Nano letters, 2014, 14(9): 4931-4936.
- [144] Kou J, Yao J, Lu H, etc. Electromanipulating water flow in nanochannels[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(8): 2351-2355.
- [145] 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.
- [146] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P. The missing term in effective pair potentials[J]. Journal of Physical Chemistry, 1987, 91(24): 6269-6271.
- [147] Srinivasa, Kartik, Nemani, etc. Surface modification of polymers: methods and applications[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(24): 1801247.
- [148] Amani H, Arzaghi H, Bayandori M, etc. Controlling cell behavior through the design of biomaterial surfaces: a focus on surface modification techniques[J]. Advanced materials interfaces, 2019, 6(13): 1900572.
- [149] Chakraborty G, Padmashree R, Prasad A. Recent advancement of surface modification techniques of 2-D nanomaterials[J]. Materials Science and Engineering: B, 2023, 297: 116817.
- [150] Wang G, Wang B, Park J, etc. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method[J]. Carbon, 2009, 47(1): 68-72.
- [151] Rajrishi, Maroo Shalabh C, Wang Evelyn N. Wettability of graphene[J]. Nano letters, 2013, 13(4): 1509-1515.
- [152] Parobek David, Liu Haitao. Wettability of graphene[J]. 2D Materials, 2015, 2(3): 032001.
- [153] Cheng H, Zhou Y, Feng Y, etc. Electrokinetic energy conversion in self - assembled 2D nanofluidic channels with janus nanobuilding blocks[J]. Advanced Materials, 2017, 29(23): 1700177.
- [154] Kozbial A, Zhou F, Li Z, etc. Are graphitic surfaces hydrophobic?[J]. Accounts

- p>of chemical research, 2016, 49(12): 2765-2773.
- [155] Praprotnik m, Janežič d, Mavri j. Temperature dependence of water vibrational spectrum: a molecular dynamics simulation study[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(50): 11056-11062.
- [156] Heyden M, Su 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.
- [157] Delle Site Luigi, Alavi A, Lynden-bell R M. The structure and spectroscopy of monolayers of water on MgO: An ab initio study[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(8): 3344-3350.
- [158] Hossain Jaber Al, Kim BoHung. Scale effect on simple liquid transport through a nanoporous graphene membrane[J]. Langmuir, 2021, 37(21): 6498-6509.
- [159] Hu R, Zhang J, Kuang Y, etc. A Janus evaporator with low tortuosity for long-term solar desalination[J]. Journal of materials chemistry A, 2019, 7(25): 15333-15340.
- [160] Zolfaghari A, Mousavi S A, Bozarjomehri R B, etc. Gas-liquid membrane contactors: Modeling study of non-uniform membrane wetting[J]. Journal of membrane science, 2018, 555: 463-472.
- [161] Ball P. Water is an active matrix of life for cell and molecular biology[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2017, 114(51): 13327-13335.
- [162] Xie Z, Li Z, Li J, etc. Electric field-induced gas dissolving in aqueous solutions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2021, 154(2): 024705.
- [163] Groot B L, Grubmuller H. Water permeation across biological membranes: mechanism and dynamics of aquaporin-1 and GlpF[J]. Science, 2001, 294(5550): 2353-2357.
- [164] Xue M, Hu Z L, Hu Q , etc. An analog of Friedel oscillations in nanoconfined water[J]. National Science Review, 2022, 9(9): nwab214.
- [165] Kalra A, Garde S, Hummer G. Osmotic water transport through carbon nanotube membranes[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2003, 100(18): 10175-10180.

- [166] 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.
- [167] García-fandiño R, Sansom M S P. Designing biomimetic pores based on carbon nanotubes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(18): 6939-6944.
- [168] Li J, Gong X, Lu H, etc. Electrostatic gating of a nanometer water channel[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007, 104(10): 3687-3692.
- [169] Dokter A M, Woutersen S, Bakker H J. Inhomogeneous dynamics in confined water nanodroplets[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(42): 15355-15358.
- [170] Haibao H, Luyao B, Suhe H. Simulation of the liquid couette flow in a nano-channel with different wettability[J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2013, 45(4): 507-514.
- [171] 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.
- [172] Xiao-Yu P, Huan Z. Biological effects of terahertz waves[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(24).
- [173] Sun T, Zhu Z. Light resonantly enhances the permeability of functionalized membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 662: 121026.

攻读学位期间研究成果

1. 发表论文:

- [1] Qi-Lin Zhang, **Tong Zhou**, Chao Chang*, Shi-Yu Gu, Yun-Jie Wang, Qi Liu*, Zhi Zhu*. Ultrahigh-flux water nanopumps generated by asymmetric terahertz absorption[J]. Physical Review Letters, 2024, 132(18): 184003.
- [2] **周同**, 王磊, 王允杰, 章其林*. 太赫兹波调控一维受限水动力学性质的微观机制研究[J]. 安徽工程大学学报 (已录用)
- [3] 章其林*, 王瑞丰, **周同**, 王允杰, 刘琪*. 一维有序单链水红外吸收光谱的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2023, 72 (08): 152-160.

2. 参与课题:

- [1] 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。
- [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。

致谢

在完成这篇硕士学位论文的过程中，我得到了许多人的帮助和支持，现在我想借此机会向他们表达我的衷心感谢。

首先，我要感谢我的导师——章其林教授，对我的学术指导和人生建议。在整个研究期间，章老师不仅以其深厚的学术造诣为我指引方向，更以其严谨的学风和敬业精神激励我不断前行。每当我遇到研究上的困难和挑战时，章老师总能耐心地给予我解答和指导，使我能够顺利克服困难，继续前进。对此，我表示最深切的敬意和感激。此外，我还要感谢朱智老师、刘琪老师、王朦朦老师、陶锋老师、王瑞丰师兄、王允杰师弟、王磊同学在我的学习和科研道路上给予的帮助，感谢你们在学术交流和日常生活中的陪伴和帮助。我们一起度过的时光充满了欢笑和挑战，每一个讨论和分享都让我受益匪浅。是你们让我的研究生涯更加丰富多彩，也让我在学术探索的道路上不再孤单。

其次我要感谢我的朋友们，你们的理解和陪伴使我在压力下也能保持平衡，继续前进。我们共同度过的欢乐时光将成为我人生中宝贵的记忆。

除此之外我还想对我的舍友们表示感谢，感谢你们在生活上的关照和帮助。我们共同生活的日子里，你们的理解和包容为我创造了一个温馨和谐的学习和生活环境。

最后我要感谢我的家人，特别是我的父母。是他们无条件的爱、支持和鼓励，让我有勇气追求自己的梦想，并始终保持积极向上的心态。在我学业和生活中遇到任何困难时，他们总是我最坚强的后盾。没有他们的理解和支持，我无法完成这段学习旅程。

周同

2024年3月25日