

外电场作用下纳米通道内水分子填充与排空行为调控*

余凯悦 王思颖 梁清 杨恺 寇建龙[†]

浙江师范大学, 凝聚态物理研究所, 金华 321004

摘 要

纳米通道广泛存在于自然界, 精准调控其内部水分子填充状态对通道功能的实现具有重要应用价值。发展普适、易操控的技术以实现纳米通道内水分子的填充与排空极具研究意义。本文采用全原子分子动力学模拟方法证明了施加外电场可以调节纳米通道内水分子填充与排空。施加场强高于 1.4 V nm^{-1} 的静电场, 可将纳米通道内水分子几乎完全排空。微观物理量分析表明, 电场强度提升会显著增强通道壁面对水分子的排斥效应, 破坏水分子间氢键网络的完整性, 大幅削弱水分子在通道内的吸附稳定性, 最终诱发水分子整体排出。相较于静电场, 同等场强下将静电场切换为交变电场后, 特定变化频率区间的交变电场可驱动水分子重新进入纳米通道, 使通道恢复水分子填充状态, 且填充行为随电场频率的改变呈现不同的状态。具体表现为: 交变电场频率低于 0.05 THz 时, 纳米通道处于水分子部分填充状态; 频率处于 $0.05 \text{ THz} \leq f \leq 18 \text{ THz}$ 区间时, 通道内可形成结构稳定的高密度水填充状态; 频率高于 18 THz 时, 通道将转变为低密度填充状态。模拟统计结果证实, 纳米通道内水分子的填充与水分子间氢键结构的动态演变密切相关。低频交变电场可对水分子排布产生微弱扰动, 促进水分子形成更稳定的氢键网络, 维持通道的高密度水填充状态; 当电场扰动频率趋近于水分子氢键的本征振动频率时, 氢键结构稳定性被打破, 水分子扩散运动能力显著提升, 部分水分子脱离通道, 进而形成低密度填充状态。通过精准调控静电场强度与交变电场频率, 可实现纳米通道内水分子填充状态的高效可控调节, 为纳米通道水填充特性的精准调控提供理论支撑。

关键词: 纳米通道; 静电场; 变化电场; 水排空; 水填充

PACS: 47.61.-k, 61.20.Ja, 81.07.De, 61.25.Em

***基金:** 国家自然科学基金(批准号: 12172334)和浙江省自然科学基金(批准号: LR21A020001)资助的课题。

[†]通讯作者. E-mail: kjl@zjnu.cn 第一作者. E-mail: 2435419823@qq.com

1. 引言

水是生物体赖以生存的重要组成部分,水分子的跨细胞膜运输更是诸多生理过程的基础。在生物体内,水、离子及溶质分子跨膜运输主要由通道蛋白进行调节,这类蛋白不仅具有分子或离子的选择性能力,还能够通过调控水分子的存在与否控制分子的高效输运,使通道在开与关的状态之间进行切换^[1-3]。这种能够精准调控纳米通道内水分子输运的功能,不仅与各种生命活动密切相关,同时在海水淡化、纳米泵及药物输运系统的研发同样具有重要意义^[4-8]。

生物通道蛋白结构复杂、相互作用多样,水分子的填充与排空转变通常具有较强的随机性,难以精确调控,在一定程度上限制了其在人工纳米流体器件中的应用^[9]。为实现对纳米通道输运行为的可控调节,有必要引入外部调控手段,以在不同状态之间实现可逆、可预测的切换。因此,深入理解纳米通道内的水分子填充行为至关重要。特别小的纳米孔道一般只处于排空状态,当孔道直径达到一定值时才会出现排空与填充状态转变现象^[10]。已报道,通过微小调节(6,6)碳纳米通道表面润湿性可以使水分子实现填充与排空之间转变^[11]。在纳米通道外侧不同位置放置点电荷,纳米通道会从填充与排空之间转变^[12]。但在实际操作中,有必要探索一种更加普适、易操控的手段,以实现纳米通道内水分子的填充与排空。在众多外部调控方式中,电场由于其连续可调、响应快速且易于应用的优势,已成为一种尤为重要的调控手段^[13-15]。水分子作为一种典型的极性分子,具有显著的电偶极矩,表现出对电场显著的敏感性。好多研究已经表明,电场可以影响和调节水分子在纳米级通道内的传输^[16-18]。本文以水溶液中纳米孔道为研究对象,通过调节外电场,系统研究水分子在受限通道内的填充与排空动力学行为。

本文基于水溶液中二维纳米通道为研究模型,使用分子动力学模拟方法证明改变电场模式可调控纳米通道内水分子填充和排空状态,深入分析电场对水分子填充纳米通道动力学行为,为生物通道门控物理机制提供理解,为设计基于电场调控纳米流体器件提供理论依据。

2. 模型与方法

2.1 模型系统

为了研究电场调控水分子填充纳米通道,我们构建了一对称二维纳米通道,如图1所示。为保证空间结构的对称性,采用具有完美对称结构的单层石墨片为

壁面进行拼接，通道上下两层由尺寸为 $4.2 \times 4.3 \text{ nm}^2$ 的石墨片组成，两层石墨片的间距固定为 1.0 nm ，通道长 4.3 nm 。模拟系统初始尺寸为 $L_x = 4.2 \text{ nm}$ ， $L_y = 2.86 \text{ nm}$ ， $L_z = 11.0 \text{ nm}$ ，体系内含 3246 个水分子。为了防止纳米通道外部的水分子对纳米通道内水分子的影响，在纳米通道的两端垂直放置四块石墨片，并在纳米通道两端设有储水层，模拟系统各个方向上都采用了周期性边界条件。为了研究电场对纳米通道内水分子的调控作用，在纳米通道区域并垂直于通道壁面施加一电场，变化电场按照 $E(t) = E_0 \cos(2\pi ft)$ 进行变化，研究静电场影响时， f 为 0。实际体系中的纳米通道具有柔性特征，为重点探究电场调控下纳米通道内水分子排空-填充的作用机制，本文将全部通道及壁面设置为固定约束，以此降低模拟结果的统计涨落。

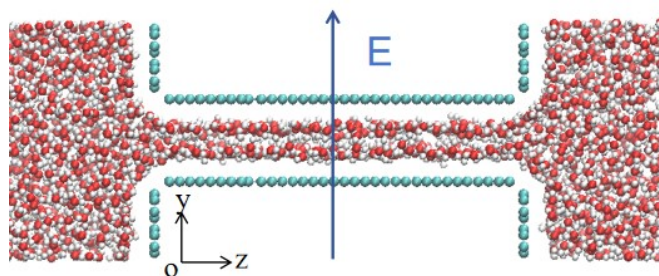


图 1 纳米通道模拟框架。红、白色球体分别代表水分子内的氧原子与氢原子，深灰色的球体构成纳米通道壁面的碳原子，实线箭头指示施加外电场方向。

Figure 1. Schematic of the nanochannel simulation framework. Red and white spheres denote oxygen and hydrogen atoms within water molecules, respectively. Dark gray spheres correspond to carbon atoms that construct the nanochannel wall, and solid-line arrows indicate the direction of the applied external electric field.

2.2 模拟方法

本研究采用全原子分子动力学模拟程序 Gromacs 2019.5 软件^[19]，在 NP_zT 系综下完成。采用半各向异性压力耦合方式与 Parrinello-Rahman 方法^[20]将体系在 z 方向的压力控制为 0.1 MPa ，粒子压缩系数为 $4.5 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ ，压力耦合时间为 0.2 ps 。使用 Nose-hoover 温度耦合方式保持系统温度恒定在 300 K ^[21]。本研究所用的石墨片仅作为模型，因此不考虑石墨片中的电荷转移，碳原子被认为不带电的 Lennard-Jones 粒子，范德华相互作用力势参数为： $\epsilon_{cc} = 0.2929 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\sigma_{cc} = 0.355 \text{ nm}$ ^[22, 23]。水分子采用 SPC 刚性水模型，相关参数采用 OPLS-AA 力场参数。范

德华和短程静电相互作用的截断半径为 1.4 nm^[24]，长程静电相互作用采用粒子网格埃瓦尔德（Particle-Mesh Ewald, PME）方法计算^[25]，快速傅里叶变换法网格间距为 0.12 nm。采用蛙跳算法（Leap-frog）求解牛顿运动方程，积分时间步长为 2 fs，总模拟时间不少于 50 ns。

2.3 水分子的扩散系数统计

为了定量描述受限体系中水分子的运动行为，采用分子动力学模拟中的均方位移（MSD），从而获得扩散系数。需要指出的是，本研究仅关注粒子沿 z 方向的扩散行为。沿纳米通道内粒子沿着 z 方向的 MSD 定义为：

$$MSD_z(t) = \langle |z_i(t+t_0) - z_i(t_0)|^2 \rangle$$

其中 z_i 表示第 i 个粒子在时间 t 的位置， t_0 为参考起始时间。

纳米孔道沿着 z 方向扩散系数 D_z 可由以下关系获得：

$$D_z = \frac{1}{2} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dMSD_z(t)}{dt}$$

在模拟中，为排除模拟初期约束或振动引起的非线性 MSD，模拟初期一段时间内的数据将不考虑，对 MSD 的线性增长段进行线性拟合，从拟合斜率获得 z 方向的扩散系数。

3. 结果和讨论

3.1 静电场诱导纳米通道水分子排空行为

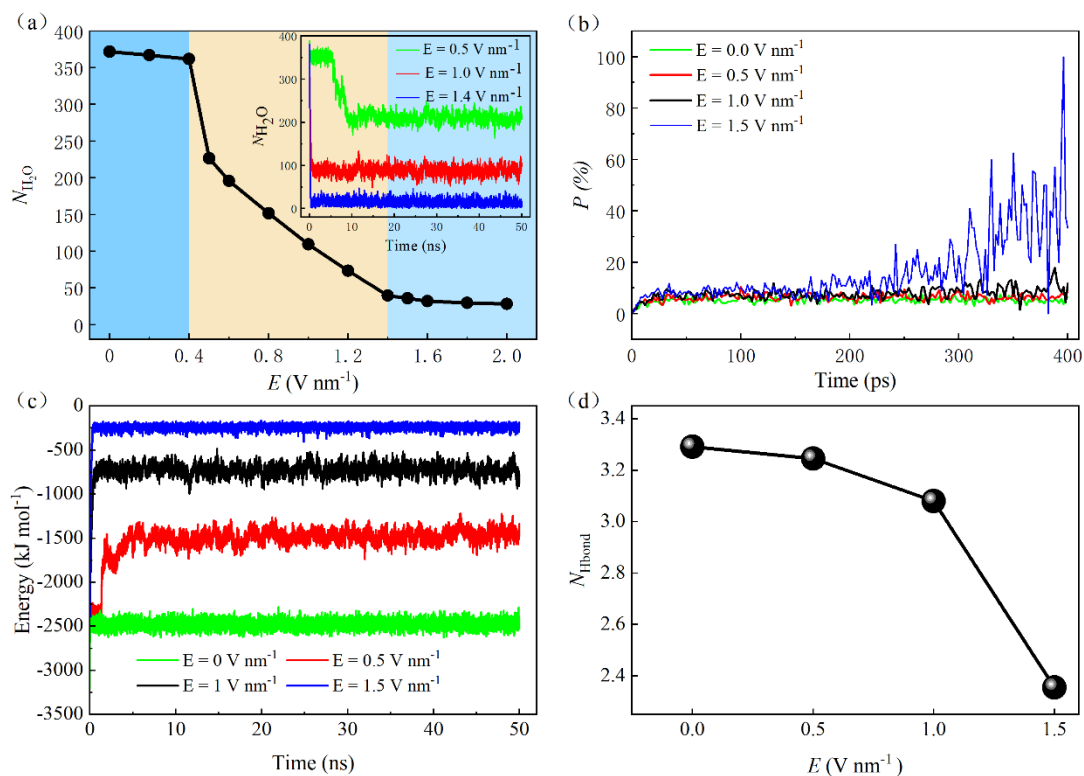


图 2 不同强度电场作用下，(a) 纳米通道内水分子的数量，(b) 纳米通道内水分子偶极偏转概率，(c) 所有水分子与纳米通道相互作用，(d) 纳米通道内水分子之间的平均氢键数量。(a) 图中插图为不同电场强度作用下纳米通道内水分子随着时间的演化图。

Figure 2. Under electric fields of different intensities: (a) the number of water molecules inside the nanochannel, (b) the dipole deflection probability of water molecules within the nanochannel, (c) the interactions between all water molecules and the nanochannel, and (d) the average number of hydrogen bonds among water molecules inside the nanochannel. The inset in panel (a) shows the time-dependent evolution of water molecules in the nanochannel under various electric-field strengths.

为了研究电场对通道内水分子的调控作用，我们统计了纳米通道在一垂直于孔道静电场作用下通道内水分子数量，如图 2 (a) 所示。从图中可以看出，水分子在纳米通道内的填充数与电场强度存在明显的依赖关系，并展现出与电场强度区域依赖性。在无静电场作用下，通道内的水分子维持在完全填充状态。在低电场强度 ($E < 0.5\ V\ nm^{-1}$) 作用下，通道内水分子数量没有明显变化，处于填充状态。随着施加电场强度的增加，填充状态的通道向排空状态转变。当电场强度等于 $0.5\ V\ nm^{-1}$ ，处于完全填充状态的通道在短时间内明显的减少，由原本填充态的孔道向排空状态转变。通过统计纳米通道内水分子数目演化，发现通道内水分

子数随着时间演化存在强烈的波动,说明在该电场强度作用下水分子的排空状态并不稳定,出现填充与排空状态之间转变,见图 2 (a) 插图。随着电场强度进一步增加,通道内水分子数量的波动程度出现减弱,说明纳米通道排空状态相对稳定。当电场强度达到 1.4 V nm^{-1} 时,纳米通道内水分子几乎被完全排出通道,整个模拟时间段内均保持稳定的排空状态。表明,电场强度 1.4 V nm^{-1} 是当前系统排空水分子的阈值电压,也表明静电场可以作为一种有效的外部调控手段,可以调控纳米通道中水分子从填充态向排空态之间转变。

为了理解静电场诱导纳米通道内水分子排空机制,我们计算了几个典型电场作用下纳米通道内水分子偶极偏转概率,其动态演化过程如图 2 (b) 所示。为了定量水分子的偶极偏转情况(水分子偶极与施加电场方向的夹角定义为 θ),假设直角的对角线为临界角,定义水分子偶极偏转概率 $P = N_{\theta < 45^\circ} / N_{\text{sum}}$ 。如图所示,当电场强度小于 0.5 V nm^{-1} 时,纳米通道内水分子的几乎不偏转。随着电场强度增大,水分子的偶极会趋向电场方向偏转,当施加电场强度为 1.0 V nm^{-1} 时,水分子的偶极在短时间内开始出现偏转,而当电场强度为 1.5 V nm^{-1} 时,水分子的偶极在更短时间开始出现明显偏转。水分子的偶极发生转动,表明通道内的水分子处于不稳定状态,为了达到稳定,这些不稳定的水分子会向纳米通道外迁至稳定的体相水环境中^[26]。因此,在电场强度达到一定值时,纳米通道内的水分子会排出纳米通道。

进一步,我们统计了几个典型电场强度作用下水分子与纳米通道的相互作用,如图 2 (c) 所示。由于纳米通道壁面为非极性界面,这里统计了所有水分子与通道壁面相互作用中只有范德华相互作用。随着施加垂直于纳米通道的电场强度增加,通道壁面对水分子吸引力减弱,排斥力升高。通道壁面本身对水分子存在束缚作用,阻碍水分子偶极偏转。在电场作用下纳米通道内水分子会发生偏转,随机分布的水分子偶极会朝着壁面,导致水分子与壁面之间吸引力减弱,排斥力增强。在弱电场作用下,纳米通道对水分子排斥力比较弱,主要还是吸引力,导致纳米通道内水分子无法被完全排出。随着电场强度增加,纳米通道壁面对水分子排斥力增加,最终将水分子排出纳米通道。如纳米孔道宽度增加,水分子进入纳米通道将更加容易,使水分子完全排出通道的阈值电场将增加。

水分子之间会通过氢键连接,形成稳定的氢键网络,保持稳定的结构^[27-29]。为理解水分子的稳定性特征,图 2 (d) 统计了几个典型电场强度作用下,纳米通

道内单个水分子与水分子之间所形成的平均氢键数量。在施加电场后，垂直于通道的电场会促使水分子的偶极发生翻转，导致水分子之间的氢键断裂，因此氢键数量随之减少。水分子在脱离氢键束缚下自由运动将增强，并会向饱和氢键的体相区域迁移。纳米通道内的水分子同时会受到自身氢键作用与通道壁面束缚，两种作用与外电场形成竞争关系。电场强度小于 0.5 V nm^{-1} 时，水分子之间的氢键数量将有少量减少，仍可以维持稳定的氢键网络。当电场强度增加到一定程度时，通道内水分子的氢键将大幅度断裂，氢键数量减少，水分子将脱离氢键束缚，自由运动进入两侧水浴。电场会改变水分子的偶极趋向，使偶极向电场方向翻转，增加了纳米通道对水分子的排斥作用，并破坏通道内水分子的氢键网络，削弱通道内水分子的稳定性。在此情况下，水分子倾向于留在更为稳定的体相水区，会自发运动到纳米通道外面，在一定强度电场作用下水分子会被排出纳米通道。

3.2 变化电场诱导水分子纳米通道填充行为

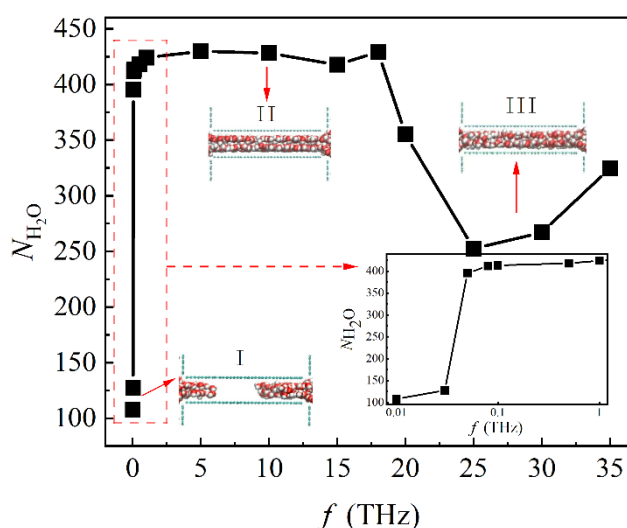


图 3 不同变化电场频率下纳米通道内水分子数量。

Figure 3. Number of water molecules confined in the nanochannel under alternating electric fields with different frequencies.

在一定强度的静电场作用下，纳米通道会出现排空状态。已报道，施加变化电场可以调控纳米通道净流量，并在实际中变化电场与水分子相互作用会产生意想不到的现象^[30-33]。这里，我们采用纳米通道排空水分子稍大于临界电场 ($E_0 = 1.5 \text{ V nm}^{-1}$)，施加电场随着时间按照 $E(t) = E_0 \cos(2\pi ft)$ 进行变化，研究变化电场频率是否与填充状态有关。我们发现，水分子填充与排空纳米通道表现出明显的频率依赖性，如图 3 所示。从图中我们可以看到，在较低变化电场频率时 (< 0.05

THz), 纳米通道处于填充或部分填充状态, 但低于完全填充时的水平, 表明体系处于由排空态向填充态转变的状态, 见图 3 中插图 I 所示。在该频率条件下, 部分水分子可以进入纳米通道, 但尚未形成稳定、连续的水相结构。从构型快照可以看出, 在 0.01 THz 的变化电场作用下, 水分子并非均匀分布于整个纳米通道内部, 而是进入通道的部分区域, 偶尔会有水分子穿越纳米孔道。当变化电场频率增大达到约 0.05 THz 时, 通道内水分子数量迅速上升, 并在较宽的变化电场频率区间内保持较高数量, 表明通道重新建立起连续的水相结构, 进入稳定填充状态, 见图 3 中插图 II 所示。变化电场频率在 $0.05 \text{ THz} < f < 18 \text{ THz}$, 水分子能够持续存在于纳米通道中, 通道表现出完全填充状态, 且纳米通道内水分子数量大于图 2 (a) 所示无电场作用下自发填充纳米通道内水分子数量, 呈现高密度填充态。当变化电场频率超过 18 THz 时, 纳米通道仍然处于填充状态, 但通道内水分子数量开始出现明显下降, 当电场频率在 25 THz 时, 填充水分子数量达到了最低, 并低于无电场作用下自发填充纳米通道内水分子数量, 处于低密度填充态。随着变化电场频率进一步增加, 通道内水分子数量会出现一定增加, 但都低于 $0.05 \text{ THz} < f < 18 \text{ THz}$ 时填充数量。综上所述, 对产生排空状态的静电场更换为变化电场, 调节变化电场频率可以使纳米通道由排空状态向填充状态转变。

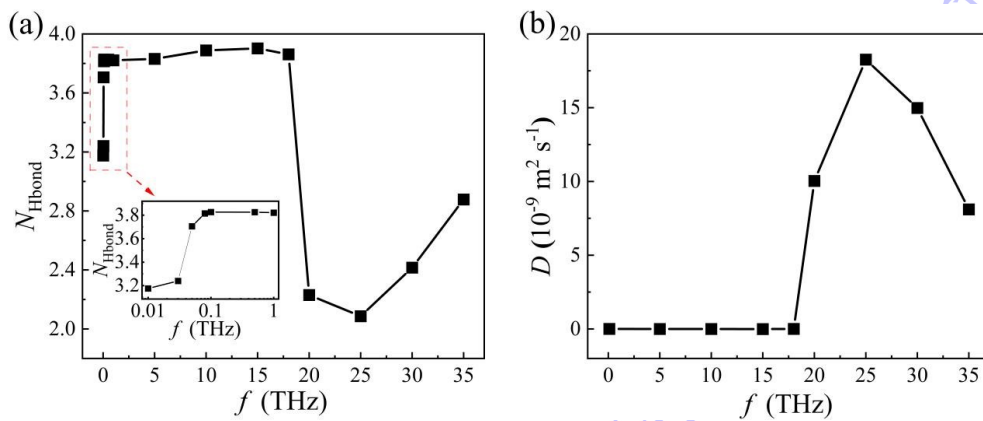


图 4 不同电场频率下纳米通道中, (a) 水分子之间平均氢键数量, (b) 水分子扩散系数。

Figure 4. (a) Average number of hydrogen bonds between water molecules and (b) diffusion coefficient of water molecules in the nanochannel under electric fields with different frequencies.

为了理解变化电场作用下水分子填充纳米通道的物理机制, 我们统计了不同变化电场频率下纳米通道内单个水分子所形成的平均氢键数量, 如图 4 (a) 所示。在低频范围, 如 $f=0.01 \text{ THz}$, 通道内水分子平均氢键数量仅为 3.1, 低于自发填充状态下的数量 3.3, 表明此时纳米通道内水分子间氢键连接松散, 难以形

成连续的氢键网络。当变化电场频率升高至 0.05 THz 时，水分子的平均氢键数量迅速上升至 3.8，高于无电场自发进入纳米通道内水分子氢键数量，变化电场频率在 0.05 THz - 18 THz 范围内几乎维持在稳定状态，表明水分子之间形成紧密且稳定的氢键网络，因此水分子在通道内能够维持稳定的填充状态。当频率进一步升高大于 18 THz 时，水分子的平均氢键数量快速下降，可降低到 2.1。在水溶液体系中，受水分子间氢键缔合、水分子内 H-O-H 键角约束以及水分子内部氢氧键的共同作用，统计吸收光谱会呈现多个吸收峰。频率低于 35 THz 范围内仅存在一处吸收峰，对应水分子间氢键的振动模式，该峰位约为 20 THz（具体数值随水分子模型与受限环境存在一定差异）^[34-36]。在分子间氢键的约束下，水分子之间会发生类似弹簧的本征自发振荡。当施加外电场，且电场交变频率与水分子间氢键的本征频率相互接近时，体系将产生共振效应，进而造成分子间氢键断裂。本文体系中，交变电场频率与水分子间氢键本征频率相匹配，触发共振并造成纳米通道内部水分子的分子间氢键断裂。此时氢键网络无法维持稳定致密结构，转而处于氢键断裂-重组的动态平衡，使得通道内水分子表现出动态填充特征。虽然氢键断裂会造成通道水分子填充度有所下降，但水分子并未脱离孔道，通道整体维持动态填充状态。

进一步，我们统计了不同变化电场频率下水分子在通道内的扩散系数，如图 4（b）所示。从图中可以看出，变化电场频率在 $0.1 \text{ THz} < f < 18 \text{ THz}$ ，水分子的扩散系数比较小。这表明，在该频率范围内通道内水分被限制在局部位置，难以迁移。这一动力学特征与前文所揭示的致密氢键网络和受限偶极趋向分布一致，说明在中频变化电场作用下，水分子的偶极反转无法完全跟随电场方向实现同步翻转，只能在有限角度范围内发生振动。由于偶极趋向翻转受阻，水分子间氢键网络得以有效维持，不会因为偶极翻转而使得氢键断裂，从而在通道内形成结构稳定的高密度类冻结填充态。当变化电场频率提高至 18 THz 以上时，水分子的扩散系数显著增大，说明通道内水分子的运动状态发生变化，水分子不在受限于纳米孔道局部空间，可以进出纳米通道。这与图 4（a）所示在高频条件下氢键数量会出现显著下降一致，共振效应削弱了氢键网络对水分子的约束，使水分子能够快速进出通道，进而使得通道维持在一中动态低密度填充状态。

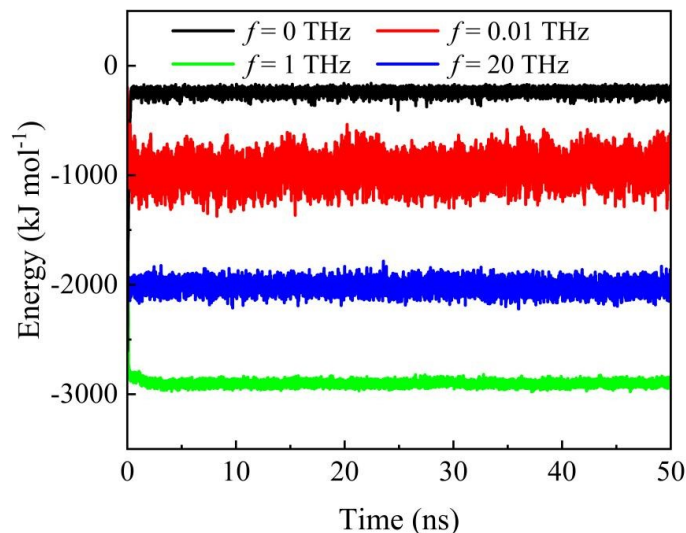


图 5 几种典型变化电场频率下纳米通道与其内部水分子相互作用能。

Figure 5. Interaction energy between the nanochannel and confined water molecules under several typical frequencies of varying electric fields.

进一步，我们统计了四个典型变化电场频率下水分子与纳米通道相互作用能，如图 5 所示。相互作用能仅统计了所有水分子与通道壁面范德华相互作用能。从图中我们可以发现，排空状态纳米孔道对水分子吸引力最小，填充状态的纳米通道对水分子吸引力最强，处于中间状态的纳米通道对水分子吸引力处于上述中间值，并且相互作用能随时间变化波动比较强烈。当变化电场频率处于低频条件下（如 $f=0.01$ THz），纳米通道处于由排空向填充状态转变的中间态，纳米通道对水分子吸引力并不是很大，并且相互作用能具有较高波动，表明水分子尚未在通道内形成稳定的结构。当电场频率处于中频区间时（如 $f=1$ THz），通道对水分子吸引力达到了最大，同时波动幅度显著减小，表明水分子在该频率范围内被稳定地束缚在通道内部，处于完全填充状态。能量的变化特征与前文所讨论的氢键网络以及接近零的扩散系数结果几乎一致。相比之下，变化电场在高频时（如 $f=20$ THz），纳米通道对水分子吸引力反而升高，同时能量波动出现增强，但仍低于中频率状态。这表明变化电场在高频下也会削弱水分子在通道内的束缚，使水分子摆脱受限状态。靠近氢键共振频率，水分子之间的氢键网络容易断裂^[24]，脱离氢键束缚的水分子开始运动，导致水分子进出通道比较容易，从而导致通道内水分子数量下降，形成通道内水分子的低密度动态填充。

4. 结论

本研究基于二维纳米通道,借助分子动力学模拟方法系统研究了外加电场对纳米通道内水分子填充与排出行为的调控作用。结果表明,在一定强度的静电场作用下,通道内水分子会被排空。在此电场强度作用下,使其转变为变化电场,一定变化电场频率下水分子会重新进入并占据纳米通道,实现由排空态向填充态转变。变化电场在低频范围内 ($f < 0.05$ THz), 纳米通道将由排空状态向填充状态转变; 当变化电场频率范围在 $0.05 \text{ THz} \leq f \leq 18 \text{ THz}$, 纳米通道将处于稳定的填充态; 在高的变化电场频率 ($f > 18 \text{ THz}$), 纳米通道将处于动态填充态。上述研究结果表明, 外加电场能够有效调控纳米通道内水分子填充状态, 为电场调控纳米通道水分子提供分子尺度认识。

参考文献

- [1] de Groot B L, Grubmuller H 2001 *Science* **294** 2353
- [2] Tajkhorshid E, Nollert P, Jensen M, Miercke L, O'Connell J, Stroud R, Schulten K 2002 *Science* **296** 525
- [3] Zhu F Q, Tajkhorshid E 2004 *Biophys. J.* **86** 50
- [4] Mayer S F, Mitsioni M F, Robin P, van den Heuvel L, Ronceray N, Marcaida M J, Abriata L A, Krapp L F, Anton J S, Soussou S, Jeanneret-Grosjean J, Fulciniti A, Möller A, Vacle S, Feletti L, Brinkerhoff H, Laszlo A H, Gundlach J H 2025 *Nat. Nanotechnol.* **21** 116
- [5] Cao Y H, Wang J M, Guan W X, An M, Yan P, Li Z T, Zhao C S, Yu G H 2025 *Nat. Commun.* **16** 5050
- [6] Fang C, Lv F, Huang D, Su J Y 2020 *Desalination* **492** 114656
- [7] Liu J, Shi G S, Guo P, Yang J R, Fang H P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 164502
- [8] Greenlee L F, Lawler D F, Freeman B D, Marrot B, Moulin P 2009 *Water Res.* **43** 2317
- [9] Zhu F Q, Tajkhorshid E, Schulten K 2002 *Biophys. J.* **83** 154
- [10] Beckstein O, Biggin P C, Sansom M S P 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 12902
- [11] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P 2001 *Nature* **414** 188
- [12] Lu H, Zhou X, Wu F, Xu Y 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 16777
- [13] Robin P, Kavokine N, Bocquet L 2021 *Science* **373** 687
- [14] Fang J, Guo W, Qiu H 2025 *Phys. Rev. Lett.* **135** 086402
- [15] Ding C, Wang Z, Su J 2025 *Langmuir* **41** 14827

- [16] Kou J, Yao J, Lu H, Zhang B, Li A, Sun Z, Zhang J, Fang Y, Wu F, Fan J 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 2351
- [17] Dong R Y, Cao P, Cao G X, Hu G J, Cao B Y 2017 **66** *Acta Phys. Sin.* 014702 (in Chinese) [董若宇 曹鹏 曹桂兴 胡帼杰 曹炳阳 2017 物理学报 **66** 014702]
- [18] Lynch C I, Rao S, Sansom M S P 2020 *Chem. Rev.* **120** 10298
- [19] Hess B, Kutzner C, van der Spoel D, Lindahl E 2008 *J. Chem. Theory Comput.* **4** 435
- [20] Feller S E, Zhang Y, Pastor R W, Brooks B R 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 4613
- [21] Bussi G, Donadio D, Parrinello M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 014101
- [22] Jorgensen W L, Maxwell D S, Tirado-Rives J 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11225
- [23] Sha M, Zhang F C, Wu G Z, Fang H P, Wang C L, Chen S M, Hu J 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 134504
- [24] Ramos-Alvarado B, Kumar S, Peterson G P 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 044703
- [25] Machuqueiro M, Baptista A M 2008 *Proteins Struct. Funct. Bioinf.* **72** 289
- [26] Xie Z, Hao S, Wang W, Kou J, Fan J 2022 *J. Mol. Liq.* **363** 119852
- [27] Li J, Gong X, Lu H, Li D, Fang H, Zhou R 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104** 3687
- [28] Kou J, Lu H, Wu F, Fan J, Yao J 2014 *Nano Lett.* **14** 4931
- [29] Guo J, Jiang Y 2022 *Acc. Chem. Res.* **55** 1680
- [30] Zhang Q, Zhou T, Chang C, Gu S, Wang Y, Liu Q, Zhu Z 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 184003
- [31] Zhu Z, Wang T, Yang H, Zhu J, Francisco J S, Wang C 2025 *Research* **8** 1028
- [32] Zhang T, Wang Z, Li S, Su J A 2025 *J. Phys. Chem. B* **129** 7539
- [33] Wu F, Mu Z, Peng W, Qu H, Tian Y, Yang Y, Wu Y, Zhu Z 2026 *ACS Nano* **20** 2164
- [34] Ma Y, Zhao Z, Hao S, Kou J, Chen J 2024 *Commun. Theor. Phys.* **76** 055603
- [35] Duan T C, Yan S J, Zhao Y, Sun T Y, Li Y M, Zhu Z 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 248702 (in Chinese) [段铜川, 闫韶健, 赵妍, 孙庭钰, 李阳梅, 朱智 2021 物理学报 **70** 248702]
- [36] Zhang Q L, Wang R F, Zhou T, Wang Y J, Liu Q 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 084207 (in Chinese) [章其林, 王瑞丰, 周同, 王允杰, 刘琪 2023 物理学报 **72** 084207]

Electric field-modulated water filling and emptying in nanochannels*

YU Kaiyue WANG Siying LIANG Qing YANG Kai KOU Jianlong[†]

Institute of Condensed Matter Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

Abstract

Nanochannels exist widely in nature. Accurate control of the water filling state inside nanochannels is essential for realizing their functional properties. It is important to develop universal and easy-to-operate methods to control water filling and emptying removal in nanochannels. In this study, we prove that external electric fields can adjust the water filling and emptying behavior in nanochannels by using all-atom molecular dynamics simulations. When the electrostatic field strength exceeds 1.4 V nm^{-1} , nearly all water molecules inside the nanochannel can be removed. This behavior can be attributed to the fact that increased electric field strength enhances the repulsion between the channel wall and water molecules, breaks the hydrogen bond network of water molecules, reduces the adsorption stability of water molecules in the channel, and finally leads to the overall removal of internal water molecules. Under the same field strength, replacing the electrostatic field with an alternating electric field can drive water molecules to re-enter the nanochannel and restore the water-filled state within a certain frequency range. The water filling behavior changes with the electric field frequency. Specifically, the nanochannel is partially filled with water when the alternating field frequency is lower than 0.05 THz. A stable and high-density water filling state is formed in the channel when the frequency ranges from 0.05 THz to 18 THz. When the frequency is higher than 18 THz, the channel presents a low-density water filling state. Simulation results confirm that the water filling state in nanochannels is closely related to the dynamic change of hydrogen bond structures between water molecules. Low-frequency alternating electric fields produce weak disturbances on the arrangement of water molecules, help form stable hydrogen bond networks, and maintain the high-density water filling state. When the field

frequency is close to the natural vibration frequency of water hydrogen bonds, the stable hydrogen bond structure is destroyed, the diffusion ability of water molecules is improved obviously, and part of the water molecules leave the channel, resulting in a low-density filling state. By adjusting the electrostatic field strength and alternating electric field frequency accurately, the water filling state of nanochannels can be efficiently controlled. This study provides a theoretical basis for the precise regulation of water filling characteristics in nanochannels.

Keywords: nanochannels; electric field; alternating electric field; water emptying; water filling

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12172334) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. LR21A020001).

录用稿件，非最终出版稿