物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

碳纳米管阵列水渗透性质的研究

韩典荣　朱兴凤　戴亚飞　程承平　罗成林

Water permeability in carbon nanotube arrays

Han Dian-Rong　Zhu Xing-Feng　Dai Ya-Fei　Cheng Cheng-Ping　Luo Cheng-Lin

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 230201 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.230201
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.230201
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I23

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

高应变率压缩下纳米孔洞对金属铝塑性变形的影响研究
Plastic deformation in nanoporous aluminum subjected to high-rate uniaxial compression
物理学报.2015, 64(17): 170201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.170201

运动物体在颗粒物质中的动力学过程及最大穿透深度仿真研究
Simulation of the projectile dynamics in granular media
物理学报.2013, 62(13): 130204　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.130204

Pb 液滴在 Ni 基底润湿铺展行为的分子动力学模拟
Molecular dynamics simulation of the wetting behavior of Pb droplet on Ni substrate
物理学报.2013, 62(12): 120203　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.120203

接触角与液固界面热阻关系的分子动力学模拟
A molecular dynamics simulation on the relationship between contact angle and solid-liquid interfacial thermal resistance
物理学报.2013, 62(11): 110204　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.110204

不同温度条件下单层石墨烯纳米带弛豫性能的分子动力学研究
Relaxation properties of graphene nanoribbons at different ambient temperatures: a molecular dynamics study
物理学报.2012, 61(20): 200207　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.200207

碳纳米管阵列水渗透性质的研究*

韩典荣[1)3)] 朱兴凤[1)] 戴亚飞[1)] 程承平[1)] 罗成林[1)2)†]

1) (南京师范大学, 物理科学与技术学院, 南京 210023)

2) (江苏省光电科学技术重点实验室, 南京 210023)

3) (江苏第二师范学院, 物理与电子工程学院, 南京 210013)

(2015 年 5 月 11 日收到; 2015 年 8 月 6 日收到修改稿)

碳纳米管阵列组成的碳纳米管分子膜在生物学分子器件等方面有重要应用. 本文利用分子动力学方法计算研究水分子对 (11, 11) 碳纳米管阵列的渗透过程. 结果发现, 只有当阵列间隙面积大于 57.91 Å^2 时, 水分子才能进入阵列间隙中, 并揭示了碳管内部、阵列间隙内水分子结构随相邻碳管间距变化的演化趋势以及管内外水分子电偶极矩的分布特性.

关键词: 分子动力学, 碳纳米管阵列, 水分子, 渗透性

PACS: 02.70.Ns, 61.48.De, 89.40.Cc **DOI:** 10.7498/aps.64.230201

1 引 言

碳纳米管由于特殊的中空结构在纳米材料研究中可用作纳米级的容器和通道. 研究水在碳纳米管中的输运性质对生物活性的了解、分子器械及传感器的设计等[1−6]有重要的意义. 目前, 人们对碳纳米管中水分子的输运研究已取得了丰富的成果, 如水分子可以顺利通过直径大于 6 Å 的碳纳米管并排列成链状[7,8]; 扭转管壁的一端可以促使管内水分子的定向传输[9]; 通过静电场可以定向调控水分子在碳管内的通量[10−12]; 通过改变抽拉双壁碳管外管的速率可以调节内管里水分子的净通量和电偶极矩的分布[13]. 这些成果为分子泵的设计提供了重要信息. 相对于单根碳纳米管, 碳纳米管阵列可形成碳管膜, 在图像显示、分子筛、纳米分子泵、生物传感器及光电子器件方面有更为广泛的实际应用[14,15]. 目前, 对碳管阵列与水分子的相互作用及碳管阵列中水分子的结构与输运特性的研究已获得一些进展, 如 Li 等研究发现水在聚醚砜和碳纳米管混合形成的纳米膜的通量与碳纳米管在膜中的排列方式有关, 碳纳米管有序排列的水通量是无序排列的 3 倍, 是纯聚醚砜膜的 10 倍[16]; Fasano 等从理论和数值上研究了水在碳纳米管阵列中的自由扩散系数, 发现其与碳纳米管的直径和特征长度有关, 并给出了增加孔径宽度和加静电场两种方法控制水在碳纳米管阵列中的自由扩散[17]; Ozden 等在碳纳米管阵列两端分别加上亲水和疏水涂层, 制作成吸湿支架, 用于收集和储存空气中的水分子[18]; Kalra 等利用分子动力学研究了存在渗透梯度的情况下海水对六方结构的碳纳米膜的渗透作用, 观察到水的流量很高, 大约为每纳秒 5 个水分子, 这一研究结果为淡化海水提供了参考[19]. 总体上看, 在这些研究中少有涉及阵列中碳管间距对水分子结构及输运性质的影响. 由于水分子间、水分子与碳管间存在相互作用, 纳米级的约束空间可以迫使水分子形成稳定的氢键和相对稳定的电偶极矩取向[20−22]. 这些因素会对管内外水的分布、通量、流速产生一定的影响. 本文利用分子动力学方法细致计算了水分子在碳管阵列中的渗透过程, 分

* 国家自然科学基金青年基金 (批准号: 21203097)、江苏省高校自然科学研究项目 (批准号: 14KJB140006) 和江苏高校优势学科建设工程资助项目课题.

† 通信作者. E-mail: clluo@njnu.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

析了自由扩散阶段碳管内和碳管间隙中水分子的分布和电偶极矩取向, 发现碳管间距对水分子的密度分布、电偶极矩取向有明显影响, 这些结果对于理解碳纳米管阵列或碳管膜的水输运性质及相关生物学分子器件的设计有重要价值.

2 模型与计算方法

计算模型如图1所示, 阵列由四个(11, 11)碳管构成, 碳管半径为$r = 7.46$ Å, 长为23.40 Å, 四个管子沿z轴采用密堆积方式, 相邻碳管之间的最近距离都为d. 模拟单元的xoy截面是内角分别为60° 和120° 的平行四边形, 整个模拟单元的尺寸为$a \times a \times 80$ Å, 其中a的取值与碳管壁之间的距离d有关, 具体表达式为$4r + 2d$, 在应用周期性边界后, 可使得每个碳管都有6个近邻碳管围绕且构成正六边形, 因此所有碳管间的相互位置关系是等价的. 在本文的研究中, 相邻碳管间距分别取$d = 3.0$ Å, 3.4 Å, 7.0 Å, 它们分别对应于$a = 35.84$ Å, 36.64 Å, 43.84 Å. 在整个模拟过程中, 碳管位置固定于$z = -11.7$ Å至$z = 11.7$ Å之间. 在碳管下方$z = -55$ Å(模拟单元的底部)至$z = -12$ Å间充满密度为1 g/cm^{3}的水分子. 模拟开始前, 使水分子位于模拟单元的下部, 并在$z = -55$ Å和$z = -12$ Å处设置两个和水分子相互作用的LJ势垒(potential wall), 使水分子束缚在两个势垒间弛豫, 当水分子达到热平衡状态后(此时刻我们定为$t = 0$ ps), 模拟开始, 此时撤销$z = -12$ Å处的势垒, 并同时在$z = 25$ Å处(模拟单元的顶部)建立一个LJ势垒, 而$z = -55$ Å处的势垒以0.15 Å/ ps的速度沿着z轴移动, 以推动水分子向上渗透碳管, 200 ps后该势垒移至$z = -25$ Å后停止运动, 在200 ps后水分子自由扩散. 我们模拟了整个过程并对自由扩散后水分子的最终分布以及水分子电偶极矩的取向分布进行了计算.

计算采用LAMMPS[23]软件, 水分子模型采用SPC/E模型[24], 碳原子间的相互作用势采用AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order Potential)[25]势函数, 这一势函数可以很好的模拟碳材料在各种环境下的相互作用[26−28]. 碳和水分子间以及水分子相互作用均用LJ势描述, 具体参数为$\sigma_{\mathrm{c-o}} = 3.19$ Å, $\varepsilon_{\mathrm{c-o}} = 0.3920$ kJ/mol, $\sigma_{\mathrm{o-o}} = 3.166$ Å, $\varepsilon_{\mathrm{o-o}} = 0.650$ kJ/mol[8,29], 截断半径为10 Å. 长程静电相互作用采用Ewald求和公式计算, 其截断半径为12 Å. 模拟时, 采用Nosé-Hoover方法进行等温控制[30,31], 温度控制在300 K, 时间步长取1 fs, 总模拟时间大于1 ns.

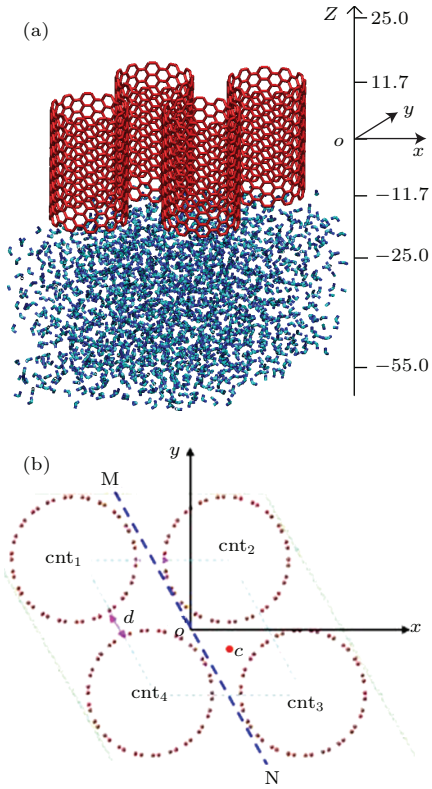

图1 (网刊彩色) 计算模型. (a) 初始时刻, 水与碳管的分布, 其中蓝色点为水分子, 红色点代表碳管原子; (b) 碳管阵列截面图, 四根碳管采用平面密堆积方式排列, 相邻三个碳管的最近距离为d, MN为过原点且平行于盒子一边的辅助线, c点为相邻三个碳管间隙空间的中心. (图中各坐标轴的单位为Å)

Fig. 1. (color online) Computational model, (a) The initial position of simulation system; Blue dots are water molecules and red dots are carbon nanotube atoms; (b) Top view of carbon nanotube array. d is the shortest distance between the nanotubes; MN s the auxiliary line that pass original point and parallel to the side of the box; C is the center of the adjacent three nanotubes.

3 模拟结果及分析

3.1 水分子的密度分布

图2为水分子自由扩散后不同管间距情况下水分子分布截面图. 当碳管间距离为3.0 Å时, 水分子未能进入碳管间隙, 只能通过碳管内部沿z方向流动, 说明此条件下的碳管间隙空间太小, 水分

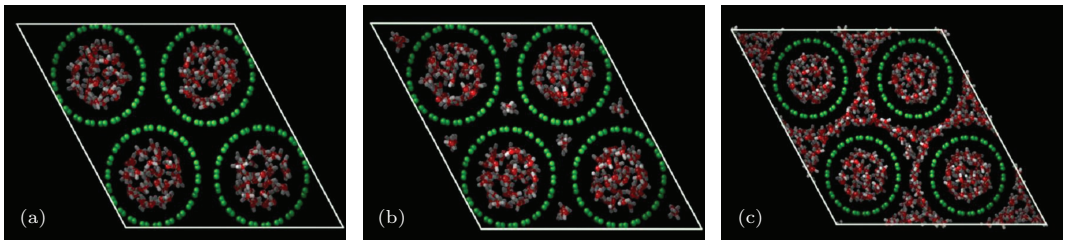

图 2 (网刊彩色) 自由扩散后水分子分布截面图 (a) $d = 3.0$ Å; (b) $d = 3.4$ Å; (c) $d = 7.0$ Å

Fig. 2. (color online) Top view of the water distribution for some distances of the carbon nanotube: (a) $d = 3.0$ Å; (b) $d = 3.4$ Å; (c) $d = 7.0$ Å.

子在间隙入口处受到端口碳原子的强烈排斥, 因而无法进入到阵列中的间隙空间. 当碳管间距离增大到3.4 Å时, 水分子开始进入碳管间隙, 但只能沿相邻三碳管间空隙的中心沿 z 方向渗透, 在这个轴线上形成一条水链.

对于碳管密堆积情形, 相邻三个碳管间隙空间的横截面积 S 可以表示为

$$S = \frac{1}{2}(2r + d)^2 \sin\frac{\pi}{3} - \frac{1}{2}\pi r^2, \tag{1}$$

其中 r 是碳管半径, d 是相邻碳管表面间的最近距离 (如图1示). 间隙面积对碳管半径的微商为

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}r} = (2\sqrt{3} - \pi)r + \sqrt{3}d > 0. \tag{2}$$

此结果表明阵列间隙空间在 d 恒定时随碳管半径增加单调增大, 即由较大半径碳管组成的阵列在 d 不变时有较大的间隙空间, 而在间隙空间固定时, 较小半径碳管组成的密排碳管阵列中, 相邻碳管必定有较大的最近距离. 实际上, 实验室制备的碳管, 其典型半径一般约在1 nm左右, 比 (11, 11) 管半径稍大, 其密排后的间隙空间在 d 相同时比 (11, 11) 管密排时的间隙空间大. 据此, 我们可以推断, 当密排碳管阵列中相邻碳管表面最近距离大于等于3.4 Å时, 阵列中间隙可以渗透水分子. 如以间隙面积大小作为是否能渗透水分子的判据则更为普适, 将 (11, 11) 管半径 $r = 7.46$ Å 及 $d = 3.4$ Å 代入 (1) 式计算得到 $S \approx 57.91$ Å^2, 即不论密排碳管半径多大, 只要间隙空间大于57.91 Å^2 时就可渗透水分子. 当碳管间最近距离增加到7.0Å时, 这个距离已大到可在相邻管的最近距离之间容纳单个水分子, 从而使相邻间隙空间内的水分子得以连通, 在每个碳管外围形成水分子圆环, 只是相邻碳管间的部分水环为该二碳管所共有, 该柱状水环的半径约为10.96 Å, 比碳管半径大约3.5 Å, 整个阵列间隙中的水分子以柱状水环的完全密堆积形式排列. 由图2 (b), (c) 明显看出, 在 $d = 3.4$ Å 向 $d = 7.0$ Å 变化的过程中, 间隙空间中的水分子排列由处于c点上的单链向围绕碳管的柱状圆环结构演化, 渗透进间隙空内的水分子数显著增加.

为了说明间隙内水分子排列结构对碳管内部水分子分布的影响, 我们统计出每个碳管内水分子沿径向的密度分布, 如图3所示.

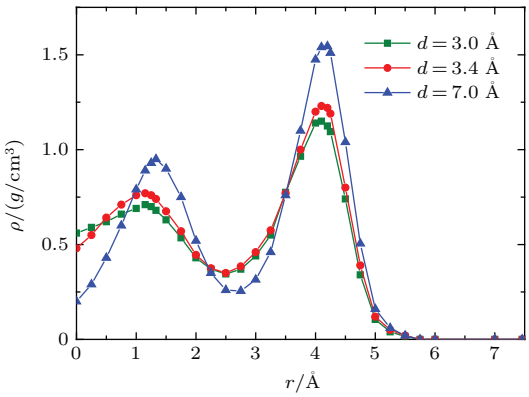

图 3 (网刊彩色) 三种管间距碳管内水分子径向密度分布.

Fig. 3. (color online) Radial distributions of the water molecules within the carbon nanotubes.

总体上, 在三种不同间距下, 碳管内水分子具有相似的径向密度分布曲线, 曲线有两个峰, 第二峰明显高于第一峰, 且具有更大的峰宽比, 表明不论管外间隙空间能否渗透进水分子, 管内水分子具有大致相似的排列形式. 然而, 径向密度分布曲线随 d 的变化仍体现出特定的变化趋势. 当 $d = 3.0$Å 或3.4Å时, 管内水分子径向分布的第一个峰值与第二个峰值均分别位于距碳管轴线1.15Å及4.20 Å处. 对比二种情况下的密度曲线, 可以发现, 除了后者在二个峰值处都更高外, 第二个峰附近的密度分布曲线几乎重合. 而在第一个峰附近, 由于前者在碳管中心轴线上有稍高的密度且峰值稍低, 因而峰宽比更小, 导致水分子在此峰附近有更为弥散的排布. 当 $d = 7.0$ Å时, 二个峰值都明显增大, 第二

个峰位仍然位于距轴线4.20 Å处, 峰宽几乎未变, 而第一峰的峰宽变窄, 中心轴线$r = 0$处的密度显著下降, 峰位向管壁方向移动到$r = 1.35$ Å处, 二个峰的峰宽比均明显增大. 以上结果可以定性解释如下, 当碳管阵列中相邻碳管间距增大时, 管外水分子由单链排列向柱状圆环型排列演化, 管外间隙空间填充的水分子急剧增加. 由于水分子是极性分子, 具有长程库仑相互作用, 当碳管间隙有大量水分子时, 它们对管内水分子的库仑吸引作用也会明显加强, 从而促使(11, 11)管内原本比较弥散的水分子柱状双层环分布向分布细锐的柱状双层环分布转变并吸引管内的水分子向管壁靠近, 但管内水分子双层环中的外环与管壁较近, 管壁碳原子对水分子在近距离的排斥作用将使管内外环水分子难以进一步靠近管壁, 因而管内水分子密度分布曲线的第二峰峰位保持几乎不变. 而内环水分子离管壁较远, 受管壁碳原子作用很小, 它们主要受到管外水分子的长程库仑力以及管内双环中外环水分子的范德瓦尔斯力及库仑力的共同作用, 导致管内水分子密度分布的第一个峰位向管壁方向移动.

3.2 水分子偶极矩取向分布

由于碳管内空间和碳管阵列间隙的限制, 水分子偶极矩取向将受到碳管本身及阵列排布的影响. 当开始推动势垒使水分子进入阵列期间(0—200 ps), 无论管内还是管外, 水分子整体上处于正偶极态(positive dipole state), 即偶极矩方向总体上与z轴方向一致. 这说明水分子在进入阵列时, 水分子中的氢原子总是率先进入阵列, 这个结果与Thomas[32]及Rinne[33]等的结论是一致的. 当势垒停止推进后, 水分子进入自由扩散阶段, 我们细致计算了自由扩散阶段(200 ps—1 ns)碳管内部和碳管外部的水分子偶极矩与管轴(z轴)夹角θ的分布情况, 如图4所示. 此阶段的偶极矩分布较前一阶段有所改变, 主要体现在自由扩散阶段开始出现明显的负偶极态(negative dipole state), 且负偶极态的比率与阵列间距呈正相关联系(如图4(a)所示). 当d为3.0 Å时, 管内偶极矩分布在$\theta = 42°$处有一个峰值, 它对应于正偶极态(positive dipole state), 然后, 随θ增大, 偶极矩分布下降, 并在$\theta = 90°$—$134°$间形成一个分布较为均匀的"平台"; 当d增大到3.4Å时, 偶极矩分布曲线在42°和134°处形成两个峰, "平台"消失, 正偶极态比率减小, 峰值下降; 当d进一步增大到7.0Å时, 偶极矩分布曲线在42°和134°处的峰值仍然保持, 但正偶极态峰值继续下降而负偶极态峰值上升, 使得曲线关于$\theta = 90°$基本对称, 正偶极态与负偶极态比率相当. 管外间隙中水分子偶极矩分布的变化则更为明显(如图4(b)所示), 当d为3.4Å时, 碳管间隙中只有一条水分子链, 偶极矩分布有两个峰, 位于37°和143°, 但正偶极态明显多于负偶极态, 这显然是缘于势垒推进阶段, 水分子总体上处于正偶极态的原因. 虽然, 水分子随后进入自由扩散阶段, 但阵列间隙太小使得偶极矩方向难以弛豫, 故间隙中水分子链的偶极矩绝大多数仍维持在正偶极态. 当d增加到7.0Å后, 阵列间隙空间已足够容纳许多水分子并形成环状. 同时, 较大的空间也使得偶极矩易于弛豫, 但有趣的是偶极矩分布关于$\theta = 90°$对称, 并在$\theta = 90°$处形成尖锐的单峰. 表明阵列间隙中水分子电偶极矩有垂直于管轴的择优取向, 也预示着间隙中水分子排列有特殊的环状结构, 该单峰特征的存在可能可以用来作为水分子环状排列结构的一个标志特性. 根据计算, 单峰所对应的面积占整个曲线面积的比率(即电偶极矩与z轴夹

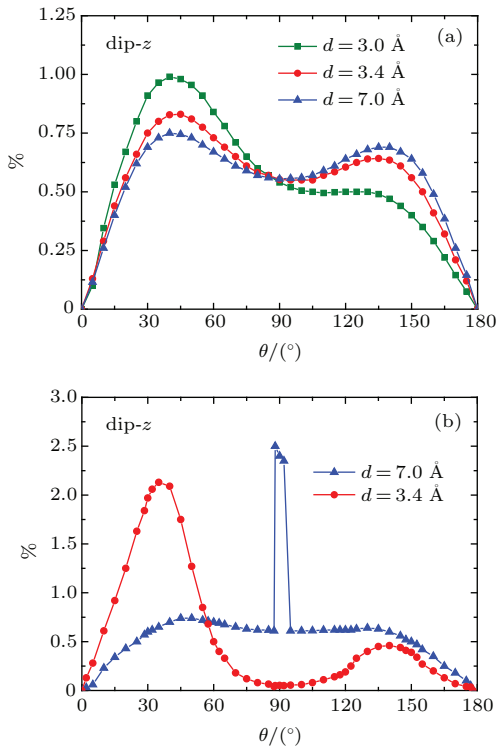

图4 (网刊彩色) 碳管内、外水分子偶极矩取向分布 (a) 管内水分子偶极矩分布; (b) 阵列间隙中水分子偶极矩分布.

Fig. 4. (color online) Dipole moment distributions of the water molecules: (a) inside carbon nanotube; (b) outside carbon nanotube.

角在85°—95°的水分子所占比率)约为15%, 可惜由于该比率值仍不够大, 难以直接从阵列间隙中的水分子结构快照图中对这一特性进行直观的表征. 结合管内、管外偶极矩分布随d的变化趋势, 可以推断, 阵列间隙中的水分子对管内水分子偶极矩有显著影响, 其主要效果是使管内水分子偶极矩正负偶极态趋于均衡分布.

4 结 论

通过对水分子在(11, 11)碳纳米管阵列中渗透过程的分子动力学计算, 我们发现阵列中碳管间距对管内及阵列间隙中水分子的结构、密度分布和偶极矩取向都有显著影响, 主要结果体现为: 水分子可以顺利进入碳管内部, 并形成边界较为弥散的双层柱状环结构. 而对于管外间隙, 只有当阵列间隙面积大于57.91 Å^{2}时, 水分子才能进入间隙空间, 形成互不连通的单链排列结构, 当间隙面积继续增大, 水分子由互不连通的单链排列向相互连通、边界共享的柱状水分子圆环密堆集结构演化. 同时, 间隙中水分子通过对管内水分子的吸引作用使管内水分子层状结构的边界由弥散变得较为细锐, 内层水分子环半径增大而更靠近管壁. 此外, 阵列间隙内水分子相对于管轴的偶极矩取向分布与间隙内水分子结构也有密切关联, 当间隙内水分子为单链结构时, 偶极矩取向分布一般为正偶极态比率大于负偶极态比率的双峰结构, 这与管内水分子偶极矩取向分布的特点类似; 当间间隙内水分子形成边界共享的环状结构后, 其偶极矩取向分布变成关于$\theta = 90°$对称, 并在$\theta = 90°$处形成尖锐峰值的单峰结构, 这一特点可能是水分子环状排列结构的一个标志特性.

参考文献

[1] de Groot B L, Grubmüller H 2001 *Science* **294** 2353

[2] Carrero-Sánchez J C, Elías A L, Mancilla R, Arrellín G, Terrones H, Laclette J P, Terrones M 2006 *Nano Lett.* **6** 1609

[3] Yang Y, Li X, Jiang J, Du H, Zhao L, Zhao Y 2010 *ACS Nano* **4** 5755

[4] Sui H X, Han B G, Lee J K, Walian P, Jap B K 2001 *Nature* **414** 872

[5] Majumder M, Chopra N, Andrews R, Hinds B J 2005 *Nature* **438** 44

[6] Holt J K, Park H G, Wang Y M, Stadermann M, Artyukhin A B, Grigoropoulos C P, Noy A, Bakajin O 2006 *Science* **312** 1034

[7] Corry B 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 1427

[8] Alexiadis A, Kassinos S 2008 *Chem. Rev.* **108** 5014

[9] Duan W H, Wang Q 2010 *ACS Nano* **4** 2338

[10] Joseph S, Aluru N R 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 064502

[11] Su J, Guo H 2011 *ACS Nano* **5** 351

[12] Wang Y, Zhao Y J, Huang J P 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 13275

[13] Cao P, Luo C L, Chen G H, Han D R, Zhu X F, Dai Y F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 116101 (in Chinese) [曹平, 罗成林, 陈贵虎, 韩典荣, 朱兴凤, 戴亚飞 2015 物理学报 **64** 116101]

[14] Sofia S, Chaniotakis N A 2003 *Anal. Bioanal. Chem.* **375** 103

[15] Wang K, Fishman H A, Dai H J, Harris J S 2006 *Nano Lett.* **6** 2043

[16] Li S Y, Liao G M, Liu Z P, Pan Y Y, Wu Q, Weng Y Y, Zhang X Y, Yang Z H, Tsui Ophelia K C 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 12171

[17] Fasano M, Chiavazzo E, Asinari P 2014 *Nanoscale Res Lett.* **9** 559

[18] Ozden S, Ge L H, Narayanan T N, Hart Amelia H. C, Yang H S, Sridhar S, Vajtai R, Ajayan P M 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **6** 10608

[19] Kalra A, Garde S, Hummer G 2003 *Proc Natl Acad Sci.* **100** 10175

[20] Koga K, Gao G T, Tanaka H, Zeng X C 2001 *Nature* **412** 802

[21] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P 2001 *Nature* **414** 188

[22] Zou J, Ji B H, Feng X Q, Gao H J 2006 *Small* **2** 1348

[23] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1

[24] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 6269

[25] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6472

[26] Wang Z, Devel M, Langlet R, Dulmet B 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205414

[27] Ni B, Sinnott S B, Mikulski P T, Harrison J A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 205505

[28] Chang X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 086102 (in Chinese) [常旭 2014 物理学报 63 086102]

[29] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Koumoutsakos P J 2003 *Phys. Chem. B* **107** 1345

[30] Nosé S 2002 *Mol. Phys.* **100** 191

[31] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695

[32] Thomas J A, McGaughey A J 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 084715-1

[33] Rinne K F, Gekle F S, Gekle S, Bonthuis D J, Netz R R 2012 *Nano Lett.* **12** 1780

Water permeability in carbon nanotube arrays*

Han Dian-Rong[1)3)] Zhu Xing-Feng[1)] Dai Ya-Fei[1)]
Cheng Cheng-Ping[1)] Luo Cheng-Lin[1)2)†]

1) (*School of Physics and Technology, Nanjing normal University, Nanjing 210023, China*)

2) (*Jiangsu Key Laboratory on Optoelectronic Technology, Nanjing 210023, China*)

3) (*School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Second Normal University, Nanjing 210013, China*)

(Received 11 May 2015; revised manuscript received 6 August 2015)

Abstract

The membrane composed of carbon nanotube arrays may be widely used in biological molecular devices, image display area and optoelectronic devices. In this paper, the water permeability of the (11, 11) carbon nanotube arrays is simulated by using the SPC/E water model and the molecular dynamics program LAMMPS at 300 K. It is found that the distance between carbon nanotubes has a significant impact on water density distribution and the electric dipole moment orientation. Regardless of the distance between the neighboring tubes, water molecules will get into the nanotubes and form a double-layer cylindrical ring structure inside the nanotubes. However, water molecules can fill into the interstitial space of the nanotube array only when the nearest distance between the neighbor the tubes is greater than 3.4 Å, or the interstitial cross area becomes greater than 57.91 $Å^2$. As the interstitial space increases, the structure of water molecules in the interstitial space will evolve from disconnected single-file chains to boundary-shared close-packing-like columnar circles. Meanwhile, the radius of the water ring inside the nanotube will increase and its boundary becomes more sharp due to the attractions from those water molecules filled in the interstitial space. Relative to the tube axis, the distributions of the water molecular electric dipole moments in the interstitial space depend upon water structures. Under the condition of single-file chain, the distribution exhibits a bimodal characteristic, which is very similar to the distribution of water dipole moments inside the nanotube. Whereas, for the boundary-shared close-packing-like water columnar circle, the distribution of dipole moments shows a unimodal characteristic and the peak corresponds to the angle 90°. This indicates that the preferred orientation of the water dipoles points to the direction perpendicular to the tube axis. These conclusions are helpful in the understanding of the water transport properties in carbon nanotube arrays.

Keywords: molecular dynamics, carbon nanotube array, water molecules, permeability

PACS: 02.70.Ns, 61.48.De, 89.40.Cc **DOI:** 10.7498/aps.64.230201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21203097), the Natural Science Foundation of Jiangsu Higher Education Institutions of China (Grant No. 14KJB140006), and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD).

† Corresponding author. E-mail: clluo@njnu.edu.cn