

评述

水的微观性质理论研究专题

纳米尺度下表界面水行为的多尺度分子动力学模拟

李晖*, 徐纪玉, 孟胜*

中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190

*联系人, 李晖, E-mail: huili8@iphy.ac.cn; 孟胜, E-mail: smeng@iphy.ac.cn

收稿日期: 2015-12-01; 接受日期: 2016-01-05

国家自然科学基金(批准号: 11374333, 11474328, 11290164)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KJZD-EW-M03)

摘要 表面界面处水的结构和性质是物理、生物、材料、化学、地质和纳米科学等领域里重要的研究课题。在当今对表界面水的科学研究当中, 基于经典力场和第一性原理计算的分子动力学(MD)模拟起到了至关重要的作用。笔者与合作者多年来从事表界面水的多尺度 MD 模拟研究, 取得了一系列进展。本评述文章介绍了我们近 5 年来在该领域所做的一系列贡献。主要包括以下几个方面: (1) 纳米水滴的接触角与衬底晶格结构的关系; (2) 界面诱导的二维冰结构; (3) 纳米孔道里的一维冰与铁电性; (4) 纳米孔的水输运; (5) 水合离子动力学与离子选择通道的微观机制。

关键词 水, 浸润, 表面, 第一性原理, 分子动力学模拟

PACS: 68.08.Bc, 61.20.Ja

1 引言

几乎所有的材料在通常状态下都暴露在水和空气中, 表、界面处水的结构和性质直接决定了接触材料的浸润特性, 从而影响甚至决定了材料表面的物理和化学性质^[1]。浸润行为无处不在。通常我们可以根据液体与接触面作用的大小将浸润分为疏水和亲水两种状态。而在生命过程中, 生物组织表面的水可以参与很多生物反应, 被称为“生物水”。因此, 在材料和生命科学领域, 表界面水的作用至关重要。一些研究发现, 水与材料表面接触的界面处的一层或者

几层水分子的结构就能决定材料的整个宏观浸润现象^[2]。这些发现提示我们, 要想真正理解宏观的浸润现象, 就必须弄清微观尺度下表面界面处水分子的行为。近年来, 纳米科学迅速发展, 纳米材料由于其表面积体积比超大, 表面的吸附水层对其性质的影响更大, 因此水在纳米材料表面的行为在纳米材料研究中更为重要^[3]。在过去的几十年里, 人们已经对微观尺度下表界面水的性质展开了广泛和深入的探索。

目前研究表界面水的微观状态的实验手段主要是近年来蓬勃发展的一些表面表征手段, 其中包括

引用格式: 李晖, 徐纪玉, 孟胜. 纳米尺度下表界面水行为的多尺度分子动力学模拟. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 057006
Li H, Xu J Y, Meng S. Surface water at nanoscale: insights from multiscale molecular dynamics simulations (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 057006, doi: 10.1360/SSPMA2015-00602

表面敏感光谱技术, 例如 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、X 射线吸收谱(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)、X 射线发射谱(X-ray Emission Spectroscopy, XES)、红外吸收谱(Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, IRAS)、拉曼光谱、和频光谱(Sum Frequency Generation Spectroscopy, SFG)等, 和表面晶体测定技术, 例如低能电子衍射(Low-Energy Electron Diffraction, LEED)、氦原子散射(Helium Atom Scattering, HAS)、X 射线衍射等^[2]. 此外, 扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)和原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)也是直接观测表面水或冰结构的有力工具^[2]. 然而所有这些实验工具都有其局限性, 例如, 光谱方法只能间接的给出表面水的一些性质, 扫描探针技术虽然可以直接观测水分子, 但是由于水分子运动过快, 表面物理学家们只能在非常低的温度下观察少量水分子在表面的状态. 因此要研究一般状态下表面水的行为, 还必须借助于理论模拟.

目前, 基于经验力场的分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟和第一性原理(First-Principles)计算是研究表界面水的结构和动力学性质的最主要的理论手段^[4]. 由于经典力场的模型简单, 计算量较小, 人们利用经典 MD 模拟已经再现了微观尺度下的水滴在表面的浸润^[5], 水流在纳米孔道下的输运^[6], 受限情况下水的相变过程^[7]. 虽然经典 MD 模拟在表界面水的研究中获得了巨大的成功, 但是经验力场仍然存在着很多局限性. 首先是水分子间的氢键是一种量子多体作用, 这种作用很难用力场精确描述. 其次, 水分子对衬底有强烈的极化作用, 尽管目前人们提出一些可极化的力场模型^[8], 但是大部分力场都缺乏适合的参数. 另外, 经典 MD 模拟的结果具有严重的模型依赖性, 往往水模型的选择会显著影响模拟结果^[9], 并且力场的可迁移性较差, 因此大部分的 MD 模拟都是研究一些模型体系. 与经验势场相比较, 第一性原理计算精度高, 结果可靠, 适用体系广泛, 但是计算量繁重, 一般用于研究少量水分子在衬底表面的吸附结构, 估算热力学稳定性等. 近年来, 随着超级计算机的发展, 以及计算算法和软件的开发, 基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)第一性原理计算的 MD (First Principles MD, FPMD)模拟方法也被广泛用于表界面水的模拟^[2].

这篇评述将简要的介绍自从 2010 年以来, 作者

和合作者们使用 FPMD 结合经典 MD 模拟所做的一系列表界面水结构性质的研究工作. 这些工作包括了材料表面结构对浸润性的调控^[10,11], 固体表面低维冰的形成和稳定性^[12,13], 纳米通道里一维冰的铁电性质探索^[14,15], 纳米水流的非经典传输性质^[16,17], 水合离子的动力学^[18], 以及人工合成离子通道设计^[19]等. 通过模拟我们发现, 水滴在材料表面的接触角除了受到宏观的表面能影响, 还很大程度决定于接触面的几何结构. 衬底上原子和电荷的微观分布会引起各种反常浸润现象, 与宏观的杨氏方程不符. 同时衬底表面的电荷分布还会导致某些稳定的二维冰结构的存在, 甚至一些有机分子也会在电荷诱导下自发形成类冰结构. 同时, 水在材料表面的浸润性还决定了水在纳米通道中输运性质. 模拟发现, 纳米尺度的水流在疏水纳米通道里会表现出超强的流动性, 而在特定尺寸和特定的结构下会形成类似一维冰结构, 从而表现出极低的流动性, 甚至具有铁电性而对外界电场产生响应. 此外我们还发现很多纳米孔道可以作为滤盐甚至离子选择的孔道. 基于 MD 模拟, 我们预测了海水淡化和离子选择的理想材料. 除了纯水, 我们还模拟了水合离子的动力学行为和其在纳米通道输运性质. 模拟得到的水合卤素阴离子的动力学行为与离子的 Hofmeister 顺序一致, 并且还可以根据阳离子水合特性探索离子通道机制, 设计人工离子通道. 下面我们将详细地介绍这些工作.

2 研究方法

在量子模拟部分, 我们主要采用基于 DFT 的第一性原理 MD 模拟方法. 其中, 交换关联部分主要采用 BLYP^[20,21]和 PBE^[22]两种泛函. 为了更好地表述水分子间的氢键作用和衬底表面的色散作用, 我们还引入了 Grimme^[23]发展的范德瓦尔斯修正. 平面波与高斯函数组成的混合基组可以在较低的波函数截断能量(280 Ry)下获得较好的能量和力的计算精度, 而模拟中价电子和包含内层电子的原子实之间的相互作用则使用 GTH 赝势来描述^[24,25]. 所有的 FPMD 模拟体系大小在 200–700 个原子之间, 时间为 20–100 ps, 使用的是 CP2K 中的 QUICKSTEP 软件包^[26,27]. 在经典 MD 模拟中, 我们一般使用 SPCE 模型^[28]去描述水分子, 分子之间的非化学键作用用静电势和 Lennard-Jones (LJ)势去描述. 模拟体系为 10^4 个原子,

时间尺度为 1–10 ns. 所有的经典模拟都是使用 GROMACS 软件包^[29]进行.

3 结果和讨论

3.1 纳米水滴的接触角与衬底结构的关系

我们知道, 材料的浸润性和材料表面的化学组分、电荷、微结构、缺陷等都有关系, 因此探索这些因素和浸润的关系是浸润机理研究中的核心问题^[1,30–32]. 由此可见, 要理解表面微观结构和浸润的关系, 我们首先必须确切地知道材料表面的微观原子结构, 但是在真实环境下的材料表面通常都存在重构、缺陷、吸附分子这些难以去除和控制的因子, 从而给研究真实材料的浸润性质带来很大的困难. 这就需要寻找一个稳定的、简单的、干净的, 并且有着确定结构的表面作为浸润研究的模型体系. 这些年来, 石墨烯的崛起, 带来了二维材料迅速发展的风暴^[33]. 石墨烯具有超高的导电性、导热性、稳定性、机械强度, 并且有可能成为未来最具有潜力的新功能材料. 因此, 石墨烯的表面浸润是影响石墨烯器件性质的重要因素之一. 此外, 石墨烯本身还具有单原子层厚度, 原子级平整和均一的六角形晶格, 以及很强的化学惰性, 因此是研究浸润现象的理想模型^[34].

此前的实验测量发现, 大部分的石墨烯表面都表现出弱疏水性, 即液滴在其表面的接触角接近 90° , 例如在 SiC 表面外延生长的石墨烯的接触角为 92.5° ^[34]. 通过调节水分子与衬底之间的范德华作用, 经典 MD 模拟可以再现实验观测的石墨烯表面的接触角^[5]. 最新的实验和理论模拟发现, 石墨烯表面的浸润性和其负载的衬底有关. 石墨烯表面的浸润性, 往往会表现出衬底材料的浸润特性. 这种性质被称为“浸润透明”特性^[35]. 因此, 自由状态石墨烯本征的浸润性测量就变得困难. 除了石墨烯, 六角硼氮片 (BN) 是另一种常见的二维材料. 除了具有与石墨烯几乎一致的几何结构外, BN 与石墨烯的电子结构迥然不同: BN 是宽禁带半导体, 并且 B 和 N 原子都带有相反的原子电荷. 因此, BN 与石墨烯的浸润性会有很大的区别. 根据之前的实验测量, BN 表面由于电荷的作用会表现出很强的亲水性, 接触角在 40° – 60° 之间^[36,37].

为了探测石墨烯和 BN 表面真实的浸润性, 我们应用 FPMD 模拟了一个纳米水滴 (125 个水分子) 分

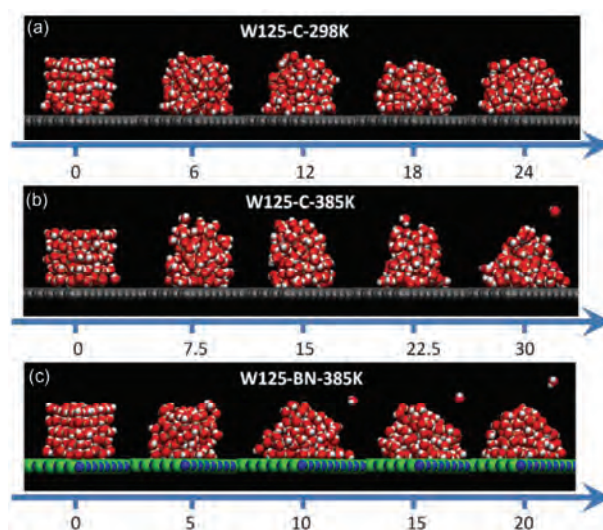


图 1 (网络版彩图)由 125 个水分子组成的纳米水滴分别在 (a) 298 K 的石墨烯; (b) 385 K 的石墨烯; (c) 385 K 的 BN 片上的形状随时间演化的快照, 时间单位为皮秒^[10]

Figure 1 (Color online) Snapshots of a water nanodroplet (125 water molecules) during the time evolution (in unit of ps) of the wetting process on a graphene sheet at (a) 298 K; (b) 385 K; and (c) on the BN sheet at 385 K [10].

别在自由悬浮的石墨烯和 BN 表面 ($3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$) 的浸润现象^[10]. 特别要提出的是, DFT 计算中水的冰点 ($\sim 400 \text{ K}$, 基于 BLYP 或 PBE) 要高于大部分经典分子力场 ($\sim 250 \text{ K}$, 使用 SPCE 模型), 而 DFT-D 的冰点大约是 360 K . 因此我们分别模拟了 298 K 和 385 K 下的浸润, 这两个温度对应着 DFT-D 中的过冷水和常温水. 如图 1 所示, 水滴从一个立方体开始, 在 15–20 ps 内弛豫成一个半球形. 通过统计最后 10 ps 内的水滴的动态平均结构, 我们可以计算出接触角. 模拟表明 398 K 下石墨烯上水滴的接触角在 87° 左右, 接近于实验上的测量值, 而在 298 K 石墨烯上的过冷水滴的接触角是 96° , 比室温情况下大 9° 左右, 说明过冷情况下固体表面更疏水. 显然, DFT 模拟得到的在冰点以上的结果更接近实验值. 另一个有趣的现象是, 我们模拟得到 BN 片上水滴的接触角为 86° , 远大于之前报道的实验值 50° – 60° , 即平整结构的 BN 的浸润性和石墨烯几乎相等.

我们猜测 BN 之所以和石墨烯一样表现出弱疏水性是因为完美的 BN 片并没有产生垂直方向的偶极矩, 此外 BN 之间的短程偶极矩对水分子作用很小, 从而未能改变水分子的指向而改变接触角. 将 BN 片人为地制造出皱褶, 模拟接触角就迅速的从 86° 衰减

到 50° 附近. 分析模拟轨迹发现, 当产生垂直方向偶极矩之后, 第一层水分子的结构也发生了重大改变. 在完美 BN 表面上, 第一层水分子大多以平躺的方式与衬底接触, 而在弯曲的 BN 面, 水分子大多数与衬底形成 T 型接触结构. 这说明褶皱等缺陷产生了长距离的偶极矩, 从而导致了亲水性. 由于实验合成的 BN 多多少少会带有大量缺陷, 而且 B, N 原子具有很大的电荷, 这些缺陷引入了大量导致亲水的因素, 因此实验测量的 BN 表面表现出亲水性. 我们的模拟也表明 BN 表面的范德华作用和石墨烯表面相当. 在此之后, 我们的合作者使用分子束外延生长出大面积的完美 BN, 在新的样品上测量的接触角为 80° 左右.

石墨烯和 BN 表面的接触角研究表明材料表面电荷的空间分布对浸润性有很大的影响. 那么材料表面不带电荷的原子的空间分布对浸润性有影响吗? 在下面的工作里, 又进一步详细地研究了材料表面的原子分布对浸润的影响. 其中, 最简单的固体表面就是具有面心立方(FCC)晶格的金属材料的表面, 通过调节晶格长度, 就可以控制材料表面的浸润性.

我们使用经典 MD 模拟去研究晶格常数对接触角的调控^[11]. 在模拟中, 通过改变衬底的 LJ 势参数, 可以获得一个相对疏水和相对亲水的固体表面. 然后, 改变这两个浸润性不同的表面的晶格参数, 并模拟了含有 2000 个水分子的水滴在其表面的接触角, 如图 2(a)所示. 正如图 2(b)中红线所示, 当表面为疏水性时, 模拟得到的水滴的接触角将会随着接触面的晶格长度增加而单调递增. 但是亲水表面的接触角与晶格常数却显示出更复杂的非单调关系, 如图 2(b)中的黑线. 整体上随着晶格的增大, 接触角也在增大, 但是在 $2.78\text{--}2.83\text{ \AA}$ 之间忽然出现了一个迅速下降的区域, 并且在 2.80 \AA 处达到最小值. 显然, 这是一个浸润性反常的区域.

通过对水滴中的氢氧密度分布、氢氧键取向分布、以及界面水分子的再定向率分析, 发现在 2.80 \AA 时, 亲水表面的第一层水会形成极为松散和无序的结构. 这层水的结构类似于体相水结构, 而在其他晶格常数的基底上第一层水会形成致密的氢键网络结构. 统计表明这种无序结构是通过破坏第一层水内的氢键网络来实现的.

这种反常浸润现象可以用水的结构来解释. 由于氢键的作用, 体相水中每个水分子倾向于与周围

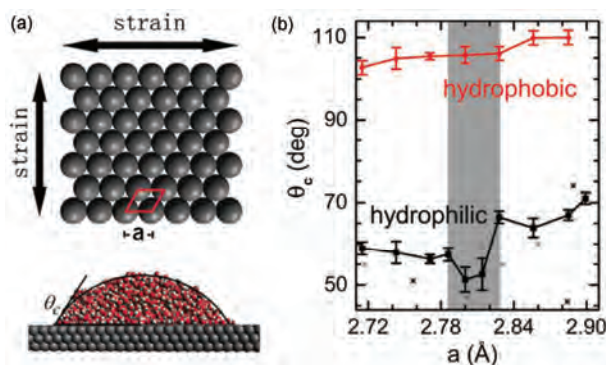


图 2 (网络版彩图)(a) 模型金属 FCC 表面和接触角示意图; (b) 水滴在亲疏水表面上形成的接触角随晶格常数的变化^[11]
Figure 2 Color online (a) Upper panel: The geometry of a model fcc crystal (111) surface. The unit cell with the lattice constant a is marked. Lower panel: The side view of a water droplet on a model substrate; (b) The contact angle as a function of surface lattice constant for both hydrophilic and hydrophobic surfaces [11].

的四个水分子形成四面体结构, 在基底表面的限制下, 该四面体按照以其 C_3 轴垂直于表面的方式排列在表面上, 2.80 \AA 恰好为体相水中相邻两个氧原子的平均距离 2.97 \AA 在表面上的投影长度. 因此, 当表面晶格常数恰好为 2.80 \AA 时, 表面原子与体相水分子的协同作用可以最大程度地影响第一层水的结构, 从而使得第一层水的结构更加接近液态体相水, 该表面表现出特殊的亲水性.

根据以上两个研究工作, 水滴在 BN 和模型体系上的反常的浸润现象表明, 材料表面的电荷和原子的空间分布会改变水滴第一层水层的结构, 从而对浸润现象产生非常复杂的影响. 这与我们的经典认识是不完全吻合的. 传统的宏观浸润角可以用基于液体表面张力平衡的杨氏方程描述,

$$\cos\theta_c = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}, \quad (1)$$

其中 γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} 分别是固气, 固液, 液气界面的自由能. 根据经典模型, 固体表面能与表面原子的密度成正比, 因此改变 BN 表面的褶皱或者小范围改变晶格常数并不会明显的改变固体表面的原子密度, 从而显著改变固体表面能, 但是却大幅增加了亲水性; 而褶皱 BN 表面和晶格参数为 2.80 \AA 的 FCC 表面都表现出反常的高亲水性, 这表明固体表面能并不能直接对应固体的浸润性. 由此可见, 宏观尺度下的杨氏方程在微观尺度下并不能完全适用. 在纳米尺度下, 我们必须对杨氏方程进行修正. 进一步分析发现, 水

滴在表面的接触角与第一层水的结构息息相关, 因此, 可以对杨氏方程加一个有关第一层水结构的修正项, 从而得到更加正确的浸润性描述.

3.2 界面诱导的二维冰结构

固体表面不但能够调控水滴接触角, 还能够调控水在表面的结晶成核过程. 在水与表面有较强相互作用的体系中, 水往往会铺满整个表面. 这种吸附在表面上的水膜在许多物理过程中都有重要的应用^[2]. 例如, 固体表面的结构, 电荷, 浸润性, 缺陷等因素, 可以影响表面冰的熔点, 甚至诱导形成一些新的冰相^[38]. 利用这些因素去控制表面成核在防冻材料中有很大的应用前景, 这也要求我们在分子层面上去研究水在固体表面的成核机理. 近年来, 在很多绝缘体和金属表面诱导产生的冰的分子结构都得到了研究. 除此之外, 理论学家们利用分子动力学模拟预测了各种各样的固体表面限制下形成的准二维冰结构, 其中包括一种双层冰结构^[7]. 这种双层冰结构在两层疏水的表面之间形成, 是由两层六边形的单层冰堆叠而成, 与普通的 I_h 结构的冰不一样. 后来这种结构在石墨烯上被发现^[39].

在真实材料体系中, 云母是一种常用的具有原子级平整的绝缘体衬底. 2010年, 有人使用 AFM 观察了白云母片表面和覆盖在其表面的一层石墨烯之间的水膜的性质^[40]. 实验发现, 在云母和石墨烯之间的单层和双层水膜的厚度与常规状态下 I_h 冰结构里的单层和双层六角形冰层的厚度一致. 这说明, 云母和石墨烯之间的水膜可能在常温状态下形成了和 I_h 冰一样的结构. 不同于之前大家研究最多的受限于疏水表面之间的二维水膜, 云母和石墨烯之间提供了一面是亲水, 另一面是疏水表面的限制, 在这亲水与疏水表面之间的薄层水膜会有什么特殊性质呢?

如图 3 所示, 利用第一性原理计算, 我们发现, 薄层水可以在云母表面完全展开形成水层, 而 I_h 结构的冰与云母(001)面的晶格尺寸有着完美的匹配, 底层的水分子的 OH 键指向云母表面的氧原子形成强力的氢键^[12]. DFT 得到的没有石墨烯覆盖的云母上 I_h 冰的结合能表明比体相的 I_h 冰略小, 所以在常温下, 云母表面的单层或者多层冰都不可能稳定存在. 但是当把石墨烯覆盖层放置在水层之上后, 水分子的结合能会被大大提高, 其中在云母和石墨烯表面之间的单层和双层 I_h 冰具有比体相 I_h 冰更大的结

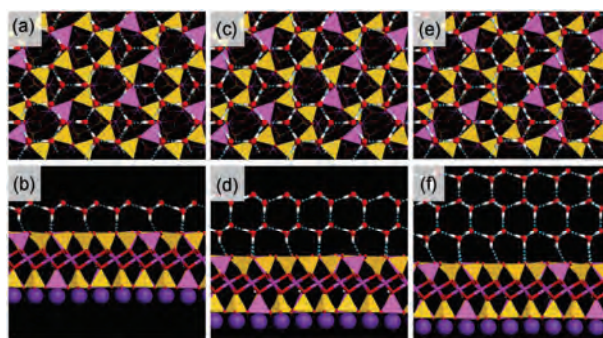


图 3 (网络版彩图)云母表面诱导形成的 I_h 冰结构, (a), (b)单层, (b), (c)双层, (c), (d); (e), (f)三层. 上图为俯视图, 下图为侧视图^[12]

Figure 3 (Color online) The structure of I_h ice induced by mica(001) surface: (a), (b) monolayer ice; (b), (c) bilayer ice; (e), (f) trilayer ice. The upper and lower panels correspond to top and side views, respectively [12].

合能. 这说明, 石墨烯覆盖层可以大幅度提高冰层的稳定性, 同时受限下的薄层 I_h 冰有可能具有比体相冰更高的熔点. 接下来, 对受限的薄层冰进行了不同温度下的 FPMD 模拟. 这里需要说明, 由于受到计算量的限制, 第一性计算的云母层不能取太厚, 从而云母对冰层的稳定作用比真实体系要低一些. 从模拟的结果来看, 受限状况下的双层 I_h 冰在 300 K 下并没有融化, 说明实验上观测到的较厚的水层应该就是薄层 I_h 冰. 模拟中的单层受限冰表现出比双层冰更差的稳定性. 但是在 300 K 时仍然能基本保持六角形结构和 OH 键指向衬底的取向, 与实验测量高度吻合. 由于三层冰在模拟融化过程中出现水分子跳动的可能性大于双层冰, 因此三层冰的稳定性不如双层冰. 我们统计了体系的扩散系数, 发现受限冰/水层的扩散系数远比液态的水低. 这表明, 即使受限冰融化了, 在云母和石墨烯之间水层也会表现出极低的流动性和极高的黏度, 有点类似过冷水的性质.

云母和石墨烯之间的常温“过冷液体”有着很大的应用潜力. 例如, 一些特殊化学反应有可能在其中进行, 由于反应速度被大大降低, 就有可能观测到反应过程, 这对催化研究有重要意义. 进一步的 AFM 实验发现, 极性有机分子四氢呋喃(THF)在云母和石墨烯之间也存在和受限水/冰类似的行为, 即 THF 分子晶体一两个分子层的厚度和极低的流动性^[41]. 根据 THF 的结构建立了云母和石墨烯限制的 THF 冰结构^[13], 见图 4. FPMD 模拟显示, THF 在云母

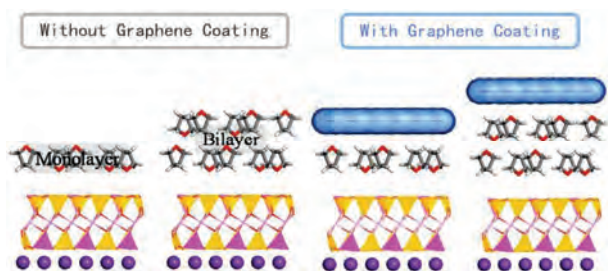


图4 (网络版彩图)云母(001)表面诱导的四氢呋喃形成的层状结构侧视图^[13]

Figure 4 (Color online) Configurations of monolayer and bilayer THF films without and with the graphene coating (blue bar), respectively [13].

和石墨烯表面表现出介于固体和常规液体之间的过冷液体的性质, 具有极低的扩散系数和相对稳定的分子取向. 由此可见, 云母和石墨烯覆盖是一种在常温下获得过冷液体的理想方法.

3.3 纳米孔道里的一维冰与铁电性

大家知道, 水在二维约束条件下有着许多特殊性质, 而其一维孔道约束下也会表现出许多反常的物理性质. 水在纳米管道的限制下会形成一些准一维的结构, 这些准一维的结构在生命科学、纳米科学、地质学中有非常重要的应用价值, 因此受到广泛关注. 纳米管中的一维水往往具有三维水所没有的性质, 其中包括一维铁电性质, 即其自身的偶极矩会随着外加电场而发生可逆的改变.

早在 2008 年, 有人就用经典 MD 模拟预测了在碳纳米管中可能形成具有一维铁电性质的一维冰结构^[42]. 但是实验上将某个特定的纳米管中填充水, 并观察其铁电性是难以实现的. 而另外一种实验室里相对容易获得的, 具有可控尺寸的纳米通道存在于金属有机框架结构(Metal Organic Framework, MOF)中. 我们的实验合作者们合成了一种分子式为 $[\text{La}_2\text{Cu}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2\}_6]_n$ 的 MOF^[14]. 在这种材料中分布着内壁带着羧基和氨基的纳米通道. 因此, 水分子很容易就会将其纳米孔道填满. 实验测得该体系具有明显电回滞曲线, 其极化方向会随着外电场的方向改变而变化. 该现象预示着这个含水的 MOF 具有一维铁电性质.

我们利用 FPMD 模拟, 寻找到了水分子填充在这个设计精巧的纳米孔道内部的结构^[14], 如图 5(a). 水分子在孔道内其实形成了一个一维冰结构, 而纳

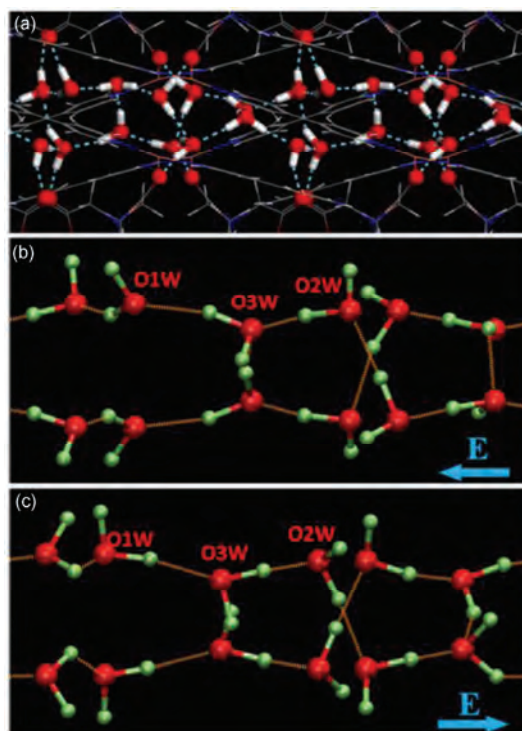


图5 (网络版彩图)(a) FPMD 模拟得到的 MOF 中的一维冰结构; (b)和(c)分别为在沿 $-a$ 和 a 方向电场作用下 MD 模拟得到一维冰中水分子的取向快照, 图中的虚线代表氢键^[14]

Figure 5 (Color online) (a) The structure of 1D ice in the channel of MOF based on FPMD simulations; (b) and (c) represent the orientations of water molecules in the channel under opposite electric fields, respectively. The hydrogen bonds are represented by dash lines [14].

米孔道内的氧原子与水分子也形成了稳定的氢键, 从而让该一维冰结构变得极其稳定. 根据 DFT 计算结果估算, 该一维冰结构的净偶极矩大约为每分子 0.75 deb. 第一性分子动力学模拟表明一维水的氧原子几乎是不动的, 但水分子可以有极大的旋转, 这会导致分子间持续的氢键的形成和断裂. 我们又在模拟中加入电场, 结果表明, 随着外电场的方向改变, 该一维冰结构的偶极矩随即被极化, 如图 5(b)和(c). 从图中可以看出, 改变外场方向时与纳米通道连接的氢键并不会断裂, 而水分子的其他氢键会断裂重组, 这样一维冰的极性就可以通过改变外场的方式改变. 此时, 每 12 个水分子的偶极矩分别为 -25.1 和 25 deb. 水分子之间动态的氢键作用以及水分子与纳米通道之间静态的氢键相互作用是一维冰铁电性的关键. 模拟证明, 这确实是第一个被实验证实的一维铁电冰.

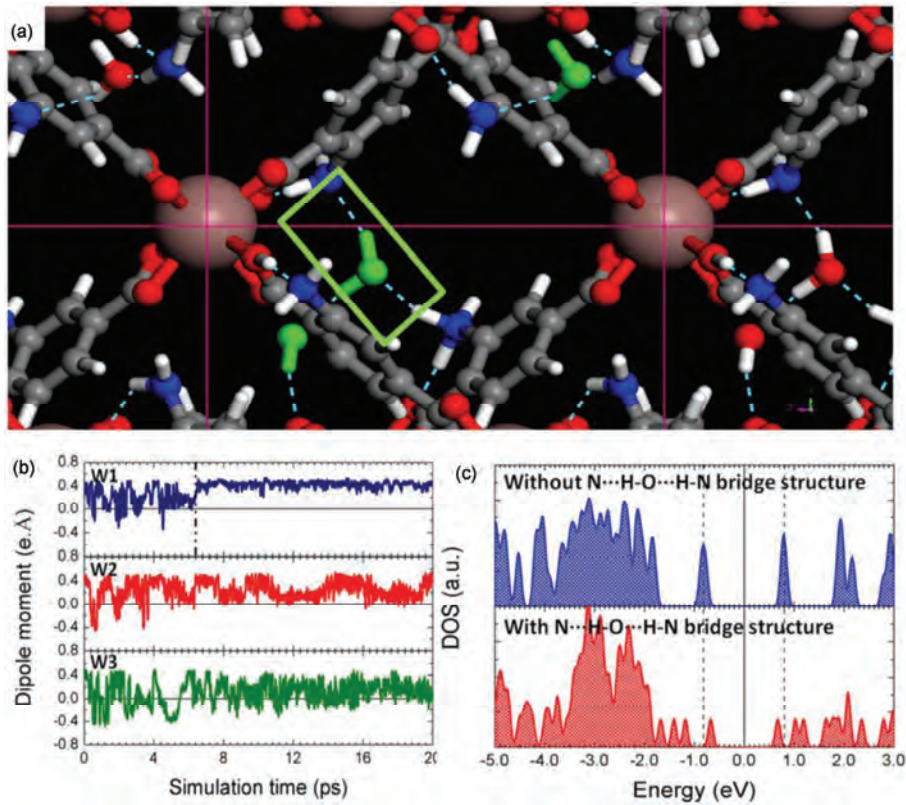


图6 (网络版彩图)(a) FPMD 模拟得到的 MOF 中的 $N\cdots H-O\cdots H-N$ 结构快照; (b) MOF 水分子水分子的偶极矩沿 z 方向的投影随时间的变化; (c) 产生桥状结构前和后的体系态密度^[15]

Figure 6 (Color online) (a) A snapshot of the stable ice-like $N\cdots H-O\cdots H-N$ bridge structure formed spontaneously in the MD simulation; (b) time-resolved dipole moment evolution of three water molecules trapped in the nano-channel of RSMOF-1; (c) local density of states (DOS) of RSMOF-1 calculated before and after the formation of the stable ice-like $N\cdots H-O\cdots H-N$ bridge structure [15].

在之后的研究中, 我们的另一些实验合作者, 他们在一种新的 MOF, $[InC_{16}H_{11}N_2O_8] \cdot 1.5H_2O$, 中也发现了铁电性质^[15]. 根据之前的研究, 预测这个 MOF 中的铁电性的来源也与其纳米孔道中的水有关. 为了寻找该 MOF 中的铁电性质来源, 根据 X 射线确定的结构对该 MOF 进行 FPMD 模拟研究^[15]. 模拟发现, 这种 MOF 中的空腔尺寸较大, 而所吸附的水分子不足以在其孔道中形成一维冰结构. 但是这些少量的游离态的水分子会和孔壁上的氨基形成一种由氢键 $N\cdots H-O\cdots H-N$ 形成的桥式稳定结构, 见图 6(a). 在图 6(b)中, MOF 中的水分子的偶极矩沿 z 方向的投影显示, 当桥状结构形成之后, 水分子的偶极矩投影就会稳定在 0.4 deb, 这表明该体系形成了一种局部的一维“冰”. 当外电场改变的时候, $-NH_3$ 上的氢原子就会转移, 整个桥结构的偶极矩会发生反转, 从而具有铁电性.

3.4 纳米孔的水运输

材料表面与水的作用不但会导致水在表面形成一些稳定的特殊结构, 还会影响纳米尺度下水流在材料表面的输运行为. 随着水资源的日益紧张, 海水淡化已经成为越来越重要的话题. 近年来, 人们发现多孔的纳米材料可能可以用作一类新型的滤水材料. 相对于传统的商业反渗透膜, 多孔纳米材料具有体积小、结构简单、滤盐效率高、速度快、能耗小等特点. 2011 年, 有人利用 MD 模拟发现, 带有纳米孔的单层石墨烯可以作为海水滤盐的理想材料^[43]. 然而实验上要制作出高密度的、尺寸可控的纳米孔的难度是非常大的. 幸运的是, 近年来人们发现了一种具有高密度单一尺寸二维纳米孔的单层材料——石墨炔^[44,45]. 如图 7 所示, 石墨炔由聚乙炔链和芳香环组成, 相邻的三条聚乙炔链可以组成三角形的二维纳米孔. 我们可以通过改变聚乙炔链中 $C=C-C=C$ 单元

的个数从而调控纳米孔的尺寸, 并且可以用石墨炔- n 来标记不同形式的石墨炔.

石墨炔的结构显示这是一种可能的纳米滤盐的材料. 第一性原理计算显示石墨炔具有极高的机械强度, 能承受非常高的压强. 在 FPMD 模拟的校准基础上, 选取了合适的力场参数, 使用经典 MD 结合研究了不同孔径的石墨炔在不同压强下的滤盐和过水行为^[16]. 如图 7 所示, 将盐水(NaCl 水溶液)放置在一块位置固定的石墨炔膜的左侧, 然后用活塞(石墨烯)从左端对体系加一定的压强 P , 水流在压强的作用下就会穿过石墨炔中的三角形纳米孔, 进到石墨炔膜的右侧. 模拟表明这种具有特殊纳米孔的石墨炔是一种极好的滤盐膜. 随着孔径的增大, 当 $n \geq 3$ 时, 水流可以通过石墨炔薄膜, 当 $n \leq 5$ 时, Na^+ , Cl^- 离子都基本不会穿过纳米孔. 模拟表明最佳薄膜是石墨炔-4, 此时有着 100% 脱盐率, 并且此时水流大小为 $13 \text{ L/cm}^2/\text{day/MPa}$, 比商业反渗透方法的效率大 3 个数量级, 并且是之前报道的石墨烯上纳米孔效率的 10 倍. 由于高压下离子透过膜时需要破坏更多的水合离子键作用, 石墨炔膜的脱盐效率随着压力增大而增大, 这与石墨烯纳米孔材料明显不同, 这暗示着石墨炔材料可以在保证脱盐效率的同时提高透水速度.

石墨炔-4 和石墨炔-5 的反常水通量行为是由于水流闯过纳米孔时刻的微观结构造成的. 通过对纳米孔区域的氢氧密度分析及势能计算, 我们发现了穿过纳米孔的离散化的水流结构, 而水分子是以量子化的方式通过纳米孔. 因此水流量随着纳米孔的增大表现出台阶状的离散式分布. 其中, 石墨炔-4 和石墨炔-5 的氧密度分布基本相似: 三个主要的最大值位于顶点附近, 水分子趋向于在那些区域透过膜. 因此, 虽然石墨炔-5 中纳米孔的面积比石墨炔-4 大 40%, 但由于大多数区域都是不能用于纳米尺度的水运输的, 石墨炔-5 与石墨炔-4 的单孔水流基本相同. 从石墨炔-6 开始三角形边上出现了三个额外的极大值, 这暗示着纳米孔三个边的位置也可以用于水运输.

受到了纳米水流穿过石墨炔的离散传输行为的启发, 我们利用经典 MD 模拟进一步研究了二维纳米孔的尺寸对穿过其中的纳米流体的调控^[17]. 具体模型是在石墨烯表面沿着 armchair 方向和 zigzag 方向切出一个矩形的纳米孔. 矩形孔的两边, 其边缘碳原子均利用氢原子进行钝化, 两个方向上的氢原子数分别为 N_a 和 N_b . 孔的尺寸可以利用两条边上氢原子

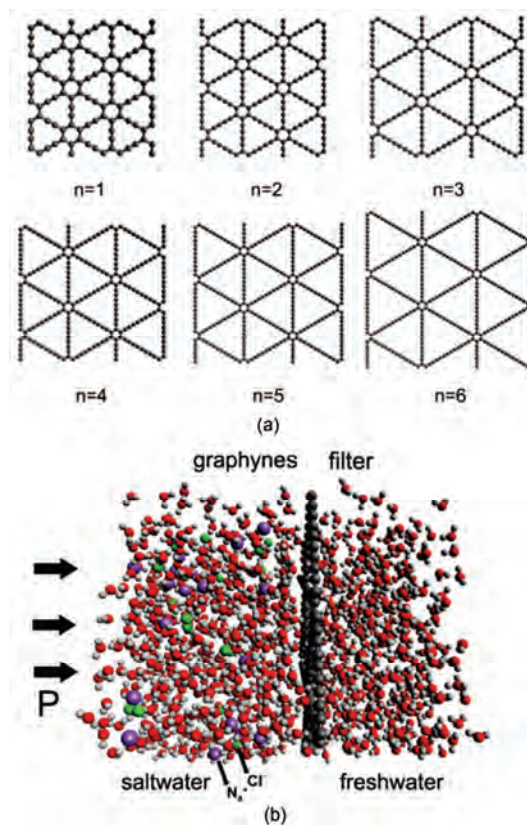


图 7 (网络版彩图)(a) 不同大小的石墨炔的纳米孔结构; (b) MD 模拟石墨炔滤盐水的模型示意图^[16]

Figure 7 (Color online) (a) The structures of graphyne sheets with various sized nanopores; (b) a side view of the simulation system [16].

的数目(N_a , N_b)来标记. 其余的模拟设置与石墨炔滤盐一致. 模拟结果表明对于尺寸足够大(直径大于 15 \AA)的孔, 水流大小线性地依赖于矩形孔的面积; 而对于小尺寸的孔, 水流与面积之间存在非线性的关系. 尤其是将大尺寸孔的水流与面积的线性关系外推小到尺寸 $N_b=4$ 的孔时, 水流应该为零, 但是模拟却表明此时存在水流.

分析发现, 当 $N_b=4$ 时存在的非零的水流实际上水分子与膜上原子之间的范德华作用补偿了一部分运输的能量损失, 从而使得水分子可以穿过. 由此可见, 小尺寸下水流与孔面积的非线性关系不能通过常规连续流体模型解释, 而应该归因于水与膜的相互作用以及水分子之间的氢键作用, 二者导致了水流微观结构的形成. 如图 8 所示为小尺寸孔的水流模式图. 由于纳米孔边缘引起的势垒降低作用, 以及同时路过的水分子之间形成的氢键作用, 小孔内产

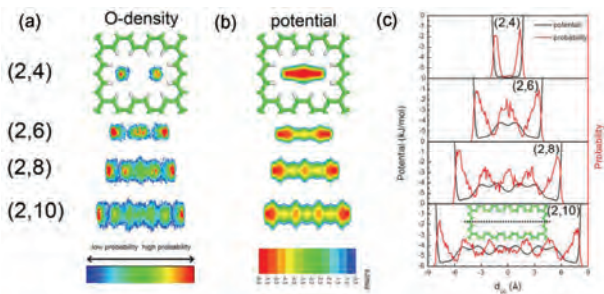


图8 (网络版彩图)(a)和(b) $N_a=2$ 缝形纳米孔中的氧密度分布图和水分子的势能分布图; (c) 氧密度和水分子势能沿缝中线的投影图^[17]

Figure 8 (Color online) (a) Oxygen density distribution and (b) the potential energy of a water molecule inside the slit-like nanopores with $N_a=2$; (c) projected oxygen density and potential energy of a water molecule inside the nano slit as a function of the distance between the water and the center of nanopore [17].

生了结构化的水流, 这种结构化的水流会增加水流的大小. 这种边缘作用对于小尺度的孔影响很大, 但对大尺寸孔的水流影响可以忽略不计, 其水流是无序的. 这种离散与连续水运输模式的临界尺度大约在 15–17 Å.

3.5 水合离子动力学与离子选择通道

最后, 介绍离子在水溶液中的行为, 以及水合离子与纳米材料之间的相互作用研究. 水合离子与生物分子的作用早在 19 世纪时就被关注. Hofmeister 发现不同的阳离子和阴离子让溶液中的蛋白质盐析出来的能力不同, 从而得到了一个 Hofmeister 序列. Hofmeister 序列对人们理解水合离子的结构、动力学性质、和其与表面界面的作用提供了参考. 近年来, 人们研究发现离子的水合结构, 以及离子与水的氢键网络结构的作用会产生很多反常的物理现象, 其中一个表现就是离子的表面趋向性. XPS 实验发现, 水溶液中的卤素离子中, 半径较小的氟离子倾向于停留在溶液内部, 而尺寸较大的溴、碘离子倾向于分布在溶液的气液界面处^[46].

为了避免经典 MD 中的模型依赖性, 利用 FPMD 模拟研究了阴离子的这种行为^[18]. 在模拟中, 建立了一个 125 个水分子的纳米水球, 然后将阴离子分布放置于水球中心和外层的位置作为初始位置. 在经过大约 100 ps 的演化之后, 发现中心和外部的氟离子全部移动到了水球内部, 而中心和外部的溴、碘离子全部移动到了水球外部, 见图 9. 这与实验观测一致.

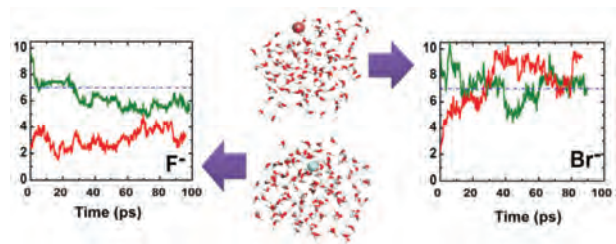


图9 (网络版彩图)在 FPMD 模拟中, 氟离子(左)和溴离子(右)在水滴中移动时, 相对于水滴质心的距离随时间的变化^[18]

Figure 9 (Color online) The distance (R) between F^- (left) and Br^- (right) ion and the COM of water droplet versus the time. Red curves represent time-dependent position of ions, starting initially from the interior region, while green curves represent time-dependent position of ions, starting initially outside the surface region [18].

而对于中等尺寸的氯离子, 既没有表现出明显的表面趋向性, 也没有表现出明显的内部趋向性. MD 模拟得到的卤素阴离子表面趋向性顺序与卤素离子的 Hofmeister 顺序一致.

进一步对水合卤素离子的结构和动力学分析发现, 氟离子的半径小, 因而周围的水分子配位数低, 且结构稳定, 所以倾向于待在体相溶液内部. 而大尺寸的溴、碘离子配位数高, 但是去水分子的作用却较弱. 因此要完全水合这两种离子是非常困难的, 一方面水合层中数目众多的水分子之间会相互排斥, 另一方面如此大尺寸的水合离子还会破坏液相中的氢键网络结构. 因此, 溴、碘离子在水中倾向于形成不完全的水合结构, 自由能差驱动它们移动到气液界面. 这个现象对大气中的臭氧形成和消灭的自由基反应非常相关.

水合离子与表界面的相互作用在生命科学中还有一个非常重要的应用, 生物离子选择通道. 在生物细胞中, 有一种常见的离子选择通道被称为钾离子通道蛋白. 它的功能是只能让钾离子自由的穿过却会把钠离子完全挡住, 从而有着非常重要的生物功能. 人们在用 X 射线晶体衍射测定了钾离子通道的结构之后发现这种钾离子通道非常狭窄^[47], 然而为什么大尺寸的钾离子和铷离子可以轻松迅速的通过狭窄的钾通道, 而小尺寸的钠离子和锂离子却被钾通道阻挡, 这个问题已经困扰了人们很久. 人们一般认为是离子通道入口处的一些特殊的氨基酸基团选择了钾离子, 但是还有很多人相信, 钾离子通道狭窄的尺寸的背后一定有着简单的物理化学原理^[48,49].

2012年, 我们的实验合作者用化学合成的方法合成了一种有机纳米通道(SONP), 这种纳米管束的疏水内壁直径大约为 6.4 \AA . 通过检测纳米通道内的离子电流发现, 该通道可以导通钾离子, 但是对钠离子有显著的阻隔作用^[50]. 这种通道的尺寸与自然的钾离子通道尺寸非常接近. 此外, 还有两篇经典 MD 模拟的工作也指出, 钾离子更容易进入尺寸小的纳米通道, 而钠离子更容易进入大尺寸的通道. 同样, 人们也发现经典力场参数选择对模拟结果有严重的影响^[48,49]. 于是利用 FPMD 模拟研究了钠、钾离子在 SONP 中的结构和热力学与动力学性质. 为了作为对比, 进一步模拟了一系列碳纳米管(CNT)中, 以及体相中, 两种离子的水合行为^[19]. 这些 CNT 的半径是从 3 到 5 \AA , 均与离子通道的半径差不多. 模拟结果表明 CNT 中水合钠离子有着更小的尺寸, 但是其水合层结构更加有序并且其水合层强度更大, 同时与处于体相水中相比, 两种离子的扩散性都得到增强. 而且模拟表明在内部平滑且疏水的 CNT 中, 水的移动性明显大于体相水的移动性. 而内部悬挂有 C-H 功能团的 SONP 在分子尺度上是粗糙的, 悬挂的功能团阻止了水合离子的平移运动, 这会明显地降低水与水合离子运输的速率. 其中最大的钾离子运输速率在(8, 8)CNT 中产生.

图 10(a)所示为钾离子与钠离子在纳米通道内外水合离子形成能差值的模拟结果, 纳米通道中钠离子比钾离子需要更高的形成能, 这也说明纳米通道对钾离子有更高的选择进入性. 其中(8, 8)CNT 给出了最大能量差, 说明(8, 8)CNT 对钾离子的选择透过性最好. 将水合能带入阿雷尼乌斯方程可以估算出不同管径下的钾钠离子选择率. 发现在极窄的纳米管中, 钾钠离子有极强的选择性, 当纳米管的尺寸变大之后选择性逐渐消失. 其中(8, 8)CNT 的离子选择透过率是 SONP 的 20 倍. 此外, 模拟表明钾离子和钠离子在溶液中都倾向于处在液体的内部, 采取完全水合的形式, 因此纳米通道的离子选择透过性与大尺寸离子处于表面的倾向无关.

模拟发现, 钾离子通道的狭窄尺寸对筛选钾离子非常有帮助. 人工合成的简单纳米通道同样具有钾离子选择性. 而(8, 8)CNT 是发现的最好的人

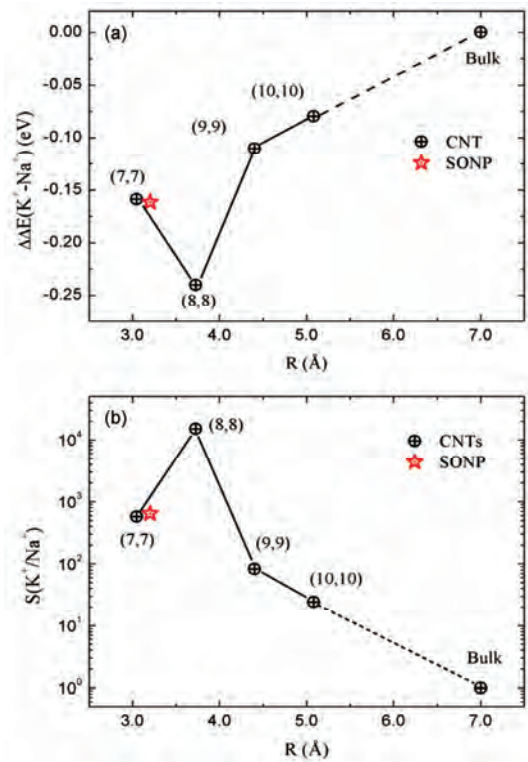


图 10 (网络版彩图)(a) 不同纳米管内, 模拟得到的钾离子与钠离子在纳米通道内外水合能差; (b) 根据阿雷尼乌斯方程(Arrhenius Equation)计算得到的钾钠离子选择率^[19]

Figure 10 (Color online) (a) Computed formation energy difference ($\Delta\Delta E$) between K^+ and Na^+ versus the radius of nanotube; (b) the selectivity S of K^+ over Na^+ computed from the formation energy difference $\Delta\Delta E$ based on Arrhenius equation [19].

工钾离子通道.

4 结论

通过以上对纳米尺度上表面的反常浸润性、界面诱导的冰结构、纳米通道中铁电性的一维冰结构、纳米孔中水的离散化传输行为、以及离子水合结构和离子通道选择机制等几部分研究工作的介绍, 发现多尺度 MD 模拟研究在表面界面水的研究领域发挥了重要的作用. 其中 FPMD 模拟更适合于具体的材料研究, 而经典 MD 模拟更适合模型体系. 随着计算技术的日新月异, 在未来, 基于第一性原理计算的 FPMD 技术, 结合经典力场模型, 必然将在水科学研究中发挥越来越重要的作用.

参考文献

- 1 Giovambattista N, Debenedetti P G, Rossky P J. Effect of surface polarity on water contact angle and interfacial hydration structure. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 9581–9587
- 2 Ewing G E. Ambient thin film water on insulator surfaces. *Chem Rev*, 2006, 106: 1511–1526
- 3 Verdager A, Sacha G M, Bluhm H, et al. Molecular structure of water at interfaces: Wetting at the nanometer scale. *Chem Rev*, 2006, 106: 1478–1510
- 4 Rahman A, Stillinger F H. Molecular dynamics study of liquid water. *J Chem Phys*, 1971, 55: 3336–3359
- 5 Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, et al. Coexistence and transition between cassie and wenzel state on pillared hydrophobic surface. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 8435–8440
- 6 Joseph S, Aluru N R. Why are carbon nanotubes fast transporters of water? *Nano Lett*, 2008, 8: 452–458
- 7 Koga K, Zeng X C, Tanaka H. Freezing of confined water: A bilayer ice phase in hydrophobic nanopores. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 5262–5264
- 8 Krekeler C, Hess B, Delle Site L. Density functional study of ion hydration for the alkali metal ions (Li^+ , Na^+ , K^+) and the halide ions (F^- , Br^- , Cl^-). *J Chem Phys*, 2006, 125: 054305
- 9 Pertsin A, Grunze M. Water-Graphite interaction and behavior of water near the graphite surface. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 1357–1364
- 10 Li H, Zeng X C. Wetting and interfacial properties of water nanodroplets in contact with graphene and monolayer boron nitride sheets. *ACS Nano*, 2012, 6: 2401–2409
- 11 Zhu C Q, Li H, Huang Y F, et al. Microscopic insight into surface wetting: Relations between interfacial water structure and the underlying lattice constant. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 126101
- 12 Li H, Zeng X C. Two dimensional epitaxial water adlayer on mica with graphene coating: An *ab initio* molecular dynamics study. *J Chem Theory Comput*, 2012, 8: 3034–3043
- 13 Chen S, Li H, Cao P, et al. Understanding liquid-solid-like behavior of tetrahydrofuran adlayers at room temperature between graphene and Mica: A Born-Oppenheimer molecular dynamics study. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 21894–21900
- 14 Zhao H X, Kong X J, Li H, et al. Transition from one-dimensional water to ferroelectric ice within a supramolecular architecture. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 3481–3486
- 15 Pan L, Liu G, Li H, et al. A resistance-switchable and ferroelectric metal-organic framework. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 17477–17483
- 16 Zhu C Q, Li H, Zeng X C, et al. Quantized water transport: Ideal desalination through graphyne-4 membrane. *Sci Rep*, 2013, 3: 3163–3169
- 17 Zhu C Q, Li H, Meng S. Transport behavior of water molecules through two-dimensional nanopores. *J Chem Phys*, 2014, 141: 18C528
- 18 Zhao Y, Li H, Zeng X C. First-principles molecular dynamics simulation of atmospherically relevant anion solvation in supercooled water droplet. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15549–15558
- 19 Li H, Francisco J S, Zeng X C. Unraveling the mechanism of selective ion transport in hydrophobic subnanometer channels. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 10851–10856
- 20 Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A*, 1988, 38: 3098–3100
- 21 Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 22 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 23 Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comput Chem*, 2006, 27: 1787–1799
- 24 Goedecker S, Teter M, Hutter J. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Phys Rev B-Condens Matter*, 1996, 54: 1703–1710
- 25 Hartwigsen C, Goedecker S, Hutter J. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phys Rev B-Condens Matter*, 1998, 58: 3641–3662
- 26 Vandevondele J, Krack M, Mohamed F, et al. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach. *Comput Phys Commun*, 2005, 167: 103–128
- 27 Lippert G, Hutter J, Parrinello M. A hybrid gaussian and plane wave density functional scheme. *Mol Phys*, 1997, 92: 477–488
- 28 Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P. The missing term in effective pair potentials. *J Phys Chem*, 1987, 91: 6269–6271
- 29 Berendsen H J C, Vanderspoel D, Vandrunen R. GROMACS: A messagepassing parallel molecular dynamics implementation. *Comput Phys Commun*, 1995, 91: 43–56
- 30 Wang C L, Lu H J, Wang Z G, et al. Stable liquid water droplet on a water monolayer formed at room temperature on ionic model substrates. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 137801

- 31 Xu Z, Gao Y, Wang C L, et al. Nanoscale hydrophilicity on metal surfaces at room temperature: Coupling lattice constants and crystal faces. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 20409–20415
- 32 Limmer D T, Willard A P, Madden P, et al. Hydration of metal surfaces can be dynamically heterogeneous and hydrophobic. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 4200–4205
- 33 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 34 Shin Y J, Wang Y, Huang H, et al. Surface-energy engineering of graphene. *Langmuir*, 2010, 26: 3798–3802
- 35 Rafiee J, Mi X, Gullapalli H, et al. Wetting transparency of graphene. *Nature Mater*, 2012, 11: 217–222
- 36 Li G X, Liu Y, Wang B, Song X M, et al. Preparation of transparent bn films with superhydrophobic surface. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 5299–5303
- 37 Lee C H, Drelich J, Yap Y K. Superhydrophobicity of boron nitride nanotubes grown on silicon substrates. *Langmuir*, 2009, 25: 4853–4860
- 38 Kimmel G A, Petrik N G, Dohna'lek Z, et al. Crystalline ice growth on Pt(111): Observation of a hydrophobic water monolayer. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 166102
- 39 Kimmel G A, Matthiesen J, Baer M, et al. No confinement needed: Observation of a metastable hydrophobic wetting two-layer ice on graphene. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12838–12844
- 40 Xu K, Cao P, Heath J R. Graphene visualizes the first water adlayers on mica at ambient conditions. *Science*, 2010, 329: 1188–1191
- 41 Cao P, Xu K, Varghese J O, et al. Atomic force microscopy characterization of room-temperature adlayers of small organic molecules through graphene templating. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2334–2337
- 42 Luo C F, Fa W, Zhou J, et al. Ferroelectric ordering in ice nanotubes confined in carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2008, 8: 2607–2612
- 43 Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Water desalination across nanoporous graphene. *Nano Lett*, 2012, 12: 3602–3608
- 44 Diederich F. Carbon scaffolding: Building acetylenic all-carbon and carbon-rich compounds. *Nature*, 1994, 369: 199–207
- 45 Bunz U H F, Rubin Y, Tobe Y. Polyethynylated cyclic p-systems: Scaffoldings for novel two and three-dimensional carbon networks. *Chem Soc Rev*, 1999, 28: 107–119
- 46 Ghosal S, Hemminger J C, Bluhm H, et al. Electron spectroscopy of aqueous solution interfaces reveals surface enhancement of halides. *Science*, 2005, 307: 563–566
- 47 Doyle D A, Morais C J, Pfuetzner R A, et al. The structure of the potassium channel: Molecular basis of K^+ conduction and selectivity. *Science*, 1998, 280: 69–77
- 48 Carrillo-Tripp M, Saint-Martin H, Ortega-Blake I. Minimalist molecular model for nanopore selectivity. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 168104
- 49 Shao Q, Zhou J, Lu L, et al. Anomalous hydration shell order of Na^+ and K^+ inside carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2009, 9: 989–994
- 50 Zhou X, Liu G, Yamato K, et al. Self-assembling sub-nanometer pores with unusual mass transporting properties. *Nat Commun*, 2012, 3: 1–8