



## 单壁碳纳米管受限空间内水的分布

孙志伟 何燕 唐元政

### Water distribution in confined space of single-wall carbon nanotube

Sun Zhi-Wei He Yan Tang Yuan-Zheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 060201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201523

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201523>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

碳纳米管受限空间对共轭高分子聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基)链段运动行为的影响

Confinement effect of carbon nanotubes on the chain mobility of conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)

物理学报. 2019, 68(2): 026402 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182008>

石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的分子动力学研究

Molecular dynamics study on permeability of water in graphene-carbon nanotube hybrid structure

物理学报. 2018, 67(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172424>

基于单壁碳纳米管调Q锁模低阈值 $T_m, Ho:LiLuF_4$ 激光器

Passively Q-switched mode-locked low threshold  $T_m, Ho:LLF$  laser with an single walled carbon nanotubes saturable absorber

物理学报. 2018, 67(1): 014201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171748>

基于扫描电子显微镜的碳纳米管拾取操作方法研究

Method of picking up carbon nanotubes inside scanning electron microscope

物理学报. 2018, 67(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180347>

基于中性水凝胶/取向碳纳米管阵列高电压柔性固态超级电容器

High-voltage flexible solid state supercapacitor based on neutral hydrogel/carbon nanotube arrays

物理学报. 2019, 68(10): 108201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182288>

石墨烯表面的特征水分子排布及其湿润透明特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of characteristic water molecular arrangement on graphene surface and wetting transparency of graphene

物理学报. 2019, 68(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182307>

# 单壁碳纳米管受限空间内水的分布\*

孙志伟 何燕<sup>†</sup> 唐元政<sup>‡</sup>

(青岛科技大学机电工程学院, 青岛 266061)

(2020年9月12日收到; 2020年11月21日收到修改稿)

碳纳米管管腔作为分子物质的纳米通道, 其储存或输送水的能力具有重要研究价值. 为了研究碳纳米管管腔受限空间对水分子团簇结构和分布的影响, 本文采用分子动力学方法探究了管径、手性和温度对单壁碳纳米管管腔内水的结构和分布的影响. 结果表明: 在常温下, 管径尺寸范围为 1.018—1.253 nm 的单壁碳纳米管管内易形成有序的多元环水结构, 此范围以外碳纳米管管内难以形成水的有序结构; 且随着管径尺寸增大, 多元环水呈现由三元环至六元环的结构变化; 范德瓦耳斯势分布分析表明, 在上述管径范围内, 水分子趋向于贴近碳纳米管管壁分布而形成水的有序结构. 对比管径尺寸差别较小的碳纳米管, 其手性对多元环水结构影响不大. 多元环水结构的稳定性表现出温度依赖性, 管径较大的碳纳米管内的多元环水的有序结构更易随温度升高而消失.

**关键词:** 受限空间, 单壁碳纳米管, 水, 范德瓦耳斯势**PACS:** 02.70.Ns, 61.48.De, 89.40.Cc**DOI:** 10.7498/aps.70.20201523

## 1 引言

自碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 被发现以来<sup>[1]</sup>, 由于其优异的热学、力学、电学性能, 受到各个领域学者的广泛关注. 尤其是单根的单壁碳纳米管性能最为优异. 碳纳米管管腔常被人们看作导管和容器, 可在膜结构中充当各种分子物质的纳米通道, 在药物传递<sup>[2]</sup>、分子筛选<sup>[3]</sup>、单分子检测<sup>[4]</sup>、水净化<sup>[5]</sup>等方面具有广泛的应用. 地球上几乎所有的生命活动都离不开水, 因此水被看作生命之源. 相比其他液体, 水具有更不致密的固体结构、高表面张力、高比热等特殊性质, 这与其特殊的分子结构是分不开的. 碳纳米管管腔可在膜结构中充当各种分子物质的纳米通道, 其中最重要的是碳纳米管储存或输送液体的能力, 尤其是水这种对物理、生物、化学领域具有普遍重要意义的液体. 因此, 碳

纳米管-水系统的研究对相关领域的发展至关重要. 纳米受限空间中水分子团簇表现出不同寻常的结构和性质, 纳米孔隙内部水分子表现出复杂结构, 其相行为与宏观中的水差别很大. 碳纳米管中的特殊水结构的研究在化学、生物学和材料科学中具有很高的理论重要性<sup>[6,7]</sup>. 纳米尺度下的实验极具挑战性, 而分子动力学研究的方法能让我们更好地在纳米尺度研究分析碳纳米管受限空间水的结构和性质. 例如: Koga 等<sup>[8]</sup>对碳纳米管受限空间内水结构进行分子动力学模拟研究, 发现不同于冰的新冰相的存在; Takaiwa 等<sup>[9]</sup>基于大量的分子动力学模拟, 给出了碳纳米管中水的相图; Boynton 等<sup>[10]</sup>结合经典分子动力学模拟和量子散射理论, 探测了孔隙内水的结构模态; Ostmeier 等<sup>[11]</sup>结合分子动力学模拟, 发现细胞膜中许多生物离子通道的传输过程就是通过水结构的调节来控制的; Dong 等<sup>[12]</sup>发现纳米孔隙中, 离子的传输也受水分子结构的影

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51676103) 和山东省泰山学者项目 (批准号: ts20190937) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [heyang@qust.edu.cn](mailto:heyang@qust.edu.cn)

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: [tangyuanzheng@163.com](mailto:tangyuanzheng@163.com)

响. 也有学者研究了温度对水结构的影响<sup>[13-16]</sup>, 但是在温度影响下, 水在受限空间结构的研究较少. 本文采用分子动力学模拟, 探究了碳纳米管的管径、手性、温度对受限空间下的水分子结构和分布的影响.

## 2 模型及方法

所有模拟均采用 GROMACS<sup>[17]</sup> 计算. 模拟系统由两端开口的单根单壁碳纳米管和水分子构成; 单根单壁碳纳米管放置于水分子构成的盒子中央, 如图 1 所示. 为作比较, 选择了一系列不同管径的管 (表 1), 管径范围 0.678—1.627 nm, 管长 3 nm, 管分为两种类型: 一种为扶手椅型碳纳米管 (即手性参数  $n = m$ ), 另一种为锯齿型碳纳米管 (手性参数  $n \neq 0, m = 0$ ). 模拟过程采用三维周期性边界条件. 力场选用软件自带的 GROMOS96 54a7 力场, 水分子采用 SPC/E<sup>[18]</sup> 模型描述. SPC/E 模型模拟得到的水的密度、自扩散系数、径向分布函数等性能参数与实验结果较为符合, 能够在某些方面较好地反映水的结构和热力学行为 (表 2<sup>[18-20]</sup>). 模拟时, 静电相互作用使用 SPMF<sup>[21]</sup> 方法, 截断距离为 0.9 nm, 范德瓦耳斯作用采用 12-6 Lennard-Jones 作用势计算, 公式如下:

$$E = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad r < r_c, \quad (1)$$

其中截断半径  $r_c = 0.9$  nm, 势函数参数为  $\sigma_{C-O} = 3.19$  Å,  $\epsilon_{C-O} = 0.3920$  kJ·mol<sup>-1</sup>,  $\sigma_{O-O} = 3.166$  Å,  $\epsilon_{O-O} = 0.650$  kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[16,22]</sup>, 并对能量和压力进行校正. 构建好模型后, 先用共轭梯度法对模型进行了能量最小化处理, 能量极小化收敛条件设定为最大受力小于 100 kJ·mol<sup>-1</sup>·nm<sup>-1</sup>. 然后, 进行动力学模拟, 采用 Velocity-rescale 热浴<sup>[23]</sup> 进行温度控制, 温度 298 K, 时间步长 2 fs, 总模拟时间为 2 ns.

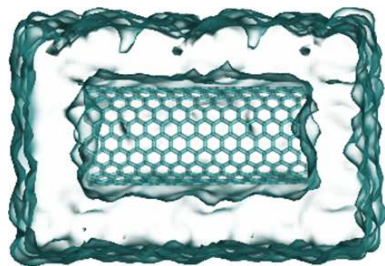


图 1 模型初始结构 (CNT 完全浸在水中, 内部中空)  
Fig. 1. Initial structure of the model. The CNT is completely immersed in the water and are hollow inside.

表 1 碳纳米管类型  
Table 1. Types of CNTs.

| 手性参数<br>( $n, m$ ) | 管径<br>$D/\text{nm}$ | 手性参数<br>( $n, m$ ) | 管径<br>$D/\text{nm}$ |
|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| (5, 5)             | 0.678               | (6, 6)             | 0.814               |
| (7, 7)             | 0.949               | (8, 8)             | 1.085               |
| (9, 9)             | 1.220               | (10, 10)           | 1.356               |
| (12, 12)           | 1.627               | (13, 0)            | 1.018               |
| (14, 0)            | 1.096               | (15, 0)            | 1.174               |
| (16, 0)            | 1.253               |                    |                     |

表 2 不同水模型计算得到的物理性质

Table 2. Calculated physical properties of different water models.

| 模型    | 偶极矩 $\mu/e$             | 自扩散系数<br>$DT/(10^{-5}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$ | 平均组态能量<br>$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|-------|-------------------------|---|---|
| SPC/E | 2.35 <sup>[18]</sup>    | 2.49 <sup>[19]</sup>                                      | -41.5 <sup>[18]</sup>                         |
| TIP4P | 2.18 <sup>[18,20]</sup> | 3.29 <sup>[19]</sup>                                      | -41.8 <sup>[20]</sup>                         |
| TIP5P | 2.29 <sup>[20]</sup>    | 2.62 <sup>[19]</sup>                                      | -41.3 <sup>[20]</sup>                         |
| 实验值   | 2.95                    | 2.30  | -41.5   |

## 3 结果与讨论

### 3.1 原子分布

以 (10, 10) 碳纳米管为例, 图 2 为系统 0, 50, 100 和 200 ps 时刻水分子分布, 系统温度为 298 K. 初始管内没有水分子, 保持系统恒温, 水分子逐渐进入碳纳米管内部, 200 ps 时水分子充满碳纳米管内部空间.

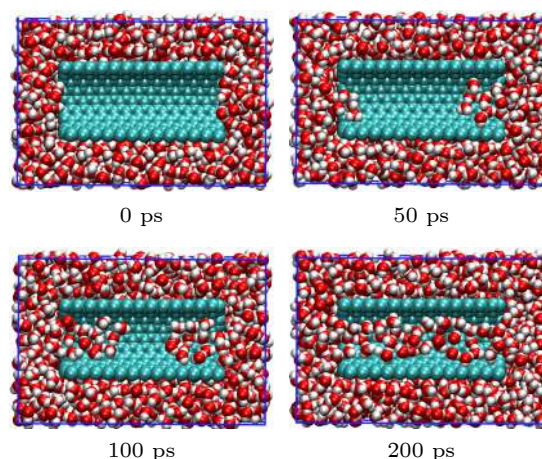


图 2 在 0, 50, 100 和 200 ps 时刻水分子的分布 (红色球表示氧原子, 白色球表示氢原子, 蓝色球表示碳原子)

Fig. 2. Distribution of water molecules in CNT (blue sphere) at 0, 50, 100 and 200 ps. Water molecules are shown by red (O) and white (H) spheres.

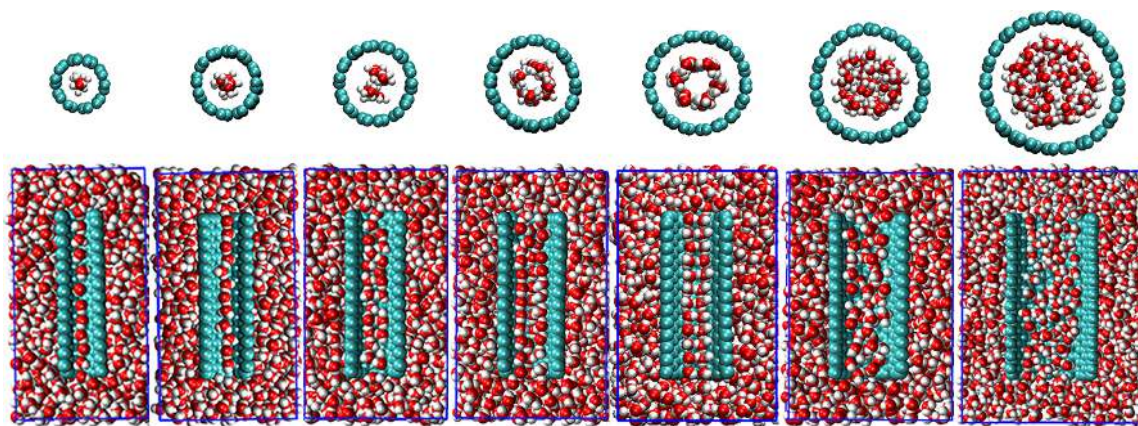


图3 管内水分子排布俯视图和侧视图,其中碳纳米管手性从左到右分别为(5,5), (6,6), (7,7), (8,8), (9,9), (10,10), (12,12)

Fig. 3. Distribution of water molecules in CNTs (top view and side view). The chirality of CNTs are (5, 5), (6, 6), (7, 7), (8, 8), (9, 9), (10, 10), (12, 12) from left to right.

不同管径下,管外水分子的分布情况相差不大,而管内部则出现了很大的不同.图3为手性参数  $n = m$  时不同管径的7种碳纳米管内的水分子的分布.对比发现,管径较小时,对(5,5)和(6,6)碳纳米管,水分子呈单链形式存在于管内部,水分子排列方式较为一致,系统平衡后,大多数情况下水分子处于正偶极态,即偶极矩方向与  $z$  轴方向一致,朝同一方向.(6,6)管相对于(5,5)管内部空间大一些,内部水分子仍以单链形式存在,但水分子活动范围变大,氢键数目也相对较多.判定氢键形成的条件如下:只有当两个水分子的氧原子距离小于  $3.5 \text{ \AA}$ ,且同时  $\text{O-H-O}$  角度小于  $30^\circ$  时,认定两个水分子间存在氢键.管径增大到  $0.949 \text{ nm}$  的(7,7)碳纳米管时,水分子的结构出现变化,由单链结构变为双链结构.内部空间的变大,使得水分子的数量增多,系统稳定后,管内水分子数目约为单链结构时的两倍.

管径继续增大至管径为  $1.085 \text{ nm}$  的(8,8)碳纳米管,其内部水分子的结构如图4所示,每一层有4个水分子通过氢键连接起来,轴向上相邻水分子也通过氢键连接,致使管内水分子不再像液态水一样杂乱无序地排布,而是形成中空的环状有序结构,这可以看作是固相的水(冰).管径为  $1.220 \text{ nm}$  的(9,9)碳纳米管内水分子也通过氢键链接形成中空的环状有序结构,且(9,9)碳纳米管内水分子环状有序结构的尺寸大于(8,8)碳纳米管内水的结构尺寸.管径继续增大至(10,10)和(12,12)碳纳米管,随着管内空间进一步增大,前述高度有序的空心环状结构消失,水分子又变为无序状态.

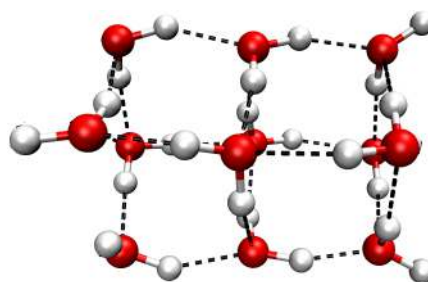


图4 298 K下,管径为  $1.085 \text{ nm}$  的纳米管内水分子的结构及氢键分布(黑色虚线表示氢键)

Fig. 4. Structure and hydrogen bonding of water molecules inside the CNT with an inner diameter of  $1.085 \text{ nm}$  at  $298 \text{ K}$ . The black dashed lines represent hydrogen bonds.

### 3.2 水分子密度分布

以(10,10)碳纳米管为例,图5(a)为氧原子轨迹叠加分布图,将整个模拟过程氧原子的轨迹叠加,可以清晰地看出水分子在管内、管外区域的分布情况.红色小球代表氧原子,蓝色小球代表碳原子,可以看出,靠近碳纳米管的位置氧原子的数量明显多于体相,以至于管内外两侧的氧密集层附近的氧原子数量略低于其他位置,管内部有明显的分层,分为两部分;管外区域氧原子密集区域、稀疏区域、正常区域的分界线是比较明显的.图5(b)为对应的轴向上水分子的平均密度分布,计算从平衡的  $200 \text{ ps}$  处开始,  $z$  方向取  $0.971\text{--}4.1 \text{ nm}$  区域.该图与氧原子轨迹图相对应,由色彩刻度可得,颜色越蓝的地方密度越小,颜色越红的区域密度越大.因为只计算了水分子的密度,深蓝色部分表示密度为0,为碳纳米管所在区域.可将密度区域大致分为五层:1中心区、2管内密集区、3碳纳米

管、4 管外密集区、5 密度均匀区. 无论是管外还是管内区域, 水分子都倾向于贴着管壁排列. 可以看出, 碳纳米管的存在对水分子的排布是存在较大影响的. 产生此影响的原因之后进行讨论.

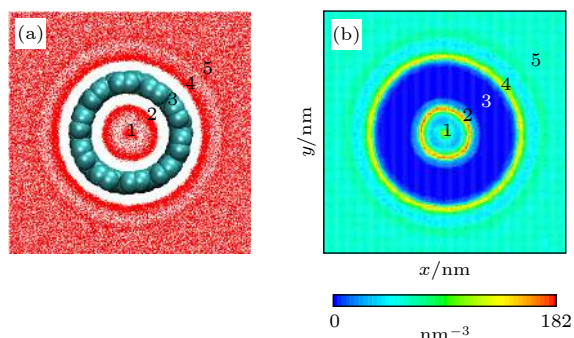


图 5 水分子分布图 (a) 水分子的轨迹叠加图; (b) 水分子平均密度分布图

Fig. 5. Distribution of water molecules: (a) Trajectory superposition of water molecules; (b) mean density distribution of water.

### 3.3 碳纳米管管径、手性对有序水结构的影响

不同管径和手性碳纳米管内有序水结构的密度分布如图 6 所示. 管径为 1.018 nm 的 (13, 0) 管内部水形成三元环结构, 管径 1.085 nm 的 (8, 8) 管和管径 1.096 nm 的 (14, 0) 管内部水形成四元环的有序结构, 管径为 1.174 nm 的 (15, 0) 管内部水形成五元环结构, 管径 1.220 nm 的 (9, 9) 管和管径 1.253 nm 的 (16, 0) 管内部水形成六元环的有序结构. 而大于 1.253 nm 管径的碳纳米管以及小于 1.085 nm 管径的管都无法形成中空的有序水结构. 常温下, 管径在 1.018—1.253 nm 范围的碳纳米管内部可以形成中空的环状有序水结构. 管径 1.220 nm 的 (9, 9) 管和管径 1.253 nm 的 (16, 0) 管的尺寸接近但手性不同, 前者为扶手椅型管, 后者为锯齿形管, 对比图 6(e) 和图 6(f) 发现, 两者内部水分子均形成了中空六元环有序结构, 可以看出虽然碳纳米管的手性不同, 但相近尺寸的管内部空间对水的分布影响是相同的. 对比图 6 不同管径、手性碳纳米管内水分子密度分布得出以下结论: 碳纳米管管径是影响管内有序水结构的重要因素之一, 而碳纳米管手性对管内水的有序结构影响不大.

上述模拟结果表明碳纳米管管径对管内水的

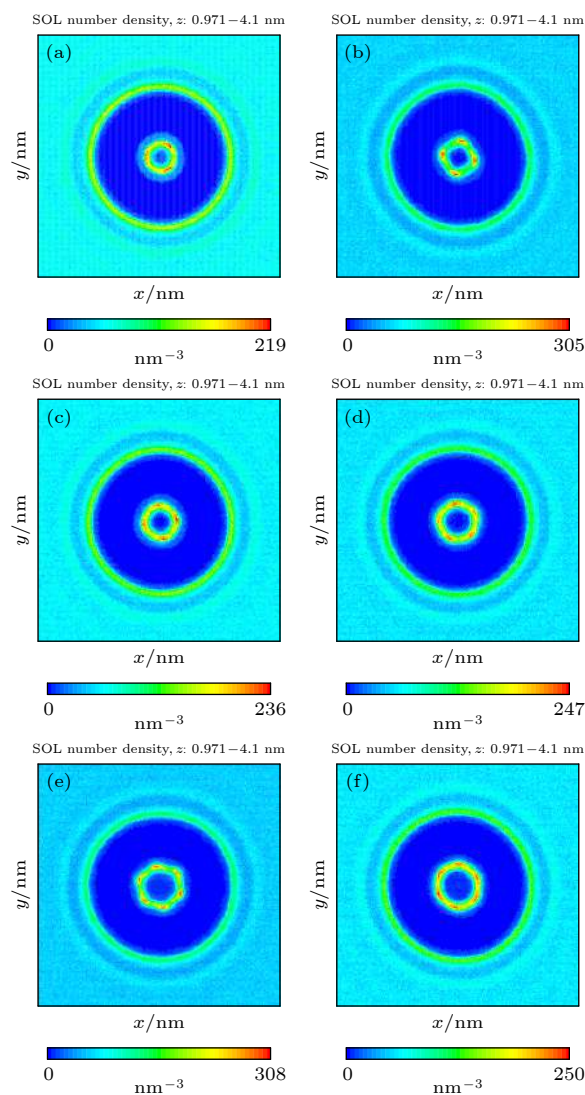


图 6 具有不同的手性参数和管径的碳纳米管内水的密度分布 (a) (13, 0), 1.018 nm; (b) (8, 8), 1.085 nm; (c) (14, 0), 1.096 nm; (d) (15, 0), 1.174 nm; (e) (9, 9), 1.220 nm; (f) (16, 0), 1.253 nm

Fig. 6. Density distributions of the water in CNTs with different diameters and chiralities: (a) (13, 0), 1.018 nm; (b) (8, 8), 1.085 nm; (c) (14, 0), 1.096 nm; (d) (15, 0), 1.174 nm; (e) (9, 9), 1.220 nm; (f) (16, 0), 1.253 nm.

有序结构影响显著. 为进一步明确碳纳米管管腔作为纳米容器储水的稳定性, 将储水后的碳纳米管置于无水环境中, 在常温常压下进行时长 2 ns 的分子动力学模拟, 得到碳纳米管管内水分子的结构. 图 7 所示为 (9, 9) 碳纳米管管外有水和无水环境下, 水分子运动轨迹叠加得到的密度分布图. 结果显示, 将储水后的碳纳米管置于无水环境中, 碳纳米管内的水分子几乎不会逸出碳纳米管管腔, 并保持与有水环境下一致的多元环有序结构, 这说明碳纳米管可作为纳米容器用于储水.

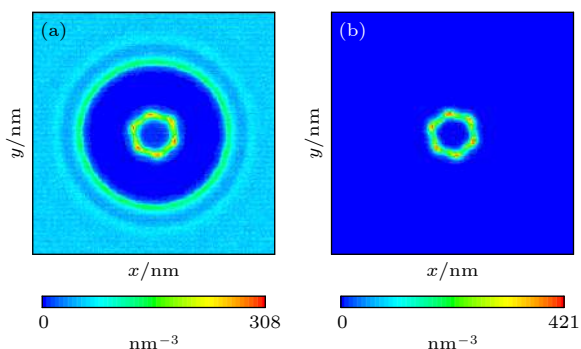


图 7 有水 (a) 和无水 (b) 环境下 (9, 9) 碳纳米管内水的密度分布

Fig. 7. Density distribution of water molecules in (9, 9) CNT with (a) and without (b) water outside.

### 3.4 范德瓦耳斯势分布

静电作用和范德瓦耳斯相互作用是分子间弱相互作用的两个主要组成部分. 水分子与碳纳米管之间的非键作用以范德瓦耳斯作用为主, 研究范德瓦耳斯势有助于我们从能量的角度探究水分子在碳纳米管中的特殊结构. Lu 和 Chen<sup>[24]</sup> 提供了一种计算碳纳米管范德瓦耳斯势分布的方法, 图 8 所示为使用 Multiwfn<sup>[25]</sup> 程序计算得到的碳纳米管片段的范德瓦耳斯势, 图中的长度单位为 Bohr, 1 Bohr = 0.05292 nm.

氧原子作为探针原子, 遍历整个空间. 颜色越蓝的部分, 值越小, 可以看出管内部范德瓦耳斯势很低, 周围围绕了如此多的碳原子, 总的色散吸引作用非常大, 水分子可自发地进入管内. 此外, 该体系在管外也有范德瓦耳斯势明显为负的区域, 但仍高于管内区域, 所以管外依靠范德瓦耳斯势吸引原子的能力远小于管内侧. 在碳原子周围的位置, 范德瓦耳斯势非常大, 排斥力占主导, 所以原子很少出现在离管壁很近的位置. 通过计算和分析范德瓦耳斯势分布, 无论是管内还是管外, 水分子总是与碳纳米管之间存在一定的距离, 而不是紧贴着管壁, 这解释了图 5 中出现明显分层的原因. 另外, 碳纳米管内部及管外存在范德瓦耳斯势为负的区域, 对水分子有较强的吸引作用, 从而导致了图 5 中密集区的形成. 在管径范围 1.018—1.220 nm 的碳纳米管中, 水的多元环有序结构的形成是碳纳米管对水作用与水分子热运动的双重因素造成的. 从图 8 可以看出, 随着管径的增大, 碳纳米管管内中心区域的范德瓦耳斯势趋于零. 中心区水分子受到碳纳米管的影响减小, 分子热运动相对管壁附近

的水分子更加剧烈, 从而影响了多元环结构的形成, 使得其在较大管径下形成有序结构更加得困难.

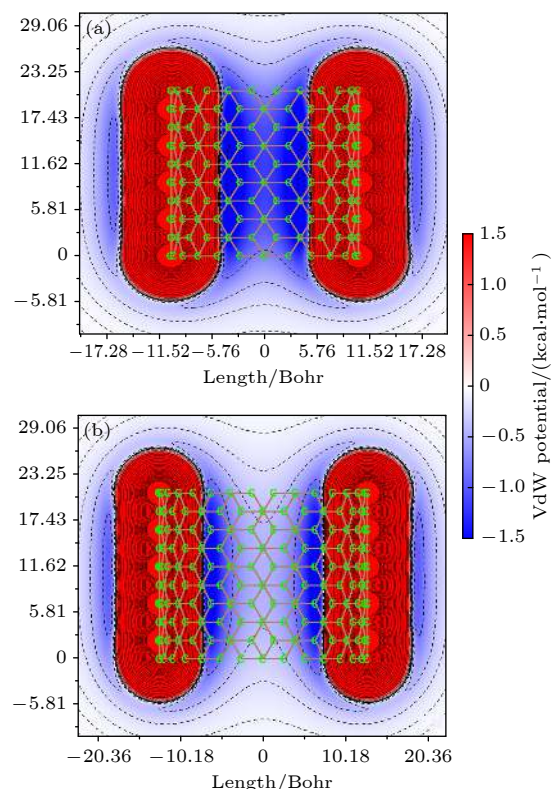


图 8 范德瓦耳斯势分布 (a) (8, 8) 型 CNT; (b) (10, 10) 型 CNT

Fig. 8. van der Waals (VdW) potential distribution of CNTs: (a) (8, 8) CNT; (b) (10, 10) CNT.

### 3.5 温度对有序水结构的影响

探究温度对管内水分子分布的影响, 先观察温度对内部非有序水结构的影响, 以 (10, 10) 碳纳米管为例, 通过密度分布 (图 9) 可以看出, 常温下, 水分子在管两侧区域的密度远远大于体系, 而随着

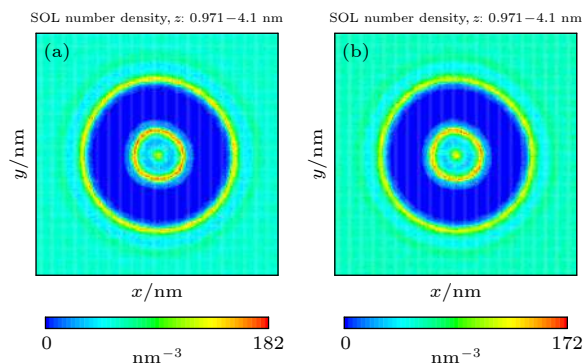


图 9 298 和 373 K 下 (10, 10) 碳纳米管内水的密度分布  
Fig. 9. Density distribution of water molecules in (10, 10) CNT at 298 and 373 K.

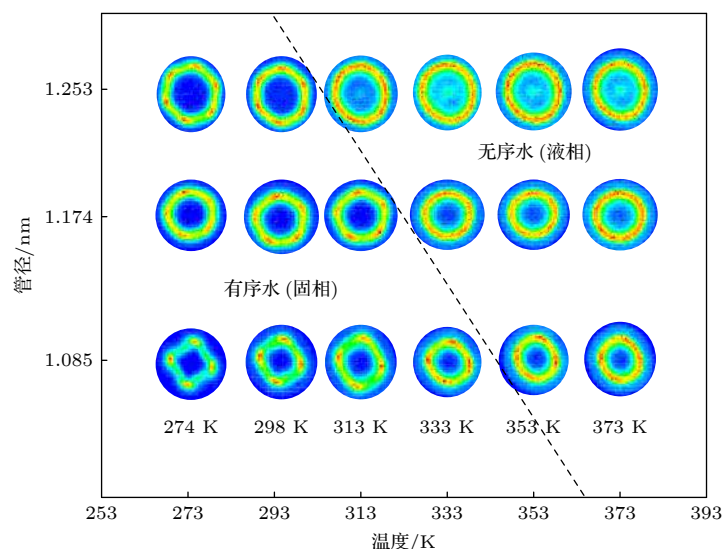


图 10 不同温度下管内水分子的密度分布, 其中管径为 1.085 nm 的是 (8, 8) 管, 管径为 1.174 nm 的是 (15, 0) 管, 管径为 1.253 nm 的是 (16, 0) 管

Fig. 10. Density distribution of water molecules in CNTs at different temperatures. The diameter of (8, 8) CNT is 1.085 nm, the diameter of (15, 0) CNT is 1.174 nm, and the diameter of (16, 0) CNT is 1.253 nm.

温度的升高, 这个密度差不断地减小, 但是, 无论温度再高, 密度差还是存在的, 只是变得不明显. 我们认为温度的升高破坏了水分子的氢键网络, 使其不再聚集在碳纳米管的周围, 温度越高, 水分子运动得愈加剧烈, 水分子贴着管壁排列的倾向愈发不明显, 最终消失掉.

有序的水结构出现在 298 K 下 (8, 8), (15, 0), (16, 0) 碳纳米管中, 分别计算了 274, 313, 333, 353 和 373 K 温度下管中水分子的结构, 分析了温度对有序水结构的影响. 图 10 为各个温度下的水分子密度分布. 通过密度分布图可以看出, 温度较低时, 在 274 K 下, 这种有序结构更加明显, 更易形成, 随着温度的升高, 有序结构变得越来越不明显. 温度上升, 水分子热运动更加剧烈, 分子间氢键网络被破坏, 分子趋于无序状态. 六元环有序水结构对温度的敏感程度更高, 孔径的增大使得分子在相同环境温度下热运动更加剧烈. 温度达到 333 K 时, 在密度分布图上已经看不出六元环结构, 通过观察运动轨迹, 空心六元环结构出现的概率大大降低, 绝大多数时间内, 该有序结构被破坏, 结构塌陷. 而四元环有序结构在 353 K 温度上下时, 有序结构变得不明显. 四元环有序结构相对于六元环结构更加稳定, 破坏四元环结构需要更高的温度. 五元环结构处于两者之间. 由此看来温度也是影响高度有序水结构形成的重要因素之一, 温度可以作为调控水分子状态的开关, 通过调节系统的温度, 实

现有序结构和无序结构的转化. 在本文模拟的管径范围为 1.018—1.220 nm 的碳纳米管中, 形成的有序水结构内部呈空心状态, 水分子通过氢键连接, 构成中空的骨架结构, 可以用于承载小分子物质, 温度低时, 形成中空结构, 小分子进入, 储存在管中; 温度升高, 结构破坏, 管内水的流速也同时升高, 小分子随水流出管外. 通过温度控制管内水的结构, 从而实现小分子的进入、储存和流出.

## 4 结 论

通过对水分子在不同温度、不同手性、不同管径的碳纳米管中扩散的分子动力学模拟, 发现碳纳米管的管径大小对管内水分子的结构、密度分布有着显著影响: 常温下, 当管径大于 0.678 nm 时, 水分子容易进入管内; 管径尺寸范围在 1.018—1.253 nm 间的碳纳米管, 在管内区域容易形成有序的多元环水结构, 此范围外碳纳米管管内难以形成水的有序结构; 且在上述范围内, 随着管径的增大, 多元环水呈现由三元环至六元环的结构变化. 研究发现, 这种有序结构一方面依赖碳纳米管的孔径, 而碳纳米管的手性对其影响不是很大, 另一方面有序结构的稳定性表现出温度依赖性, 管径较大的碳纳米管内的多元环水的有序结构更易随温度升高而消失. 另外, 计算并分析了碳纳米管片段的范德瓦耳斯势, 管周围范德瓦耳斯势的分布决定了

水分子更加倾向于贴近管壁分布, 这也就解释了碳纳米管内部及管外水高密度区域出现的原因.

## 参考文献

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Gumhye J, Seung Y Y, Jin K K 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 14814
- [3] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, Kravets V G, Su Y, Grigorieva I V, Wu H A, Geim A K, Nair R R 2014 *Science* **343** 752
- [4] Marc G, Golovchenko J A 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 775
- [5] David C T, Jeffrey C C 2012 *Nano Lett.* **12** 3602
- [6] Hansong C, Alan C C, Guido P P, Milen K K, Pamela P, Steve J S 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 3780
- [7] Eansom M S P, Kerr I D, Breed J, Sankararamakrishnan R 1996 *Biophys. J.* **70** 693
- [8] Koga K, Gao G T, Tanaka H, Zeng X C 2001 *Nature* **412** 802
- [9] Takaiwa D, Hatano I, Koga K, Tanaka H 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** 39
- [10] Boynton P, Di Ventra M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 216804
- [11] Ostmeier J, Chakrapani S, Pan A C, Perozo E, Roux B 2013 *Nature* **501** 121
- [12] Dong H, Fiorin G, Carnevale V, Treptow W, Klein M L 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** 17332
- [13] Ohba T 2014 *Angew Chem.* **126** 8170
- [14] Barati Farimani A, Aluru N R 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 12145
- [15] Striolo A 2006 *Nano Lett.* **6** 633
- [16] Alexiadis A, Kassinos S 2008 *Chem. Rev.* **108** 5014
- [17] Spoel D V D, Lindahl E, Hess B, Groenhof G, Mark A E, Berendsen H J C 2005 *J. Comput. Chem.* **26** 1701
- [18] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 6269
- [19] Mahoney M W, Jorgensen W L 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 363
- [20] Mahoney M W, Jorgensen W L 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 8910
- [21] Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, Darden T, Lee H, Pedersen L G 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 8577
- [22] Han D R, Zhu X F, Dai Y F, Cheng C P, Luo C L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 230201 (in Chinese) [韩典荣, 朱兴凤, 戴亚飞, 程承平, 罗成林 2015 物理学报 **64** 230201]
- [23] Bussi G, Donadio D, Parrinello M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 014101
- [24] Lu T, Chen Q X 2020 *ChemRxiv* DOI: 10.26434/chemrxiv.12148572.v1
- [25] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580

# Water distribution in confined space of single-wall carbon nanotube<sup>\*</sup>

Sun Zhi-Wei   He Yan<sup>†</sup>   Tang Yuan-Zheng<sup>‡</sup>*(College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)*

( Received 12 September 2020; revised manuscript received 21 November 2020 )

## Abstract

Since the discovery of carbon nanotubes (CNTs), they have attracted extensive attention from scholars in various fields because of their excellent properties. The hollow-structured CNTs are often regarded as conduits and containers, which can act as nano-channels for various molecular substances in the membrane structure. As a source of life, water is indispensable to any living organism. In the application of carbon nanotubes as nanochannels, the most important is the ability of carbon nanotubes to store and transport liquids, especially nanoscaled aqueous solutions. Water molecular clusters in confined spaces exhibit unusual structures and properties. The study of special water structures in carbon nanotubes is of great theoretical importance in chemistry, biology and materials science. There are great difficulties in making the experiment on a nanoscale, but molecular dynamic simulation enables us to better study and analyze the structure and properties of water in confined space of CNT on a nanoscale. One has also studied the influence of temperature on the structure of water, but there are few studies focusing on the effect of temperature on the structure of water in confined space. Therefore, molecular dynamics simulation is used to investigate the effects of CNT diameter, CNT chirality and temperature on the water structure and distribution in a confined space. The simulation calculation is completed by GROMACS, the SPE/C water model is used for water molecules, and GROMOS96 54a7 force field is used. Because of the presence of carbon nanotubes, water molecules tend to line up against the walls of the tubes, both inside and outside. In addition, water molecules tend to form highly ordered multi-ring structures in the carbon nanotubes with a size of 1.018–1.253 nm at a certain temperature. It is difficult to form the ordered structure of water in the outer carbon nanotubes. In the above range, with the increase of pipe diameter, the structure of multi-element ring water changes from three-element ring to six-element ring. On the one hand, the ordered structure depends on the diameter of the carbon nanotube, but the chirality of the carbon nanotube does not have a great influence on it. On the other hand, the stability of the ordered structure is temperature-dependent, and the ordered structure of multiple ring water in the carbon nanotube with a larger diameter is more likely to disappear with the increase of temperature. The van der Waals potential distribution is calculated by Multiwfn, and it is concluded that the van der Waals potential inside the tube is extremely low, resulting in a very large dispersion effect, and molecules can spontaneously move from the outer area to the tube. The van der Waals potential can also be negative outside the tube. This explains why water molecules tend to line up against the wall of the tube.

**Keywords:** confined space, single-wall carbon nanotube, water, van der Waals potential**PACS:** 02.70.Ns, 61.48.De, 89.40.Cc**DOI:** 10.7498/aps.70.20201523

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51676103) and the Taishan Scholar Project of Shandong Province, China (Grant No. ts20190937).

† Corresponding author. E-mail: [heyang@qust.edu.cn](mailto:heyang@qust.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [tangyuanzheng@163.com](mailto:tangyuanzheng@163.com)