

文章编号: 2095-2163(2019)05-0063-05

中图分类号: O641

文献标志码: A

基于 LAMMPS 的含缺陷碳纳米管分子动力学研究

钱雨辰, 曹达敏, 何法江

(上海工程技术大学 航空运输学院, 上海 201620)

摘要: 碳纳米管具有结构的均匀性、简单性和材料的稳定性特点, 同时也拥有与生物通道相似的运输性质, 因此碳纳米管成为观察受限水分子结构、研究受限水分子动力学特性的理想材料。完美的碳纳米管在实际制备中几乎无法获得, 管壁中不可避免地存在缺陷, 这些缺陷会对碳纳米管的物理特性造成一定程度的影响。本文基于 LAMMPS, 选用一种含缺陷的碳纳米管, 采用分子动力学方法模拟研究了受限体系下水分子在这种含缺陷的碳纳米管中运输的微观行为。结果表明, 当相同长度的缺陷出现在管内不同位置时, 扩散系数最大可相差 70% 以上, 因此缺陷的位置对水在碳纳米管中的运输有着至关重要的影响, 这对碳纳米管的制备及应用具有一定的指导意义。

关键词: 受限水; 碳纳米管; 纳米运输; 分子动力学模拟

Molecular dynamics study of the carbon nanotubes containing defects on LAMMPS

QIAN Yuchen, CAO Damin, HE Fajiang

(School of Air Transportation, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

【Abstract】 Carbon nanotubes (CNTs) are characterized by structural uniformity, simplicity and material stability, as well as transport properties similar to biological channels. Therefore, CNTs have become an ideal material to observe the structure of confined water molecules and study the dynamic characteristics of restricted water molecules. Perfect carbon nanotubes are almost impossible to obtain in the actual preparation, and inevitably there are defects in the tube wall, which will affect the physical properties of carbon nanotubes to some extent. In this paper, based on LAMMPS, a kind of carbon nanotubes containing defects is selected and the microscopic behavior of water molecules transported in such nanotubes containing defects is simulated by using molecular dynamics method. The results show that when the defect of the same length appears at different positions in the tube, the maximum difference of diffusion coefficient can be more than 70%, so the location of the defect has a crucial influence on the transport of water in the carbon nanotubes, and has certain guiding significance for the preparation and application of carbon nanotubes.

【Key words】 confined water; carbon nanotubes; Nano transport; molecular dynamic simulation

0 引言

1991年,日本物理学家 Iijima^[1]发现了一种新型的碳结构—碳纳米管(CNTs),碳纳米管径通常在 0.6~6 nm,长度一般为几十纳米到几微米。目前,实验中观测到的管径最小的碳纳米管仅为 0.3 nm,最长可达到 2 m^[2],极高的长径比使碳纳米管成为了一种优秀的一维材料。碳纳米管具有结构均匀性、简单性和材料稳定性,同时也具有与生物通道相似的运输性质,因此碳纳米管成为观测研究受限体系下的水分子结构和分子动力学特性的理想材料^[3]。近年来,碳纳米管受限水广泛应用在海水淡化、生物医疗和新能源电池等诸多领域。由于水分子在受限空间中异于体相水的化学和物理性质,目前碳纳米管受限水正在成为学界研究的热点之一。

在过去的几年里,有很多关于碳纳米管受限水的研究。Das 等人^[4]应用脉冲场梯度 NMR 方法研究了碳纳米管中的水扩散,并观察了直径为 1.4 nm 的碳纳米管中水的 SFD 模式。Joshi 等人^[5]制备了一种以氧化石墨烯为原材料的分离膜,结果发现该分离膜可以使小离子快速渗透通过。Falk 等人^[6]发现当 Armchair 型碳纳米管半径小于 0.5 nm 时,管内水分子的结构性质发生了改变,导致水分子产生快速滑移,这种小孔径石墨烯纳米孔道可以适用于水的渗透分离。Liu 等人^[7]率先研究了纳米管直径对粘度的影响,结果表明,受限水的剪切粘度大于非受限(体相)水的剪切粘度,且随着碳纳米管直径的减小,剪切粘度会增大。Joseph 等人^[8]发现,碳纳米管内的水运输受低密度区域的直接影响,许多关于水粘度的研究并没有系统地评价密度对粘度的影

作者简介: 钱雨辰(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向:分子动力学模拟;曹达敏(1983-),男,硕士,讲师,主要研究方向:计算流体力学、分子动力学模拟。

通讯作者: 曹达敏 Email:damin83730@126.com

收稿日期: 2019-07-02

响,这可能是类似系统计算值存在差异的原因之一。

在生产制备过程中,碳纳米管并不会被完美地制备出来,管壁中存在的缺陷是难以避免的,这些缺陷会对碳纳米管的物理特性(稳定性、物质输运性质等)和化学特性造成一定程度的影响。本文主要研究了水分子在含缺陷碳纳米管中的输运行为,分析相同长度的缺陷出现在管内不同位置时的扩散系数、水分子的径向分布函数和储水性能,含缺陷的碳纳米管已成为碳纳米管应用研究中最受关注的问题之一^[9-10]。

1 模拟方法

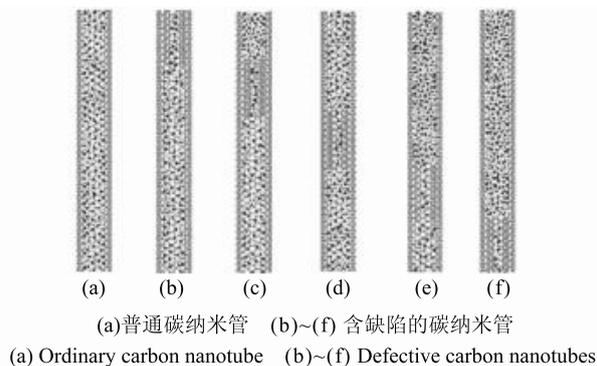
1.1 模拟模型

本文模型选用的是由2片平行的石墨烯板和碳纳米管组合而成的纳米通道,模拟盒子的大小为: $L_x = 5 \text{ nm}$, $L_y = 5 \text{ nm}$, $L_z = 2 \text{ nm}$,石墨烯板的尺寸为 $4.912 \times 4.912 \text{ nm}$,碳纳米管选用(9,9) Armchair型,长度为 9.946 nm ,内部嵌套有一段长度为 2.0825 nm 的(5,5) Armchair型碳纳米管,2根碳纳米管的组合可视为一根含有缺陷的碳纳米管。水分子模型为SPC/E^[11]型,共计7510个水分子,碳原子的参数采用AMBER03力场^[12]。模拟体系的构型如图1所示。由图1可以看到,左侧区域施加水平向右的力,使左右两侧区域形成压力差,促使左侧区域的水分子经碳纳米管向右侧区域流动。模拟模型建模软件采用的是VMD,如图2所示。其中,图2(a)为普通(9,9)碳纳米管,图(b)~(f)为含缺陷的碳纳米管,相邻两个碳纳米管的缺陷上下相差 2 nm 。



图1 模拟体系的构型

Fig. 1 Configuration of the simulation system



(a)普通碳纳米管 (b)~(f)含缺陷的碳纳米管

(a) Ordinary carbon nanotube (b)~(f) Defective carbon nanotubes

图2 普通及含缺陷的碳纳米管构型

Fig. 2 Configuration of ordinary and defective carbon nanotube

1.2 模拟过程

随着计算机模拟技术的迅猛发展与普及,其为分子动力学的模拟计算起到了有益的辅助作用。借助模拟软件,可以模拟出很多当前实验环境还无法达到的特殊条件,所以分子动力学模拟有着很好的前瞻性和指导性,可为后续的实验实践提供理论基础和指导方向。本文模拟软件使用的是LAMMPS。LAMMPS是美国Sandia国家实验室开发的一款大型原子分子并行计算模拟器,具有计算效率高、兼容性好和几乎包含当前所有主流势场的优点。

模拟选取了正则系综(NVT),采用三维周期性边界(PBC),在温度为 300 K 下观察碳纳米管道的缺陷对水分子动力学特性的影响。在整个模拟过程中,将碳纳米管和石墨烯平板保持整体结构固定。运动方程采用Velocity-Verlet算法求解,库仑相互作用采用PPPM方法计算,精确度为 10^{-4} ,非键范德华力采用12-6 L-J势函数计算,其L-J相互作用势能和静电相互作用的截断半径都为 1 nm 。

本文使用了Berendsen热浴方法^[13]来控温,该热浴方法是Berendsen等人在1984年提出的保持温度的方法,使体系与温度为 T_{bath} 的外加热源相接触,热源和体系之间的热能可以相互传递,在每个 δt 时间步长里,依据下式对温度进行调整:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_{bath} - T(t)), \quad (1)$$

其中, τ 为耦合参数,其大小决定了体系和热源耦合程度, τ 越大,耦合程度越小。对于积分(1)式,有:

$$\int_t^{T(t+\delta t)} dT = \int_t^{(t+\delta t)} \frac{1}{\tau} (T_{bath} - T(t)) dt, \quad (2)$$

其中, δt 很小,把 $T(t)$ 当作常数,有:

$$T(t + \delta t) - T(t) = \Delta T = \frac{\delta t}{\tau} (T_{bath} - T(t)), \quad (3)$$

由速度标定法可得:

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t), \quad (4)$$

代入(3)式,得:

$$\frac{\delta t}{\tau} (T_{bath} - T(t)) = (\lambda^2 - 1) T(t), \quad (5)$$

速度标定因子为:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_{bath}}{T(t)} - 1 \right), \quad (6)$$

文中, δt 选用 1 fs ,即 10^{-15} s ,耦合参数 τ 选用 0.4 ps ,则 $\delta t/\tau \approx 2.5 \times 10^{-3}$ 。这种方法的优点在于

可允许系统的温度在设定值上下浮动,更加贴合实际实验的测量值。

不同原子之间的 LJ 相互作用参数采用的是 Lorentz-Berthelot 混合规则来描述,如式 (7) 和式 (8) 所示:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad (7)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}. \quad (8)$$

模拟使用的力场参数见表 1。在本次分子动力学模拟过程中,选用 SHAKE 准则来控制水分子的键长和键角,使水分子的结构稳定性得到保证。为了使模拟体系更加准确,计算的前 50 万步为弛豫过程,在后 50 万步中抽样选取所需的物理量进行测量,每隔 100 步保存一次研究体系数据,计算 3 次选取平均值。

表 1 模拟使用的力场参数

Tab. 1 Forcefield parameters used in the simulations

Pair interaction	$\varepsilon_{ij} / (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	σ_{ii} / nm	q / e
C-C	0.233 2	0.340 0	0.000 0
O-O	0.650 2	0.316 6	-0.847 6
H-H	0.000 0	0.000 0	0.423 8

2 结果与讨论

2.1 受限水的均方位移和动能

均方位移 (MSD) 是描述分子动力学特性的重要物理量,本文计算了平行于含缺陷的碳纳米管方向水的均方位移 (MSD) 随时间的变化,如图 3 所示。基于 MSD 的斜率可以看出,碳纳米管内缺陷出现的位置对受限水的均方位移有着很大的影响。当缺陷出现在位置 b (图 2(b)) 时,受限水的均方位移

表 2 各模型的扩散系数

Tab. 2 Diffusion coefficients of the models

编号	a	b	c	d	e	f
扩散系数/(m^2/s)	1.792×10^{-9}	2.323×10^{-10}	8.574×10^{-11}	7.378×10^{-11}	6.751×10^{-11}	7.478×10^{-11}

图 4 表示不同模型下的水分子动能。通过对比各系统的动能,可以发现,不含缺陷的不同碳纳米管的动能最大,在含缺陷的碳纳米管中,当缺陷出现在管道入口处 (图 2(b)) 时动能最大,当缺陷处于管道末端 (图 2(f)) 时次之,当缺陷出现在管道正中 (图 2(e)) 时动能最小。缺陷的出现会使碳纳米管内水分子的动能减小,而缺陷位置对碳纳米管内水分子的动能也有着显著的联系。

2.2 径向分布函数

径向分布函数 (RDF) 是表征分子微观结构特

最大;当缺陷出现在位置 e (图 2(e)) 时,均方位移最小。当水从小管道流入大管道时,通量较大,这与文献 [14] 报道的结论一致。

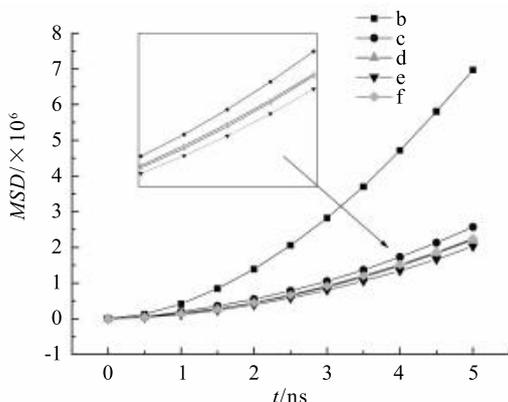


图 3 各模型均方位移随时间的变化关系

Fig. 3 The relation of MSD of each model with time

扩散系数 D 的计算可以通过 Einstein 方程求得,其计算公式可表示为:

$$D = \frac{1}{2dN} \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \{ [\overrightarrow{r}_i(t) - \overrightarrow{r}_i(0)]^2 \}. \quad (9)$$

其中, d 为体系的维数; N 为体系中的目标分子数; $\overrightarrow{r}_i(t)$ 和 $\overrightarrow{r}_i(0)$ 分别为第 i 个粒子在时刻 t 和 0 时的坐标。

将得到的 MSD 数据与时间 t 作图,拟合该曲线,斜率 a 即为 $\frac{t}{dt} \sum_{i=1}^N \{ [\overrightarrow{r}_i(t) - \overrightarrow{r}_i(0)]^2 \}$,由于 MSD 已经对粒子数 N 求了平均,因此扩散系数 D 可简化为 $D = a/6$ 。经计算对比,可以发现相同的缺陷出现在管内不同的位置时,扩散系数最大可相差 70% 以上,因此缺陷出现的位置对水在碳纳米管中输运有着至关重要的影响。各模型扩散系数见表 2。

性的一种重要物理量,其物理意义是指距离中心粒子 r 处出现另一粒子的概率密度相对于随机分布密度。本文采用 RDF 分析碳纳米管中水分子的结构。

图 5 表示不同模型下水分子的径向分布函数图。从图 5 中可以看出,受限体系中 $g_{o-o}(r)$ 的第一个峰大约在 0.27 nm 处,这与文献 [15-17] 的结论相一致。缺陷出现的位置对碳纳米管的结构稳定性有着重要的影响,在标准碳纳米管的径向分布函数图中,其次紧邻峰比较平缓,随着缺陷位置逐步后移,次紧邻峰开始变得尖锐和明显,在位置 d 时达到

最尖锐状态,后期趋于稳定,说明缺陷对碳纳米管的结构稳定性有着增强的作用,并且当缺陷出现在碳纳米管末端时,碳纳米管内流体更加稳定有序,此时碳纳米管的结构稳定性最强。

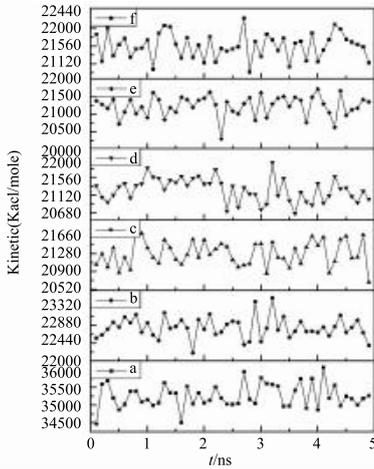


图4 各模型动能对比

Fig. 4 Kinetic energy comparison of each model

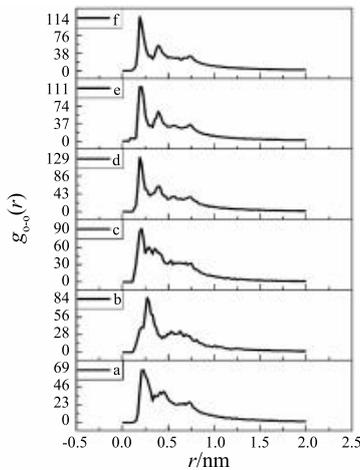


图5 水分子的径向分布函数图

Fig. 5 The radial distributions function graph of water molecules

2.3 碳纳米管内水分子的数量

碳纳米管中水分子数量随时间的变化如图6所示,选取0~100 ps内各碳纳米管内水分子的数量,模拟结果表明缺陷出现的位置对管内水分子数量有着很重要的影响。当缺陷位置越靠近出口端时,管内水分子的数量越多。当缺陷的出现在入口处时,此时管内水分子的数量最少。缺陷在碳纳米管中起到了限流的作用,水分子在流经缺陷时,大部分水分子被阻挡在缺陷外。值得注意的是,当缺陷出现在碳纳米管末端时,此时管内的水分子数量比标准碳纳米管中的水分子数量还要多,究其原因即在于管道末端被缺陷限流,水分子受外部压力驱动,大量积聚在管内无法快速流动,此时管内水分子的密度值

达到了最大。因此,即使相同长度的缺陷,出现的位置不同也会显著影响碳纳米管的储水能力。

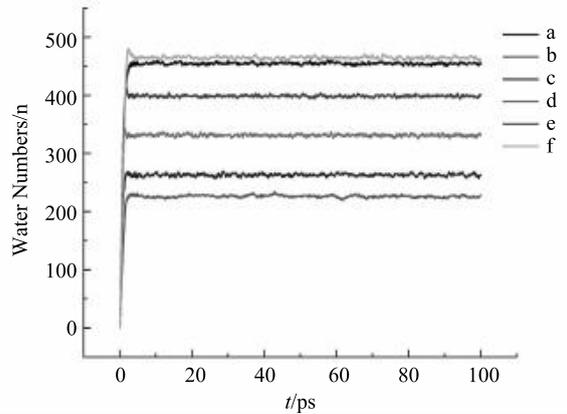


图6 碳纳米管中水分子数目随时间的变化

Fig. 6 Changes of number of water molecules over time inside carbon nanotubes

3 结束语

利用分子动力学模拟的方法,研究了受限水在含缺陷的碳纳米管运输的现象。研究表明,当缺陷出现在碳纳米管中不同位置时,扩散系数的差异十分明显。当缺陷出现在碳纳米管通道入口处时,相比于出现在碳纳米管中后端,其扩散系数高出70%。缺陷对碳纳米管的结构稳定性具有增强作用,当缺陷出现在碳纳米管末端时,稳定性最强,缺陷出现的位置可对碳纳米管内水分子的运输起到限流的作用。本文的研究结果对水分子在缺陷碳纳米管中的运输性质及储水性能有着重要的指导意义,尽管当前技术尚无法制备出完好无缺的碳纳米管,但只要将碳纳米管中的缺陷利用好,也可将其转变为优点,如纳米限流阀、分子过滤器等。

参考文献

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348):56-58.
- [2] WANG Bingwei, JIANG Song, ZHU Qianbing, et al. Continuous fabrication of meter-scale single-wall carbon nanotube films and their use in flexible and transparent integrated circuits [J]. Advanced Materials, 2018, 30(180):2057-2065.
- [3] NAKAMURA Y, OHNO T. Structure of water confined inside carbon nanotubes and water models[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 132(2-3):682-687.
- [4] DAS A, JAYANTHI S, DEEPAK H S, et al. Single-file diffusion of confined water inside SWNTs: an NMR study[J]. ACS Nano, 2010, 4(3):1687-1695.
- [5] JOSHI R K, CARBONE P, WANG F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes [J]. Science, 2014, 343(6172):752-754.