

纳米水通道内水的流动特性研究^{*}

方海平[†]

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 由于纳米水通道在水处理方面的潜在应用以及它与生物水通道的相似性,人们对纳米水通道的研究受到广泛重视.文章重点介绍了近10年来在纳米水通道方面的研究进展,特别是在外力或外电场扰动下,纳米碳管内水的流动特性.主要包括:热噪音环境下受控水通道内水流的开关特性;外电场驱动下纳米管道内水流的行为;受生物水通道的复杂结构启发的纳米水泵设计.

关键词 纳米水通道,热噪音,水流,驱动

The behavior of water transportation across nanometer size channels

FANG Hai-Ping[†]

(Shanghai Institute of Applied physics, Chinese Academy Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract The transportation of water across nanochannels has received extensive attention due to potential applications in water treatment and because of its similarities with biological water channels such as aquaporins. This article reviews some recent progress in the understanding of water transportation across nanochannels. We will focus on the on-off gating behavior in response to external mechanical and electrical signals and noise, enhancement by structure outside the channel, and uni-directional transportation driven by charges close to a channel or electric field.

Keywords nanochannel, thermal noise, water flow, enhancement

1 引言

2001年,美国的 Hummer 等通过分子动力学模拟发现:一般认为是疏水的纳米碳管内可以有水流,并且在合适半径的纳米碳管内水分子呈准一维水链结构,即水分子排成一列,逐个通过纳米碳管^[1].同一年,德国的 Groot 和 Grumuller 用分子动力学模拟了细胞膜水通道蛋白在水环境中的行为^[2].他们看到,水分子在生物水通道内也呈现出准一维水链的结构.2010年,这样的一维水链在实验上得到证实^[3].2003年, Hummer 等进一步发现,通过纳米碳管的水流量异乎寻常地大^[4].这个理论于2006年被实验所证实^[5].

国际上特别重视纳米管道内水流的流动问题,一个重要原因是它还具有重大的潜在应用价值.例如,淡水短缺是发展中国家(特别是中国)目前和将来发

展所面临的一个重大问题.国际上公认海水淡化和污水处理是主要获取淡水的方式.但是,这种方法的关键部件——过滤膜(一种能允许水分子通过而离子等被挡住的膜)的研制近40年进展甚微^[6].考虑到通过纳米碳管的水流量异乎寻常地大,人们就希望基于纳米管道的纳米技术可以在这方面有所突破.另外,化学分离、分子检测和药物传递等一些纳米技术都常常依赖于微纳米尺度通道内溶液的流动.

本文将重点介绍近10年来在纳米水通道方面的研究进展,特别是在外力或外电场扰动下纳米碳管内水的特性.主要包括:在纳米和分子尺度上,热噪音的效应不可忽略,如何在这样的热噪音环境下控制(生物)水通道内水流的开关;纳米管道内水流

^{*} 国家杰出青年基金(批准号:10825520)、上海市学术带头人(批准号:B11)资助项目;中国科学院知识创新工程重要方向项目
2010-12-20 收到

[†] Email:fanghaiping@sinap.ac.cn

在外电场下的行为;生物水通道的复杂结构对通道内的水流起什么作用.

2 纳米水通道方面的研究进展

在介绍纳米水通道内的水以前,首先回顾一下水的特性.从宏观上说,水是中性的.但单个水分子是有极性的.一个水分子由一个氧原子和两个氢原子组成,氢—氧—氢原子间的夹角约是 104.52° .由于部分电子从氧原子的 p_z 轨道转移到氢原子的空 s 轨道,氢、氧原子分别残留有一定的正、负电荷,导致水分子成为一个极性分子.这样,一个水分子的氧原子可以与相邻的另一个水分子的氢原子产生相互作用,形成氢键.氢键的强度远大于一般的相互作用,其能量可以是热运动能量的十几倍.一般认为,水的很多奇异特性(例如水在 4°C 以下热缩冷胀以及有特别大的热容等特性)都起源于氢键的存在^[7].

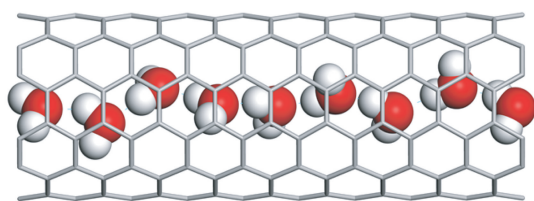


图1 水分子在纳米碳管中的示意图(红色小球和白色小球分别代表水分子中的氧原子和氢原子.可以看出,每个水分子的氧原子都在氢原子的右侧.考虑到每个水分子中的氧原子都有残留的负电荷,氢原子都有残留的正电荷,因此,每个水分子的偶极都指向碳管的同一侧)

当水分子被限制在特定半径的纳米管道时呈现准一维结构(见图1).由于相邻水分子之间氢键的相互作用,水分子之间一般没有空隙,这样会导致管内水分子的运动协调一致(一起向左或向右运动).特别是,根据能量最小要求,一般情况下,每个水分子的偶极都指向碳管的同一侧.由于热运动,这个水分子的集体偶极方向经过一段时间后会指向碳管的另一侧.

要减小通过这样的纳米水通道的水流,一般可以通过减小管道的半径来实现.考虑到水分子是极性分子,也可以用外电场来实现.但总的来说,需要改变管道内水分子之间的氢键特性.例如,如果希望通过减小管道的半径来切断水流,就必须打断水链和水分子之间的氢键.考虑到氢键很强,就需要将某部分管道的半径减得足够小,使相邻水分子间的氢键完全断裂.分子动力学模拟显示(见图2(a)和2(b)),对于直径仅为 8.1\AA ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$) 的单壁纳

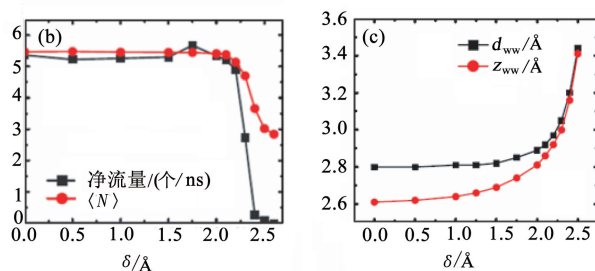
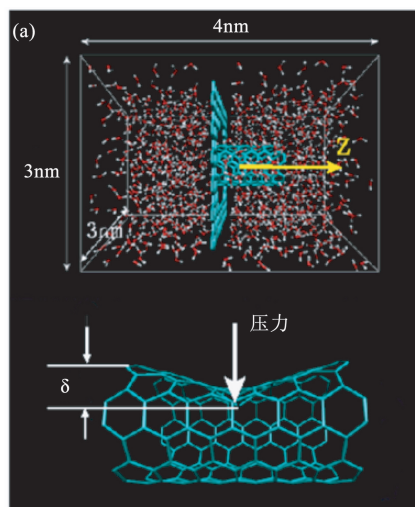


图2 (a)通过向内压碳管上的一个原子来减小通过碳管内水流的方法示意图;(b)通过碳管内净流量(flux)和碳管内水分子的平均个数 $\langle N \rangle$ 与被压碳原子向内移动量 δ 的关系;(c)被压碳原子两边水分子的距离 d_{ww} 和这个距离沿碳管轴的投影 z_{ww} 随 δ 的变化

米碳管,即使我们将某个原子向内移动 2.0\AA ,通过管道的净流量也基本保持不变.在这个系统中,管道两头设置了压强差.这里,我们定义水的流量为平均每纳秒从碳管一端进入从另一端流出的水分子个数;水的净流量为平均每纳秒从碳管左端进入管道,然后从右端离开的水分子个数与从碳管右端进入管道,然后从左端离开的水分子个数的差值.这与宏观情况完全不同:在宏观条件下,如果管道直径有大约 $1/4$ 的改变,管道内水的净流量会大大减小.当我们把这个管道上的原子再往内移动 0.3\AA ,管道内的水流基本消失.从图2(c)可以看到,当某个原子向内移动达到 2.0\AA 时,管道内水分子之间的距离基本保持不变,再略微增加这个原子的移动值,水分子间距离迅速增加,表明水链就被切断了^[8].

由于水分子是极性分子,在外电场作用下,某个水分子的运动受到限制,甚至其位置被限制在一个小范围内,导致通过水通道的水流减小甚至消失.因此,合适的外电场也可以用于控制通道内水的开关.但是,水分子之间存在氢键使它们更容易产生集体运动,这使外电场对某个水分子的运动约束非常困

难. 分子动力学模拟显示, 当我们用一个具有电子所带电量的正电荷来控制水流时, 该正电荷与纳米碳管的半径距离即使只有 1\AA , 对管道内水流的改变依然是很小的. 当电场进一步增加时, 管道内水流的改变会非常快. 例如正电荷再向纳米碳管移近 0.75\AA , 管道内水流只有原来的 20% . 这时, 正对电荷的那个水分子与电荷的相互作用大于它与相邻水分子的相互作用, 那么这个水分子就被电荷束缚住了^[9]. 这一点与前面通过加压机于碳管上的某个原子来控制水流类似, 管道内的水流有大的阈值来抵抗外界因素, 一旦超过这个阈值, 通道很快会关闭. 从这点上来说, 水通道的这个特性对于生物水通道实现它的生物学功能非常关键. 在正常的人体温度下, 热运动会使通道形变或者电荷移位. 对于体积相对较小的水通道蛋白而言, 一般认为“热运动”的干扰可能会使水分子无法正常进出水通道. 以上描述的研究表明, 内部为准一维水链的生物水通道可以有效地屏蔽小的通道形变和外电场带来的影响, 使“热运动”的扰动不起明显作用. 而当外界的信号(通道形变或外电场)足够强时, 水流的响应是很敏感的.

生物系统是长期进化的结果, 生物水通道的复杂结构应该对通道内的水流起作用. 如图 3(a) 所示, 生物水通道最主要的对内部水流有影响的电荷和部分电荷在 ar/R 区域(可等效于一个电量为 e 的电荷)和 NPA 区域(可等效于 2 个电量大约为 $0.5-0.7e$ 的电荷)^[10]. 如果将这两个区域电荷的特性赋给一个纳米碳管(见图 3(b)), 水分子就会从一端流向另一端. 该纳米管道是个可控的水分子泵^[11]. 需要说明的是, 这个纳米水泵不是一个孤立的平衡系统, 而是一个非平衡系统, 需要借助外界能量来控制这些电荷的位置, 否则它们会被热运动和

电荷与水分子之间的相互作用驱动, 离开其初始位置, 从而使单向水流消失. 在数值模拟时, 如果我们将电荷固定在其初始位置, 也可以得到类似的单向水流, 这一点也不违反热力学第二定律. 在宏观上, 固定物体内部的热运动依然存在, 其原子依然有分子和纳米尺度的运动. 如果物体的空间位置被约束得非常小, 连分子和纳米尺度的运动都没有了, 这个物体事实上是被降温了. 这样, 被固定的电荷实际上和系统的其他部分具有不同的温度, 此时这个体系相当于一个在两个不同温度的热源中工作的热机, 从而产生水的定向流动. 另外, 这样的系统可以用费曼物理学讲义中具有不同温度的荆轮^[12], 或者用最近我们对纳米荆轮所做的研究工作的结果(待发表)来理解. 还要提到的是, 最近, 中国科学院物理研究所的解思深院士等从实验上观察到均匀电场驱动纳米通道内水的定向流动^[13].

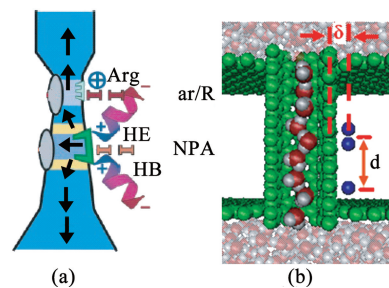


图 3 (a) 影响生物水通道内水流动的主要电荷和部分电荷在 ar/R 区域和 NPA 区域(见文献[2]); (b) 模拟系统的组成(绿色小球代表碳原子, 红色小球和白色小球分别代表水分子中的氧原子和氢原子, 蓝色小球代表正电荷, 灰色小球代表负电荷. 模拟系统中包括扶手椅型单壁碳纳米管, 长为 23\AA , 直径为 8.1\AA . 3 个电荷的电量分别为 $1.0e, 0.5e, 0.5e$, 放置在 $z = -7.9\text{\AA}$, -0.7\AA 和 0.7\AA 的位置上, $z=0$ 代表纳米碳管的中部位置)

考虑到分子力程(包括范德瓦尔斯相互作用和

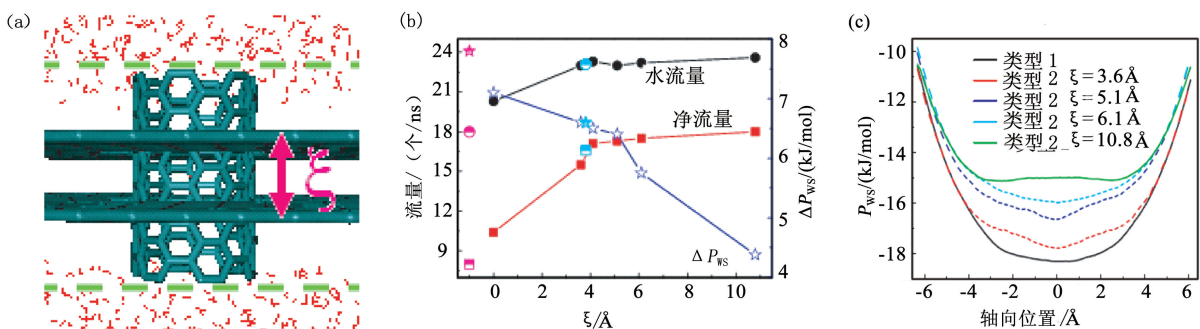


图 4 (a) 单壁碳管及其外部结构(两块石墨烯间是空的, 其他部分充满水); (b) 通过管道的 flux(水单方向通过管道的净流量)、flow(通过管道的水流量)以及管内水分子与管外结构的相互作用势的势垒深度 ΔP_{ws} 随 ξ (两块石墨烯的间距)的变化关系; (c) 不同类型的 ξ 对应的 P_{ws} (管内水分子与管外结构的相互作用势)随轴向位置(pore axis)的变化

电相互作用)都比原子间的间距大,因此,如果管道是单壁的,纳米管外面的结构会对管内水流有明显影响.如图4所示,在管道两端有压强差的情况下,分子动力学模拟显示,当外面两块板间距离改变时,通过管道的净流量(flux)有近2倍的差异^[14].从图4(c)中能够理解这个结果,内部的水分子与管外结构的相互作用势明显与两块板间距离相关.板间距离越大,势能越小,对应图4(b)中的净流量越大.这里所发现的物理机理从最近对单、双壁碳纳米管内的水流区别得到了进一步证实^[15].

从前面的讨论可以看到:对于单壁碳纳米管,管内的水可以与管外的电荷发生强相互吸引作用.这与一般认识也不太一样:水分子尽管具有极性,但每个水分子都是中性的,如果任由它在自由空间各个方位等概率转动,这个水分子与固定电荷的相互作用在长时间尺度下的平均值是零.但约束在纳米尺度上的水分子不能自由转动,其方位受到约束,导致其与电荷的相互作用势在长时间尺度下的平均值依然足够大.理解了这一点,我们就可以期望管外的电荷移动可以驱动管内的水分子运动(见图5)^[16].如果管内水中含有生物分子,那么通过操控管外的电荷来驱动管内的水-生物分子复合体,可以使不同的分子相互靠近,以便发生相互作用甚至化学反应.这样我们将会看到在常规条件下难以产生的很多动力学行为和产物.需要说明的是,在现有的实验条件下,可以在原子力显微镜或扫描隧道显微镜的针尖上修饰电荷,或加偏压,使其带净电荷,从而实现了对纳米管内水-生物分子复合体位置的操控.我们认为,该理论设计是实现纳米管中的实验室(lab-in-nanotube)构想的关键技术.

2006年,美国加州大学伯克利分校的学者在实验中发现,直径为1.6Å的纳米碳管内的水流量可以达到宏观理论预言的约1000倍.纳米碳管内的水流为什么这样大^[5]?最近的分子动力学研究表明,固体表面的水受到的阻力与其表面的曲率半径有关.当表面的曲率半径为正时(凹面),水受到的阻力比表面为平板时小,曲率半径愈小,水受到的阻力越小;而当表面的曲率半径为负时(凸面),水受到的阻力比表面为平板时大,曲率半径绝对值愈小,水受到的阻力越大.约束在细纳米碳管的水受到的阻力非常小,因而导致异常大的水流^[17].

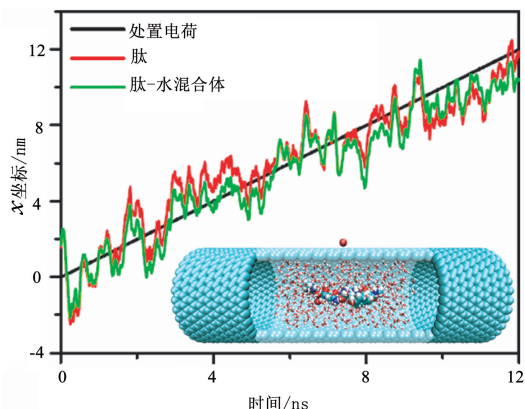


图5 外置电荷对纳米管内水和短肽分子(GNNQQNY)混合体位置的操控(图中直实线表示外置电荷的 x 坐标(沿纳米管方向)随时间的变化;曲实线表示短肽分子质心的 x 坐标随时间的变化;虚线表示短肽-水混合体质心的 x 坐标随时间的变化.蓝色管状物是碳纳米管的侧视图(为了清晰,部分碳原子在图中未作显示),纳米管正中的链状物为短肽分子(GNNQQNY),短肽分子被水分子(红色小球和白色小球分别代表水分子中的氧原子和氢原子)所包裹.纳米管外的红色圆点为电量 $0.5e$ 的外置电荷)

3 结束语

由于纳米水通道重大的潜在应用价值和其机理对生物水通道理解的重要性,纳米水通道内水的流动特性研究引起了广泛的兴趣.在这些研究中,我们在国际上率先开展了纳米水通道在外力扰动和外电场作用下的特性研究.尽管已经取得了很多进展,纳米水通道内水的流动特性依然没有完全清楚,可能需要更多的理论和实验研究.需要说明的是,目前大部分研究是建立在纳米碳管不导电这一假设的基础上.如果考虑纳米碳管可能的半导体特性,管道外电荷对管道内水分子的作用需要考虑管道对电场的屏蔽效应.我们希望将来研发的绝缘纳米管可在相关领域内得到应用.有意思的是,对于单壁纳米碳管,理论计算表明,即使纳米管是导电的,管外的电荷与管内的电荷之间依然有较强的相互作用.

参考文献

[1] De Groot B L, Grubmuller H. *Science*, 2001, 294: 2353
 [2] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. *Nature*, 2001, 414: 188
 [3] Cambre S, Schoeters B, Luyckx S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104: 207401
 [4] Kalra A, Garde S, Hummer G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2003, 100: 10175

- [5] Holt J K *et al.* Science, 2006, 312:1034
- [6] Service R F. Science, 2006, 313:1088
- [7] 涂育松,方海平. 物理,2010, 39:79 [Tu Y S, Fang H P. Wuli (physics),2010,39:79]
- [8] Wan R Z, Li J Y, Lu H J *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2005, 127:7166
- [9] Li J Y, Gong X J, Lu H J *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2007,104:3687
- [10] Branden C, Tooze J. Introduction to Protein Structure. New York :Garland Publishing, 1991
- [11] Gong X J, Li J Y, Lu H J *et al.* A Nature Nanotech. , 2007, 2:709
- [12] Feynman R P, Leighton R B, Sands M. The Feynman Lectures on Physics, Vol. 1. (Chapter 46, Addison-Wesley, Reading, MA, 1963)
- [13] Zhao Y C *et al.* Adv. Mater. ,2008, 20:1772
- [14] Liu P *et al.* Nano Lett. ,2009,9:1386
- [15] Gong X J, Li J Y, Lu H J *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2008,101: 257801
- [16] Xiu P, Zhou B, Qi W P *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2009, 131:2840
- [17] Falk K, Sedlmeier F, Joly L *et al.* Nano Lett. ,2010,10: 4067