

一维有序单链水红外吸收光谱的分子动力学模拟*

章其林^{1)2)†} 王瑞丰²⁾ 周同²⁾ 王允杰²⁾ 刘琪^{2)‡}

1) (安徽工程大学数理与金融学院, 芜湖 241000)

2) (安徽工程大学材料科学与工程学院, 芜湖 241000)

(2022年10月22日收到; 2023年1月14日收到修改稿)

水在纳米通道中会表现出与体相水不一样的独特结构和动力学性质, 但现有实验技术依然无法有效地进行探测和表征. 光谱是用于研究和鉴别物质成分及其特性的有效技术手段, 因此本文利用分子动力学模拟计算了受限在 (6, 6) 单壁碳纳米管中一维有序单链状水 (single-file water, SW) 的红外吸收光谱, 研究发现 SW 在 0—35 THz 区域内的主峰相对于体相水有明显的蓝移和增强, 分析表明是由于 SW 的有序性导致分子间的摆转 (libration) 振动 (包括 rock, twist, wag 三种模式) 耦合权重发生变化引起的, 即频率较高的 twist 和 wag 模式在 SW 中相对体相水中束缚能减小, 振动相对容易发生, 从而导致谱峰发生蓝移和增强. 与此同时, 研究表明 SW 光谱分量特性很好地预测和解释 SW 的结构和动力学性质. 进一步地, 太赫兹电场效应模拟实验验证了 SW 的红外吸收能力基本符合光谱的分布特性.

关键词: 单链水, 红外吸收光谱, 分子动力学, 太赫兹电场**PACS:** 42.65.Ky, 87.50.U-, 31.15.at**DOI:** 10.7498/aps.72.20222031

1 引言

水不仅仅是“生命的溶剂”, 也是一种以复杂和微妙的方式积极参与生物活动的基本物质, 如溶解无机物、调节系统温度、维持蛋白结构稳定、参与生物代谢和酶反应等^[1-5]. 水在受限的纳米空间里往往会呈现出与体相水 (bulk water, BW) 不一样的独特构型和动力学性质^[2,6-8]. 早在 2001 年, Groot 和 Grubmuller^[9] 就通过分子动力学模拟 (molecular dynamics, MD) 发现水在水蛋白 (Aquaporin-1) 通道中呈现出准一维链状结构, 相同的结构在水甘油通道蛋白 (GlpF) 和短杆菌肽 A (gramicidin A) 中也都被相继发现, 研究表明这种链式结构在跨膜运输中承载了传导水、质子或离子的重要生物功能^[10-13].

在生物纳米通道的部分启示下, Hummer 等^[14] 在 (6, 6) 单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotube, SWNT) 中发现水也有类似的一维单链状结构. 与 BW 的近四面体网络状结构不同的是, 水在一维窄纳米通道中是通过氢键首尾链接, 整体协同有序地运动, 结构的有序性和运动的协同性造就了很多与 BW 不一样的动力学性质, 如快速运输^[15]、波状分布^[16]、集体运动^[17] 等, 这些独特性质在海水淡化^[18]、信号放大器^[19]、仿生通道^[20]、纳米水泵^[21] 等领域有着巨大的应用潜力. 然而, 尽管近些年来在一维有序单链水 (single-file water, SW) 领域取得了很多的成就^[14,16,17,19,22-24], 但是由于现有实验技术的限制, 仍然无法有效地测量它的微观结构和动力学性质, 导致至今对 SW 独特物理性质的认识依然有限.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11604001)、安徽省教育厅高校杰出青年科研项目 (批准号: 2022AH020064) 和安徽省自然科学基金 (批准号: 2008085ME132) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qlzhang@ahpu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: modieer_67@ahpu.edu.cn

水的红外吸收光谱 (infrared absorption spectrum, IR) 是分析水的微观结构和动力学性质的一种非常有效的技术手段^[25-31]. 理论和实验表明液相水的低频区有一个较宽的光谱带, 主要是由水分子的三个摆转 (libration) 振动 (旋摆 (rock), 扭摆 (twist) 和摇摆 (wag)) 以及氢键 H—O…H 的各种振动相互交织耦合形成^[32-34]. 现有实验技术主要通过向在液相水中掺杂重水 (HDO 或 D₂O) 来实现水分子间退耦合, 从而有效提取 H—O 键伸缩振动和 H—O—H 角弯曲振动对应的高频区光谱^[27,35,36], 但这种方法不适用于上述低频区分子间集体振动耦合光谱的测量, 特别是小尺度效应导致纳米受限空间的水就更难以探测. 为了解决这个问题, 发展数值模拟方法计算液相水的光谱就显得尤为重要和有意义, 不可否认, 第一性原理方法计算分子光谱是比较精准的, 但是目前该方法对大体系的液相水的光谱计算仍然显得力不从心. 因此, 选择合适势函数的经典 MD 是计算液体水 IR 的一个理想选择, 尽管大量的前期研究已经通过分子动力学方法成功研究了体相水/界面水的相关光谱性质^[29,37-40], 但是对 SW 的 IR 特性仍然缺乏系统的研究成果.

本文利用 MD 模拟方法计算了受限在 (6, 6) 单壁碳纳米管中 SW 的 IR, 发现 SW 的有序排列导致其光谱轮廓与 BW 相比有很大的不同, 分析表明 SW 的特征 IR 能很好地阐释其独特的结构和动力学性质. 与此同时, 为了验证本研究得到的 SW 红外光谱的可靠性, 又根据光谱特性对其施加了特定频率的太赫兹电场, 发现 SW 对太赫兹电场的吸收能力基本符合了 IR 的特性, 具有方向选择性. 这些成果有利于在分子水平上深刻理解纳米受限水的结构和动力学性质, 同时也为太赫兹电场调控受限水指明了方向.

2 研究方法

2.1 模拟方法

分子可视化软件 VMD^[41] 构造了本研究所使用的模拟系统, 如图 1 所示. 一个长 10 nm, 直径为 0.81 nm 的两头无盖 (6, 6) SWNT 被沿 z 方向放置在模拟系统的中间, 管中有一条 37 个水分子组成的水链是预先将碳纳米管浸润在水中模拟得到的, 管子两端平行放置两片石墨烯, 石墨片两端是包含 2736 个水分子的水库, 水库和碳纳米管中

的水被石墨烯墙隔断, 其作用是模拟一个稳定的环境热源. 周期性边界条件应用在 x, y, z 三个方向, 模拟系统的尺寸为 $L_x = 5$ nm, $L_y = 5$ nm 和 $L_z = 14.5$ nm. 本文所有的模拟都是使用开源分子动力学软件 NAMD2.10^[42] 执行, 并采用 CHARMM-27 力场^[43] 和正则系综 (NVT). 朗之万动力学 (Langevin dynamics) 方法维持系统温度在 300 K, PME (particle mesh Ewald) 方法^[44] 被用来处理长程静电相互作用. 计算静电和范德瓦耳斯 (van der Waals) 相互作用的截断距离都是 1.2 nm. 水分子采用柔性 TIP3P 水模型力场^[29,45], 该模型是在刚性水模型基础上释放 H—O 键和 H—O—H 键, 让其自由振动, 其力场参数如表 1 所列.

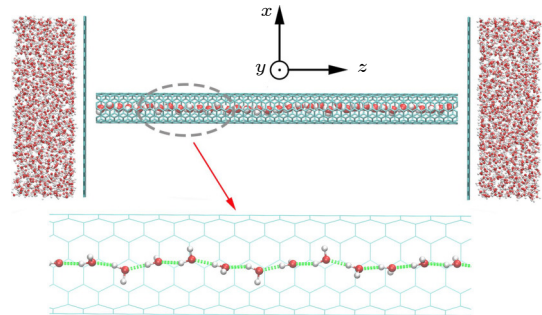


图 1 模拟系统示意图. 一个长 10 nm 无盖的 (6, 6) SWNT 夹在两片石墨烯之间, 里面填充了一条由 37 个水分子组成的水链, 石墨烯墙两侧是水库. 图中棕褐色、红色和白色小球分别代表 C, O 和 H 原子. 下侧小图为碳管中水分子的局部放大图, 绿色为水分子间的氢键

Fig. 1. Schematic diagram of the simulation system. A 10 nm uncovered (6, 6) SWNT is sandwiched between two graphene sheets. A water chain consisting of 37 water molecules is inside the SWNT, and reservoirs are located on both sides of the graphene wall. The brown, red and white spheres represent C, O and H atoms respectively. The insert shows a partial magnified view of water molecules with the H-bond (green) inside the SWNT.

为了简化问题, 参照文献^[46,47]的做法, 在模拟过程中将所有碳原子看成不带电的 Lennard-Jones (L-J) 原子且被固定在初始位置. MD 模拟计算的分子间总作用势是静电势和范德瓦耳斯势之和, 其表达式为

$$U(r_i, r_j) = k \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

其中 $k = 1/(4\pi\epsilon_0)$, ϵ_0 为真空介电常数; q_i 是第 i 号原子的电荷; r_{ij} 是第 i 和 j 号原子之间的距离; L-J 参数 ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 遵循 Lorentz-Berthelot 混合规则:

$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$, $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$. 为了模拟计算水在 100 THz 左右的高频 H—O 键振动光谱, 时间步长设为 0.1 fs, 轨迹和速度数据每隔 1 fs 记录一次, 同时为了减小误差, 每个系统先做预平衡后再执行 6 ps 模拟时长.

表 1 柔性 TIP3P 水模型力场参数. r_{OH} 表示 H—O 键的平衡距离; θ_{HOH} 表示角 H—O—H 的平衡角度; q_{H} , q_{O} 为氢原子、氧原子的电荷量; k , k_{θ} 为伸缩振动和弯曲振动的弹性系数

Table 1. Force field parameters of flexible TIP3P water model. The r_{OH} represents the equilibrium distance of O—H bond; θ_{HOH} is the equilibrium angle of angle H—O—H; q_{H} , q_{O} are the charge amount of hydrogen and oxygen atoms; k , k_{θ} are the elastic coefficients of stretching and bending vibrations.

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

2.2 红外光谱的计算方法

在本研究中, 管内水的红外吸收光谱可以通过偶极矩自关联函数的傅里叶变换计算^[29], 其关系式为

$$I(\omega) \propto \int_0^{\infty} \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle \cos(\omega t) dt, \quad (2)$$

其中 $I(\omega)$, ω 和 t 分别为光强、圆频率和时间, $\langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle$ 表示管中所有水分子偶极矩的自相关函数, $\mathbf{M}(t) = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i(t)$ 表示管内水分子总偶极矩, $\boldsymbol{\mu}_i(t)$ 为第 i 个水分子 t 时刻的偶极矩, N 为水分子个数. VMD 可视化软件自带的 IR Spectral 插件被用来处理偶极子的自关联函数得到水的 IR. 此处需要说明的是, 测试表明图 1 中碳纳米管在与水库连通或是未连通情况下, 计算得到的管内水的红外光谱基本没有差别.

2.3 水分子的各种振动模式

图 2 为水分子的各种主要振动模式示意图, 在液相水中这些模式相互耦合形成宽频的 IR 光谱.

图 2(a) 和图 2(b) 振动模式是来自氢键 (H-bond) 的弹性振动, 图 2(c)—(e) 是摆转 (libration) 振动的三种模式, 图 2(f) 是键角 H—O—H 的弯曲振动, 图 2(g) 和图 2(h) 是两个共价键 H—O 的对称振动和不对称振动.

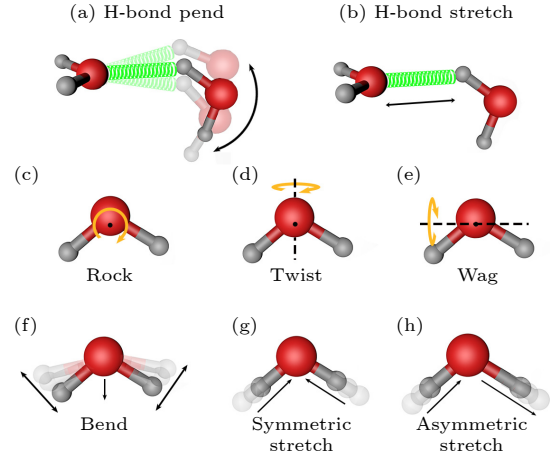


图 2 水分子各种振动模式示意图. 图中红色和灰色小球分别代表 O 和 H 原子, 绿色弹簧代表水分子间的氢键, 箭头表示振动或转动方向. 子图 (a)—(h) 分别为水分子的 H-bond pend (悬摆), H-bond stretch (伸缩), rock (旋摆), twist (扭摆), wag (摇摆), bend (弯曲), symmetric stretch (对称伸缩) 和 asymmetric stretch (不对称伸缩) 振动模式, 其中子图 (c), (d), (e) 中的黑点表示水分子的质心, 黑色虚线代表绕轴

Fig. 2. Schematic diagram of various vibration modes of water molecules. The red and grey balls represent O and H atoms respectively, and the arrows indicate the direction of vibration or rotation. The (a)–(h) subgraphs represent the H-bond pend, H-bond stretch, rock, twist, wag, bend, symmetric stretch and asymmetric stretch vibration modes of water molecules, respectively. The black dots in (c), (d) and (e) represent the center of mass of water molecules, and the black dotted lines represent the axis of rotation.

3 结果和讨论

3.1 SW 的红外光谱及其特性

为了计算 (6, 6) SWNT 中 SW 的 IR, 首先利用 MD 方法模拟计算了 SW 和 BW 的偶极矩自关联函数^[29,48,49], 再通过傅里叶变换得到相应的光谱曲线 (参见第 2.2 节). 在图 3(a) 中, $I_{\text{total}}^{\text{SW}}$ (红) 和 $I_{\text{total}}^{\text{BW}}$ (黑) 曲线分别代表 SW 和 BW 的光谱强度随振动频率的演化. 一般来说, 水的振动频率与束缚能密切相关, 束缚能越大频率越高^[50]. 图 3(a) 显示 BW 和 SW 光谱的第 1, 2, 3 个主峰 (从左到右) 所在区间基本重合, 其中第 1 个主峰位于 0—35 THz,

对应于 H-bond 的振动^[17](图 2(a) 和 图 2(b), 主要在 0—12 THz) 和摆转振动^[34,51] (图 2(c)—(e), 主要在 12—35 THz) 的集体耦合, 第 2 个主峰位于 48—55 THz, 对应于水的弯曲 (bend) 振动 (图 2(f)) 耦合, 第 3 个主峰位于 93—108 THz, 对应于对称伸缩振动 (symmetric stretch) (图 2(g)) 和不对称伸缩振动 (asymmetric stretch) (图 2(h)) 振动耦合. 结合图 3(a) 和图 3(b) 发现: 1) SW 和 BW 的第 3 个主峰对应频率位置和强度基本一致, 说明 SW 的一维有序排列对伸缩振动影响较小; 2) SW 和 BW 在第 2 个主峰对应的中心频率也基本一致, 但是 SW 谱峰的强度要明显大于 BW, 说明前者弯曲振动相对后者受到的束缚要弱, 更容易发生; 3) 令人感兴趣的是, SW 的第 1 个主峰相对于该区间 BW 主峰对应的频率位置发生了明显的蓝移 (18→21 THz), 同时光强增大和峰宽变窄, 这说明水分子顺着碳纳米管轴方向一维有序排列显著地影响了水分子间集体振动的耦合. 值得注意的是图 3(a) 中 BW 光谱曲线分布与先前理论和实验结果在低频区基本一致^[52,53], 但是由于 MD 方法本身的缺陷导致在 H—O—H 角和 H—O 键高频振动区光谱与实验结果存在一定的差别, 详见段铜川等^[54]

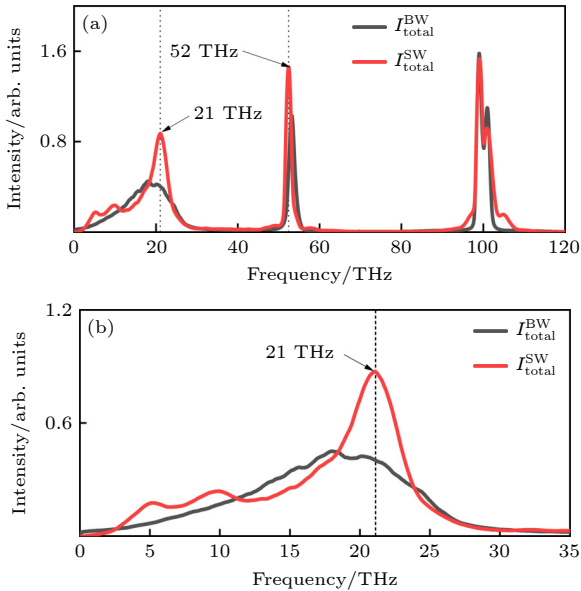


图 3 (a) 体相水 (BW) 和单链水 (SW) 的全域红外光谱图, I_{total}^{BW} 和 I_{total}^{SW} 分别表示 BW 和 SW 的光谱强度, 虚线表示峰的中心位置频率; (b) SW 光谱的 0—35 THz 放大图

Fig. 3. (a) Total infrared spectra of BW and SW, I_{total}^{BW} and I_{total}^{SW} represents the spectral intensity of BW and SW respectively, and the dotted line represents the central position frequency of the peak; (b) magnification of SW spectrum in 0—35 THz range.

的研究. 本文主要关注水的低频区光谱特性和高频区光谱的相对变化.

为了进一步揭示 SW 的有序性对 IR 性质的影响, 对水的偶极矩进行正交分解:

$$\mathbf{M} = \mu_x \mathbf{i} + \mu_y \mathbf{j} + \mu_z \mathbf{k}, \quad (3)$$

其中 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 为直角坐标系正交基. 通过计算各个方向偶极矩自关联函数得到 BW 和 SW 的光谱总强度在 x, y, z 三个方向的分量如图 4 所示. 从图 4 上层图中能看出 BW 的光谱在三个方向分量曲线 I_x^{BW}, I_y^{BW} 和 I_z^{BW} 基本相同, 说明 BW 水是各向同性的. 然而, 从图 4 下层图能观察到 SW 的光谱分量 I_z^{SW} 与 I_x^{SW}/I_y^{SW} 有明显的不同, 水的有序排列会导致水在各个方向的振动不再各向同性, 而是具有方向选择性. 对比图 3 和图 4 可以看出: 1) SW 第 1 个主峰主要是 I_x^{SW} 和 I_y^{SW} 的叠加, I_z^{SW} 的贡献几乎可以忽略不计, 说明 (6, 6) SWNT 中通过首尾两个强氢键相连的水分子 (见图 1) 在 z 方向的摆转振动几乎被完全抑制, 而在 x, y 方向却相应被加强. 同 SW 第 1 个峰的中心频率相对于 BW 发生了明显的蓝移, 说明水分子在 x, y 方向的 3 个摆转振动模式 (见图 2(c)—(e)) 的耦合权重发生了变化; 2) 第 2 个主峰主要来自 I_z^{SW} 的贡献, I_x^{SW} 和 I_y^{SW} 贡献很小, 这是因为弯曲 (图 2(f)) 振动是围绕着水的偶极方向展开, I_z^{SW} 分量强度占绝对的主导说明 SW 中水分子偶极方向是偏向 z 轴 (管轴方向) 排列, 这与先前的研究结果是一致的^[24,55]; 3) 第 3 个主峰的 I_z^{SW} 与 I_x^{SW}/I_y^{SW} 所在的位置和高度都不同, 对比 BW 在该区域的光谱可以看出 I_z^{SW} 与 I_x^{SW}/I_y^{SW} 主要代表了对称伸缩振动和不对称伸缩振动^[56] (见图 2(f) 和图 2(g)), 这两种振动模式在 BW 中是耦合在一起的, 但是在 SW 光谱分量中能被明显地区分开来, 这也是因为 SW 中水分子是倾向沿 z 方向有序排列、协同运动的, 导致每个水分子的两个 H—O 键的对称伸缩振动主要是沿着 z 方向展开, 在 x, y 方向分量很小, 而不对称伸缩振动情况却正好相反. 需要指出的是尽管 SW 有一个 O—H 键被氢键连接成 H—O...H, 另一个 H—O 键是自由振动 (如图 1 中插图), 但是由于氢键能量远小于 O—H 键能量, 两个 H—O 键基本上依然能在 z 方向保持同步对称振动. 以上结果说明 SW 的一维有序排列会导致其 IR 性质相对 BW 发生显著的变化, 同时也能从 SW 的光谱特性窥探出它的

结构分布和动力学性质, 弥补目前实验无法有效测量 SW 的微观性质的短板。

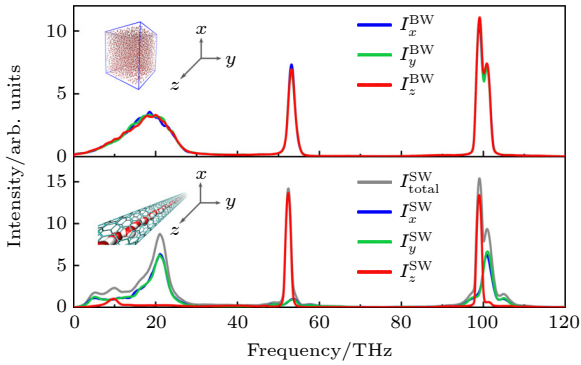


图 4 BW(上层) 和 SW(下层) 的红外光谱强度在 x , y , z 三个方向的分量(蓝, 绿, 红)分别为 I_x^{BW} , I_y^{BW} , I_z^{BW} 和 I_x^{SW} , I_y^{SW} , I_z^{SW} . 下层图中 I_{total}^{SW} (灰色) 为 SW 的总光强
Fig. 4. Intensity components of IR of BW (upper) and SW (lower) in the three directions of x (blue), y (green), and z (red). The I_{total}^{SW} (grey) is the total spectral intensity.

最后需要指出的是, 当碳纳米管较短(如长度为 1.5 nm) 或者管径较大(如管径为 2.03 nm) 时低频区谱峰蓝移和增强现象将不再明显, 有兴趣的读者可以去计算验证一下。

3.2 掺杂重水的 SW 红外光谱性质

为了有效获取和表征液相水的 IR 信号, 实验上通常利用重水掺杂来降低水分子间的耦合效应. 因此, 本文也计算了掺杂重水的 SW 的光谱强度 $I_{H_2O/D_2O=1}^{SW}$ (红) 与频率的关系, 如图 5 所示, 其中插图 of 普通水 (H_2O) 和重水 (D_2O) 按照 1:1 间隔混合的结构图. 为了便于比较, 纯普通水 ($I_{H_2O}^{SW}$) (黑) 和重水 ($I_{D_2O}^{SW}$) (蓝) 的光强与频率的关系曲线也被一并绘制. 对比图 5 中所有曲线可以看出, 在 $I_{H_2O/D_2O=1}^{SW}$ 曲线中, 属于 H_2O 与 D_2O 的第 2, 3 光谱区域(从左到右)的几个主峰位置都不重叠, 其中第 2 区域 H_2O 和 D_2O 的弯曲振动峰中心频率分别约为 52 和 38 THz, 第 3 区域 H_2O 和 D_2O 的伸缩振动峰中心频率分别约为 99 和 72 THz, 这两个区域对应的谱峰都相隔较远且均没有交集, 说明掺杂重水能显著地降低弯曲振动和伸缩振动耦合, 这样的强退耦机制有利于实验上有效提取弯曲振动和伸缩振动的光谱信号, 因此被广泛采用. 然而, 图 5 显示 H_2O 与 D_2O 在第 1 区域的谱峰是交叠在一起的, 从该区域的 $I_{H_2O/D_2O=1}^{SW}$ 曲线(红) 主峰左侧有个

并不明显的次峰可以看出, 重水的掺杂对于 SW 中摆转振动耦合解离效果较差, 同理在耦合更为复杂的 BW 中就更无法有效解离, 这也是实验上至今仍然无法有效表征常温下液相水的摆转振动光谱的一个重要原因。

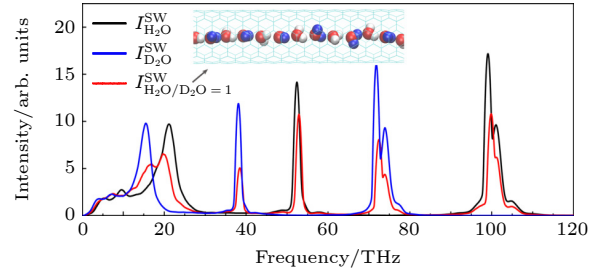


图 5 $I_{H_2O}^{SW}$, $I_{D_2O}^{SW}$ 和 $I_{H_2O/D_2O=1}^{SW}$ 分别表示 (6, 6) SWNT 中普通水 (H_2O)、重水 (D_2O) 及二者按照 1:1 混合水的红外光谱强度. 插图 of 普通水和重水按照 1:1 间隔混合后的示意图, 其中红色、白色和蓝色小球分别代表 O, H 和 D 原子
Fig. 5. $I_{H_2O}^{SW}$, $I_{D_2O}^{SW}$ and $I_{H_2O/D_2O=1}^{SW}$ represent the light water, heavy water and mixed water with $H_2O/D_2O = 1$ inside the (6, 6) SWNT, respectively. The insert shows the diagram of the mixed water at a 1 to 1 intervals, where the red, white and blue balls stand for O, H and D atoms, respectively.

3.3 谐振子理论估算水分子的振动频率

接下来, 需要进一步揭示 SW 相对于 BW 在第 1 个主峰变化的根本原因. 液相水的 IR 第 1 个主峰主要来自水分子间摆转振动(见图 2) 的耦合, 水分子摆转振动是水分子在绕轴旋转运动的过程中遭遇一定的回复力而产生的往复转动, 这个回复力主要来自于水分子间的氢键作用. 因此, 可以用谐振子模型粗略地估算一下水分子的摆转振动频率, 水分子的三个摆转振动包括旋摆 (rock), 扭摆 (twist) 和摇摆 (wag), 分别对应图 2(b)–(d), 根据谐振方程 $E_b = J(2\pi f)^2/2$, 其中 J 为水分子绕不同轴的转动惯量, E_b 为单个水分子受到的平均束缚能, 分子动力学模拟得出 (6, 6) SWNT 中 $E_b \approx 16$ kcal/mol^[14,17], 因此旋摆振动、扭摆振动、摇摆振动对应的频率 f 分别为 14, 17 和 24 THz 左右^[57]. 我们知道限制在 (6, 6) SWNT 中的水分子是被两个氢键首尾相连, 且单个氢键键能相对于体相水要大, 链接更为稳固, 这导致绕质心旋转的旋摆振动需要克服首尾两个氢键才能发生, 而在单链结构下水分子扭摆振动和摇摆振动两种模式束缚能相对较弱, 振动容易发生. 因此摆转振动耦合权重偏向

频率较大的扭摆和摇摆,这就很好地解释了为什么图3中SW光谱的第1个主峰相对于BW有明显的蓝移和增强.

同理,水分子的弯曲振动和伸缩振动频率 f 可以分别根据简谐角振动频率公式 $f = \sqrt{k_\theta/J}/(2\pi)$ 和简谐振动频率公式 $f = \sqrt{k/m}/(2\pi)$ 进行估算,式中 m 为氢原子的质量, J 为水分子绕对称轴旋转的转动惯量,扭转系数 k_θ 和劲度系数 k (见表1) 分别为 $55 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2}$ 和 $450 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}$. 经计算得 H_2O 的弯曲振动和伸缩振动频率分别为 50.3 和 97.3 THz, D_2O 的弯曲振动和伸缩振动频率分别为 35.5 和 68.8 THz. 上述估算结果基本接近图5中模拟得到的弯曲振动和伸缩振动频率,这说明了水的相关振动模式在一定程度上可以近似看成简谐振动.

3.4 水的太赫兹电场效应

水是极性分子,前期的研究已经表明太赫兹电场 (terahertz electric field, TEF) 能激发水分子产生强烈的共振耦合 [57-60]. 为了测试 SW 对 TEF 的红外吸收能力,在图1所示模型碳纳米管区域施加 TEF,如图6(a)所示,需要指出的是尽管纳米管中水分子在 TEF 的激发下能吸收大量的能量,但由于两边水库的水分子数远多于纳米管中的水分子,系统温度依然能维持在 300 K 附近. TEF 在模拟中是通过 NAMD 软件中 Tcl boundary forces 码实现的,数学表达式为

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(\omega t)(\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}), \quad (4)$$

其中 E_0 为电场强度, ω 为圆频率, t 为时间, \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} 为单位矢量. 在 x , y , z 三个方向分别对管中水分子施加强度为 $E_0 = 1 \text{ V/nm}$ [40,57,58] (低于 3.5 V/nm 强度都不会引起水分子的电离 [61]), 频率为 21 THz (SW 第1主峰位置,见图3) 的 E_x , E_y , E_z 电场后,根据动能公式和氢键判据 (两个相邻水分子的 O 原子间的距离小于 0.35 nm , O...O—H 之间的夹角小于 30° [57]) 统计了管中水分子的平均氢键数 (\bar{N}_{HB}) 和平均动能 (\bar{E}_k) 随时间 t 的变化. 为了便于比较,无电场 zero-field ($E_0 = 0$) 情况 (黑色曲线) 也被一并计算统计,其 \bar{N}_{HB} 和 \bar{E}_k 分别约为 30 和 1.7 kcal/mol . 图6(b) 上层图展现了不同方向太赫兹电场作用下管内水分子的 \bar{N}_{HB} 随 t 的演化. 可以发现电场 E_z 只能使 \bar{N}_{HB} 从约 30 下降到

16 左右,而 E_x , E_y 能使 \bar{N}_{HB} 下降到 9 左右. 这说明三个方向 TEF 均能和纳米管中的 SW 发生共振耦合 [17,57,62], 水分子在共振中获取了一定的能量,破坏了氢键的连接,导致管内 \bar{N}_{HB} 在 3—5 ps 内就减少到一个常值附近. 不同的是 \bar{N}_{HB} 在 E_x , E_y 比 E_z 电场下明显要减少得多,这说明 SW 对 E_x , E_y 比 E_z 响应更剧烈. 与此同时图6(b)下层图显示水在 E_x , E_y 比 E_z 电场下平均动能 \bar{E}_k 的增量要大 2 kcal/mol 左右,进一步说明 SW 在 x , y 方向比在 z 方向的红外吸收能力更强,这与图4中 SW 光谱分量 $I_x^{\text{SW}}/I_y^{\text{SW}}$ 在 21 THz 处比 I_z^{SW} 强度大是一致的,即光强越大,红外吸收越强. 因此,该 TEF 效应模拟结果有力验证了本文通过分子动力学方法计算得到的一维有序水 IR 的可靠性和准确性.

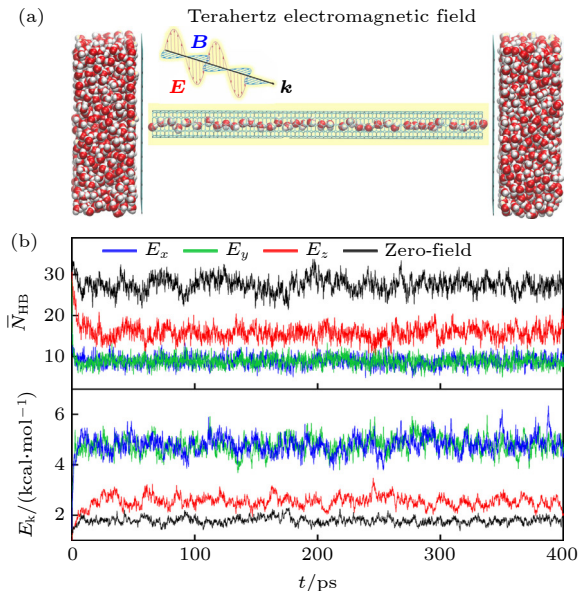


图6 (a) 水的太赫兹效应模拟示意图,其中纳米管中的水被施加了太赫兹电磁场 (terahertz electromagnetic field),其中电场 \mathbf{E} , 磁场 \mathbf{B} , 传播 \mathbf{k} 方向构成右手螺旋关系; (b) 碳纳米管中水的平均氢键数 \bar{N}_{HB} 和平均动能 \bar{E}_k 随模拟时间 t 的变化,图中蓝色、绿色、红色和黑色曲线分别代表 E_x , E_y , E_z 和 zero-field ($E_0 = 0$) 情况

Fig. 6. Schematic diagram of water terahertz effect simulation. The water inside the SWNT are applied with the terahertz electric field. The \mathbf{E} , \mathbf{B} , \mathbf{k} form a right-hand spiral relationship. (b) The average H-bond number (\bar{N}_{HB}) and kinetic energy (\bar{E}_k) of water and inside the SWNT with time t . The blue, green, red and black curves represent the cases of E_x , E_y , E_z and zero-field ($E_0 = 0$).

最后需要说明的是电磁波是由电场和磁场耦合而成,而在真空中电场和磁场强度遵循 $|E/B| = c$ 的关系,其中 c 是光速. 由于水在常温下的速度范围约为 $600\text{—}1000 \text{ m/s}$ [17], 所以 TEF 对水的影

响主要取决于电场分量 (如图 6(a) 插图). 因此, 上述模拟实验结果为 TEF 调控纳米受限空间水提供了重要的理论支撑和关键技术参考.

4 结 论

总之, 本文利用分子动力学方法计算了 (6, 6) 单壁碳纳米管中一维有序 SW 的红外吸收光谱, 一个有趣的发现是 SW 在 0—35 THz 区域主谱峰的位置和强度相对于 BW 发生了明显的蓝移和增强, 利用谐振子理论分析表明, 由于 SW 的有序性导致水分子间振动的耦合权重发生了变化, 即频率较高的扭摆和摇摆振动相对于频率较低的旋摆振动在受限的 (6, 6) 碳管中更容易发生. 与此同时, 通过分解 SW 光谱发现 SW 的有序性造成光谱分量不再是各向同性, 其在不同方向的分量特性很好地解释了 SW 的独特结构和动力学性质. 进一步地, 外加 21 THz 的太赫兹电场到纳米管中 SW 上发现, SW 的红外吸收能力在管轴平行方向要强于垂直方向, 这与 SW 的光谱分量特性基本一致. 此外, 也研究了 SW 在掺杂重水情况下的光谱特性, 结果表明合适的重水掺杂对弯曲振动和伸缩振动有强退耦效果, 但对于解离摆转振动耦合却收效甚微. 因此, 本研究的成果不仅能帮助我们重新认识 SW 在纳米受限空间中的结构和动力学性质, 也能为太赫兹波调控纳米受限空间水的功能提供重要的理论支撑, 这对发展高通量的纳米流体器件和精准调控水、质子和离子在纳米生物通道中的输运性质^[63–65] 都有重要的理论和实际意义.

本研究的部分计算得到了中国科学技术大学超算中心 (the Supercomputer Center of University of Science and Technology of China) 的资助.

参 考 文 献

[1] Ball P 2008 *Chem. Rev.* **108** 74
 [2] Fang H P 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 186101 (in Chinese) [方海平 2016 *物理学报* **65** 186101]
 [3] Ye S J, Li C Z, Zhang J H, Tan J J, Luo Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 013101 (in Chinese) [叶树集, 李传召, 张佳慧, 谈建军, 罗毅 2019 *物理学报* **68** 013101]
 [4] Heyden M, Tobias D J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 218101
 [5] Wang Q, Cao Z X 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 015101 (in Chinese) [王强, 曹则贤 2019 *物理学报* **68** 015101]
 [6] Hassan J, Diamantopoulos G, Homouz D, Papavassiliou G 2016 *Nanotechnol. Rev.* **5** 341

[7] Wang C L, Lu H J, Wang Z G, Xiu P, Zhou B, Zuo G H, Wan R Z, Hu J, Fang H P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 137801
 [8] Laage D, Elsaesser T, Hynes J T 2017 *Chem. Rev.* **117** 10694
 [9] Groot B L, Grubmuller H 2001 *Science* **294** 2353
 [10] Jensen M, Borhani D W, Lindorff-Larsen K, Maragakis P, Jogini V, Eastwood M P, Dror R O, Shaw D E 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99** 6731
 [11] Akeson M, Deamer D W, Branton D, Kasianowicz J J, Brandin E 1999 *Biophys. J.* **60** 101
 [12] Pomès R, Roux B 1996 *Biophys. J.* **71** 19
 [13] Jiang Y X, Lee A, Chen J, Cadene M, Chait B T, MacKinnon R 2002 *Nature* **417** 515
 [14] Hummer G, Jayendran C, Rasaiah, Noworyta J P 2001 *Nature* **414** 188
 [15] Holt J K, Park H G, Wang Y M, Stadermann M, Artyukhin A, Grigoropoulos C, Noy A, Bakajin O 2006 *Science* **312** 1034
 [16] Xue M M, Hu Z L, Qiu H, Shen C, Guo W, Zhang Z 2021 *Natl. Sci. Rev.* **9** 9
 [17] Zhang Q L, Jiang W Z, Liu J, Miao R D, Sheng N 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 254501
 [18] Kalra A, Garde S, Hummer G 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **100** 10175
 [19] Tu Y, Xiu P, Wan R, Hu J, Zhou R, Fang H 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 18120
 [20] García F R, Sansom M S 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109** 6939
 [21] Oyarzua E, Walther J H, Megaridis C M, Koumoutsakos P, Zambrano H A 2017 *ACS Nano*. **11** 9997
 [22] Fang H P, Wan R Z, Gong X J, Lu H J, Li J C 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 103002
 [23] Fan W, Chen J G 2020 *Phys. Rev. E* **101** 010101
 [24] Jin L, Zhang D P, Zhu Y, Yang X R, Gao Y, Wang Z G 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 350
 [25] Du Q, Freysz E, Shen Y R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 238
 [26] Gan W, Wu D, Zhang Z, Feng R R, Wang H F 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 114705
 [27] Zhang J, Tan J, Pei R, Ye S, Luo Y 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 13074
 [28] Alfarano S R, Pezzotti S, Stein C J, et al. 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **118** 47
 [29] Praprotnik M, Janežič D, Mavri J 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 11056
 [30] Al-Abadleh H A, Grassian V 2005 *Langmuir* **19** 341
 [31] Bezerra D M, Rodrigues J E, Assaf E 2017 *Mater. Charact.* **125** 29
 [32] Tayal V P, Srivastava B K, Khandelwal D P, Bist H D 1980 *Appl. Spectrosc. Rev.* **16** 43
 [33] Carey D M, Korenowski G M 1996 *J. Chem. Phys.* **108** 2669
 [34] Lepodise L M, Horvat J, Lewis R A 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 20252
 [35] Dalla B S, Paineau E, Brubach J B, Judeinstein P, Rouzière S, Launois P, Roy P 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **15** 20252
 [36] Nihonyanagi S, Yamaguchi S, Tahara T 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6867
 [37] Praprotnik M, Janežič D, Merzel F 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 174101
 [38] Nagata Y, Mukamel S 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6434
 [39] Imoto S, Xantheas S S, Saito S 2015 *J. Phys. Chem. B*. **119** 11068
 [40] Yang R Y, Jiang W Z, Huo P Y 2022 *J. Mol. Liq.* **366** 120286
 [41] William H, Andrew D, Klaus S 1996 *J. Mol. Graphics Modell.* **14** 33
 [42] Phillips J C, Braun R, Wang W, et al. 2005 *J. Comput.*

- Chem.* **26** 1781
- [43] MacKerell A D, Bashford D, Bellott M, et al. 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 3586
- [44] Darden T, York D, Pedersen L 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 10089
- [45] Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, Impey R W, Klein M L 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 926
- [46] Kou J, Yao J, Lu H J, Zhang B, Li A F, Sun Z X, Zhang J G, Fang Y Z, Wu F M, Fan J T 2015 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54** 2351
- [47] Lu Y, Wang Y, Xu C, Xie C, Li W, Ding J, Zhou W, Qin Z, Shen X, Luo L 2021 *Nanoscale* **13** 1000
- [48] Zhu Z, Sheng N, Wan R, Fang H J 2014 *Phys. Chem. A* **118** 8936
- [49] Guo Y W, Qin J Y, Hu J H, Cao J H, Zhu Z, Wang C L 2020 *Nucl. Sci. Tech.* **31** 53
- [50] Perakis F, Marco L D, Shalit A, et al. 2016 *Chem. Rev.* **116** 7590
- [51] Cygan R T, Daemen L L, Ilgen A G, Krumhansl J L, Nenoff T M 2015 *J. Phys. Chem.* **11** 9
- [52] Maréchal Y 2011 *J. Mol. Struct.* **1004** 146
- [53] Heyden M, Sun J, Funkner S, Mathias G, Forbert H, Havenith M, Marx D 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107** 12068
- [54] 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]
- [55] Zhang Q L, Wu Y X, Yang R Y, Zhang J L, Wang R F 2021 *Chem. Phys. Lett.* **762** 138139
- [56] Sun Q 2009 *Vib. Spectrosc.* **51** 213
- [57] Zhang Q L, Yang R Y, Jiang W Z, Huang Z Q 2016 *Nanoscale* **28** 1886
- [58] Zhu Z, Chang C, Shu Y, Song B 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 256
- [59] Conti N V, Havenith M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12800
- [60] Yang R Y, Huang Z Q, Wei S N, Zhang Q L, Jiang W Z 2017 *J. Mol. Liq.* **229** 148
- [61] Saitta A M, Saija F, Giaquinta P V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 207801
- [62] Ma M, Grey F, Shen L, Urbakh M, Wu S, Liu J Z, Liu Y L, Zheng Q S 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 692
- [63] Zhang Q L, Yang R Y, Wang C L, Hu J 2022 *Phys. Rev. Fluids* **7** 114202
- [64] Peng X Y, Zhou H 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 240701 (in Chinese) [彭晓昱, 周欢 2021 物理学报 **70** 240701]
- [65] Sun T Y, Zhu Z 2022 *J. Membr. Sci.* **662** 121026

Molecular dynamics simulation of infrared absorption spectra of one-dimensional ordered single-file water*

Zhang Qi-Lin^{1)2)†} Wang Rui-Feng²⁾ Zhou Tong²⁾
Wang Yun-Jie²⁾ Liu Qi^{2)‡}

1) (*School of Mathematics-Physics and Finance, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China*)

(Received 22 October 2022; revised manuscript received 14 January 2023)

Abstract

Compared with bulk water (BW), the water in nanochannels usually shows unique structural and dynamic properties, which is still unable to be effectively detected and characterized by existing experimental techniques. The spectrum is an effective technical means for studying and identifying the material composition and characteristics. In this study, the infrared absorption spectra of one-dimensional ordered single-file water (SW) confined in (6, 6) single-walled carbon nanotubes are calculated by molecular dynamics simulation. It is found that the ordered arrangement of SW results in an obvious blue shift and enhancement of the spectral peak in the 0–35 THz range relative to the bulk water. The analysis shows that this phenomenon is caused by the change of coupling weight of libration vibrations (including rock, twist and wag modes) of SW. The twist vibration mode and wag vibration mode with higher frequency are relatively easy to occur because the binding energy decreases under the single chain structure of water, which results in the blue shift and enhancement of the spectral peak. Meanwhile, the present study shows that the spectral component characteristics of SW can well predict and explain the structural and dynamic properties of SW. Further, terahertz simulation experiments show that the infrared absorption capacity of SW basically conforms with the spectral distribution characteristics.

Keywords: single-file water, infrared absorption spectrum, molecular dynamics, terahertz electric field

PACS: 42.65.Ky, 87.50.U–, 31.15.at

DOI: [10.7498/aps.72.20222031](https://doi.org/10.7498/aps.72.20222031)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11604001), the Outstanding Youth Fund of Anhui Provincial Department of Education, China (Grant No. 2022AH020064), and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 2008085ME132).

† Corresponding author. E-mail: qlzhang@ahpu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: modieer_67@ahpu.edu.cn



一维有序单链水红外吸收光谱的分子动力学模拟

章其林 王瑞丰 周同 王允杰 刘琪

Molecular dynamics simulation of infrared absorption spectra of one-dimensional ordered single-file water

Zhang Qi-Lin Wang Rui-Feng Zhou Tong Wang Yun-Jie Liu Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 084207 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222031

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222031>

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

水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报. 2018, 67(5): 054702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172174>

单晶Ce冲击相变的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of shock-induced isostructural phase transition in single crystal Ce

物理学报. 2020, 69(11): 116202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200323>

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>

冲击波诱导水中纳米气泡塌陷的分子动力学分析

Molecular dynamics analysis of shock wave-induced nanobubble collapse in water

物理学报. 2021, 70(13): 134702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210058>

非牛顿流体剪切稀化特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on shear thinning characteristics of non-Newtonian fluids

物理学报. 2021, 70(12): 124701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202116>

纳米多孔银力学性能表征分子动力学模拟

Characterization of nanoporous silver mechanical properties by molecular dynamics simulation

物理学报. 2018, 67(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172193>