

中图分类号: O647

单位代码: 10425

学 号: B14090170



中国石油大学

# 博士学位论文

**China University of Petroleum Doctoral Dissertation**

仿生碳纳米通道流体输运行为的  
分子模拟研究

**Molecular Simulation Study of Fluid Transport in  
Biomimetic Carbon Nanochannels**

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名: 李 文

指导教师: 张 军 教授

二〇一八年五月

中图分类号：O647

单位代码：10425

学 号：B14090170



中國石油大學

# 博士学位论文

China University of Petroleum Doctoral Dissertation

**仿生碳纳米通道流体输运行为的分子模拟研究**

**Molecular Simulation Study of Fluid Transport in Biomimetic**

**Carbon Nanochannels**

学科专业： 材料科学与工程

研究方向： 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名： 李 文

指导教师： 张 军 教授

二〇一八年五月

**Molecular Simulation Study of Fluid Transport in Biomimetic  
Carbon Nanochannels**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

**Candidate: Li Wen**

**Supervisor: Prof. Zhang Jun**

College of Science  
China University of Petroleum (East China)

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：李文

日期：2018年5月22日

## 学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：李文

日期：2018年5月22日

指导教师签名：张军

日期：2018年5月22日

# 摘 要

自古以来自然界就是人类各种设计原理和发明创造的灵感源泉。生物体细胞膜中存在各种各样的纳米通道，这些通道大都具有选择性、环境响应性等功能特点，在调控细胞内外物质及能量交换过程中发挥着重要作用。根据生物膜中纳米通道的结构与功能关系仿生设计功能化的人工纳米通道，在调控纳米尺度流体输运行为和设计功能化纳米流体器件中具有巨大的应用潜力。然而受限于目前实验制备技术，仿生设计的纳米通道尺寸通常较大（直径大于5 nm），而生物膜中生物通道的尺寸大都处于亚纳米级别（直径小于2 nm）。因此，研究亚纳米尺度通道的仿生设计以及流体在亚纳米尺度通道内的输运行为，对于完善纳米流体学相关理论和拓展纳米流体学应用都具有重要的理论意义和实际价值。本论文采用分子模拟的方法，以碳纳米材料为模板，根据生物水通道以及离子通道的结构与功能关系，开展了有关亚纳米尺度通道的仿生设计，并研究了流体在所设计通道内的输运行为。本研究作为功能性人工纳米流体通道的设计开发提供了重要的理论指导，具体研究内容如下：

生物膜中水通道具有锥形的通道结构，能够实现水分子的高效跨膜输运。本论文根据生物水通道的这一结构与功能关系：首先，研究了裁剪诱导石墨烯的卷曲行为，提出了一种通过石墨烯卷曲形成锥形纳米通道的方法；其次，研究了锥形碳纳米通道内水分子的输运行为，明确了锥形通道结构对水分子输运行为的调控能力；最后，对锥形碳纳米通道结构进行了进一步设计，探索了锥形碳纳米通道在盐/水分离中的应用。

生物膜中离子通道具有离子电流整流功能，能够实现离子的单向传输。研究发现，生物离子通道的离子电流整流功能是其锥形通道结构与带电通道内表面共同作用的结果。本论文根据生物离子通道的这一结构与功能关系，仿生设计了一种具有离子电流整流功能的锥形碳纳米通道，研究发现所设计的锥形碳纳米通道内离子电流的导通方向与目前实验上仿生设计的锥形纳米通道内离子电流的导通方向相反。通过与实验研究对比，我们推测尺寸效应是产生这一现象的主要原因。此外，通过观察离子在所设计通道内的微观输运过程，发现了一种与生物离子通道内离子传输机制类似的库伦敲击传输模式。

生物通道内部结构复杂，大都具有三维的结构特点，而这种复杂的三维通道结构对通道内分子的传输具有一定的调控能力，与此同时，生物膜中通道大都镶嵌于磷脂双分子层中，而磷脂双分子层在细胞的整个生命过程中不停运动，从而带动镶嵌其中的通道

的振动，进而影响通道内分子的传输。本论文根据生物通道的这一结构与功能关系，仿生设计了一种螺旋形石墨烯纳米通道结构，并在研究过程中对所设计通道的振动性质进行控制，研究了通道振动对分子传输行为的影响。研究发现通道振动能够加速通道内分子的传输，而螺旋形的通道由于有效孔径减小，分子传输路径增长，其分子传输效率较低，但研究发现螺旋形通道具有手性分子分离的功能。此外，还研究了石墨烯纳米通道长度以及通道孔径对离子以及水分子输运行为的影响。研究发现在较长的石墨烯纳米通道内存在离子库伦阻塞效应，该效应的存在能够有效抑制水分子的传输，而外加电场可以调控离子库伦阻塞效应，从而实现了电场对石墨烯纳米通道内水分子输运行为的调控。

**关键词：**生物通道，仿生设计，碳纳米通道，流体输运，分子动力学模拟

# **Molecular Simulation Study of Fluid Transport in Biomimetic Carbon**

## **Nanochannels**

Li Wen (Material Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

### **Abstract**

Since ancient times, nature has always been the source of inspiration of human design principles and inventions. In cell membranes of organisms, there are varieties of biological channels, and most of these channels are selective and have environmental responsiveness. They play an important role in regulating the exchange of materials and energy inside and outside cells. According to the relationship between the structure and function of the biological channels, it is of great interest to biomimetic design of artificial nanochannels with functions close to the biological channels. The designed artificial channels are expected to have great potentials in controlling the transport behavior of the nanoscale fluid and designing functionalized nanofluidic devices in further. However, limited by the current experimental preparation techniques, the size of the biomimetic channels is usually larger than 5 nm, whereas the size of the channels in biofilms is mostly at the sub-nanometer level (sub-2 nm). Therefore, studying the biomimetic design of sub-nanoscale channels and the corresponding transport behavior of fluids in these channels have great significances for the theoretical development and practical applications of nanofluid. In this thesis, using carbon nanomaterials as templates, molecular simulation method was adopted to study the biomimetic design of subnanoscale carbon nanochannels based on the relationship between the structure and function of biological water and ion channels, and the mechanisms for the designed carbon nanochannel regulating fluid transport were then revealed. These studies provide an important theoretical guidance for the understanding and design of functionalized artificial nanochannels. The main research contents in this thesis are summarized below.

The water channels in cell membranes have conical channel structure that enables efficient transport of water molecules across the membrane. Based on this structure and function relationship, molecular dynamics (MD) simulation was used to study the scrolling behavior of tailored graphene flakes. Through regulating the tailoring patterns, we provided a method to

form conical nanochannels via graphene scrolling. Then, the transport behavior of water molecules in conical carbon nanochannels was studied, and the ability of the conical carbon nanochannels regulating water transport was clearly defined. Finally, the structure of the conical carbon nanochannel was further designed to achieve the function of high efficient water desalination.

The ion channels in cell membranes have the function similar to crystal diode. They have the ability to rectify ion current. Previous studies have provided that ion current rectification function of biological ion channel is the result of the interaction between its conical channel structure and the charged channel inner surface. Based on this structure and function relationship, a conical carbon nanochannel with the function of ion current rectification was designed by MD simulation. It was found that the conduction direction of ion current for the conical carbon nanochannel was opposite to that of conical nanochannels prepared in experiment. Compared with the experimental studies, we inferred that the scale effect was the main reason for the opposite rectification phenomenon. In addition, by observing the microscopic ion transport process in our conical carbon nanochannels, a special ion transport mode, which was similar to the Coulombic knock-on ion transport mode observed in biological ion channels, was found.

The internal structure of biological channels is very complex, and most of them have three-dimensional (3D) structural features. Previous studies showed that the 3D structural features of biological channels have certain regulation ability on the molecular transport in them. According to this structure and function relationship, one spiral graphene nanochannel was designed by using MD simulation. Meanwhile, the biological channels are usually embedded in phospholipid bilayers. The phospholipid bilayer incessantly vibrates throughout the life of cell, which in turn drives the vibration of biological channels and affects the corresponding molecular transport. According to this structure and function relationship, we controlled the vibration properties of the designed spiral graphene nanochannels during the simulations and studied the influence of channel vibration on the molecular transport. The results showed that the channel vibration could accelerate the molecular transport, whereas the spiral channel had a low molecular transport rate due to its smaller effective pore size and longer molecular transport pathways compared with non-spiral channel. However, the spiral channel had special



function for molecular separation of chiral amino acid molecules. Furthermore, we also studied the influence of length and pore size of graphene nanochannels on the water and ion transport. It was found that there was an ionic Coulombic blocking effect in the longer graphene nanochannels, and the existence of this effect could effectively inhibit the transport of water molecules. The results also showed that the ionic Coulombic blocking effect could be controlled by changing the applied electric field intensities, and as a result, the transport of water molecules in the graphene nanochannels could also be controlled.

**Keywords:** Biological channels, biomimetic design, carbon nanochannels, fluid transport, molecular dynamics simulations

# 论文创新点摘要

**1. 根据生物水通道的结构与功能关系，仿生设计了具有高效盐/水分离功能的锥形碳纳米通道结构，并揭示了所设计通道实现高效盐/水分离功能的微观机理。**基于生物水通道锥形通道结构与其高效水输运功能之间的关系，提出了一种通过裁剪诱导石墨烯卷曲形成锥形纳米通道的方法；通过研究水分子在锥形碳纳米通道内的输运行为发现，通道锥形开口降低了水分子进入通道的阻力，同时通道内水分子能维持相对有序的结构，从而促使锥形通道具有高效的水传输功能；通过计算离子通过锥形通道时的平均自由能发现，锥形通道顶端开口处存在较高的能量势垒抑制离子的传输，从而实现了通道的盐/水分离功能。（见第二、三、四章）

**2. 根据生物离子通道的结构与功能关系，仿生设计了具有离子电流整流功能的锥形碳纳米通道结构，明确了锥形碳纳米通道实现离子电流整流功能的微观机制。**基于生物离子通道锥形的通道结构、带电通道内表面与其离子电流整流功能之间的关系，仿生设计了一种具有离子电流整流功能的锥形碳纳米通道结构，但其离子电流的导通方向与实验研究的大尺寸锥形通道相反；通过对比分析两种尺寸下通道内平均势能分布发现，小尺寸通道内在正向与反向电场下都存在势阱抑制离子传输；通过观察离子传输的微观过程发现，当离子由大口端向小口端传输时存在库伦敲击传输方式，从而产生较高的离子电流。（见第五章）

**3. 根据生物膜中通道的三维结构特征，仿生设计了具有手性分子分离功能和水传输门控功能的石墨烯纳米通道结构，揭示了石墨烯纳米通道调控分子传输行为的微观机制。**基于生物水或离子通道三维通道结构与分子传输行为之间的关系，仿生设计了一种具有手性分子分离功能的螺旋形石墨烯纳米通道结构；通过观察分子传输的微观过程发现，手性不同的分子在所设计通道内分别具有不同的传输方式，分别为自扩散方式和敲击传输方式，而自扩散传输方式的传输效率要高于敲击传输方式，从而使通道具有手性分子分离功能；通过分析离子在不具备螺旋性的石墨烯纳米通道内的传输行为发现，通道内存在离子库伦阻塞现象，该现象的存在能够有效阻碍通道内水分子的传输，而离子库伦阻塞现象随电场强度的增大逐渐消失，从而设计了一种通过电场调控石墨烯纳米通道内水分子输运行为方法。（见第六、七章）

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1 引言 .....	1
1.2 纳米流体学概述 .....	2
1.2.1 纳米流体学简介 .....	2
1.2.2 描述纳米通道内流体传输行为的基本理论 .....	3
1.2.3 纳米通道的应用 .....	9
1.3 纳米通道仿生设计及流体在仿生纳米通道内输运行为研究 .....	11
1.3.1 生物通道与仿生原理 .....	11
1.3.2 仿生固体纳米通道 .....	12
1.3.3 仿生智能纳米通道 .....	13
1.3.4 研究现状分析 .....	17
1.4 分子模拟在纳米通道仿生设计及流体输运行为研究中的应用 .....	18
1.4.1 构筑亚纳米尺度通道的模板材料 .....	18
1.4.2 分子模拟简介 .....	21
1.4.3 纳米通道仿生设计及其流体输运行为的分子模拟研究 .....	22
1.5 本论文研究思路、研究内容及意义 .....	26
<b>第二章 基于生物通道的锥形碳纳米通道仿生设计研究</b> .....	<b>28</b>
2.1 引言 .....	28
2.2 模拟体系介绍 .....	29
2.3 结果与讨论 .....	30
2.3.1 裁剪诱导石墨烯卷曲的微观机理 .....	30
2.3.2 石墨烯半径对其卷曲行为的影响 .....	34
2.3.3 裁剪方式对石墨烯卷曲行为的影响 .....	35
2.4 本章小结 .....	36
<b>第三章 锥形碳纳米通道水分子传输行为的分子模拟研究</b> .....	<b>37</b>
3.1 引言 .....	37
3.2 模拟体系介绍 .....	37
3.3 结果与讨论 .....	40

3.3.1 水分子在纳米多孔石墨烯与碳纳米管内的传输行为.....	40
3.3.2 水分子沿锥形碳纳米通道基端到顶端的传输行为.....	41
3.3.3 水分子沿锥形碳纳米通道顶端到基端的传输行为.....	46
3.3.4 锥形碳纳米通道长度对水分子传输行为的影响.....	47
3.4 本章小结.....	48
<b>第四章 锥形碳纳米通道盐/水分离性能的分子模拟研究 .....</b>	<b>49</b>
4.1 引言.....	49
4.2 模拟体系介绍.....	49
4.3 结果与讨论.....	51
4.3.1 驱动压力对锥形碳纳米通道盐/水分离性能的影响.....	51
4.3.2 锥形碳纳米通道锥角对其盐/水分离性能的影响.....	51
4.3.3 设计提高锥形碳纳米通道盐/水分离性能.....	56
4.4 本章小结.....	58
<b>第五章 锥形碳纳米通道离子整流性能的分子模拟研究 .....</b>	<b>59</b>
5.1 引言.....	59
5.2 模拟体系介绍.....	59
5.3 结果与讨论.....	60
5.3.1 锥形碳纳米通道离子电流整流性能研究.....	60
5.3.2 尺寸效应对锥形碳纳米通道离子电流整流行为的影响.....	63
5.3.3 离子浓度对锥形碳纳米通道离子电流整流行为的影响.....	65
5.3.4 锥形碳纳米通道离子传输过程中的电渗现象.....	66
5.4 本章小结.....	67
<b>第六章 仿生石墨烯纳米通道手性分子分离性能的分子模拟研究 .....</b>	<b>69</b>
6.1 引言.....	69
6.2 模拟体系介绍.....	70
6.3 结果与讨论.....	71
6.3.1 离子在纳米多孔石墨烯通道内的传输行为.....	71
6.3.2 离子在纳米多孔石墨烯通道内传输过程中的电渗现象.....	76
6.3.3 手性分子在纳米多孔石墨烯通道内的传输行为.....	77
6.4 本章小结.....	78

<b>第七章 电场调控石墨烯纳米通道水/离子输运行为的分子模拟研究.....</b>	<b>79</b>
7.1 引言 .....	79
7.2 模拟体系介绍 .....	79
7.3 结果与讨论 .....	80
7.3.1 电场驱动离子在纳米多孔石墨烯通道内的传输行为 .....	80
7.3.2 压力驱动水分子在纳米多孔石墨烯通道内的传输行为 .....	85
7.3.3 电场调控石墨烯纳米通道内水分子的传输行为 .....	86
7.4 本章小结 .....	87
<b>结论与展望 .....</b>	<b>89</b>
1. 结论 .....	89
2. 展望 .....	90
<b>参考文献 .....</b>	<b>92</b>
<b>攻读博士学位期间取得的研究成果 .....</b>	<b>106</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>109</b>
<b>作者简介 .....</b>	<b>110</b>

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

纳米流体学是研究流体在纳米限制性空间内（1-100 nm）运移、操纵和控制的学科。与宏观尺度（ $> \mu\text{m}$ ）不同，流体在纳米限制性空间内具有很多独特的输运性质，如图 1-1 所示<sup>[1]</sup>。目前纳米流体学已在能源采集、膜分离、海水淡化、纳米分析与检测、非常规油气藏开发等众多领域展露出巨大应用潜力<sup>[2]</sup>。随着纳米流体学研究的不断深入，有关纳米流体学的基本理论也得到了不断丰富和发展<sup>[3-5]</sup>，特别是近年来，纳米制备技术发展迅速，先进的功能纳米流体器件不断涌现，纳米流体学研究正获得越来越多研究人员的关注。

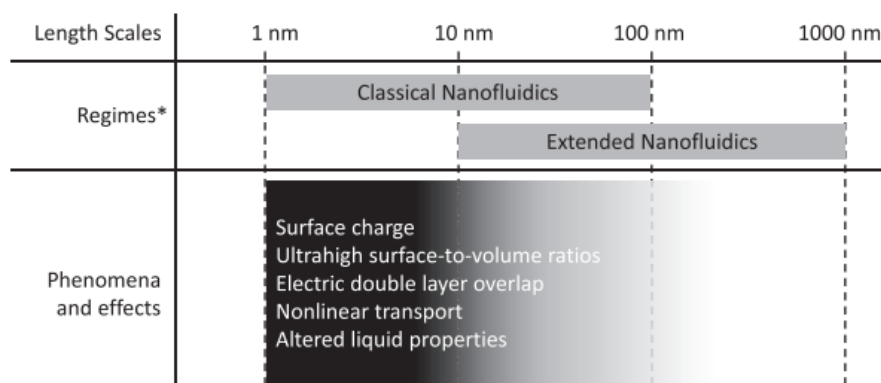


图 1-1 流体在不同尺度下的输运行为<sup>[1]</sup>

Fig1-1 Transport behavior of fluid at different scales

纳米通道是纳米流体器件重要的组成部分之一，实现流体在纳米通道内输运行为的调控，对于促进纳米流体器件乃至纳米流体学的发展至关重要。例如，通过外加电场，可以诱导电解质溶液中离子在纳米通道内定向移动产生离子电流，通过检测离子电流的变化，就可以对电解质溶液中其他分子在纳米通道内的输运过程进行监测，在单分子检测、DNA 测序等领域具有重要应用<sup>[6-8]</sup>。因此如何设计和制备功能性纳米通道，是制约纳米流体学发展的关键因素之一。自古以来自然界就是人类设计原理和发明创造的灵感源泉。生物体细胞膜中存在着各种各样的纳米通道，它们在细胞内外物质及能量交换过程中发挥着重要作用，并且这些通道大都具有选择性、环境响应性等功能特点。根据生物膜中纳米通道的结构与功能关系<sup>[9]</sup>，就可以仿生设计功能化的人工纳米通道。目前，仿生设计的人工纳米通道已经在纳米分析与检测、海水淡化、能源采集与转换等领域展现出巨大的应用潜力<sup>[10]</sup>。

随着纳米流体学研究的不断深入,对流体输运行为的操控逐渐向着更加微型化的方向发展。然而,目前仿生设计的人工纳米通道尺寸( $>5\text{ nm}$ )与生物膜中通道尺寸( $1\text{-}2\text{ nm}$ )相差还较大,相应的人工纳米通道对流体输运行为的调控还不够精细。与此同时,随着纳米通道尺寸的减小,通道内的静电双电层结构会发生改变,离子水合作用、空间位阻效应以及范德华(vdW)相互作用对流体输运行为的影响也将越来越显著。因此,开展亚纳米尺寸(sub- $2\text{ nm}$ )通道的仿生设计以及相应的流体输运行为研究对于进一步完善纳米流体学基本理论,拓展功能化纳米流体器件的应用具有重要意义。但是,普通实验材料和制备技术所得到的纳米通道已经不能满足研究的需求,亟需发展新型的纳米通道材料及其制备方法。

近年来,随着纳米制备技术的不断发展,具有不同通道尺寸(几个埃米到几百个纳米)的新型纳米材料如碳纳米管(CNT)<sup>[11]</sup>、氮化硼纳米管(BNNT)<sup>[12]</sup>、二氧化硅纳米管<sup>[13]</sup>、纳米多孔石墨烯(NPGN)<sup>[14]</sup>不断出现。这些纳米通道材料为亚纳米尺度通道的仿生设计提供了原始模板。然而,由于这些纳米通道材料尺寸较小,对其直接进行功能化设计和修饰的实验难度大、成本高、盲目性强。因此,在实验进行仿生设计之前,有必要先从理论上证明对亚纳米尺度通道材料进行仿生设计的可行性。随着计算机技术的发展,分子模拟方法逐渐发展成为材料分子设计与性能预测的重要手段之一。分子模拟方法的基本过程就是在进行实验制备之前,首先通过计算机模拟来仿真实验,验证材料的设计是否达到了预想的性能和功能要求,仿真结果可以为材料的实验制备提供直接的指导,大大提高实验的成功率和降低实验的盲目性。目前通过对一些纳米通道材料结构的理论设计与模拟,已经从理论上证明了所设计材料在海水淡化、离子/气体分离等领域应用的可行性,并且部分理论结果已经得到了实验的证实。因此,分子模拟方法在研究纳米通道仿生设计中具有独特的优势。

本章将首先对纳米流体学进行概述,然后对纳米通道仿生设计及流体在仿生纳米通道内输运行为研究的实验研究现状进行总结,指出目前实验研究的不足以及未来的发展方向,接着介绍分子模拟方法在纳米通道仿生设计及流体输运行为研究中的应用,最后总结提出本论文的研究思路、研究内容及意义。

## 1.2 纳米流体学概述

### 1.2.1 纳米流体学简介

纳米流体学是研究流体在纳米尺度( $<100\text{ nm}$ )通道内输运行为及其应用的一门学

科。纳米流体学并不是一门新兴学科，人们开展纳米流体学相关研究已经有近百年的时间。起初由于纳米技术相对落后，纳米尺度流体输运行为的监测相对困难，纳米流体学并不为人们所熟知。20世纪90年代以后，随着X-射线刻蚀、离子束刻蚀、软光刻蚀以及自下而上的结构组装等先进纳米制备技术的发展，使得纳米尺度通道的制备变的越来越容易，同时原子力显微镜（AFM）、扫描隧道显微镜（STM）等先进纳米分析检测设备的发明，为测量和调控纳米尺度流体输运行为成为可能，自此纳米流体学逐渐进入人们的视野。总结起来，纳米流体学的发展主要集中在以下四个方面<sup>[15]</sup>：（1）由于固体纳米材料的微结构更容易控制，人们不断寻求用固体纳米材料取代聚合物材料实现纳米尺度分子的操控<sup>[16]</sup>；（2）随着纳米制备技术的不断发展，新型功能化纳米流体器件不断涌现；（3）用来进行纳米尺度流体输运行为监测的新设备不断出现；（4）由于纳米通道具有高的比表面积，研究流体在纳米通道内的输运行为，可以揭示并预测新的物理现象。随着研究的不断深入，纳米流体学已在单分子检测、分子分离、能源转换等领域展现出巨大的应用潜力。

### 1.2.2 描述纳米通道内流体传输行为的基本理论

纳米流体学的研究内容主要是纳米尺度通道内流体的输运性质，涉及包括生物学、物理学、化学、材料学等在内的多个学科门类，是一个学科高度交叉的研究领域，如图1-2所示<sup>[17]</sup>。由于纳米流体学涉及学科门类和研究领域众多，对应的描述流体输运行为的理论也很多，本节将重点概括与本论文密切相关的描述流体输运性质的基本理论，特别是描述纳米通道内离子传输行为的基本理论。

由于纳米通道尺寸小、比表面积大，流体在纳米通道内传输会展现出很多宏观体系中所不具有的新现象。流体在纳米通道内输运过程中存在的微观相互作用主要包括：静电相互作用、vdW相互作用和空间位阻/水合作用。不同的微观相互作用具有不同的作用范围，接下来就分别对各个相互作用做详细介绍<sup>[18]</sup>。

（1）空间位阻/水合作用：水合作用是一种物质与水结合的过程，例如离子周围一般具有一层或几层水分子，形成水合离子。水合作用的大小与物质周围水分子之间形成的氢键有关，并且不同物质的水合能力各不相同。实验和理论研究表明，水合作用的作用范围为1~2 nm<sup>[19]</sup>。

（2）vdW相互作用：vdW相互作用是由分子或原子电荷分布瞬时波动引发的，其作用范围一般为1~50 nm。



(3) 静电相互作用：纳米通道内静电相互作用来源于流体中带电粒子与通道表面电荷间的相互作用，其作用范围与流体中电解质溶液浓度、带电粒子种类、通道表面电荷等因素有关，其作用范围通常为 1~100 nm。

一般来说，这三种相互作用中静电相互作用最强，在流体输运性质中起决定性作用，并且静电相互作用调控方便，因而针对流体输运过程中有关静电相互作用的研究最为深入，应用也最为广泛。接下来将对这三种相互作用在流体输运过程中的作用进行介绍，并重点讨论静电相互作用对流体输运行为调控的现象、机制和应用。

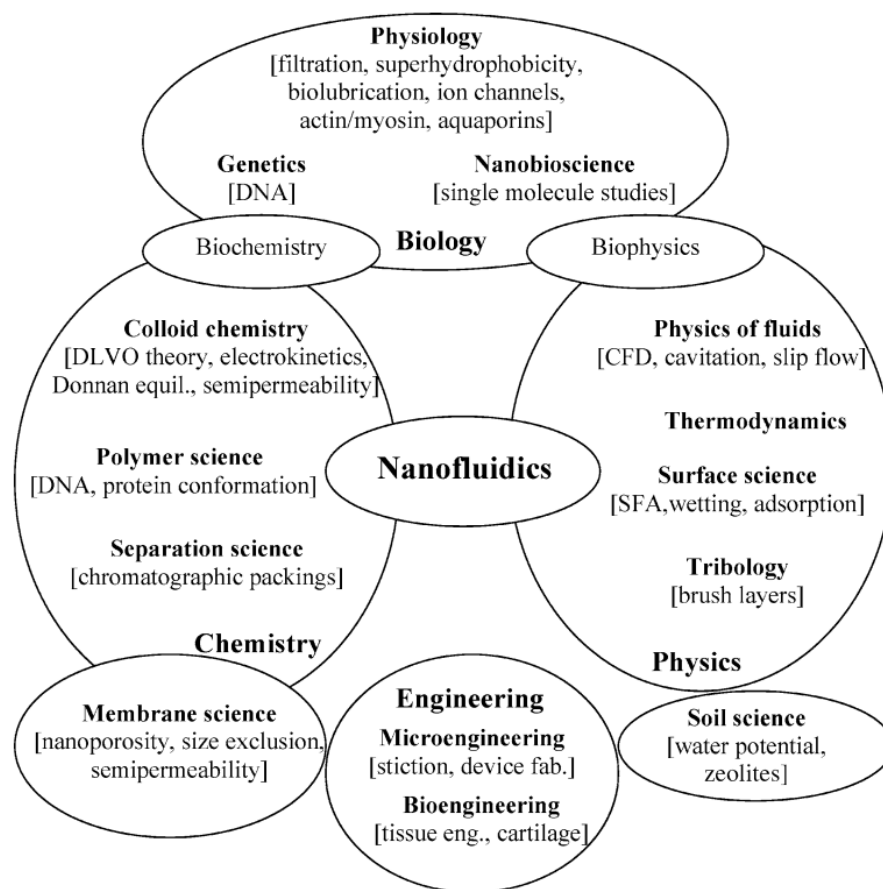


图 1-2 纳米流体学涉及的研究领域及相关的基本理论<sup>[17]</sup>

Fig1-2 Classical disciplines related to nanofluidics and some of the relevant subjects studied

### 1.2.2.1 双电层理论

在电解质溶液中，通道表面常因表面基团的解离或者从溶液中选择性的吸附某种电性的离子而带电。带电的通道表面进一步会排斥溶液中相同电性的离子并将异性离子吸引至表面附近。从而在通道表面形成由带电通道表面和聚集的异性离子构成的静电双电层<sup>[20]</sup>，如图 1-3 所示。自通道表面至溶液，第一层是由通道表面基团解离或吸附溶液中的离子形成的 Helmholtz 层，第二层是通过静电吸引作用紧密吸附在通道表面包含水合或

部分水合反离子的 Stern 层。这两层中的离子均紧密吸附在通道表面不可移动，因此有时也将这两层统称为 Stern 层。最外层是包含可移动同离子和反离子的扩散层。双电层中的电势与表面距离成指数变化趋势，其厚度可用德拜长度 ( $\lambda_D$ ) 来衡量<sup>[21]</sup>：

$$\lambda_D = \sqrt{\epsilon \epsilon_0 k_B T / 2n_{bulk} z^2 e^2} \quad (1-1)$$

式中， $\epsilon$  是水的介电常数， $\epsilon_0$  是真空介电常数， $k_B$  表示玻尔兹曼常数， $T$  是热力学温度， $n_{bulk}$  是体相电解质浓度， $z$  是离子价态， $e$  是电子电量。从该式可以看出， $\lambda_D$  与电解质溶液浓度成反比，一般在 1~100 nm 范围内波动。因此，当纳米通道半径小于  $\lambda_D$  时，通道内会发生同性离子排斥，异性离子吸引的现象。利用这一现象，可以实现离子的选择性传输。

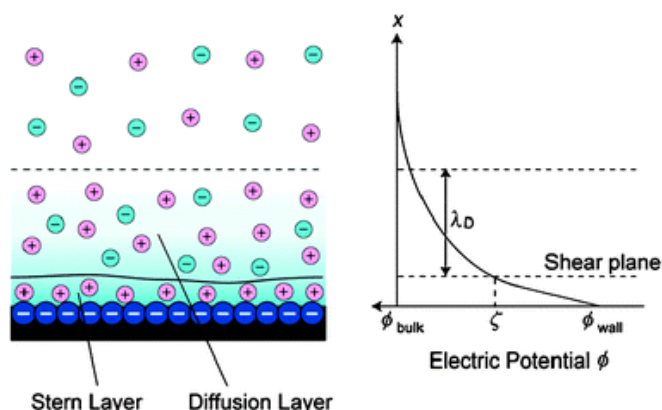


图 1-3 固体表面双电层模型及其电势分布示意图<sup>[20]</sup>

Fig1-3 Schematic of an electrical double layer and electric potential profile normal to a solid surface

### 1.2.2.2 纳米通道内的电动效应

当在纳米通道两侧施加外电场时，电解质溶液中的离子会在纳米通道内传输，其传输方式受离子之间、离子与电场之间、离子与通道表面电荷之间的相互作用所控制。主要的物理现象包括电渗、电泳、浓差极化等，接下来就针对这三种电动现象做详细介绍。

(1) 电渗：在外加电场下，带电通道表面吸附的异性离子会发生定向移动，由于液体粘性的影响，这些定向移动的离子会拖动流体一起移动。这种在外电场下靠近带电通道的流体相对通道表面移动的现象称为电渗现象。在双电层中，自通道表面至溶液内部电渗流速度逐渐增大。当双电层厚度相对通道直径来说很小时，Smoluchowski 等人推导出电渗流的最大速度公式<sup>[22]</sup>：

$$v_{eo} = - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta E_x}{\eta} \quad (1-2)$$

式中， $\zeta$  表示 Zeta 电位， $\eta$  表示流体动态粘度， $E_x$  表示平行于通道表面的电场强度。电

渗迁移率公式为:

$$\mu_{eo} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad (1-3)$$

当双电层厚度较大时, 电渗流速度与通道内电势分布有关, 具体公式为:

$$v_{eo} = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta E_x}{\eta} \left( 1 - \frac{\psi(z)}{\zeta} \right) \quad (1-4)$$

式中,  $\psi(z)$  表示垂直于通道表面指向通道中心的电势。目前, 电渗现象在物质分离与微流体领域具有广泛应用。在纳米流体领域, 由于通道内双电层厚度与孔径大小相近, 电渗现象在很大程度上受到限制, 应用较少。

(2) 电泳: 在外电场下, 电解质溶液中离子定向移动的现象称为电泳。与电渗现象不同, 电泳过程只考虑离子的运动而不考虑流体的运动。从前面双电层理论中可知, 带电粒子表面会被带同样电量大小的反离子所包围形成双电层, 对外表现为电中性。当施加外电场时, 带电粒子沿电场方向运移, 而双电层中的反离子沿相反的方向运移。因此在稳态流体中, 离子在流体中运移而流体整体保持静止。在纳米流体中, 电泳是最主要的电动现象。

(3) 浓差极化: 在前面双电层理论中提到当双电层厚度与纳米通道尺寸相当时, 与通道内表面电性相反的离子容易进入通道内部, 而电性相同的离子会被排出, 这种现象称为排出-富集效应。一般用排出富集参数  $\beta$  来定量描述排出-富集效应:

$$\beta = \frac{c_{eff}(x)}{c^*(x)} = \frac{P_{eff}}{P^*} \quad (1-5)$$

式中,  $c_{eff}$  表示纳米通道带电时的离子有效浓度,  $c^*$  表示纳米通道不带电时的离子浓度,  $P$  表示透过率。

对于纳米通道内双电层重合的情况, 通道内的电势分布为:

$$\psi(z) = \frac{\zeta \cosh((h/2 - z)/\lambda_D)}{\cosh(h/2\lambda_D)} \quad (1-6)$$

式中,  $h$  表示孔径大小。由此可以计算出排出-富集参数:

$$\beta = \frac{1}{h} \int_0^h \exp\left(\frac{-q\zeta \cosh((h/2 - z)/\lambda_D)}{k_B T \cosh(h/2\lambda_D)}\right) dz \quad (1-7)$$

从该式中可以看出, 双电层厚度  $\lambda_D$ 、纳米通道孔径大小  $h$ 、离子电量  $q$ 、通道表面 Zeta 电位对于排出-富集效应都有重要的影响。

以带负电的纳米通道为例，由于排出-富集效应，阳离子在通道内的扩散速率大于体相中的扩散速率。阳离子由正极流向负极，因此靠近正极一侧的纳米通道内阳离子被排空，而靠近负极一侧的纳米通道内阳离子富集。为了维持通道内的电中性，负离子也分别在靠近负极一侧纳米通道内富集而在正极一侧被排空，由此造成通道两侧离子浓度不同的现象称为浓差极化<sup>[15,23]</sup>。一般情况下，纳米通道中的这种浓差极化会提高通道一侧的离子浓度而降低  $\lambda_D$  从而降低通道的离子选择性，进一步会导致通道阻塞，是一种不受欢迎的现象。

### 1.2.2.3 纳米通道中的电动理论

目前纳米流体器件中纳米通道尺寸均在几纳米到几百纳米之间，在这样的通道中流体仍可认为是连续介质，可以用流体力学与电动力学相结合的理论来描述流体输运行为。但当通道尺寸小于 5 nm 以后，连续介质假设不再成立，需要用到分子动力学甚至量子力学的方法来描述流体输运行为。接下来就对不同尺度下描述流体输运行为的基本理论做简要介绍。

#### (1) 连续介质理论

当纳米通道尺寸较大时，流体中离子的传输可以用流体力学中的 Nernst-Planck 方程进行描述，电场中纳米通道内的电势分布可以用 Poisson 方程进行描述，电场中离子的分布可以用 Boltzmann 方程进行描述，流体本身的运动可以用 Navier-Stokes 方程进行描述。

首先，纳米通道内电势可以分为两部分：

$$\Phi = \Psi(x, y) + \varphi(x, z) \quad (1-8)$$

式中， $\Psi$  表示由通道表面电荷产生的电势， $\varphi$  表示涌动电势对总电势的贡献， $x$  表示沿通道纵向方向， $z$  表示垂直于通道表面的方向。一般来说，通道  $x$  方向要比  $z$  方向尺寸大的多，因此可以假设沿  $z$  方向的电势梯度远大于  $x$  方向电势梯度，并且通道内沿  $z$  方向的离子浓度符合 Boltzmann 分布<sup>[24]</sup>：

$$c_{\pm} = z_{\mp} c^* \exp\left(\mp \frac{z_{\pm} e \Psi}{k_B T}\right) \quad (1-9)$$

式中， $z$  表示离子价态， $c^*$  表示流体体相密度。在这些假设下，根据 Poisson 方程可以得到孔内的电势分布：

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho_e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (1-10)$$

式中,  $\rho_e$  表示通道表面净电荷密度。同时根据法拉第定律, 式 (1-10) 也可以写成:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum Z_i c_i \quad (1-11)$$

式中,  $F$  表示法拉第常数, 离子浓度可以联立式 (1-9) 获得。

纳米通道内离子的输运可以由 Nernst-Planck 方程给出, 离子电流由扩散电流、离子在电场中的迁移电流和对流三部分组成。由此可以得到通道内离子电流的公式:

$$J_i = -D_i \nabla c_i - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \nabla \Phi \pm v_c c_i \quad (1-12)$$

式中,  $D_i$  表示  $i$  离子的扩散系数,  $v_c$  表示对流速度场。由质量守恒定律, 可以得出:

$$\nabla \cdot J = 0 \quad (1-13)$$

通道内流体的整体输运性质可以由简化的 Navier-Stokes 方程给出:

$$\nabla \cdot v_c = 0 \quad (1-14)$$

$$-\nabla p - F \sum z_i c_i \nabla \Phi + \eta \nabla^2 v_c = 0 \quad (1-15)$$

其中, 第一个方程为连续性方程, 第二个方程为动量方程。对于该方程, 特别需要指出, 这里假设了流体每一点的密度不随时间变化, 流体是牛顿流体。此外, 体系的粘度是常数, 流体是不可压缩性流体。由于一般情况下研究的体系都是基于稳态的水体系, 上述假设都是适用的, 而对于非水体系不适用。对于动量方程, 第一项为压力梯度对动量的贡献, 第二项是电场对动量的贡献, 包括浓度极化和涌动电势的作用, 第三项是流体粘度的贡献。通过联立式 (1-9) - (1-15), 并考虑边界条件情况下即可求解纳米通道内离子输运行为。

纳米通道和体相固液接触面的边界条件可以由以下公式给出:

$$\nabla_{\perp} \Phi = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (1-16)$$

$$J_{\perp} = 0 \quad (1-17)$$

$$v_c = 0 \quad (1-18)$$

式中,  $\sigma$  表示通道表面电荷密度,  $\perp$  表示垂直于通道表面方向。式 (1-16) 表示电场的

连续性边界条件，式（1-17）表示流体流量的无穿透边界条件，式（1-18）表示无滑移边界条件。

在体相溶液边界处的边界条件为：

$$\Phi = \Phi^* \quad (1-19)$$

$$c = c^* \quad (1-20)$$

$$\nabla_{\perp} v_c = 0 \quad (1-21)$$

$$p = 0 \quad (1-22)$$

式中，\*表示体相的数值。通过联立式（1-8）-（1-22）即可解出纳米通道内离子输运行为。进一步纳米通道内离子电流的大小可以由通道内电流密度积分获得。

## （2）随机动力学与分子动力学理论

当纳米通道尺寸小于 5 nm 时，连续介质理论不再成立，流体在纳米通道内运移需要考虑为由分散的粒子组成。这时分子动力学（MD）模拟方法成为研究流体在纳米通道内输运行为的重要手段<sup>[25-27]</sup>，具体有关 MD 模拟的介绍可见本章 1.4 节相关内容。但是，MD 模拟在研究分子或离子在纳米通道内输运过程中也面临很多问题。首先面临的的就是模拟的时间尺度问题，离子或分子在纳米通道内传输一般需要几微秒的时间，并且离子或分子的通量低，这远远超过了 MD 模拟的时间尺度，计算量巨大<sup>[20]</sup>。同时，MD 模拟在计算通道导电性方面也会遇到很大困难。

随机动力学模拟的出现，为研究分子或离子在纳米通道内输运行为提供了另一种可行的方案。随机动力学的基本方程为 Langevin 方程，对第 i 个粒子：

$$m_i \ddot{x}(t) = F_i(x_i(t)) - F_{i,frictional}(x_i(t)) + R_i(t) \quad (1-23)$$

式中，右侧第一项表示第 i 粒子与其他粒子间的相互作用力，第二项表示该粒子受到来自溶液的作用，第三项表示外加应力场对粒子的作用。根据积分步长与粒子速度弛豫时间的关系，可以将 Langevin 方程分为以下三种情况：第一种是当粒子速度弛豫时间远大于积分步长时，可以忽略溶液对粒子的作用，方程可简化为牛顿力学方程；第二种是当粒子速度弛豫时间远小于积分步长时，溶液对粒子的作用起主导作用；第三种是粒子速度弛豫时间与积分步长相等的情况。根据这三种情况，可以分别给出简化的 Langevin 方程进行求解。

### 1.2.3 纳米通道的应用

纳米通道应用广泛，但受篇幅的限制无法一一进行介绍。针对本论文的研究内容，本节主要针对纳米通道在流体输运行为调控、能源转换、分子分离等领域的应用做简要概述。

### 1.2.3.1 流体输运行为调控

微流体通道流体输运行为调控主要是针对流体本身的控制，流体内部的离子或分子仅是伴随着流体的传输而传输，而纳米通道内，流体传输行为的调控主要是针对流体内部分子或离子输运行为的调控。这主要是由于，一方面，纳米通道尺寸与通道双电层厚度相当，这使得根据分子带电状态调控分子传输行为成为可能；另一方面，分子尺寸尤其是生物分子尺寸大都在纳米尺度范围，这使得根据纳米通道大小实现选择性分子传输成为可能。

在纳米通道内，流体输运行为调控主要是根据电动力学原理来实现的<sup>[28]</sup>。Kuo 等人<sup>[29]</sup>与 Schoch 等人<sup>[30]</sup>通过改变溶液 pH 与电解质溶液浓度的方法，实现了通道内电势分布的调控，从而实现了纳米通道内分子传输行为的调控。Karnik 等人<sup>[31]</sup>则通过在纳米通道孔壁内镶嵌电极的方法实现了对纳米通道内壁双电层结构的调控。Miedema 等人<sup>[32]</sup>提出了一种更加直接的调控纳米通道内流体输运行为的方法，他们通过改变纳米通道内壁官能团的极性，设计了具有流体单向导通性的纳米流体二极管。近年来，类似于集成电路的发展，纳米流体学也逐渐向着更加集成化、微型化的方向发展。因此，设计制备具有晶体二极管<sup>[33]</sup>、三极管<sup>[34]</sup>功能的纳米通道逐渐成为研究的热点。

### 1.2.3.2 能源转换

纳米通道内机械能向电能的转化是近年来研究的热点问题之一。纳米流体体系能源转化的优势在于纳米通道尺寸较小、集成化高，可以产生较高的能量密度。二十世纪六十年代，Burgreen 与 Nakache 等人<sup>[35]</sup>从理论上预测了纳米通道内流体机械能向电能转化的可行性，但其转化效率较低。此后，研究人员不断探索提高纳米通道内能源转化效率的方法。研究发现，利用纳米通道内流体滑移是提高纳米流体体系能源转化效率的有效方法之一<sup>[36]</sup>。

### 1.2.3.3 分子分离

利用纳米通道进行分子分离的过程中，存在的主要作用力包括水流拖拽力、静电力、范德华力、溶剂化力、熵作用力等。接下来就围绕依靠这几种相互作用进行分子分离的纳米通道进行介绍。

纳米通道内依靠水流拖拽力进行分子分离的原理主要是利用流体力学中的层析现

象，依靠不同大小分子在纳米通道内流速不同实现分离。Blom 等人<sup>[37]</sup>利用层析现象在高度为 1  $\mu\text{m}$  的通道内实现了 10 nm 颗粒的分离。纳米通道内静电力主要作用于通道内双电层内部，并且垂直于流体传输方向。纳米通道内流体渗流接近于抛物线型，因此处于双电层内的带电分子流动较慢，而处于通道中心位置的带电分子传输速率较高，从而实现分离<sup>[38]</sup>。通常分离过程中会伴随体系熵的增加，而熵增不利于分子分离。然而在纳米通道内可以利用熵的变化实现 DNA 分子的分离。纳米通道内限制性的空间会减小 DNA 分子扩散自由度，因此 DNA 分子倾向优先存在于能使其自由扩散的纳米通道内，这种现象也被称为熵俘获现象<sup>[39]</sup>。

利用纳米通道进行分离的一个主要缺点是其低的样品输出量，造成输出样品检测的困难。解决这一问题的一个途径是采用连续分离的方法，通过增加分离时间，提高样品的输出量；另一个途径是并行分离，同时在多个纳米通道内进行分离，减小偶然误差，提高检测精度。

### 1.3 纳米通道仿生设计及流体在仿生纳米通道内输运行为研究

从上一节的介绍可以看出，虽然纳米流体学是一门新兴学科，但其发展迅速应用潜力巨大。纳米通道是纳米流体器件的关键组成部分，纳米通道的功能决定着纳米流体器件的应用。因此，如何设计与制备功能化的纳米通道是制约纳米流体学发展的关键问题之一。生物体细胞膜中存在各种各样的蛋白质通道，它们是细胞内外进行物质与能量交换的媒介，并且这些通道大多具有环境响应性功能，对于维持生物体基本的生理过程以及生物体各种功能的调控具有重要作用。这些生物通道可以为功能化人工纳米通道的设计提供设计灵感。接下来就对人们在纳米通道仿生设计及流体在仿生纳米通道内输运行为研究中所开展的工作进行概述。

#### 1.3.1 生物通道与仿生原理

生物细胞中产生的某些蛋白质能够相互聚集，镶嵌在细胞膜上形成中空的通道结构，这些中空的通道是水溶性物质进出细胞的主要通道。根据通道结构与化学组成的不同，通道内传输的物质也各不相同，从而形成功能各异的生物膜通道，对于调节细胞的正常功能具有重要意义。此外，细胞所处的环境（温度、光、化学组成）复杂多变，细胞膜中的这些通道必须“学会”如何针对外界刺激种类、强度，做出相应的响应，才能保持细胞在复杂环境中能够生存。生物膜通道的多样性及其应对外界环境的响应机制，为细



胞乃至生物体应对外界环境变化奠定了基础。但是细胞膜中的这些蛋白质通道只能在脂质膜中发挥作用，应用范围受到极大限制。

虽然生物膜中蛋白质通道的应用范围受限，但可以根据其结构与功能关系，仿生设计与制备基于固体材料的人工纳米通道结构，而功能性纳米通道结构的成功制备必将促进纳米流体学的快速发展。在固体纳米通道制备过程中，研究人员利用各种物理化学手段，根据生物通道结构特点，对固体材料中的通道结构进行相应的控制，通过调控通道与所输运物质间的相互作用（如静电相互作用、vdW 相互作用、氢键相互作用等），实现了对通道内输运物质的智能调控<sup>[15]</sup>。

如图 1-4 所示为根据生物离子通道结构与功能关系仿生设计功能性人工纳米离子通道的原理图。Pakhomov 等人<sup>[40]</sup>通过研究生物膜中离子通道的电压-电流关系发现，生物离子通道具有类似晶体二极管的单向导通特性（离子电流整流特性）。通过分析生物离子通道的结构特点发现生物离子通道非对称的通道结构、较小的通道尺寸以及带电的通道内表面是生物离子通道具有离子电流整流功能的关键因素。研究人员根据生物离子通道的这些结构特征，仿生设计制备了具有离子电流整流功能的人工纳米离子通道<sup>[41]</sup>。

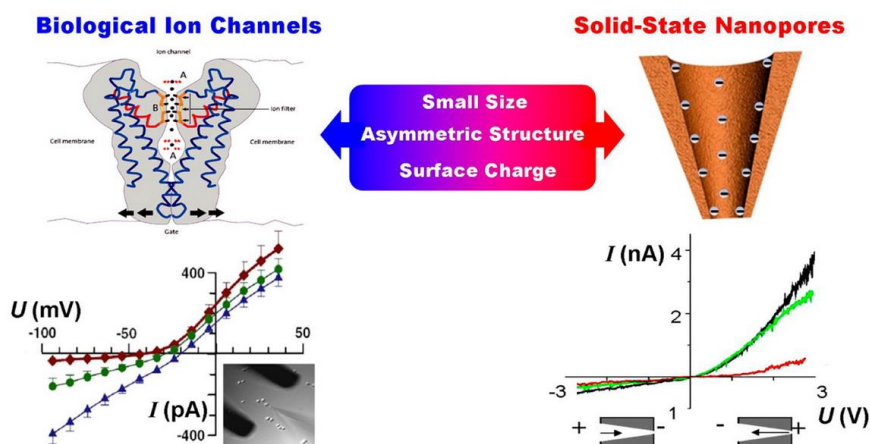


图 1-4 仿生固体纳米离子通道设计原理图<sup>[40, 41]</sup>

Fig1-4 Design principles of ion-channel-mimetic solid-state nanopores

### 1.3.2 仿生固体纳米通道

由于生物通道只能在磷脂膜中发挥作用，其应用受到极大限制。相比于生物通道，人工纳米通道具有稳定的物理性质，并且其通道结构及通道表面性质可控性更强，因此针对人工纳米通道制备的研究发展迅速。目前常用的固体纳米通道制备方法有阳极氧化法<sup>[42]</sup>、化学侵蚀、重离子轰击径迹法<sup>[43]</sup>、离子束雕刻法<sup>[44]</sup>、电子束雕刻法<sup>[45]</sup>、电化学刻蚀法<sup>[46]</sup>等。用来构筑纳米通道的材料主要分为无机材料、有机材料和复合材料。无机材

料中，氮化硅材料制备的纳米通道，可以用来进行 DNA 测序<sup>[47]</sup>。有机材料中，聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚酰亚胺（PI）和聚碳酸酯（PC）等<sup>[48-51]</sup>能通过重离子轰击和化学侵蚀的方法制备具有不同形状的纳米通道结构。复合材料是结合无机与有机材料各自的优势来构筑纳米通道的一类材料<sup>[52]</sup>。

利用这些纳米通道材料和纳米通道制备方法，Zhang 等人<sup>[53]</sup>根据生物离子通道的沙漏型结构（图 1-5（a）），通过化学侵蚀的方法在 PET 有机膜中，制备了一系列形状连续变化的沙漏型人工纳米通道，如图 1-5（b）所示。通过研究这些纳米通道的伏安特性可知，随着纳米通道结构由非对称向对称性转变，离子电流也由非对称到对称性转变。在生物离子通道中（图 1-5（c）），非对称的离子通道一般具有离子电流整流功能，而对称的生物离子通道往往具有离子传输的门控功能。根据生物离子通道的这些结构与功能关系，Xiao 等人<sup>[54]</sup>同样用化学侵蚀的方法在 PET 有机膜中，设计制备了一系列结构连续变化的人工纳米通道，如图 1-5（d）所示。研究发现，所制备的人工纳米通道具有可控的离子电流整流和离子门控功能。基于生物通道仿生设计的固体纳米通道在 DNA 测序<sup>[55]</sup>、离子电流调控、生物分子检测、能源转化等领域展现出了诱人的应用前景<sup>[56]</sup>。

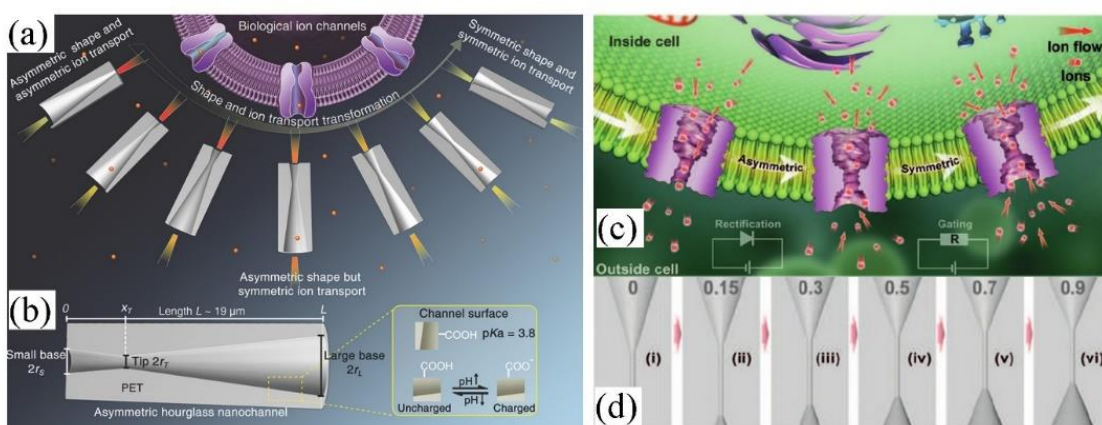


图 1-5 仿生设计形状连续变化的沙漏型纳米通道<sup>[53, 54]</sup>

**Fig1-5 Bioinspired single asymmetric hourglass nanochannel systems demonstrating continuous shape transformation**

此外，由于生物膜中纳米通道内部结构复杂，纳米通道制备完成后通常需要进一步对通道内壁进行修饰来增强其功能性。目前，对纳米通道进行修饰的方法主要有金属元素的化学镀<sup>[57]</sup>、功能分子的化学修饰<sup>[58, 59]</sup>、功能分子在通道内壁的自组装<sup>[60, 61]</sup>、离子溅射<sup>[62]</sup>、物理/化学沉积<sup>[63]</sup>等。

### 1.3.3 仿生智能纳米通道

生物膜中的通道大都具有感知外部刺激做出智能响应的功能。根据生物通道的这种智能响应特性，近年来科研人员开展了大量研究，仿生设计制备了大量智能响应型纳米通道。总结起来，这些智能纳米通道大都是通过纳米通道内部修饰具有不同刺激响应性分子来实现的，接下来就来介绍仿生智能纳米通道的相关研究工作现状。

### 1.3.3.1 pH 响应智能纳米通道

如图 1-6 (a) 所示, Basit 等人<sup>[64]</sup>在 PI 基体上通过离子侵蚀的方法首先制备了锥形纳米通道(小口端直径为 20 nm, 大口端直径为 1.6  $\mu\text{m}$ ), 然后在该通道内表面进行甲基丙烯酸酰基-L-赖氨酸(methacryloyl-L-lysine)聚合物分子修饰。由于该聚合物分子在不同 pH 下可以呈现不同的带电状态, 因此可以通过调节溶液 pH 值实现纳米通道内表面带电性质的调控。图 1-6 (b) 表示在不同 pH 下, 该锥形纳米通道的 I-V 特性曲线。从图中看出, 在较高或较低 pH 值下该通道具有较好的离子电流整流效果, 而在中性 pH 值下该纳米通道离子电流整流效果不明显。

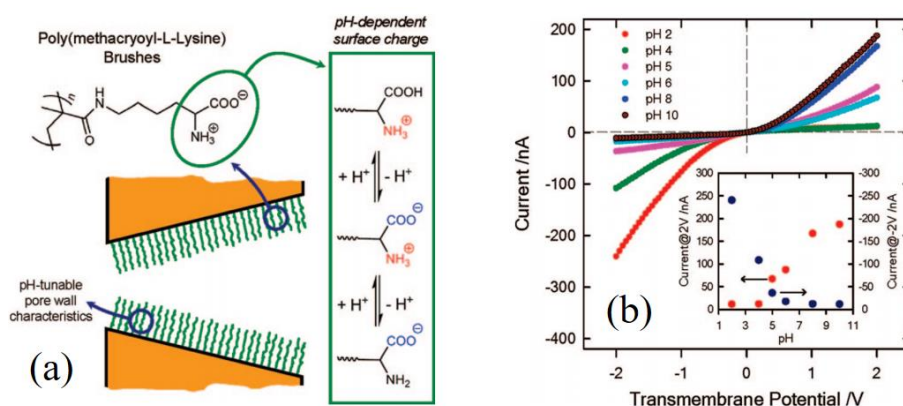


图 1-6 (a) 具有 pH 响应功能的锥形纳米通道, (b) 不同 pH 值下锥形纳米通道 I-V 特性曲线<sup>[64]</sup>

Fig1-6 (a) Schematic cartoon describing the polymer brush-modified conical nanochannel, (b) I-V curves corresponding to the poly brush-modified conical nanopore at different pH values

### 1.3.3.2 离子响应智能纳米通道

离子的跨膜运输对生命体的多种功能具有重要影响。例如  $\text{Al}^{3+}$  离子能够引发神经系统疾病,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  离子可以传递神经系统信号, 感知外界刺激。Liu 等人<sup>[65]</sup>受此启, 设计了一种具有 F<sup>-</sup> 离子响应的智能纳米通道, 如图 1-7 (a) 所示。他们通过离子侵蚀的方法首先在 PI 基体上制备了锥形纳米通道, 然后在该纳米通道内壁接枝 4-氨基苯硼酸 (APBA) 分子, 而 APBA 分子具有感知 F<sup>-</sup> 离子的功能。在不同 F<sup>-</sup> 离子浓度下, APBA 分子中硼原子会结合不同数目的 F<sup>-</sup> 离子 (图 1-7 (b)), 相应的分子带电量也随之发生改变。结合的 F<sup>-</sup> 离子越多, APBA 分子所带的负电荷越多。图 1-7 (c) 表示不同 F<sup>-</sup> 离子浓

度下，该纳米通道的离子电流整流比随离子浓度的变化曲线。从图中可以看出，纳米通道内壁引入 APBA 后，其对 F<sup>-</sup> 离子具有较强的敏感性，离子电流整流效果随离子浓度的增大而增大。当离子浓度过高后，溶液中的离子会屏蔽通道内壁产生的双电层，使该通道逐渐失去离子电流整流能力。

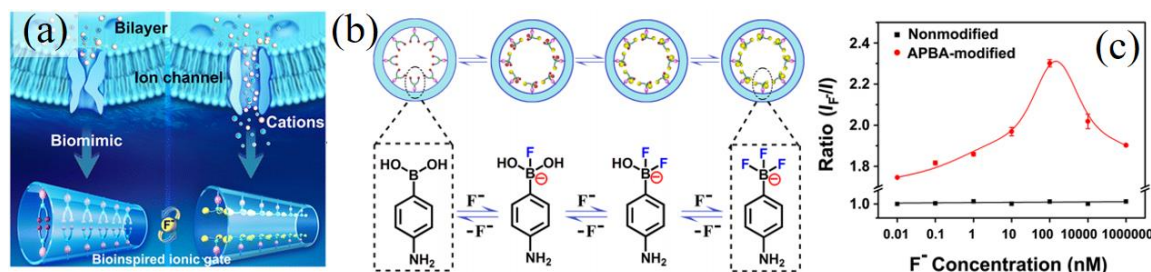


图 1-7 (a) 仿生设计 F<sup>-</sup> 离子门控纳米通道原理图，(b) APBA 修饰的纳米通道及其在不同 F<sup>-</sup> 离子浓度下的分子构型图，(c) 有无 APBA 修饰的纳米通道离子电流整流比随 F<sup>-</sup> 离子浓度变化曲线<sup>[65]</sup>

**Fig1-7 (a) Schematic demonstration of the simplified fluoride-driven ionic gate, (b) schematic representation of the reversible configuration of APBA under different F<sup>-</sup> concentration, (c) relationship between the current ratios and the concentration of F<sup>-</sup> before (black) and after (red) modification with APBA**

### 1.3.3.3 温度响应智能纳米通道

聚甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯 (PDMAEMA) 是一种具有温敏性质的聚合物分子，其临界相转变温度 (LCST) 在 40-50 °C 之间<sup>[66]</sup>。Zheng 等人<sup>[67]</sup>将该聚合物修饰在锥形纳米通道内表面来研究温度对锥形纳米通道离子输运行为的影响，如图 1-8 (a) 所示。当温度高于该聚合物分子 LCST 时，分子构形将由溶胀状态向收缩状态转变，从而增大通道的有效通道尺寸。图 1-8 (b) 表示 PDMAEMA 修饰后的锥形纳米通道在不同温度下的 I-V 特性曲线。从图中可以看出，当温度较低时 (25-35 °C)，该通道的 I-V 特性曲线随温度变化不明显，而当温度大于 40 °C 时，在正向电压下的离子电流增加较为明显。这是由于在温度小于 PDMAEMA 分子的 LCST 时，PDMAEMA 分子呈现溶胀状态，通道尺寸较小，具有较小的离子电流。当温度大于 PDMAEMA 分子的 LCST 时，PDMAEMA 分子呈现收缩状态，通道有效尺寸增大，从而导致离子电流有了较为明显的增大。但随着温度的继续增大，PDMAEMA 分子的构形不会再发生较为明显的变化，最终离子电流也不再发生明显变化。因此，通过在锥形纳米通道内修饰温度响应性分子，可以实现对纳米通道离子电流整流行为的智能调控。

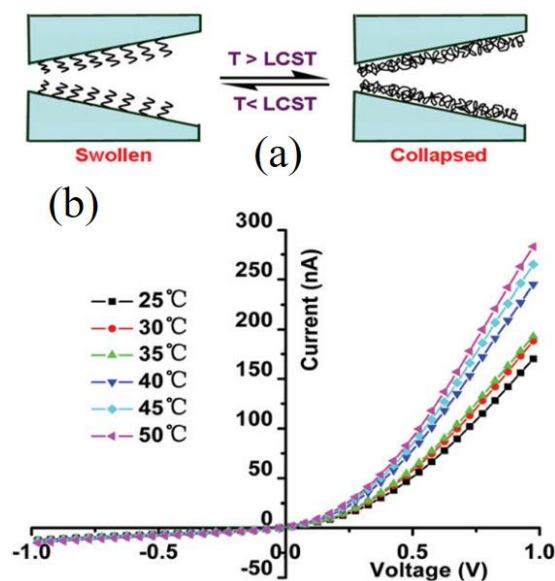


图 1-8 (a) 温度调控 PDMAEMA 修饰的纳米通道示意图, (b) 不同温度下 PDMAEMA 修饰的纳米通道 I-V 特性曲线<sup>[67]</sup>

Fig1-8 (a) Schematic diagram of the configuration change modulated by temperature on nanochannel walls modified with PDMAEMA, (b) I-V curves of the modified nanochannel at different temperatures

#### 1.3.3.4 复合响应智能纳米通道

如图 1-9 (a) 所示为 Channelrhodopsin-2 (ChR2) 生物通道结构示意图, 该通道是一种光/pH 双重响应调控的离子通道。受该通道启发, Xiao 等人<sup>[68]</sup>在锥形纳米通道 (图 1-9 (b)) 内表面修饰了具有 pH 与光复合响应的 HPTS (8-羟基芘-1, 3, 6-三磺酸盐) 分子 (图 1-9 (c)), 其响应机制如图 1-9 (d) 所示。无光条件下, 升高 pH 值, HPTS 分子中羟基发生部分解离, 分子整体呈现负电, 此时 HPTS 修饰后的锥形纳米通道具有一定的离子电流整流效果 (图 1-10 (b)); 降低 pH 值, HPTS 分子不带电, 该通道无离子电流整流效果 (图 1-10 (a))。在紫外光照射下, HPTS 分子中的磺酸盐解离带负电 (图 1-9 (d)), 此时该通道具有一定的离子电流整流效果 (图 1-10 (b)); 在高 pH 与紫外光共同作用下, 通道内表面所带电荷量最多, 其离子电流整流效果也最好 (图 1-10 (c))。

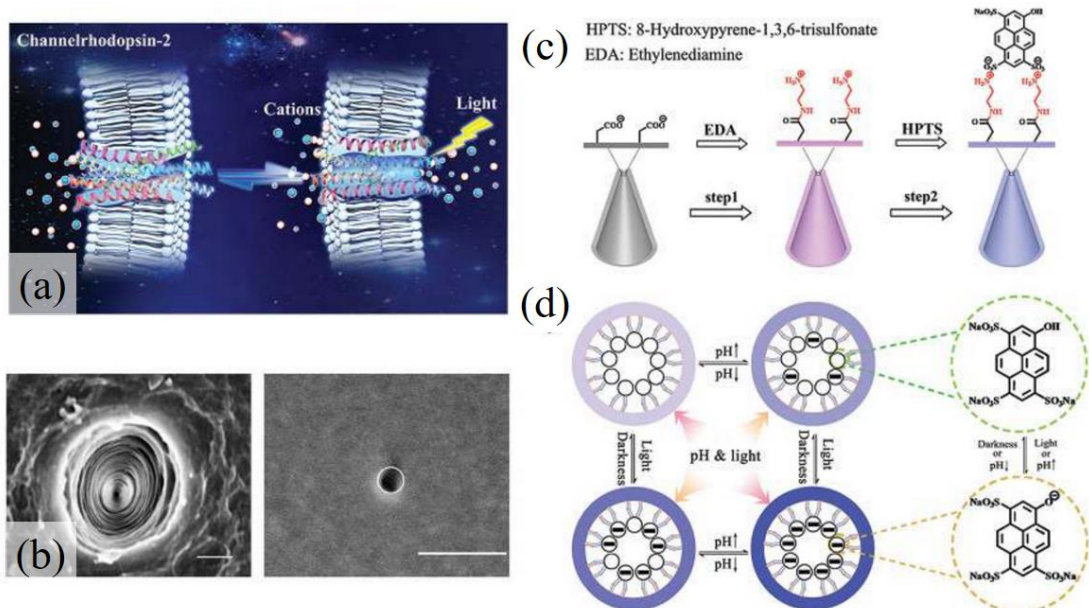


图 1-9 (a) 生物 ChR2 通道结构示意图, (b) 锥形纳米通道的基端与顶端扫描电镜图, (c) 锥形纳米通道 HPTS 分子修饰过程示意图, (d) HPTS 修饰后的锥形纳米通道 pH 与光响应原理图<sup>[68]</sup>

Fig1-9 (a) Drawing showing a biological ChR2 channel, (b) SEM images of the conical single nanochannel from base side (left) and tip side (right), (c) scheme of the HPTS modification process, (d) simplified illustration indicating the charge changes occurring in the inner wall of the nanochannel in the environmental pH and light

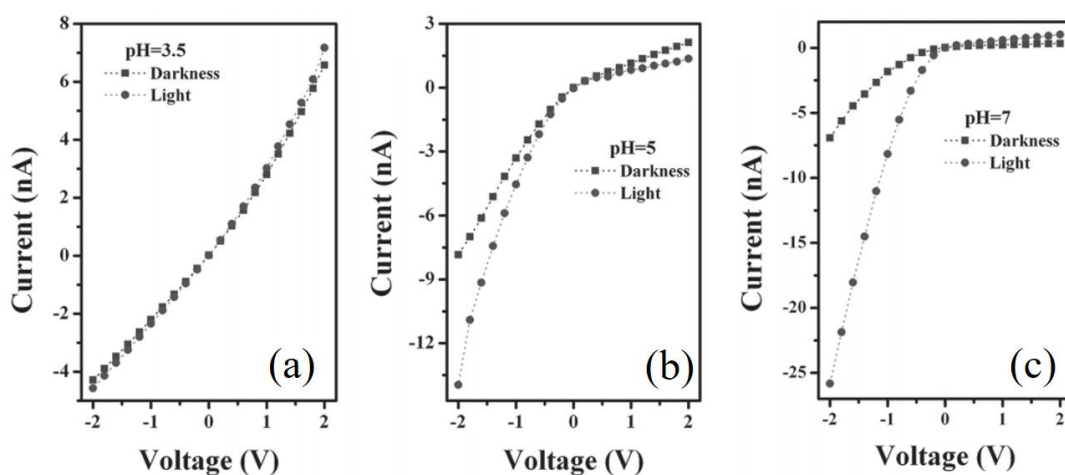


图 1-10 HPTS 修饰的纳米通道在不同光照与 pH 下的 I-V 特性曲线<sup>[68]</sup>

Fig1-10 The effect of light on the I-V curves of the HPTS-modified nanochannel at pH 3.5 (a), 5.0 (b), and 7.0 (c)

### 1.3.4 研究现状分析

从前面的介绍可以看出, 根据生物通道进行人工纳米通道的仿生设计与制备研究已经成为一个非常热门的前沿课题。经过多年的探索, 人工纳米通道仿生设计与制备已经

较为成熟，新型智能纳米通道不断出现，并且仿生设计的智能纳米通道已经应用到先进能源转换领域，为未来能源技术的创新提供了新思路、新理论和新方法。

尽管如此，目前纳米通道仿生设计及流体在仿生纳米通道内输运行为研究依然面临着几大挑战。首先，生物通道结构复杂，人们对其结构与功能认识还不够清晰，仿生设计存在一定的盲目性；其次，不同材料修饰的人工纳米通道内流体传输行为千差万别，针对纳米通道的修饰也存在一定盲目性；特别地，生物膜中通道尺寸多在几个纳米以内（亚纳米尺度），而由于实验制备技术的限制，目前仿生设计制备的纳米通道尺寸大都在5 nm以上，还不能设计制备与生物通道尺寸相当的人工纳米通道，研究尚存在空白。并且随着尺寸的减小，流体在纳米通道内传输过程中受到的相互作用也各不相同。在亚纳米尺度下，仿生设计的固体纳米通道是否仍具有在大尺度下的功能，流体在亚纳米尺度仿生通道内输运机制是什么，以及亚纳米尺度纳米通道如何构筑，这些问题都需要继续深入研究。

## 1.4 分子模拟在纳米通道仿生设计及流体输运行为研究中的应用

近年来，一些新型纳米通道材料，比如 CNT、石墨烯（GN）、自组装纳米管等，在亚纳米尺度通道设计中展现出巨大的应用潜力。但是这些新型纳米通道材料的制备仍然难度较大，并且直接应用这些材料开展纳米通道的仿生设计成本高、盲目性强。因此在人工纳米通道仿生设计制备之前，有必要首先从理论上证明其可行性。随着计算机软硬件技术的发展，分子模拟方法在研究亚纳米尺度通道内流体输运行为以及仿生设计功能化纳米通道中得到越来越多的关注。这些新材料和新方法的引入，有望揭示流体在亚纳米尺度通道内的传输机制，并在亚纳米尺度通道调节、控制乃至设计上获得新突破。接下来就对构筑亚纳米尺度通道的模板材料、分子模拟方法以及分子模拟在纳米通道仿生设计及流体输运行为研究中的应用做简要概述。

### 1.4.1 构筑亚纳米尺度通道的模板材料

#### 1.4.1.1 碳纳米管

单层 GN 绕其平面内的点阵矢量  $(m, n)$  卷曲可以形成圆柱形中空的 CNT<sup>[69]</sup>，如图 1-11 (a) 所示。根据点阵矢量  $(m, n)$  的不同，卷曲形成的 CNT 管径和手性各不相同。当  $m=n$  时，卷曲形成 armchair CNT (图 1-11 (b))；当  $m=0$  时，卷曲形成 zigzag CNT (图 1-11 (c))；当  $m \neq n$  时，卷曲形成 Chiral CNT (图 1-11 (d))<sup>[11]</sup>。目前 CNT 制备

技术相对成熟，其几何形状如孔径和尺寸，能够实现很好的控制。此外，还可以对 CNT 末端、外壁和内壁进行共价或非共价修饰以改变其物理化学性质。CNT 具有特定的一维通道、单一的化学性质、易于化学修饰以及较好的机械性等特点，作为亚纳米尺度通道仿生设计的模板材料具有独特的优势。此外，除碳元素外，其他元素，如硼、氮和硅等 [70]，也可以形成纳米管，其通道直径可以分布于几个纳米到上百个纳米范围。

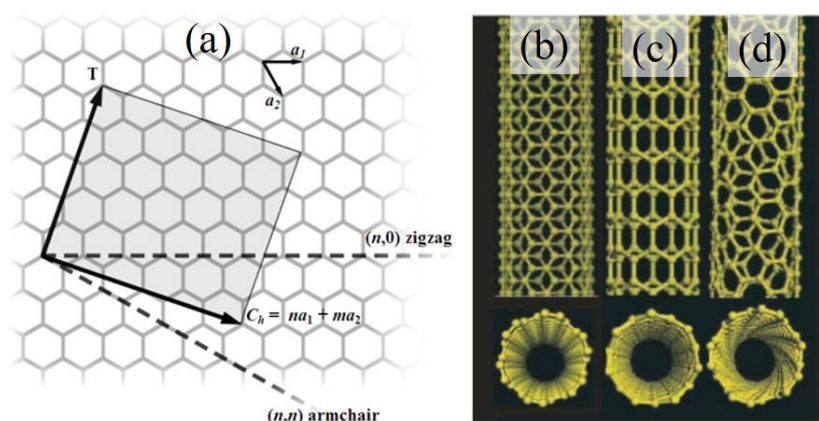


图 1-11 (a) GN 平面内点阵矢量  $(m, n)$  示意图<sup>[69]</sup>, (b) armchair CNT, (c) zigzag CNT, (d) chiral CNT<sup>[11]</sup>

Fig1-11 (a) The  $(n, m)$  nanotube naming scheme, schematic illustrations of the structures of (b) armchair, (c) zigzag, and (d) chiral carbon nanotube

#### 1.4.1.2 石墨烯

GN 的单原子层特性使其具备多重特殊性能<sup>[71]</sup>，如优异的导电导热性能、较高的力学性能、较高的光学透明性以及室温下的量子霍尔效应和极高的比表面积。GN 作为世界上最薄的新型二维材料正在给化学、物理、材料等领域带来一场全新的变革。

在纳米流体学领域，GN 可以用来搭建纳米通道，Radha 等人<sup>[72]</sup>在石墨表面搭建了通道高度为几个埃米的 GN 毛细纳米通道，如图 1-12 (a) 所示。研究发现，水分子在毛细渗吸作用下可以在 GN 纳米通道内快速运输。GN 具有较高的机械强度同时仅有单原子层的厚度，采用 NPGN 作为分离膜可以有效降低分离过程中由膜厚度造成的压力损耗，在气体/离子分离<sup>[73-75]</sup>、海水淡化<sup>[76]</sup>等领域具有重要应用（图 1-12 (b)）。Koenig 等人<sup>[77]</sup>采用控制紫外线暴露的方法制备了 NPGN，发现孔径为 0.34 nm 的 NPGN 对 H<sub>2</sub> 的透过率是 CH<sub>4</sub> 的 10<sup>4</sup> 倍。此外，NPGN 也可用来进行分子检测与 DNA 测序<sup>[78, 79]</sup>，具有非常高的精度和灵敏度。GN 柔韧性也较好，可以卷曲形成纳米通道<sup>[80, 81]</sup>，如图 1-12 (c) 所示。



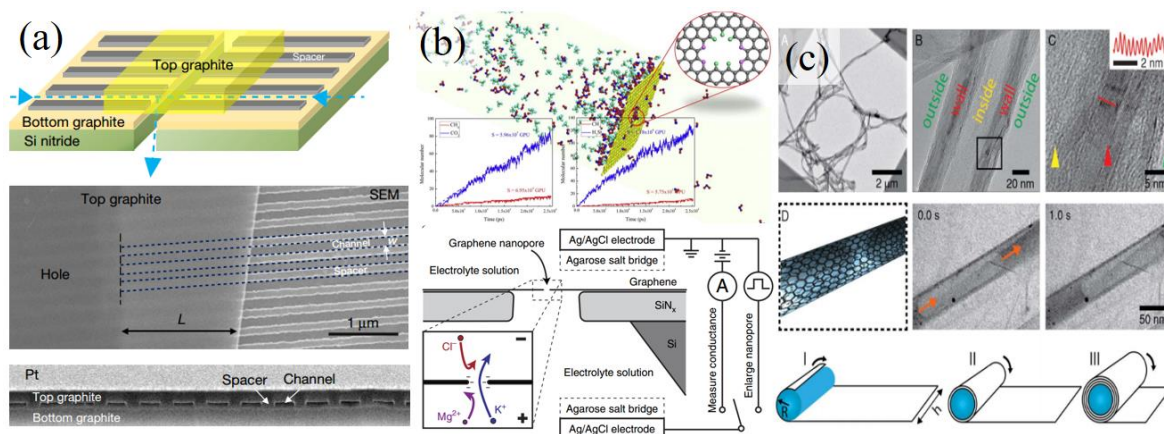


图 1-12 (a) GN 毛细纳米通道<sup>[72]</sup>, (b) NPGN 选择性分离膜<sup>[74]</sup>, (c) GN 卷曲纳米通道<sup>[80]</sup>  
**Fig1-12 (a) GN capillary nanochannels, (b) NPGN for selective separation, (c) scrolled GN nanochannels**

### 1.4.1.3 分子组装纳米管

除了上面介绍的亚纳米尺度通道材料，分子组装的方法也是构建亚纳米尺度通道的有效途径。这种自下而上的管状纳米结构构建方法，可以形成通道内径、长度可控的纳米管。分子组装纳米管在自然界中非常常见，尤其是在生物膜体系中更加常见<sup>[82]</sup>，很多生物分子如多肽<sup>[83]</sup>、蛋白质<sup>[84]</sup>、DNA<sup>[85]</sup>、磷脂、碳水化合物、以及一些超分子<sup>[86]</sup>都可以组装形成管状纳米结构，如图 1-13 所示。这些分子一般通过氢键、静电、范德华、 $\pi$ - $\pi$ 堆积等非键相互作用堆积在一起，形成中空的管状纳米结构，同时这些分子大都具有生物相容性，易于降解，在生物材料领域具有重要的应用价值。分子组装形成的管状结构优点在于孔径可控，缺点在于这些通过非键相互作用堆积在一起的结构力学性能一般，极易在外界环境干扰下发生结构变形甚至解组装。

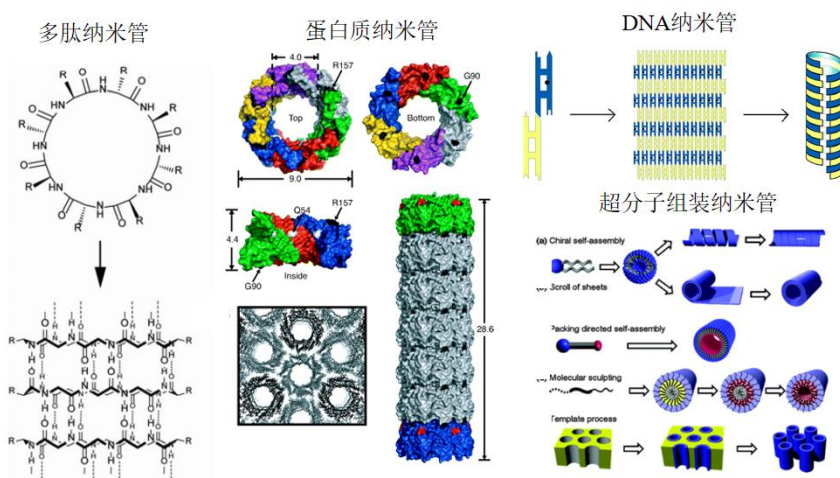


图 1-13 分子组装纳米管<sup>[83-86]</sup>

**Fig1-13 Molecules that assemble into nanotubes**

### 1.4.2 分子模拟简介

分子模拟（Molecular Simulation）是在实验基础上通过基本原理构建的一套模型和算法，利用计算机来模拟分子的结构和行为，进而模拟分子体系的各种物理化学性质。利用分子模拟方法可以从微观角度认识材料、模拟材料的结构、计算材料的性质、预测材料的行为、验证试验结果、重现试验过程。目前分子模拟在石油石化、材料科学和生物医药等方面得到广泛应用，发挥着其他方法无法替代的重要作用<sup>[87, 88]</sup>。

分子模拟的主要方法有量子力学模拟与经典力学模拟。量子力学模拟的主要方法有从头算方法、半经验方法、密度泛函（DFT）方法。经典力学模拟方法主要有分子力学模拟、MD 模拟、蒙特卡罗模拟以及布朗动力学模拟。

量子力学是利用波函数来研究微观粒子运动规律的一个学科，它以分子中电子的非定域化为基础，认为一切电子的行为可以用其波函数来表示。根据海森伯（Heisenberg）的测不准原理，量子力学可计算区间内电子出现的概率，其概率正比于波函数绝对值的平方，欲得到电子的波函数，需解薛定谔方程。但是分子中含有许多电子，受限于目前计算机硬件条件，要解此方程非常困难。因此，许多科学家们致力于改进量子计算方法来弥补计算机硬件上的不足。其中，最典型的简化计算方法就是密度泛函理论，这种方法在简化计算的同时还可以保持非常精确的计算结果。通过量子力学，可以从微观角度来认识离子、原子、凝聚态物质以及原子核和基本粒子的结构、性质。

但即便采用简化计算的方法，量子力学的方法还是仅适用于简单的分子或电子数目较少的体系。自然界中大多数物质如聚合物、生化分子、金属材料等都含有大量的原子或电子，直接采用量子力学方法计算不切实际。对于大体系，更希望了解的是整个系统各种集合性质、动态行为与热力学性质。大体系这些性质主要依赖于原子核的位置，此时计算量子运动信息并不重要。根据波恩-奥本海默近似，分子的能量可以近似看做构成分子的各个原子空间坐标的函数，也就是分子的能量随分子构型、相对位置变化而变化，而分子力场函数就可以描述这种分子能量和分子结构之间的关系。分子力学模拟就是主要依据分子的力场计算分子的各种特性，如庞大体系的分子的稳定构象、热力学特性及振动光谱。力场函数中含有的参数可由量子力学计算或通过科学实验获得。因为分子力学方法可以处理较大体系，常被用于药物、团簇体、聚合物体系的研究。

随着分子力学模拟技术的发展，适用于生化分子体系、聚合物、金属及非金属材料

来的力场，结合牛顿运动力学原理所发展的计算方法。此方法准确性高，同时可以获得系统的动态与热力学统计信息。目前 MD 模拟方法已经成为计算复杂庞大体系应用最广泛的方法。

蒙特卡罗模拟方法是最早针对庞大系统所采用的非量子计算方法。蒙特卡罗方法借助系统中原子或分子的随机运动，结合统计力学的概率分布原理来得到体系的统计及热力学信息，即依据待求问题的变化规律，构造合适的概率模型，然后进行大量统计实验，使模型的某些统计参量正好是待求问题的解。该方法的缺点在于只能计算统计平均值，无法得到系统的动态信息。布朗动力学模拟与 MD 模拟类似，适用于大分子的溶液体系。计算中将大分子的运动分为根据力场作用的运动与来自溶剂分子的随机力作用。通过布朗运动方程式可得到大分子运动的轨迹及一些统计与热力学性质。

### 1.4.3 纳米通道仿生设计及其流体输运行为的分子模拟研究

#### 1.4.3.1 纳米水通道仿生设计及其水输运行为的分子模拟研究

生物膜中的水通道蛋白可以选择性的传输水分子同时有效抑制质子  $H^+$  的传输。研究发现水通道蛋白中带电残基的分布对其选择性传输水分子而抑制质子  $H^+$  的传输起决定性的作用。据生物水通道这一结构与功能关系，2003 年 Zhu 等人<sup>[89]</sup>采用 MD 模拟的方法，首次仿生设计了纳米水通道。他们对手性为 (6,6) 的 CNT 上进行电荷修饰 (图 1-14 (a))，发现电荷修饰的 CNT 中水分子的偶极取向几乎与 CNT 平行并且从中间指向两端，这与生物水通道中观察到的水分子偶极排列是相似的，而这种水分子的偶极取向能够有效阻止质子在通道内的传输。随后受生物水通道蛋白中电荷分布的启发，研究人员在 (6,6) CNT 的中部固定 2 个带  $0.5 e$  的正电荷同时在 CNT 底端固定 1 个带  $1.0 e$  的正电荷，如图 1-14 (b-c) 所示，成功设计出了具有单向水分子传输功能的仿生纳米水通道<sup>[90,91]</sup>。为了进一步仿生设计具有单向水分子传输功能的纳米通道，Rinne 等人<sup>[92]</sup>与 Su 等人<sup>[93]</sup>分别通过外加交流电场与直流电场的方法实现了 CNT 中水分子的单向输运，如图 1-14 (d-e) 所示。

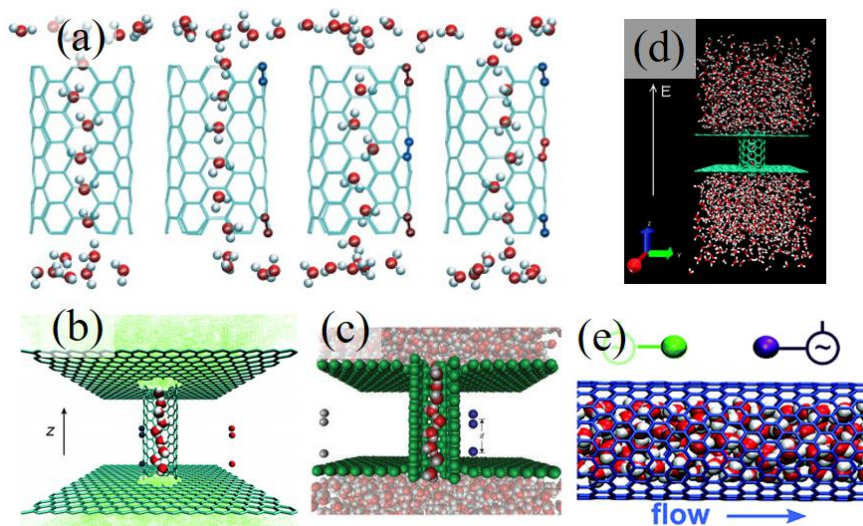


图 1-14 纳米水通道仿生设计。(a) 不同电荷修饰下 CNT 内水分子取向分布<sup>[89]</sup>, (b-c) CNT 外点电荷诱导水分子单向传输<sup>[90, 91]</sup>, (d-e) 直流电场与交流电场诱导水分子单向传输<sup>[92, 93]</sup>

Fig1-14 Bioinspired design of nanoscale water channel. (a) Orientation of water molecules inside the four types of carbon nanotubes with different charges, (b-c) external charge-driven molecular water pump, (d-e) unidirectional water flow under direct and alternate electric field

生物膜中的水通道会根据外界环境的变化而调控水分子的输运。Kou 等人<sup>[94, 95]</sup>根据水通道蛋白的带电性质, 在 CNT 外通过引入振动的点电荷(图 1-15 (a-b)), 研究了 CNT 外点电荷的振动对水分子传输行为的影响。研究发现当点电荷的振动频率与 CNT 中水分子间氢键的振动频率相等时会引起水分子间氢键的共振, 从而破坏 CNT 内水分子间的氢键结构, 进而加速水分子在 CNT 中的传输。He 等人<sup>[96]</sup>通过施加机械外力的方法实现了 CNT 内离子输运行为的调控, 如图 1-15 (c) 所示。通过调节机械应力的大小, 可以改变应力施加处 CNT 的有效孔径, 从而调控水或离子在 CNT 内的传输。此外, Zhao 等人<sup>[97]</sup>实现了通过温差来调控水分子在 CNT 内的输运行为, 如图 1-15 (d) 所示。通过在碳管两端施加不同的温度, 水分子可以由高温端向低温端单向传输。当采用的 CNT 手性为 (6,6) 时, 该 CNT 内只允许水分子传输, 从而实现了盐/水分离功能, 在海水淡化中具有一定的应用价值。类似的研究还有很多, 例如, Liu 等人<sup>[98]</sup>从理论上研究了双壁 CNT (手性为 (11, 11) 与 (6, 6) 的 CNT) 作为纳米水通道在生物膜中的稳定性及其水传输特性。研究发现所采用的双臂 CNT 可以执行生物水通道蛋白的功能, 并且可以在生物膜中稳定存在。

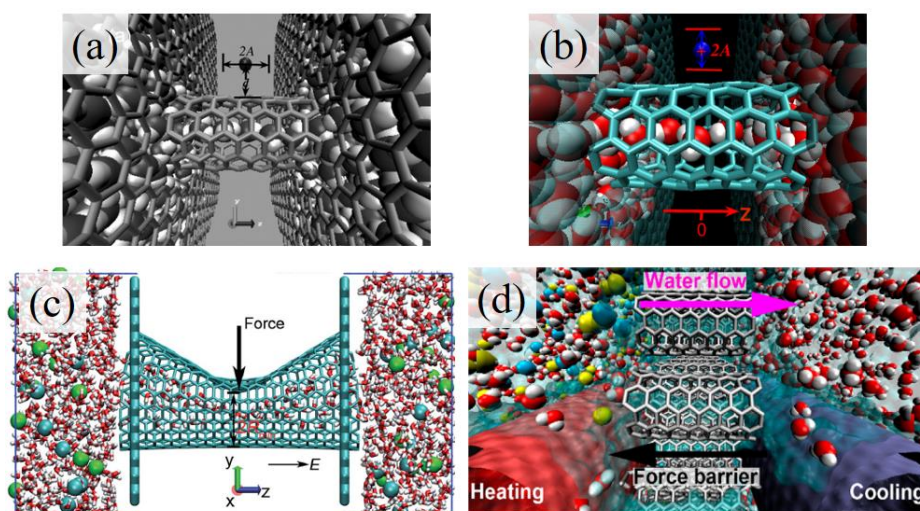


图 1-15 碳纳米通道内流体输运行为调控。(a-b) 周期性振动点电荷加速水分子传输<sup>[94, 95]</sup>, (c) 机械应力调控 CNT 内离子传输<sup>[96]</sup>, (d) 温差驱动水分子在 CNT 内的传输<sup>[97]</sup>

**Fig1-15 Controlling fluidic transport in CNTs. (a-b) Accelerating water transport in carbon nanotube with external vibrating charge, (c) controllable ion transport in carbon nanotube using mechanical force, (d) schematic of the water thermo-pumping desalination process**

#### 1.4.3.2 纳米离子通道仿生设计及其离子输运行为的分子模拟研究

生物膜中的离子通道具有亚纳米尺度的通道尺寸，可以选择性的传输某些特定离子。Garcia-Fandino 等人<sup>[99]</sup>根据生物离子通道内氨基酸残基的分布特点，在 CNT 内壁修饰了带正电的氨基和带负电的羧基，然后将其嵌入到磷脂双分子层中（图 1-16 (a)），采用 MD 模拟的方法研究了仿生设计的 CNT 内离子传输行为。研究表明，该纳米通道具有较强的阳离子选择性，通过改变修饰基团的位置及数目发现该通道能够实现钠离子或钙离子的选择性传输。Gong 等人<sup>[100]</sup>受生物膜中钾离子通道内氨基酸残基排列方式的启发，采用 MD 模拟研究了 CNT 内壁羰基修饰对其离子传输行为影响，如图 1-16 (b) 所示。研究发现，通过调控 CNT 内壁羰基的排列方式可以实现钾/钠离子在 CNT 内的选择性传输。NPGN 也可以作为生物离子通道仿生设计的模板材料。Kang 等人<sup>[101]</sup>受钾离子通道蛋白结构的启发，构建了一系列不同孔径的 NPGN 结构并在孔周围修饰了氧原子，如图 1-16 (c) 所示。研究发现通过调控 NPGN 中孔的大小也可以实现离子的选择性传输。与此类似，He 等人<sup>[102]</sup>也根据钾离子通道的结构特征，通过在 GN 上纳米孔周围修饰羧基的方法，实现了钾离子的选择性传输，如图 1-16 (d) 所示。

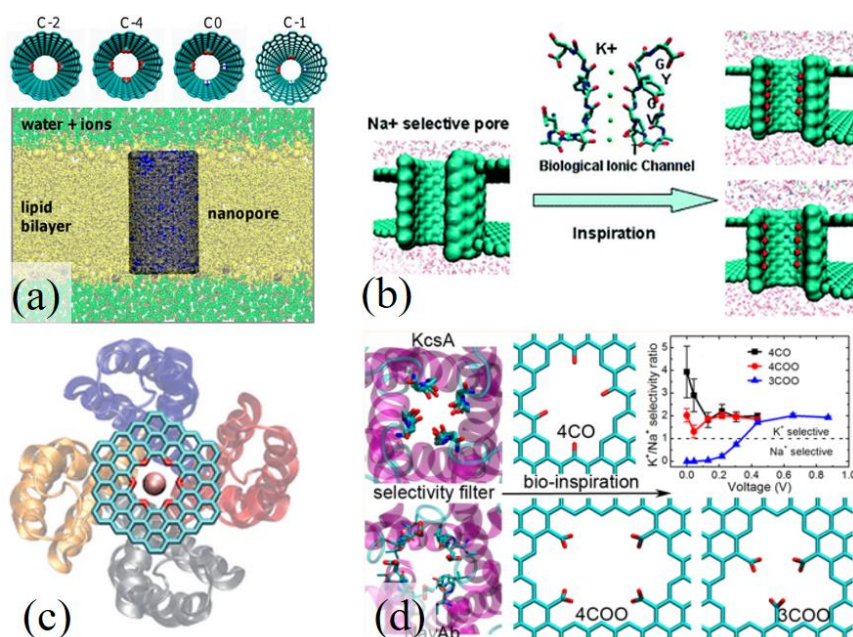


图 1-16 仿生设计离子选择性碳纳米通道<sup>[99-102]</sup>

Fig1-16 Bioinspired design of carbon nanochannels for ion separation

#### 1.4.3.3 分子模拟在仿生纳米通道流体输运行为研究中的优势

通过系统的调研，我们发现在所有关于仿生纳米通道流体输运行为研究中，当通道尺寸处于亚纳米尺寸时，绝大多数的研究都是采用分子模拟方法进行的。尤其是以 CNT、GN 为模板材料构筑的纳米通道，几乎都是利用分子模拟技术完成的。之所以分子模拟在亚纳米尺度通道仿生设计及其流体输运行为研究中得到如此大的重视，大体有以下两个方面的原因：

其一，实验技术的限制。虽然实验技术和评价手段在近几年得到了快速发展，但仍然难以揭示深层次的微观信息。流体在亚纳米通道内传输过程瞬息万变，实验手段难以迅速捕捉到时间尺度极小（纳秒级）的变化。而在空间上，实验手段也备受限制，拿 CNT 来说，其内部的分子输运空间大都在亚纳米量级，很难用实验方法直接观测。可以说，到目前为止无论流体在纳米通道内输运的时间尺度还是空间尺度，对于实验手段来说还很难实现。即便有一些高端仪器可以达到观测的目的，也是费用巨大使用范围狭窄，并不能满足巨大的科研需求。

其二，分子模拟研究微观作用机理和进行纳米尺度分子设计的优势明显。分子模拟技术研究时间尺度跨越纳秒级到微秒级，空间尺度从单个原子到几百纳米甚至微米。分子模拟技术可以直观地观察微观时空尺度上流体输运行为。同时分子模拟还可以对纳米通道体系进行设计，实现纳米通道的定向功能化设计。此外，分子模拟技术有着强大的

分析手段,可以直接捕捉分子内及分子间的相互作用信息,对流体在纳米甚至亚纳米尺度通道内输运行为进行定量的分析,非常有助于发现规律、探索机理。

可以说,分子模拟技术非常适用于流体在亚纳米尺度通道内输运行为的研究,也正因如此,极大比例的亚纳米尺度流体输运行为研究都采用分子模拟方法完成。随着研究的深入,利用分子模拟技术揭示实验所不能捕捉到的信息、解释实验现象和机理、发展相关理论,将会为功能化纳米通道设计提供巨大的动力。

## 1.5 本论文研究思路、研究内容及意义

从前面关于纳米通道仿生设计及流体在仿生纳米通道内输运行为研究现状介绍可知,目前根据生物膜通道进行固体纳米通道仿生设计的研究正获得越来越多关注,在调控流体输运行为及设计功能化纳米流体器件中展现出巨大的应用潜力。然而受限于目前实验制备技术,仿生设计的纳米通道尺寸通常较大( $>5\text{ nm}$ ),而生物膜中通道尺寸大都较小处于亚纳米尺度( $<2\text{ nm}$ )。随着尺寸的减小,流体内部以及流体与通道间的微观相互作用在流体输运过程中的作用越来越显著,流体在通道内传输不再连续,此时基于连续介质假设的相关理论不再适用,急需发展相关理论解释亚纳米尺度通道内流体输运行为。但目前实验制备亚纳米尺度通道还相当困难,相应研究尚存在空白。研究亚纳米尺度通道的仿生设计及流体在亚纳米尺度通道内输运行为,对于完善纳米流体学基础理论和拓展纳米流体学应用,具有重要的理论意义和实际价值。

分子模拟的方法在纳米通道设计及流体在纳米尺度通道内传输行为的研究中具有独特的优势。尤其是当通道处于亚纳米尺度时,先通过分子模拟方法从理论上验证设计的可行性,可以减少实验的盲目性,节约实验成本。同时,分子模拟可以分析所设计通道内流体之间、流体与通道之间的微观相互作用,可以更好的理解通道对流体输运行为的调控机制。

因此,本论文就采用分子模拟的方法,根据生物通道结构与功能关系,进行亚纳米尺度通道的仿生设计研究。具体研究思路如下:首先根据生物水通道和离子通道的结构与功能关系,进行人工亚纳米尺度通道的仿生设计,然后研究所设计的通道是否对流体传输行为具有调控能力,进一步对所设计的通道进行功能化设计,拓展其应用。本论文的结构安排与内容概要如下:

本论文共分为七章,主要的研究内容为第二章到第七章,各章节主要研究内容如下:第一章为绪论。阐述了论文的研究背景及意义、国内外研究现状、论文的研究目的

及研究内容。

第二、三、四章为根据生物水通道结构与功能关系进行的亚纳米尺度通道仿生设计研究。根据生物水通道锥形通道结构与其高效水输运能力之间的关系，首先以 GN 作为纳米通道仿生设计的模板材料，研究了裁剪对石墨烯卷曲行为的影响，提出了一种通过裁剪诱导石墨烯卷曲形成锥形纳米通道的方法（第二章）。其次，研究了水分子在不同锥角的锥形碳纳米通道内的双向输运行为，明确了通道的锥形结构对水分子输运行为的调控机制（第三章）。最后，对锥形碳纳米通道结构进行了进一步设计，考察了通道锥角、顶端开口大小等因素对其盐/水分离性能的影响（第四章）。

第五章为锥形碳纳米通道离子电流整流性能的研究。根据生物离子通道锥形的通道结构、带电的通道表面与其离子电流整流功能之间的关系，仿生设计了具有离子电流整流功能的锥形碳纳米通道结构，研究了通道带电量、离子浓度等因素对其离子电流整流性能的影响。

第六、七章为功能性 NPGN 通道的仿生设计研究。根据生物通道 3D 结构特征，以 NPGN 为模板，仿生设计了一种螺旋形的 NPGN 通道结构，研究了通道螺旋性对离子及手性分子传输行为的影响（第六章）。基于以上研究结果，对 NPGN 通道结构进行了进一步设计，研究了离子与水分子在所设计纳米通道内的输运行为，设计提出了一种通过电场调控 NPGN 通道内水分子输运行为方法（第七章）。

最后为结论与展望，对论文得出的研究成果进行了系统的总结和归纳，旨在为亚纳米尺度通道仿生设计研究提供一定的建议与指导。



## 第二章 基于生物通道的锥形碳纳米通道仿生设计研究

生物水通道具有锥形通道结构，能够实现水分子的快速跨膜运输。根据生物水通道这一结构与功能关系，本章我们采用 MD 模拟的方法，从理论上提出了一种通过裁剪诱导石墨烯卷曲形成锥形碳纳米通道的方法。

### 2.1 引言

水通道蛋白 (AQPs, 图 2-1 (a)) 是细胞膜中水分子选择性传输的通道，能够实现高效的跨膜水运输<sup>[103, 104]</sup>。图 2-1 (b) 表示 AQP4 与 AQP1 型水通道蛋白在不同位置处的孔径分布<sup>[105]</sup>，从图中可以看出水通道蛋白的通道结构呈现沙漏型，中间位置处的孔径只有不到 0.4 nm，这样的孔径只允许单列水分子通过，从而实现其水选择性传输功能。通道两端开口呈锥形，这样的通道入口使水分子在进入通道过程中实现了由体相水向通道内限制性水的缓慢过渡，削弱了水分子进入通道的阻力，从而实现了生物水通道的高效水运输功能。因此，水通道蛋白的锥形开口是其具有高效水运输能力的关键因素之一。

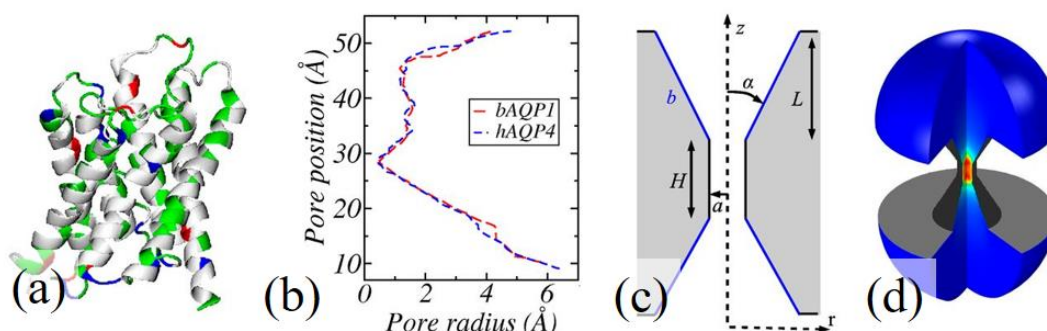


图 2-1 (a) 人体内 AQP4 型水通道蛋白分子结构图<sup>[106]</sup>, (b) 不同位置处 AQP1 与 AQP4 水通道蛋白孔径分布<sup>[105]</sup>, (c) 双锥形纳米通道, (d) 数值模拟中的模型示意图

Fig2-1 (a) Molecular structure of human aquaporin 4 (AQP4), (b) profiles of two aquaporins (AQP1 and AQP4), (c) biconical channel, (d) schematic of the system used for numerical calculation

Gravelle 等人<sup>[107]</sup>根据生物水通道的这一结构与功能关系，仿生设计了沙漏形纳米通道 (图 2-1 (c))，并采用数值模拟的方法 (图 2-1 (d))，研究了不同通道结构参数对水分子传输效率的影响。结果表明所设计的沙漏型纳米通道具有生物水通道的高效水运输能力。沙漏型通道的锥形通道入口削弱了水分子进入通道的粘性耗散阻力，同时减小了水分子在通道内输运过程中的摩擦阻力。但所设计通道尺寸仍然较大，跟生物水通道尺寸相差甚远，相应的水传输机制也各不相同。仿生设计制备与生物水通道尺寸相当的纳

米通道结构是目前研究的难点。

随着纳米技术的发展，新型纳米材料的出现为仿生设计与生物通道尺寸相当的纳米通道提供了可能。其中，石墨烯（GN）具有非常优异力学、热学、光学、电学等性能<sup>[108, 109]</sup>，在电子器件、能源存储与转换、分析检测等领域<sup>[110, 111]</sup>展现出巨大的应用价值。特别地，GN 具有极高的比表面积，使其表现出优异的柔韧性，这同时赋予 GN 具有转变成其他碳纳米结构的潜力<sup>[112]</sup>。因此，研究 GN 自发折叠以及发展诱导 GN 折叠形成不同碳纳米结构的方法对于新型碳纳米结构制备具有重要意义。随着纳米制备技术的发展，高质量 GN 的制备变得越来越容易<sup>[113]</sup>。与此同时，实验与理论研究表明，GN 可以组装形成其他碳纳米结构：一方面某些纳米材料如 CNT<sup>[114]</sup>、纳米液滴<sup>[115]</sup>、金属纳米线<sup>[116]</sup>可以诱导 GN 沿着这些材料表面折叠，形成具有一定功能的核壳纳米结构；另一方面 GN 本身具有较强的 vdW 相互作用，可以自发组装形成其他纳米结构，例如碳纳米卷<sup>[117]</sup>。

这些关于 GN 组装行为的研究，证明了 GN 具备转变成复杂纳米结构的能力，并且组装形成的纳米结构尺度都处于亚纳米尺度范围。因此，通过合理设计，GN 有望组装形成锥形纳米通道结构，成为根据生物水通道仿生设计功能化人工纳米通道的模板材料。研究表明通过机械切割<sup>[118]</sup>、自上而下光刻蚀<sup>[119]</sup>、化学气相沉积<sup>[120]</sup>等方法可以裁剪出具有不同形状和尺寸的 GN 片。受此启发，本章采用 MD 模拟的方法，研究了裁剪对 GN 组装行为的影响，以期能够利用 GN 组装形成锥形纳米通道结构。

## 2.2 模拟体系介绍

本章中所有的模拟都采用 Materials Studio 软件中 Discover 模块完成。模拟中用来描述原子间相互作用的力场采用 COMPASS 力场<sup>[121]</sup>，该力场由描述原子间共价键相互作用、交叉相互作用和非键相互作用的三部分构成：

$$E_{total} = E_{valence} + E_{cross-term} + E_{nonbond} \quad (2-1)$$

$$E_{nonbond} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum \ell_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2-2)$$

其中，共价键相互作用（ $E_{valence}$ ）主要包括键的伸缩作用、键角弯曲作用、二面角扭转作用，交叉相互作用（ $E_{cross-term}$ ）主要来源于与成键原子邻近的原子振动造成的成键原子键长、键角的变化，非键相互作用（ $E_{nonbond}$ ）主要包括 vdW 相互作用与静电相互作用。

用。本章中所有的模拟体系都采用 3D 周期性边界条件，模拟体系大小为  $200 \times 200 \times 200 \text{ \AA}^3$ 。模拟过程采用 NVT 系综，采用 Andersen 控温方法控制体系温度维持在 298 K 附近<sup>[122]</sup>，时间步长选择 1 fs。在本章模拟中，根据模型大小的不同，分别进行不同时间的模拟，以保证模拟体系最终达到充分平衡。

## 2.3 结果与讨论

首先，通过对 GN 进行裁剪，构建出半径为  $45 \text{ \AA}$  的圆形 GN 片，然后沿该 GN 片的某个半径方向裁剪出一条裂缝，作为模拟的初始构型，如图 2-2 (a) 所示。经过模拟，图 2-2 (a) 中的 GN 片自发卷曲形成了中空的锥形纳米结构，如图 2-2 (b) 所示。接下来就对裁剪诱导 GN 自发卷曲形成锥形纳米结构的微观机理进行了分析。

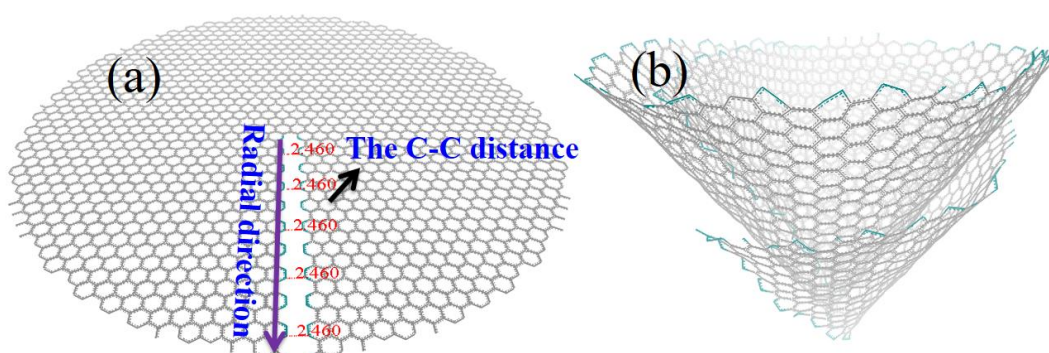


图 2-2 (a) 裁剪后 GN 的初始构型图，(b) 裁剪后 GN 最终卷曲构型图

Fig2-2 (a) Initial configuration of the tailored GN flake, (b) final scrolled configuration of the tailored GN

### 2.3.1 裁剪诱导石墨烯卷曲的微观机理

为了揭示裁剪后 GN 片的自发卷曲机理，首先分析了 GN 片在卷曲过程中的驱动力。图 2-3 所示为模拟过程中体系总能量 ( $E_{total}$ ) 以及 vdW 相互作用能 ( $E_{vdw}$ ) 随模拟时间的变化曲线。从图中可以看出，体系总能量随模拟时间的增加而减小，这表明裁剪后 GN 片的卷曲过程是一个自发过程。在这个过程中，模拟体系逐渐向更加稳定的状态演变。同时可以看出，体系总能量的变化与 vdW 相互作用能的变化趋势总体是相同的，由此可以推断裁剪诱导 GN 片卷曲的驱动力来源于 vdW 相互作用。

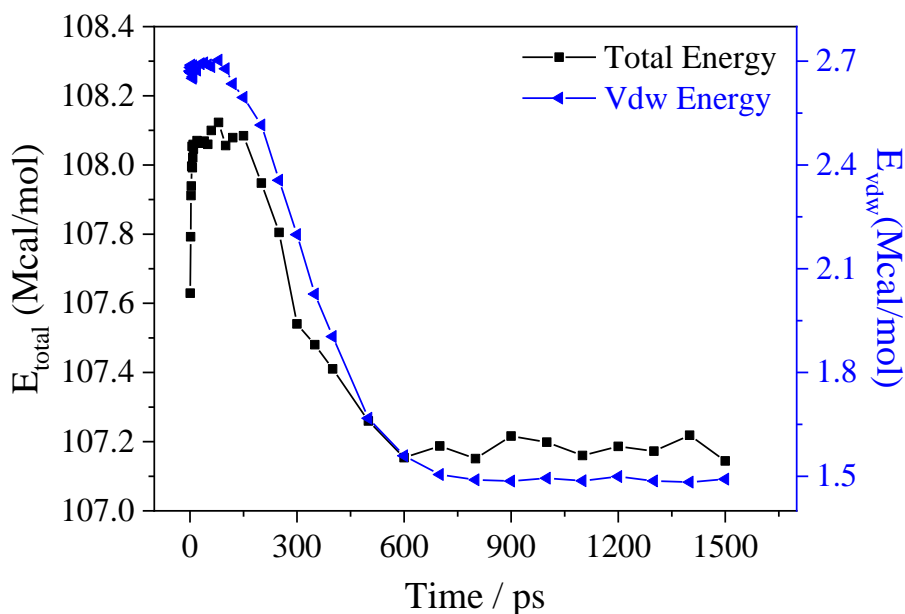


图 2-3 裁剪后 GN 片在卷曲过程中体系总能量以及 vdW 相互作用能随模拟时间的变化曲线  
 Fig2-3 The evolutions of total energy and vdW interaction energy as a function of simulation time in the self-scrolling process

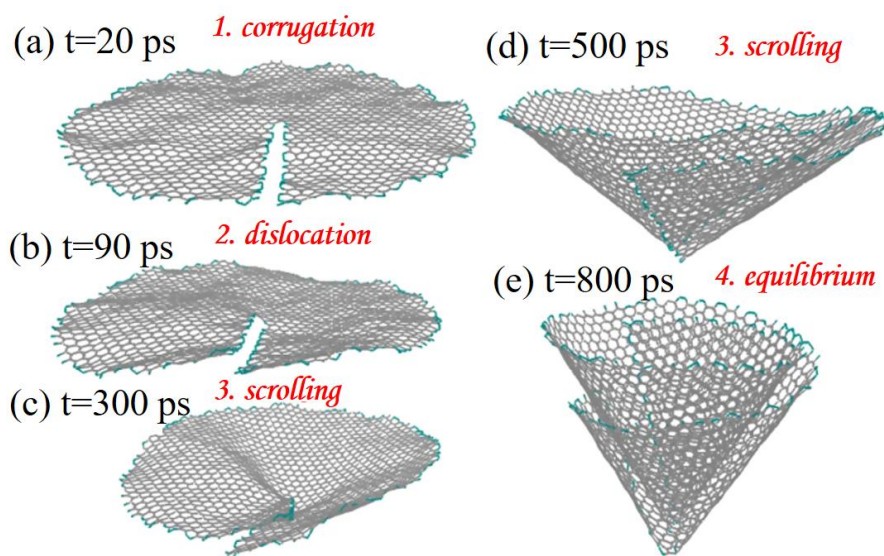


图 2-4 裁剪后 GN 片卷曲过程中不同时刻的瞬时构型图

Fig2-4 Snapshots of the self-scrolling process of the tailored GN flake

图 2-4 所示为裁剪后 GN 片卷曲的微观过程，根据 GN 卷曲过程中的结构变化可以将其分为四个阶段，分别为褶皱、错位、卷曲和平衡。在褶皱阶段，如图 2-4 (a) 所示，在 GN 表面可以观察到不连续的褶皱。褶皱的产生，会增加 GN 片中碳原子之间键的伸缩能、键角的弯曲能以及二面角的扭曲能，从而增加体系的总能量。这一点同时解释了图 2-3 中 0-20 ps 内体系总能量的增加现象。对于褶皱的形成，实验与理论研究已经证

实褶皱是二维 GN 固有的结构特点。根据 Mermin-Wagner 定理<sup>[123]</sup>，长波波动会破坏二维晶体的长程有序性。但二维晶体的弯曲、伸展能够有效抑制长波波动对二维晶体的破坏。因此，图 2-4 (a) 中 GN 片表面的褶皱是二维 GN 材料固有现象，能够有效抑制长波波动对其结构的破坏。

随着模拟的进行，从图 2-4 (b) 中可以看出，GN 片上裂缝两侧逐渐形成位错，而该位错的形成是 GN 下一步进行卷曲的关键步骤。为了解释位错的形成机制，图 2-5 (a) 中统计了裂缝两侧碳原子间的距离 (图 2-2 (a)) 随模拟时间的变化。从图中可以看出，在 0 ps 时裂缝两侧碳原子间的距离为 2.46 Å。由于模拟体系中 GN 不带电，GN 中碳原子间的非键相互作用主要以 vdW 相互作用为主。根据 vdW 相互作用势能曲线可知，当两个非键原子间的距离小于两个原子 vdW 半径之和时，两个原子间 vdW 相互作用中的排斥力将占主导。对于碳原子，其 vdW 半径为 1.7 Å。因此，初始模型中裂缝两侧碳原子将首先相互排斥，从而导致裂缝两侧碳原子距离在初始模拟过程中迅速增大，如图 2-5 (a) 中 5 ps 时的曲线所示。从该曲线中还可以看出，距离 GN 中心位置越远处裂缝两侧碳原子间间距的增大更明显。为了更好地描述模拟过程中 GN 构型的变化，图 2-5 (b-d) 分别截取了模拟时间为 5 ps、10 ps、90 ps 时 GN 裂缝处的瞬时构型图。从图 2-5 (b) 中可以看出，5 ps 时裂缝两侧碳原子仍处于同一平面内，裁剪后的裂缝首先由初始的线型裂缝演变成了一条扇型裂缝。

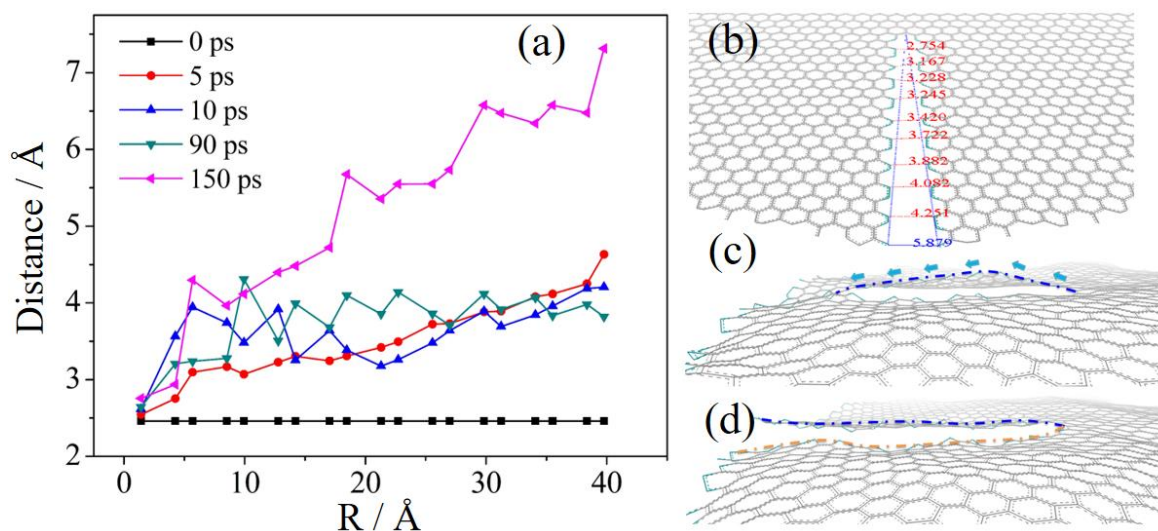


图 2-5 (a) 沿着裂缝径向碳-碳原子间距离随模拟时间的变化曲线，(b) 5 ps 时 GN 裂缝构型图，(c) 10 ps 时 GN 裂缝侧视图，(d) 90 ps 时 GN 裂缝侧视图

Fig2-5 (a) The C-C distance curves along the radial direction of the fissure at different simulation time, (b) the GN configuration at 5 ps, (c) side view of the GN configuration at 10 ps, (d) side view of the GN configuration at 90 ps

从图 2-5 (a) 中 5 ps 时曲线还可以看出, 靠近圆形 GN 片中心处, 裂缝两侧碳原子间距仍然小于 3.4 Å, 这表明靠近中心处裂缝两侧碳原子间 vdW 相互作用仍然以排斥作用为主, 而远离 GN 中心位置处, 裂缝两侧碳原子间距大于 3.4 Å, 碳原子间 vdW 相互作用以吸引作用为主。因此, 接下来的 5-10 ps 时间内, 在排斥力与吸引力的作用下, 靠近 GN 中心处裂缝两侧碳原子间距将不断增大, 而远离 GN 中心处碳原子间间距逐渐缩小。由图 2-5 (c) 可知, 靠近中心处裂缝两侧碳原子是通过产生位错的方式来增加碳原子间间距的。在接下来的 10-90 ps 时间内, 靠近 GN 中心处形成的位错将沿着裂缝由内向外延伸, 最终在裂缝处形成一条完整的位错, 如图 2-5 (d) 所示。

位错形成后, 裂缝两侧的碳原子在 vdW 相互作用下将发生相向移动, 如图 2-6 所示。由于位错的形成, 裂缝两侧碳原子间的 vdW 相互作用力倾斜于 GN 片层。因此, 可以将 vdW 相互作用力分解为水平分量和垂直分量。vdW 相互作用的垂直分量将使 GN 在卷曲过程中保持一定的层间距。当 GN 卷曲后的层间距大于 3.4 Å 时, vdW 相互作用的垂直分量将吸引 GN 片相互靠近; 而当 GN 卷曲后的层间距小于 3.4 Å 时, vdW 相互作用的垂直分量将使其相互排斥, 抑制层间距继续减小。vdW 相互作用的水平分量将驱动位错处上下 GN 片相向移动, 是 GN 卷曲的驱动力。因此, 在 vdW 相互作用的水平与垂直分量的作用下, 裁剪后的 GN 片开始进入卷曲阶段, 如图 2-4 (c-d) 所示。

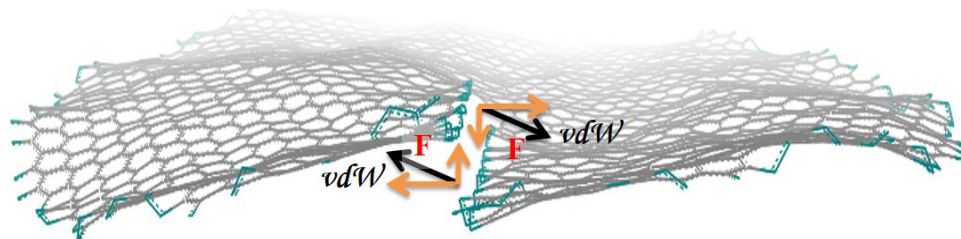


图 2-6 vdW 相互作用驱动裁剪后的 GN 进入卷曲阶段的原理图

Fig2-6 Schematic diagram of the vdW interaction driving the scrolling of the tailored GN flake

以上讨论了裁剪诱导 GN 卷曲的驱动力, 接下来将分析 GN 卷曲过程中的阻力。只有当 GN 在卷曲过程中的驱动力与阻力相等时, GN 卷曲过程才会停止, 形成最终稳定的卷曲构型。由图 2-4 可知, 随着 GN 的卷曲, GN 弯曲程度逐渐增大。这将导致 GN 的弹性能或弹性力增大, 从而抑制 GN 的卷曲。随着 GN 弯曲程度逐渐增大, GN 中碳-碳键的键长、键角以及二面角扭转程度也随之增大。因此, GN 在卷曲过程中的阻力可以用 GN 上碳-碳键的键能 ( $E_{valence}$ ) 来衡量。如图 2-7 所示为  $E_{valence}$  与 GN 卷曲形成锥形纳米结构的锥角随模拟时间的变化曲线。从图中可以看出, 随着模拟时间的增加, GN 卷曲形成的锥形纳米结构锥角逐渐减小而  $E_{valence}$  逐渐增大, 并且两者的变化趋势具有很好

的一致性。这表明 GN 卷曲过程中的弹性力与 vdW 相互作用力是一对平衡力。当 vdW 力与弹性力相等时，GN 卷曲结束形成最终的稳定构型。

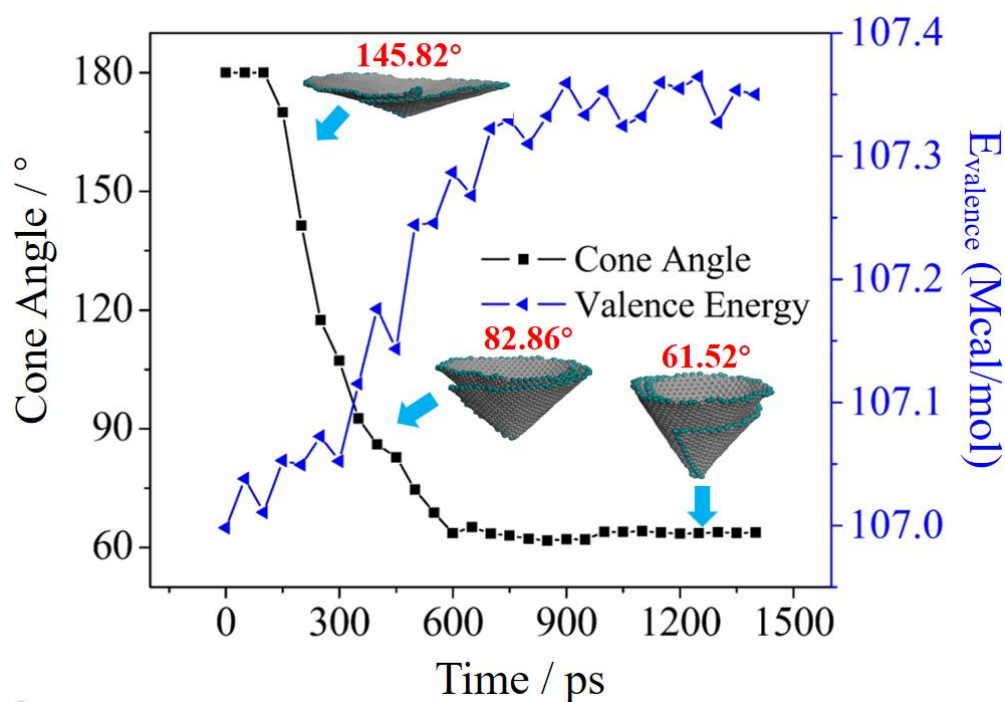


图 2-7 裁剪诱导 GN 卷曲过程锥角与碳-碳键的键能  $E_{\text{valence}}$  随模拟时间的变化曲线

Fig2-7 The evolutions of cone angle and  $E_{\text{valence}}$  as a function of simulation time

### 2.3.2 石墨烯半径对其卷曲行为的影响

由以上分析可知，裁剪可以诱导 GN 片卷曲形成中空的锥形碳纳米结构。接下来研究了圆形 GN 片的半径大小对其卷曲行为的影响。如图 2-8 (a) 所示为裁剪诱导半径分别为 20 Å、30 Å、45 Å、60 Å 和 70 Å 的圆形 GN 片卷曲形成的最终构型图。从图中可以看出，随着 GN 片半径的增大，卷曲形成的锥形碳纳米结构的锥角逐渐减小。此外，本节也研究了裁剪诱导半径小于 20 Å 与大于 75 Å 的圆形 GN 片的卷曲行为，如图 2-8 (b-c) 所示。可以看出，在圆形 GN 片半径过大或过小的情况下，都不利于裁剪诱导 GN 卷曲形成锥形碳纳米结构。

在模拟体系中，vdW 相互作用力是 GN 卷曲的驱动力，它的大小与 GN 中碳原子的数目有关。对于半径较大的 GN 片，由于碳原子数目较多，GN 整体的 vdW 相互作用较强，相应的 GN 卷曲过程中的驱动力也较大，最终导致 GN 卷曲后形成的锥形碳纳米结构锥角较小。随着 GN 片半径的减小，GN 卷曲过程中的 vdW 驱动力与弹性阻力同时减小，但 vdW 相互作用力减小的更加明显。也就是说，半径较小的 GN 受到的弹性阻力更加明显。当 GN 半径小于一定值时，vdW 驱动力将小于 GN 自身的弹性阻力，从而不

能驱动 GN 片的卷曲（图 2-8 (b)）。当 GN 片半径大于 70 Å 时，由于 GN 较强的柔韧性，GN 片会发生弯曲折叠（图 2-8 (c)），从而也不能形成锥形碳纳米结构。

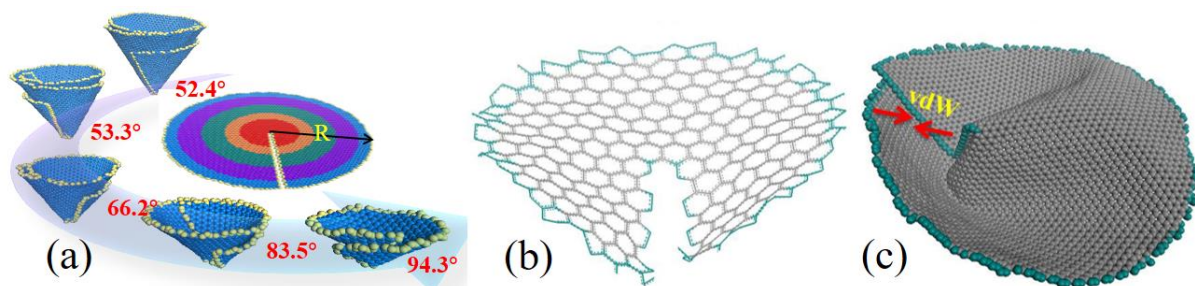


图 2-8 裁剪诱导不同半径 GN 片卷曲的最终构型图

Fig2-8 Tailoring-induced self-scrolling configurations of circular GN flakes with different radius

### 2.3.3 裁剪方式对石墨烯卷曲行为的影响

裁剪方式对 GN 片的卷曲行为具有重要影响，如图 2-9 所示为不同裁剪方式下形成的碳纳米结构。图 2-9 (a) 中所有 GN 片的半径均为 45 Å，当裂缝数目由 1 逐渐增加到 4 时，裁剪后的 GN 片分别形成了锥形、口袋形和包裹形的碳纳米结构。图 2-9 (b) 为裁剪诱导环形 GN 片的卷曲行为，其中圆环的外圆半径为 45 Å，内圆半径分别为 5 Å、10 Å、15 Å 和 25 Å，相应的圆环宽度分别为 40 Å、35 Å、30 Å、20 Å。从图中可以看出，随圆环宽度的减小，GN 片卷曲后分别形成了锥形、漏斗形和管状碳纳米结构。其中漏斗形的碳纳米结构，可以用做锥形纳米通道，作为生物水通道仿生设计的模板材料。

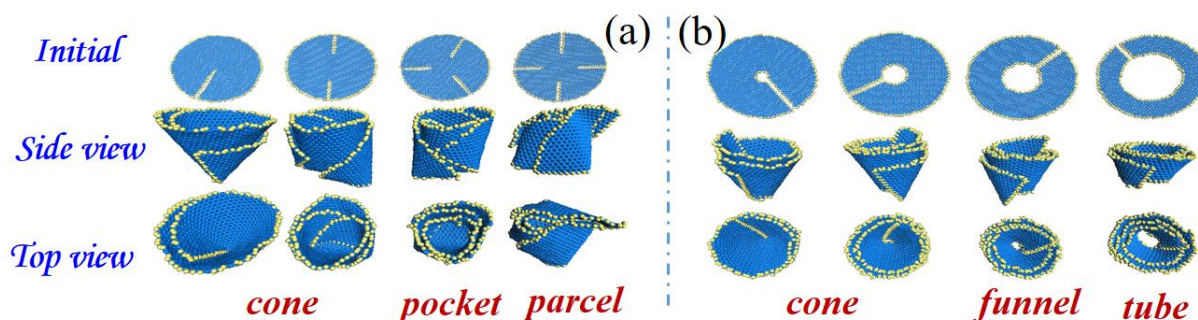


图 2-9 不同裁剪方式下 GN 卷曲形成的构型图

Fig2-9 The effect of tailoring patterns on the final self-scrolling configurations of GNs

以上研究表明，裁剪可以诱导 GN 自发卷曲形成不同构型的碳纳米结构。此外，图 2-10 所示为裁剪诱导氮化硼（BN）以及 CNT 卷曲的初始与最终构型图。从图中可知，裁剪也可诱导其他纳米材料的卷曲，通过调控裁剪方式可以设计形成具有不同形貌的纳米结构。因此，本章所提出的通过裁剪诱导石墨烯卷曲形成碳纳米结构的方法也可应用到其他二维材料的研究中，实现新颖纳米结构的组装。



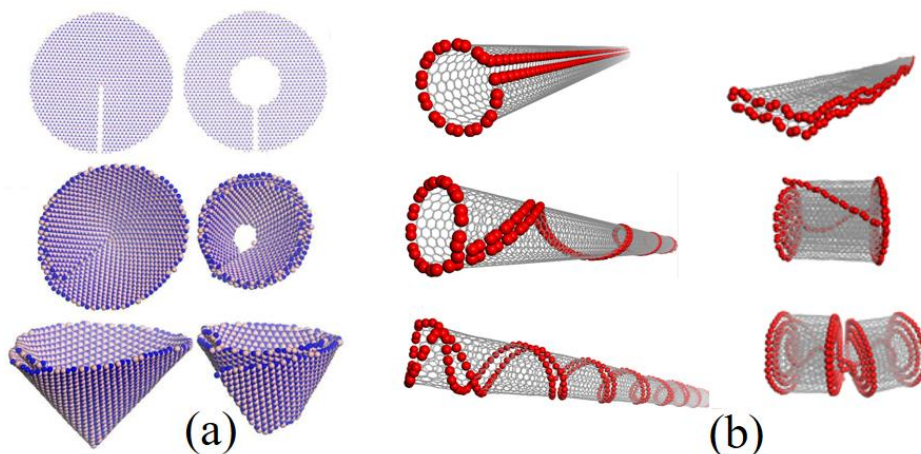


图 2-10 裁剪诱导 BN (a) 与 CNT (b) 的卷曲行为

Fig2-10 The configuration for tailoring induced self-scrolling of BN flakes (a) and CNT (b)

## 2.4 本章小结

本章采用 MD 模拟的方法研究了裁剪诱导 GN 的卷曲行为。模拟结果表明裁剪可以诱导 GN 自发卷曲形成新颖纳米结构，通过分析 GN 卷曲过程中的能量以及微观构型变化，揭示了裁剪诱导 GN 卷曲的微观机制。进一步研究了裁剪诱导其他纳米材料的卷曲行为，结果表明裁剪的方法也可诱导其他纳米材料组装形成新颖纳米结构。特别地，通过调控裁剪方式，可以诱导 GN 卷曲形成漏斗形的纳米通道结构，而这种锥形纳米通道结构正好可以作为生物水通道仿生设计的模板材料。本研究可以为仿生设计制备具有高渗透率与选择性的人工纳米水通道提供理论指导，在海水淡化、水过滤以及能源采集与转换等领域具有一定的应用价值。

### 第三章 锥形碳纳米通道水分子传输行为的分子模拟研究

上一章根据生物水通道的锥形结构特征，利用石墨烯的卷曲特性，仿生设计了锥形碳纳米通道结构。本章，将重点研究锥形碳纳米通道是否具有与生物水通道类似的加速水分子传输的功能。

#### 3.1 引言

生物膜中水通道能够实现高效的水分子跨膜输运，然而生物水通道只能在生物膜中稳定存在，其应用性能受到极大限制。因此，根据生物水通道的结构与功能关系仿生设计固体纳米通道实现纳米尺度高效水输运，是解决这一问题的有效途径。近年来，纳米制备技术发展迅速，亚纳米尺度的通道材料如氮化硼纳米管、自组装有机纳米管<sup>[124, 125]</sup>逐步发展起来，并已经应用到亚纳米尺度流体输运行为的研究。其中，碳纳米材料的发现极大推动了流体在亚纳米尺度通道内输运行为研究的发展。研究表明水分子在 CNT 内可以无摩擦的传输，其传输速度是常规流体理论预测结果的 4-5 倍<sup>[126]</sup>。这表明碳纳米材料构成的通道具有高效的水传输性质，可以作为生物水通道仿生设计的模板材料。但生物水通道尺寸通常处于亚纳米尺度 ( $< 2 \text{ nm}$ )，实验上直接开展功能性碳纳米通道的仿生设计难度还非常大。

在实验研究之前，可以先从理论上评价仿生设计的可行性，从而减小实验研究的盲目性。MD 模拟的方法在研究亚纳米尺度流体输运行为中具有独特的优势，它可以记录流体输运的动态过程，同时可以分析流体在输运过程中的微观相互作用，是分析揭示亚纳米尺度流体输运行为及其机制的重要手段。目前，采用分子模拟方法研究水分子<sup>[127]</sup>、乙醇<sup>[128]</sup>等流体在 CNT 内结构、扩散以及传输行为已有报道。

研究表明生物水通道的锥形通道结构是其具有高效水传输功能的原因<sup>[107]</sup>，据此在上一章中利用 MD 模拟的方法研究了裁剪诱导 GN 的组装行为，提出了一种锥形碳纳米通道的构建方法。本章将研究水分子在锥形碳纳米通道内的双向传输行为，以明确仿生设计的锥形碳纳米通道是否具有加速水分子传输的功能。

#### 3.2 模拟体系介绍

本章研究采用的初始模型如图 3-1 (a) 所示，由 GN 板（灰色）、水分子（红色）和碳纳米通道（深绿色）三部分组成，其中碳纳米通道处于两个固定 GN 板之间，通道长

度为 20 Å，水分子分别放置于两个固定的 GN 板两侧。为了驱动水分子在碳纳米通道内的传输，在模型最左侧放置了一个刚性 GN 板，模拟过程对该 GN 板中每个碳原子施加相同的应力，从而在通道两侧产生恒定的压力差。

图 3-1 中锥形碳纳米通道采用的是削去顶角的碳纳米锥（CNC）。根据 CNC 顶角处碳原子形成的五元环与六元环组成的不同，自然条件下只存在锥角为 19.2°、38.9°、60°、83.6°、112.9°的五种 CNC 结构<sup>[129]</sup>。根据本章的模拟结果，锥角为 112.9°的 CNC 通道内水分子的传输行为没有进行研究（具体原因将在下面的结果与讨论中给出）。同时，为了比较，构建了 CNT 与纳米多孔石墨烯（NPGN）通道模型，这两个通道可以分别看作锥角为 0°与 180°的 CNC 通道模型，如图 3-1（b）所示。为了保证不同锥角的纳米通道具有可比性，在模型构建过程中保持 CNC 顶端开口截面面积一致，如表 3-1 所示。其中截面面积的计算方法如图 3-2 所示，首先获得 CNC 顶端开口处碳原子的坐标，然后以这些碳原子的坐标为圆心，以碳原子的 vdW 半径为半径画圆，如图 3-2（a）所示。由这些圆所围成的封闭空间的面积即为 CNC 通道顶端开口截面面积，如图 3-2（b）所示。最终构建的模拟体系大小根据 CNC 通道锥角的不同而不同，介于  $39.36 \times 38.32 \times 150 \text{ \AA}^3$  与  $74.06 \times 76.97 \times 200 \text{ \AA}^3$  之间，相应模型中原子数目介于 10720 到 33183 之间。

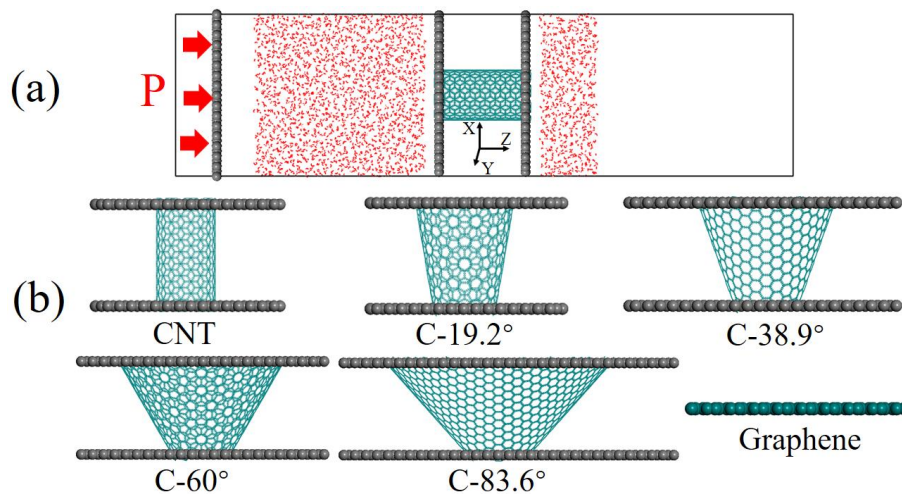


图 3-1 (a) 模拟体系初始构型，(b) 模拟中采用的不同锥角的碳纳米通道

Fig3-1 (a) The snapshot of the initial simulation system, (b) the six carbon nanochannels with different cone angles

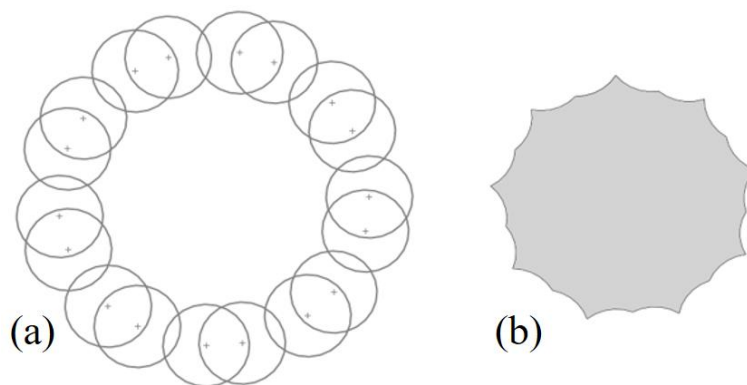


图 3-2 CNC 通道顶端截面面积计算方法

Fig3-2 The method for pore area calculation

表 3-1 模拟中采用的 Lennard-Jones 势能参数与 CNC 通道顶端截面面积

Table3-1 The Lennard-Jones parameters and accessible pore areas employed in the simulations

Interactions	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal/mol)
O-O	3.1656	0.1554
H-H	0.0000	0.0000
O-H	1.5828	0.0000
C-C	3.3900	0.0692
C-O	3.4360	0.0850
C-H	2.6900	0.0383

Channel types	Accessible pore areas (Å <sup>2</sup> )
CNT	64.443
C-19.2°	64.306
C-38.9°	64.230
C-60°	64.796
C-83.6°	64.267
Graphene	64.364

本章中所有的模拟都采用 LAMMPS 软件完成<sup>[130]</sup>。其中水分子采用 SPC 模型，模拟体系中非键相互作用中 Lennard-Jones 势能参数如表 3-1 所示<sup>[131]</sup>。模拟过程中计算 Lennard-Jones 势能的截断半径设置为 12 Å，体系中静电相互作用采用 Particle-Particle-Particle-Mesh (PPPM) 方法计算<sup>[132]</sup>，模拟体系采用 NVT 系综，温度设置为 298 K，控温方法采用 Nose-Hoover 方法，时间步长选用 1 fs，每个体系总的模拟时间设置为 5 ns。为了在有限的模拟时间内获得较为准确的统计结果，模拟中采用了较大的压强 (100 MPa)

来驱动水分子在 CNC 通道内的传输。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 水分子在纳米多孔石墨烯与碳纳米管内的传输行为

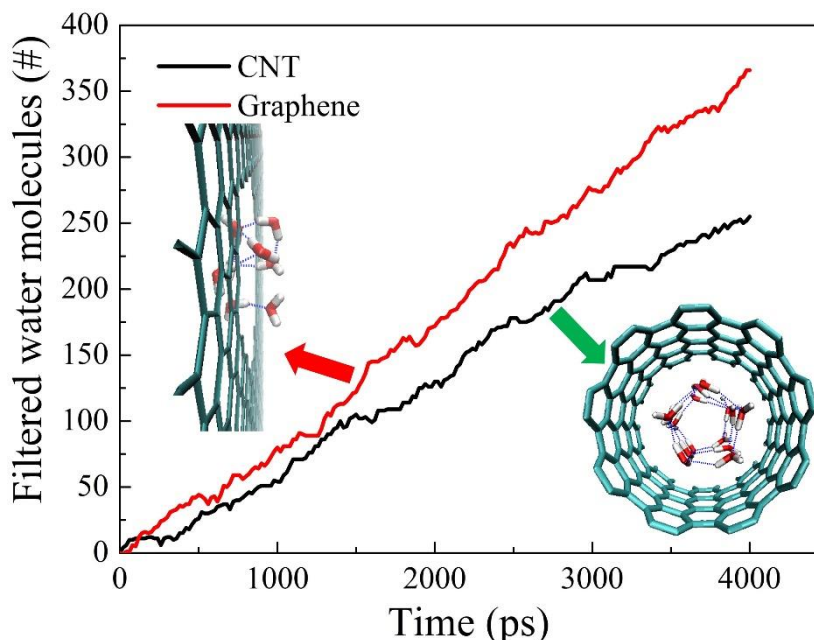


图 3-3 穿过 CNT 与 NPGN 通道内水分子数目随模拟时间的变化曲线。图中插图表示水分子在 CNT 与 NPGN 内传输过程中的瞬时构型图

**Fig3-3 Time evolution of the number of filtered water molecules through the CNT channel and NPGN. The insets show the instant water structures when water flows in the CNT and NPGN**

为了验证本章采用的模拟方法在研究水分子在碳纳米通道内传输行为中的准确性，首选，对水分子在图 3-1 中 CNT 与 NPGN 通道内的传输行为进行了分析，并与文献报道的结果进行了对比。如图 3-3 所示为 100 MPa 下穿过 CNT 与 NPGN 通道内水分子数目随模拟时间的变化曲线。从图中可以看出水分子在 NPGN 内的流速要大于其在 CNT 内的流速。通过观察水分子在 CNT 与 NPGN 通道传输过程中的瞬时构型可以看出，水分子都不是以单列水分子的形式进行传输的。Suk 与 Aluru 的研究表明<sup>[133]</sup>，当水分子不以单列水分子的形式进行传输时，水分子在 NPGN 中的传输速率要大于其在 CNT 中的传输速率，这与图 3-3 中的结果相一致。此外，Heiranian 等人<sup>[134]</sup>在 100 MPa 下模拟水分子穿过孔面积为  $59.67 \text{ \AA}^2$  的 NPGN 通道时，得到的水流量近似为  $50 \text{ #/ns}$ 。这一结果与本节的模拟结果也是相近的，在本节的模拟中，水分子穿过孔面积为  $64.36 \text{ \AA}^2$  的 NPGN 通道时的流量为  $87 \text{ #/ns}$ 。通过以上对比可以证明，本章所采用的模拟方法在研究碳纳米

通道内水分子输运行为中是准确有效的。

### 3.3.2 水分子沿锥形碳纳米通道基端到顶端的传输行为

#### 3.3.2.1 水流量

为了分析 CNC 通道结构对水分子输运行为的影响,图 3-4 中计算了不同锥角下 CNC 通道内的水流量。为了对比,同时计算了水分子在 CNT 与 NPGN 通道内的水流量。从图中可以看出:(a)锥角为 19.2°的 CNC 通道具有最高的水流量;(b)随着锥角的增加,CNC 通道内水流量随之下降;(c) CNC 通道内的水流量要大于 CNT 与 NPGN 通道内的水流量。由此可知,碳纳米通道的锥形通道结构可以有效的加速水分子的传输。接下来将分别从能量和构型的角度对 CNC 通道加速水分子传输的微观机制进行解释。

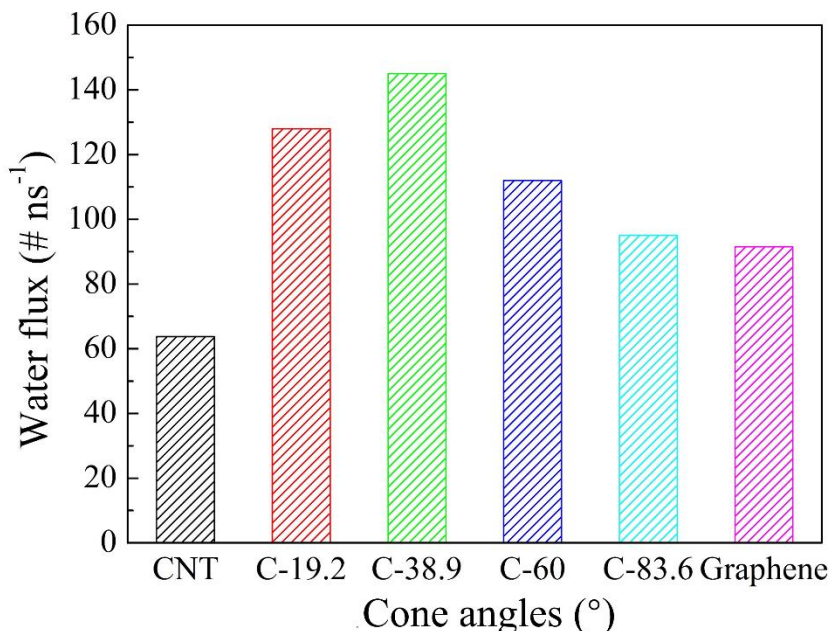


图 3-4 不同锥角 CNC 通道内的水流量

Fig3-4 The calculated water flux for the conical carbon nanochannels with different cone angles

#### 3.3.2.2 锥形碳纳米通道加速水分子传输的机制

为了评估水分子在 CNC 通道内传输过程中的阻力大小,图 3-5 所示为采用公式 $k_B T \ln[P(N)]^{[135]}$ 计算的水分子在通道内传输过程中的平均自由能 (PMF) 曲线。公式中, $P(N)$ 表示水分子沿传输方向的概率分布, $k_B$ 表示玻尔兹曼常数, $T$ 表示模拟体系温度。从图中可以看出,水分子进入 CNT 通道需要越过较高的能垒。因此 CNT 通道内具有较小的水流量。随着锥角的增加,CNC 通道入口处的能垒逐渐减小,而出口处的能垒逐渐增大。最终,CNC 通道出口处的能垒大小将决定通道内的水流量大小。因此,NPGN 体系中通道较高的能垒是导致其具有较低水流量的原因。相比于 CNT,NPGN 的通道长度

只有单原子层厚度，从而缩短了水分子在通道内的传输时间，使其具有较高的水流量。锥角为  $19.2^\circ$  和  $38.9^\circ$  的 CNC 通道具有较高水流量的原因是其入口和出口处都具有相对较低的水分子传输能垒。结合图 3-4 与图 3-5 还可以看出，锥角为  $83.6^\circ$  的 CNC 通道能垒与 NPGN 通道能垒相似，且它们具有相近的水流量。据此可以推断，锥角为  $112.9^\circ$  的 CNC 通道内水分子传输行为将更加接近于 NPGN 通道。因此，本章中没有针对锥角为  $112.9^\circ$  的 CNC 通道展开模拟研究。

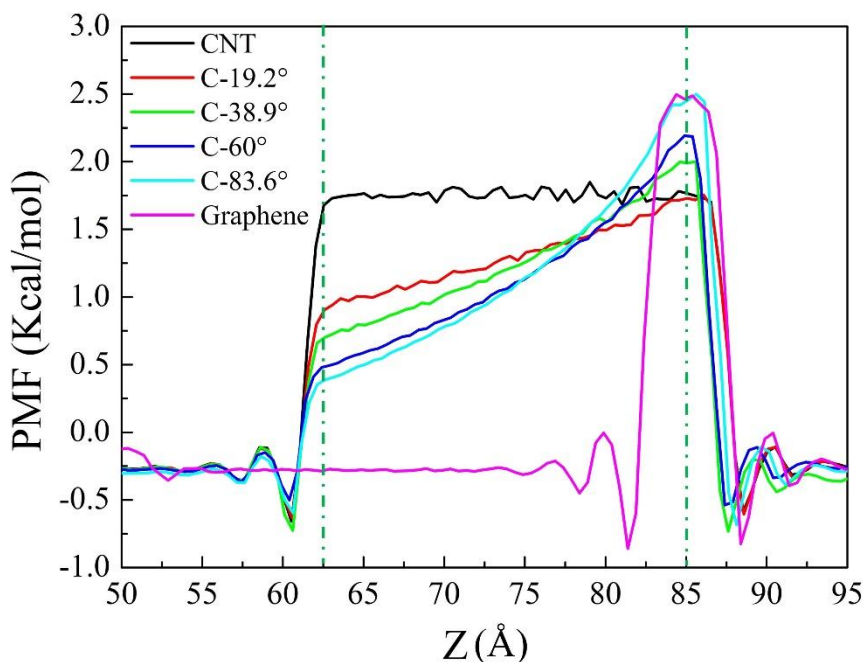


图 3-5 水分子在不同锥角 CNC 通道内传输过程中的 PMF 曲线

**Fig3-5 PMFs for water transport through the conical carbon nanochannels. The channels were located between the green dashed lines**

从微观的角度，水分子进入 CNC 通道的能垒一部分来自于水分子间氢键的断裂与生成。当水分子由体相进入通道时，需要额外的能量来破坏体相中水分子间稳定的氢键结构。为了定量描述水分子进入通道前后氢键的变化，图 3-6 中统计了水分子沿传输方向不同位置处的平均氢键数目。在氢键计算过程中，两个水分子能够形成氢键需同时满足以下两个条件：(a) 两个水分子中氧原子的距离小于  $3.5 \text{ \AA}$ ；(b) 两个水分子中氧原子连线矢量与形成氢键的 O-H 键矢量夹角小于  $35^\circ$ 。从图 3-6 中可以看出，体相中每个水分子的平均氢键数目为 3.4，这与之前文献报道的体相水分子氢键数目相一致<sup>[136]</sup>。在 CNT 通道内，沿水分子传输方向水分子平均氢键数目在 5 与 0 之间交替变化。这与水分子在 CNT 内具有非常有序的结构有关（图 3-3 中插图）。尽管 CNT 内有序的水分子结构有利于水分子在 CNT 内的快速传输<sup>[137]</sup>，但当水分子进入 CNT 时，需要破坏体相中

水分子间稳定的氢键结构，这也就导致了水分进入 CNT 时能垒的产生。但当水分子由 CNT 进入体相时，水分子结构由有序转变为无序，从熵的角度，这一过程为自发过程。因此，这一过程中没有观察到能垒的存在（图 3-5）。

随着锥角的增大，通道内水分子平均氢键数目逐渐趋近于体相氢键数目，同时通道内水分子结构也越来越无序。这一方面会导致水分子进入纳米通道时，破坏体相中水分子稳定氢键结构所需的能量下降，也就是说水分子将会更加容易的进入通道；另一方面当水分子离开纳米通道时，需要破坏通道内较为稳定的氢键结构，从而导致通道出口端能垒逐渐上升。

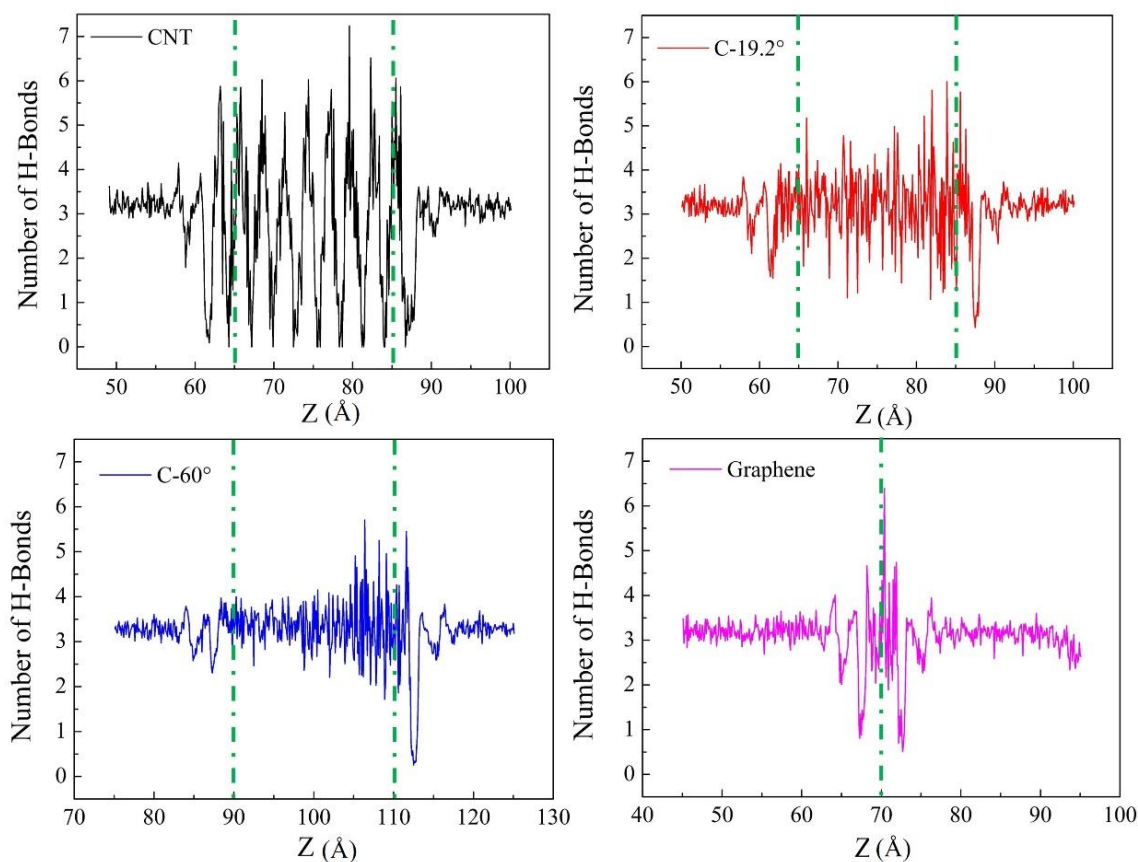


图 3-6 沿模拟体系 Z 方向水分子平均氢键数目分布。图中绿色虚线区域为 CNC 通道所在区域  
**Fig3-6 The average number of H-Bonds along the studied systems. The region between the green dashed lines presents the average number of H-Bonds of water in channels**

以上从能量的角度揭示了 CNC 通道加速水分子传输的机制，并从氢键的角度解释了水分子在流经 CNC 通道时能垒的变化。接下来将从通道构型的角度来进一步说明 CNC 通道加速水分子传输的微观机制（图 3-7），分别讨论了通道构型对水分子进入通道、水分子在通道内传输以及水分子离开通道这三个过程的影响。



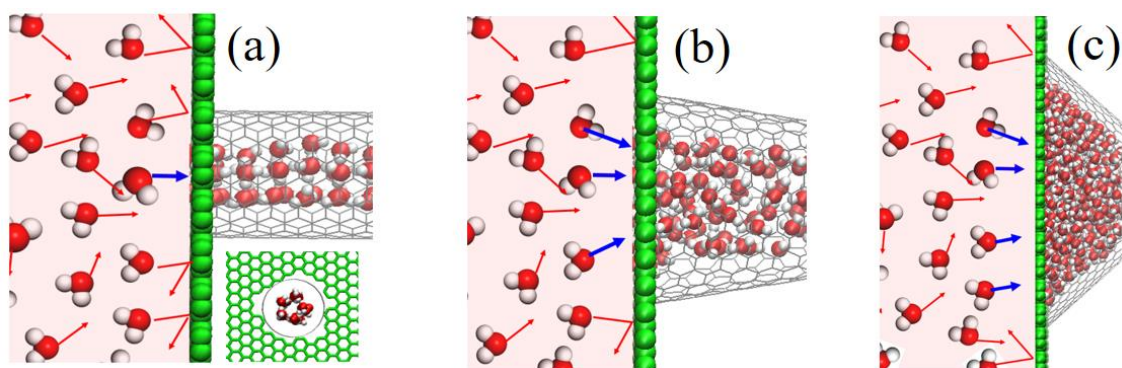


图 3-7 通道构型对水分子输运行为影响的示意图

Fig3-7 Cartoon representation of the effects of channel architecture on water permeation

## (a) 通道构型对水分子进入通道的影响（入口效应）

微观角度，水分子进入纳米通道概率的增加会产生较高的水流量。对于本章所研究的模型，水分子进入 CNC 通道的概率很大程度上取决于水分子与通道入口的碰撞概率。对于 CNT（图 3-7（a））与 NPGN 体系来说，较小的通道入口导致水分子与通道入口碰撞概率较低，从而产生较低的水流量。但对于 CNC 体系来说，锥形通道基端开口较大，水分子与通道入口碰撞概率较高，从而导致 CNC 通道内较高的水流量。

## (b) 通道构型对通道内水分子结构的影响

从图 3-4 可知，所研究通道内的水流量并没有随锥角的增大而一直增大。因此，仅通过入口效应不能完全解释 CNC 通道加速水分子传输的机制。水分子在通道内的构型，对水分子输运同样具有重要影响。通道内有序的水分子构型，有助于水分子的快速传输。在 CNT 通道内，水分子可以形成非常有序的水链结构（图 3-7（a））。因此，水分子在 CNT 通道内具有较高的水传输速度。但受限于 CNT 通道的入口效应，水分子在 CNT 内的流量并不高。随着锥角的增大，CNC 通道内水分的构型逐渐由有序到无序转变（图 3-7（b-c）），而无序的水结构会降低水分子在通道内的传输速率。此外，水分子在较大锥角的 CNC 通道内结构更加致密。这一现象可以通过计算模拟体系沿水传输方向的压力分布来解释，如图 3-8 所示。从图中可以看出，当 CNC 体系锥角较大时，所施加的压力能够渗透进入通道内部（图 3-8（c）），从而压缩通道内水分子结构，使其分布更加致密。

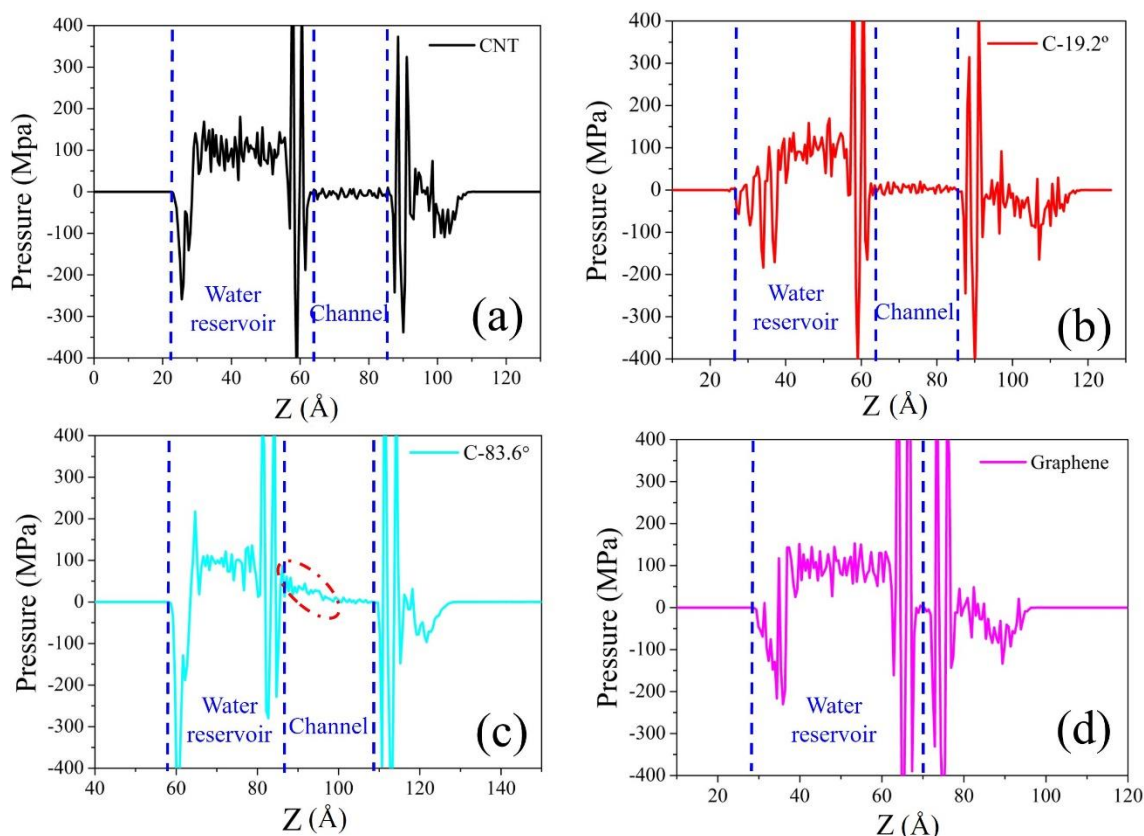


图 3-8 模拟体系中沿 Z 轴方向压力分布曲线

Fig3-8 The pressure distributions along the Z direction of the simulation systems

(c) 通道构型对水分子离开通道的影响（出口效应）

在锥角较大的 CNC 通道中，通道内水分子在外界压力的作用下，分布会变的致密而无序。当水分子离开 CNC 通道时，无序的水分子会在通道出口处聚集并且互相竞争离开通道，从而产生较低的水流量。表 3-2 中进一步计算了不同锥角下 CNC 通道出口处水分子沿传输方向的平均速率。从表中可以看出，水分子在出口处的轴向平均速率随锥角的增大而减小，与上面的分析相一致。

表 3-2 模拟体系出口处水分子轴向平均速度

Table3-2 The average axial velocity when water molecules escaping form the studied channels

Channel type	CNT	C-19.2°	C-38.9°	C-60°	C-83.6°	Graphene
V (m/s)	0.1786	0.5374	0.5062	0.4324	0.3142	0.2574

综上所述，锥角的增大，一方面有利于水分子进入通道，增大水流量；另一方面通道内部水分子结构会由有序到无序转变，减小水流量。因此，只有当 CNC 通道的锥角处在一定范围时，此时水分子既能较为容易的进入通道，同时能够维持通道内部较为有序的水分子结构。在这种情况下，通道才能具有较高的水流量。

## 3.3.3 水分子沿锥形碳纳米通道顶端到基端的传输行为

图 3-9 表示水分子沿 CNC 通道顶端到基端传输时的水流量随通道锥角的变化。从图中可以看出，由顶端到基端，CNC 通道仍然具有加速水分子传输的能力。与图 3-4 相比，除锥角为  $19.2^\circ$  的 CNC 通道外，其他通道加速水分子传输的能力变化不大。为了解释锥角对水分子由 CNC 通道顶端向基端传输行为的影响，图 3-10 中同样计算了水分子流经这些纳米通道时的 PMF 曲线，其中 PMF 计算方法与图 3-5 相同。从图中可以看出，由于 NPGN、锥角为  $60^\circ$  和  $83.6^\circ$  的 CNC 通道入口端较高的能垒，水分子进入这些通道相对困难，从而导致其较小的水流量。锥角为  $19.2^\circ$  和  $38.9^\circ$  的通道入口端能垒较小，水分子能够较为容易的进入这些通道，因而具有较高的水流量。虽然 CNC 通道入口端能垒较小，但其整个通道都维持在较高的能垒水平，因此其同样具有较小的水流量。特别地，对于锥角为  $19.2^\circ$  的 CNC 通道，相比于水流由基端到顶端，水流量下降较为明显。这是由于该 CNC 通道锥角较小，水分子由顶端流向基端时，水分子扩散速率受限，同时所施加的驱动压力无法透过通道推动水分子扩散，从而导致其水流量下降。

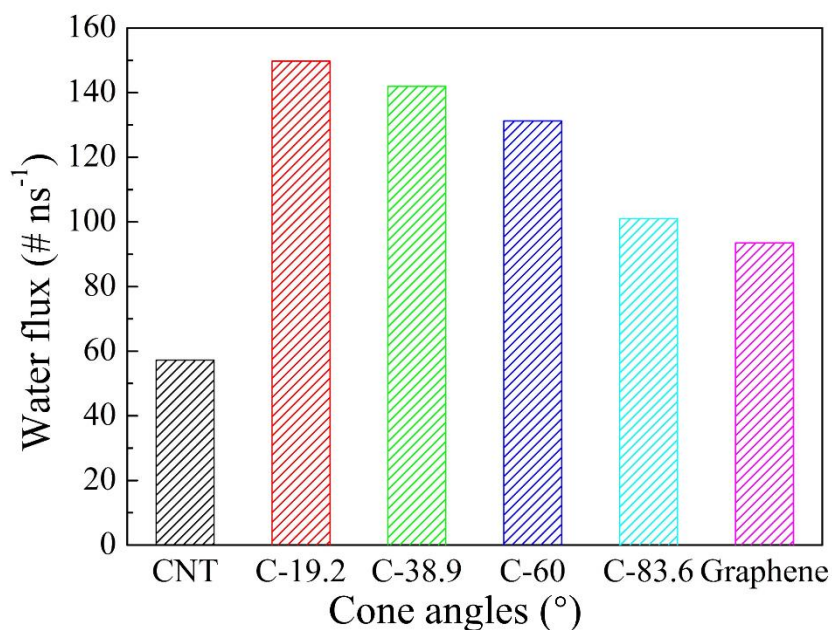


图 3-9 水分子流经 CNC 通道顶端到基端的水流量

Fig3-9 The calculated water flux from tip to base side of conical nanochannels

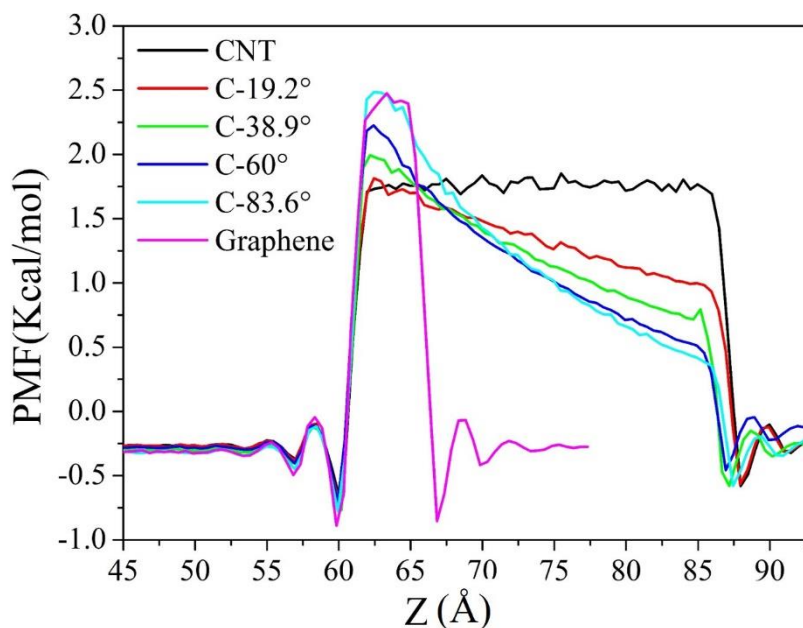


图 3-10 水分子由 CNC 通道顶端流向基端时的 PMF 曲线

Fig3-10 The PMF profiles for water transport through the nanochannels from tip to base side

### 3.3.4 锥形碳纳米通道长度对水分子传输行为的影响

通常情况下，水分子跨膜传输的速率与膜厚度有关，降低膜的厚度可以有效的增加水分子渗透率。因此，本节进一步研究了 CNC 通道长度对水分子传输行为的影响。选择锥角为  $19.2^\circ$ ，长度分别为  $10 \text{ \AA}$ 、 $20 \text{ \AA}$  和  $40 \text{ \AA}$  的 CNC 通道作为研究对象，模拟研究了水分子从 CNC 通道基端到顶端的传输行为，模拟结果如图 3-11 所示。从图中可以看出，长度为  $20 \text{ \AA}$  的 CNC 通道具有最高的水流量，其次为  $10 \text{ \AA}$  和  $40 \text{ \AA}$  的 CNC 通道。也就是说，对于由 CNC 通道构成的渗透膜来说，并不是膜越薄越有利于水分子传输，而是存在一个最优的膜厚度使其具有最高的水渗透率。当减小 CNC 通道长度时，水分子在通道内的输运行为将越发接近 NPGN 体系，在这种情况下，通道入口阻力是影响其水流量的主要因素；当增大 CNC 通道长度时，CNC 通道基端开口不断增大，所施加的驱动压力将会压缩 CNC 通道内水分子结构，使其更加致密无序，从而降低通道内水流量。

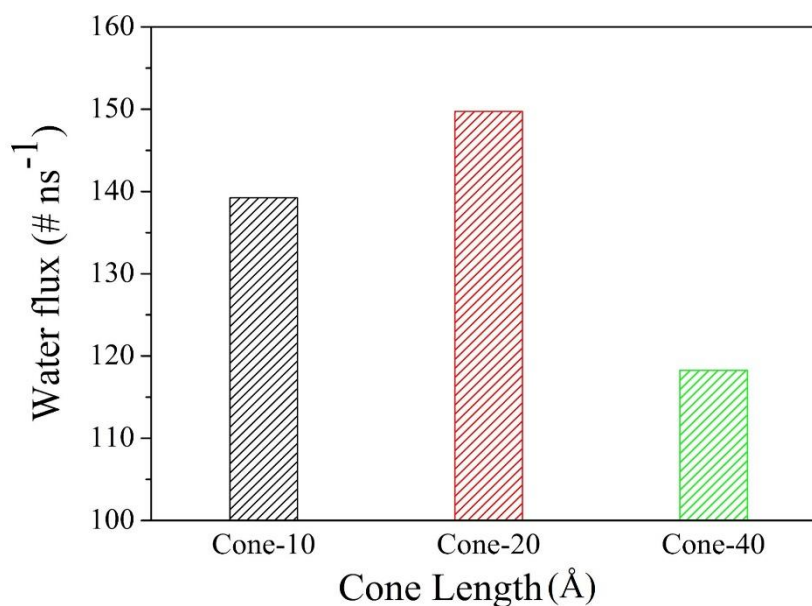


图 3-11 长度为 10 Å、20 Å 和 40 Å 的 CNC（锥角为 19.2°）通道内的水流量

Fig3-11 Water flux in conical channels (apex angle of 19.2°) with lengths of 10 Å, 20 Å and 40 Å

### 3.4 本章小结

本章采用 MD 模拟的方法研究了水分子在 CNC 通道内的输运行为。研究发现 CNC 通道可以有效的增加水分子传输速率。当水分子从 CNC 通道的基端流向顶端时，锥角为 19.2°的 CNC 通道具有最高的水传输速率；当水分子从 CNC 通道的顶端流向基端时，锥角为 38.9°的 CNC 通道具有最高的水传输速率。同时也存在最佳的通道长度使 CNC 通道具有最高的水传输速率。通过本章的研究，提出了一种通过改变通道构型来提高水分子在纳米通道内传输速率的方法，这也为高效分离膜的设计开发提供了清晰的设计路线。根据本章的研究结果我们认为在实际的分离应用中，混合溶液从 CNC 通道顶端流向基端的分离方式更加有效。这是因为，当混合溶液从 CNC 通道的基端流向顶端时，混合溶液中不可渗透的组分会在 CNC 通道内聚集，从而阻塞通道。

## 第四章 锥形碳纳米通道盐/水分离性能的分子模拟研究

上一章的研究结果表明，锥形碳纳米（CNC）通道具有高效的水传输性能。本章将进一步对 CNC 通道结构进行设计，研究其盐/水分离性能，以期为新型海水淡化膜的设计开发提供一定的理论指导。

### 4.1 引言

随着全球气候变化、人口增长以及工业、农业消耗量的增大，淡水资源短缺逐渐成为全球性问题<sup>[138, 139]</sup>。海水占地表面积的 70%，如果可以开发高效的海水淡化技术，就可以在很大程度上缓解淡水资源短缺的问题<sup>[140]</sup>。然而目前工业上采用的海水淡化方法能耗高，并且很难同时实现高的水渗透率和盐/水分离效率<sup>[141]</sup>。即使采用目前研究最多的反渗透海水淡化方法<sup>[142]</sup>，其海水淡化效率仍然不能达到令人满意的效果。因此，急需探索发展新型高效的海水淡化方法。

大自然中蕴含着丰富的灵感素材，可以为人类设计提供新的思想、原理、方法和途径。前面两章中根据生物水通道的结构与功能关系，仿生设计了 CNC 通道结构，并且研究发现 CNC 通道能够加速水分子传输。基于此，本章将对 CNC 通道结构进行合理设计，研究其盐/水分离性能，以期为新型高效海水淡化膜的设计提供一定的理论指导。

### 4.2 模拟体系介绍

本章采用如图 4-1 所示的模型来研究 CNC 通道的盐/水分离性能。其中，CNC 通道长度为 2 nm，放置于两 GN 板之间，GN 板上孔大小分别与 CNC 通道两端开口大小相等。此外，在模拟体系的最左端与最右端分别放置一个 GN 板，模拟过程中通过对这两片 GN 板施加压力来驱动盐溶液在 CNC 通道内的传输，分别研究了 CNC 通道基端（base）到顶端（tip）与顶端（tip）到基端（base）的盐/水分离性能。当研究 CNC 通道 base 端到 tip 端盐/水分离性能时，含有 0.5 mol/L NaCl 的盐溶液与纯水溶液分别放置于 CNC 通道的 base 端与 tip 端，同时对最左端 GN 板施加较高的驱动压力，推动盐溶液在 CNC 通道内传输，而对最右端 GN 板施加常压（0.1 MPa），反之亦然。

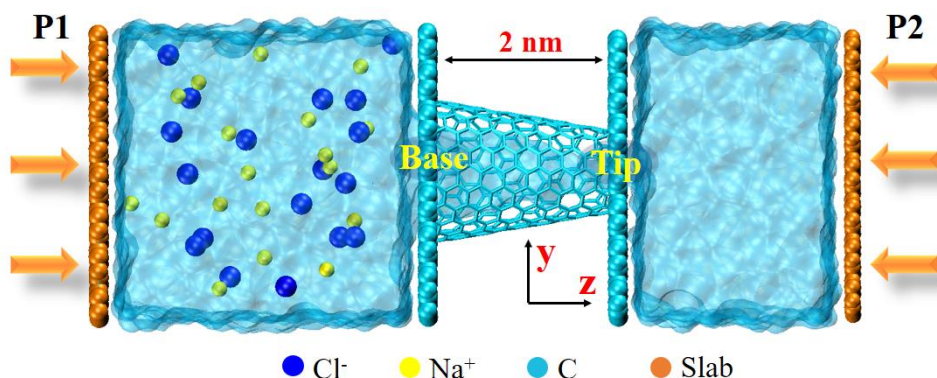


图 4-1 CNC 通道盐分离模拟体系。其中透明的蓝绿色部分表示水分子

Fig4-1 The constructed system for water desalination. Water was shown as transparent cyan

本章中所有的模拟都采用 LAMMPS 软件完成。其中用来描述模拟体系中原子间相互作用的力场选择 CHARMM 力场，水分子采用 TIP3P 模型，原子间的非键相互作用参数如表 4-1 所示<sup>[143]</sup>，其中 vdW 相互作用的截断半径设置为 12 Å，长程静电相互作用采用 PPPM 方法来计算。模拟过程中体系系综选用 NVT 系综，时间步长设置为 1 fs，每个体系模拟时间为 10 ns。为了获取 CNC 通道最优的盐/水分离性能，分别研究了 CNC 通道不同锥角以及不同 tip 端开口大小对 CNC 通道盐/水分离性能的影响。为了对比，同时构建了 CNT 与纳米多孔石墨烯 (NPGN) 体系，研究了其盐/水分离性能。根据上一章的研究结果，本章仅研究了锥角为 19.2°、38.9°与 60.0°的 CNC 通道盐/水分离性能，具体原因将在结果与讨论部分给出。

表 4-1 模拟体系中原子电荷、非键相互作用参数以及 CNC 通道顶端开口面积大小

Table4-1 Element charges, Lennard-Jones parameters and accessible pore areas of the CNC channels employed in the simulations are tabulated below

Element	C(sp <sup>2</sup> )	H <sub>w</sub>	O <sub>w</sub>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
$\epsilon$ (kcal/mol)	0.0859	0	0.102	0.0356	0.0874
$\sigma$ (Å)	3.3997	0	3.188	4.478	2.439
$q$ (e)	0	+0.415	-0.83	-1	+1
Channel types		Accessible pore areas (Å <sup>2</sup> )			
CNT (6, 6)		19.29			
		19.30			
		31.27			
CNC-19.2°		39.38			
		44.74			
		50.64			
CNC-38.9°		19.34			
CNC-60.0°		19.37			
Graphene		19.38			

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 驱动压力对锥形碳纳米通道盐/水分离性能的影响

研究发现手性为 (6, 6) 的 CNT 可以实现盐/水分离功能<sup>[135]</sup>, 根据图 3-2 中通道开口截面面积计算方法, 计算得到该 CNT 的截面面积为  $19.29 \text{ \AA}^2$ 。在本章研究中, 首先截取 tip 端开口截面面积为  $19.30 \text{ \AA}^2$  的 CNC 通道来研究驱动压力对该 CNC 通道盐/水分离性能的影响, 其中 CNC 通道的锥角选取为  $19.2^\circ$ , 模拟结果如图 4-2 所示。图 4-2 (a) 为不同压力下通过 CNC 通道的水分子数目随模拟时间的变化曲线。从图中可以看出, 在所模拟的压力范围内, 通过的水分子数目与模拟时间呈线性关系。通过对图 4-2 (a) 中各条曲线分别进行线性拟合, 得到的线性方程的斜率即为不同压力下 CNC 通道的水流量数值, 如图 4-2 (b) 所示。从该图中可以看出, 随着驱动压力的增大, 水流量线性增大。同时根据公式  $R(\%) = (1 - C_p/C_f) \times 100$  计算了不同压力下 CNC 通道的盐/水分离比<sup>[144]</sup>, 式中  $C_p$  表示穿过 CNC 通道离子数目与水分子数目的比值,  $C_f$  表示初始模拟体系中盐离子浓度, 计算结果如图 4-2 (b) 所示。从图中可以看出, 即使在驱动压力为 200 MPa 时, 该 CNC 通道仍能维持 100% 的盐/水分离比。由于驱动压力与水流量呈线性关系, 接下来的模拟中, 为了节省模拟时间, 都采用了相对较大的驱动压力 (100 MPa), 目的是能够在有限的模拟时间内获取足够多的统计数据。

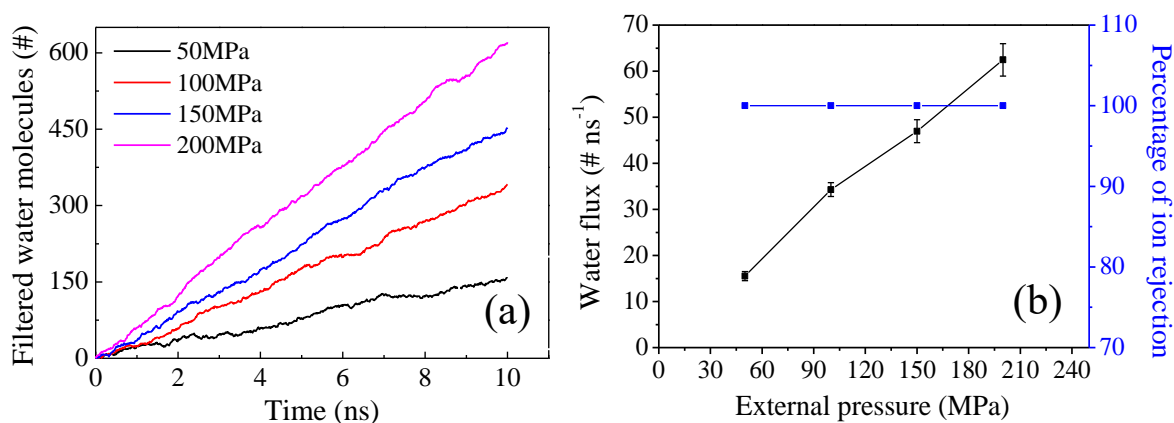


图 4-2 (a) 不同压力下穿过 CNC 通道水分子数目随模拟时间的变化曲线, (b) 水流量与离子分离比随驱动压力的变化曲线

Fig4-2 Time evolution of the number of filtered water molecules through the CNC channel under different pressures (a) and the corresponding water flux and ion rejection rate (b)

### 4.3.2 锥形碳纳米通道锥角对其盐/水分离性能的影响

从上一节的研究可知, CNC 通道的确能够实现盐/水分离功能。本节分别研究了锥



角为  $19.20^\circ$ 、 $38.90^\circ$ 、 $60.0^\circ$  的 CNC 通道的盐/水分离性能。为了使不同锥角的 CNC 通道具有可比性，CNC 通道构建过程中尽量保持 tip 端开口大小相同，截面面积处于  $19.30\sim 19.37 \text{ \AA}^2$  之间，如表 4-1 所示。同时还研究了盐溶液的流向对 CNC 通道盐/水分离性能的影响。为了对比，同时研究了截面面积分别为  $19.29 \text{ \AA}^2$  和  $19.38 \text{ \AA}^2$  的 CNT 与 NPGN 通道的盐/水分离性能。本节中所构建的所有通道模型如图 4-3 所示。接下来将分别从水流量与盐/水分离比两个方面来分析锥角与流向对 CNC 通道盐/水分离性能的影响及其机制。

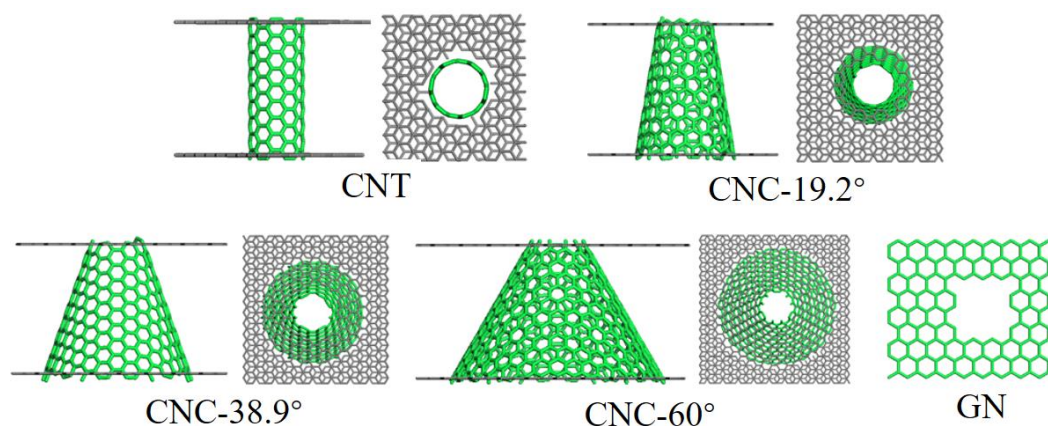


图 4-3 不同锥角的 CNC 通道模型

Fig4-3 The built carbon nanochannels with different cone angles

#### 4.3.2.1 水流量

不同锥角下 CNC 通道的双向水流量如图 4-4 所示。从图中可以看出，CNT 通道内的水流量近似为  $15 \text{ \#}/\text{ns}$ ，该值与文献报道的结果相同<sup>[135]</sup>，这也证明了本章采用的模拟方法的正确性。从图 4-4 中还可以得到以下结论：（1）CNC 通道内的水流量要大于 CNT 与 NPGN 通道内水流量；（2）CNC 通道内的水流量与流向有关（CNC 通道 base 端到 tip 端的水流量要大于 tip 端到 base 端的水流量）；（3）随着 CNC 通道锥角的减小，水流量逐渐增大，并且锥角为  $19.20^\circ$  的 CNC 通道具有最高的水流量。

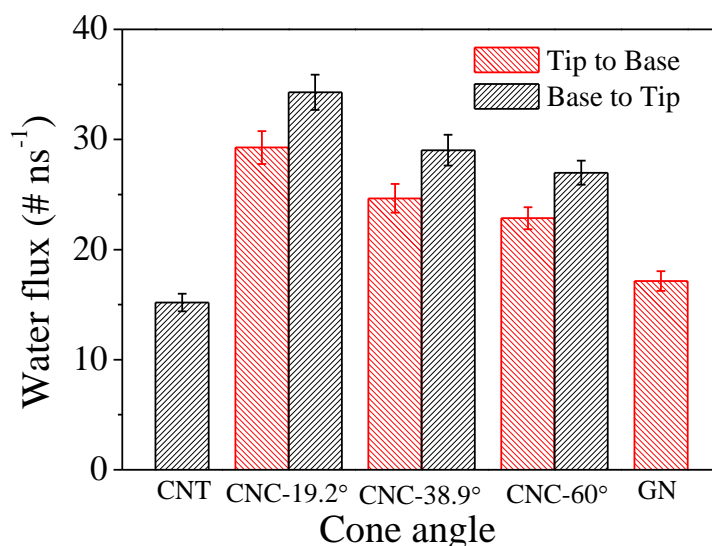


图 4-4 不同锥角与流向下 CNC 通道内的水流量

Fig4-4 Water flux from the base (tip) to tip (base) side of the CNCs with different apex angles

为了解释现象 (1)，图 4-5 (a) 分别计算了水分子流经图 4-3 中各通道时的平均自由能 (PMF) 曲线，以此来衡量水分子流经这些通道时的能量阻力。从图中可以看出，对于 CNC 通道，随着锥角的增大，base 端的能垒逐渐减小而 tip 端的能垒不断增大。但相比于 NPGN 通道，CNC 通道的能垒总是小于 NPGN 通道的能垒。因此，CNC 通道中的水流量要大于 NPGN 通道中的水流量。对于 CNT 通道，当水分子进入 CNT 时，能垒急剧增大，同时整个 CNT 通道内都保持较高的能垒，因此水分子要进入 CNT 通道需要克服较大的能垒，从而大大降低了水分子进入 CNT 通道的概率，导致 CNT 通道较小的水流量。相比于 CNT 通道，当水分子沿 CNC 通道 base 端向 tip 端传输时，水分子的能垒缓慢增加，这就意味着水分子能够较为容易的进入 CNC 通道，促使其具有较高的水流量；当水分子沿 CNC 通道 tip 端到 base 端方向传输时，缓慢降低的能垒使水分子可以较为容易的扩散出 CNC 通道，从而保持其较高的水流量。因此，CNC 通道内的水流量总是大于 CNT 与 NPGN 通道内的水流量。

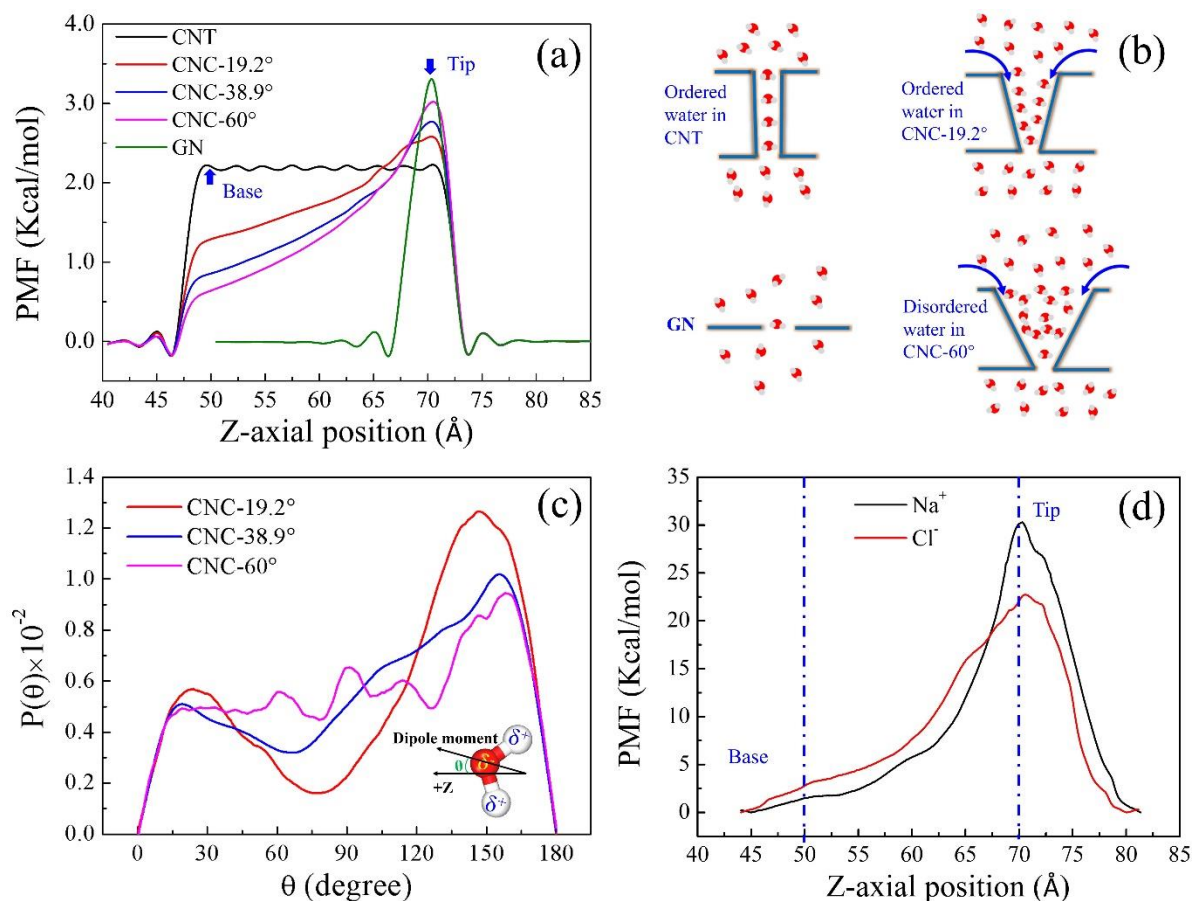


图 4-5 (a) 水分子流经 CNC 通道时的 PMF 曲线, (b) 水分子在 CNT、NPGN、CNC 通道内的结构示意图, (c) 水分子在 CNC 通道内偶极取向概率分布图, (d) Na<sup>+</sup>离子与 Cl<sup>-</sup>离子流经锥角为 19.20° 的 CNC 通道时的 PMF 曲线

Fig4-5 (a) PMFs for water transport through the studied systems, (b) cartoon representation of the water structure in the CNT, NPGN and CNCs with apex angles of 19.2° and 60°, (c) the probability distribution of water dipole orientation in the CNC channels, (d) the PMFs for Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> passing through the CNC channel with apex angle of 19.2°

相比于 CNC 通道的 tip 端, 由于 CNC 通道 base 端开口较大, 水分子由溶液可以更加容易的进入 CNC 通道 (图 4-5 (b))。因此, 当水分子由 CNC 通道 base 端向 tip 端传输时具有较高的水流量, 这也解释了由图 4-4 观察到的现象 (2)。为了解释现象 (3), 我们首先对比了水分子在 CNT 与锥角为 19.2° 的 CNC 通道内的输运行为。在 CNT 内, 由于其纳米尺度的限制性空间, 水分子在 CNT 内排列十分有序, 如图 4-5 (b) 所示, 而有序的水结构有利于水分子在 CNT 通道内的快速传输<sup>[137, 145]</sup>。图 4-4 中 CNT 通道内较低的水流量是由于其整个通道内都具有相对较高的能垒 (图 4-5 (a)), 从而抑制了水分子的传输。在锥角为 19.2° 的 CNC 通道内, 由于其锥角较小, 水分子仍然具有相对有序的排列结构 (图 4-5 (b))。但相比于 CNT 通道, 水分子在该通道内传输的能垒有了

明显的下降(图 4-5 (a))。因此,水分子在锥角为  $19.2^\circ$  的 CNC 通道内具有较高的水流量。但随着锥角的逐渐增大,水分子在 CNC 通道内的排列结构将逐渐趋于无序(图 4-5 (b)),从而导致水流量也随之下降。

水分子在 CNC 通道内的有序性可以通过计算水分子在通道内的偶极取向分布  $P(\theta)$  来定量的描述,如图 4-5 (c) 所示。其中  $\theta$  表示水分子偶极矢量方向与 CNC 通道轴向(Z 轴)之间的夹角。在纳米限制性通道内,水分子沿着通道方向有序排布。通道空间限制性越强,水分子排列越有序,水分子的偶极取向角也更倾向于分布在  $0^\circ$  与  $180^\circ$  附近<sup>[146]</sup>。在本章所研究的 CNC 通道内,由于通道的非对称性,水分子的偶极取向角主要分布于  $30^\circ$  与  $150^\circ$  附近,如图 4-5 (c) 所示。随着锥角的增大,水分子的偶极取向角分布于  $90^\circ$  的概率逐渐增大,而当水分子的取向角为  $90^\circ$  时,水分子会不断的改变其取向,相应的水分子之间的氢键结构也会随之发生改变,从而不利于水分子在 CNC 通道内的传输,如锥角为  $38.9^\circ$  和  $60^\circ$  的 CNC 通道内的水流量。

#### 4.3.2.2 盐/水分离比

通过观察最终模拟构型,图 4-4 中所有体系的盐/水分离比均为 100%。也就是说  $\text{Na}^+$  离子与  $\text{Cl}^-$  离子在现有模拟条件下都无法穿过 CNC 通道。对于图 4-3 中所构建的通道,通道 tip 端的截面面积均在  $19.29 \text{ \AA}$  到  $19.38 \text{ \AA}$  之间,相应的通道半径近似为  $2.52 \text{ \AA}$ ,而  $\text{Na}^+$  离子与  $\text{Cl}^-$  离子水合半径分别为  $3.35 \text{ \AA}$  与  $3.32 \text{ \AA}$ <sup>[147]</sup>。因此,  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  离子无法通过 CNC 通道的主要原因是由于尺寸效应的限制。离子想要穿过 CNC 通道首先要经历去水化的过程,而离子去水化过程需要克服离子水合作用。为了对离子穿过 CNC 通道时遇到的能垒大小进行定量描述,本节采用伞状抽样的方法计算了离子穿过锥角为  $19.2^\circ$  的 CNC 通道时的平均自由能(PMF)曲线<sup>[148,149]</sup>,如图 4-5 (d)。从图中可以看出,离子要想穿过该 CNC 通道需要克服  $20 \text{ kcal/mol}$  左右的能垒,因此图 4-3 所示的通道能够实现 100% 的盐/水分离。从图 4-5 (d) 中还可以看出,相比于  $\text{Cl}^-$  离子,  $\text{Na}^+$  离子穿过该 CNC 通道的能垒更高,这说明尽管  $\text{Na}^+$  离子的离子半径较小,但其水合能力更强。

此外,随着模拟的不断进行,水分子不断的穿过 CNC 通道,造成盐溶液中离子浓度越来越高。为了分析离子浓度的增加对 CNC 通道盐/水分离性能的影响,图 4-6 中分别统计了穿过 CNC 通道的水分子数目随模拟时间的变化曲线。从图中可以看出,穿过通道的水分子数目随模拟时间呈线性关系,也就是说离子浓度的增加不会明显的影响 CNC 通道的水流量。

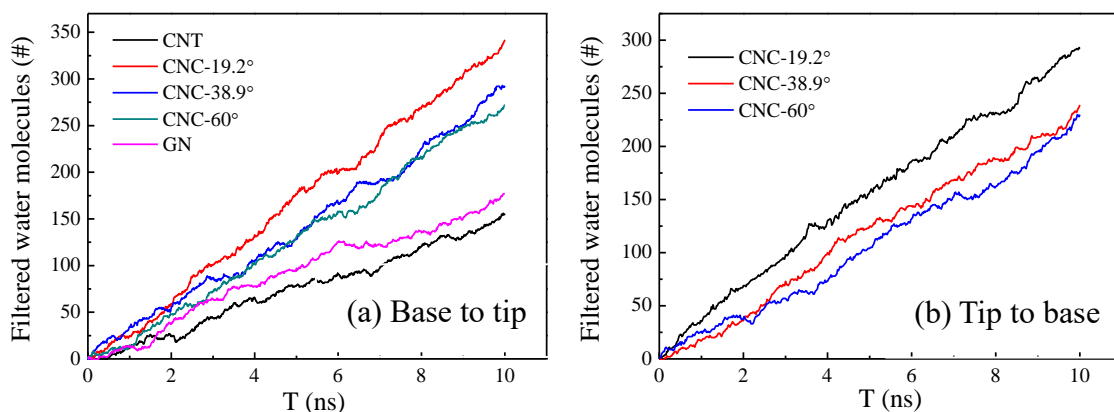


图 4-6 模拟过程中穿过 CNC 通道水分子数目随模拟时间的变化曲线

Fig4-6 Time evolution of filtered water molecules through the CNC channels

#### 4.3.3 设计提高锥形碳纳米通道盐/水分离性能

从前面的讨论中可知，锥角为  $19.2^\circ$  的 CNC 通道具有最佳的盐/水分离效率。为了进一步提高该 CNC 通道的盐/水分离性能，本节探索研究了 CNC 通道 tip 端开口大小（表 4-1）对其盐/水分离性能的影响，同时考察了不同流向下 CNC 孔道的盐/水分离性能如图 4-7（a）所示。

从图中可以看出：当盐溶液由 CNC 通道 base 端向 tip 端传输时，水流量随着 tip 端开口大小的增大而增大，但通道的盐/水分离比逐渐降低；当盐溶液沿着 CNC 通道 tip 端向 base 端传输时，水流量同样随着 tip 端开口大小的增大而增大，同时能够保持较高的盐/水分离比，直到 CNC 通道 tip 端开口截面面积达到  $50.64 \text{ \AA}^2$ 。为了解释沿不同方向 CNC 通道盐/水分离性能的差异，通过观察模拟过程中盐溶液中离子的运移轨迹发现，当盐溶液由 CNC 通道 base 端向 tip 端传输时，由于通道限制性空间的存在，多个离子能够同时进入 CNC 通道内，如图 4-7（b-d）所示。在外加压力的作用下，进入通道内的多个离子间会相互挤压碰撞，从而使最早进入通道的离子穿过 CNC 通道，导致该通道排盐率下降。CNC 通道内这一离子的传输模式与生物离子通道的库伦敲击传输模式类似<sup>[150]</sup>，但在本章的研究中离子传输的驱动力为压力，因此可以将这一离子传输模式称为压力诱导离子敲击传输模式。当盐溶液由 CNC 通道 tip 端向 base 端传输时，离子传输过程中失去了限制性的通道空间，不能同时容纳多个离子，离子间的相互挤压作用不再存在。因此，离子失去了穿过 CNC 通道的额外驱动力，无法穿过 CNC 通道，从而能够保持较高的盐/水分离比，直到 CNC 通道 tip 端开口大到离子能够轻易穿过该通道为止。此外，当盐溶液由 CNC 通道 base 端向 tip 端传输时，离子在 CNC 通道内传输较慢，

会阻碍水分子的传输,从而导致水流量随通道 tip 端开口大小的非线性变化(图 4-7(a))。

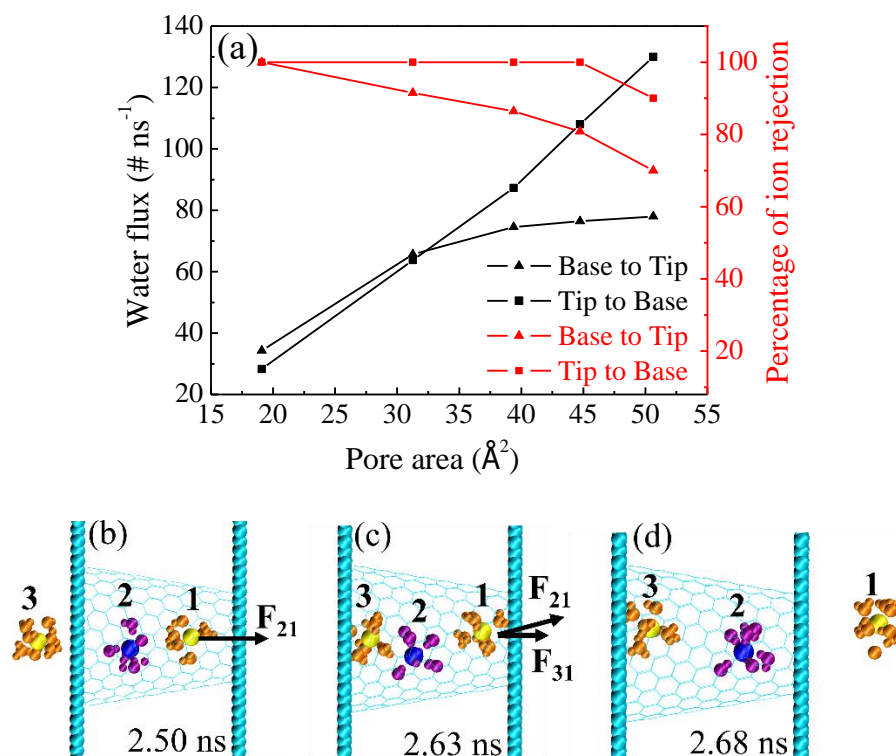


图 4-7 (a) 锥角为  $19.2^\circ$  的 CNC 通道水流量与排盐率随 tip 端开口大小的变化曲线, (b-d) 沿 CNC 通道 base 端到 tip 端的压力诱导离子敲击传输模式示意图

Fig4-7 (a) The water flux and percentage of ion rejection when ionic solution flows from the base (tip) to tip (base) of the  $19.2^\circ$  CNC channel under different accessible tip pore areas, (b-d) pressure induced knock-on ion transport from the base to tip side

由以上分析可知,当锥角为  $19.2^\circ$  的 CNC 通道 tip 端开口截面面积为  $44.74 \text{ \AA}^2$  时,具有最佳的盐/水分离性能。通过与目前广泛应用的盐/水分离膜(如 MFI 型沸石分子筛<sup>[151]</sup>、海水反渗透膜<sup>[152]</sup>、纳米过滤膜<sup>[152]</sup>、二硫化钼分离膜<sup>[134]</sup>)的分离性能进行对比发现(图 4-8),本章所研究的 CNC 通道具有优异的盐/水分离性能,其在保持较高盐/水分离比的同时,水分子的渗透率比目前商业应用的反渗透膜高两个数量级,并且比最近研究的纳米多孔二硫化钼分离膜的水渗透率高 60%。

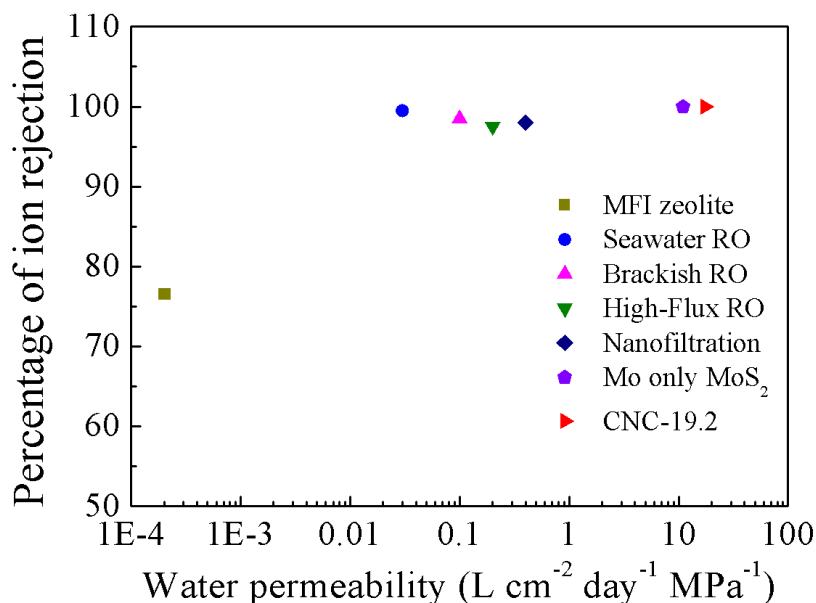


图 4-8 不同盐水分离膜的水流量与排盐率

Fig4-8 The ion rejection and water permeation rate for various membranes

#### 4.4 本章小结

本章采用 MD 模拟的方法研究了不同锥角下 CNC 通道的盐/水分离性能。结果表明 CNC 通道的盐/水分离性能要高于 CNT 与 NPGN 通道。其中锥角为 19.2° 的 CNC 通道由于具有较低的水分子传输能垒以及通道内较为有序的水分子结构,使其具有较高的水渗透率。离子在 CNC 通道内传输过程中的 PMF 曲线表明,离子要想穿过 CNC 通道需要克服较高的能垒,从而使得 CNC 通道能够维持较高的盐/水分离比。通过对 CNC 通道结构进行设计发现,CNC 通道的分离性能与盐溶液的流向有关。当盐溶液由 CNC 通道 base 端流向 tip 端时,压力诱导离子敲击模式的出现会使得离子越过能垒,穿过 CNC 通道,从而降低其盐/水分离效率。本章的研究为新型盐/水分离膜的设计开发提供了一定的理论指导。

## 第五章 锥形碳纳米通道离子整流性能的分子模拟研究

### 5.1 引言

前面根据生物水通道的结构与功能关系，仿生设计了锥形碳纳米通道。通过研究通道内水分子输运行为，明确了锥形通道加速水分子传输的微观机制，进一步探索了锥形碳纳米通道在盐/水分离中的应用。与生物水通道类似，生物膜中离子通道也具有锥形的通道结构，同时通道内化学基团的吸附/解离通常会使通道内壁带电。研究发现，带电的生物离子通道中离子的传输具有单向性。如能根据生物离子通道的这一结构与功能关系，仿生设计出具有离子单向传输（离子电流整流）功能的人工纳米通道，就可以作为纳米流体二极管，实现对离子电流的调控。本章就根据生物离子通道结构与其离子单向导通性之间的关系，采用 MD 模拟的方法，开展了纳米通道仿生设计研究，研究工作将为功能化纳米通道的实验制备提供一定的理论指导。

### 5.2 模拟体系介绍

根据前面的介绍，生物离子通道离子单向传输特性是其锥形通道结构与带电通道表面共同作用的结果。根据生物离子通道的这一结构与功能关系，本章采用锥形碳纳米（CNC）通道作为生物离子通道仿生设计的模板材料，通过构建如图 5-1 所示的模拟体系，研究离子在 CNC 通道内的双向输运行为。其中 CNC 通道两端开口直径大小分别为  $8.9 \text{ \AA}$  和  $23.5 \text{ \AA}$ ，通道长度为  $42.4 \text{ \AA}$ ，通道锥角为  $19.2^\circ$ ，然后将 CNC 通道放置于两个固定石墨烯（GN）板之间，GN 板上的孔大小分别稍大于 CNC 通道两端开口直径  $D_1$  和  $D_2$ ，从而保证通道的畅通，同时防止模拟过程中水或离子从通道中渗出；为了研究离子在 CNC 通道内的传输，在 GN 板两侧分别添加相同浓度的 NaCl 溶液；为了体现生物离子通道的表面带电性，初始对 CNC 通道上的碳原子分配了相同的负电荷，并考察了碳原子的带电量即 CNC 通道表面电荷密度对其离子传输行为的影响；为了保持体系的电中性，在 NaCl 溶液中添加了与 CNC 通道所分配总负电荷量等量的  $\text{Na}^+$  离子；为了驱动离子在 CNC 通道内的传输，在模拟体系中施加了沿 Z 轴方向强度分别为  $0-0.5 \text{ V/\AA}$  的电场，在这里定义沿 +Z 方向的电场为正值，相应的正离子迁移方向为离子电流的方向。为方便描述，本章中 CNC 通道的小口端与大口端分别定义为 tip 端与 base 端，模拟体系采用 3D 周期性边界条件。



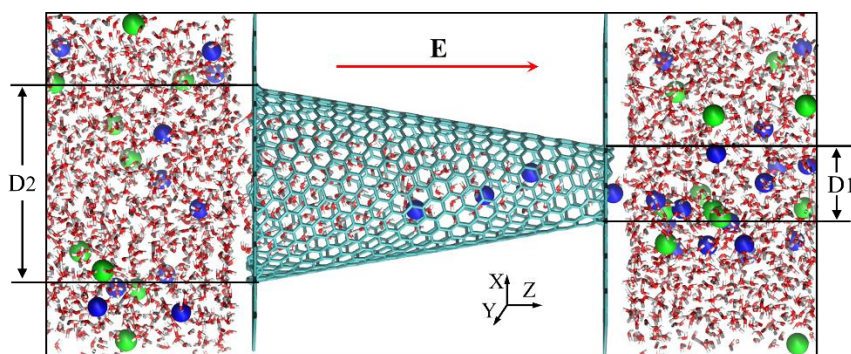


图 5-1 初始模拟构型图。绿色与蓝色球分别代表钠离子与氯离子

Fig5-1 Simulation model. The blue/green balls denote  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  ions

本章中所有的模拟都采用 LAMMPS 软件完成<sup>[130]</sup>, 描述体系中原子间相互作用的力场采用 CHARMM 力场, 水分子采用 TIP3P 模型<sup>[153]</sup>。模拟体系中碳原子间的非键相互作用 (Lennard-Jones) 参数设置为  $\sigma_{cc}=3.3997 \text{ \AA}$  与  $\varepsilon_{cc} = 0.0859 \text{ kcal/mol}$ , 其他原子间的 Lennard-Jones 势能参数通过 Lorentz-Berthelot 混合法则获得<sup>[154]</sup>, 所有原子间的非键相互作用参数如表 5-1 所示。计算过程中, 原子间的 vdW 相互作用的截断半径设置为  $12 \text{ \AA}$ , 静电相互作用采用 PPPM 方法来计算, 模拟体系采用 NVT 系综, 时间步长设置为  $1 \text{ fs}$ 。每个体系模拟时间为  $20 \text{ ns}$ , 取最后的  $16 \text{ ns}$  进行数据分析。

表 5-1 模拟体系中原子电荷与 Lennard-Jones 势能参数

Table5-1 Lennard-Jones and charge parameters during the simulation

Element	C(sp <sup>2</sup> )	H <sub>w</sub>	O <sub>w</sub>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
$\varepsilon$ (kcal/mol)	0.0859	0	0.102	0.0356	0.0874
$\sigma$ (Å)	3.3997	0	3.188	4.478	2.439
q (e)	0 (graphene)				
	-0.0057 (CNC)				
	-0.0114 (CNC)	+0.415	-0.83	-1	+1
	-0.0171 (CNC)				

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 锥形碳纳米通道离子电流整流性能研究

如图 5-2 所示为 CNC 通道不同表面电荷密度下的 I-V 特性曲线。从图中可以看出, 当 CNC 通道表面不带电时, 其 I-V 曲线近乎为一条直线, 而当 CNC 通道表面带负电时, 其 I-V 曲线在电场强度较小的情况下表现出非对称的特征 (正负电场下具有不同的离子电流)。也就是说, 所设计的 CNC 通道体现出一定的离子单向传输性能, CNC 通道

的这种离子单向传输特性也称为离子电流整流特性。为了定量比较 CNC 通道表面电荷密度对其离子电流整流行为的影响，图 5-2 中插图所示为不同电荷密度下，CNC 通道的离子电流整流比  $R=I_{+E}/I_{-E}$ 。从该插图中可以看出，随电场强度的增大，CNC 通道的离子电流整流比逐渐减小，并且当通道表面总电荷量为  $-10e$  时，通道具有最高的离子电流整流比。

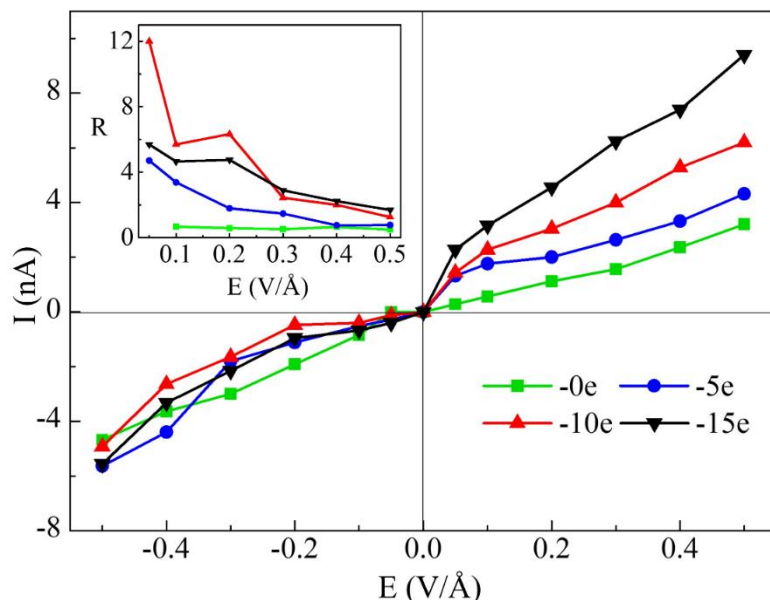


图 5-2 CNC 通道不同表面电荷密度下的 I-V 特性曲线（插图为相应的离子电流整流比）

Fig5-2 I-V characteristics of CNC channels with different surface charge densities. (Inset)

#### Corresponding rectification ratio

为了更好的理解图 5-2 中观察到的现象，首先需要明确所研究体系的对称性与其功能之间的关系。对于本章所研究的 CNC 通道，体系中三个带电状态决定了其离子传输行为：（1）离子电荷  $q$ ；（2）CNC 通道表面电荷  $Q$ ；（3）外加电场  $E$ 。为了方便描述，可以用三个方向矢量来描述这三种带电状态的正负或方向： $(1, 2, 3)=(\pm, \pm, \pm)$ 。如果忽略不同离子（大小、vdW 作用等）的区别，具有相反带电状态的体系应该具有相同的离子传输行为。例如，以下带电状态的体系应该具有类似的离子传输行为： $(+, +, +)$ 与 $(-, -, -)$ ； $(+, -, +)$ 与 $(-, +, -)$ ； $(+, +, -)$ 与 $(-, -, +)$ 。接下来就在考虑以上体系对称性的基础上，对模拟结果进行详细讨论。

图 5-2 中离子电流是由 NaCl 溶液中  $Na^+$ 离子与  $Cl^-$ 离子在电场的驱动下定向移动产生的。因此，为了解释 CNC 通道的离子电流整流机制，图 5-3 中分别统计了在模拟时间内通过 CNC 通道的  $Na^+$ 离子与  $Cl^-$ 离子的数目。从图中可以看出，即使在 CNC 通道表面不带电的情况下， $Na^+$ 离子与  $Cl^-$ 离子在 $\pm E$ 下的传输也表现出非对称的特点。当施

加+E时(图5-1),由CNC通道base端向tip端传输的 $\text{Na}^+$ 离子数目(图5-3(a))要远大于由CNC通道tip端向base端传输的 $\text{Cl}^-$ 离子数目(图5-3(b))。而施加-E时,由CNC通道base端向tip端传输的 $\text{Cl}^-$ 离子数目(图5-3(b))要远大于由CNC通道tip端向base端传输的 $\text{Na}^+$ 离子数目(图5-3(a))。也就是说,当离子由CNC通道base端向tip端传输时的传输效率较高。这主要是由于base端开口较大,离子更加容易由base端进入CNC通道。因此,在+E下,对离子电流起主要贡献的是 $\text{Na}^+$ 离子由base端向tip端的定向传输;在-E下,对离子电流起主要贡献的是 $\text{Cl}^-$ 离子由base端向tip端的定向传输。从而产生了图5-2中 $Q=0$ 时近乎对称的离子电流( $\pm E$ )。

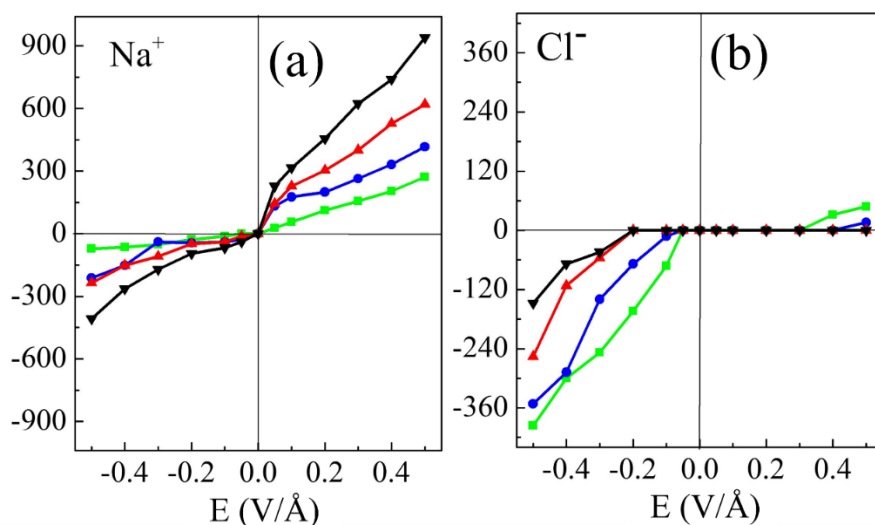


图 5-3 不同电场强度下通过 CNC 通道  $\text{Na}^+$  离子 (a) 与  $\text{Cl}^-$  离子 (b) 数目

Fig5-3 Number of  $\text{Na}^+$  (a) and  $\text{Cl}^-$  (b) passed through the CNC channels at different E

当  $Q \neq 0$  时,根据静电相互作用原理,CNC 通道会允许带异号电荷的离子通过该通道,同时抑制具有相同电荷的离子通过。由于模拟体系中 CNC 通道表面带负电,因此  $\text{Cl}^-$  离子的传输将被抑制,从而在  $\pm E$  下产生了非对称的离子电流。当  $Q$  较小时, $\text{Na}^+$  离子与  $\text{Cl}^-$  离子仍然可以穿过该 CNC 通道,但是传输效率具有较大差异(图 5-3),尤其是在  $|E| < 0.3 \text{ V/\AA}$  时。随着  $Q$  的不断增大, $\text{Na}^+$  离子将受到通道更强的吸引作用,从而导致更多的  $\text{Na}^+$  离子穿过 CNC 通道,而  $\text{Cl}^-$  离子将受到更强的静电排斥作用,穿过通道的  $\text{Cl}^-$  离子数目不断减小。尤其是在  $|E| < 0.3 \text{ V/\AA}$  时,几乎没有  $\text{Cl}^-$  离子能够穿过该 CNC 通道(图 5-3(b))。最终,在  $\pm E$  下, $\text{Na}^+$  离子的定向传输速率决定了离子电流大小。由于  $\text{Na}^+$  离子沿 CNC 通道 base 端向 tip 端传输的传输效率较高,从而导致图 5-2 中  $\pm E$  下非对称的离子电流。根据以上有关离子传输行为以及对称性的讨论,如将决定体系离子传输行为的三个带电参数( $q, Q, E$ )同时改变符号或方向,CNC 通道将保持类似离子传输行为。

### 5.3.2 尺寸效应对锥形碳纳米通道离子电流整流行为的影响

由以上的分析可知，本章所设计的带负电的 CNC 通道具有离子电流整流功能，其离子电流的导通方向为由 CNC 通道 base 端指向 tip 端。然而实验上根据生物离子通道仿生设计的带负电的锥形纳米通道离子电流的导通方向是由锥形通道的 tip 端指向 base 端<sup>[56, 155-157]</sup>，并且实验上研究人员提出了一种“锯齿模型理论”来定性解释实验制备纳米通道的离子电流整流机理<sup>[156]</sup>。在该理论中，由于所制备的锥形通道带负电，阴离子的传输总是受到抑制，当阳离子在电场的驱动下由带负电的锥形纳米通道 base 端向 tip 端传输时（图 5-4 (a)），锥形通道的 tip 端会存在一个库伦势井，从而抑制阳离子的传输。相反，当阳离子在电场的驱动下由锥形通道 tip 端向 base 端传输时，tip 端的库伦势井消失，从而可以观测到较大的离子电流。

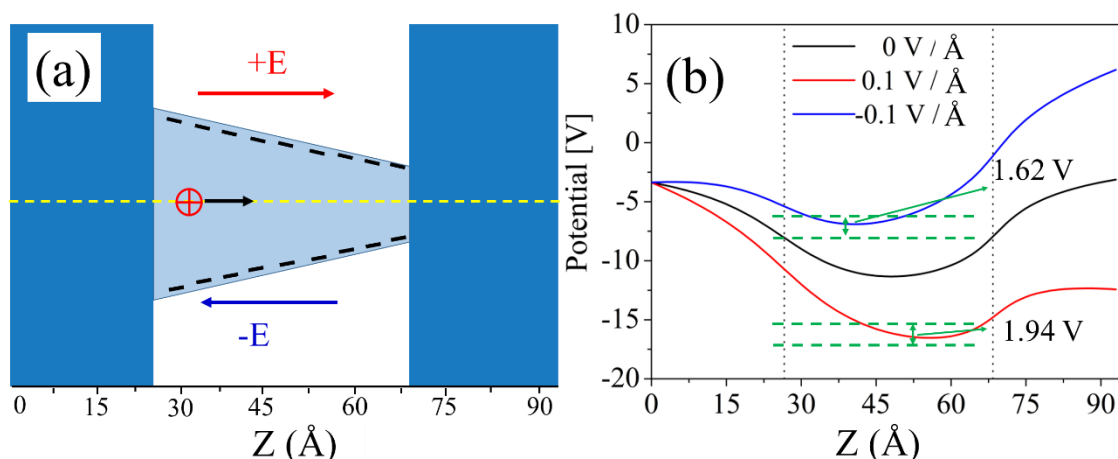


图 5-4 (a) 电场作用下盐溶液中的阳离子在带负电的锥形通道内传输的示意图，(b) CNC 通道沿中心轴线的静电势能分布图，图 (b) 中虚线之间的区域为 CNC 通道所在位置

**Fig5-4 (a) Model of a negatively charged conical nanochannel with a passing cation, (b) distributions of the intrinsic electrostatic potential and the potential as  $\pm E$  applied along the axis of the CNC channels, the regions between the dashed lines in (b) represent the CNC channel region**

通过对比本章所设计的 CNC 通道与实验制备的锥形纳米通道可知，在实验研究中锥形纳米通道的直径大都在 5 nm 以上，而本章所设计的 CNC 通道直径只有 1-2 nm。当通道处于 1-2 nm 时，通道内离子或分子所受到的微观作用力大不相同，离子或分子传输也由大尺度下的连续性传输向微小尺度下的非连续性传输转变。因此，我们推测尺度效应是造成本章所设计的 CNC 通道与实验制备的锥形通道离子电流整流方向相反的原因。为了解释本章中 CNC 通道离子电流整流机制，通过对 CNC 通道表面电荷产生的静电势能进行积分，计算了沿 CNC 通道中心轴线方向的静电势能分布，同时也计算了在

电场存在时, CNC 通道中心轴线方向的静电势能分布, 如图 5-4 (b) 所示。从图中可以看出, 在 $\pm E$  下, CNC 通道内都存在一个势井, 抑制离子传输。因此, 只有当离子获得足够大的驱动力时, 才能越过势井穿过 CNC 通道。离子穿过 CNC 通道的驱动力一方面可以来自于外加电场, 另一方面也可以来自于其他离子的作用。当电场强度较小时, 离子越过势井的主要驱动力来自于其他离子的作用, 如图 5-2 中 $|E| < 0.3 \text{ V/\AA}$  时。

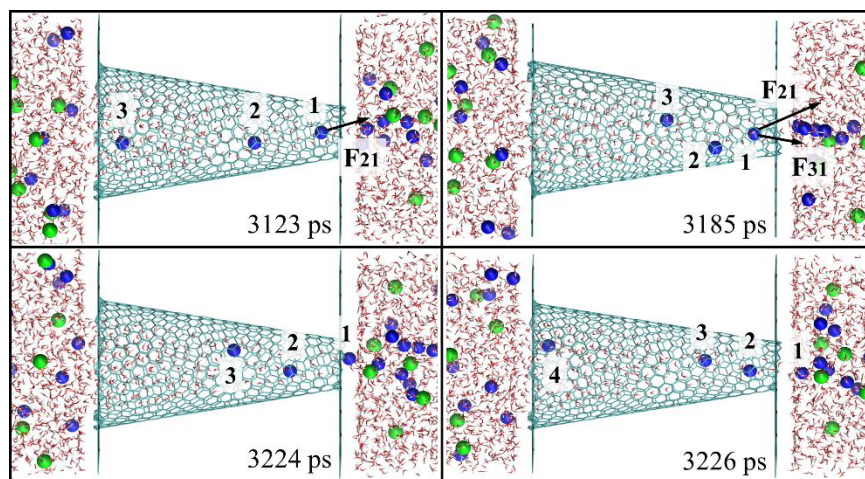


图 5-5 离子在 CNC 通道内传输过程中的离子敲击传输模式示意图

Fig5-5 Snapshots of ion transport controlled by correlated ion passage

为了更好的描述低电场强度下离子传输的方式, 图 5-5 所示为在低电场强度下, 离子传输的微观过程图。当离子由 CNC 通道 base 端向 tip 端传输时, 由于通道内势井的存在, 离子会被势井所俘获而不能继续穿过 CNC 通道。当后续离子进入通道后, 由于通道带负电, 进入通道的离子电性相同会发生相互排斥 (3185 ps)。对于第一个进入通道的离子来说, 相当于额外提供了一个推动力, 促使其从势井中逃离 (3224 ps)。离子在 CNC 通道内的这种传输方式与生物离子通道中的库伦敲击传输方式类似<sup>[150]</sup>, 在本章中观察到的离子传输方式也被称为库伦敲击传输方式。特别需要指出的是, 这种库伦敲击传输方式只有当离子由 CNC 通道 base 端向 tip 端传输时才会存在。当离子由 CNC 通道 tip 端向 base 端传输时, 离子传输过程中将失去限制性空间, 从而不能积累多个离子产生库伦排斥作用, 进而导致离子无法通过该 CNC 通道。随着电场强度的不断增大, 离子通过 CNC 通道时来自电场的驱动力作用越来越明显, 相应的来自离子间库伦排斥作用产生的驱动力逐渐削弱, 离子传输过程中的库伦敲击传输方式也越来越微弱。在相同电场强度下, 随着 CNC 通道表面电荷密度的增大, 通道内形成的势井深度逐渐增大, 离子穿过 CNC 通道所需要驱动力也随之增大, 相应的离子敲击传输方式将越来越明显。

离子在穿过 CNC 通道时受到的阻力除来自于通道表面电荷产生的势井外, 离子水

合作用对离子在 CNC 通道内的传输也具有重要影响。对于本章所构建的 CNC 通道，通道的有效半径等于通道的半径减去 CNC 通道上碳原子的范德华半径，CNC 通道 tip 端与 base 端的半径分别为 4.45 Å 和 11.75 Å，碳原子的 vdW 半径为 1.7 Å<sup>[158]</sup>。因此，CNC 通道 tip 端与 base 端的有效通道半径分别为 2.75 Å 与 10.05 Å，而 Na<sup>+</sup>离子的离子半径与水合半径分别为 1.16 Å 与 3.58 Å。Na<sup>+</sup>离子在穿过 CNC 通道 tip 端之前，首先需要经历去水化的过程，如图 5-6 (a) 所示。当离子经过 CNC 通道 tip 端时，处于离子水合层 X-Y 平面内的水分子将被剥离（图 4-6 (b)）。离子将携带其水合层沿 Z 轴方向的部分水分子一块通过该通道。

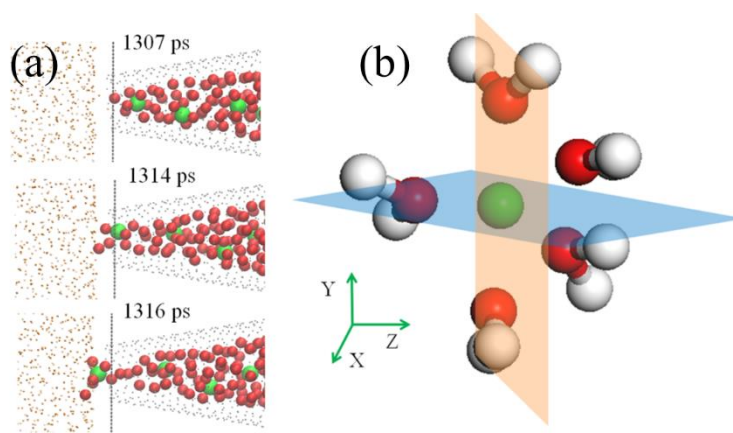


图 5-6 离子在 CNC 通道内传输过程中的去水化过程示意图

Fig5-6 Schematic diagram for ion dehydration

### 5.3.3 离子浓度对锥形碳纳米通道离子电流整流行为的影响

通常情况下，带电的纳米通道表面会产生静电双电层，静电双电层的厚度与离子浓度有关，离子浓度越高，静电双电层越薄。因此，离子浓度对纳米通道内分子或离子传输具有重要的影响。对于实验设计的锥形纳米通道，研究发现通道内离子电流整流行为会随着离子浓度的增大而逐渐削弱<sup>[156, 157]</sup>。这主要是由于随着离子浓度的增大，通道表面静电双电层厚度减小，相应的通道内阴阳离子的传输趋于相同，离子电流整流效果也随之下降。接下来本节也考察了离子浓度对本章所设计的尺寸为 1-2 nm 的 CNC 通道离子电流整流行为的影响。

本节中分别研究了 CNC 通道在浓度为 0.821、0.427 和 0.048 mol/L 的 NaCl 溶液中离子电流整流行为。对于纳米通道表面形成的静电双电层，其厚度可以用德拜屏蔽长度 ( $\lambda_D$ ) 来衡量，而  $\lambda_D$  的大小与离子浓度有关，对于所研究的三种 NaCl 浓度，相应的  $\lambda_D$  分别为 0.334、0.463 和 1.375 nm。由于构建的 CNC 通道两端开口半径分别为  $r_{tip}=0.445$

nm 与  $r_{\text{base}}=1.175$  nm, 因此在离子浓度为 0.821 mol/L 时,  $\lambda_D < r_{\text{tip}} < r_{\text{base}}$ ; 在离子浓度为 0.427 mol/L 时,  $r_{\text{tip}} < \lambda_D < r_{\text{base}}$ ; 在离子浓度为 1.375 mol/L 时,  $r_{\text{tip}} < r_{\text{base}} < \lambda_D$ 。图 5-7 所示为 CNC 通道离子电流随离子浓度的变化曲线, 其中插图表示相应的离子电流整流比。从图中可以看出, 离子电流的大小随离子浓度的增大而增大, 相应的离子电流整流效果也逐渐增强, 这与实验研究的大尺度下锥形通道离子电流整流行为随离子浓度变化正好相反。这说明当通道处于 1-2 nm 范围时, 通道的表面电荷产生的静电屏蔽作用受离子浓度的影响不大。这主要是由于通道尺寸较小, 即使溶液中离子浓度较高, 进入通道内的离子数目也有限, 不能对通道的静电屏蔽作用产生明显的影响。相反, 离子浓度的增大, 会增加离子进入 CNC 通道的几率, 从而增大离子电流。

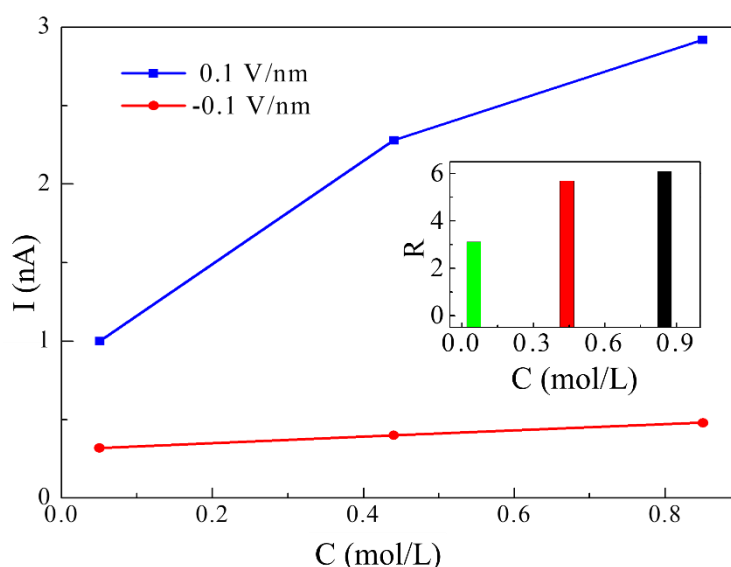


图 5-7 CNC 通道内离子电流随离子浓度的变化曲线。其中 CNC 通道表面总电荷为  $-10 e$ 。插图为  $\pm 0.1 \text{ V/\AA}$  电场下不同离子浓度体系的离子电流整流比

Fig5-7 Ion current in a CNC channel with a surface charge of  $Q = -10 e$  at an electric field intensity of  $E = \pm 0.1 \text{ V/\AA}$ . (Inset) The corresponding ion current rectification ratio

### 5.3.4 锥形碳纳米通道离子传输过程中的电渗现象

电渗是指在电场作用下液体（通常是水）相对于和它接触的固定的固体相作相对运动的现象<sup>[159, 160]</sup>, 在本章研究中, 固体相为 CNC 通道, 液体相为水。接下来就分析了 CNC 通道在实现离子电流整流功能的同时产生的电渗现象。图 5-8 中分别统计了模拟时间内图 5-2 各体系中流经 CNC 通道的水分子数目。通过对比图 5-2 与图 5-8 可以发现, 两图中的曲线非常相似。这表明离子的传输与水分子的传输存在较强的相关性。为了证明这一点, 进一步分析了离子与水分子流经 CNC 通道的数目随模拟时间的变化, 如图

5-8 中插图所示。从图中可以看出，流经 CNC 通道的离子数目与水分子数目具有较好的同步性，并且水分子数目与离子数目比值  $R \approx 8$ ，这一数值正好为  $\text{Na}^+$  离子水化层水分子数目的两倍。由此可以推断，每个离子穿过 CNC 通道时，会携带其水化层中的部分水分子以及周围的水分子一起穿过 CNC 通道，这与图 5-6 得到的结果相同。

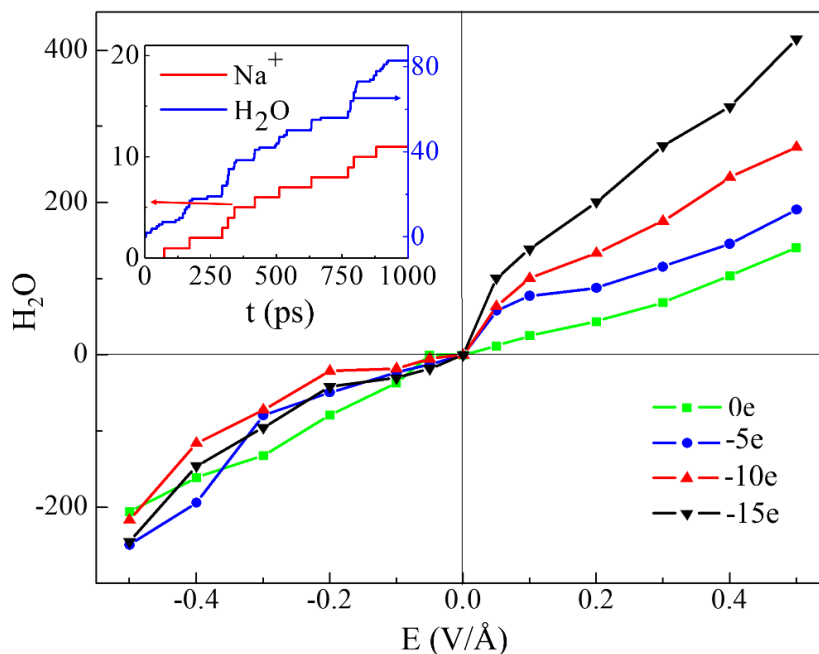


图 5-8 不同表面电荷密度下流经 CNC 通道水分子数目随电场强度的变化。插图为带电量为-10 e 的 CNC 通道在电场强度为 0.05 V/Å 时，通过的离子数目与水分子数目随模拟时间的变化曲线

Fig5-8 Electroosmosis in CNCs at surface charge densities. (Inset) Time-dependent number of passing water molecules and  $\text{Na}^+$  ions in a CNC with  $Q = -10 e$  at  $E = 0.05 \text{ V}/\text{\AA}$

## 5.4 本章小结

本章采用 MD 模拟的方法，仿生设计了具有离子电流整流功能的 CNC 通道。研究发现所设计的 CNC 通道的离子电流导通方向与实验上仿生设计的具有离子电流整流功能的锥形纳米通道离子电流导通方向相反。通过对比分析推测，尺寸效应是造成这一现象的主要原因。本章中仿生设计的 CNC 通道尺寸处于 1-2 nm 范围，而实验仿生设计的通道尺寸大都在 5 nm 以上。在 CNC 通道中，离子沿任意传输方向都存在由静电作用产生的势井，抑制离子的传输。但当离子由 CNC 通道 base 端向 tip 端传输时，通道内会积聚多个带相同电荷的离子，而离子间的相互排斥作用会提供离子传输的额外驱动力，从而使离子穿过 CNC 通道。但当离子由 CNC 通道 tip 端向 base 端传输时，离子失去了限制性的通道空间，无法积聚多个相同电荷的离子，从而导致离子无法获得额外的驱动



力穿过 CNC 通道。此外,离子在 CNC 通道 tip 端存在去水化作用,也会抑制离子在 CNC 通道内的传输。本研究从理论上证明了根据生物离子通道锥形结构以及表面带电性进行仿生设计具有离子电流整流功能的人工纳米通道的可行性,可以为下一步仿生设计的实验研究提供一定的理论指导。

## 第六章 仿生石墨烯纳米通道手性分子分离性能分子模拟研究

生物膜中不同的蛋白质通道具有不同的物质传输特性，通道内部三维（3D）空间结构是造成通道传输特性差异的重要原因之一，同时蛋白质通道处于生物膜中，会在生物膜的振动下而产生一定的振动，从而影响通道内分子的传输。因此，可以根据生物蛋白质通道的 3D 结构以及通道的振动特性仿生设计功能性的人工纳米流体通道。本章就采用 MD 模拟的方法，以纳米多孔石墨烯（NPGN）作为生物蛋白质通道仿生设计的模板材料，通过调控 NPGN 的修饰方式以及堆垛方式，构建了不同的石墨烯（GN）纳米通道体系，分别研究了电场驱动下离子以及手性分子在所设计 NPGN 通道内的输运行为。

### 6.1 引言

生物膜中的蛋白质通道是实现细胞内外物质与能量交换的重要渠道之一，然而不同的蛋白质通道传输的物质各不相同，其中一个重要原因就是不同蛋白质通道内部的 3D 空间结构各不相同。如图 6-1（a）所示为某一生物水通道的 3D 结构示意图，研究发现该生物水通道的 3D 空间结构与其内部基团的分布共同决定了该水通道的水分子选择性传输功能<sup>[161]</sup>。与此同时，蛋白质通道大都镶嵌于生物膜中的磷脂双分子层中（图 6-1（b）），而磷脂双分子层在生命过程中的运动会带动镶嵌其中的蛋白质通道不断振动，进而影响通道内分子的传输。因此，生物膜中蛋白质通道的 3D 结构以及通道的振动特性会影响通道内分子的传输。本章就根据生物蛋白质通道的这一结构与功能关系，开展了功能化人工纳米通道的仿生设计研究。

在开展仿生设计之前，首先需要找到进行仿生设计的模板材料。GN 是目前研究的热门材料之一，其中 NPGN 在纳米流体学领域具有重要的应用价值。研究发现，通过调控 NPGN 上孔的大小以及孔周围修饰基团的种类，单层 NPGN 膜在纳米分析与检测、海水淡化等领域展现出巨大的应用潜力<sup>[162]</sup>。因此，NPGN 可以作为生物通道仿生设计的模板材料。本章就以 NPGN 作为模板材料，采用 MD 模拟的方法开展仿生设计研究，主要研究思路如下：（1）构建与生物蛋白质通道尺寸相当的 NPGN 模型；（2）根据生物蛋白质通道内基团与其选择性的关系，对 NPGN 上孔边缘进行化学基团修饰；（3）根据生物蛋白质通道 3D 通道结构特征，构建由多层 NPGN 组成的纳米通道结构，然后通过改变 NPGN 的堆垛方式构建 3D 的通道结构；（4）根据生物蛋白质通道的振动特性，在模拟过程中分别研究 NPGN 通道振动与否对通道内分子传输行为的影响。接下来就对具

体的模型构建以及模拟细节进行介绍。

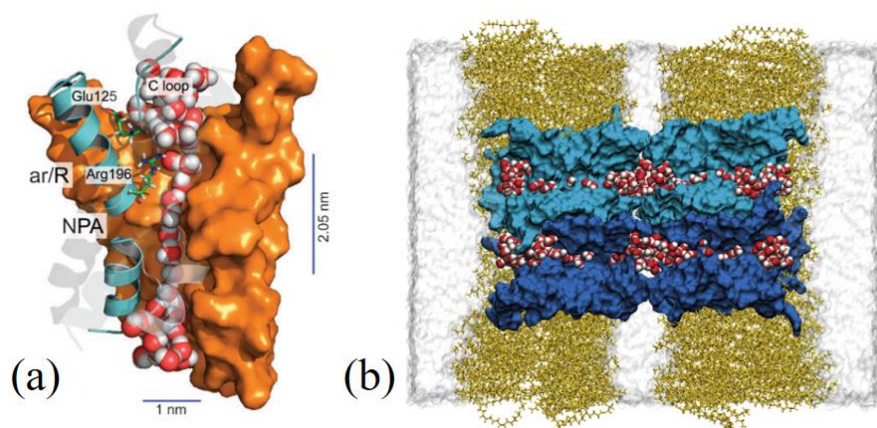


图 6-1 (a) 生物水通道内部三维结构示意图<sup>[161]</sup>, (b) 镶嵌于磷脂双分子层中的生物水通道结构横截面图<sup>[163]</sup>

Fig6-1 (a) Conduction pore showing the helical structure of biological water channel, (b) cross-section of a biological water channel embedded in a double lipid bilayer

## 6.2 模拟体系介绍

为了在二维 GN 上仿生设计与生物通道尺寸相当的纳米通道, 首先裁剪出六边形 GN 片, 然后在 GN 片上通过删除碳原子的方式构建出与生物通道尺寸相当的孔结构。为了仿生设计生物通道内基团对通道内分子传输行为的影响, 对 GN 上孔周围未饱和的碳原子分别用氢 (H) 与氟-氮 (F-N) 原子修饰, 形成 NPGN 模型, 修饰后的通道直径分别为  $6.37 \text{ \AA}$  与  $8.51 \text{ \AA}$ , 如图 6-2 (a-b) 所示。为了仿生设计生物通道的 3D 通道结构特征, 分别将六片具有相同 H 和 F-N 修饰的 NPGN 按照一定的堆垛方式进行组装构建 NPGN 通道结构。具体堆垛方式如下: 由于初始构建的 GN 片具有六边形结构, 一种方式是直接将六片相同的 NPGN 堆垛在一起, 形成如图 6-2(c) 所示的旋转角为  $0^\circ$  的 NPGN 通道结构; 另一种方式是将六片相同 GN 片按照每个 GN 片顺时针旋转  $60^\circ$  的方式堆垛在一起, 形成如图 6-2 (d) 所示的 NPGN 通道结构, 由于 GN 片上的通道不在六边形的中心, 因此按照这种方式堆垛形成的 NPGN 通道就存在一定的螺旋度, 从而形成一个 3D 的通道结构。对于所构建的 NPGN 通道, 相邻 GN 片之间的间距约为  $3.4 \text{ \AA}$ 。在模拟过程中, 不同 GN 片之间存在较强的范德华 (vdW) 相互作用, 从而保证 GN 片吸附在一起, 形成稳定的通道结构。

最后, 将构建好的 NPGN 通道放置于浓度为  $0.5 \text{ mol/L}$  的盐溶液中, 来研究离子在 NPGN 通道内的输运行为, 模拟体系的初始构型如图 6-2 (e) 所示。为防止 NPGN 通道

在离子溶液中的整体移动，对图 6-2 (e) 中最右侧的 GN 片做固定处理，使其位置在模拟过程中不发生变化。为了仿生设计生物通道中的通道振动对通道内分子传输行为的影响，在模拟过程中分别研究了组成 NPGN 的六个 GN 片固定 (fixed) 与不固定 (free) 的情况下通道内分子输运行为。图 6-2 (e) 中模拟体系采用 3D 周期性边界条件，体系大小为  $6.0 \times 6.0 \times 8.0 \text{ nm}^3$ 。为了驱动离子在 NPGN 通道内的传输，对模拟体系施加如图 6-2 (e) 所示的电场。本章中所有的模拟都采用 NAMD 软件完成<sup>[164]</sup>。其中，描述原子间相互作用的力场采用 CHARMM27 力场<sup>[165]</sup>，体系中水分子采用 TIP3P 模型<sup>[153]</sup>。计算过程中原子间 vdW 相互作用的截断半径设置为  $12 \text{ \AA}$ ，长程静电相应作用采用 PME 方法进行计算<sup>[166]</sup>。模拟体系采用 NVT 系综，并且采用 Langevin 方法控制体系温度为  $298 \text{ K}$ ，时间步长设置为  $2 \text{ fs}$ 。

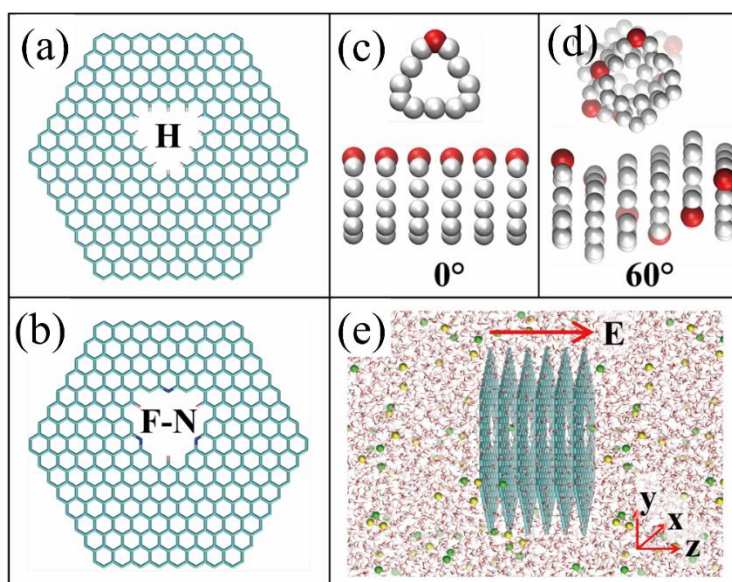


图 6-2 (a) H 与 (b) F 修饰的六边形 NPGN 结构，(c) 与 (d) 分别表示六片 H 修饰的 NPGN 按照  $0^\circ$  与  $60^\circ$  依次旋转堆垛形成的 NPGN 通道，(e) 模拟体系初始构型图

Fig-6-2 Hexagonal graphene flakes with H-modified (a) and F-Nmodified (b) nanopores, the top- and side-views of typical H-modified channels of self-assembled graphene flakes with mutual rotation angles of  $0^\circ$  (c) and  $60^\circ$  (d), (e) the self-assembled  $0^\circ$  channel in an ionic solution at the presence of an electric field

## 6.3 结果与讨论

### 6.3.1 离子在纳米多孔石墨烯通道内的传输行为

文献调研发现，H 与 F-N 修饰的单层 GN 纳米通道分别可以选择性的传输阴离子与

阳离子<sup>[167]</sup>。因此，在本节的研究中，对于 H 修饰的 NPGN 通道，离子溶液选择 NaF、NaCl 和 NaBr，来研究不同阴离子在 H 修饰 NPGN 通道内的输运行为；对于 F-N 修饰的 NPGN 通道体系，离子溶液选择 LiCl、NaCl 和 KCl，来研究不同阳离子在 NPGN 通道内的输运行为；同时分别考察了通道振动性质（fixed 与 free）以及通道螺旋性（ $0^\circ$  与  $60^\circ$ ）对 H 与 F-N 修饰的 NPGN 通道内离子输运行为影响。为了驱动离子在 NPGN 通道内的传输，模拟体系中施加的电场强度为 0.5 V/nm。对于每个体系分别进行 105 ns 的模拟，其中前 5 ns 用来平衡模拟体系形成稳定的离子电流，取最后 100 ns 进行数据分析。首先分别计算了不同离子溶液在不同 NPGN 通道内的离子电流，如图 6-3 所示。从图中可以看出：（1）H 修饰与 F-N 修饰的 NPGN 通道分别可以选择性的传输阴离子与阳离子；（2）半径较大的离子具有较高的传输速率；（3）相比于 fixed NPGN 通道，free NPGN 通道内具有较高的离子传输速率；（4）螺旋形 NPGN 通道内具有较低的离子传输速率。

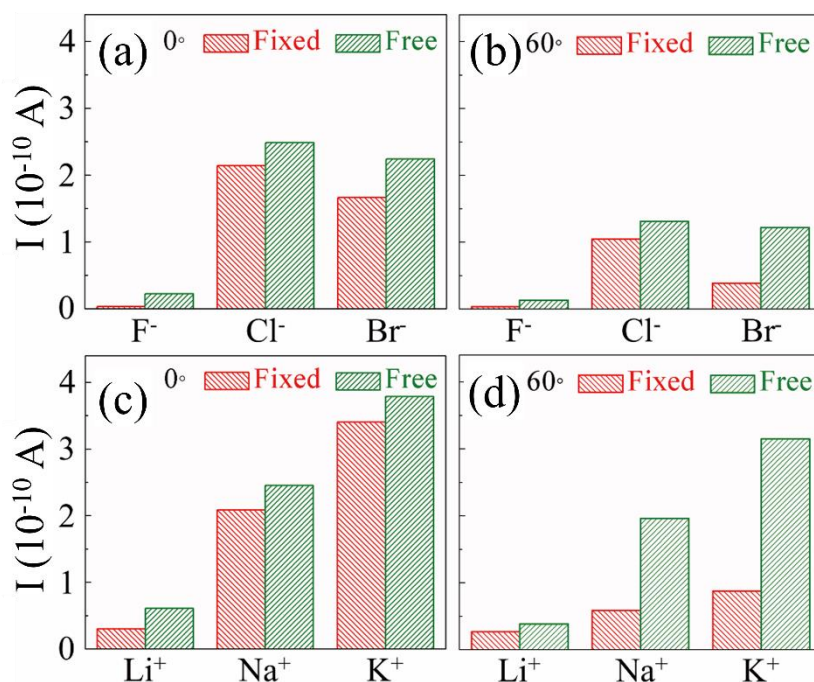


图 6-3 电场驱动下不同 NPGN 通道内离子电流。(a-b) 选择性传输阴离子的 H 修饰 NPGN 通道内离子电流，(c-d) 选择性传输阳离子的 F-N 修饰 NPGN 通道内离子电流

Fig6-3 Ion flows through fixed and free channels at an electric field of 0.5 V/nm. (a-b) Ion current in anionic H-channels, (c-d) same for cationic F-N-channels

对于从图 6-3 中观察到的现象（1），通道的离子选择性是由 NPGN 上孔周围修饰的原子所决定。由于电负性的差异，H 修饰的 NPGN 通道中 H 原子带正电，可以选择性的传输阴离子；F-N 修饰的 NPGN 通道中 F 与 N 原子带负电，可以选择性的传输阳离子。对于现象（2），半径较大的离子其水合能力较弱，可以较为容易的去掉其水化层中

的水分子而通过 NPGN 通道，从而具有较高的离子传输速率。对于现象 (3)，当离子在 fixed NPGN 通道内传输时，其水化层中水分子结构需要克服一定的能垒重新排布，以适应通道结构，从而导致离子传输速率较慢，而离子在 free NPGN 通道内传输时，水合的离子可以随着通道的振动而调节其水合结构，因而具有较高的离子传输速率，同时通道的振动也会提供部分离子传输的动力。对于现象 (4)，当离子在螺旋形（旋转角为  $60^\circ$ ）NPGN 通道内传输时，相邻 GN 片上的孔位置不在同一中心轴线上，存在一定的错位，离子水化层中的水分子结构重新排布以适应通道结构的能垒更大，从而使通道具有较低的离子传输速率，同时由于相邻 GN 片上孔位置错位的存在，会使通道有效传输面积减小以及离子传输距离增大，这些都不利于离子在通道内的快速传输。

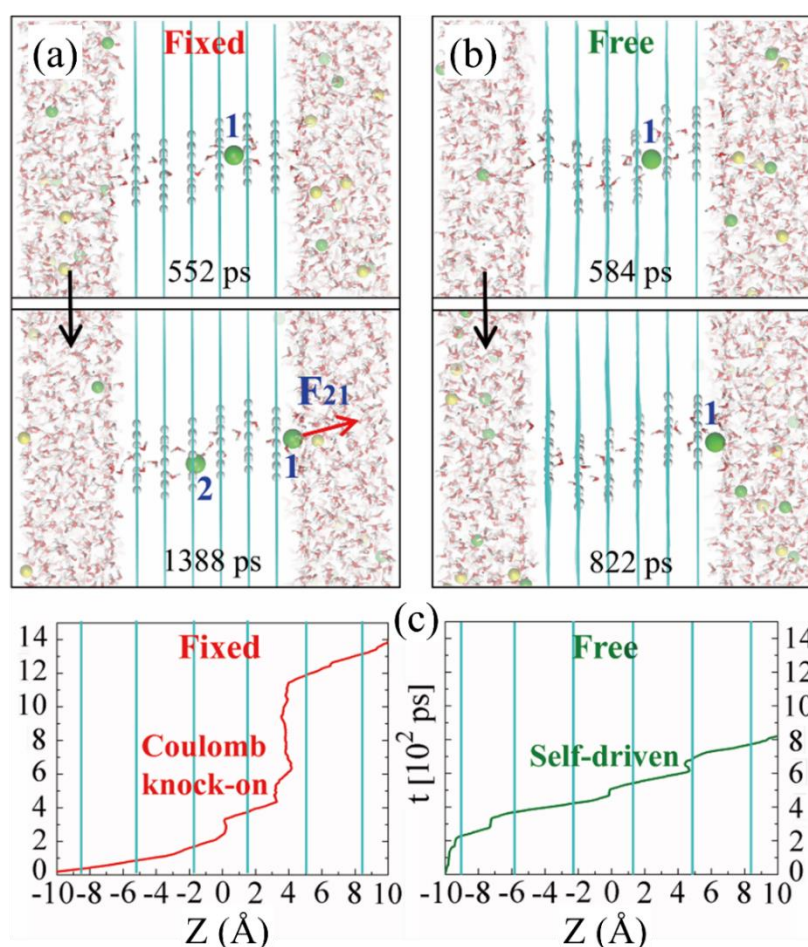


图 6-4  $\text{Cl}^-$  离子在 H 修饰的螺旋形 NPGN 通道内的传输机制。(a) Fixed 螺旋形通道内库伦敲击传输模式，(b) free 螺旋形通道内自扩散传输模式，(c) 离子在 fixed 与 free 螺旋形 NPGN 通道位置随模拟时间的变化曲线

Fig6-4 Two transport modes of  $\text{Cl}^-$  ions in H-channels with a rotation angle  $60^\circ$ . (a) Coulomb knock-on transport mode in a fixed channel and (b) self-driven transport mode in a free channel, (c) a typical time evolution curve of ion positions within channels in the two transport modes

通过观察离子在 NPGN 通道内传输的微观过程可以发现，离子在 fixed 与 free 螺旋形 NPGN 通道内传输存在两种不同的传输模式，如图 6-4 (a-b) 所示。在 fixed 螺旋形 NPGN 通道内，单个离子较难通过该通道，而当下一个离子进入通道时，先进入通道的离子就可较为容易的通过该通道（图 6-4 (a)）。这主要是由于当离子进入 GN 通道时，可以使 GN 产生极化效应，从而在通道内形成一个由 GN 极化产生的势井，抑制离子的传输。当外加电场强度较小时，离子受到的电场力不足以使单个离子从势井中脱离。当下一个离子进入通道时，由于两个离子带同种电荷，存在相互的库伦排斥作用，而该库伦排斥作用会给第一个进入通道的离子提供额外的驱动力，促使其穿过 fixed 螺旋形 NPGN 通道，这种离子传输方式称为库伦敲击传输方式。对于 free 螺旋形 NPGN 通道，单个离子就可较为容易的通过该通道（图 6-4 (b)）。这是由于 GN 的振动可以提供离子传输的额外驱动力（图 6-4 (c)），离子的这种传输方式称为自扩散方式。

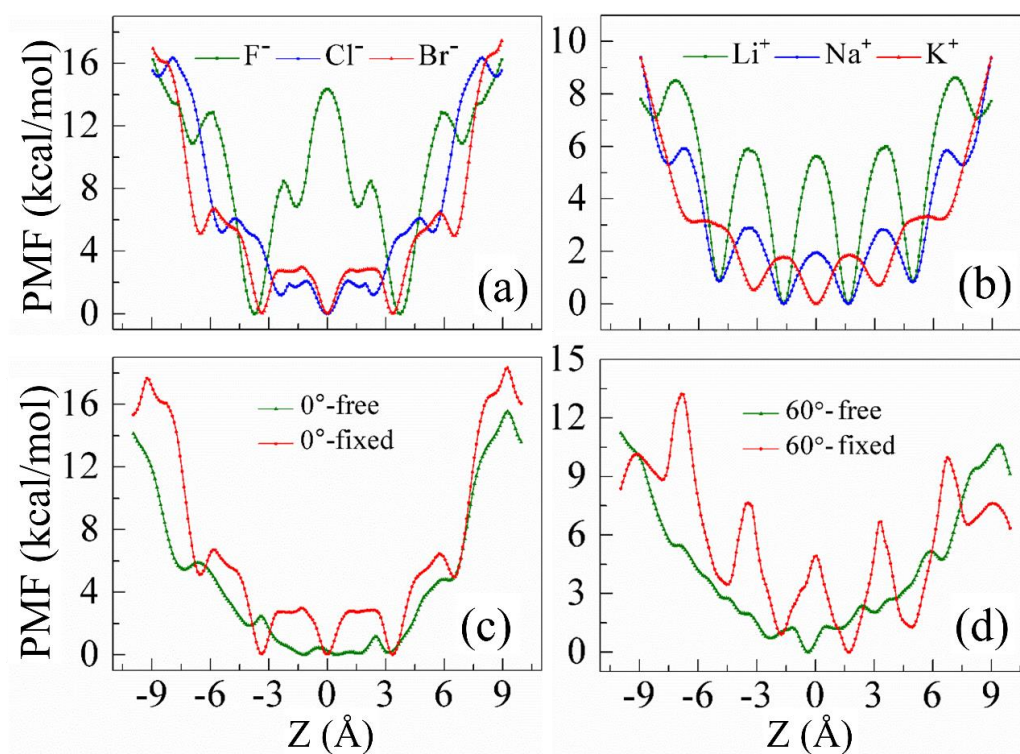


图 6-5 不同离子通过不同 NPGN 通道时的 PMF 曲线。(a-b) 阴离子与阳离子分别在 Fixed H 修饰与 F-N 修饰的非手性 NPGN 通道内的 PMF 曲线，(c-d) Br<sup>-</sup> 离子分别在 fixed 与 free H 修饰 NPGN 通道内的 PMF 曲线

**Fig6-5 Potential of mean force profiles for ions passing through different channels. Anions and cations in fixed H-modified (a) and F-N-modified (b) 0° channels, Br<sup>-</sup> in fixed and freely moving H-modified 0° (c) and 60° (d) channels**

为了定量揭示不同离子在不同 NPGN 通道内传输行为的差异（图 6-3），图 6-5 中分别计算了不同离子在不同 NPGN 通道内沿通道中心轴线传输时的平均自由能（PMF）。PMF 曲线的高低代表离子通过 NPGN 通道的难易程度，PMF 曲线越低，表示离子越容易通过 NPGN 通道。对于阴离子的传输，从图 6-5 (a) 中可以看出，F<sup>-</sup>离子在通过 NPGN 通道时需要克服较高的能垒，从而导致其较低的离子传输速率（图 6-3 (a)）。同时还可以看出，Cl<sup>-</sup>离子通过 NPGN 通道的能垒要略小于 Br<sup>-</sup>离子通过时的能垒，因此相比于 Br<sup>-</sup>离子，Cl<sup>-</sup>离子具有较高的离子传输速率（图 6-3 (a)）。与此类似，图 6-5 (b) 中阳离子的 PMF 曲线可以很好的解释图 6-3 (b) 中所观察到的离子传输行为。进一步，以 Br<sup>+</sup>离子为例，通过计算 PMF 曲线，对比分析了 NPGN 通道的螺旋性以及通道振动对 Br<sup>+</sup>离子传输行为的影响，如图 6-5 (c-d) 所示。从图中可以看出，在 fixed NPGN 通道内，离子传输的能垒较高，并且当离子在螺旋形（旋转角为 60°）通道内传输时，离子传输的能垒进一步提高，从而产生较低的离子传输速率。这一结论与图 6-3 (a-b) 中观察到的 Br<sup>+</sup>离子传输现象相一致。

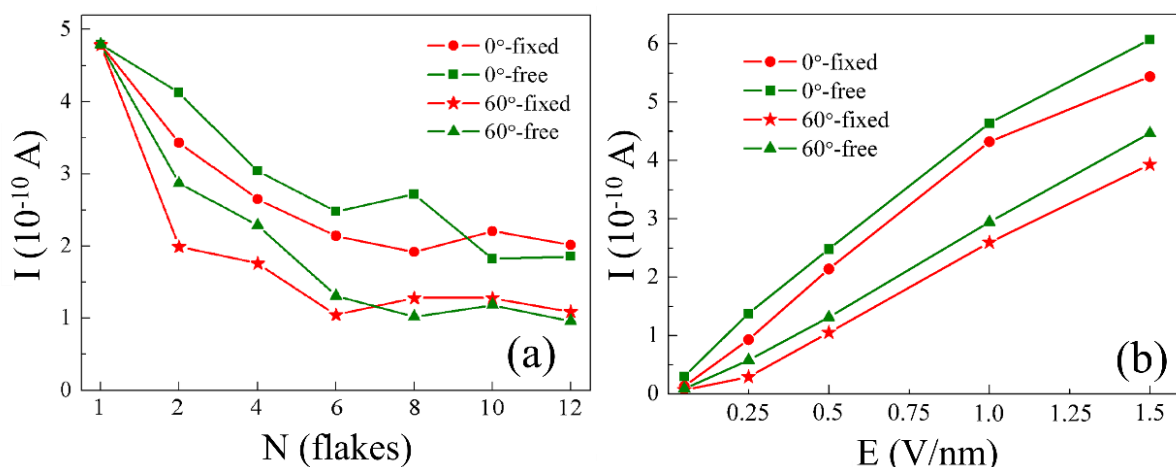


图 6-6 (a) 0.5 V/nm 电场下不同通道长度下 H 修饰 NPGN 通道内离子电流，(b) 不同电场下 H 修饰 NPGN 通道内的离子电流

Fig6-6 (a) The Cl<sup>-</sup> ion flows in H-channels of different lengths and rotation angles of 0° and 60° at an electric field of 0.5 V/nm, (b) Cl<sup>-</sup> ion flows in H-channels at different electric fields

此外，本章还研究了 NPGN 通道长度（GN 片个数）以及电场强度对离子传输行为的影响。如图 6-6 (a) 所示为 H 修饰的 NPGN 通道内离子电流随通道长度的变化曲线。从图中可以看出，随着 NPGN 通道长度的增加，离子传输速率逐渐下降。这主要是由于在通道长度较短时，离子传输过程中的能垒较小，离子以自扩散方式（图 6-4 (b)）传输为主，离子传输速率较高，同时通道的振动会加速 NPGN 通道内离子的传输。随着通



道长度的增加，通道内可以容纳多个离子同时存在，并且通道的振动特性随通道长度的增加会逐渐削弱，此时离子传输方式以库伦敲击方式（图 6-4 (a)）为主，通道振动与否对离子传输行为的影响将逐渐消失。图 6-6 (b) 所示为 H 修饰 NPGN 通道内的离子电流随电场强度的变化曲线。从图中可以看出，随着电场强度的增大，离子电流也相应增大。由于振动的 NPGN 通道内离子传输方式主要以自扩散为主，而离子的自扩散传输方式具有较高的离子传输速率，从而导致图 6-6 (b) free 通道内具有较高的离子电流。

### 6.3.2 离子在纳米多孔石墨烯通道内传输过程中的电渗现象

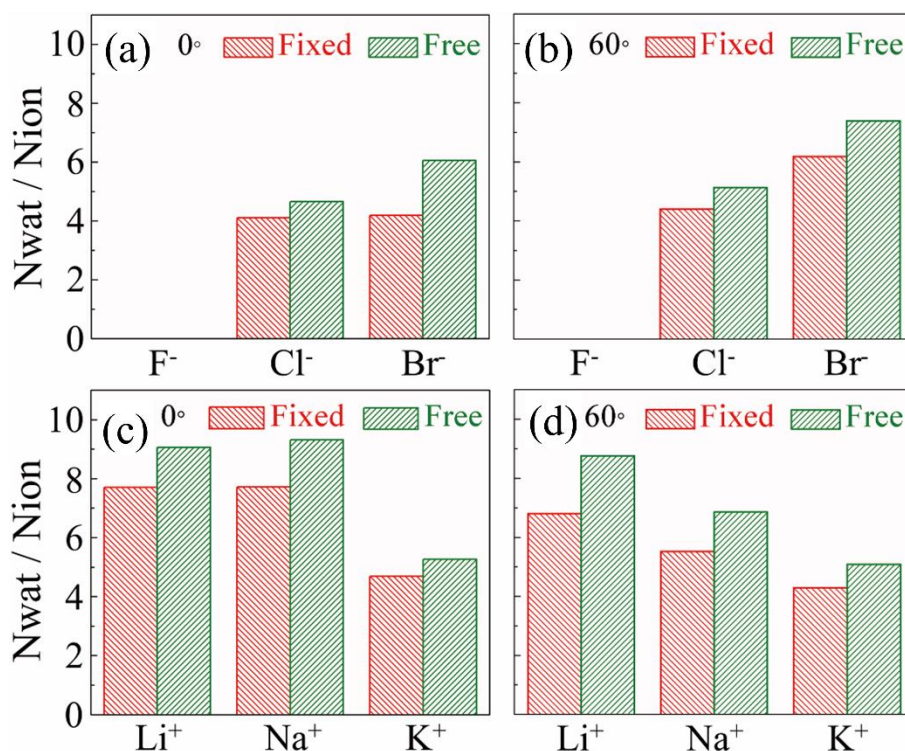


图 6-7 Fixed 与 free NPGN 通道内电渗现象。(a) 非手性 H 修饰的 NPGN 通道，(b) 手性 H 修饰的 NPGN 通道，(c) 非手性 F-N 修饰的 NPGN 通道，(d) 手性 F-N 修饰的 NPGN 通道

Fig6-7 Rate of electroosmotic water flow in free and fixed multilayer channels. (a) H-channels with rotation angle of 0°, (b) H-channels with rotation angle of 60°, (c) F-N-channels with rotation angle of 0°, (d) F-N-channels with rotation angle of 60°

电场驱动下离子在 NPGN 通道内传输过程会携带离子周围部分水分子一起通过通道，这一现象称为电渗现象。为了定量描述不同离子在不同 NPGN 通道内的电渗现象，图 6-7 中采用公式  $R=N_{\text{wat}}/N_{\text{ion}}$ ，分别计算了图 6-3 体系中单个离子通过对应通道时平均携带水分子数目。其中  $N_{\text{wat}}$  与  $N_{\text{ion}}$  分别表示在模拟时间内通过 NPGN 通道的水分子数目与离子的数目。由于在整个模拟时间内仅有几个 F<sup>-</sup>离子通过 NPGN 通道（图 6-3），没有统计意义，因此本节没有对 F<sup>-</sup>离子体系中的电渗现象进行分析。从图 6-7 中可以看

出：（1）相比于 fixed NPGN 通道，free NPGN 通道内的电渗现象更加明显，这主要是由于离子在 fixed NPGN 通道内传输时，离子传输的能垒较高，离子需要去除其水化层中的部分水分子才能通过通道，从而导致单个离子穿过 NPGN 通道时携带的水分子数目较少；（2）对于 H 修饰的 NPGN 通道体系，具有较强水合能力、离子半径较小的阴离子携带水分子的能力较低，而对于 F-N 修饰的 NPGN 体系，具有较强水合能力、离子半径较小的阳离子携带水分子的能力则较强。这主要是由于 H 修饰的 NPGN 通道孔径较小，从而能够剥离更多阴离子所携带的水分子，而 F-N 修饰的 NPGN 通道孔径较大，水合能力较强的阳离子能够携带较多的水分通过相应的通道。

### 6.3.3 手性分子在纳米多孔石墨烯通道内的传输行为

手性分子分离是目前研究的热点、难点问题。近年来，一些人工合成的纳米通道已经成功实现了手性分子的分离<sup>[168, 169]</sup>。本节我们就探索了所设计的螺旋形 NPGN 通道手性分子分离性能。研究中手性分子选择氨基酸分子中的 L 型与 D 型亮氨酸分子（图 6-8（a）），纳米通道选择 H 修饰的 NPGN 通道，构建的初始模型如图 6-8（b）所示。亮氨酸分子的初始构型中羧基中的氢发生解离，以模拟在碱性环境下 NPGN 通道对手性亮氨酸分子的分离性能，分别考察了通道螺旋性以及通道振动性质对通道分子分离性能的影响。为驱动氨基酸分子通过 NPGN 通道，对模拟体系施加强度为 0.8 V/nm 的电场。

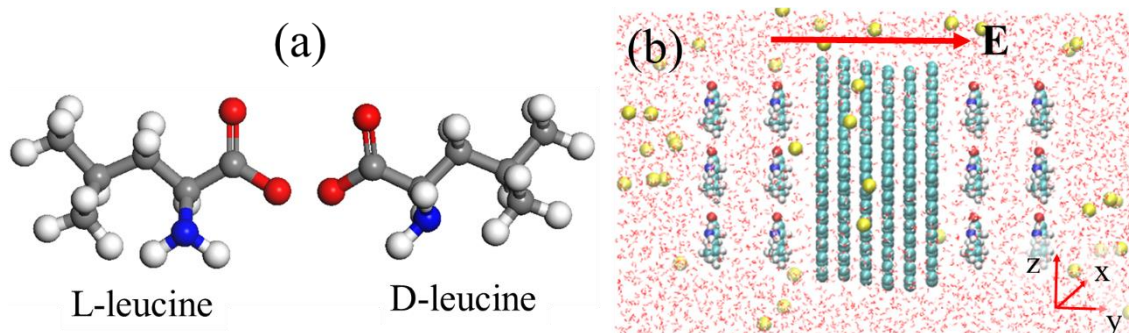


图 6-8 (a) 带负电的 L 型与 D 型亮氨酸分子结构图，(b) NPGN 通道手性分子分离性能研究的初始模拟体系构型图

Fig6-8 (a) The molecular structure for negatively charged leucine molecules with different chirality, (b) the built initial model for chirality selectivity

如图 6-9 所示为 150 ns 时间内通过 NPGN 通道的亮氨酸分子数目。从图中可以看出，与前面研究的离子传输现象类似，螺旋形 NPGN 通道不利于氨基酸分子的传输，而通道振动可以促进氨基酸分子的传输。对于可以自由振动的螺旋形 NPGN 通道，L 型亮氨酸分子通过通道的数目大约是 D 型亮氨酸分子的两倍。通过观察 L 型与 D 型亮氨酸

分子在 NPGN 通道内的微观过程发现, L 型与 D 型亮氨酸分子通过 H 修饰的螺旋形 NPGN 通道的方式分别以自扩散方式与库伦敲击方式为主, 而分子自扩散传输方式具有较高的分子传输速率。在自由振动的非螺旋形 NPGN 通道内, 没有表现出手性分子的选择性传输, 这表明 NPGN 通道的手性分子分离功能只有当分子的手性与通道的螺旋性相匹配时才能产生。

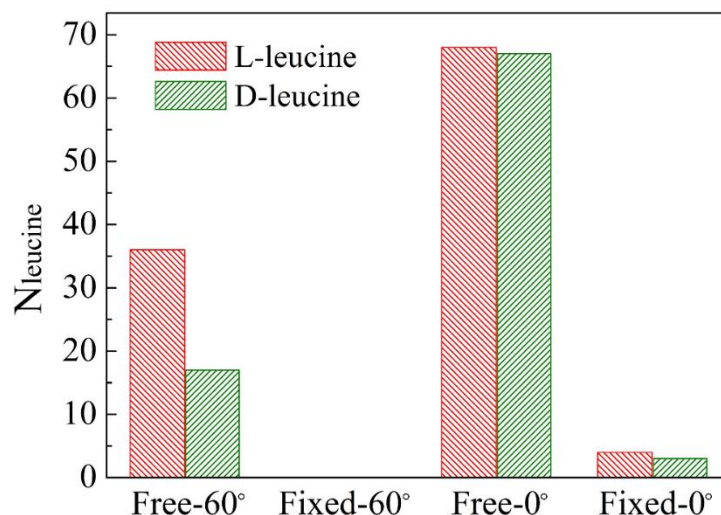


图 6-9 0.8 V/nm 电场下穿过 H 修饰 NPGN 通道内 L 型与 D 型亮氨酸分子数目

Fig6-9 Number of passed L- and D-leucine molecules in H-modified channels with rotation angle of 0° and 60° at an electric field of 0.8 V/nm

## 6.4 本章小结

本章采用 MD 模拟的方法, 仿生设计了一系列 NPGN 通道体系, 并研究了不同离子在所设计 NPGN 通道内的输运行为。模拟结果表明通道振动、通道长度、通道螺旋性以及离子半径对离子在 NPGN 通道内的传输具有重要的影响。离子在螺旋形 NPGN 通道内的传输存在自扩散与库伦敲击两种传输方式。对于仿生设计的螺旋形 NPGN 通道, 研究发现其具有一定的手性分子选择性分离功能, 对 L 型与 D 型亮氨酸分子的选择性分离比可以达到 2:1。本章的研究提供了一种通过设计通道螺旋性进行手性分子分离的方法, 同时也可功能化石墨烯纳米通道的设计开发提供一定的理论指导。

## 第七章 电场调控石墨烯纳米通道水/离子输运行为的分子模拟研究

### 7.1 引言

水/离子在生物通道内的输运对于维持生命体正常生理过程具有重要意义<sup>[170]</sup>。因此，针对水/离子在生物通道内传输的相关研究得到了广泛关注。研究发现，水或离子在生物膜通道内可以实现快速传输，并且这些通道大都具有门控功能，能够根据外界环境的变化来调控通道的“开”与“关”的状态<sup>[171]</sup>。受此启发，根据生物膜通道结构与功能的关系，开展人工纳米通道的仿生设计研究，将在分子分离、能源转换、纳米分析与检测等领域有着重要的应用<sup>[172, 173]</sup>。

上一章中，根据生物通道三维结构仿生设计了 NPGN 通道结构，研究发现离子的极化作用会使通道产生一定的势井，抑制离子传输，而离子可以通过库伦敲击的传输方式从势井中逃离，离子传输的同时会携带部分水分子一起通过 NPGN 通道，产生电渗现象。基于此，本章对 NPGN 通道结构进行了进一步设计，研究了通道大小以及通道长度对水/离子在 NPGN 通道内传输行为的影响，以期设计一种具有流体输运门控功能的纳米通道结构。

### 7.2 模拟体系介绍

图 7-1 所示为本章研究中所采用的 NPGN 结构以及利用所设计的 NPGN 结构构建的模拟体系，其中 NPGN 上孔结构的构建方法与上一章中模型的构建方法相同。本章分别构建了三种具有不同孔径（4.91、6.37、7.42 Å）的氢（H）原子修饰的 NPGN 结构，然后保持 NPGN 层间距为 3.4 Å，分别将 3、9、15 层 NPGN 片堆叠在一起，形成长度分别为 0.68、2.72、4.76 nm 的 NPGN 通道。通过构建如图 7-1 下图所示的初始构型来研究外加压力与电场驱动下，离子与水分子在 NPGN 通道内的传输行为。根据通道长度的不同，模拟体系的大小处于 3.2 nm×3.4 nm×6.2 nm 与 3.2×3.4×10.2 nm 之间，模拟体系采用 3D 周期性边界条件，离子溶液的浓度设置为 0.5 mol/L。模拟过程中，除每层 GN 片上边界碳原子外其他原子可以自由振动。

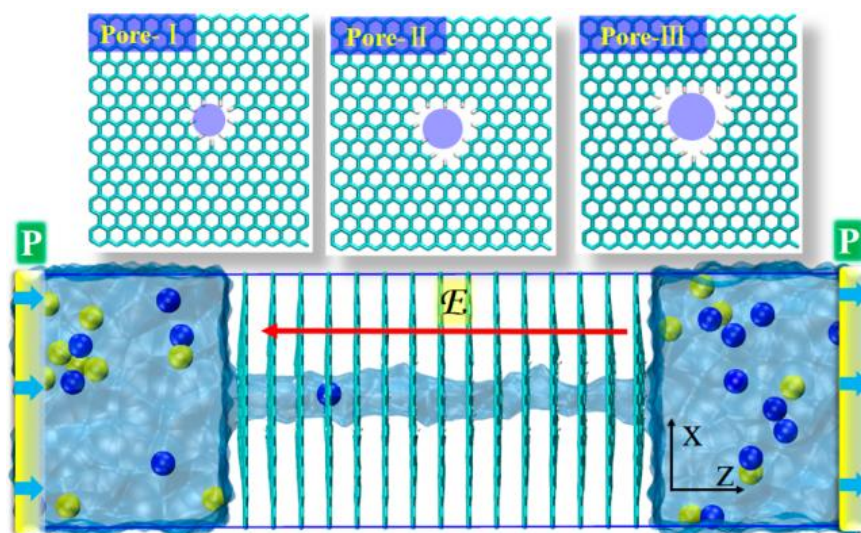


图 7-1 上图表示具有不同孔大小的单层 NPGN 结构 (Pore-I、II、III 的孔径分别为 4.91、6.37、7.42 Å)，下图表示所构建的压力或电场驱动水或离子在 NPGN 通道内传输的模拟体系初始构型。

其中黄色与蓝色球分别表示  $\text{Na}^+$  离子与  $\text{Cl}^-$  离子，通道两侧蓝色部分表示水分子

**Fig7-1 (Top panel) The designed graphene nanopores with different pore sizes (diameters of Pore-I: 4.91 Å; Pore-II: 6.37 Å; Pore-III: 7.42 Å), (Bottom panel) the built system for electric field or pressure-induced ionic solution transport. The yellow and blue balls denote  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$ , respectively.**

**The water is shown as transparent blue**

为了驱动水分子在 NPGN 通道内的传输,采取对模拟体系中选定区域内原子施加外力的方法在 NPGN 通道两侧产生压力差<sup>[174]</sup>。具体方法如下:首先选定图 7-1 下图中距离最左、最右边界 0.5 nm 范围内(图中黄色区域)水分子中的氧原子,然后对选定的氧原子施加沿 Z 方向恒定作用力( $f$ ),从而在通道两侧产生压力差。压力差( $\Delta P$ )的大小可以采用公式  $\Delta P = nf/A$  来计算,其中  $n$  为选定区域内的水分子数目,  $A$  为模拟体系 XY 平面的截面积。在本章的研究中,受限于硬件条件,采用的驱动压力(0-120 MPa)相对较大,以期能在较短的模拟时间内获得足够多的统计数据。在统计单位时间内穿过 NPGN 通道内离子或水分子数目时,以离子或水分子是否通过通道最右侧 GN 板作为判断标准。与上一章相同,本章中所有的模拟也是采用 NAMD 软件完成<sup>[164]</sup>。具体的力场参数以及模拟参数设置也与上一章相同。

## 7.3 结果与讨论

### 7.3.1 电场驱动离子在纳米多孔石墨烯通道内的传输行为

首先,采用图 7-1 上图中 Pore-II 型 NPGN 结构构建了不同长度的 NPGN 通道,研究了通道长度对电场驱动离子在 NPGN 通道内传输行为的影响。对于每个模拟体系,模

拟时间设置为 50 ns，其中前 10 ns 用来形成稳定的离子流，后 40 ns 进行数据分析。如图 7-2 所示为穿过不同长度 NPGN 通道的离子数目随电场强度的变化曲线。与上一章的结果类似，H 修饰的 NPGN 通道能够选择性的传输阴离子（Cl<sup>-</sup>离子），这主要是由于 NPGN 通道周围修饰的 H 原子带正电所导致。从图 7-2 中可以看出，穿过 NPGN 通道的离子数目随电场强度的增大而增多，并且长度较小的 NPGN 通道内离子传输速率较快。从图 7-2 中还可以看出，对于由 15 层 NPGN 片构成的通道，当电场强度由 0 V/nm 增大到 0.1 V/nm 时，穿过 NPGN 通道的离子数目并没有明显的增加。通过观察模拟过程中离子传输的轨迹发现，在电场强度为 0-0.1 V/nm 时，Cl<sup>-</sup>离子能够进入 NPGN 通道，但进入的离子很难在电场力的驱动下穿过该通道，而当电场大于 0.1 V/nm 时，Cl<sup>-</sup>离子可以较为容易的通过该通道，形成稳定的离子流。

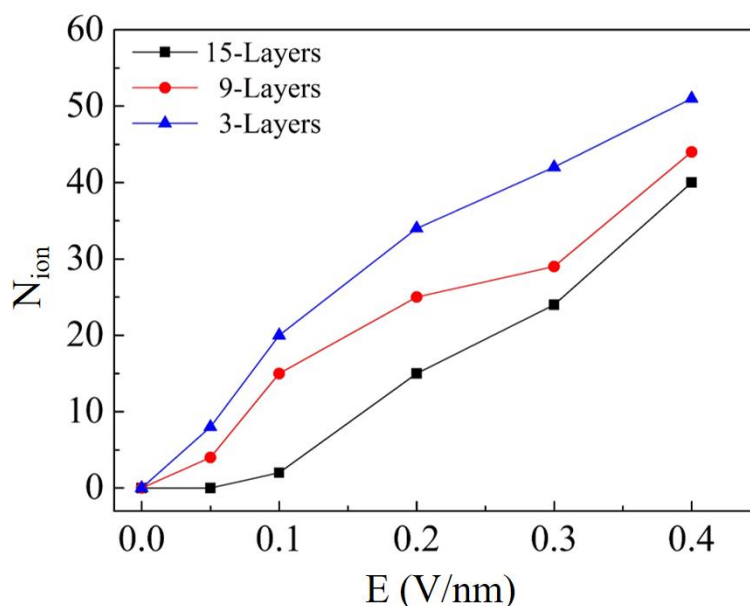


图 7-2 穿过不同长度 NPGN 通道内离子数目随电场强度的变化曲线

Fig7-2 Number of ions passed through the NPGN channels with different lengths at electric fields from 0 to 0.4 V/nm

为了解释图 7-2 中观察到的现象，图 7-3 中分别计算了图 7-2 中所研究的三种 NPGN 通道沿中心轴线的静电势能分布。从图中可以看出，NPGN 通道中心处静电势能较低，形成势井，并且随着通道长度的增加，势井逐渐变深变宽。NPGN 通道内势井深度的变深变宽会使通道俘获离子的能力增强，进而增大离子穿过 NPGN 通道的难度。这也就解释了以上观察到的 Cl<sup>-</sup>离子能够进入 NPGN 通道，但很难穿过该通道的现象。对于由 3 层 NPGN 构成的通道，由于其形成的势井宽度与深度都较小，离子依靠自身的热力学运动，就可从势井中逃离。因此，即使在不加外电场时，在模拟过程中也没有观察到离子

陷于通道内。对于由 9 层 NPGN 构成的通道，其势井深度与宽度也相对较小，当施加较小电场时，就可将陷于通道势井中的离子释放。因此，该体系中穿过通道的离子数目随电场强度的增大也呈现线性关系。但相比于由 3 层 NPGN 构成的通道，由 9 层 NPGN 构成的通道势井深度与宽度都有了明显的增大，相应的离子传输阻力增大，离子在通道内传输所需要的时间也更长，从而导致其较低的离子传输速率。对于由 15 层 NPGN 构成的通道，其势井深度虽与由 9 层 NPGN 构成的通道内形成的势井深度相似，但其势井宽度明显增大。当离子进入该通道后会被通道内的势井牢牢的俘获，直到所施加的电场强度 ( $0.1 \text{ V/nm}$ ) 足够将通道俘获的离子从势井中释放为止。从以上分析可知，通道内形成的势井深度与宽度对通道俘获离子都具有重要的作用，它们共同促使穿过 15-Layers 体系中离子数目随电场强度的非线性变化。

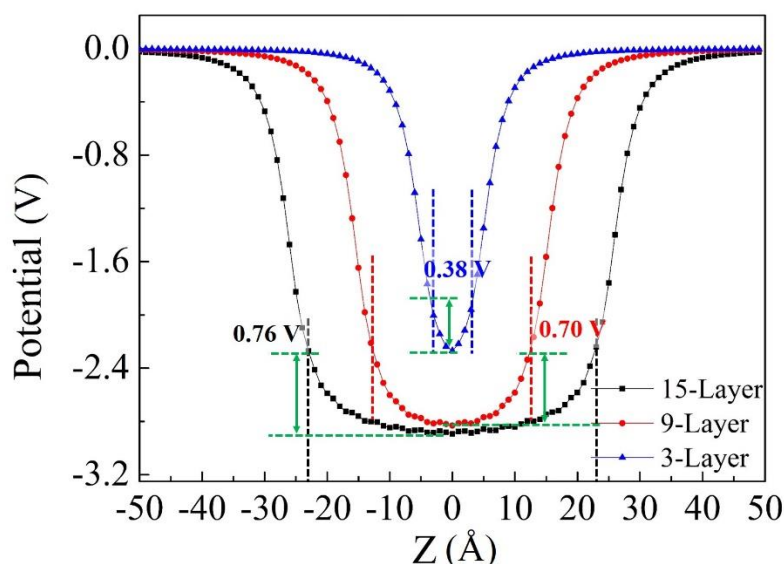


图 7-3 沿 NPGN 通道中心轴线的静电势能变化曲线。其中虚线分别表示 NPGN 通道的左右边界

**Fig7-3 Distributions of the intrinsic electrostatic potential along the axis of our graphene nanochannels. The regions between the dashed lines represent the left and right boundaries of the channels**

此外，通过观察离子在 15-Layers NPGN 通道内传输的微观过程发现，在没有外加电场时，有且只有一个  $\text{Cl}^-$  离子能够进入通道被通道内的势井俘获。这主要是由于该通道所形成的势井深度与宽度不足以同时容纳两个相同电荷的离子导致的。前面的分析可知，H 修饰的 NPGN 通道只能选择性的传输阴离子，当第一个  $\text{Cl}^-$  离子进入通道后，会在通道内形成一个较强的库伦排斥作用，阻止其他  $\text{Cl}^-$  离子进入其中。从微观角度，图 7-4 分别记录了不同电场强度下，NPGN 通道内离子数目随模拟时间的变化。从图中可以看出，当施加强度为  $0.05 \text{ V/nm}$  的电场时，在整个模拟时间内，通道内只有一个  $\text{Cl}^-$  离

子（图 7-4 (a)），并且通道外其他离子也不能进入该通道。这表明一方面离子受到的电场力不足以将通道势阱俘获的离子释放；另一方面电场力也不足以克服通道内离子产生的库伦排斥力，使通道外离子进入通道。这一现象与量子点中观察到的电子库伦阻塞效应类似<sup>[175]</sup>，因此本章将 NPGN 通道内观察到的这一现象称为离子的库伦阻塞效应。

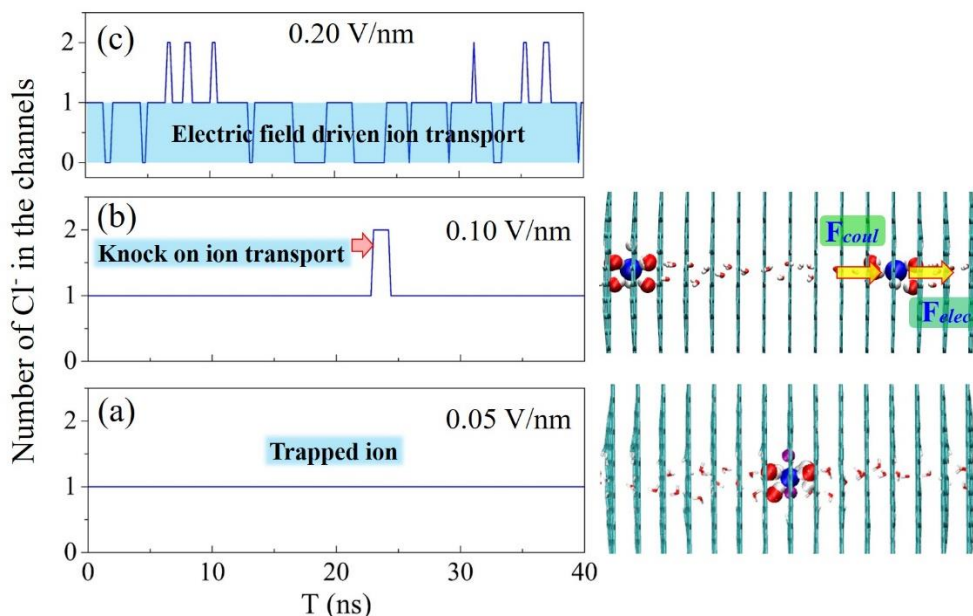


图 7-4 不同电场下 NPGN 通道 (Pore- II, 15-Layers) 内离子数目随模拟时间的变化曲线。图 (a) 与 (b) 右侧构型图表示离子在 NPGN 通道内的瞬时构型

**Fig7-4 Time evolution of the number of ions present in the graphene channel (Pore-II and 15-Layers) under various electric fields. The right figures in (a) and (b) show the diagram for ions in the graphene channels**

从图 7-4 (b) 中可以看出，当电场为 0.1 V/nm 时，两个 Cl<sup>-</sup> 离子可以同时处于通道内 (22-24 ns)。这主要是由于在 0.1 V/nm 电场中，离子受到的电场力 ( $F_{elec}$ ) 足以克服通道内离子产生的库伦排斥力。当第二个 Cl<sup>-</sup> 离子进入通道后，通道内两个 Cl<sup>-</sup> 离子之间的库伦排斥力 ( $F_{coul}$ ) 将对第一个进入通道的 Cl<sup>-</sup> 离子的传输提供额外的驱动力 (图 7-4 (b))，促使其从通道中释放。因此，进入通道内的两个 Cl<sup>-</sup> 离子只能同时在通道内维持较短时间。这种离子传输方式与第五章中观察到的离子传输方式相同，称为离子敲击传输方式 ( $M_k$ )。这一离子传输方式在图 7-4 中对应离子数目变化方式为 1-2-1。当电场强度为 0.2 V/nm 时 (图 7-4 (c))，上述离子敲击传输方式越来越明显。此外，电场力也可以直接驱动离子穿过 NPGN 通道，本章将这一离子传输方式称为电场驱动离子传输方式 ( $M_e$ )。这一离子传输方式对应于图 7-4 (c) 中离子数目变化方式为 0-1-0。从图 7-4 中，还可以看出，随着电场强度的增大，两种离子传输方式的比  $M_e/M_k$  将逐渐增大。



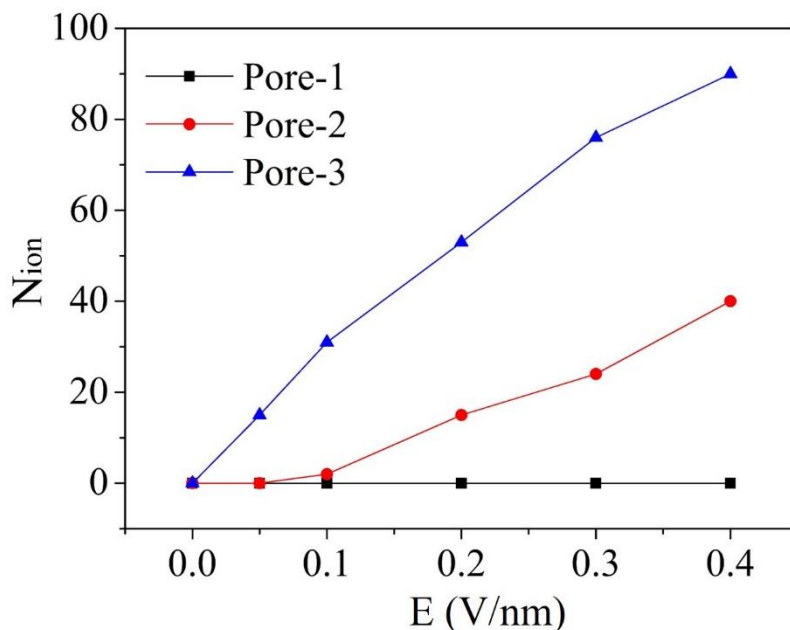


图 7-5 穿过不同孔径的 NPGN 通道内离子数目随外加电场的变化曲线

**Fig7-5 Number of ions passed through the graphene channels with different pore sizes at electric fields from 0 to 0.4 V/nm**

接下来研究了通道大小对电场驱动离子在 NPGN 通道内传输行为的影响,其中通道大小选择图 7-1 中的 Pore-I、II、III 三种 NPGN,通道的长度由 15 层 NPGN 片构成。如图 7-5 所示为穿过不同孔大小的 NPGN 通道内离子数目随电场强度的变化。从图中可以看出,对于 Pore-I 体系,没有离子能够穿过该通道。Pore-I 体系的通道半径为 0.2455 nm,而 Cl<sup>-</sup>离子的离子半径以及其水化半径分别为 0.181 nm 和 0.332 nm<sup>[147]</sup>,这表明 Cl<sup>-</sup>离子几乎需要完全去除其水化层中的水分子才能通过 Pore-I 通道,而离子去水化过程需要较高的能量,从而导致该通道内没有离子穿过。对于 Pore-II 体系,由于 Cl<sup>-</sup>离子的水化半径与通道半径相当,Cl<sup>-</sup>离子可以携带其水化层中的部分水分子进入该通道,同时当离子处于通道中时,通道边缘修饰的 H 原子也会参与离子水化,如图 7-4 (a) 右图中紫色球就表示参与离子水化的通道边缘修饰的 H 原子。然而这些参与离子水化的 H 原子不能随着离子在通道内的迁移而移动,这就导致离子在通道内迁移的过程中其水化层会经历不断的破坏与重建过程,而这一过程会增加离子在通道内迁移的阻力,从而促使低电场 (0-0.1 V/nm) 下离子被 NPGN 通道俘获,如图 7-5 所示。对于 Pore-III 体系,通道半径大于 Cl<sup>-</sup>离子水合半径,因此离子可以携带其水化层中大多数水分子一起穿过该通道,并且通过计算 Cl<sup>-</sup>离子在进入通道前后其第一水化层中水分子的平均数目 (5.2 与 5.6) 进一步验证了这一现象。离子在该通道内迁移过程中,通道周围修饰的 H 原子仅会偶尔

参与离子水合，相应的由 H 原子参与离子水合造成的离子传输阻力也大大削弱，因此较小的电场强度就可驱动离子穿过 Pore-III 通道。

电场作用下，离子在纳米通道内的迁移会带动其水化层中水分子的迁移，产生电渗现象，接下来就分析了图 7-2 与图 7-5 中模拟体系的电渗现象。为了定量分析不同模拟体系电渗现象的差异，利用公式  $R=N_{\text{water}}/N_{\text{ion}}$  计算了单个离子携带水分子的平均数目，计算结果如图 7-6 所示。从图 7-6 (a) 中可以看出，随着通道长度的增大，离子携带水分子的能力逐渐增强。这主要是由于随着通道的增长，通道内容纳的水分子数目增多，离子在迁移过程中，可以带动更多的水分子一起通过 NPGN 通道。从图 7-6 (b) 中可以看出，由于离子无法在 Pore-I 通道内传输，因此在该体系中无法观察到电渗现象。在 Pore-II 与 Pore-III 体系中可以看出孔大小对于离子携带水分子能力影响不大。这主要是由于离子在 NPGN 通道内迁移过程中，只能携带距离离子一定范围内的水分子。此外，从图 7-6 中还可以看出，电场强度对离子携带水分子能力的影响也不大。

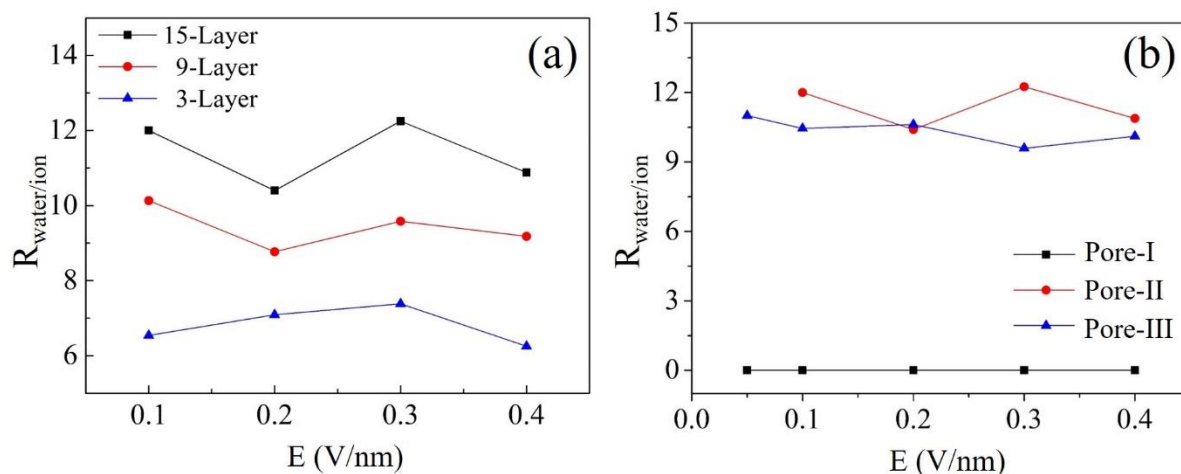


图 7-6 不同通道长度与孔大小的 NPGN 通道内电渗现象随电场强度的变化曲线

Fig7-6 Rate of electroosmotic flow of water in channels with different lengths (a) and pore sizes (b)

### 7.3.2 压力驱动水分子在纳米多孔石墨烯通道内的传输行为

上一节中，将 NPGN 通道作为离子传输的通道，研究了电场驱动下离子在 NPGN 通道内的传输行为。研究发现在 15-Layers、Pore-II 型 NPGN 通道内，当外加电场强度较小时，离子会被 NPGN 通道内形成的势阱所俘获，存在库伦阻塞效应。本节将 NPGN 通道作为水分子传输的通道，研究了不同压力驱动下水分子在 NPGN 通道内的传输行为，并考察了 NPGN 通道内离子库伦阻塞效应对水分子传输行为的影响。研究中选择 15-Layers、Pore-II 型 NPGN 通道作为水分子传输的通道，对于每个模拟体系进行 20 ns 的模拟，其中前 5 ns 用来形成稳定的水流，最后 15 ns 进行数据分析。

图 7-7 所示为不同压力驱动下穿过 NPGN 通道的水分子数目。从图中可以看出,对于纯水体系,穿过 NPGN 通道的水分子数目随驱动压力的增大而线性增大;对于水中含有 NaCl 的体系,当施加的驱动压力小于 120 MPa 时,几乎没有水分子可以通过 NPGN 通道,即使施加的驱动压力达到 200 MPa,也仅有少数几个水分子可以穿过 NPGN 通道。通过观察压力驱动下水分子传输的微观过程发现,对于水溶液中含有 NaCl 的体系,由于库伦阻塞效应的存在,在整个模拟过程中,通道内都存在一个  $\text{Cl}^-$  离子。这表明,被通道内势阱所俘获的  $\text{Cl}^-$  离子能够在很大的压力范围内抑制水分子的传输。

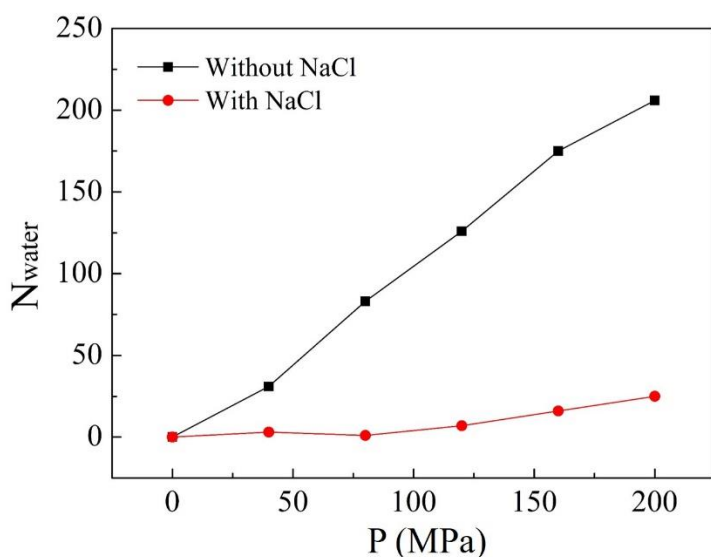


图 7-7 穿过 NPGN 通道 (Pore-II, 15-Layers) 内水分子数目随外加压力的变化曲线

Fig7-7 Number of passed water molecules through the graphene channel (Pore-II and 15-Layers) at different pressures

### 7.3.3 电场调控石墨烯纳米通道内水分子的传输行为

对于 15-Layers、Pore-II 型 NPGN 通道,以上的研究表明:(1)作为离子通道,当电场强度较小时,通道内存在离子库伦阻塞现象,在电场强度较大时,库伦阻塞现象消失(图 7-2);(2)作为水通道,由于库伦阻塞效应的存在,通道内俘获的离子会在很大驱动压力范围内阻碍水分子传输(图 7-7)。基于这些结果,可以利用改变电场的方法调控 NPGN 通道内的离子库伦阻塞现象,从而实现 NPGN 通道内水分子传输行为的调控。为了验证以上设想的可行性,本节研究了电场强度对压力(40 MPa)驱动水分子在 NPGN 通道(Pore-II、Layer-15)内传输行为的影响。

模拟中每个体系模拟时间为 20 ns,然后统计最后 15 ns 内穿过该 NPGN 通道内水分子以及离子的数目,如图 7-8 所示。当不施加电场时,对于纯水体系,在 40 MPa 驱

动压力下，15 ns 内穿过 NPGN 通道的水分子数目为 31；对于水溶液中含有 NaCl 的体系，由于离子库伦阻塞现象的存在，在 40 MPa 驱动压力下，没有水分子可以穿过该 NPGN 通道，此时可以认为 NPGN 作为水传输通道处于“关闭”状态。随着电场强度由 0 V/nm 逐渐增大至 0.1 V/nm，离子的库伦阻塞效应逐渐削弱，穿过 NPGN 通道的水分子数目也随之增多，但相比于纯水体系，水分子的传输仍然处于抑制状态。但当电场强度大于 0.1 V/nm 时，离子库伦阻塞现象消失，穿过 NPGN 通道的水分子数目也随之增加，此时可认为 NPGN 通道作为水传输通道处于“打开”状态。相比于纯水体系，此时穿过 NPGN 通道的水分子数目增加明显。这主要是由于离子传输过程中存在电渗现象，离子传输的同时会携带其水化层中的部分水分子一起通过该通道，从而增大 NPGN 通道内的水流量。

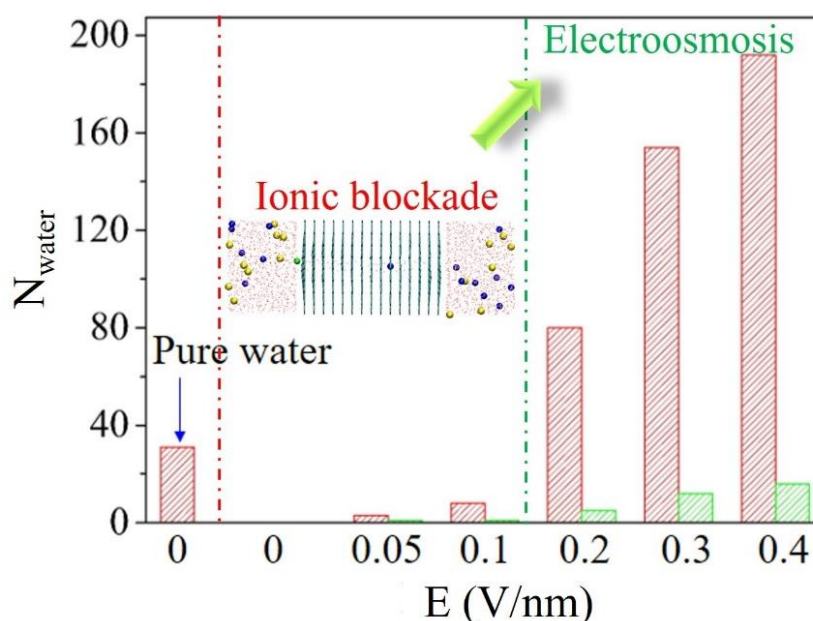


图 7-8 不同电场强度下穿过 NPGN 通道 (Pore-II, 15-Layers) 的离子和水分数目

Fig7-8 Number of ions and water molecules passed through the graphene channel (Pore-II and 15-Layers) under different electric field intensities

## 7.4 本章小结

本章采用 MD 模拟的方法分别研究了电场与压力驱动下离子与水分子在 NPGN 通道内的传输行为。研究发现，NPGN 通道内存在由静电势能产生的势井，该势井能够将离子俘获于通道内，产生离子库伦阻塞现象。由于通道内离子库伦阻塞现象的存在，NPGN 通道内的离子能够有效的阻碍水分子的传输。随着外加电场强度的增大，NPGN

通道内的离子库伦阻塞现象逐渐消失,相应的 NPGN 通道内水分子的传输逐渐增强,同时离子传输过程中的电渗现象会进一步增加 NPGN 通道内的水流量。基于电场对 NPGN 通道内离子库伦阻塞现象的调控机制, NPGN 通道作为水分子传输通道的开、关状态可以通过改变电场强度的方式实现调控。本章的研究提供了一种通过电场调控 NPGN 通道水分子输运行为的方法,对于功能化纳米流体器件的设计具有一定的借鉴意义。

## 结论与展望

### 1. 结论

本论文根据生物膜中蛋白质通道的结构与功能关系，采用MD模拟的方法，仿生设计了多种碳纳米通道结构，研究了流体在所设计通道内的输运行为，明确了通道的功能性，揭示了通道调控流体输运行为的微观机制，本论文主要结论如下：

(1) 根据生物水通道锥形通道结构与其高效水输运功能之间的关系，提出了一种与生物水通道尺寸相当的锥形纳米通道构建方法。研究发现裁剪可以诱导石墨烯自发卷曲形成锥形纳米结构，通过分析石墨烯卷曲过程中的能量以及微观构型变化发现，石墨烯卷曲过程会经历褶皱、错位、卷曲、平衡四个阶段，石墨烯卷曲的驱动力是石墨烯自身的vdW相互作用。此外，通过调控裁剪方式，可以诱导石墨烯卷曲形成锥形纳米通道结构，而这种结构正好可以作为生物水通道仿生设计的模板材料。

(2) 通过研究水分子在锥形碳纳米通道内的输运行为发现，相比于碳纳米管与纳米多孔石墨烯体系，锥形碳纳米通道的确具有加速水分子传输的功能，并且其加速水分子传输的能力与锥角有关。通过分析水分子传输过程中的平均自由能曲线、氢键分布、压力分布以及水分子在锥形纳米通道内的微观构型发现，锥形的通道开口有效降低了水分子进入通道的阻力，同时当锥角较小时通道内水分子仍能维持相对有序的水分子结构，因此，当锥角较小时通道具有较高的水流量。此外，通过研究盐溶液在锥形碳纳米通道内的输运行为发现，通道具有高效的盐/水分离功能。通过分析离子在锥形碳纳米通道内传输过程中的平均自由能曲线发现，离子通过通道顶端时存在较高的势垒，能够有效抑制离子的传输。

(3) 根据生物离子通道锥形通道结构、带电的通道内表面与其离子电流整流功能之间的关系，设计了一种带电锥形碳纳米通道结构。通过研究电场驱动下离子在所设计锥形碳纳米通道内的输运行为发现，所设计通道的确具有离子电流整流功能，但其离子电流导通方向与实验上仿生设计的具有离子电流整流功能的锥形纳米通道离子电流导通方向相反。通过对比分析，我们推测尺寸效应是造成这一现象的主要原因。在本文所设计的通道中，离子沿任意传输方向都存在由静电作用产生的势井，抑制离子的传输。但当离子由通道 base 端向 tip 端传输时，通道内会积聚多个带相同电荷的离子，而离子间的相互排斥作用会提供离子传输的额外驱动力，促使离子穿过通道。但当离子由通道

tip 端向 base 端传输时, 离子失去了限制性的通道空间, 无法积聚多个相同电荷的离子, 从而导致离子无法获得额外的驱动力穿过通道。此外, 离子在通过通道 tip 端时需要经历去水化过程, 也会抑制离子在通道内的传输。

(4) 根据生物膜中蛋白质通道的三维通道结构以及通道的振动特性, 仿生设计了一种可振动的螺旋形石墨烯纳米通道结构。模拟结果表明通道振动、通道长度、通道螺旋性以及离子半径均对离子在所设计通道内的传输具有重要的影响。离子在螺旋形石墨烯纳米通道内的传输存在自扩散(振动通道)与库伦敲击(固定通道)两种传输方式。对于螺旋形石墨烯纳米通道, 研究发现其具有一定的手性分子分离功能, 对 L 型与 D 型亮氨酸分子的选择性分离比可以达到 2:1。进一步, 通过研究离子/水分子在不同长度以及孔径大小的石墨烯纳米通道内输运行为发现, 在较长的石墨烯纳米通道内存在由静电势能产生的势井, 该势井能够将离子俘获于通道内, 产生离子库伦阻塞现象。由于离子库伦阻塞现象的存在, 石墨烯纳米通道内的离子能够有效阻碍水分子的传输。随着外加电场强度的增大, 通道内离子库伦阻塞现象逐渐消失, 与此同时, 水分子在石墨烯通道内的传输逐渐增强, 从而实现了石墨烯纳米通道内水输运的门控功能。

## 2. 展望

经过上亿年的演变进化, 自然界中的结构与功能关系日臻完善, 向自然学习是创造新结构、新材料、新器件的重要途径。分子模拟作为实验研究的重要补充, 已经成为仿生设计纳米尺度材料结构必不可少的研究手段, 在揭示仿生设计的纳米材料结构与性能关系等方面发挥着重要的作用。本论文开展了功能性纳米通道结构的仿生设计研究, 分析了仿生设计的纳米通道调控流体输运行为的微观机制。围绕本论文的研究工作, 在后续的研究中可以重点围绕以下几个方面展开:

(1) 锥形亚纳米尺度通道功能性拓展。本论文仿生设计了锥形碳纳米通道结构, 研究了锥形纳米通道对水及离子输运行为的调控机制, 探索了锥形碳纳米通道在盐/水分离以及离子电流整流方面的应用。尽管本论文对锥形碳纳米通道的功能性进行了初步探索, 但仍有很多不完善的地方。首先, 锥形纳米通道的构建方法需要进一步拓展, 发展更加简便、实际可操作的锥形纳米通道结构构建方法是推动锥形纳米通道应用的基础。其次, 通道材料对通道内分子传输具有重要影响, 由其他材料构成的锥形纳米通道是否仍然具有类似碳材料构成的锥形通道的功能, 需要进一步深入研究。最后, 本章仅研究了锥形碳纳米通道在盐/水分离以及离子整流领域的应用, 锥形纳米通道在其他领域是

否具有更加重要的应用也需要进一步探索。

(2) 纳米通道手性分子分离机制研究。本论文仿生设计了一种具有手性分子选择性分离功能的螺旋形石墨烯纳米通道结构，但研究还很不深入，对通道螺旋性与其手性分子分离功能之间的关系认识不清，仍需开展大量的研究。

(3) 进一步拓展仿生设计研究领域。本论文仅是根据生物水通道与离子通道的部分结构与功能关系开展的仿生设计研究。生物膜中通道结构复杂多样，并且大多具有智能响应性能，可以根据其他生物膜中通道结构与功能关系开展仿生设计研究，设计开发智能型纳米通道结构。

(4) 多尺度模拟方法的结合。本论文的研究仅采用了 MD 模拟的方法，忽略了纳米尺度的量子效应。如何将量子化学作用引入到纳米尺度通道仿生设计研究中是目前研究的热点、难点问题。目前关于量子化学计算与分子动力学计算结合的混合模拟技术<sup>[176, 177]</sup>已有文献报道，但该方法还处于起步阶段，需要开展进一步的研究。

随着研究方法以及计算机软硬件条件的发展，分子模拟技术能够更深入的认识实验中不能够捕捉的微观信息，对材料性能的预测将更加准确，进一步将对功能性纳米材料仿生设计的实验研究提供指导，减小实验的盲目性以及实验成本，这种技术的引入将会为功能性纳米材料仿生设计的发展提供巨大的动力。



## 参考文献

- [1] Xu Y. Nanofluidics: A New Arena for Materials Science[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1702419.
- [2] Bocquet L., Tabeling P. Physics and Technological Aspects of Nanofluidics[J]. *Lab on a Chip*, 2014, 14(17): 3143-3158.
- [3] Sparreboom W., van den Berg A., Eijkel J. C. T. Transport in Nanofluidic Systems: A Review of Theory and Applications[J]. *New Journal of Physics*, 2010, 12(1): 015004.
- [4] Schoch R. B., Han J., Renaud P. Transport Phenomena in Nanofluidics[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2008, 80(3): 839-883.
- [5] Bocquet L., Charlaix E. Nanofluidics, From Bulk to Interfaces[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 1073-1095.
- [6] Kasianowicz J. J., Brandin E., Branton D., et al. Characterization of Individual Polynucleotide Molecules Using a Membrane Channel[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1996, 93(24): 13770-137703.
- [7] Harrell C. C., Choi Y., Horne L. P., et al. Resistive-Pulse DNA Detection with a Conical Nanopore Sensor[J]. *Langmuir*, 2006, 22(25): 10837-10843.
- [8] Bruno G., Canavese G., Liu X., et al. The Active Modulation of Drug Release by An Ionic Field Effect Transistor for An Ultra-Low Power Implantable Nanofluidic System[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(44): 18718-18725.
- [9] Han C., Su H., Sun Z., et al. Biomimetic Ion Nanochannels as a Highly Selective Sequential Sensor for Zinc Ions Followed by Phosphate Anions[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(28): 9388-9395.
- [10] Gao J., Guo W., Feng D., et al. High-Performance Ionic Diode Membrane for Salinity Gradient Power Generation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(35): 12265-12272.
- [11] Baughman R. H., Zakhidov A. A., de Heer W. A. Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications[J]. *Science*, 2002, 297(5582): 787-792.
- [12] Chopra N. G., Luyken R., Cherrey K., et al. Boron Nitride Nanotubes[J]. *Science*, 1995, 269(5226): 966-967.

- [13] Kovtyukhova N. I., Mallouk T. E., Mayer T. S. Templated Surface Sol-Gel Synthesis of SiO<sub>2</sub> Nanotubes and SiO<sub>2</sub>-Insulated Metal Nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2003; 15(10): 780-785.
- [14] Huang X., Qian K., Yang J., et al. Functional Nanoporous Graphene Foams with Controlled Pore Sizes[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(32): 4419-4423.
- [15] Sparreboom W., Van Den Berg A., Eijkel J. Principles and Applications of Nanofluidic Transport[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(11): 713-720.
- [16] Turner S., Perez A., Lopez A., et al. Monolithic Nanofluid Sieving Structures for DNA Manipulation[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 1998, 16(6): 3835-3840.
- [17] Eijkel J. C., Van Den Berg A. Nanofluidics: What is It and What Can We Expect From It?[J] *Microfluidics and Nanofluidics*, 2005, 1(3): 249-267.
- [18] Israelachvili J. *Intermolecular and Surface Forces*[M]. London, Academic Press, 1992.
- [19] Israelachvili J. N., Pashley R. M. Measurement of the Hydrophobic Interaction Between Two Hydrophobic Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, 98(2): 500-514.
- [20] Daiguji H. Ion Transport in Nanofluidic Channels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 901-911.
- [21] Duan C., Majumdar A. Anomalous Ion Transport in 2-nm Hydrophilic Nanochannels[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(12): 848-852.
- [22] Hunter R. *Zeta Potential in Colloid Science Academic*[M]. New York, 1981, 69.
- [23] Schoch R. B., Han J., Renaud P. Transport Phenomena in Nanofluidics[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2008, 80(3): 839.
- [24] Dukhin S., Shilov V. Theory of Static Polarization of Diffuse Part of Thin Electric Double Layer of Spherical Particles[J]. *Colloid Journal-Ussr*, 1969, 31(5): 564.
- [25] Aksimentiev A., Schulten K. Imaging  $\alpha$ -Hemolysin with Molecular Dynamics: Ionic Conductance, Osmotic Permeability, and the Electrostatic Potential Map[J]. *Biophysical Journal*, 2005, 88(6): 3745-3761.
- [26] Mathé J., Aksimentiev A., Nelson D. R., et al. Orientation Discrimination of Single-Stranded DNA Inside the  $\alpha$ -Hemolysin Membrane Channel[J]. *Proceedings of the*

- National Academy of Sciences, 2005, 102(35): 12377-12382.
- [27] Bond P. J., Guy A. T., Heron A. J., et al. Molecular Dynamics Simulations of DNA within a Nanopore: Arginine-Phosphate Tethering and a Binding/Sliding Mechanism for Translocation[J]. *Biochemistry*, 2011, 50(18): 3777-3783.
- [28] Yuan Z., Garcia A. L., Lopez G. P., et al. Electrokinetic Transport and Separations in Fluidic Nanochannels[J]. *Electrophoresis*, 2007, 28(4): 595-610.
- [29] Kuo T. C., Sloan L. A., Sweedler J. V., et al. Manipulating Molecular Transport through Nanoporous Membranes by Control of Electrokinetic Flow: Effect of Surface Charge Density and Debye Length[J]. *Langmuir*, 2001, 17(20): 6298-6303.
- [30] Schoch R. B., Bertsch A., Renaud P. pH-Controlled Diffusion of Proteins with Different pI Values Across a Nanochannel on a Chip[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(3): 543-547.
- [31] Karnik R., Castelino K., Majumdar A. Field-Effect Control of Protein Transport in a Nanofluidic Transistor Circuit[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(12): 123114.
- [32] Miedema H., Vrouenraets M., Wierenga J., et al. A Biological Porin Engineered into a Molecular, Nanofluidic Diode[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(9): 2886-2891.
- [33] Cheng L. J., Guo L. J. Rectified Ion Transport through Concentration Gradient in Homogeneous Silica Nanochannels[J]. *Nano Letters*. 2007, 7(10): 3165-3171.
- [34] Fan R., Huh S., Yan R., et al. Gated Proton Transport in Aligned Mesoporous Silica Films[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(4): 303-307.
- [35] Burgreen D., Nakache F. Efficiency of Pumping and Power Generation in Ultrafine Electrokinetic Systems[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1965, 32(3): 675-679.
- [36] Author A. Energy Conversion in Microsystems: Is There a Role for Micro /Nanofluidics?[J] *Lab on a Chip*, 2007, 7(10): 1234-1237.
- [37] Blom M. T., Chmela E., Oosterbroek R. E., et al. On-Chip Hydrodynamic Chromatography Separation and Detection of Nanoparticles and Biomolecules[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(24): 6761-6768.
- [38] Pennathur S., Santiago J. G. Electrokinetic Transport in Nanochannels[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(21): 6772-6781.
- [39] Fu J., Schoch R. B., Stevens A. L., et al. A Patterned Anisotropic Nanofluidic Sieving Structure for Continuous-Flow Separation of DNA and Proteins[J]. *Nature*

- Nanotechnology, 2007, 2(2): 121-128.
- [40] Pakhomov A. G., Bowman A. M., Ibey B. L., et al. Lipid Nanopores Can Form a Stable, Ion Channel-Like Conduction Pathway in Cell Membrane[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2009, 385(2): 181-186.
- [41] Guo W., Tian Y., Jiang L. Asymmetric Ion Transport through Ion-Channel-Mimetic Solid-State Nanopores[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(12): 2834-2846.
- [42] Yuan J., He F., Sun D., et al. A Simple Method for Preparation of Through-Hole Porous Anodic Alumina Membrane[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(10): 1841-1844.
- [43] Spohr R. German Patent DE 2 951 376 C2[P]. US Patent 4 369 370, 1983.
- [44] Storm A., Chen J., Ling X., et al. Fabrication of Solid-State Nanopores with Single-Nanometre Precision[J]. Nature Materials, 2003, 2(8): 537-540.
- [45] Wu S., Park S. R., Ling X. S. Lithography-Free Formation of Nanopores in Plastic Membranes Using Laser Heating[J]. Nano Letters, 2006, 6(11): 2571-2576.
- [46] Zhang B., Zhang Y., White H. S. The Nanopore Electrode[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(21): 6229-6238.
- [47] Keyser U. F., Koeleman B. N., Van Dorp S., et al. Direct Force Measurements on DNA in a Solid-State Nanopore[J]. Nature Physics, 2006, 2(7): 473-477.
- [48] Ali M., Mafe S., Ramirez P., et al. Logic Gates Using Nanofluidic Diodes Based on Conical Nanopores Functionalized with Polyprotic Acid Chains[J]. Langmuir, 2009, 25(20): 11993-11997.
- [49] Yameen B., Ali M., Neumann R., et al. Ionic Transport Through Single Solid-State Nanopores Controlled with Thermally Nanoactuated Macromolecular Gates[J]. Small, 2009, 5(11): 1287-1291.
- [50] Ali M., Neumann R., Ensinger W. Sequence-Specific Recognition of DNA Oligomer Using Peptide Nucleic Acid (PNA)-Modified Synthetic Ion Channels: PNA/DNA Hybridization in Nanoconfined Environment[J]. ACS Nano, 2010, 4(12): 7267-7274.
- [51] Yameen B., Ali M., Neumann R., et al. Proton-Regulated Rectified Ionic Transport Through Solid-State Conical Nanopores Modified with Phosphate-Bearing Polymer Brushes[J]. Chemical Communications, 2010, 46(11): 1908-1910.
- [52] Lathrop D. K., Ervin E. N., Barrall G. A., et al. Monitoring the Escape of DNA From a

- Nanopore Using an Alternating Current Signal[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(6): 1878-1885.
- [53] Zhang H., Hou X., Yang Z., et al. Bio-Inspired Smart Single Asymmetric Hourglass Nanochannels for Continuous Shape and Ion Transport Control[J]. *Small*, 2015, 11(7): 786-791.
- [54] Xiao K., Chen L., Zhang Z., et al. A Tunable Ionic Diode based on Biomimetic Structure-Tailorable Nanochannel[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129, 8280-8284.
- [55] Kohli P., Harrell C. C., Cao Z., et al. DNA-Functionalized Nanotube Membranes with Single-Base Mismatch Selectivity[J]. *Science*, 2004, 305(5686): 984-986.
- [56] Siwy Z. S. Ion-Current Rectification in Nanopores and Nanotubes with Broken Symmetry[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(6): 735-746.
- [57] Nishizawa M., Menon V. P., Martin C. R. Metal Nanotubule Membranes with Electrochemically Switchable Ion-Transport Selectivity[R]. Colorado State Univ Fort Collins Dept of Chemistry, 1995.
- [58] Xia F., Guo W., Mao Y., et al. Gating of Single Synthetic Nanopores by Proton-Driven DNA Molecular Motors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(26): 8345-8350.
- [59] Siwy Z., Trofin L., Kohli P., et al. Protein Biosensors Based on Biofunctionalized Conical Gold Nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(14): 5000-5001.
- [60] Ali M., Yameen B., Cervera J., et al. Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolytes into Ionic Current Rectifying Solid-State Nanopores: Insights From Theory and Experiment[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(24): 8338-8348.
- [61] Ali M., Yameen B., Neumann R., et al. Biosensing and Supramolecular Bioconjugation in Single Conical Polymer Nanochannels. Facile Incorporation of Biorecognition Elements into Nanoconfined Geometries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(48): 16351-16357.
- [62] Hou X., Dong H., Zhu D., et al. Fabrication of Stable Single Nanochannels with Controllable Ionic Rectification[J]. *Small*, 2010, 6(3): 361-365.
- [63] Asatekin A., Gleason K. K. Polymeric Nanopore Membranes for Hydrophobicity-Based Separations by Conformal Initiated Chemical Vapor Deposition[J]. *Nano Letters*, 2010,

- 11(2): 677-686.
- [64] Yameen B., Ali M., Neumann R., et al. Single Conical Nanopores Displaying pH-Tunable Rectifying Characteristics. Manipulating Ionic Transport With Zwitterionic Polymer Brushes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(6): 2070-2071.
- [65] Liu Q., Xiao K., Wen L., et al. A Fluoride-Driven Ionic Gate Based on a 4-Aminophenylboronic Acid-Functionalized Asymmetric Single Nanochannel[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 12292-12299.
- [66] Yan J., Springsteen G., Deeter S., et al. The Relationship Among pKa, pH, and Binding Constants in the Interactions Between Boronic Acids and Diols-It Is Not As Simple As It Appears[J]. *Tetrahedron*, 2004, 60(49): 11205-11209.
- [67] Zheng Y. B., Zhao S., Cao S. H., et al. A Temperature, pH and Sugar Triple-Stimuli-Responsive Nanofluidic Diode[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(1): 433-439.
- [68] Xiao K., Xie G., Li P., et al. A Biomimetic Multi-Stimuli-Response Ionic Gate Using a Hydroxypyrene Derivation-Functionalized Asymmetric Single Nanochannel[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(38): 6560-6565.
- [69] Dai H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35(12): 1035-1044.
- [70] Rubio A., Corkill J. L., Cohen M. L. Theory of Graphitic Boron Nitride Nanotubes[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(7): 5081.
- [71] Rao C. N. R., Sood A. K., Subrahmanyam K. S., et al. Graphene: the New Two-Dimensional Nanomaterial[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(42): 7752-7777.
- [72] Radha B., Esfandiar A., Wang F., et al. Molecular Transport Through Capillaries Made with Atomic-Scale Precision[J]. *Nature*, 2016, 538(7624): 222-225.
- [73] Rollings R. C., Kuan A. T., Golovchenko J. A. Ion Selectivity of Graphene Nanopores[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11408.
- [74] Sun C., Bai B. Molecular Sieving Through a Graphene Nanopore: Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation[J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(8): 554-562.
- [75] O'Hern S. C., Boutilier M. S., Idrobo J. C., et al. Selective Ionic Transport Through Tunable Subnanometer Pores in Single-Layer Graphene Membranes[J]. *Nano Letters*,

- 2014, 14(3): 1234-1241.
- [76] Wang E. N., Karnik R. Water Desalination: Graphene Cleans Up Water[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(9): 552-554.
- [77] Koenig S. P., Wang L., Pellegrino J., et al. Selective Molecular Sieving Through Porous Graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 728-732.
- [78] Min S, K., Kim W, Y., Cho Y., et al. Fast DNA Sequencing with a Graphene-Based Nanochannel Device[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 162-165.
- [79] Venkatesan B. M., Bashir R. Nanopore Sensors for Nucleic Acid Analysis[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(10): 615-624.
- [80] Mirsaidov U., Mokkaapati V., Bhattacharya D., et al. Scrolling Graphene into Nanofluidic Channels[J]. *Lab on a Chip*, 2013, 13(15): 2874-2878.
- [81] Shi X., Cheng Y., Pugno N. M., et al. Tunable Water Channels with Carbon Nanoscrolls[J]. *Small*, 2010, 6(6): 739-744.
- [82] Sowinski S., Jolly C., Berninghausen O., et al. Membrane Nanotubes Physically Connect T Cells Over Long Distances Presenting a Novel Route for HIV-1 Transmission[J]. *Nature Cell Biology*, 2008, 10(2): 211-219.
- [83] Chapman R., Danial M., Koh M. L., et al. Design and Properties of Functional Nanotubes From the Self-assembly of Cyclic Peptide Templates[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(18): 6023-6041.
- [84] Ballister E. R., Lai A. H., Zuckermann R. N., et al. In Vitro Self-Assembly of Tailorable Nanotubes From a Simple Protein Building Block[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(10): 3733-3738.
- [85] Mitchell J. C., Harris J. R., Malo J., et al. Self-Assembly of Chiral DNA Nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(50): 16342-16343.
- [86] Kameta N., Minamikawa H., Masuda M. Supramolecular Organic Nanotubes: How to Utilize the Inner Nanospace and the Outer Space[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(10): 4539-4561.
- [87] Satoh A. Introduction to Practice of Molecular Simulation: Molecular Dynamics, Monte Carlo, Brownian Dynamics, Lattice Boltzmann and Dissipative Particle Dynamics[M]. Elsevier, 2010.
- [88] Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to

- Applications[M]. Academic Press, 2002.
- [89] Zhu F., Schulten K. Water and Proton Conduction Through Carbon Nanotubes as Models for Biological Channels[J]. *Biophysical Journal*, 2003, 85(1): 236-244.
- [90] Gong X., Li J., Lu H., et al. A Charge-Driven Molecular Water Pump[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(11): 709-712.
- [91] Zuo G., Shen R., Ma S., Guo W. Transport Properties of Single-File Water Molecules Inside a Carbon Nanotube Biomimicking Water Channel[J]. *ACS Nano*, 2009, 4(1): 205-210.
- [92] Rinne K. F., Gekle S., Bonthuis D. J., et al. Nanoscale Pumping of Water by AC Electric Fields[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 1780-1783.
- [93] Su J., Guo H. Control of Unidirectional Transport of Single-File Water Molecules Through Carbon Nanotubes in an Electric Field[J]. *ACS Nano*, 2010, 5(1): 351-359.
- [94] Kou J., Yao J., Lu H., et al. Electromanipulating Water Flow in Nanochannels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(8): 2351-2355.
- [95] Kou J., Lu H., Wu F., et al. Electricity Resonance-Induced Fast Transport of Water Through Nanochannels[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(9): 4931-4936.
- [96] He Z., Corry B., Lu X., et al. A Mechanical Nanogate Based on a Carbon Nanotube for Reversible Control of Ion Conduction[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(7): 3686-3694.
- [97] Zhao K., Wu H. Fast Water Thermo-Pumping Flow Across Nanotube Membranes for Desalination[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3664-3668.
- [98] Liu B., Li X., Li B., et al. Carbon Nanotube Based Artificial Water Channel Protein: Membrane Perturbation and Water Transportation[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1386-1394.
- [99] García-Fandiño R., Sansom M. S. Designing Biomimetic Pores Based on Carbon Nanotubes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(18): 6939-6944.
- [100] Gong X., Li J., Xu K., et al. A Controllable Molecular Sieve for Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> Ions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(6): 1873-1877.
- [101] Kang Y., Zhang Z., Shi H., et al. Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> Ion Selectivity by Size-Controlled Biomimetic Graphene Nanopores[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(18): 10666-10672.
- [102] He Z., Zhou J., Lu X., et al. Bioinspired Graphene Nanopores with Voltage-Tunable Ion



- Selectivity for Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>[J]. ACS Nano, 2013, 7(11): 10148-10157.
- [103] Murata K., Mitsuoka K., Hirai T., et al. Structural Determinants of Water Permeation Through Aquaporin-1[J]. Nature, 2000, 407(6804): 599-605.
- [104] Sui H., Han B. G., Lee J. K., et al. Structural Basis of Water-Specific Transport Through the AQP1 Water Channel[J]. Nature, 2001, 414(6866): 872-878.
- [105] Smart O. S., Neduvilil J. G., Wang X., et al. HOLE: A Program for the Analysis of the Pore Dimensions of Ion Channel Structural Models[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(6): 354-360.
- [106] Bernstein F. C., Koetzle T. F., Williams G. J., et al. The Protein Data Bank: A Computer-Based Archival File for Macromolecular Structures[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1978, 185(2): 584-591.
- [107] Gravelle S., Joly L., Detcheverry F., et al. Optimizing Water Permeability Through the Hourglass Shape of Aquaporins[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, 110(41): 16367-16372.
- [108] Meyer J. C., Geim A. K., Katsnelson M. I., et al. The Structure of Suspended Graphene Sheets[J]. Nature, 2007, 446(7131): 60-63.
- [109] Lee C., Wei X., Kysar J. W., et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [110] Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene[J]. Science, 2008, 320(5881): 1308-1308.
- [111] Stoller M. D., Park S., Zhu Y., et al. Graphene-Based Ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [112] Zhu S., Li T. Hydrogenation-Assisted Graphene Origami and Its Application in Programmable Molecular Mass Uptake, Storage, and Release[J]. ACS Nano, 2014, 8(3): 2864-2872.
- [113] Pan Y., Zhang H., Shi D., et al. Highly Ordered, Millimeter-Scale, Continuous, Single-Crystalline Graphene Monolayer Formed on Ru (0001)[J]. Advanced Materials, 2009, 21(27): 2777-2780.
- [114] Patra N., Song Y., Král P. Self-Assembly of Graphene Nanostructures on Nanotubes[J]. ACS Nano, 2011, 5(3): 1798-1804.

- [115] Patra N., Wang B., Král P. Nanodroplet Activated and Guided Folding of Graphene Nanostructures[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(11): 3766-3771.
- [116] Li Y., Li H., Zhang K., et al. The Theoretical Possibility of a Graphene Sheet Spontaneously Scrolling Round an Iron Nanowire[J]. *Carbon*, 2012, 50(2): 566-576.
- [117] Viculis L. M., Mack J. J., Kaner R. B. A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls[J]. *Science*, 2003, 299(5611): 1361-1361.
- [118] Meyer J., Geim A., Katsnelson M., et al. On the Roughness of Single- and Bi-Layer Graphene Membranes[J]. *Solid State Communications*, 2007, 143(1): 101-109.
- [119] Stampfer C., Güttinger J., Hellmüller S., et al. Energy Gaps in Etched Graphene Nanoribbons[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(5): 056403.
- [120] Juang Z. Y., Wu C. Y., Lu A. Y., et al. Graphene Synthesis by Chemical Vapor Deposition and Transfer by a Roll-to-Roll Process[J]. *Carbon*, 2010, 48(11): 3169-3174.
- [121] Sun H. COMPASS: An Ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [122] Andersen H. C. Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [123] Mermin N. D. Crystalline Order in Two Dimensions[J]. *Physical Review*, 1968, 176(1): 250.
- [124] Siria A., Poncharal P., Bianco A. L., et al. Giant Osmotic Energy Conversion Measured in a Single Transmembrane Boron Nitride Nanotube[J]. *Nature*, 2013, 494(7438): 455.
- [125] Bong D. T., Clark T. D., Granja J. R., et al. Self-Assembling Organic Nanotubes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(6): 988-1011.
- [126] Majumder M., Chopra N., Andrews R., et al. Nanoscale Hydrodynamics: Enhanced Flow in Carbon Nanotubes[J]. *Nature*, 2005, 438(7064): 44.
- [127] Berezhkovskii A., Hummer G. Single-File Transport of Water Molecules Through a Carbon Nanotube[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(6): 064503.
- [128] Lu L., Shao Q., Huang L., et al. Simulation of Adsorption and Separation of Ethanol-Water Mixture with Zeolite and Carbon Nanotube[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 261(1): 191-198.

- [129] Kvashnin A, G., Sorokin P, B., Yakobson B, I. Flexoelectricity in Carbon Nanostructures: Nanotubes, Fullerenes, and Nanocones[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(14): 2740-2744.
- [130] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [131] Wu Y., Aluru N. Graphitic Carbon-Water Nonbonded Interaction Parameters[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(29): 8802-8813.
- [132] Hockney R. W., Eastwood J. W. *Computer Simulation Using Particles*[M]: CRC Press, 1988.
- [133] Suk M. E., Aluru N. Water Transport Through Ultrathin Graphene[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(10): 1590-1594.
- [134] Heiranian M., Farimani A. B., Aluru N. R. Water Desalination with a Single-Layer MoS<sub>2</sub> Nanopore[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8616.
- [135] Corry B. Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(5): 1427-1434.
- [136] Mart J. Analysis of the Hydrogen Bonding and Vibrational Spectra of Supercritical Model Water by Molecular Dynamics Simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(14): 6876-6886.
- [137] Hummer G., Rasaiah J. C., Noworyta J. P. Water Conduction Through the Hydrophobic Channel of a Carbon Nanotube[J]. *Nature*, 2001, 414(6860): 188.
- [138] McDonald R. I., Green P., Balk D., et al. Urban Growth, Climate Change, and Freshwater Availability[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(15): 6312-6317.
- [139] Negewo B. D. *Renewable Energy Desalination: An Emerging Solution to Close the Water Gap in the Middle East and North Africa*[M]. World Bank Publications, 2012.
- [140] Chang M. *Forest Hydrology: An Introduction to Water and Forests*[M]. CRC Press, 2006.
- [141] Park H. B., Kamcev J., Robeson L. M., et al. Maximizing the Right Stuff: The Trade-Off Between Membrane Permeability and Selectivity[J]. *Science*, 2017, 356(6343): eaab0530.
- [142] Khalifa A., Ahmad H., Antar M., et al. Experimental and Theoretical Investigations on Water Desalination Using Direct Contact Membrane Distillation[J]. *Desalination*, 2017,

404: 22-34.

- [143] Joung I. S., Cheatham T. E. Determination of Alkali and Halide Monovalent Ion Parameters for Use in Explicitly Solvated Biomolecular Simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(30): 9020-9041.
- [144] Chen Y., Zou J., Campbell S. J. Boron Nitride Nanotubes: Pronounced Resistance to Oxidation[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(13): 2430-2432.
- [145] Holt J. K., Park H. G., Wang Y., et al. Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes[J]. *Science*, 2006, 312(5776): 1034-1037.
- [146] Won C. Y., Joseph S., Aluru N. Effect of Quantum Partial Charges on the Structure and Dynamics of Water in Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(11): 114701.
- [147] Nightingale J. E. Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(9): 1381-1387.
- [148] Torrie G. M., Valleau J. P. Nonphysical Sampling Distributions in Monte Carlo Free-Energy Estimation: Umbrella Sampling[J]. *Journal of Computational Physics*, 1977, 23(2): 187-199.
- [149] Kumar S., Rosenberg J. M., Bouzida D., et al. Multidimensional Free-Energy Calculations Using the Weighted Histogram Analysis Method[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1995, 16(11): 1339-1350.
- [150] Köpfer D. A., Song C., Gruene T., et al. Ion Permeation in  $K^+$  Channels Occurs by Direct Coulomb Knock-On[J]. *Science*, 2014, 346(6207): 352-355.
- [151] Li L., Dong J., Nenoff T. M., et al. Desalination by Reverse Osmosis Using MFI Zeolite Membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 243(1): 401-404.
- [152] Guillen G., Hoek E. M. Modeling the Impacts of Feed Spacer Geometry on Reverse Osmosis and Nanofiltration Processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149(1): 221-231.
- [153] Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., et al. Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(2): 926-935.
- [154] Werder T., Walther J. H., Jaffe R., et al. On the Water-Carbon Interaction for Use in

- Molecular Dynamics Simulations of Graphite and Carbon Nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(6): 1345-1352.
- [155] Cervera J., Schiedt B., Ramirez P. A Poisson/Nernst-Planck Model for Ionic Transport Through Synthetic Conical Nanopores[J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2005, 71(1): 35.
- [156] Siwy Z., Heins E., Harrell C. C., et al. Conical-Nanotube Ion-Current Rectifiers: The Role of Surface Charge[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(35): 10850-10851.
- [157] Vlassioug I., Siwy Z. S. Nanofluidic Diode[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(3): 552-556.
- [158] Bondi A. van der Waals Volumes and Radii[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(3): 441-451.
- [159] Král P., Wang B. Material Drag Phenomena in Nanotubes[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5): 3372-3390.
- [160] Vuković L., Vokac E., Král P. Molecular Friction-Induced Electroosmotic Phenomena in Thin Neutral Nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(12): 2131-2137.
- [161] Aponte-Santamaría C., Hub J. S., de Groot B. L. Dynamics and Energetics of Solute Permeation through the Plasmodium Falciparum Aquaglyceroporin[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(35): 10246-10254.
- [162] Branton D., Deamer D. W., Marziali A., et al. The Potential and Challenges of Nanopore Sequencing[J]. *Nature Biotechnology*, 2008, 26(10): 1146-1153.
- [163] Khalili-Araghi F., Gumbart J., Wen P. C., et al. Molecular Dynamics Simulations of Membrane Channels and Transporters[J]. *Current Opinion in Structural Biology*, 2009, 19(2): 128-137.
- [164] Phillips J. C., Braun R., Wang W., et al. Scalable Molecular Dynamics with NAMD[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2005, 26(16): 1781-1802.
- [165] MacKerell J. A. D., Bashford D., Bellott M., et al. All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(18): 3586-3616.
- [166] Darden T., York D., Pedersen L. Particle Mesh Ewald: An  $N \cdot \log(N)$  Method for Ewald Sums in Large Systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(12): 10089-10092.

- [167] Sint K., Wang B., Král P. Selective Ion Passage Through Functionalized Graphene Nanopores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(49): 16448-16449.
- [168] Hauser A. W., Mardirossian N., Panetier J. A., et al. Functionalized Graphene as a Gatekeeper for Chiral Molecules: An Alternative Concept for Chiral Separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(37): 9957-9960.
- [169] Xue M., Li B., Qiu S., et al. Emerging Functional Chiral Microporous Materials: Synthetic Strategies and Enantioselective Separations[J]. *Materials Today*, 2016, 19(9): 503-515.
- [170] Miyazawa A., Fujiyoshi Y., Unwin N. Structure and Gating Mechanism of the Acetylcholine Receptor Pore[J]. *Nature*, 2003, 423(6943): 949-955.
- [171] Tajkhorshid E., Nollert P., Jensen M. Ø., et al. Control of the Selectivity of the Aquaporin Water Channel Family by Global Orientational Tuning[J]. *Science*, 2002, 296(5567): 525-530.
- [172] Li W., Bell N. A., Hernández-Ainsa S., et al. Single Protein Molecule Detection by Glass Nanopores[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4129-4134.
- [173] Duan R., Xia F., Jiang L. Constructing Tunable Nanopores and Their Application in Drug Delivery[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 8344-8349.
- [174] Hilder T. A., Gordon D., Chung S. H. Salt Rejection and Water Transport Through Boron Nitride Nanotubes[J]. *Small*, 2009, 5(19): 2183-2190.
- [175] Beenakker C. Theory of Coulomb-Blockade Oscillations in the Conductance of a Quantum Dot[J]. *Physical Review B*, 1991, 44(4): 1646.
- [176] DiLabio G. A., Hurley M. M., Christiansen P. A. Simple One-Electron Quantum Capping Potentials for Use in Hybrid QM/MM Studies of Biological Molecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(22): 9578-9584.
- [177] Murphy R. B., Philipp D. M., Friesner R. A. A Mixed Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM) Method for Large-Scale Modeling of Chemistry in Protein Environments[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2000, 21(16): 1442-1457.

## 攻读博士学位期间取得的研究成果

### 发表的学术论文

- [1] **Wen Li**, Youguo Yan, Muhan Wang, Petr Král, Caili Dai, Jun Zhang. Correlated Rectification Transport in Ultranarrow Charged Nanocones[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(2), 435-439.
- [2] **Wen Li**, Xin Zheng, Bing Liu, Xiaoli Sun, Tao Wang, Jun Zhang, Youguo Yan. A Novel Method for Designing Carbon Nanostructures: Tailoring-Induced Self-Scrolling of Graphene Flakes[J]. Carbon, 2015, 89, 272-278.
- [3] **Wen Li**, Wensen Wang, Yingnan Zhang, Youguo Yan, Petr Král, Jun Zhang. Highly Efficient Water Desalination in Carbon Nanocones[J]. Carbon, 2018, 129, 374-379.
- [4] **Wen Li**, Wensen Wang, Yingnan Zhang, Youguo Yan, Caili Dai, Jun Zhang. Gated Water Transport through Graphene Nanochannels: From Ionic Coulomb Blockade to Electroosmotic Pump[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(32), 17523-17529.
- [5] **Wen Li**, Xin Zheng, Zihan Dong, Chuanyong Li, Wensen Wang, Youguo Yan, Jun Zhang. Molecular Dynamics Simulations of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation through Two-Dimensional Graphene Oxide Membranes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(45), 26061-26066.
- [6] **Wen Li**, Wensen Wang, Xin Zheng, Zihan Dong, Youguo Yan, Jun Zhang. Molecular Dynamics Simulations of Water Flow Enhancement in Carbon Nanochannels[J]. Computational Materials Science, 2017, 136, 60-66.
- [7] Jun Zhang, **Wen Li**, Youguo Yan, Yefei Wang, Bing Liu, Yue Shen, Haixiang Chen, Liang Liu. Molecular Insight into Nanoscale Water Films Dewetting on Modified Silica Surfaces[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(1), 451-458. (导师一作)
- [8] Youguo Yan, **Wen Li**, Petr Král. Enantioselective Molecular Transport in Multilayer Graphene Nanopores[J]. Nano Letters, 2017, 17(11), 6742-6746. (共同一作)
- [9] Tao Wang, **Wen Li**, Liang Liu, Haixiang Chen, Yefei Wang, Jun Zhang, Youguo Yan. The Mechanism for the Motion of Nanoscale Water Droplet Induced by Wetting Gradient: A Molecular Dynamic Study[J]. Computational Materials Science, 2015, 105, 39-46.
- [10] Wang Pan, **Li Wen**, Du Congcong, Zhen Xin, Sun Xiaoli, Yan Youguo, Zhang Jun.

- CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation Via Multilayer Nanoslit Graphene Oxide Membranes: Molecular Dynamics Simulation Study[J]. Computational Materials Science, 2017, 140, 284-289.
- [11] Youguo Yan, Wensen Wang, **Wen Li**, Kian Ping Loh, Jun Zhang. A Graphene-Like Membrane with an Ultrahigh Water Flux for Desalination[J]. Nanoscale, 2017, 9(47), 18951-18958.
- [12] Jun Zhang, Jie Zhong, **Wen Li**, Muhan Wang, Bing Liu, Zhen Li, Youguo Yan. Molecular Insight into the Dynamical Adsorption Behavior of Nanoscale Water Droplets on a Heterogeneous Surface[J]. RSC Advances, 2015, 5(65), 52322-52329.
- [13] Xiao Wang, Liang Liu, Pan Wang, **Wen Li**, Jun Zhang, Youguo Yan. How the Inhibition Performance Is Affected by Inhibitor concentration: A Perspective from Microscopic Adsorption Behavior[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(43), 16785-16792.
- [14] Jiafang Xu, Yingnan Zhang, Tao Wang, Xin Zheng, **Wen Li**, Zihan Dong, Wensen Wang. Molecular Dynamics Simulations of the Morphology Transformations in Unzipped Carbon Nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 658, 97-102.
- [15] **Wen Li**, Wensen Wang, Quangang Hou, Youguo Yan, Caili Dai, and Jun Zhang. Alternating Electric Fields Induced Ion Current Rectification and Electroosmotic Pump in Ultranarrow Charged Carbon Nanocones[J]. Under Review.

## 发表会议论文

- [1] **李文**, 董子晗, 王文森, 张英男, 燕友果, 张军. 烷基三甲基溴化铵链长对其油水界面吸附行为影响的分子动力学模拟研究[C]. 中国化学会第十六届胶体与界面化学会议, 青岛, 2017.07
- [2] **李文**, 董子晗, 李传勇, 燕友果, 郑鑫, 张军. A Coarse Grained Molecular Dynamics Study of Forced Water-Oil Displacement in Tight Oil Reservoir[C]. 第二届中国纳米地球科学学术研讨会暨 2016 年纳米地球科学国际学术研讨会, 青岛, 2016.11

## 已授权专利

- [1] 燕友果, **李文**, 李振, 张军, 刘冰. 一种裁剪诱导石墨烯自发卷曲形成碳纳米锥的设计方法, 发明专利, 专利号: ZL 2014 1 0719378.7



## 参与或主持的科研项目

- [1] 项目名称：**非对称纳米通道设计及其离子输运行为的分子模拟研究**（项目编号：15CX06073A）  
项目来源：中央高校自主创新科研计划项目  
研制时间：2015年01月—2016年12月  
主要工作：项目负责人 位次 1/5
- [2] 项目名称：**InP-QD/TiO<sub>2</sub>异质结光裂解H<sub>2</sub>O的第一性原理研究**（项目编号：21603275）  
项目来源：国家自然科学基金青年项目  
研制时间：2017年01月—2019年12月  
主要工作：化学修饰对 TiO<sub>2</sub> 光解水影响的模拟研究 位次 5/7
- [3] 项目名称：**表面活性剂调控油藏润湿性应用基础研究**（项目编号：13CX05019A）  
项目来源：中国石油大学（华东）跨学科交叉研究项目  
研制时间：2013年09月—2015年09月  
主要工作：表面活性剂改变油藏润湿性的分子模拟研究 位次 7/8
- [4] 项目名称：**双子表面活性剂自组装增粘机制的理论研究**（项目编号：15CX05049A）  
项目来源：中国石油大学（华东）科技专项  
研制时间：2015年09月—2018年09月  
主要工作：主要负责双子表面活性剂自组装过程的理论计算工作 位次 6/6
- [5] 项目名称：**非常规油气藏提高采收率基础研究（科研创新团队）**（项目编号：15CX08003A）  
项目来源：中国石油大学（华东）科研创新团队建设计划项目  
研制时间：2015年08月—2018年04月  
主要工作：主要负责清洁压裂液性能的理论评价 位次 15/16

## 致谢

本论文是在导师张军教授的悉心指导下完成的。张老师认真的科研态度、严谨的治学作风、敏锐的思维和洞悉事物的能力给我留下了深刻的印象，是我一生学习的榜样。在科研之外，张老师更注重学生综合能力的培养，在课题组七年的时光里，自己经历了很多也在逐渐改变，从缺乏毅力到学会坚持，从缺少思考到独立思维，从被动的等待到主动探索，自己的点滴成长都离不开张老师的悉心指导。同时，张老师的育人理念也深深的感染着我，是我人生最珍贵的财富，我将永远铭记于心。在论文完成之际，真诚感谢张老师在博士研究生期间给予我的悉心指导和无私关怀，向张老师致以最诚挚的感谢和敬意。此外，感谢国外联合培养导师 Petr Král 教授对我科研的指导，Petr 教授严谨求实的科研态度让我受益匪浅。

课题组燕友果老师、孙晓丽老师对本论文工作提出了许多宝贵意见，在论文的设计和数据分析等方面给予我大量的指导，使我对科研有了全面的认识和提高，此外，在生活方面两位老师也给予了我极大的帮助，在此向燕老师、孙老师表示真挚的感谢。感谢徐海老师、刘建林老师、邢伟老师、徐加放老师、鲁效庆老师等对博士论文研究内容提出的宝贵意见与建议。

能够成为材料多尺度模拟课题组中的一员我倍感荣幸，团队给我提供了良好的科研氛围和和谐的生活环境。感谢课题组已经毕业的乔贵民、提阳、张扬、王攀、钟杰、王晓等师兄、师姐的指导和关心，感谢王慕涵、房体明、张英男、李嘉伟、刘志斌、郑鑫、李传勇、裴帅、董子晗、王文森、张琰、王俊峰、梁绍祥、侯全刚等所有师弟对我的支持和帮助，是他们陪伴我度过了研究生期间的每一天。

感谢已毕业的李振、刘亮、陈海香、陈银娟、廉兵杰、张超、马云飞、张田田等研究生同学，跟他们一起学习和生活的日子非常开心。感谢中国石油大学（华东）多年以来对我的培养和教育。在这里我学到了丰富的知识，学会了做人的道理，结识了很多优秀的老师和同学。祝中国石油大学（华东）以后能创造出更加美好的成绩，培养出更多优秀的人才。

最后，我要深深的感谢我的父母，感谢你们一直以来对我默默地支持、关心和付出，今后我一定会更加努力，不辜负你们的期望。感谢我的妻子杨金彩，在我遇到困难时始终给予我最直接的鼓励和安慰。感谢我的儿子润润，是你的降临带给我无尽的幸福和喜悦，祝你健康茁壮的成长！

## 作者简介

李文，男，汉族，中共党员，1989年07月21日生，籍贯山东新泰。2008年09月至2012年06月就读于中国石油大学（华东）理学院，材料物理专业，获理学学士学位；2012年09月至2014年06月免试推荐进入中国石油大学（华东）理学院攻读材料科学与工程专业硕士学位；2014年09月至今在中国石油大学（华东）理学院硕博连读攻读材料科学与工程专业博士学位。2016年09月至2017年09月受国家留学基金委资助赴美国伊利诺伊大学芝加哥分校化学系进行了为期一年的联合培养。

**中国石油大学  
博士学位论文**

**China University of Petroleum  
Doctoral Dissertation**