



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

硕士学位论文

碳纳米管-水界面高精度势函数研究

作者姓名：_____何建新_____

指导教师：_____施兴华 研究员 国家纳米科学中心_____

学位类别：_____理学硕士_____

学科专业：_____纳米科学与技术_____

培养单位：_____中国科学院大学中丹学院_____

2023 年 11 月

High-Accuracy Machine Learning Potential for Carbon
Nanotube-Water Interface

A thesis submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Master of Natural Science
in Chemistry

By

HE Jianxin

Supervisor: Professor SHI Xinghua

National Center for Nanoscience and Technology

November, 2023

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。承诺除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体享有著作权的研究成果，未在以往任何学位申请中全部或部分提交。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人或集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：



日期：2023 年 11 月 27 日

中国科学院大学

学位论文使用授权声明

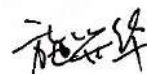
本人完全了解并同意遵守中国科学院大学有关收集、保存和使用学位论文的规定，即中国科学院大学有权按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则，保留并向国家指定或中国科学院指定机构送交学位论文的电子版和印刷版文件，且电子版与印刷版内容应完全相同，允许该论文被检索、查阅和借阅，公布本学位论文的全部或部分内容，可以采用扫描、影印、缩印等复制手段以及其他法律许可的方式保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：



导师签名：



日期：2023 年 11 月 27 日 日期：2023 年 11 月 27 日

摘 要

碳纳米管(CNT)作为碳的同素异形体,拥有独特的电学、力学和热学性质。这些性质使得 CNT 在工程技术领域具有广阔的应用前景,尤其是作为纳米尺度的水传输通道。然而, CNT 与水的相互作用涉及复杂的界面与限域环境,目前仍存在许多尚未解决的问题和挑战。在众多研究中,水分子被发现能够自发地进入到 CNT 中,并在其中展现出极低的摩擦损耗和显著的流速增强现象。这使得 CNT 在海水淡化、金属离子去除和生物分子筛选等应用领域拥有巨大的潜力。但在 CNT 与水的界面研究中,存在明显的困境:高精度界面光谱不能提供具体的原子级信息,第一性原理计算由于其计算成本过高而局限于较小的模型尺寸,而经验势函数因忽略端部效应、带电状态、以及固定电荷水模型对极化描述不足等问题,使其精度受到限制。

近年来,得益于先进的数据处理和高性能计算等技术的发展,机器学习势函数在界面领域、催化剂设计和纳米材料性质预测中逐渐展现出独特的优势。机器学习势函数的核心思想在于训练模型从大量的第一性原理数据中提取并学习其内在的物理关系,从而为材料和分子体系建立一个精确且高效的能量和力的描述模型。这种方法结合了第一性原理计算的精确性和分子动力学模拟的高效率。这使得机器学习势函数能够在高精度与计算效率之间实现完美的平衡,为碳纳米管和水界面体系提供了新的研究视角。

在本研究中,我们采用了机器学习势函数对碳纳米管和水的界面体系进行深入研究。我们首先构建了 CNT 和水相互作用的高精度 DFT 数据集。基于这一数据集,成功开发了适用于直径范围为 0.8 纳米至 1.6 纳米的 CNT-水界面体系的机器学习势函数。值得注意的是,这个势函数特意考虑了经验力场所没有考虑的 CNT 端部效应。基于这一势函数,我们对 CNT 中的水填充现象进行了深入的模拟分析。与常规的经验势函数模拟结果不同,我们发现了 CNT 的长度会影响水的进入,特别是在直径为 0.8 纳米的狭窄 CNT 中。此外,相较于经验势函数,该模型更加准确地描述了 CNT 内部的水分子结构,揭示了更为明显的分层状态,并发现了水在直径为 1.08 纳米的 CNT 中存在的特殊的水四聚体结构与运动行为。我们还对狭窄 CNT 中的单链水形成与断裂、水与 CNT 壁面的相互作用、以及水分子偶极朝向的弛豫行为进行了研究分析,为 CNT 和水的界面作用提供了更为深入的理解。

关键词: 界面水, 碳纳米管, 分子动力学, 机器学习势函数

Abstract

Carbon Nanotubes (CNTs), as allotropes of carbon, exhibit unique electrical, mechanical, and thermal properties. These characteristics position CNTs with broad application prospects in the field of engineering technology, especially as water transport channels at the nanoscale. However, the interaction between CNTs and water, particularly their interfacial properties, still poses many unresolved questions and challenges. Numerous studies have shown that water molecules spontaneously fill CNTs, displaying phenomena of ultra-low frictional losses and enhanced flow rates. Such findings highlight the significant potential of CNTs in applications like water desalination, metal ion removal, and biomolecular sieving. Yet, research into the interface between CNTs and water faces evident challenges: high-resolution interface spectroscopy fails to provide detailed atomic-level information; ab-initio calculations are restricted to smaller model sizes due to their computational cost, and empirical potential are limited in accuracy due to issues like neglecting end-effects, charged states, and inadequate descriptions of polarization with fixed charge water models.

In recent years, with the advancement of data processing and enhanced high-performance computing capabilities, machine learning potentials have gradually manifested their unique advantages in areas such as interfacial domains, catalyst design, and predictions of nanomaterial properties. The core concept of machine learning potentials lies in training models to extract and learn inherent physical relationships from vast ab-initio data, thereby establishing an accurate and efficient model to describe energy and forces for material and molecular systems. This approach harmoniously combines the precision of ab-initio calculations with the efficiency of molecular dynamics simulations, offering a fresh research perspective for the CNT-water interface system.

In this study, we employed machine learning potential method to delve deep into the SWCNT and water interfaces. Initially, we constructed a high-precision DFT dataset specifically designed for CNTs and water. Leveraging this dataset, we successfully developed a machine learning potential suitable for CNT-water interface systems with diameters ranging from 0.8 nm to 1.6 nm. Notably, this potential model has been tailored to consider CNT terminal effects, which empirical force fields often overlook. Utilizing this potential model, we conducted an in-depth exploration of the water-filling phenomenon within CNTs. In comparison to conventional empirical potential simulations, our findings suggest that the length of the CNT indeed influences water intrusion, especially evident in CNTs with a diameter of 0.8 nm. Furthermore, our model more accurately portrays the molecular structure of water inside CNTs, revealing a pronounced stratified state and identifying a unique water tetramer structure within CNTs of 1.08 nm diameter. We also studied the single-file water filling phenomena in

narrow CNTs, the interactions between water and the CNT wall, and the relaxation and alignment behaviors of water molecule dipoles, deepening our understanding of the interfacial interactions between CNTs and water.

Key Words: Interfacial Water, Carbon Nanotube, Molecular Dynamics, Machine Learning Potential

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 碳纳米管和水界面研究现状	3
1.2.1 碳纳米管的结构	3
1.2.2 水自发填充碳纳米管	5
1.2.3 碳纳米管中水的流速增强	8
1.3 机器学习势函数在界面研究中的应用	9
1.3.1 表界面研究的分子模拟方法	10
1.3.2 机器学习势在表界面研究中的应用	10
1.3.3 如何构建机器学习势函数	14
1.4 关键科学问题与本文主要工作	15
1.4.1 关键研究问题与出发点	15
1.4.2 本文主要框架	16
第 2 章 多尺度分子模拟方法	17
2.1 概述	17
2.2 第一性原理计算	17
2.2.1 电子结构理论基础	17
2.2.2 密度泛函理论基础	18
2.2.3 CP2K 计算程序特点	22
2.3 分子动力学模拟	24
2.3.1 分子动力学基本算法	25
2.3.2 常见经验势函数形式	28
2.4 机器学习势函数	30
2.4.1 机器学习势函数思想	30
2.4.2 深度势能模型的原理	32
2.5 碳纳米管与水界面体系的研究方法	34
2.5.1 力场参数与建模	34
2.5.2 模拟轨迹处理分析方法	36
第 3 章 碳纳米管和水界面机器学习势的构建	40
3.1 训练数据准备	40
3.2 局域性测试	44
3.3 数据集迭代优化	44
3.4 势函数模型测试与评估	48

3.5 本章小结.....	50
第 4 章 碳纳米管中水填充现象的模拟研究.....	51
4.1 模型构建与模拟细节.....	52
4.2 轴向和径向密度分布分析.....	53
4.3 狭窄通道中的单链水填充.....	58
4.4 本章小结.....	65
第 5 章 工作总结.....	67
5.1 工作贡献.....	67
5.2 工作展望.....	67
参考文献.....	69
附录 势函数训练参数.....	81
致谢.....	83
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果.....	84

图目录

图 1-1	势能面示意图.....	2
图 1-2	石墨烯与碳纳米管结构示意图.....	4
图 1-3	Hummer 等提出 CNT 填充动力学模型	6
图 1-4	不同方法的硅表面重构模拟结果.....	11
图 1-5	不同力场和水模型下生物分子的模拟结果.....	14
图 2-1	分子动力学流程示意图.....	24
图 2-2	周期性边界条件示意图.....	27
图 2-3	邻近列表示意图.....	27
图 2-4	水分子结构示意图.....	37
图 2-5	水分子局部环境.....	38
图 3-1	机器学习势函数构造流程.....	40
图 3-2	初始数据集模型.....	41
图 3-3	DFT 参数收敛性测试	43
图 3-4	局域性测试.....	44
图 3-5	补充候选构型选取方法示意图.....	45
图 3-6	不同模型迭代过程最大力偏差分布.....	47
图 3-7	原子受力 DFT 与 DP 模型对比图.....	49
图 3-8	不同方法计算的水的径向分布函数.....	50
图 4-1	水中开口碳纳米管模型示意图.....	51
图 4-2	氧原子在长纳米管中轴向与径向密度分布.....	53
图 4-3	氧原子在各直径纳米管中轴向与径向密度分布.....	54
图 4-4	SWCNT(8, 8)中水的局部分布	55
图 4-5	碳纳米管中水的径向分布.....	56
图 4-6	碳纳米管外水的径向分布.....	57
图 4-7	不同长度 SWCNT(6,6)中水的径向分布函数	58
图 4-8	不同 SWCNT(6, 6)中水个数分布	59

图 4-9	不同 SWCNT(6,6)中水填充数随时间变化	60
图 4-10	不同 SWCNT(6, 6)中 θ 角分布	61
图 4-11	不同 SWCNT(6,6)中 θ 角随时间变化	62
图 4-12	1.346 纳米长 SWCNT(6,6)中水链 θ 角翻转	63
图 4-13	1.346 纳米长碳狭窄纳米管中水的轴向移动	63
图 4-14	轨迹中每个水分子的 θ 角	64

表目录

表 1-1	本文使用碳纳米管模型直径范围	5
表 1-2	表界面问题常用分子模拟方法	10
表 1-3	常用于机器学习势函数研究的开源数据集	15
表 2-1	常见水模型及参数	36
表 3-1	初始数据集模型尺寸	42
表 3-2	构型探索策略	46
表 3-3	原子势能与受力预测的均方根误差	48
表 4-1	分子动力学模拟初始构型	52

第1章 绪论

1.1 引言

水在自然界中随处可见，其相关研究已涉及广泛的基础科学和应用领域，包括物理、化学、生物学、环境和材料科学。水与纳米材料表面的相互作用在多个科学和技术领域中都起着关键作用，因此已被广泛研究，例如光催化水分解^[1]、异相和均相催化^[2]、电化学^[3]和超润滑^[4]。在所有这些应用领域中，一个最基本的问题之一是如何在原子尺度上表征与理解纳米材料-界面水的相互作用，从而实现精确调控这些纳米材料特殊的物理与化学性质。表面水的复杂性源于水分子间相互作用和水与表面相互作用之间微妙的相互影响。传统研究界面水的方法主要基于光谱和衍射技术，例如和频振动光谱（SFG）、X射线衍射（XRD）、核磁共振（NMR）、中子散射等。然而，由于空间分辨率的限制，这些技术都受到了展宽和平均效应的困扰^[5]，这可能很容易模糊水-表面相互作用的微妙细节。例如，相比于表面远处的体相水，界面水分子的数量要少得多，当体系受到非选择性的外界扰动（如电磁场）时，界面水信号容易受到体相水的干扰，而非仅仅是界面。目前，对于具体的水溶液对表面结构的影响，或表面对溶液水结构的影响等基本问题我们仍难以深究。此外，在许多表征实验中，制备预设研究环境下的含水界面样本也并不容易，这使得实验中对于纳米材料-水界面原位，实时的表征也具有较大的挑战性。

近年来，分子模拟已逐渐显现为研究原子及分子单体与集体行为的有力工具。2013年，诺贝尔化学奖颁给了 Martin Karplus, Michael Levitt 和 Arieh Warshel 三位科学家，以肯定他们为“复杂化学系统的多尺度模型的开发”所作的贡献，充分印证了这一事实。如今，计算模拟已广泛应用于各种因实验方法的局限性而难以深入探索的课题。此外，结合坚实的科学理论与详尽的论证，依托于计算模拟的各种研究有望为科学研究和工程开发提供新的解题思路。在纳米科学中，基于经验力场的分子动力学（molecular dynamics, 简称 MD）或蒙特卡罗（Monte Carlo, 简称 MC）等分子模拟方法，可为我们提供凝聚态体系的原子级分辨率信息。人们可以通过这些方法直接提取模型系统中局部原子受力，动力学等信息，这使得他们成为了研究界面附近液体的结构和动态一类重要工具。例如，尽管根据偶极子近似下的 SFG 旋律可以获得界面水的振动光谱，但其无法直接从系统的原子结构来分配信号，而从头算分子动力学（ab initio molecular dynamics, 简称 AIMD）可以进行 SFG 光谱的模拟导出原子轨迹，进而为实验发现提供原子级别解释^[6]。

MD 模拟首次应用于界面水研究（水/空气）是在 1984 年^[7]，当时表面张力是唯一可以通过与实验进行比较来验证模拟数据准确性的量。如今，只要选取合

适的水模型，MD 模拟就可以计算得到与实验数据大致相当的表面张力值^[8]。此外，在模拟中 Lennard-Jones (LJ) 相互作用的长程部分和静电相互作用对表面张力值有不可忽视的贡献^[9]，因此可利用模拟得到的表面张力值与实验数据的比较来评估不同水模型在水界面处长程分子相互作用可靠性。然而，界面问题远比想象的要复杂，仅从计算的角度出发，也仍存在非常多的挑战。

当前，计算模拟方法所面临的一个最大的挑战就是计算准确度与计算效率之间的取舍权衡。尽管早在近一个世纪之前，狄拉克就指出薛定谔方程包含了描述化学现象与过程所需的一切，但时至今日我们仍无法对除最简单体系之外系统的薛定谔方程进行精确求解。目前，很多被广泛使用的计算方法都基于波恩-奥本海默近似 (Born-Oppenheimer approximation, 简称 BO 近似)。它假定电子和核运动是解耦的，基于原子核比电子重三个数量级以上的观察，忽略了核运动。核的位置只以参数的形式进入电子波函数的求解过程中。因此，BO 近似引出了势能面 (PES) 的概念，它是一个 $(3N-6)$ 维的超曲面，可根据 N 个核的位置和核电荷来计算化学系统的能量。如图 1-1 所示，分子的运动动力学完全由 PES 支配，就硬球在崎岖地形上滚动的路径受滚动表面的拓扑结构决定一样。在 PES 上，低能量的“山谷”对应于稳定的分子结构，而反应过程则可由系统从一个“山谷”越过山丘到达另一个“山谷”表示，低谷之间通常存在高能量的“山脊”，也称为过渡态。

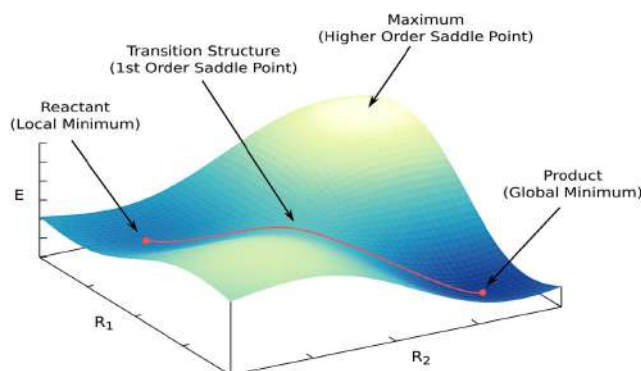


图 1-1 势能面示意图

Figure 1-1 Potential Energy Surface

广义的分子动力学都是基于势能面这一概念出发的，而我们通常在 MD 模拟中使用的“力场”或“势函数”就是为了描述这一势能面与分子结构之间的关系。这些势函数往往是基于大量的实验数据和从头算的理论计算结果来进行参数化的，它们包含了多种原子间的相互作用，例如，键合、各种非键相互作用等。基于牛顿运动方程去对这些函数的求导与原子坐标更新，人们可以通过分子动力学得到分子系统的演化信息。而一些基于 BO 近似的从头算分子动力学 (AIMD) 则不需要拟合经验参数，不预设势函数，每当原子核的坐标发生变化时，都会进行一次电子结构从头算，以确定当前核位置下的电子态，并在每一步的核坐标更

新中，都重新计算势能和力。尽管这一定程度上减小了计算量，但 AIMD 仍然是一种计算成本昂贵的方法。由此，我们可以知道虽然 MD 模拟效率高，但其非常依赖于势函数参数的拟合与势函数形式的定义。而 AIMD 尽管不依赖于经验参数，相对“精确”，但是计算效率远远达不到一些复杂的界面体系模拟的要求。

最近，有许多兼具第一性原理精度和传统分子动力学效率的基于机器学习原子间势函数（machine learning interatomic potential，简称 MLIP。也称机器学习势函数，machine learning potential，MLP）的分子动力学模拟方法被提出。其主要思路是基于相对短的 AIMD 轨迹与 DFT 计算数据，通过机器学习算法拟合体系结构和能量之间的对应关系，从而为分子动力学算法提供可以使用的“势函数”模型。这为纳米材料-水界面体系的研究提供了新的思路。本文就是主要利用机器学习势-分子动力学（MLIP-MD），对碳纳米管和水体系进行详细研究。

1.2 碳纳米管和水界面研究现状

本文主要研究对象是碳纳米管和水界面体系。碳纳米管（carbon nanotube，简称 CNT）是碳的同素异形体。尽管 CNT 因其独特的电学性质^[10]、力学性质^[11]和热学性质^[12]而受到广泛关注，但在本论文中，我们聚焦于其作为纳米尺度传输通道的能力。理论上，开口的单壁碳纳米管可以通过“卷起”石墨烯薄片来获得。CNT 的合成方法众多，包括电弧放电、激光剥离、化学气相沉积（CVD）等^[13]。所合成的 CNT 长度可从微米到毫米不等，而单壁碳纳米管（SWCNT）的直径通常小于一个纳米，多壁碳纳米管（MWCNT）的直径则可达几十纳米。已经有研究发现，水能够自发地填充到纳米管内，并持续流动，摩擦损失极低^[14]。除了水的快速传输外，CNT 也因其高的表面积-体积比、出色的选择性、易于官能化处理和稳定性，在水中金属污染物去除，气体传感传感等领域展现了巨大潜力^[15]。更为重要的是，碳纳米管在水淡化过程中扮演了重要角色，基于碳纳米管而设计的水分子快速传输膜为海水处理设备带来了显著的效率提升^[16]。目前，商业化的聚合物膜制造与维护成本较高，而通过设计这一类基于碳纳米管的高渗透率，高选择性膜，则非常有希望成为这些分离膜的替代品，从而减少能源消耗和整体处理成本^[17, 18]。

目前，已经有非常多的实验与计算工作对碳纳米管和水界面体系进行了系统的研究。在此部分，我们首先介绍碳纳米管建模过程中必须了解的基本概念和结构特点，然后综述近年来碳纳米管水界面研究的现状。

1.2.1 碳纳米管的结构

历史上，碳被认为存在于三种宏观形式：石墨、钻石和非晶态。直到 1985 年，Harry Kroto 等人发现了球状富勒烯（C₆₀）并因此获得诺贝尔奖后^[19]，碳的纳米形态才被公认为碳材料的一个新分支。这之后不久，在进一步探索富勒烯合

成冲, Iijima 等人单壁碳纳米管^[20]。

对 SWCNT 的结构进行最简单的描述,可将其想象成将石墨烯片卷成一个管状结构。石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子组成的无限延展的单层,是平面二维(2D)纳米结构。如图 1-2a 所示,这个单层可以被描述为一个 2D 晶体,其拥有一个由两个三角形子晶格组成的六边形晶格。当沿着其晶格矢量包裹时,会形成一个无缝的圆筒,即 SWCNT。包裹的角度决定了 SWCNT 的手性,而包裹的周长决定了其直径。基于这些定义,便可确定 SWCNT 的超胞。

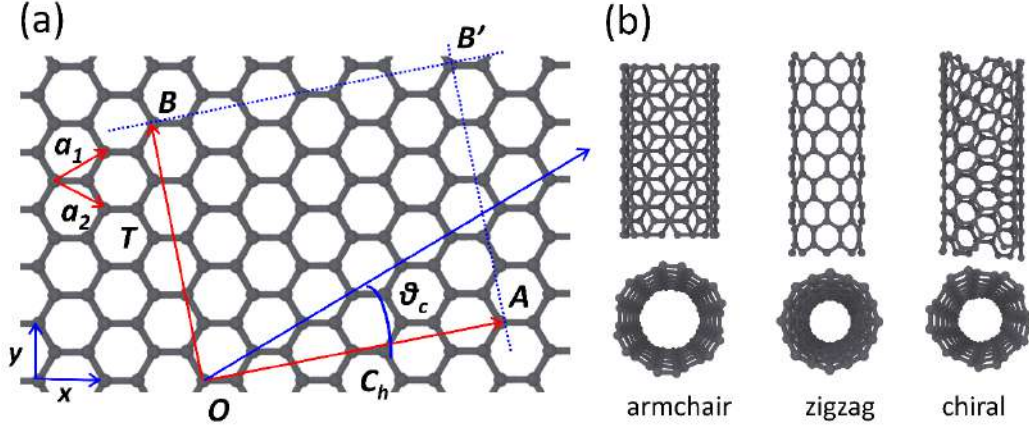


图 1-2 石墨烯与碳纳米管结构示意图

Figure 1-2 Illustration of graphene and CNT

基于上述定义,在建模中 SWCNT 的“手性”,直径以及超胞的定义是明确的。SWCNT 的“手性”可以通过手性矢量 C_h 来指定:

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n, m) \quad (1-1)$$

其中, (n, m) 被称为“手性指数”,手性矢量的表示如图 1-2a 所示, \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 是相同长度的单位矢量:

$$\mathbf{a} = \left(\frac{3}{2}d_{cc} \pm \frac{\sqrt{3}}{2}d_{cc} \right) = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \pm \frac{1}{2} \right) d_{cc} \quad (1-2)$$

这里 d_{cc} 碳碳键的长度,通常为 1.418 \AA ,由此 \mathbf{a} 则一般为 2.456 \AA 。在图中,我们还可知 SWCNT 的手性角 θ_c 的定义,它表示手性矢量 C_h 和单位矢量 \mathbf{a}_1 之间的角度,描述了螺旋对称性,即六边形与纳米管纵轴所形成的角度:

$$\theta_c = \arctan \left[\frac{\frac{3\sqrt{3}}{2}md_{cc}}{\frac{3}{2}d_{cc}^2(2n+m)} \right] = \arctan \left[\frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \right] \quad (1-3)$$

由于蜂窝状晶格的对称性, θ_c 一般介于 $0^\circ \sim 30^\circ$ 的范围内。因此, SWCNT 经常被分为轴向非手性或者是手性。非手性 SWCNT 的 θ_c 是 0° 或 30° , 其中如果它们满足 $n = m$ 且 θ_c 是 30° , 则可被进一步分类为“扶手型”(armchair) 非手性 SWCNT; 如果它们具有 $(n, 0)$ 手性指数并且 θ_c 是 0° , 那么可被称作是“之字形”(zigzag) 非手性 SWCNT。如图 1-2b 所示。本文主要研究手性指数为 6 到 12 之

间的“扶手型”SWCNT。“扶手型”CNT因其独特结构常呈现金属性，拥有优良的导电性，并且当其作为水传输通道时摩擦系数较其他类型CNT更小。“之字形”和手性碳纳米管因手性度和螺距的不同，可以是半导体或金属性，前者适于场效应晶体管，后者适用于导线。三种碳纳米管都具超高的热导率，适合用于热管理和微电子设备。碳纳米管强度高，且某些手性碳纳米管由于其螺旋结构，弯曲强度更高。

对于这些手性指数不同的碳纳米管，我们可以计算得到其理论直径：

$$d_{swcnt} = \frac{\|C_h\|}{\pi} \quad (1-4)$$

根据对于手性矢量的定义，我们可以直接通过碳纳米管的手性指数与碳碳键长计算其理论直径：

$$d_{swcnt} = \frac{\sqrt{3}d_{cc}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1-5)$$

如果考虑到每一个碳原子的范德华半径，我们也可以计算碳纳米管的有效直径为 $d_{swcnt} - 2r_{carbon}$ ，其中 r_{carbon} 的经验值是 0.17 nm 左右。基于此，我们可得到本文所使用的碳纳米管模型的直径，如表 1-1 所示

表 1-1 本文使用碳纳米管模型直径范围

Table 1-1 Diameter range of SWCNT used in this thesis

n	手性指数	直径 (Å)	有效直径 (Å)
6	(6, 6)	8.125	4.7245
7	(7, 7)	9.479	6.0786
8	(8, 8)	10.833	7.4327
9	(9, 9)	12.187	8.7868
10	(10, 10)	13.541	10.1409
11	(11, 11)	14.895	11.4950
12	(12, 12)	16.249	12.8491

1.2.2 水自发填充碳纳米管

Agre 在 1992 年首次揭示了生物水通道（称为水通道蛋白）的存在和功能，这些通道特异性地允许水分子的快速传输，同时有效地阻止其他溶质分子的进入，为此研究他于 2003 年获得了诺贝尔化学奖^[21]。自那以后，生物物理学家对生物水通道内水分子在微观尺度上的结构排布和动力学特性，以及这些特性与宏观环境下水的传输行为之间的显著差异产生了深入的研究兴趣。例如，2001 年 Bert 和 Helmut 对水通过人类水通道蛋白-1 (AQP1)现象进行了分子动力学模拟，他们发现 AQP1 可以选择性地让水分子通过，并且通过过程中对水偶极矩的精细调整旋转对该选择性至关重要^[22]。

2001 年, Hummer 等人通过分子动力学发现了水分子可以自发并且连续地填充直径为 0.8 nm 的“扶手型”SWCNT^[23], (SWCNT (6,6), 其狭窄程度与 AQP1 相当)。在 SWCNT 中, 水分子倾向于形成一个由单一水分子组成的水链, 每个分子平均有约 2 个氢键, 这不同于体相水中每个分子参与 4 个氢键。而且这种的氢键比体相水中的氢键更加持久与有序, 通过氢键相连的水分子的 O-H 键与 SWCNT 轴线几乎对齐。由于强氢键的存在, 水分子呈现出一种特定的“爆破式”传输模式 (burst-like conduction)。这种模式中, 水分子形成的链条在极短的时间内迅速连续移动, 而几乎不受到 CNT 的光滑内壁的阻力, 这种传输是脉冲状的, 每纳秒高达 30 个水分子, 该传输形式与效率也与 AQP1 中水分子的传输类似。其实, 在 Hummer 之前, Gordillo 就已经通过分子动力学对碳纳米管中的水的结构进行了模拟, 并且观察到了碳纳米管中受限水的相变^[24]。而与 Hummer 同年, Gogotsi 等通过原位 TEM 实验, 也报道了在更大管径的 CNT 中, 水也可以润湿碳管内壁。通常, CNT 被认为是疏水性的通道, 而这些工作改变了人们对于 CNT-水界面体系传统的认知。这也暗示着, 生物通道中水的特殊结构与传输行为也可以通过设计一些人工纳米通道复现, 为生物医学等领域提供启发^[25]。

此后, Hummer 等又进一步通过分子动力学对水分子进入 SWCNT (6,6) 的动力学进行了更具体的分析。2002 年, 他们主要考虑了碳纳米管与水相互作用以及管长的影响^[26]。在这项工作中, 他们调控 SWCNT 的碳原子和氧原子的 Lennard-Jones (LJ) 势参数来控制碳纳米管与水的相互吸引作用。他们发现在吸引作用相对较强时, 水分子总是可以连续且持续充满长度不同的碳纳米管。而随着吸引作用的降低, 水分子会存在充满与排空之间的转换。在长度为 1.34 nm 的 SWCNT (6,6) 中, 将碳氧 Lennard-Jones 相互作用的势井深度从大约 0.11 kcal/mol 减少到 0.065 kcal/mol 会导致纳米管在空和填充状态之间波动, 充满与全空状态之间转化的自由能垒为 4 $k_B T$ 左右。进一步, 他们利用了转移路径和贝叶斯分析提出了一个填充动力学模型: 系统在充满与全空之间转化。当纳米管中间还存在一些水分子但未形成完整的水链时, 排空或是填充的趋势取决于已经进入纳米管的水分子能量趋势 (填充总是向着体系自由能降低的方向演化, 如果已进入的水分子会形成高能状态的水链则倾向于排空), 而长度则是唯一影响排空速率的因素。2012 年, 他们又补充解释该填充是一个熵减的过程, 填充主要由焓驱动^[27]。

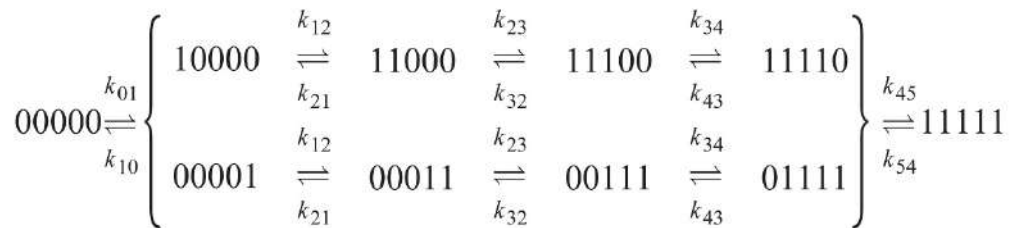


图 1-3 Hummer 等提出 CNT 填充动力学模型

Figure 1-3 Kinetics model of water filling

2008 年, Mukherjee 等利用 MD 模拟对 CNT 中水分子的取向动力学进行了分析^[28], 他们发现受限环境中水分子取向变化涉及多个时间尺度的行为, 主要有三种类型。其一, 受限环境中水对齐偶极矩行为的速度会变慢, 该取向变化通常在纳秒 ns 的时间尺度上, 比体相水慢 3 个数量级。其二, 连接水分子两个氢的矢量取向弛豫速度比体相快 10 倍, 时间尺度约为 $150\ fs$ 。其三, 某个形成氢键的水分子中氢原子会发生置换, 时间尺度约为 $60\ fs$, 这种置换行为会使得原来偶极对其的水分子取向顺序遭到破坏, 从而引发新的偶极矩对齐行为。

为了理解水分子进入狭窄 SWCNT (6,6) 的疏水孔的热力学, Vaitheeswaran 等人使用 Widom 粒子插入法计算了水分子从体相进入周期性无限长 SWCNT (6, 6) 和封闭 SWCNT (6, 6) 的自由能差^[29]。他们将自由能分解为熵贡献和能量贡献的两部分, 结果显示水分子自发填充 SWCNT 主要是受能量驱动, 而非熵。2011 年, 有两个团队都使用两相法 (2PT) 分析了水分子的特定运动自由度对直径在 $1.08\ nm$ 以下的 SWCNT 水占据热力学的影响^[30, 31]。他们通过分析水分子的速度自相关函数的频率谱, 得到了水分子的平动与转动熵。他们发现, 受限水比体相水有更大的转动熵, 这种差异在最窄的 SWCNT 内达到最大。两个工作的结果都表明, 尽管水分子在进入狭窄的 SWCNT 通道时氢键数量降低, 平动熵降低, 但水分子与 SWCNT 相互作用过程中获得的部分能量补偿及增益熵, 可以让水进入纳米管在热力学上是自发的, 并且这种增益熵对自由能的贡献大于能量补偿, 表明这一过程是由熵主导的。2015 年, Kumar 等还探讨了温度对水分子进入 SWCNT (6, 6) 的影响^[32]。结果表明, 随着温度的增加, 水填充纳米管过程的熵变和能变都有所下降, 水进入 SWCNT 是一种由熵焓共同决定的行为。

尽管还有非常多的分子动力学和蒙特卡洛模拟工作讨论了电场^[33-35], 水模型^[36, 37], 碳管尺寸^[38, 39]等因素, 但是对于这一现象更加深层次的解释却始终没有形成统一的观点。但是, 这些模拟研究的结果也较一致地显示, 相对于体相水, 水在纳米管中表现出更明显的长程密度波动、氢键平均数目的减少、狭窄孔道中水分子的单链填充与单链填充时特殊的运动方式, 以及非单链填充时扩散系数的降低^[25, 40, 41]。

同时, 也有实验工作证明了在一些场景下水确实会自发填充 CNT。2004 年, Naguib 等利用原位高分辨率的透射电镜结合通过电子能量损失光谱 (EELS) 和能量色散谱 (EDS) 分析以及 TEM 模拟确认了水可以自发填充 $2\sim 5\ nm$ 的 MWCNT^[42], 并且通过加热的方式他们也观察到了 MWCNT 内的干湿转变。与宏观尺度相比, 这些 CNT 中的水的流动性大大降低。同年, Kolesnikov 等通过中子衍射 (ND) 和非弹性中子散射 (INS) 结合分子动力学成功验证了直径为 $1.4\ nm$ 长度为 $10\ nm$ 的 CNT 可以被水自发填充^[43]。2010 年, Cambré 等通过实验分析了盐溶液中直径为 $0.548\ nm$ 的 SWCNT(5,3) 的拉曼光谱, 借助管中水对其径向呼吸模式 (RBM) 频率信号的影响的分析成功地验证了水会自发填充直径很小的

SWCNT 并且形成单链装填充 (single-file water)。2013 年, Paineau 等利用 X 射线散射也验证了直径在 1.4 nm SWCNT 中水填充现象的存在, 并根据实验数据可以计算得到 CNT 中水的径向分布函数, 发现该管径中受限水存在着多层的分布, 这为许多分子动力学模拟提供了可以对照的实验参照。2016 年, Bernardina 等对直径为 0.7~2.1nm 的 CNT 展开了在受控蒸气压下吸水的红外光谱研究, 他们发现在直径较大的 CNT 中被限制的水分子提供了朝向碳管壁的突出的 OH 键。

1.2.3 碳纳米管中水的流速增强

CNT 中水流加速现象也受到了理论与实验研究者的关注。如前文 Hummer 等观测到 SWCNT 存在类似于 AQP1 的“爆破式”传输, 其流速在 1 bar 外压和 300K 下可高达 $51 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ 。2008 年, Thomas 等研究了不同直径的 CNTs 中的水流动^[44]。他们发现, 随着 CNT 直径的变化, 体积流率 and 水的粘度都会发生改变。结果表明, 随着 CNT 直径的减小, 流速增强因子会增加, 这主要归因于水的粘度减小和纳米管表面的滑动长度增加。2009 年, Thomas 等进一步研究了直径在 0.83 至 1.66 nm 之间的 CNT 中水的流动性质^[45]。他们发现, 在保持压差恒定的情况下, 平均流速与 CNT 直径之间的关系呈非线性变化。当 CNT 的直径减小到 1.39 nm 时, 流速增强逐渐增加, 但当直径进一步减小到 1.25 nm 时, 由于水分子结构从无序结构变为堆叠六边形, 流速增强突然下降。此外, 当 CNT 的直径减小到 0.83 nm 时, 观察到水分子结构发生了明显的变化, 转变为单水链结构。这表明, 由于空间受限导致的结构排序对亚连续的水传输和流速增强有显著影响。

2011 年, Babu 和 Sathian 研究了直径从 0.81 到 5.42 nm 范围内 CNT 中水的粘度变化^[46]。他们利用 Eyring 反应速率理论提出了计算纳米限制环境下水粘度的理论方法。结果显示, 随着 CNTs 直径的增加, 粘度非线性增加。特别是在直径小于 2 nm 的 CNTs 中, 水的粘度几乎为零, 这可能使得狭窄 CNT 中的水分子传输事件更容易发生。而 Falk 等从分子尺度深入讨论了 CNT 中水流速的增加原因^[47]。他们考虑了曲率和受限空间对水与碳基材料表面之间摩擦的影响, 并通过模拟计算了摩擦系数。研究发现, 水在 CNT 内部与直径增加而摩擦系数增加, 而在 CNTs 外部与直径减小而摩擦系数减小。此外, 摩擦系数的这种趋势与水流速的增强有关。Joseph 等还通过分子动力学对比了碳纳米管, 氮化硼纳米管 (BNNT) 和高吸引力的 LJ 参数的碳纳米管模型对于受限水流速的影响^[48]。与其他纳米管相比, CNT 内部的这种更大的流动增强是由于在耗尽区域有大量的自由 OH 键或悬挂键, 从而削弱了在疏水 CNT 表面相邻的水分子之间的氢键。

Liu 和 Patey 研究了不同水模型 (TIP3P、SPC/E 和 TIP4P/2005) 对 CNTs 中水传输速率的影响^[49, 50]。他们发现, 在 220 MPa 的压差下, 使用 TIP3P 模型的模拟在 (8,8) 和 (9,9) 的 CNT 中显示了最高的流速, 与 TIP4P/2005 模型相比, 其流

速大约高出五倍。这种流速的差异被归因于使用不同水模型在 CNTs 内部形成的水的独特构型和结构。另外，他们还观察到在 SWCNT (6,6) 中，所有水模型都形成了一维单链结构，因此推断流速的差异并非因为水的结构差异，而是由于水模型的不同体积属性。此外，Losey 等人也研究了水模型对 CNTs 中的水流动的影响^[51]，并发现，由于不同的水模型造成的流速差异，在非周期性的双蓄水池模型中尤为显著，而对于周期性的 CNT 体系则没有明显的模型依赖性。

在实验上，也有很多的工作报道了 CNT 中水传导速率增强的现象。2005 年，Majumder 等首次对水通过 CNT 膜的压力驱动流动进行了实验研究^[52]，并观察到了在直径为 7 nm 的 CNT 中水流速比 Hagen-Poiseuille 方程的预测高 4-5 个数量级。这种高流速被认为是由于 CNT 壁的滑移现象。他们还发现，CNT 的功能化会影响其流速增强效果。Holt 人制备了直径在 1.3-2 nm 范围内的双壁 CNT^[16]，并观察到流速远高于预期，而 Whitby 等人研究了更大尺寸范围的 CNT^[53]，并发现流速增强随 CNT 直径的增加而减少。2011 年，Qin 等使用基于场效应晶体管阵列的设计直接测量并计算了水通过单个超长 CNT 的流速^[54]，并发现流速与 CNT 的直径有关。2016 年，Secchi 等人开发了一种新方法精确估计纳米通道中的流体流速^[55]，并观察到 CNT 中的水滑移长度随着管道直径的减少而单调增加。与无滑移的 Hagen-Poiseuille 理论预测结果，30 nm 直径的 CNT 中的水流速增强了近 24 倍，成活塞型输运 (“plug-like”)。已成为另一个有趣的发现是，对于相似的直径，CNT 中的滑移长度比 BNNT 高出约 102 倍。尽管 CNT 和 BNNT 在几何形状上相似，但它们的流速差异被归因于两种材料电子性质的不同。这一实验也验证了之前一些分子动力学模拟工作的结论。

1.3 机器学习势函数在界面研究中的应用

近年来，得益于算法与计算机硬件的迅速发展，机器学习在自然科学的很多领域中都取得了巨大的成功。机器学习势函数在分子模拟中的迅速推广主要集中于最近 15 年，其主要思想就是利用机器学习算法拟合结构与能量之间的关系。除了前文提到的兼具经典分子动力学效率与第一性原理计算的精度的优点之外，其还拓展了传统分子动力学所无法研究的很多物理与化学场景。例如，经典分子动力学受制于其预先定义的势函数形式，无法涉及化学键断裂及形成的化学反应，也不能包括一些特殊的分子间相互作用或多体效应。对于界面体系而言，其涉及两相性质差异大，这使得经验势函数很难定义和拟合可以同时准确描述界面两相性质和界面相互作用的函数形式与参数。例如，一般经验势函数难以捕获在固体-液体交界处的分子极化，因为它们通常使用的是固定的电荷的势函数形式。即便有一些可极化力场被提出，但它们也不适合模拟化学反应。机器学习势函数的这些优点注定了其今后会在表界面领域的研究中大放异彩。本部分我们会首先介

绍一些传统的表界面分子模拟方法，然后综述一些机器学习势函数在表界面研究中应用的进展。

1.3.1 表界面研究的分子模拟方法

通常，表面定义为物质的最外层，它与其外部环境直接接触但并未与其他相同或不同种类的物质相邻。相对地，界面是两种不同物质或两种不同相态的物质之间的分界区域，其特性和反应性可能与单一的体相材料显著不同。表界面所包含的范围是非常广泛的，而对于表界面体系的建模往往与其化学组成高度相关。所以，我们在此可以按照化学系统的不同，将这些体系主要分为涉及界面的无机系统（如金属与氧化物表面，纳米材料表面，以及这些材料与环境相互作用的界面）与分子系统（如溶剂中的小分子，大分子以及有规则结构的金属有机框架，共价有机框架等）。如表 1-2 所示，在一些涉及到表面反应与重构的研究中，DFT 和 AIMD 比较常用，但是这些方法一般都对模拟体系大小甚至是构型排列有要求，AIMD 所能够模拟的时间尺度也在百皮秒左右。而对于一些对表面模型尺寸要求较大的体系，基于经验势函数的 MD 或 MC 通常是第一选择，但是这些方法需要选择合适的经验势函数。

表 1-2 表界面问题常用分子模拟方法

Table 1-2 Commonly employed techniques in surface/interface modelling

界面现象	方法	要求
表面重构	经典 MD 或 MC	合适的势函数
表面吸附	DFT 结构优化	较小的表面模型
表面化学反应	DFT 或 AIMD	精确的交换-关联泛函 预设的初始构型
反应过渡态搜索	DFT	预设的始末构型
长时间表面过程	DFT-based KMC 经典 MD 或 MC	DFT 计算基元步速率 合适的势函数

注：KMC (Kinetic Monte Carlo, 动力学蒙特卡洛方法)

一般来说，相较于依赖经验势函数的经典 MD 或 MC 方法，第一性原理计算可能是研究界面问题的更好选择。但是考虑到界面问题的复杂性，DFT 计算所使用的周期性界面模型被要求有较大的尺寸，并且 AIMD 模拟的时间尺度也非常有限。这使得许多本可通过第一性原理计算研究的界面问题，因为计算成本和效率的限制而不能被解决。

1.3.2 机器学习势在表界面研究中的应用

关于机器学习势函数 (MLIP) 的原理与程序实现的内容，我们会在方法部分

详细展开，本部分主要综述近年来机器学习势函数在表界面问题研究中的应用。我们同样按照界面的化学组成（即无机系统和分子系统）展开介绍。

无机系统通常涉及金属、合金、半导体和氧化物，它们一般支撑在基底上，抑或存在为独立的纳米颗粒。尽管周期性的板块模型在基础表面/界面建模中很常见，但真实世界的表面，经常展现出缺陷和无定形形貌，这会引入额外的结构复杂性。为了准确地模拟这样的系统，需要创建更大的超胞，这一需求经常超出传统的从头算方法的能力。尽管经验势驱动的 MD 和 MC 模拟在研究纳米材料表面/界面方面很受欢迎，但它们在考虑量子效应时的不足，从而降低了它们的准确性和可靠性。目前，兼具效率和精确性的 MLIP，可能是研究各种纳米材料表界面的首选方法，例如表面重构、纳米颗粒结构稳定性和异相催化剂的设计^[56,57]。

例如，Si(111)表面存在复杂的 $(2n+1) \times (2n+1)$ 重构，其中 7×7 重构结构在能量上最为稳定（特征为存在特殊吸附原子、10 原子环和堆叠缺陷）^[58]。尽管经典 MD 模拟对于 Si 体相属性预测相当有效，但其在预测 Si (111)表面行为上表现得并不尽如人意。如图 1-4a 所示，相对于基于经验势 MEAM, ReaxFF, SW 和 Tersoff 的 MD 模拟，只有 Bartok 等人采用的 MLIP 方法可以对 Si (111)表面重构的能量最低结构进行成功预测^[59]。同时，他们的 SOAP-GAP 模型也可以帮助成功观察到实验和 DFT 计算报道的 Si (111)- (7×7) 重构结构（图 1-4b）和 Si (100)表面的 19° 倾斜角（图 1-4c）。此外，Hu 等利用另外一种基于人工神经网络的 MLIP 的 MD 更深入分析了 Si (111)- (7×7) 表面结构形成的关键动力学过程^[60]。如图 1-4d 所示，整个过程分成两个阶段，首先发生了台阶位原子介导的原子迁移（速控步），其触发了广泛的原子重排。然后，表面的空位发生了迁移，这导致了一系列特殊结构（如二聚体、角孔、堆叠缺陷等）有选择性的形成，最终实现完整的重构。

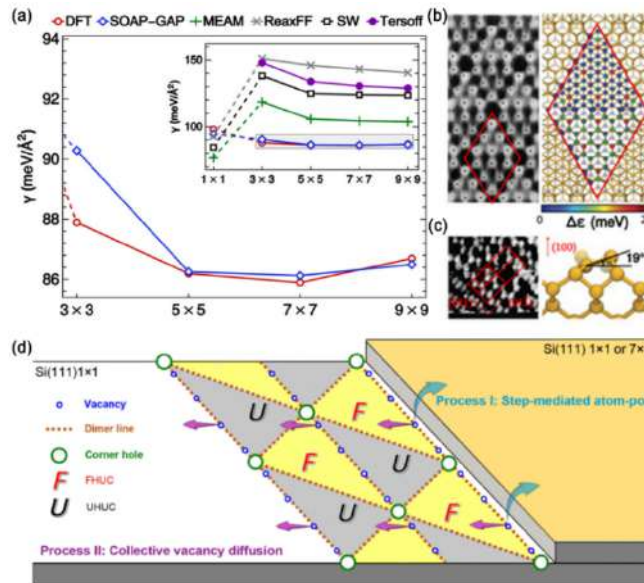


图 1-4 不同方法的硅表面重构模拟结果

Figure 1-4 Predictions for silicon surfaces reconstruction^[61]

此外, 还有一些研究报道了基于 MLIP 的 MD 或 MC 模拟研究无定形碳表面^[62-66], 氧化物表面^[67]以及各种金属表面^[68]和团簇^[69]的重构。

在实验中, 材料表面不可避免地会与环境相互作用。无论是与气体还是溶液和表面的相互作用, 都会对纳米材料的稳定性和特定性质产生深远的影响。例如, 在异相催化中, 环境中的气体会调整催化剂表面的活性位点分布, 从而改变其催化活性^[70]。在溶液体系中, 溶剂与溶质对材料表面及界面的作用可能更加复杂^[71]。对于这些场景的模拟, 往往比简单的表面重构更加复杂, 一方需要精确描述界面处的相互作用, 另外一方面也需兼顾模拟的时空尺度。

对这些场景, 近来也有许多的 MLIP 工作不断涌现。例如, 2022 年 Xu 等利用 MLIP 结合巨正则蒙特卡洛模拟 (GCMC) 对平整和阶梯状铂表面在氧气环境中的氧化进行了系统研究^[72]。一方面, 他们建立了一套集合 MD 和遗传算法等工具, 结合模型不确定度估计和基于描述符的构象挑选的主动学习 workflow。该 workflow 可以通过迭代的方式不断完善 MLIP 训练集。另一方面, 在基于 MLIP 的模拟中, 他们使用的巨正则蒙特卡洛模拟流程, 可实现氧气的插入或移除以保持氧化环境的氧压相对稳定, 从而更加贴近实验条件, 这些在 AIMD 中是难以想象的。

在溶液环境中, MLIP 也同样展现了其强大的潜力。2016 年, Natarajan 和 Behler 利用基于 MLIP 的 MD 模拟深入探讨了不同铜表面 (Cu (111)、Cu (100) 和 Cu (110)) 上界面水的结构和动态特性^[73]。他们为铜水界面精心构建了一个高度精确的神经网络势函数。基于此, 他们深入研究了铜表面水的多种特性, 如氧原子和氢原子在离表面不同距离处的概率密度、水分子键角分布, 偶极取向以及氢键网络动态。一个核心发现是, 在第一水合层内, 水分子的行为与其铜基底的几何结构紧密相关。该团队随后进一步研究了其他固-液界面, 包括氧化锌-水, 锂和锰的氧化物-水界面^[74, 75]。此外, MLIP 结合增强采样技术也为揭示固-液界面化学反应机理提供了强有力的手段。2020 年, Andrade 等人采用深度神经网络势发现了液态水在的钛酸锐钛矿表面上的解离和质子传递过程的原子细节^[76]。至今, MLIP 已成功应用于多种固液界面研究, 涵盖金属水界面^[77]、氧化物水界面^[78], 以及一些更复杂的水溶液界面系统^[79]。

与无机系统不同, 分子系统主要构成在与结构中还有大量的化学键与元素种类。这会使得分子系统的构象空间远比无机系统复杂, 而许多在无机系统中表现卓越的 MLIP 在分子系统中则可能面临新的挑战。特别是当体系还涉及界面的时候, 不管是界面处的有机分子与有机分子的相互作用, 还是有机分子与无机分子的相互作用, 界面带来的异质性可能会导致一些原来在无机系统中存在的平移不变性被打破。所以, 对于分子体系的 MLIP 的开发一直是机器学习势函数研究的一个热点。而其中, 对于有机多孔材料和溶剂中生物大分子的研究则是备受关注的焦点。

由于模块化特性, MOF 和 COF 等材料在催化、药物传递和分离工程中有广泛应用^[80]。MOF 和 COF 的多孔性赋予了他们极高的比表面积, 这使得它们在吸附和催化选择性上具有独特性。但由于它们的复杂结构, 人们很难得到适用于所有 MOF 或 COF 的通用型经验势函数, 而 MLIP 的发展预期恰好能够解决这一问题。2019 年, Eckhoff 和 Behler 为 IRMOF-1 (即 MOF-5) 开发了 HDNNP 势函数, 这一种 MLIP 能准确预测其 MOF 的晶格常数和热膨胀行为^[81]。2022 年, Achr 等又使用深度学习势函数结合 MD 模拟研究了 UiO-66 中氦和氙的扩散^[82]。而同年, Yu 等又利用了图神经网络势研究铂团簇在 MOF-808 中的吸附和迁移趋势^[83]。2023 年, Huang 等研究了某 COF 在 300K 下的结构失序模式, 并发现“之字形”堆叠可能比“偏挡”堆叠更稳定^[84]。这些工作都证明了机器学习势函数在这些复杂的孔道结构材料界面研究中的巨大潜力。

生物分子系统的表面和界面特性在理解其与外部环境和其他生物分子的相互作用中起到关键作用。这些相互作用是生物系统中许多重要生命过程的基础^[85]。尽管基于力场的全原子分子动力学(MD)是研究纳米尺度生物材料的常用技术, 但其显示出显著的力场依赖性。如图 1-5a 所示, 选择不同的力场可能会改变短肽在溶液中自组装的模拟结果^[86, 87]; 而如图 1-5b 所示, 选择不同的水模型可能会影响蛋白质分子结构的紧凑性^[88]。为了使模拟结果更接近实验数据, 必须深入了解生物分子-溶剂的相互作用。而 MLIP 的持续发展正在助力这一领域^[89-91]。

一个值得一提的工作是, 最近 Unke 等人提出了一个基于 SpookyNet 势函数, 专注于研究显式溶剂中生物大分子构象变化的 MLIP 模拟方法^[92](GEMS)。通常, 显式溶剂中生物分子力场的构建并不容易。一方面, 这一系统的构象空间非常大, 不仅涉及生物分子本身的结构多样性, 同时还需要考虑生物水界面的相互作用。另一方面, 由于生物分子中不同残基与原子的电性不同, 可能还存在比较复杂的长程相互作用。但是, 在 MLIP 模型的创新性之外, 这个工作巧妙地设计了训练 MLIP 所需数据集的构建方式。如图 1-5c 所示, 他们采用了“自上而下”和“自下而上”两种策略相结合的方法以充份采样体系的局部相互作用关系。

“自上而下”是从模型整体出发, 考虑不同的局部位置中构型与能量的对应关系, 尽量遍历相互正交的局部从而达到遍历相对较大的构象空间。“自下而上”是从原子出发, 构建不同的分子片段与分子构型, 尽量遍历各种不同且有代表性的小片段从而充份对分子间与分子内相互作用与构型关系采样。在他们的工作中, GEMS 被用来探索聚丙氨酸肽和 46 残基蛋白 crambin 在水环境中的动力学。他们的模拟体系超过了 25,000 个原子, 但是他们的结果可以比经典的 AMBER 经验力场更加接近第一性原理计算的结果, 并且他们的模拟时间尺度可达纳秒级别。这样的计算精度加效率是非常激动人心的。模拟结果如图 1-5d 所示, 从 GEMS 得到的蛋白质轨迹中的结构模式比来自 Amber 模拟显示出更大的柔韧性, 这意味着对于溶剂中的大分子模拟比现有经验力场更加高精度的模拟可能是有必要

的。此外，还有一些研究团队关注于将 MLIP 结合经验力场，借助于类似于 QM/MM 的思想减小计算量从而研究一些更加复杂的生物分子界面体系^[93-96]，这些方法仍然还处于不断发展阶段。

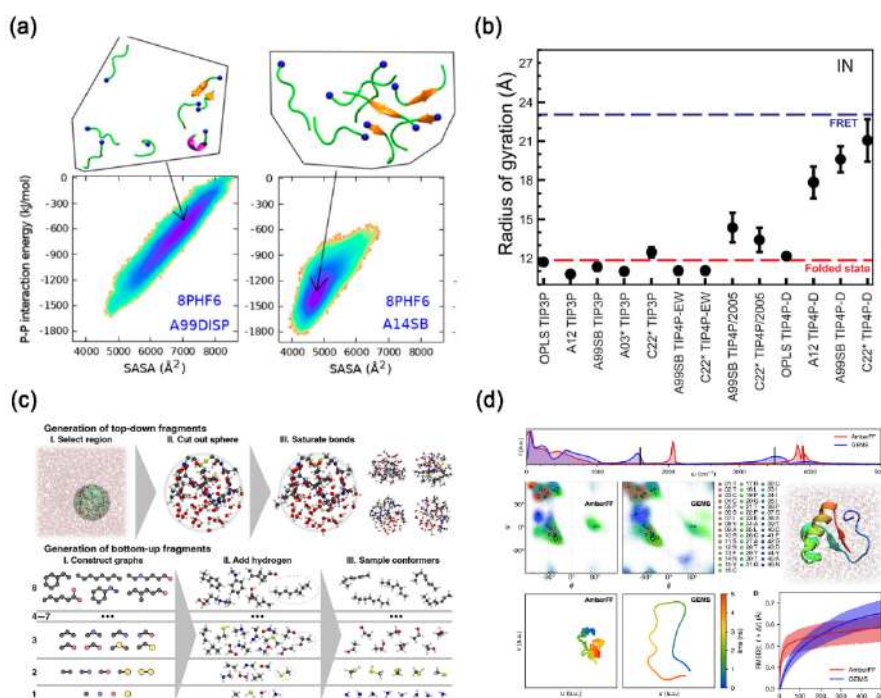


图 1-5 不同力场和水模型下生物分子的模拟结果

Figure 1-5 Simulation for biomolecules by empirical potentials and MLIPs^[61]

1.3.3 如何构建机器学习势函数

尽管目前在界面研究中，MLIP 展现了其强大的能量与巨大的潜力，但是构建一个适用于界面的 MLIP 模型并不是一件简单的事情。一方面，由于具体研究体系的构型空间的复杂度不同，如何为特定的界面体系选择合适的 MLIP 模型，或者是自行设计能够成功预测特定界面的结构-能量关系的新模型仍是一个没有统一答案的问题。另外一方面，在选择合适的机器学习势函数模型之后，训练数据的准备与模型的可靠性验证也非常重要。目前，在训练数据方面，大多数的 MLIP 工作都需要研究者自行通过第一性原理计算构建适用于其特定研究对象的数据集，而数据集的完善程度可能会对模型的最终表现有很大的影响。在模型可靠性验证方面，通常需要研究者自行定义一些能够有效衡量界面体系性质预测效果的特殊指标^[97]，而这非常依赖于领域知识。此外，这些指标的衡量标准也需要研究者自行准备测试数据集。值得一提的是，目前也有一些被 MLIP 研究群体广泛接受的第一性原理数据库，如表 1-3 所示。对于本文相关的 MLIP 构建过程将会在第二章被详细讨论，而关于机器学习势函数在纳米材料表界面研究中应用更详细的讨论，读者可参阅此篇综述^[61]。

表 1-3 常用于机器学习势函数研究的开源数据集
Table 1-3 Open-Source Datasets Commonly Used in MLIP Research

数据集	年份	作者	参考文献
QM series		O. A. v. Lilienfeld 等	[98-102]
MD17	2017	A. Tkatchenko 等	[103]
ANI-1	2017	O. Isayev 等	[104]
rMD17	2020	O. A. v. Lilienfeld 等	[105]
ANI-1ccx and ANI-1x	2020	O. Isayev 等	[106]
MD22	2022	A. Tkatchenko 等	[107]

1.4 关键科学问题与本文主要工作

本文主要关注 CNT-水界面体系,首先为 CNT-水体系构建可用的机器学习势函数,并对其预测能力进行了系统的评估。然后,基于此势函数对 CNT-水体系展开一系列的分子动力学模拟研究。鉴于直径为 0.8 到 1.6 纳米范围 SWCNT 中的特殊的水填充和水流动现象,我们主要关注这一范围的碳纳米管。

1.4.1 关键研究问题与出发点

综上,目前学术界对于碳纳米管和水界面的体系的关注主要集中于探究水自发填充 CNT 与 CNT 中水流动加速的原因与机制。可以明确的是,有很多实验都证实了这两个现象的存在,并且有大量的模拟工作分析了这些现象。然而,目前的实验工作依然无法对 CNT-水界面体系进行实时高精度的观测,同时不同的 CNT 合成与纯化方法,不同表征技术所存在的固有局限性都导致了不同实验结论间的偏差。同样,理论计算与模拟方法也仍然非常取决于其假设与模型特点。不同的分子模拟设定会导致不同的结论,例如,有研究系统地评估了各种水模型对于限域水性质模拟的表现,其结论显示刚性四点模型中 TIP4P/2005 模型的水扩散系数和剪切粘度更接近实验值,而刚性 SPC/E 在受限状态下最准确地再现了氢键的动态。然而不同的模型只有其一方面的突出点,目前的水模型依然无法准确描述水分子所有的性质^[108]。

本文的一个目标就是为 CNT-水界面体系开发一个不依赖于经验参数的 MLIP 势函数,解决这些传统方法所存在的参数依赖性问题。其主要的出发点有三点:其一,目前大多数经验力场使用的中性碳原子模型和固定电荷的刚性水模型可能并无法准确描述 CNT 中限域水,界面水的化学物理性质。其二,尽管有一些工作表明了 CNT 在其末端具有显著的偶极矩(这可能极化其周围的水分子,导致界面水结构和动态特性发生变化),但是目前的经验势函数并未对 CNT 的端部进行特水的参数化考虑。其三,不同经验势函数的参数繁多,拟合方式各异,

这会这些势函数的拟合优化流程的成本巨大。

同时, 本文的另一重点则是基于训练得到的 MLIP 势函数对 CNT-水界面的结构和动力学进行模拟与分析。其意义主要有两方面: 首先, 目前大多数基于经验势对 CNT-水界面的模拟通常采用固定 CNT 的操作, 仅对水分子进行控温。这种操作的主要原因是为了减小计算量。然而, 这种 CNT 刚性壁的设置对水-CNT 的相互作用的描述并不合理, 可能导致模拟结果的偏差。例如, Bernardi 等在 2010 年一项对被 Lennard-Jones 势壁剪切的聚合物熔体 MD 模拟研究中发现, 当壁体保持刚性时, 滑移长度会随剪切速率的增加而增加, 而对于柔性的壁体, 滑移长度与剪切速率无关^[109]。此外, 即使考虑灵活的壁面, 一般经验势函数也缺乏对碳纳米管和水相互作用的力场参数。考虑到在 CNT-中水结构和流动情况非常依赖于水-避免的相互作用, 我们的 MLIP 势函数不依赖于这些参数, 并且 CNT-水相互作用的能量与受力学自与 DFT 数据。我们可以很好地实现灵活壁面的模拟。我们希望本文可以在研究方法和模拟结果上为碳-水界面以及限域水的研究提供启发。

1.4.2 本文主要框架

本文的总共五章, 在第一章中我们介绍了 CNT-水界面体系和 MLIP 在界面研究中的应用研究进展。由于 MLIP 的开发是一项非常综合的工作, 其涉及第一性原理计算, 分子动力学, 机器学习等多种方法, 所以第二章我们详细介绍了这些方法的原理和要点。在本文的第三章中, 我们成功开发了一个适用于 CNT-水界面体系模拟的 MLIP 模型, 这部分中我们会展开介绍模型构建细节与模型测试评估的结果。基于第三章的势函数模型, 在第四章中我们 CNT-水体系的结构与动力学进行了 MD 模拟。我们对比了经典势函数模型与 MLIP 模型的模拟结果, 仔细分析了 CNT 周围水的结构分布, 水填充现象的影响因素。第五章是对本文工作的总结讨论以及未来工作的展望。

第2章 多尺度分子模拟方法

2.1 概述

在计算化学领域，选择恰当的理论方法显得尤为关键。选取方法时，需要充分考虑待研究问题的特性、所需的准确度以及可用的计算资源（如软件和计算时长）。在本工作中，我们关注碳纳米管和水界面的关键性质，以及该体系中受限水的结构和动力学特点。这些性质在很大程度上受电子结构的影响，因此，为了准确描述该系统，我们必须显式地处理电子。所以，我们选择的机器学习势函数分子动力学方法。在这个方法中，我们的工作流程主要包括通过第一性原理计算准备并完善数据集，基于这些数据集构建 MLIP 模型以及基于此 MLIP 模型进行分子动力学模拟。所以此章中，我们将重点讨论这些方法的基本原理和要点。

2.2 第一性原理计算

2.2.1 电子结构理论基础

从量子力学的观点来看，分子是由被称为电子和核的带电粒子组成的物理系统。一般来说，电子和核之间的吸引和排斥力的平衡决定了系统的众多性质。对于含 M 个原子和 N 个电子组成的体系，其定态薛定谔方程为：

$$\hat{H}\psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E\psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad 2-1$$

其中， \hat{H} 是哈密顿算子， ψ_i 是波函数（对于给定的哈密顿量的本征函数）， E 是系统的能量（一个本征值）。哈密顿量是与系统相关的粒子的动能和势能之和。根据量子力学的第一个假设，系统中每一个可以物理观测的状态都拥有一个状态函数，即波函数，它包含了系统在该状态下所有可获得的物理信息。波函数 ψ 定义了这个系统，并以系统中电子的位置 \vec{r}_N 和核的位置 \vec{R}_M 为变量。知道波函数 ψ 便可使我们能够理解系统的性质。直观地说，波函数可以视为与经典力学能量有关的描述，其统计性地包含了粒子的位置和速度的全部信息。而哈密顿算子则负责为特定的构型计算各种能量成分。解薛定谔方程的第一步是确定哈密顿算子的形式，它应该包括系统中存在的所有物理能量项，即动能和势能（在此我们忽略相对论效应）：

$$\hat{H} = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad 2-2$$

其中， T_e 和 T_n 分别是电子和核的动能项， V_{ne} 描述电子和核之间的库仑吸引势， V_{ee} 和 V_{nn} 是电子间和核间的库仑排斥势。此方程的不同项具有以下表达式：

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \frac{-\nabla_i^2}{2}, \hat{T}_n = \sum_{A=1}^M \frac{-\nabla_A^2}{2M_A}, \hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{r_{iA}}, \quad 2-3$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

所以 \hat{H} 也可以写成:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M \frac{-\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 2-4$$

其中, A 和 B 表示系统的 M 个核, i 和 j 表示表示系统的 N 个电子。薛定谔方程的可观测能量 E 可作为哈密顿算子 \hat{H} 的期望值来获得, 该期望值是波函数在全空间上的积分计算得到的:

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dt}{\int \psi^* \psi dt} \quad 2-5$$

其中, dt 是一个简写形式, 表示在空间中的某一点找到电子的概率对于电子和核的每一个坐标的小体积。这可以用狄拉克记号表示得更为紧凑:

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad 2-6$$

因此, 薛定谔方程的解包含了电子的 $3N$ 个空间变量和 N 个自旋变量, 以及核的 $3M$ 个空间变量(忽略核自旋)。所以, 即使对于小分子, 完全求得这样一个方程的精确解也是非常困难的。避开完全求解方案的一种方法是构建简化近似。一个常见的做法就是前文提到的 BO 近似, 这种近似方法在解释从化学键合到化学机理, 从磁性到导电性的广泛的化学和物理现象方面取得了巨大的成功。在 BO 近似中, 核的动能 \hat{T}_n 可以被提取出来, 而核间的库仑排斥势 V_{nn} 在某一特定时刻可以被认为是常数。那么, 总的哈密顿算子 \hat{H} 可以被分解并简化为仅依赖于电子的动能 \hat{T}_e , 电子与核间吸引势 V_{ne} 以及电子与电子间的排斥势 \hat{V}_{ee} 的电子哈密顿算子 \hat{H}_{elec} :

$$\hat{H}_{elec} = \sum_{i=1}^N \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \hat{V}_{ee} \quad 2-7$$

2.2.2 密度泛函理论基础

2.2.2.1 电子密度思想

密度泛函理论(DFT)完全将电子密度作为其核心描述, 而非像传统的从头算方法那样依赖波函数。其主要概念是, 由固定核和移动电子组成的系统的能量可以表示为电子密度的泛函。不幸的是, 尽管可以证明体系能量与电子密度之间存在独特对应的关系, 但其确切的数学公式是未知的, 因此必须使用近似方法。在这一理论框架中, DFT 的目前的实践方法首先采取了一个策略, 将原有的相互作用的多粒子系统转化为一个非相互作用粒子系统, 这种转化使得数学表述变得更为简洁。在这个非相互作用的粒子体系中, 其有效的势能可以确定为完全由原始

相互作用系统的电子密度 $\rho(r)$ 所决定的，因此它仍是精确的。

2.2.2.2 Hohenberg-Kohn 定理

1964 年，Hohenberg 和 Kohn 确立了两大基础定理，为现代密度泛函理论（DFT）打下了坚实基础。这两大定理都适用于在外势 V_{ext} 作用下的电子系统，其中 V_{ext} 因原子核存在而引入。第一个定理指出，给定的外势 $V_{ext}(\vec{r})$ 与电子密度 $\rho(\vec{r})$ 之间存在独一无二的对应关系。换言之，一个特定的电子密度唯一确定一个外势，反之亦然。因此， V_{ext} 唯一决定了哈密顿算子 \hat{H} ，并使得 \hat{H} 成为 $\rho(\vec{r})$ 的唯一泛函。

$$\rho \Rightarrow \{N, R, Z\} \Rightarrow V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi_0 \Rightarrow E_0 \quad 2-8$$

其中下标“0”代表系统的基态。因此，对于基态，系统的能量可以类比于波函数情形来表示为：

$$E_0 = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad 2-9$$

在该方程中， $T[\rho_0]$ 和 $E_{ee}[\rho_0]$ 部分与变量 N （电子数）， R （电子-核距离）， Z （核电荷）无关。而 $E_{Ne}[\rho_0]$ 则依赖于这些变量。因此，前面的方程可以重新写为：

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d(\vec{r}) \quad 2-10$$

独立的部分被整合为一个新的量：Hohenberg-Kohn 泛函：

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad 2-11$$

这里， F_{HK} 泛函与动能和电子间相互作用有关，而且它是通用的，即同样的泛函形式适用于所有的系统。不幸的是，这些泛函的明确公式仍然是未知的。在实际计算中，精确的 F_{HK} 泛函是用从物理考虑和拟合精确参考数据派生的泛函来近似的。开发近似泛函的方法和策略的多样性也解释了为何 DFT 计算中有大量不同的泛函选择。所以从本质上来说，DFT 也是一种基于近似的方法。

而第二个定理则提供了一个确定电子密度的最佳近似的方法。简而言之，这个定理指出，当使用与外势 $V_{ext}(\vec{r})$ 关联的近似电子密度 $\tilde{\rho}(\vec{r})$ 进行计算时，得到结果的能量总会大于或等于真实系统的基态能量。这使我们可以利用变分原理优化电子密度 $\tilde{\rho}$ ，从而得到一个可能具有更低能量的新电子密度。现在许多 DFT 软件都能自动进行这样的迭代优化，直至总能量最小化。

在上述框架中， E_{ee} 项可以分为两部分：一个库仑部分，以及一个包含所有非经典的（交换和相关）电子间相互作用的贡献的项。

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{nuc}[\rho] \quad 2-12$$

其中， $J[\rho]$ 描述了电子密度本身之间的排斥，即使对于单电子系统也是非零的。 $E_{nuc}[\rho]$ 是电子间相互作用的非经典贡献，包括自相互作用、相关、交换和库仑相关的所有效应。总之，Hohenberg 定理允许我们写为：

$$E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \geq E_{exact} \quad 2-13$$

这一特点表明，与波函数方法相比，电子密度是一种更为直观且简化的处理

方式。

2.2.2.3 Kohn-Sham 方法

如前一部分所述，Hohenberg-Kohn 定理是现代 DFT 的核心。尽管它们提供了一个精妙的理论框架，但并没有给出具体的实现方案。1965 年，Kohn 和 Sham 提出了一个解决方案。他们建议模拟一个假设的系统，其中电子之间没有相互作用，这样就能使用单电子方程来描述它们。尽管在这个系统中电子没有直接的相互作用，但其产生的电子密度与实际相互作用的系统中的电子密度相同。为了补偿这种非相互作用描述的简化，他们通过引入了一个交换-相关势来模拟电子间的实际相互作用。在这个框架中引入的电子轨道被特别命名为 Kohn-Sham 轨道，以与传统波函数方法中的轨道进行区分。这些 Kohn-Sham 轨道被认为是形成 DFT 中电子密度的核心组件。在 Kohn-Sham 形式体系下，系统的总能量被分解为几个特定部分：

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int [\hat{V}_{ext}(r) + \hat{J}(r)]\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad 2-14$$

其中， $T_s[\rho]$ 对应于假设系统中的电子动能，其中 ρ 与真实系统相当，但电子之间没有相互作用。 $\hat{J}(r)$ 代表电子间的经典库仑相互作用， \hat{V}_{ext} 是如前文所述的由于原子核而产生的外势，而 $E_{xc}[\rho]$ 则为交换-相关项。

2.2.2.4 交换-关联泛函

交换-关联泛函 $E_{xc}[\rho]$ 考虑了因电子-电子相互作用引起的非经典势能贡献，以及真实系统与非相互作用系统之间的动能差异。对于交换-相关泛函，研究者们已经提出了多种近似方法，如局域密度近似(LDA)，局域自旋密度近似(LSD)。更近些年，广义梯度近似(GGA)作为 LDA 的扩展，在量子化学中也逐渐受到青睐。与仅考虑局部电子密度的 LDA 不同，GGA 还考虑了电子密度的梯度，提供了比 LDA 更准确的近似，尤其是对于那些密度变化剧烈的区域，如化学键或分子内部。新泛函的开发是一个持续活跃的研究领域。除了纯泛函之外，还有一些杂化泛函也被提出。杂化泛函结合了 GGA 与 Hartree-Fock (主要基于波函数，并采用明确的电子交换来描述电子之间的相互作用) 的特点。实验证明，与纯密度泛函相比，杂化泛函在重现实验结构和动态性质上更为优越。然而，在很多情况下其优化提升并不显著，并且它需要更多的计算时间。

2.2.2.5 色散矫正

DFT 方法和许多其他量子化学方法通常都基于‘平均场’的近似，在这种近似中，一个电子在其他所有电子的平均电场中移动，而不是在每一个电子的确切电场中移动。这意味着每个电子都感受到一个“平均化”的、由所有其他电子产生的电场效应，而不是每一个单独的电子之间的确切相互作用。这些方法被发现

在非共价结合的物种的相关计算中经常会产生较大的误差。这是因为这些方法难以准确描述伦敦色散力，即范德华相互作用中的瞬时偶极-瞬时偶极相互作用（又称- C_6/R^6 项），为了补偿这种误差，本论文在 DFT 计算部分中加入了 Grimme 等提出的色散修正方法：

$$E^{DFT-D} = E^{DFT} + E_{\text{disp}}^D \quad 2-15$$

有了这个修正后，两个原子 A 和 B 之间的色散能被描述为势能 $V_{\text{disp}}(R_{AB})$ ，当 A 和 B 之间的距离 R_{AB} 变大时，我们可以使用微扰理论来处理这个势能，并对势能 $V_{\text{disp}}(R_{AB})$ 进行多极展开来更准确地描述它们之间的相互作用：

$$V_{\text{disp}}(R_{AB}) = - \sum_{n \in \mathbb{Z}_+^* - \{1,2,3,4,5\}} \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} \quad 2-16$$

其中 n 表示色散系数 C_n^{AB} 的阶数，通常这个系数是正的，因此要加一个负号来考虑负的色散能量。由于系统都被视为球形，所以只求和偶数的 n ，从而简化了计算：

$$E_{\text{disp}} = - \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=2\kappa, n \in \mathbb{Z}_+^* - \{1,2\}} \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} \quad 2-17$$

这种处理方式在 R_{AB} 较小时会产生计算偏差，因此通常会添加一个阻尼函数来消除短程效应。最早发布的 D1 矫正主要关注了偶极-偶极的贡献，并从实验数据中获取偶极振子强度来估算色散系数。在后续的更新中，D2 方法对色散系数的估算方法进行了改进。首先，它考虑了更多的物理性质，比如静态极化率（描述了原子或分子对外部电场的响应能力）和电离势（从原子或分子中移除一个电子所需的能量）。其次，D2 通过计算来直接计算得到色散系数，而不是再基于实验数据。

而被广泛使用的 D3 相较之前版本的一大改进是它加入了偶极-四极的色散相互作用，这意味着 D3 可以更好地描述那些由偶极-四极相互作用导致的中距离色散效应（一般 3-10Å）。

$$E_{\text{disp}}^{D3} = - \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n + f_{\text{damp}}^{BJ} (R_0^{AB})^n} \quad 2-18$$

其中， s_n 是一个全局缩放因子，以反映所需的渐近行为。 C_n^{AB} 是色散系数，通常可以依据 Casimir-Polder 关系由基础 C_6^{AB} 推导更复杂的其他系数。而基础的 C_6^{AB} 则可通过下面计算：

$$C_6^{AB} = \frac{3}{4} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega \quad 2-19$$

其中， $\alpha(i\omega)$ 是动态偶极极化率，通常通过时间相关密度泛函理论 (TD-DFT) 计算得到。D3 通常分为 D3 (0) 和 D3 (BJ) 两种形式，主要区别是是否为原子过近的场景添加了矫正。在使用“零阻尼”函数的 D3 (0) 方案中，当两原子非

常近时, 这个阻尼函数的值趋近零, 这种描述对于排斥力来说是不准确的, 所以后来的 D3 (BJ) 中引入了 Becke-Johnson (BJ) 阻尼函数:

$$f_{\text{damp}}^{BJ}(R_0^{AB}) = a_1 R_0^{AB} + a_2 \quad 2-20$$

其中, $R_0^{AB} = \sqrt{C_8^{AB} + C_6^{AB}}$ 是一个决定阻尼起始点的参数, 可以看作是一个“截断距离”。而 a_1 和 a_2 是为了最佳匹配实验数据而确定的拟合参数。后面, 为了更好地为大型系统做色散校正, 又有人在此基础之上考虑多体色散相互作用。总体上, D3 色散校正可以轻松地应用于大多数已知的元素, 且在许多 HF、DFT 和半经验方法中已被广泛接纳。它的计算成本相对较低, 能为不同大小的分子系统提供稳定和可靠的结果。但是, 也有研究显示该修正在带电和金属化的复合体中存在问题。值得注意的是, D3 方法中缺少密度参数, 因此不会直接影响电子结构, 但它会通过影响体系几何结构和配位数来间接引入色散作用的影响。尽管后来又有更复杂的 D4 被提出, 但本文主要还是采用了 D3 色散校正。

2.2.3 CP2K 计算程序特点

CP2K 是一个功能强大的开源模拟分子模拟软件, 特别适用于 DFT 计算。相较于其他计算程序, 其混合高斯和平面波方法(GPW)使得其在模拟较大的模型体系时具有显著优势。本文的第一性原理计算主要采用 CP2K 程序实现。Quickstep 是 CP2K 软件包中主要负责 DFT 计算的模块, 我们会在此部分深入探讨该模块采用的技术和其功能性能。为了有效且精确地进行 DFT 计算, Quickstep 引入了混合高斯和平面波(GPW)方法。这种 GPW 方法的独特之处在于它的实现方式: 它利用原子中心的高斯型基函数来描述波函数, 而又使用辅助的平面波基函数来定义电子密度。这种结合确保了在解 Poisson 方程以及获得与系统大小线性相关时间规模内的能量时, 能充分利用快速傅里叶变换(FFT)的效率。此外, 由于基于 FFT 对 Poisson 方程进行处理, 周期性边界条件在 GPW 方法中自然地得以实现。此外, 在处理三维系统时, GPW 方法表现出线性的扩展性, 且具有较小的预因子和较早的响应。因此, GPW 方法显得尤为适合用于模拟大型和密度较高的系统, 如液体和固体。在 CP2K 中采纳的平面波代码及基本的 GPW 方法确保了用赝势来描述原子核。特别地, 当采用 Goedecker-Teter-Hutter (GTH) 赝势时, 此近似非常精确。此外, GPW 方法还可扩展至高斯与增广平面波 (GAPW) 方法, 从而进行全电子计算。

2.2.3.1 CP2K 中的基组

在化学中, 基组是定义在三维空间中的一组简单函数, 用于构建分子轨道的复杂形状。历史上, 有两种常见的基函数, 即 Slater 型轨道(STO)和高斯型轨道(GTO)。STO 可以通过以下依赖于球坐标的函数来定义:

$$\eta^{STO} = N_r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \psi) \quad 2-21$$

其中, N 是归一化常数, ζ 是指数, 而 r, θ, ψ 是球坐标, Y_{lm} 是描述轨道形状的角动量部分。 n, l, m 分别是主量子数、角动量量子数和磁量子数。

高斯型轨道(GTO)的使用更为常见。我们可以通过对带有不同指数和系数的原始 GTO 进行线性组合来估计 STO 的形状。GTO 可以通过以下函数来表示:

$$\eta^{GTO} = N e^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad 2-22$$

其中, α 是指数, x, y, z 是笛卡尔坐标。高斯基通常通过对原子进行计算得到, 在这些计算中, 指数会改变, 直到达到原子的最低总能量。尽管 STO 非常接近地描述了氢原子轨道的行为, 但 STO 在计算上并不易处理。例如, STO-3G 基组 (其中 G 表示合并的高斯函数的组合) 是由三个 CGF 的线性组合构成的, 以模仿 STO。这类基组被称为单重齐 (SZ) 基组。为了更高的精度和更好地描述系统, 可以使用两个或更多的函数来描述每种类型的轨道, 通常双重齐 (DZ) 和三重齐基组 (TZ) 能够提供很好的精度。

众所周知, 原子的价层轨道受到化学键形成的影响远大于内层轨道。因此, 对于价层轨道, 我们更倾向于使用高级的基组。这一想法催生了分裂价层 (SV, Split-Valence) 基组的实现, 这些基组可以表示为 $n-ijG$ 或 $n-ijkG$ 形式, 其中 n 表示用于内层的基函数数量, 而 ij (DZ), ijk (TZ) 表示在价层中用于收缩的基函数数量。可以通过添加其他函数来扩展这些基组, 其中最常见的是极化函数和扩散函数。极化函数允许轨道从其原始对称性中发生扭曲。基组还经常增加扩散函数, 这对于正确解释阴离子、弱键和激发电子态至关重要。CP2K 作为一个高度灵活的软件包, 支持多种基组方法, 包括 STO 和 GTO。其中, GTOs, 尤其是分裂价层基组, 由于其计算效率和准确性, 在模拟中被广泛采用。CP2K 的特点在于, 它不仅提供了传统的基组, 还允许用户根据需要加入极化和扩散函数, 从而确保模拟的准确性和广泛性。

2.2.3.2 CP2K 中的赝势

对于大型系统如过渡金属化合物和簇, 计算其接近核的内壳电子需要大量的基函数, 这在计算上很费时。但通常, 化学键的变化对内壳轨道的影响很小。因此, 我们可以用有效核势 (ECP) 或赝势代替这些内壳电子, 把它们看作平均势, 而非真实粒子。这不仅降低了计算成本, 还因为这些基函数来源于相对论性的原子计算, 所以可以考虑某些相对论效应 (如质量速度校正、自旋轨道校正、自旋-自旋相互作用)。ECP 的形式一般为:

$$ECP(r) = \sum_{i=1}^M d_i r^{n_i} e^{\xi_i r^2} \quad 2-23$$

其中, M 是扩展的项数, d_i 是每个项的系数, r 定义了与原子核的距离, n_i 是第 i 项的 r 的幂, ξ 表示第 i 项的指数。这种方法在计算上非常高效, 尤其是对于过渡金属离子和簇。CP2K 软件中也采用了赝势方法, 特别是对于那些涉及过渡金

属离子和团簇的计算任务。通过有效地减少所需的基函数数量,赝势方法为 CP2K 提供了处理这类复杂系统的能力,同时确保了计算的准确性和效率。

2.3 分子动力学模拟

分子动力学 (MD) 方法自 20 世纪 50 年代提出以来,已广泛应用于化学物理、材料科学和生物物理学等多个领域。该方法基于预定的势能面和牛顿运动方程,模拟系统中原子的时间演化。在这种模拟中,粒子被视为点粒子,其轨迹由其位置、速度及作用在其上的力描述。图 2-1 展示了一般 MD 模拟的总流程,MD 的初始阶段包括定义系统的所有原子的初始位置和速度。计算过程中,使用原子间势能模型来计算原子之间的相互作用力。然后通过数值积分来解原子运动的微分方程,以获得在后续时间步长的原子位置和速度。之后对系统状态的重复监控,直到达到平衡或指定的总步数完成。1964 年, Rahman 利用 LJ 势对液态氩进行了 MD 研究,这是首个利用 MD 方法对液态稀有气体运动行为的模拟^[110]。不久之后,他与 Stillinger 合作,又成功地对液态水进行了 MD 模拟^[111],为分子动力学在描述复杂液体系统中的应用提供了宝贵经验。这两个工作分别展示了分子动力学在简单和复杂系统中的应用能力。重要的是,通过统计力学,MD 能够将微观原子信息(如位置和速度)转化为系统的宏观热力学属性,它在化学物理、材料科学和生物物理学等领域得到了广泛的应用。在这一部分,我们会重点介绍传统分子动力学的一些关键算法与常见经验势函数的形式。

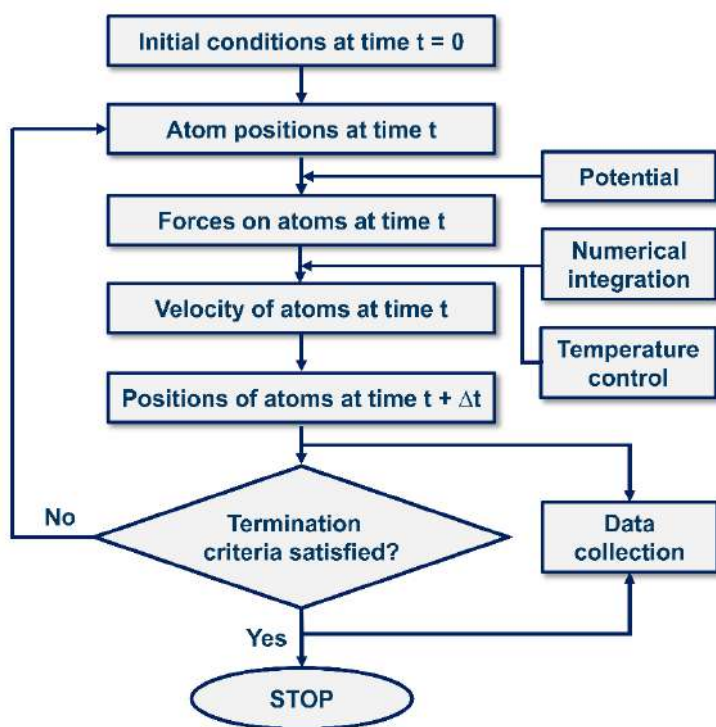


图 2-1 分子动力学流程示意图

Figure 2-1 Flow chart representing steps in MD

2.3.1 分子动力学基本算法

在 MD 中，原子被表示为质点，通过力场进行相互作用。因此，所选择的力场基于经典力学决定原子的运动。根据牛顿的运动方程：

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{f}_i(t) \quad 2-24$$

其中，粒子 i 的位置 \mathbf{r}_i 随着作用在其上的力 \mathbf{f}_i 随时间更新。从经典力学中可知这些力是保守的。这些力也可被定义为对 N 个粒子的标量函数 $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ，即势函数的求导：

$$\mathbf{f}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\nabla U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad 2-25$$

其中，作用在粒子 i 上的力 \mathbf{f}_i 依赖于与整个 N 粒子系统中的每一个粒子 j 的势能相互作用，与 ij 之间的相对距离有关：

$$\mathbf{f}_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial U(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad 2-26$$

其中， $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ 且 $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ ，通过这种方式，分子动力学模拟通过方程公式 2-24 的时间离散化生成系统中粒子的连续位置。

2.3.1.1 有限差分方法

为了准确预测系统中粒子随时间变化的位置，对牛顿运动方程进行时间离散化并进行积分是至关重要的。本质上，此积分过程通过固定的时间步长 δt 进行离散化，每一步对应于粒子的位置和速度的一次更新。系统中每个粒子上的合力是通过对原子间势函数求导得到的，而这些合力导致了粒子的加速度，通过泰勒级数展开，我们可以依赖于当前的位置、速度、加速度（以及更高阶的导数）来预测未来的位置和速度：

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \mathbf{b}(t) + \dots, \\ \mathbf{v}(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{b}(t) + \dots, \\ \mathbf{a}(t + \delta t) &= \mathbf{a}(t) + \delta t \mathbf{b}(t) + \dots \end{aligned} \quad 2-27$$

其中， \mathbf{v} 和 \mathbf{a} 分别表示速度和加速度。在 MD 模拟中，Verlet 积分是一种常见的算法。其特点是使用前一时刻和当前的位置来估计下一时刻的位置：

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad 2-28$$

而该算法不显式地计算速度，但可以从之前和计算的下一步之间的位置差中计算速度：

$$\mathbf{v}(t) = \frac{[\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)]}{2\delta t} \quad 2-29$$

另一个在分子动力学中常用的算法是 Leap-Frog 算法，其在速度的半步长中采用如下关系：

$$\begin{aligned}
\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) &= \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \delta t \mathbf{a}(t) \\
\mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)
\end{aligned}
\tag{2-30}$$

为了实施此算法,首先从时间 t 的速度和加速度计算半步长后的速度。然后,从计算得的速度以及当前步骤的位置获得下一步长的位置。为了计算依赖于时间 t 的速度的物理属性,其速度可以计算为:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) \right]
\tag{2-31}$$

与 Verlet 算法相比,这种方法的优势在于它明确地包括了速度,并且不需要计算大数的差值,提高了数值上的稳定性,尤其在处理变化迅速的力时。

此外,MD 模拟中时间步长大小的选择也非常重要。虽然较小的时间步长可以提高模拟的精确性,但同时也会增加计算的复杂度和开销。相反,过大的时间步长可能为构象采样提供更广泛的空间,但可能导致模拟轨迹中出现潜在的不稳定性。根据数值积分的基本原理,通常认为时间步长必须远小于系统中最快速动作的时间尺度^[112]。例如,在含水分子的 MD 模拟中,由于氢原子的振动代表了最快的动态过程,所以当氢键是灵活的时,建议的时间步长为 1fs 。然而,当这些键被视为刚性约束时,时间步长可以扩展至 2fs ^[113]。

2.3.1.2 周期性边界条件

在微观尺度下,面对极为庞大的原子数量,这一数量远远超出了分子动力学模拟的实际处理能力。由于原子数量有限,模拟结果可能容易受到边界效应的扰动。为了尽量降低这种效应,并更接近真实的物理环境,通常我们在模拟过程中会引入周期性边界条件(PBC)。周期性边界条件的基本思路是利用模拟区域作为一个基元,并周期性地将此基元复制,从而使其充满整个模拟空间。这样,即使是有限的模拟体系也能模拟出一个无穷大的环境。然而,PBC 并不是一个自然现象,而是模拟中的一个技术策略。因此,它可能对模拟结果产生一定的影响。这就要求研究者在分析模拟结果时,必须尽量消除或至少是识别出这种潜在的影响。图 2-2 为二维情境下周期性边界条件的示意图,直观地描绘了一个中心单元被周期性复制的过程。

2.3.1.3 邻近列表和截断半径

如公式 2-26 所示,MD 模拟中原子间力的计算需要大量的两两相互作用计算,涉及系统中每个 i 原子与每个 j 原子之间的所有相互作用,以估算分离距离 r_{ij} 和能量 $U(r_{ij})$,这是众所周知的 N 体问题。为了降低计算成本,我们可以在特殊的前提和合理的解释下进行某些考虑。

考虑到短程作用,当两个粒子之间的距离超过一定值时,它们之间的相互作

用能量会变得非常小，以至于可以忽略。这个特定的距离被称为截止半径 r_{cut} 。在计算中，我们可以假设当原子间距离大于这个截断半径（ $r_{ij} > r_{cut}$ ）时，不发生相互作用。在这种情况下，程序不执行力的计算，从而避免了计算成本的增加。但为了测试是否满足这个标准，程序仍然必须计算系统中所有的两两距离。所有这些计算仍然消耗大量的计算时间。为了减少列出粒子所需的计算成本，Verlet 在 1967 年实施了一个邻近列表以加快模拟的计算时间，现在被称为 Verlet 列表^[114]。如图 2-3 所示，实线代表的是截止半径 r_{cut} ，而虚线则代表列表半径 r_{list} ，位于列表半径内的粒子因此被列入列表。这样，仅对这个列表中的粒子进行相互作用力的计算。该列表会在每一个时间步长或者在一定的积分步骤间隔内进行更新。另一个常用的邻近列表方法是 Cell-List^[115]，这个列表由将计算盒子细分为三维子区域组成，每个子区域的长度大于截断半径。因此，粒子被排序到每个子区域中，只计算同一个子区域和最近的子区域之间的粒子的力。

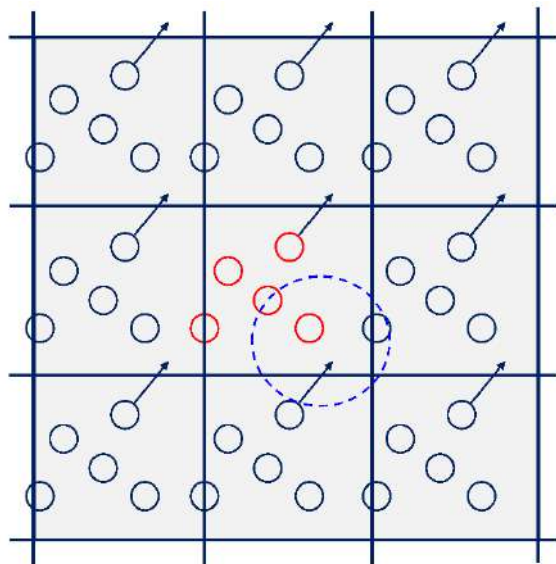


图 2-2 周期性边界条件示意图

Figure 2-2 Periodic boundary conditions

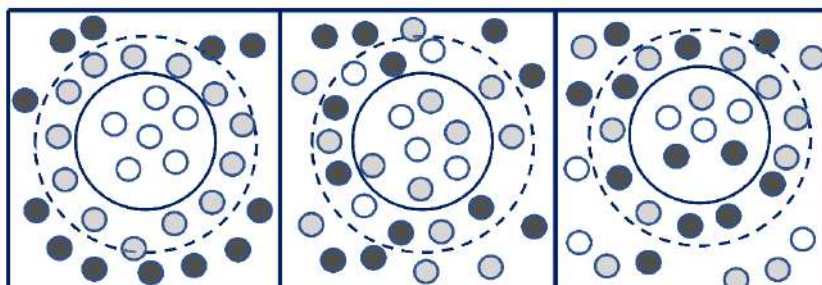


图 2-3 邻近列表示意图

Figure 2-3 Bidimensional representation of the Verlet list

2.3.1.4 系综选择

在分子动力学中，系综定义为所有可能的系统的集合，这些系统具有不同的微观状态，但共享相同的宏观或热力学状态。采用系综方法的目的是使模拟的条件与真实世界实验中可能遇到的条件相匹配。除了调整模拟温度外，系综技术还有助于避免由数值误差积累引起的能量漂移。有不同特性的不同系综方法可供选择。常见的热力学系综有微正则系综、正则系综、等温-等压系综和巨正则系综。

由微正则系综表示的热力学状态的特点是固定数目的原子 N 、固定体积 V 和固定能量 E 。微正则系综对应于一个孤立的系统。正则系综被表示为所有系统的集合，其中热力学状态的特点是固定数目的原子 N 、固定体积 V 和固定温度 T 。此系综适用于在模拟过程中需要保持系统的温度和体积的系统。等温-等压系综的特点是固定数目的原子 N 、固定压力 P 和固定温度 T 。此系综在模拟液体系统中非常有用，其中系统的温度和压力都需要保持恒定。巨正则系综的特点是固定化学势 μ 、固定体积 V 和固定温度 T 。在模拟界面体系时，正确选择系综是关键。正则系综 (NVT) 适用于那些体积和粒子数都是固定的界面体系，并且需要在恒定温度下进行模拟。此时，系统与热浴进行热交换，但不与外界进行物质交换。然而，当需要在恒定的温度和压力下模拟界面体系，尤其是研究与应变和压力相关的界面性质，如液体和气体的界面张力时，等温-等压系综 (NPT) 是更合适的选择。对于那些模拟中的物质交换是关键因素的情况，例如在吸附或脱附过程中，巨正则系综 (μVT) 可以被采用，允许系统与其环境交换粒子，同时保持恒定的温度和体积。此外，在某些特定情况下，可能需要考虑扩展的系综，尤其是当研究电化学界面或受外部电场影响的界面时，可能需要引入电势差作为控制变量。

2.3.2 常见经验势函数形式

对于 MD 模拟而言，理想的势函数应具有以下属性：

准确性 (accuracy)。势能面应尽量与从头算的 SE 解接近，并准确反映一些物理化学的主要趋势。不准确的势能面在 MD 模拟中可能会产生的一些容易引起误导的模拟结果。

效率 (efficiency)。势能面的设计目标是避免直接求解 SE，从而提高计算速度。因此，其计算应远快于直接求解 SE，且与系统大小的增长关系应为线性或接近线性。

可迁移性 (transferability)。势能面应具有较好的预测能力，即使对于那些在拟合势函数参数时未考虑的原子构型也应准确。理想地，它应在未知的化学空间中为未知分子提供准确预测。

此外，尽管很多经验势函数采用了预定义化学键的形式无法描述化学反应，但是一个理想的 PES 实际上不应受到固定的键合模式或原子类型的限制，它应能公正地描述各种系统和键合状态。

常见的经验势函数一般包括描述成键相互作用与描述非键相互作用两部分：

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{bonded}} + E_{\text{nonbonded}} \quad 2-32$$

而成键势能项则通常可分解为描述化学键，键角，二面角，非规范扭转角四部分的贡献：

$$E_{\text{bonded}} = E_{\text{bonds}} + E_{\text{angles}} + E_{\text{dihedrals}} + E_{\text{impropers}} \quad 2-33$$

其中，成键势能项通常由所有成键原子对的谐振势之和来模拟：

$$E_{\text{bonds}} = \sum_{\text{bonds}} \frac{k_{\text{bon}}}{2} (r - r_{\text{eq}})^2 \quad 2-34$$

这里， r 表示两个成键原子之间的距离。而键强度常数 k_{bon} 和平衡键长 r_{eq} 都是拟合得到的常数，只与原子的种类有关。而键角弯曲能项也具有类似的简谐形式的表达，通常键角的定义会涉及形成键角的三个原子：

$$E_{\text{angles}} = \sum_{\text{angles}} \frac{k_{\text{ang}}}{2} (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 \quad 2-35$$

其中，键角弯曲强度参数 k_{ang} 和平衡键角 θ_{eq} 也只与这三个原子的原子种类有关。在某些经验势中，可能会将公式 2-35 替换成一种三角势（trigonometric potential）：

$$E_{\text{angles}} = \sum_{\text{angles}} \frac{k_{\text{ang}}}{2} (\cos(\theta) - \cos(\theta_{\text{eq}}))^2 \quad 2-36$$

有很多力场有时候为了提高对振动光谱的拟合能力，需要增加对键角弯曲的描述，因此可能会添加 Urey-Bradley 项。其主要思想是在键角两端的原子之间添加一个虚拟的化学键项，其形式依旧采用简谐形式。此外，成键项中一般还会添加对顺序成键的四个原子之间扭转势能的描述：

$$E_{\text{dihedrals}} = \sum_{\text{dihedrals}} \frac{k_{\text{dih}}}{2} [1 + \cos(n\phi - \delta)] \quad 2-37$$

其中， k_{dih} 是扭转强度参数， ϕ 是二面角， δ 是余弦函数的相位偏移，而 n 是一个整数，它决定了在 0 到 2π 的角度范围内余弦函数有多少最小值和最大值。为了构造一个最小值具有不同深度的扭转势，可以组合两个或多个具有不同 n 的项。与键能量和弯曲能量项类似，二面角扭转势能项的参数也只与原子种类排列有关。成键项中最后一项是非规范扭转角能量项：

$$E_{\text{impropers}} = \sum_{\text{impropers}} \frac{k_{\text{imp}}}{2} [1 + \cos(2\omega - \pi)] \quad 2-38$$

这一项是为了确保一些倾向平面排列的原子而设计的，因为普通的扭转能量项不足以维持平面性。其中， ω 是平面外原子和平面中三个原子切向的夹角， π 的相位移位确保势能的最小值位于平面构象。其参数仍然由四原子种类与排列确定。

在上述的成键项之外，常见经验势函数通过非键项描述超过三个化学键分隔

的原子之间的相互作用。这些非键项进一步可分解为范德华和静电贡献：

$$E_{\text{nonbonded}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{electrostatic}} \quad 2-39$$

其中，原子间的范德华作用由短程排斥力和长程吸引力组成。这种排斥是由于交换作用所引起的，这是一个与 Pauli 排斥原理有关的量子力学效应，当两个电子云开始重叠时，它就会变得活跃。吸引组分是由于自发诱导偶极子的相互作用而产生的。范德华作用通常使用 LJ 势来建模：

$$E_{\text{vdW}} = \sum_i \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad 2-40$$

其中，求和是针对所有非键合原子对 i 和 j 进行的， r_{ij} 是这两个原子之间的距离， σ_{ij} 和 ϵ_{ij} 分别表示两原子之间的平衡距离和 LJ 势阱深度。现有的力场中，大多都是对特定的原子种类定义原子参数 σ_{ij} 和 ϵ_{ij} ，而不同原子之间的对参数是通过混合规则确定的。值得一提的是，与吸引部分的 r^{-6} 依赖性相反，LJ 相互作用中排斥部分的 r^{-12} 的物理意义并不强，而只是出于数学上的便利选择的。例如，前文提到的 Hummer 等调节 CNT 与水的相互吸引作用便是在这一项之前添加一个调节系数。

非键项的另外一部分是静电相互作用的贡献，通常通过原子中心点电荷 (PCs) 之间的库仑相互作用来建模：

$$E_{\text{electrostatic}} = \sum_i \sum_{j>i} k_e \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad 2-41$$

其中， k_e 是库伦常数， q_i 和 q_j 则是原子偏电荷，它们与原子的种类有关，通常在进行 MD 模拟时需要设定正确。常见的经验势函数都是固定电荷的。

综上，由于经验势函数的每一项都由简单的解析式给出，并且物理意义明确。所以，基于经验势函数的模拟是高校的，并且可以一定程度上分析一些物理因素的共享。但其局限性也非常明显，一方面预定义的项无法被改变，这就意味之其无法模拟化学键断裂的过程，并且如此简化的近似限制了其准确性，有很强的参数依赖性。另一方面，也是特别需要注意的一方面是，使用固定原子中心点电荷 (PCs) 的静电作用模型无法捕获分子外部的静电势 (ESP) 的某些特征。这一点可能会使其在模拟许多涉及静电相互作用的体系，极化效应的场景时出现较大的偏差，而常见的有机体系和界面体系可能都在其中。

2.4 机器学习势函数

2.4.1 机器学习势函数思想

机器学习势函数本质上是一个利用机器学习算法对势能面进行回归拟合的问题。一般来说，多数机器学习方法都是基于所谓的特征向量来工作的，其中每一个向量元素都代表数据集中的特征。以降水量为例，给定时刻和地点的降

水量是湿度、云层覆盖、气压等因素的函数。这种特征表现为一个长度为 L 的向量，而分子动力学模拟中，每个原子的坐标则表示 $3N$ 维相空间中的一个点。这两种表示方法之间的差异意味着我们需要某种策略将核坐标映射到机器学习可以利用的特征上。如公式 2-42 所示，一种最朴素的策略是简单地将核坐标输入为一维向量，然后通过回归分析从数据集中估计势能。

$$\{\mathbf{R}\} \xrightarrow{\text{Regression}} E = E(\{\mathbf{R}\}) \quad 2-42$$

其中， $\{\mathbf{R}\}$ 表示分子系统中原子坐标集合。然而，在进行回归的时候，我们需要确保保留分子系统的一些关键物理性质。特别是，微观系统的势能需要具有平移不变性、旋转不变性和排列不变性。

平移不变性意味着向系统中的每个坐标加上任何三维向量都不应该以任何方式改变系统的势能。在朴素映射的情况下，这不成立，因为当权重（或类似的参数）固定时，较小或较大的坐标会导致对应的激活值变小或变大，从而改变输出结果。旋转不变性意味着当系统绕某个轴旋转时，系统的势能不应该发生变化。在朴素的映射中，这同样不成立，因为输入的任何变化都会以非线性的方式映射，产生不同的输出。最后，排列不变性意味着交换同一化学种类的任意两个原子的坐标应该产生相同的势能。这是直观的三种物理性质的约束，这些约束条件共同严格限制了任何映射到势能的泛函的形式。因此，对于实际设计泛函的过程中需要仔细考虑这些因素。

为了使映射适用于不同大小的系统，一个常见的操作势对系统进行分解，将其分为原子能量的贡献：

$$E(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{i=1}^N E_{\text{atom}}(\{\mathbf{R}\}) \quad 2-43$$

然后，通过进行回归分析来近似每个原子的能量贡献 E_{atom} ，在很多 MLIP 中通常都使用了局部可加性的假设^[97]。通过引入截断半径 R_c ，只考虑局部环境对原子能量 E_{atom} 的贡献：

$$E_{\text{atom}}(\{\mathbf{R}\}) \approx E_{\text{atom}}(\mathbf{R}_i, \{\mathbf{R}_j | \|\mathbf{R}_{ij}\| < R_c\}) \quad 2-44$$

这意味着只有当原子间距小于截断半径时，才会处理相互作用。如果不涉及静电相互作用，对于合理选择的截断半径，这是一个很好的近似。通过引入如 Ewald 求和等方法，也可以处理远程作用，但我们在此不讨论。满足上述约束的映射我们称之为描述符，并用作回归方法的输入：

$$\{\mathbf{R}\} \rightarrow \mathbf{G}(\{\mathbf{R}\}) \xrightarrow{\text{regression}} E_{\text{atom}} = E_{\text{atom}}(\mathbf{G}(\{\mathbf{R}\})) \quad 2-45$$

一旦我们有了描述符和回归模型，就可以通过求导数轻松地获得原子动力学信息。原子 i 上的力可计算为：

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_i &= -\nabla_i E \\
&= -\nabla_i \sum_i^{\text{local}} E_{\text{atom}}(\mathbf{G}(\{\mathbf{R}\})) \\
&= -\sum_i^{\text{local}} \sum_j \frac{\partial E_{\text{atom}}}{\partial G_j} \frac{\partial G_j}{\partial \mathbf{R}_i}
\end{aligned} \tag{2-46}$$

其中，我们可以使用链式法则来将梯度分解为相对于网络输入的导数（通过反向传播获得）和网络输入相对于原子 i 坐标的导数。一旦我们得到了这些力，就可以使用例如 Velocity-Verlet 方法在经典意义上对系统进行时间传播。

目前，有非常多的机器学习算法被应用于势能面的拟合中，所以 MLIP 的种类繁多，其分类方式也各异，读者可通过此综述系统了解^[116, 117]。本文中主要采用的是一种基于深度神经网络的 MLIP 模型^[118]，其被称为深度势能（Deep Potential，简称 DP）。

2.4.2 深度势能模型的原理

2007 年，Behler 和 Parrinello 首次提出了高维神经网络势函数（BP）。随着机器学习算法的不断进步和描述符的改进，各式各样的 MLIP 模型也相继被提出。DP 模型便是受此启发，使用深度神经网络和改进描述符的一种神经网络势。基于 DP 的 MD 模拟被其用户称为 DPMD。本文采用的便是 DPMD 方法研究碳纳米管-水界面系统。在这部分我们会详细介绍 DPMD 的原理。

2.4.2.1 深度神经网络

通常，神经网络的目标是找到一个可以准确预测数据集特定性质的某个近似函数 f^* ，它们一般由多个非线性函数连接与组合而成。想象三个函数 $f^{(1)}, f^{(2)}, f^{(3)}$ ，我们可以将它们串联起来形成一个复合函数结构 $f(\mathbf{x}) = f^{(3)}(f^{(2)}(f^{(1)}(\mathbf{x})))$ ，在这个结构中 $f^{(1)}$ 是第一层， $f^{(2)}$ 是第二层，依此层层嵌套，这里的层数就是神经网络所谓的“深度”。而最外层则被称为“输出层”，它直接产生我们所期望的输出结果。在训练期间，我们给神经网络提供了一系列的输入数据和相应的目标输出，目的是调整网络使其输出尽可能接近目标函数 f^* 。

除了输出层，网络中还有其他层，但我们不直接为它们指定特定的输出。这些层由优化算法自动调整，因此它们通常被称为“隐藏层”。这些层中的每个单元通常被称为“神经元”。在大部分神经网络中，每个神经元首先会进行一个线性变换（由学习到的参数决定），然后，这个结果会被传递到一个非线性函数中（激活函数），其形式如下：

$$f_j^{(1)} = \sigma(b_j^{(1)} + W_{ij}^{(1)} I_i) \tag{2-47}$$

其中， b_j 通常被称为“偏置”， W_{ij} 被称为“权重”， $\sigma()$ 则是激活函数。一个

有 L 个隐藏层的神经网络则可以被写成:

$$\mathbf{y}(\mathbf{I}; \mathbf{W}) = \mathbf{f}^{(L)} \left(\mathbf{f}^{(L-1)} \left(\dots \mathbf{f}^{(1)}(\mathbf{I}) \right) \right) = \sigma \left(\mathbf{b}^{(L)} + \mathbf{W}^{(L)} \cdot \sigma \left(\mathbf{b}^{(L-1)} + \mathbf{W}^{(L-1)} \cdot \sigma \left(\dots \sigma(\mathbf{b}^{(1)} + \mathbf{W}^{(1)} \cdot \mathbf{I}) \right) \right) \right) \quad 2-48$$

这里, 符号 \mathbf{W} 表示既取决于权重, 又取决于偏置。通常, 模型通过在参数集 \mathbf{W} 中最小化损失函数 L 来进行优化。一个常见的损失函数的形式如下:

$$L(\mathbf{W}) = \frac{1}{B} \sum_{b=1}^B |\mathbf{y}(\mathbf{I}_b; \mathbf{W}) - \mathbf{f}^*(\mathbf{I}_b)|^2 \quad 2-49$$

其中, \mathbf{f}^* 是目标函数, 而 b 是从大小为 B 的训练数据集中取样的。

2.4.2.2 深度势能描述符

考虑一个由 N 个原子组成的系统, 其中每个原子的位置则可以使用集合 $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\} \in \mathbb{R}^{3N}$ 来表示。对于每一个原子 n , 我们只考虑其近邻原子 q , 若其距离在截断半径范围内, 即 $R_{qn} < R_c$, 我们将这范围内的原子 n 的近邻原子的个数记为 N_n , 在 DP 中, 其局域环境则可用矩阵 $\tilde{K}_n \in \mathbb{R}^{N_n \times 4}$ 来表示:

$$\tilde{K}_n = \begin{bmatrix} \frac{\sigma(R_{1n})}{R_{1n}} & \frac{\sigma(R_{1n})x_{1n}}{R_{1n}^2} & \frac{\sigma(R_{1n})y_{1n}}{R_{1n}^2} & \frac{\sigma(R_{1n})z_{1n}}{R_{1n}^2} \\ \frac{\sigma(R_{2n})}{R_{2n}} & \frac{\sigma(R_{2n})x_{2n}}{R_{2n}^2} & \frac{\sigma(R_{2n})y_{2n}}{R_{2n}^2} & \frac{\sigma(R_{2n})z_{2n}}{R_{2n}^2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \quad 2-50$$

其中, $\sigma(R_{qn})$ 是平滑函数:

$$\sigma(R_{qn}) = \begin{cases} 1 & R_{qn} < R_{c1} \\ -6\Theta^5 + 15\Theta^4 - 10\Theta^3 + 1 & R_{c1} < R_{qn} < R_c \\ 0 & R_c < R_{qn} \end{cases} \quad 2-51$$

其中, $\Theta = \frac{R_{qn}-R_{c1}}{R_c-R_{c1}}$ 而 R_{c1} 则是平滑函数的截断半径, 其作用是确保在截止范围附近的相互作用不会突然中断, 而是逐渐变为零。因此这个局域环境矩阵就编码了局部环境, 从而假设所有重要的相互作用都可以在此 R_c 范围内描述。而其对平移不变性, 旋转不变性和排列不变性的处理则是通过将每个 \tilde{K}_n 转换为神经网络中一个保持对称性的输入。首先, 定义一个局部嵌入网络 $G^n = G\left(\frac{\sigma(R_{qn})}{R_{qn}}\right)$ 。这是一个神经网络映射, 该映射仅基于该网络原子 n 和其邻近原子 m 的原子种类, 从标量值 $\frac{\sigma(R_{qn})}{R_{qn}}$ 映射到一个大小为 M_1 的向量。然后, 取 G^i 的前 M_2 列来构造矩阵 $G^{n2} \in \mathbb{R}^{N_n \times M_2}$ 。最后, 保持了这些物理不变性的这 n 个原子的描述符 $D^n \in \mathbb{R}^{M_1 \times M_2}$ 可以被定义为:

$$D^n = (G^n)^T \tilde{K}^n (\tilde{K}^n)^T G^{n2} \quad 2-52$$

每一个 D^n 都会被重塑成一个向量,然后输入到一个深度神经网络中,该网络返回能量的“原子贡献” w_n ,最后帮助计算原子相关的属性。与广受欢迎的 BP 模型相比 DP 模型显著特点是其动态学习的嵌入矩阵,能够在训练过程中实时学习保持物理不变性的特征函数,不需要太多的预设参数。而则 BP 模型则需要人为设定一系列预定义的参数。

2.4.2.3 深度势能模型计算能量和受力

如果使用 \mathbf{W} 表示定义总势能 E 的全部参数,那么 E 的广延性质则是通过其分解为“原子贡献” w_n 来确定的:

$$E^{\mathbf{W}}(\{\tilde{K}\}) = \sum_n w^{\mathbf{W}_{\alpha_n}}(\tilde{K}_n) \equiv \sum_n w_n \quad 2-53$$

其中, α_n 表示 n 个原子的种类,我们使用 $(\dots)^{\mathbf{W}_{\alpha_n}}$ 这样的标注形式来表示用于表示原子能量的参数只与原子的种类和原子的序号(第 n 个原子)有关。鉴于 w_n 是一个基于原子位置且明确易于计算的函数,我们可以轻松地计算总受力及其分解为单个原子贡献的力,即 $\frac{\partial w_m}{\partial \mathbf{R}_n}$:

$$\mathbf{F}_n = \nabla_{\mathbf{R}_n} E^{\mathbf{W}}(\{\tilde{K}\}) = \sum_m \nabla_{\mathbf{R}_n} w_m \quad 2-54$$

$$\nabla_{\mathbf{R}_n} w_m = \frac{\partial w_m}{\partial \mathbf{R}_n} = \sum_{i,j} \frac{\partial w_m}{\partial \tilde{K}_m^{ij}} \frac{\partial \tilde{K}_m^{ij}}{\partial \mathbf{R}_n} \quad 2-55$$

其中, \mathbf{F}_n 可以直接通过 TensorFlow 导出,而 $\nabla_{\mathbf{R}_n} w_m$ 则需要手动编程处理,此部分简要介绍了 DP 的大体思路,但是具体的细节读者可以参阅^[119]。

2.5 碳纳米管与水界面体系的研究方法

碳纳米管是备受关注的纳米材料,在第一节中我们介绍许多关于碳纳米管相关的理论计算与实验研究。所以这部分我们主要具体展开本文使用到或提及的有关 CNT 的研究方法。

2.5.1 力场参数与建模

在分子动力学模拟中,对于碳纳米管体系一个重要的设定便是力场参数与水模型。尽管如今有一系列经典势函数常被用来模拟 CNT 的结构和性质,如 Tersoff 势因其能描述 sp^2 与 sp^3 键合的转换而被广泛应用于碳纳米管和石墨烯的模拟; Brenner 势则作为专门为碳材料设计的经验势,同样在 CNT 领域得到了广泛应用; AIREBO 势,作为包含长程范德华作用的多体反应性势函数,也常被用于模拟 CNT 与其他物质的相互作用; ReaxFF 则经常用来描述 CNT 在化学反应中的行为。但遗憾的是,目前仍然没有针对碳纳米管体系而特殊拟合的力场。所以在

大多数的经验力场中, CNT 中碳原子的设定通常采用苯环中不带电荷的 sp^2 杂化碳原子的参数, 有时候在模拟中为了增加碳纳米管的刚性, 通常会认为设置一个较大的二面角弹性常数, 但并无科学依据。目前, 最常用的一些全原子力场有 AMBER, CHARMM, OPLS-AA, CGenFF (CHARMM General Force Field), UFF (Universal Force Field) 等。这些力场大多数都是为生物体系的模拟开发的, 所以对简单的苯环 sp^2 碳参数并没有做过多的更新。

值得注意的是, 经典 MD 中 CNT 的建模与 DFT 中有一大明显差异: DFT 中模拟 CNT 时, 其两端常常被氢化。这主意是在第一性原理计算中, 需要保持电子结构完整性, 同时也更加接近实际的化学环境。在 MD 中, 这一点就比较随意, 很多力场并无加氢操作, 抑或边缘碳采取拟合了芳香氢原子的 sp^2 参数, 如 GROMOS 力场。此外, 还有一种避免考虑端部效应的操作是直接在建模中采用周期性无限延伸的 CNT 模型。

对于 CNT-水界面系统, 除了考虑 CNT 之外, 水模型的选择也是很重要的一方面。说模型的实质就是一套相互作用参数, 而不同的模型可能在参数形式和参数值上不同, 这些细微的差异对水溶液体系的模拟有重大影响。所以, 很多的水模型都针对模拟体系的很多宏观热力学量进行特定的优化和拟合。最早的水模型由 Bernal 和 Fowler 于 1933 年提出。至今没有一个水模型可以完美地描述自然界中水的所有物理性质。在参数化水分子时, 必须综合考虑许多因素, 包括量子力学、分子力学和实验结果。通常, 在设计水模型的时候, 主要有三个方面的考虑。首先, 是相互作用位点的数量。对于最常用的水模型, 如 TIP3P 和 TIP4P/2005, 在考虑库仑作用时, 通常应用点电荷近似, 其中分子由几个带有正或负偏电荷的位点来描述。然而, 有限的位点数量不能很好地再现实际的电荷分布。早期的一项研究表明, 水分子最好用核上的点电荷和围绕它们的扩散球形电荷密度的组合来近似。其次, 模型可以是灵活的也可以是不灵活的。为了简化计算复杂性, 通常假设使用刚性键, 其中交互位点之间的距离固定, 但实际上, 化学键是不断振动的。考虑分子灵活性的模型可以为某些水的物理性质提供更准确的模拟结果, 例如振动光谱, 热容。为了在水模型中引入灵活性, 键和角的振荡可以使用简谐势或更复杂的形式描述。第三, 模型可以是可极化的或不可极化的。在经验模型中, 通常假设分子的极化率不受环境影响。对于不可极化的水模型, 偏电荷特别参数化以产生与液态真实水类似的偶极矩。然而, 这些模型在各向异性环境中可能不准确, 例如很多的固液界面, 生物分子和水界面。可极化水模型设计的主要出发点就是水分子的偶极矩的灵活性, 人们通过设计一些特殊的振荡和波动来模仿真实环境下水分子的偶极变化。虽然这种等效设定的方式可以一定程度描述溶剂溶质相互作用, 但在一些界面和多相问题中, 这种简单的等效设定依旧无法准确描述不同水分子的不同极化程度。针对这个问题, 虽然 AMOEBA 等可极化水模型可以对各种模拟环境进行响应, 但是这些方法计算量巨大, 并且不一定能够

真实还原系统对环境的响应。选择合适的水模型不仅可以帮助研究者获得可靠的模拟结果，还能在很多场景中降低计算成本。需要强调的是，在 CNT-水界面的 MD 研究中，水分子还受限于狭窄的 CNT，由于限域作用和界面作用的影响，目前这些水模型还能否正确描述水的性质仍然存在较大的争议。表 2-1 中罗列了一些 MD 模拟中常用的水模型参数。

表 2-1 常见水模型及参数

Table 2-1 Water Model

模型	键长	键角	$\sigma_{OO}(\text{\AA})$	ε_{oo}	$q_H(e)$	$q_O(e)$	$q_M(e)$
TIP3P	0.957	104.52	3.150	0.636	0.417	-0.834	
TIP4P	0.957	104.52	3.153	0.648	0.520	0	-1.040
TIP4P/Ew	0.957	104.52	3.164	0.680	0.524	0	-1.048
TIP4P/2005	0.957	104.52	3.158	0.775	0.556	0	-1.112
TIP4P/Ice	0.957	104.52	3.166	0.882	0.589	0	-1.179
SPC	1	109.47	3.165	0.650	0.41	-0.820	
SPC/E	1	109.47	3.165	0.650	0.424	-0.848	

注：其中 ε_{oo} 的单位是 kJ/mol

在本文中，我们也会采用 AMBER 力场结合 SPC/E 水模型对 CNT-水体系进行 MD 模拟，其中，SPC/E 水的形式如下：

$$U_{SPC/E} = \frac{1}{2}k_b \left[(r_{OH_1} - r_{OH}^{eq})^2 + (r_{OH_2} - r_{OH}^{eq})^2 \right] + \frac{1}{2}k_a (\theta_{HOH} - \theta_{HOH}^{eq})^2 + U_{LJ} + U_{ES} \quad 2-56$$

其中， r_{OH} 是键长， θ_{HOH} 是键角，对于刚性的 SPC/E 水模型，其弹性常数 k_a 和 k_b 一般会较大。

2.5.2 模拟轨迹处理分析方法

2.5.2.1 碳纳米管的实验分析

虽然本文主要关注对 CNT-水界面体系的 MD 模拟，但是实验上对于 CNT 的研究与分析同样需要值得重视。一方面，对于实验环境的了解有助于确定模型的建立是否合理，另一方面，结合实验结果可以去验证一些模拟方法可靠性。而其中，能够与分子动力学相辅相成的实验表征技术则是对于 CNT 的拉曼光谱分析。

拉曼散射技术基本上是一种振动分子光谱学方法。当光与材料相互作用时，光会保持其能量恒定（瑞利散射）或改变其能量（拉曼散射）。光源是来自可见光、近红外或近紫外范围的激光的单色光。所失去或获得的能量表现为入射光子的能量（波长）的变化。能量的变化是由分子的极化率引入的，该极化率代表施

加电场在原子或分子中诱导偶极矩的能力。由分子的极化引起的拉曼散射对分子中的特定键具有特征性。而这一点非常适合用于研究 CNT-水的相互作用，更重要的是在分子动力学中可以通过分析分子速度自相关函数的频率谱来解耦这些不同的振动模式。假如模拟方法可以很好的处理静电势，则有更多偶及相关的数值可以被进一步分析。

目前，拉曼光谱主要用于表征碳纳米管的电子结构、缺陷的存在和直径。所有的碳结构都对拉曼光谱做出了四个带的贡献，例如径向呼吸模式（RBM）峰值（100~300 cm^{-1} ）、D 带（约 1350 cm^{-1} ）、G 带（约 1582 cm^{-1} ）和 D'带（约 1516 cm^{-1} ）。测得的 RBM 峰值可根据经验公式确定碳纳米管的直径：

$$\omega_{RBM} = 12.5 + \frac{223.5}{R(\text{nm})} \quad 2-57$$

其中， ω_{RBM} 是 RBM 频率， $R(\text{nm})$ 是以纳米为单位的纳米管直径。此外，D 带主要用于探测因双重共振过程在 sp^2 碳的一阶散射中产生的六边形网络中断。因此，D 带为我们提供了关于结构的不规则性的直接证据，例如有限的粒子尺寸、石墨的曲率效应、因五边形或七边形造成的缺陷，以及碳纳米管上的石墨样或纳米级碳材料。G 带来源于碳原子的内部振动以及石墨中 C-C 键的平面拉伸。G 带与缺陷无关，其形成机理基于单一的共振过程。D 带与 G 的强度比（ I_D/I_G ）常用于估算 SWCNT 的缺陷浓度。

2.5.2.2 水的结构与性质

水分子由两个氢原子与一个氧原子共价结合形成。从振转光谱推断的转动惯量可精确地得知这个孤立分子的平衡几何结构，如图 2-4 所示。其中，水分子的键角一般为 104.5° ，而 OH 键的长度一般为 1\AA 。从分子轨道论的角度，这种几何形态术语 sp^3 杂化，其中两个氢原子和四对电子位于四面体的相对顶点上，形成 C_{2v} 点群对称性。

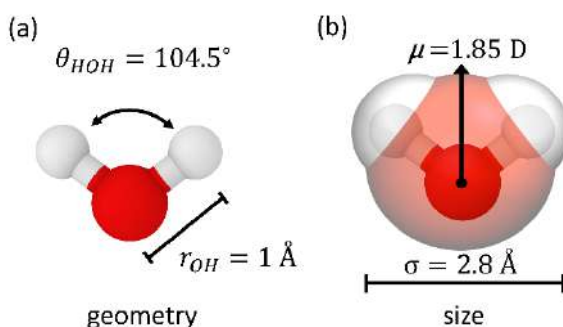


图 2-4 水分子结构示意图

Figure 2-4 Molecular structures of water molecule

水分子中氧和氢之间的大的电负性差异导致这个闭壳层中性分子的大部分电子密度都局限在氧原子上，这种局域化使得分子形状大致呈球形，如图 2-4b 所

示。实验中通过对冰的晶体结构确定了水分子的范德华半径为 2.8\AA ，其与等电子的甲烷和氦相同。由于氧和氢的不同电负性，加上分子的对称性，赋予水一个很大的偶极矩。在稀薄的蒸汽中，分子偶极矩可以用微波光谱测量，对于水，这个值是 1.85 D 。在液态和冰-Ih 晶体中，水受到其周围的进一步极化，产生静态偶极矩分别为 2.95 D 和 3.0 D ^[120]。

水分子之间的相互作用以被研究了数十年。一般认为，在较远的距离上，由于分子的整体中性和对称性，其主要的静电相互作用表现为偶极-偶极相互作用。这种相互作用随距离的增加而衰减，特征性地呈 $1/r^3$ 关系，其中 r 为两偶极子间的距离。在非常近的距离上，由于分子的闭壳层电子结构，分子间的作用呈现为强烈的排斥力。然而，在这两种极端情况之间，分子间的相互作用势能呈现为复杂的形式，并随着两分子的相对取向快速变化。这种变化主要是受经典静电效应的影响，但氢键的部分共价性也导致了一定的电荷转移，对此有所贡献。如图 2-5 所示，根据对于水二聚体电子结构计算，一般当氧原子之间距离 $r_{\text{OO}} \approx 3.0\text{\AA}$ 时且两分子间 r_{OO} 与 r_{OH} 之间的夹角 $\theta_{\text{HB}} < 20^\circ$ 时，氢键最强，其强度为 6 kcal/mol 左右（室温下约为 $8k_{\text{B}}T$ ），这与实验中测得的冰-Ih 晶体的升华热相当 ΔH_{sub} 。与体系的热扰动 0.6 kcal/mol 相比，这是一种很强的吸引力，因此赋予了水很多特殊的性质。例如，水分子之间的相互作用与甲烷 CH_4 、氨 NH_3 和氦 Ne 等小分子形成鲜明的对比。尽管这些分子在大小和分子量上与 water 相似，但它们的吸引力远不如水强。因此，所有这些分子的沸点都比水低 100 K 以上^[121]。甲烷分子通过各向同性的色散势与其他分子相互作用，其最大结合能约为 0.6 kcal/mol ^[122]。而氨分子虽然有永久偶极子并能形成氢键，但其几何构型使其难以形成像水中那样的线性键，其相互作用的最大强度为 2.7 kcal/mol ^[123]。目前 MD 模拟中有多种判断氢键是否存在的判据，以常用的 GROMACS 分析工具为例，其氢键判定标准为： $\theta_{\text{HB}} < 30^\circ$ 且供体-受体距离小于 3.5\AA 。

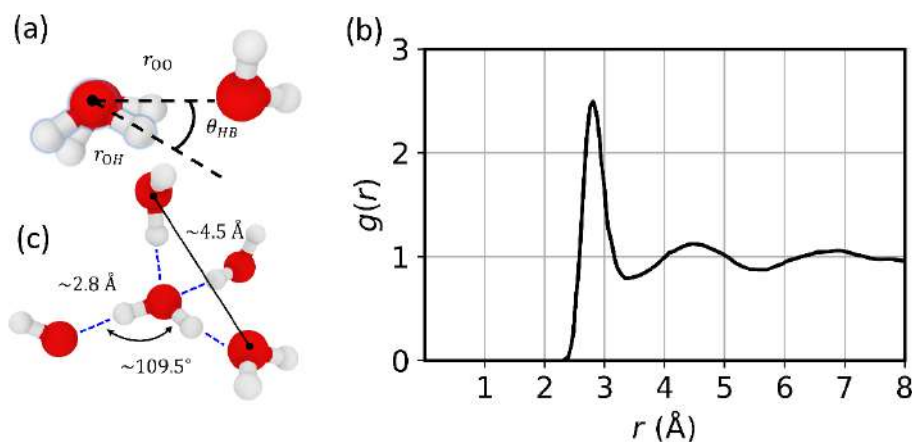


图 2-5 水分子局部环境

Figure 2-5 Local environment of water molecule

如此特殊的相互作用，也使得水存在着非常多的相态。在冰中，水的分子结构几乎是一个完美的四面体网络，这个结构是长程有序的。这种结构早在 1930 年代的 X 射线晶体学研究中就被发现^[120]。在不同的压力下，冰存在着不同的晶体结构。在冰中，氢键网络在长时间尺度上是静态的，但在液体中，氢键在不断地断裂和重新形成。由于液态固有的无序性，液体的确切结构并不像晶体的独特结构那样明确。一个常用于描述液体的结构的可观测量是径向分布函数（有时简称 rdf）：

$$g(r) = \frac{V}{\rho} \left\langle \sum_{i>1} \delta(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \right\rangle \quad 2-58$$

其中， V 是系统的体积， ρ 是数密度， \mathbf{r}_i 是第 i 个粒子的位置。对于水分子的凝聚相，除了有特定晶型的冰之外，液态水和无定形冰都是各项同性的。因此水的径向分布函数只是原子对间距离 $r = |\mathbf{r}|$ 的函数。原则上计算径向分布函数需要考虑体系的所有原子，但是对于水分子体系氢原子与氧原子的比例并不相同。在 MD 模拟中，人们通常会在计算水的径向分布函数时候指定原子对的种类。而一般 X 射线散射实验很多都是反映氧氧配对分布函数。这是因为 X 射线散射电子，而水中的大多数电子在空间上是球对称的，并局部定位在氧上。此外，中子散射实验可以帮助获得氢原子的相关信息，但其通常需要进行同位素替代实验和大量的建模才能够推断出具体的结构。

X 射线实验测得的径向分布可以由图 2-5b 所示^[124]。在室温下（298 K），液态水中的氧原子径向分布函数 $g(r)$ 的第一个峰对应于水分子 $\sim 2.8\text{\AA}$ 的有效范德华直径。其第二个峰对应于与局部四面体序形成共同氢键的水分子，如图 2-5c 所示。可以通过对径向分布函数积分到第一个峰值后出现的第一个最小值来确定某个氧原子的最近邻氧原子数量，常温下一般这个值接近于 4。距离 r 内的粒子的平均数量也可以通过对 $g(r)$ 的积分的得到^[125]：

$$n(r) = 4\pi\rho \int_0^r g(r') r'^2 dr' \quad 2-59$$

在 MD 模拟中，能够准确模拟水的密度，微观结构等特点是设计各种水分子模型的一个目标。然而，水的各种性质到底是由什么因素决定的，目前还是没有一个定论。一个有意思的讨论是，一些人认为对于那些主要受到各向同性分散力影响的液体，吸引力主要由一个均匀的粘附力所描述。尽管这种粘附力决定了液体的平均密度，但它不决定液体的微观结构。Weeks 等指出，液体的结构更多地受到原子或分子之间的排斥力的影响，这与熵有关^[126]。总之，水的结构收氢键的各向异性，能量与熵等因素综合影响，从而在各种环境下存在着多样的相态。

第3章 碳纳米管和水界面机器学习势的构建

基于第二部分介绍，本章的主要工作是建立适用于碳纳米管-水体系的 DP 势函数模型。本文所采用的工作流如图 3-1 所示。首先，通过第一性原理计算（通常使用 AIMD）得到一些标记了能量受力等特征的初始构型数据集（Labelling），其一般基于一些尽可能小的模型，且数据规模较小。然后，将上述初始构型数据集用于 DP 模型的拟合，经过一定步骤的训练（Training），我们可以得到一个初步的 DP 模型，这也就意味着势能面已经初步形成。但由于初始数据集并不完善，所以改势能面是相对“残缺”的，复杂的构象空间中仍然有非常多的区域未被完全探索。因此，下一步我们会利用初步构建好的 DP 势函数进行分子动力学模拟。通过设计能够正确评价势函数预测表现的误差标准，我们会将一些预测不成功但是误差并不算大的构型进行重新 DFT 单点计算，并添加到初始数据集中，反复迭代从而达到对初始数据集的优化补充（Exploration）。一旦，在完成一定的迭代次数后探索过程几乎不再产生预测失败的构型，这意味着迭代过程已经收敛。那么我们就可以汇总这些数据，将其用于最终势函数模型的构建，这一步一般会进行一个较长步数的训练。最后，我们可以利用最终得到 DP 模型进行 MD 模拟，通常这样的模型有很好的扩展性，可以模拟更大的模型体系。下面我们会重点讨论数据集的构建，迭代过程以及对最终的模型评估。

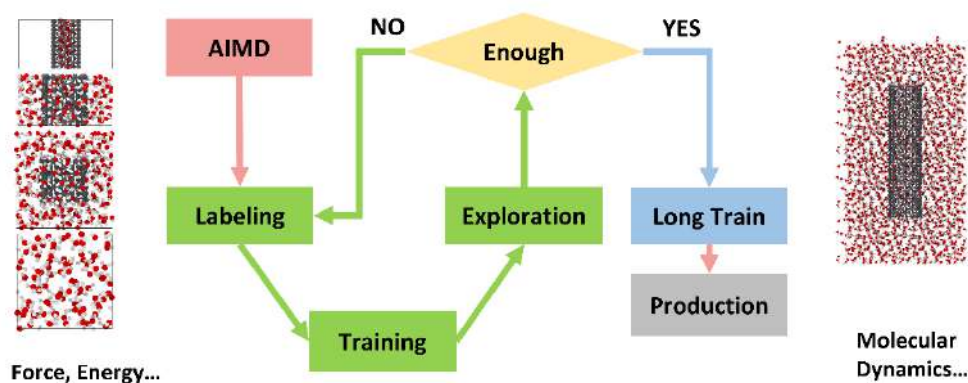


图 3-1 机器学习势函数构造流程

Figure 3-1 Workflow of MLIP construction

3.1 训练数据准备

此部分主要通过 DFT 计算准备初始训练数据集，其重点有两方面，一方面为初始数据集构型的选择，另外一方面则是 DFT 计算参数的确定。

在本研究中，我们主要关注手性指数为 (6, 6), (7, 7), (8, 8), (9, 9), (10, 10), (11, 11) 以及 (12, 12) 的“扶手型”碳纳米管。这主要有两个原因：其一，这个直径范围的碳纳米管-水体系已被报道充满了各种反常物理性质。

例如, Thomas 和 Kerstin 等都报道了直径在 1.6 nm 以下的 CNT 中^[14, 45, 47], 管内水的黏度以及与壁面的摩擦力与直接在 1.6 nm 以上中的存在较大差异, 基于传统理论的黏度与摩擦力的计算方法不再适用于该体系。很多实验也证实了这个直径范围的 CNT 中水流加速强于直径更大的纳米管, 且存在管径依赖性。此外, 水自发填充“扶手型”CNT (6, 6) 的现象也同样在这个直径范围内, 有很多报道都提出了改尺寸纳米管中存在单链水的特殊结构。从模型的角度看, 如此小的尺度下, CNT 中水分子数目很少, 其与壁面相互作用的几率大大增加, 我们认为基于经验力场的 MD 模拟在这一个尺度下极易产生一些误导, 从而会阻碍对这些特殊的物理现象底层机制的探索。其二, 尽管目前有一些基于 MLIP 对 CNT 和水体系的研究工作, 但是相对来说这个直径范围的 CNT 的势函数构建并不容易。因此, 本文想为此体系开发一个可靠性高的 MLIP 模型, 以方便研究者对直径为 1.6 nm 以下的 CNT-水体系进行更深入的研究。

因此, 我们初始数据集的构型准备主要围绕着这一尺寸范围开展。为保证最终的 DP 模型可以同时描述 CNT 在水中和水在 CNT 中的结构和动力学性质, 我们的初始数据集准备中考虑了纯水模型以及各种 CNT-水界面模型。如图 3-2 所示, 除纯水之外, 我们的界面模型主要可以分为三组, 包括可以周期性无限延伸的含水 CNT 体系 (inf), 可以无限延伸的被填充的 CNT 体系 (inf-water) 以及水中开口 CNT 体系 (lim)。考虑到计算量, 我们在设计这些体系的时候应尽量让超胞的尺寸尽可能小。此外, 为避免 CNT 的周期性相互作用, 经对超胞中 CNT 与其镜像之间的相互作用与距离的测试, 我们最终选择的超胞为 CNT 不相互作用的镜像间距离最低为 10 Å 以上, 具体的超胞尺寸可见表 3-1。

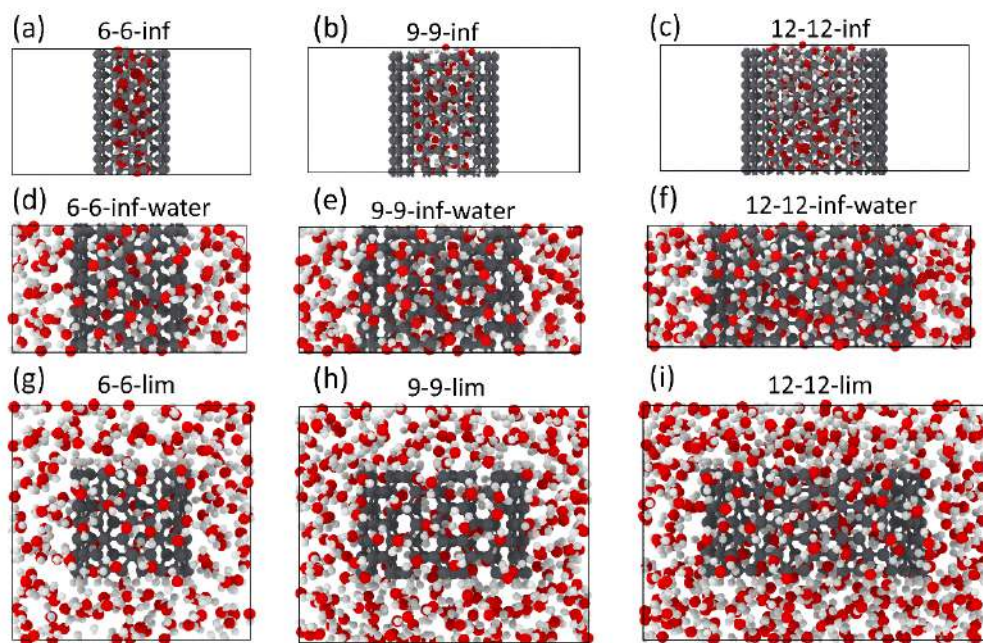


图 3-2 初始数据集模型

Figure 3-2 model from AIMD for MLIP-Training

表 3-1 初始数据集模型尺寸
Table 3-1 Model size for initial dataset

手性指数	类型	a (Å)	b (Å)	c (Å)
(6, 6)	inf	28.135	28.135	14.757
(7, 7)	inf	29.492	29.492	14.757
(8, 8)	inf	30.848	30.848	14.757
(9, 9)	inf	32.204	32.204	14.757
(10, 10)	inf	33.561	33.561	14.757
(11, 11)	inf	34.916	34.916	14.757
(12, 12)	inf	36.271	36.271	14.757
(6, 6)	inf-water	18.135	18.135	9.859
(7, 7)	inf-water	19.479	19.479	9.859
(8, 8)	inf-water	20.848	20.848	9.859
(9, 9)	inf-water	22.194	22.194	9.859
(10, 10)	inf-water	23.559	23.559	9.859
(11, 11)	inf-water	19.962	19.962	9.859
(12, 12)	inf-water	26.271	26.271	9.859
(6, 6)	inf	18.136	18.136	18.001
(7, 7)	lim	19.492	19.492	18.001
(8, 8)	lim	20.847	20.847	18.001
(9, 9)	lim	22.204	22.182	18.001
(10, 10)	lim	23.559	23.559	18.001
(11, 11)	lim	24.916	24.916	18.001
(12, 12)	lim	26.272	26.272	18.001
Water		14.001	14.000	14.002

在选择好适当的构型之后，我们需要通过 DFT 计算对这些构型的能量与受力等进行标记。在标记之前，我们需要对 DFT 计算参数进行测试。测试的主要目的有两方面，一是保证计算的准确性，二是尽可能提高计算的效率。尽管我们在构型选择时尽可能选用了较小的超胞，但是其原子数依旧很多，综合考虑之下我们选择了可以对较大体系进行高效 DFT 计算的 CP2K 程序。在 CP2K 中，最重要的两个参数是“CUTOFF”和“REL_CUTOFF”，它们是用于控制平面波基组的两个关键参数，决定了用于表示波函数和电荷密度的平面波的数量。这两个

参数对计算的准确性和效率有重要影响。一方面，波函数和电荷密度的表示准确性直接取决于平面波基组的大小。CUTOFF 值太小可能导致波函数和电荷密度的不准确表示，从而得到不准确的能量和力。通过对 CUTOFF 进行测试，可以找到能够得到准确结果的范围。另外一方面，更高的 CUTOFF 和 REL_CUTOFF 值会增加所需的平面波数量，从而增加计算的复杂性和所需的计算资源。因此，为了保持计算效率，应该选择最低的可以得到准确结果的 CUTOFF 值。因此，我们对这两个参数做了收敛性测试，如图 3-3 所示。在综合考虑了计算效率与体系的能量，受力与维里张量的收敛之后，确我们选择的 CUTOFF 参数是 800 里德保 (Rydberg)，REL_CUTOFF 参数是 65 里德保。此外，我们 DFT 计算中使用了 revPBE 结合 D3 范德华矫正。这一泛函选择以被很多研究证明可以准确预测碳材料与水界面的各种性质^[127]。

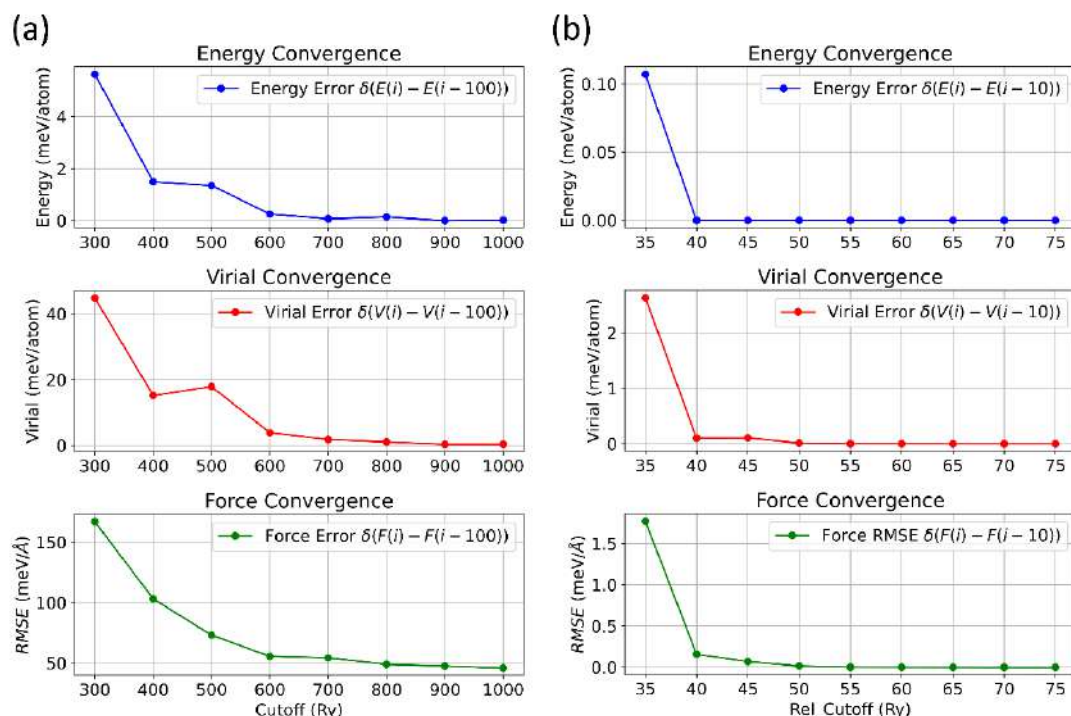


图 3-3 DFT 参数收敛性测试

Figure 3-3 Convergence testing of DFT parameters

基于此套参数，我们对表 3-1 中的纯水模型进行了 AIMD 模拟，随机抽选了其中的 4000 帧进行了标记，最为初始数据集的一部分。对于界面模型，考虑到 CNT 中的真实密度未知的，因此我们在表格模型的基础上设置了不同的管内水数密度。为了减小计算量，我们只选择了 inf 和 lim 体系，对于 inf 体系我们设置了 6 组密度梯度，对于 lim 体系我们设置了 3 组密度梯度。首先通过经典 MD 对系统的进行了结构优化与 NPT 平衡，然后随机挑选了每个 inf 系统的 100 帧进行单点能的计算以及能量受力的标记。类似地，对于每一个 lim 体系我们随机选择

了 200 帧进行标记。

综上，我们所准备的初始数据集包含了 12400 个 CNT-水界面的数据，其模型尺寸与 DFT 参数经过严格测试。

3.2 局域性测试

在第二章中，我们提到 DP 是一种基于局部可加性假设的神经网络势函数。简而言之，DP 模型假设每个原子的性质只依赖于其在一个球体内的局部邻近原子，而整个系统的性质可以通过求和所有原子的贡献来计算，如图 3-4b 所示。但是，在一些长程相互作用不可忽略的情景中，这个假设可能会被违反。所以，为确保该假设的成立，局部区域的选择很重要。在这里我们主要采用了 Bartók 等人提出的局部性测试方法^[128]。其主要的思路为：对于每一个原子，将该原子及其在预定义半径内 r_{cut} 的邻近原子固定。然后，在球体外的其他原子上施加随机扰动。重复该过程重复多次以收集作用在中心原子上的力，并计算不同 r_{cut} 所对应的力偏差以分析原子的性质对其邻近原子的依赖性。考虑碳纳米管-水界面体系中最重要的作用为氧原子与氢原子，氧原子与碳原子间的相互作用，所以我们采用氧原子为主要测试对象。我们随机选择了一系列体系中位置不同的氧原子，测试了 5Å-9.5 Å 的截断半径，最终确定 9Å 为一个较好的选择，如图 3-4a 所示。

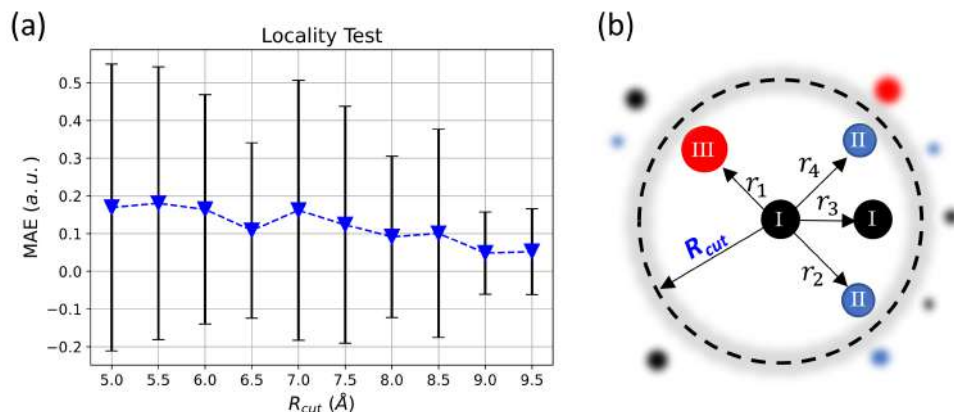


图 3-4 局域性测试

Figure 3-4 Method of candidate configuration selection

3.3 数据集迭代优化

整个数据集迭代优化过程的实现，我们使用了张与之等提出的深度势能同步生成器（deep potential generator，简称 DPGEN）^[129]。这个程序使得图 3-1 的工作流程得以自动化实现。在 DPGEN 中，一般我们会同时训练多个 DP 模型并在在构型探索（Exploration）中利用这些模型进行 MD 模拟，然后利用模型集合的预测效果来评估模型偏差。在这里，我们的模型偏差为系统中某个原子的最大受

力偏差 (σ_f^{\max}):

$$\sigma_f^{\max} = \max_i \sqrt{\langle \|f_i - \langle f_i \rangle\|^2 \rangle} \quad 3-1$$

其中, f_i 表示第 i 个原子的受力, $\langle \dots \rangle$ 则表示力对模型集合求平均。如图 3-5 所示, 那些最大力偏差较小 $\sigma_f^{\max} < \sigma_{\text{low}}$ 的构型 (蓝色) 有很高的概率已被数据集包含, 所以一般不需要重新进行 DFT 计算标记。相反, 那些力偏差非常大 σ_f^{\max} 的构型 (红色) 意味着其预测效果远离了物理轨迹, 因此属于不合理构型, 一般也不会作为候选构型被补充到原来的数据集中。只有那些最大力偏差 σ_f^{\max} 处于一个较小范围内构型 (绿色), 我们认为其是数据集欠缺且物理的候选构型, 在下一轮迭代的开始之前我们会对这些候选构型进行单点能计算标记其受力与能量。随着迭代的进行,

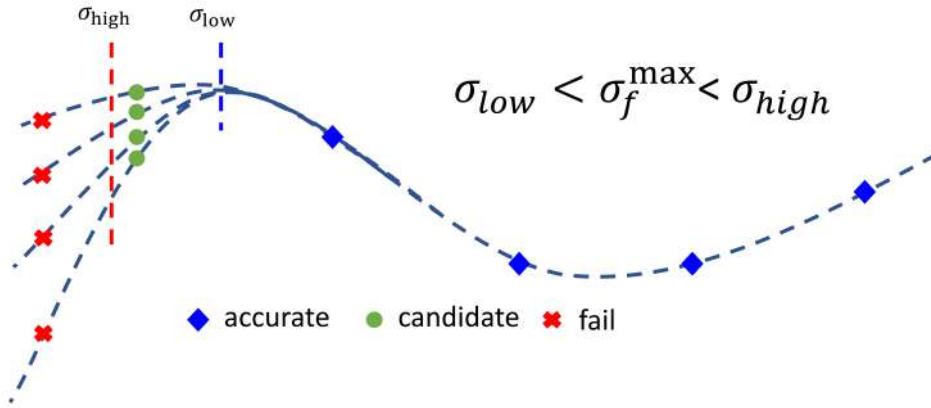


图 3-5 补充候选构型选取方法示意图

Figure 3-5 Method of candidate configuration selection

通常, 在构型探索过程中我们会设计一组 MD 计算, 这个过程会产生多条 MD 轨迹, 在迭代初期, 由于势能面相对残缺, 我们会不断地向数据集中添加新的构型。但是当迭代次数之后, 这种选择标准通常会产生数百或数千个候选构型。然而, 只有其中的一小部分足以改进模型, 因此探索过程中给有时候也会设置挑选个数的上限 N_{label}^{\max} 以降低计算量。值得一提的是, σ_{low} 与 σ_{high} 的选择是一个比较经验性的操作, 对于不同体系可能不同。基于一个合理的偏差区间, 训练过程中体系的最大力偏差分布会随着迭代次数的增加而逐渐收敛。过大的 σ_{high} 会导致引入一些不物理的构型到数据集中, 从而减低模型的稳定性, 而过小的 σ_{low} 则意味着巨大的计算量, 并且还可能使整个迭代过程一直不能收敛。一个实用的经验规则是将 σ_{low} 设置得略大于模型达到的训练误差, 并将 σ_{high} 设置为比 σ_{low} 高 0.1 eV/Å 到 0.3 eV/Å。在此文章中, σ_{low} 为 0.2 eV/Å, σ_{high} 为 0.4 eV/Å。

标记过程与训练过程相对比较标准化, 不需要太多地人为干预。一般, 标记过程, DFT 计算所使用的参数是基于上述测试和初始数据集准备时的参数。有时

候为了减小计算量，在初始数据准备时也可以使用一些较低精度的 AIMD 或者经典 MD 产生构型，然后再挑选构型重新进行高精度的标记。训练过程的参数非常依赖于势函数模型，本文采用 DP 模型的一个重要原因就是该模型所需要人为设定的参数少，我们选择的是其 `se_e2_a` 模型，其输入参数可见附录。

在本文中，我们数据集迭代优化的策略如表 3-2 所示：

表 3-2 构型探索策略
Table 3-2 Exploration strategy

系综	迭代次序	温度(K)	初始构型	水密度
NVT	1-4	300, 400, 500	inf	0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5
NVT	5-7	400, 500	inf	1.0, 1.5
NVT	8-11	400, 500	inf	1.5
NPT-Z	12	300, 400, 500	inf	0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5
NVT	13-17	300, 400, 500	inf-water	0.5, 1.0, 1.5
NPT-Z	18-21	300, 400, 500	inf-water	0.5, 1.0, 1.5
NPT-Z	22-23	400, 500	inf-water	0.5, 1.0, 1.5
NPT-Z	24-27	400, 500	inf-water	1.5
NVT	28-35	300, 400, 500	lim-water	0.5, 1.0, 1.5
NVT	36-42	400, 500	lim-water	0.5, 1.0, 1.5

首先，在迭代的初始我们的构型中包含了纯水，inf 与 lim 三种构型，这确保了初始的势能面中基本上包含了我们系统相互作用关系。在迭代中，构型探索部分 MD 模拟所使用的初始构型也源自于这些体系，此外还增加了 inf-water 体系。需要注意的是，整个迭代过程中构型探索的是有大概次序的。由于 inf 只包含碳管与碳管中水的相互作用，不包含开口的端部。其相互作用关系相对是最简单的，体系不容易奔溃而且收敛得快，所以我们在初始阶段对这一体系进行充份的迭代。由于我们并不知道 CNT 中水的真实密度，因此我们选择了 0.2-1.5g/cm³ 水密度梯度的同时进行构型探索，以确保尽量采样充分（这里的密度指不需要严格，密度梯度的设置是让构型空间更加丰富）。迭代刚开始时，为避免模型不稳定性而带来的候选构型选择问题，我们首先对常温低密度体系进行探索，在充分补充了这部分的数据之后，模型会变得相对稳定。因此，在迭代几轮继续对一些对高温高密度的体系的体系继续进行构型探索。为考虑周期性延展的 CNT 中水密度更加广泛的分布，我们进一步在构型探索部分加入了 CNT 轴向进行控压的 NPT-Z 模拟。虽然这些密度，系综，温度在对真实环境的模拟中并不一定合理，由于我们的目的只是获得大量原数据集中不包含的构象，然后对这些构型再进行单点能计算，所以这样的操作是合理的。在最 inf 体系充份采样之后，我们继而对 CNT

外存在水的轴向无限延伸 inf-lim 模型和水中开口 CNT 进行了继续的迭代。我们对最后 300K 下各模型 28-42 论迭代进行了可视化，如图 3-6 所示：

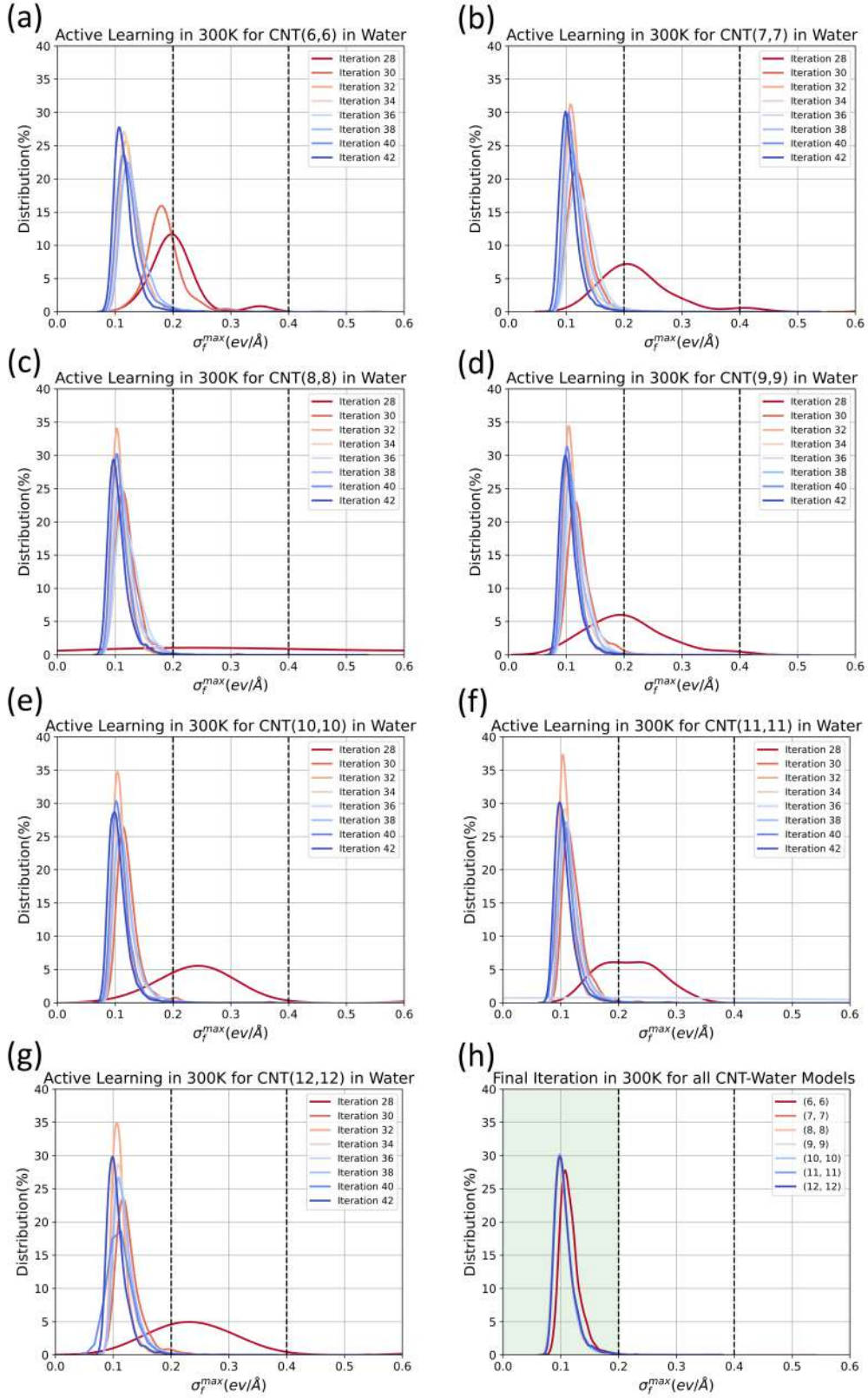


图 3-6 不同模型迭代过程最大力偏差分布

Figure 3-6 Distribution of maximum deviation of force in iteration 28-42

在图 3-6 中，我们可视化了最后几轮迭代中，对于水中开口 CNT 的最大里偏差 σ_f^{\max} 的分布。我们选择的是 300K 的构型探索体系，在我们的后续分子动力学模拟中也主要关注这个温度附近 CNT-水界面体系的一些结构与动力学性质。如图 3-6 中 a-g 所示，在结束 27 轮对 inf-water 系统的构型探索之后，第 28 轮迭代中 MD 模拟的初始构型转变成了含有端部的开口 CNT，这种 CNT 模型的端部由氢原子饱和，并完全被放在水中。这种含端部结构的特征在之前的采样中并不充分，所以在第 28 轮迭代中，我们的势函数模型对各个直径的 CNT 的预测都不是很好，甚至对部分体系的 MD 模拟出现了崩溃的结果，如图 3-6c 所示。在第 30 轮的迭代中，手性指数为(7,7)到(12,12)的 CNT 最大力偏差都成功地收敛到了我们的最下误差下限内，然而(6,6)系统的最大力偏差落于候选区间内。一个原因可能是由于 CNT(6,6)的管径小，我们在 MD 模拟中不容易对 CNT(6,6)中的水构型进行充份采样，并且相对于其他模型，其端部氢原子所占其比重也更大，端部氢原子可能对水中开口 CNT 体系的性质有较大的影响。总体而言，在 34 轮之后，整个数据集的迭代优化过程基本收敛，我们同样分析了高温各体系的收敛结果，其最终也都能完美收敛。

综上，我们得到了最终优化的 CNT-水界面系统的数据集，我们基于这个数据集，我们基于 se_e2_a 描述符的 DP 模型进行了 2400 万步的长时间训练。最终得到了一个可用于分子动力学模拟 DP 势函数。

3.4 势函数模型测试与评估

在进行 DPMD 模拟之前，为了确保我们的势函数可以在保留 DFT 精度的同时可以帮助我们更高效地研究更大体系的 CNT-水界面系统。我们最后还对模型的精度和效率进行了测试与评估。首先，其精度测试结果如表 3-3 所示

表 3-3 原子势能与受力预测的均方根误差
Table 3-3 RMSEs of energies per atom and forces

系统	势能(meV/atom)	原子受力(meV/Å)
(6, 6)	0.7536888	58.09485
(7, 7)	0.7340517	56.18016
(8, 8)	0.8819245	56.51903
(9, 9)	0.6444199	54.32824
(10, 10)	0.5846266	55.67112
(11, 11)	0.7076644	55.56961
(12, 12)	0.6842114	56.66455
water	0.6963578	45.00468

我们首先通过比较 DP 和 DFT 预测的能量和力来量化训练后的 DP 的准确性。首先，我们构建了一个新的测试数据集，其不与训练过程中的训练集与验证集重合，其超胞大小与原初始数据集中相当。我们分别对纯水，以及水中的端部氢饱和的开口 CNT 进行了 4000 步的 AIMD 计算，为保证构型的多样性我们选择的温度是 500K。最后 DP 模型预测与 DFT 对各体系的能量与受力的均方根误差如表 3-3 所示。在 MD 模拟中，我们更加关注原子受力的预测情况，为了更直观体现每一个 DP 势函数与 DFT 的对比，我们挑取了(6, 6), (9, 9)和(12, 12)三个模型绘制了关于受力预测的对角线图，如图 3-7 所示。

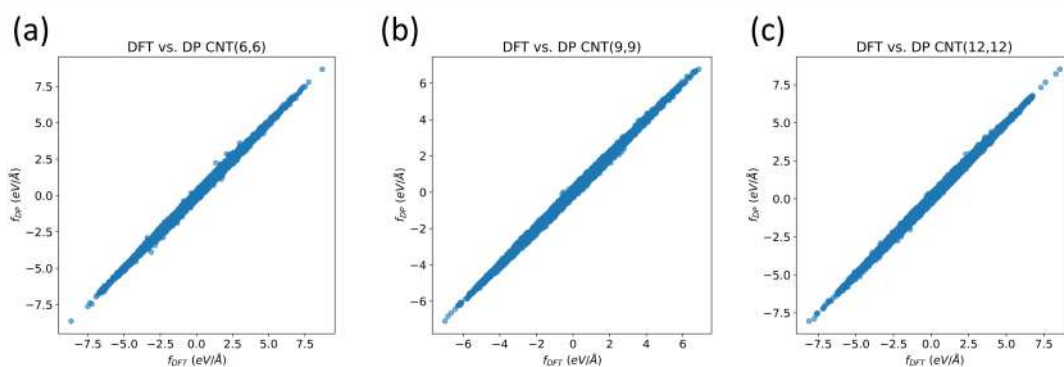


图 3-7 原子受力 DFT 与 DP 模型对比图

Figure 3-7 Distribution of maximum deviation of force in 28-42

图 3-7 表明我们的 DP 模型预测结果与 DFT 模型非常接近，并且对于不同直径范围的界面体系都有较好的预测结果。其具备与 DFT 计算相当的第一性原理精度。结合表 3-3 更细节而言，一般在 MLIP 相关的模拟研究中，不同的模型对于不同体系的力与能量预测效果是不一样的。通常，模型对能量与受力预测的均方根误差值的大小非常取决于所研究的体系，因此不能简单通过分析其数值大小来讨论势函数模型的准确性。对于 CNT-水界面体系，我们的模型预测精度与 2021 年 Christoph 等^[79]与 2022 年 Thiemann 等^[127]报道的 C-NNP 模型预测效果相当，这证明了我们的模型可以准确描述 CNT-水界面体系的相互作用。

此外，我们利用此 DP 模型对纯水体系的结构进行了简单的模拟分析。如图 3-8 所示，基于此模型求得的纯水的氧氧径向分布函数与基于 revPBE 结合 D3 色散校正的 AIMD 基本重合，并且与实验数据接近。这也从另外一个角度应证了我们 DP 模型具备第一性原理计算精度描述水分子体系。同时，我们的势函数在模拟超胞尺寸远大于训练过程的水盒子时，依旧表现出来优异的预测效果，这说明这样的势函数具有较好的扩展性。另外，在模拟效率上，其利用四张国产 DCU 对原子数超过 10,000 原子的 CNT-水体系模拟 1ns 只需要一天左右的时间，这个效率是常见的 DFT 方法所无法达到的。

这里需要强调的是，理论上需要分析该 DP 模型在预测 CNT-水界面的一

些物性参数上的表现，尤其是与界面相关的性质。但非常遗憾的是目前这一块高精度的实验与计算数据都比较少，难以找到合理的参照。并且由于 AIMD 的计算效率限制，我们也很难对 CNT-水系统的动力学信息进行进一步验证。这一块的工作是我们一直需要关注与改进的。值得一提的是，最近 Andrade 等利用 MLIP 和红外光谱对 CNT 中水的氢键网络进行了仔细的研究分析^[130]。这一工作的启发性在于其巧妙地选择了红外光谱模拟这一个切入点，将光谱实验与大规模高精度的 MLIP 分子动力学模拟方法有机结合，成功地研究了这样一限域界面体系。

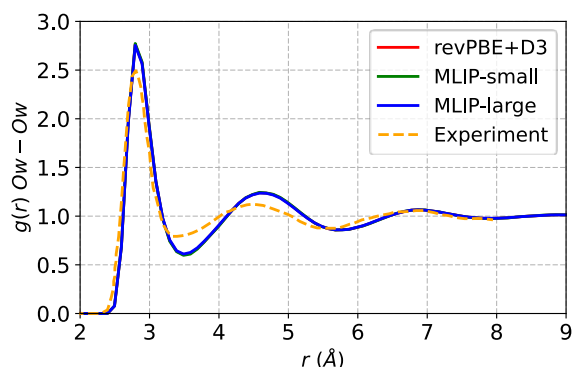


图 3-8 不同方法计算的水的径向分布函数

Figure 3-8 radial distribution function calculated by different method

3.5 本章小结

综上，在本章中我们成功地开发了一个可用于直径为 0.8 nm 到 1.6 nm 之间的碳纳米管-水界面体系的机器学习势函数。这一势函数具备与第一性原理相当的计算精度，并且具有非常高的计算效率。此外，本章也提出了如今在 CNT-水界面开发过程中所需要面对的问题，例如如何通过界面性质来验证势函数的准确性。此外，受 DFT 计算效率的限制，对于 CNT-水界面体系的一些动力学性质我们也未做过多验证，这一点在未来需要被关注。总体上，结合现有的一些研究和我们的测试评估，我们的势函数可以进一步用于对 CNT-水界面体系的分子动力学模拟研究。

第4章 碳纳米管中水填充现象的模拟研究

在第三章中，我们成功地开发了一个能够精确模拟 CNT-水体系的 DP 势函数。在这一章中，我们将运用此势函数进行 MD 模拟。如前所述，大部分的经验力场并没有专门为 CNT-水界面体系进行参数拟合。这常常导致对开口 CNT 在水中的端部效应对水的结构和动态性质的影响被忽略。近期的研究已经表明，这种端部效应对水中 CNT 的润湿性和 CNT 通道的输运性质有显著影响^[131-133]。值得注意的是，实际实验中的 CNT 端部并不简单地由裸露的碳原子构成，而是常与环境发生相互作用，被氢原子、羟基、羧基等“封端”。本研究中我们主要以 SWCNT 为研究对象。我们的 DP 模型不仅考虑了 SWCNT 与其内部和外部的水分子的相互作用，还纳入了这种端部效应的影响。根据已有的研究，我们选择了氢原子“封端”的方式来模拟 SWCNT 的端部，因为这更符合实际的体系结构^[134, 135]。

自从 2001 年 Hummer 等人首次报道了水分子能自发地进入 SWCNT 的模拟研究后，该领域受到了广大学者的关注。不同的研究团队采用各种方法探究了水在 SWCNT 中的填充机制及其热力学特性。目前的主流观点认为，水分子进入 SWCNT 是一个复杂的过程，受到熵和焓的共同驱动。在 MD 模拟中，碳氧之间的相互作用被认为是影响碳纳米管与水相互作用的重要因素。然而，对于水分子自发填充 SWCNT 的底层机制，目前尚无统一的观点。例如，关于水分子进入直径为 0.8 纳米的 SWCNT 过程是熵增还是熵减，至今还存在争议^[27, 32, 136]。这些差异和争议可以归因于缺乏高效且精确的模拟方法，导致依赖于不同模型的结果会有所不同，而许多理论解释可能过于“唯象”。因此，具备第一性原理计算精度的机器学习势函数分子动力学有助于我们解开这一特殊而神秘现象的本质。

基于上述考量，本章将着重使用 DPMD 研究水在碳纳米管中的填充现象。相应的模型示意如图 4-1 所展示。

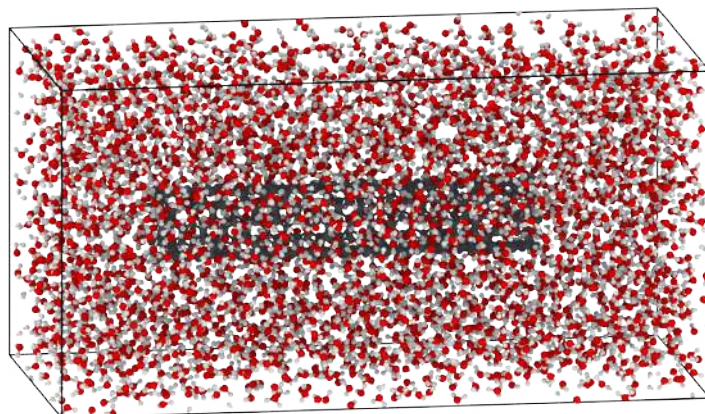


图 4-1 水中开口碳纳米管模型示意图

Figure 4-1 Model of open-end CNT in water

4.1 模型构建与模拟细节

首先，我们模拟了 7 组 SWCNT-水界面模型，它们的直径范围从 0.8 纳米到 1.67 纳米，长度均为 1.346 纳米。如图 4-1 所示，每个 SWCNT 都位于一个水盒子的中心位置。为了确保模型能够真实反映 CNT 内外的水分子排列，我们需要确保远离 SWCNT 的区域中的水为体相状态。经过初步测试，我们确定当 CNT 距离盒子边缘为 15 Å 时，CNT 外部的水分子结构能够保持稳定，其最近邻与次近邻水层不会破坏。详细的模型尺寸参数和原子数量可见表 4-1。

表 4-1 分子动力学模拟初始构型
Table 4-1 Initial configuration for MD simulation

手性指数	直径 (Å)	x (Å)	y (Å)	z (Å)	原子数
(6, 6)	8.125	38.650	38.602	44.154	6009
(7, 7)	9.479	39.834	39.834	44.162	6971
(8, 8)	10.833	41.246	41.246	44.168	7291
(9, 9)	12.187	42.537	42.537	44.172	7863
(10, 10)	13.541	43.880	43.842	44.174	8366
(11, 11)	14.895	45.206	45.170	43.946	8559
(12, 12)	16.249	46.538	46.538	44.178	9240

在模拟过程中，我们为每个体系在三个方向上应用了周期性边界条件。鉴于之前研究中有提及限域环境下的水分子可能会发生质子交换，我们选择了 0.5 飞秒的时间步长。在模拟环节，我们首先使用最速下降法对系统进行能量最小化处理，消除可能的非物理接触。随后，系统被置于 NVT 系综中，配合 Berendsen 热浴进行了 500 皮秒预平衡（温度 300 K）。再后，我们对系统再进行 2 纳秒的 NPT 平衡（温度 300K，压力 1 bar），直至系统的温度，压强与密度达到收敛。平衡过程完成后，我们继续在 NVT 系综中进行了 2 纳秒的模拟，以收集最终所需的数据。此外，我们也会探究不同管长，不同温度对水分子在 SWCNT 中的行为的影响，但具体设置与前述类似，此处不再详述。

值得一提的是，本研究中，我们对 SWCNT-水界面系统进行了两种设定：固定和非固定 SWCNT 原子位置，分别对应于刚性（rigid）和柔性（flexible）CNT 壁面的场景。在柔性壁面的模拟中，为避免轨迹中的 CNT 的旋转与漂移对后处理分析带来的不便，我们在每一个时间步中对 SWCNT 原子的线性动量与角动量归零，前者通过从每个 SWCNT 原子中减去 CNT 整体质心速度来实现，这不会改变任何一对原子之间的相对速度。后者通过从每个原子中减去一个旋转分量来使角动量归零，这种设定在分子动力学中被广泛使用，被认为是合理的^[137]。

本文中的 MD 模拟均采用了集成了 DPMD 插件的 LAMMPS 程序。在利用 DPMD 进行模拟时，我们需要为系统指定盒子的尺寸、原子的种类、质量和坐标，

并在输入文件中明确势函数类型（pair_style）选为“deepmd”。相较于此，在经典 MD 模拟中，输入文件还需描述原子的电荷状态和拓扑结构。为此，我们选取了 AMBER 力场与 SPC/E 水模型作为势函数组合，该组合已在对 CNT-水体系的 MD 模拟研究中得到验证和广泛应用^[23, 47]。为了确保结构与 DPMD 相一致，我们也对经典 MD 模拟的 SWCNT 模型端部用氢原子“封端”，其参数采用 AMBER 中芳香氢参数，交叉项使用 arithmetic 混合规则。

由于 DP 轨迹中不包含显示的成键关系，其输出的信息对很多分子动力学后处理程序并不友好。本文所有的后处理均由笔者自行编写的程序完成，如有需要读者可以通过邮件联系笔者获取。

4.2 轴向和径向密度分布分析

目前，AMBER 和 SPC/E 势函数的组合已成为模拟 CNT-水界面体系中的热门选择。依据这套势函数，许多研究普遍显示水能够自主填充进 SWCNT，并且其填充热力学对 CNT 的长度并不敏感。为进一步验证这一观点，我们对长度为 4.6 纳米的 SWCNT 与水的相互作用进行了模拟测试。测试采用的是经典 MD 模拟，基于 Liu 等人提供的 AMBER (SPC/E) 参数^[49, 50]，并额外增加了端部芳香氢参数。如图 4-2 所示，我们使用氧原子的轴向与径向密度分布代表 SWCNT 中水分子的分布，模拟结果表明封端的 4.6 纳米长的 SWCNT 能够被水分子自然填充。在接下来的部分中，我们也将使用氧原子的分布来估算水分子的分布情况，以对比经典 MD 与 DPMD 在模拟水填充碳纳米管时的差异。

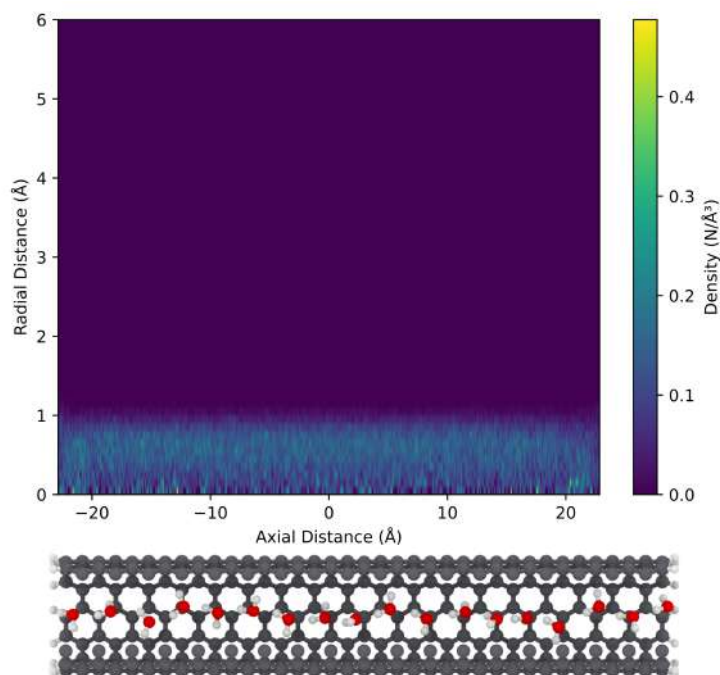


图 4-2 氧原子在长纳米管中轴向与径向密度分布

Figure 4-2 Water density profiles in 4.6nm SWCNT

首先，我们统计了长度为 1.346 纳米，管径为 0.8 至 1.6 纳米的 SWCNT 中水的轴向与径向水密度分布。如图 4-3 所示，a-h 部分展现经典 MD 模拟结果，而 i-p 则表示 DPMD 模拟结果。图中轴向坐标以 SWCNT 质心为“0”点，左右至半管长，向坐标以 CNT 中心轴为“0”点，显示离中心轴的半径距离。

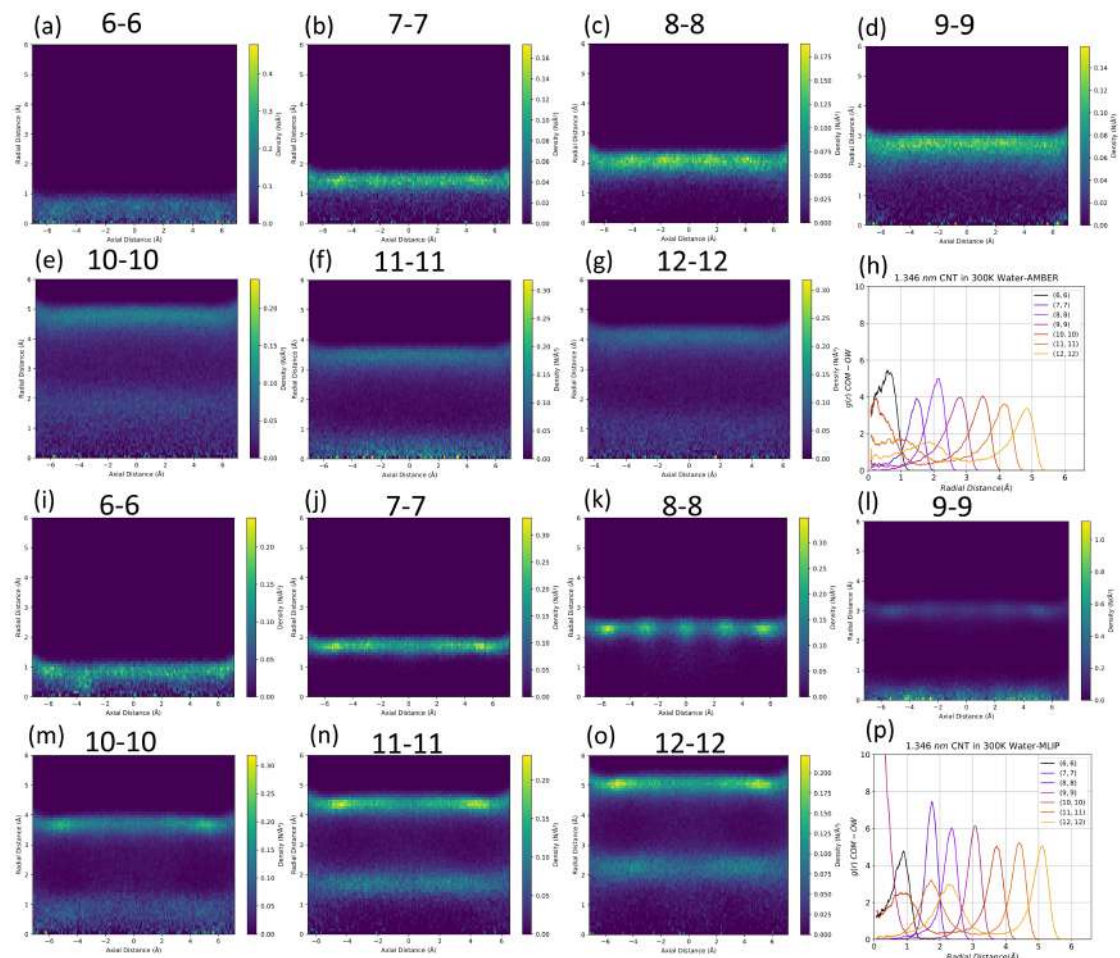


图 4-3 氧原子在各直径纳米管中轴向与径向密度分布
Figure 4-3 Water density profiles in 1.346 nm SWCNTs

对于经典 MD 的模拟结果。首先，通过观察管中水分子的轴向密度分布，我们发现加氢封端的经典 MD 模拟依旧呈现水分子连续填充所有直径尺寸 SWCNT 的结果 (a-g)。这些填充 SWCNT 的水分子沿着轴向的密度分布相对均匀。考虑到我们是对 NVT 轨迹中随机选取 1500 帧做的统计平均，这也意味着水分子在 CNT 的轴向运动是“连续”的。其次，经典 MD 模拟中，随着 SWCNT 管径的增加，其内部的水分子径向密度分布呈现出逐渐分层的趋势 (图 4-3h)，这一现象已经被广泛报道^[138]。

对于 DPMD 的结果。如图 4-3 中 i-p 所示，DPMD 与经典 MD 模拟结果在某些方面相似，但也存在很多差异。在轴向上，所有长度为 1.346 纳米的 SWCNT 也都能被水分子填充。但我们发现，与经典 MD 结果不同的是，在 DPMD 模拟

中, SWCNT 中水分子沿着轴向的密度分布并不均匀, 通常都呈现端部更集中的趋势。这表明 SWCNT 的端部对水进入 SWCNT 内部有一定的影响, 两端处的封端氢可能促进了 SWCNT 端部附近更加稳定的氢键网络的形成。特别值得注意的是, 在 SWCNT (8, 8) 中, 水分子在管中也呈现了一定的集中趋势。这说明, SWCNT 中的水分子在轴向运动并不如经典 MD 所描述那样连续, 而是主要受限在某个局部的运动, 尽管也存在跨区域的运动, 但其相对概率较低。为此, 我们仔细观察了经典 MD 和 DPMD 的模拟轨迹, 如图 4-4 所示。我们发现在 DPMD 的模拟中, 长度为 1.346, 1.884 及 4.596 纳米的 SWCNT 中的水均表现出局部集中分布的特征。其中一个显著的特点是, 这一管径中的水分子几乎与 SWCNT 切面平行, 大多数为两两形成氢键的四聚体, 也有部分为五聚体 (图 4-4d, 4.596 纳米的 SWCNT 片段截图)。四聚体内的氢键构成了一个闭环, 而未参与四聚体内部氢键的 OH 键会随机运动。因此, 四聚体之间的氢键形成概率低于四聚体之内, 且氢键持续时间也不如四聚体内部氢键时间长。相反, 在 AMBER 模拟中并未观察到如此稳定的四聚体结构, 导致水分子在轴向上的扩散范围更广, 轨迹显示更强的连续性。

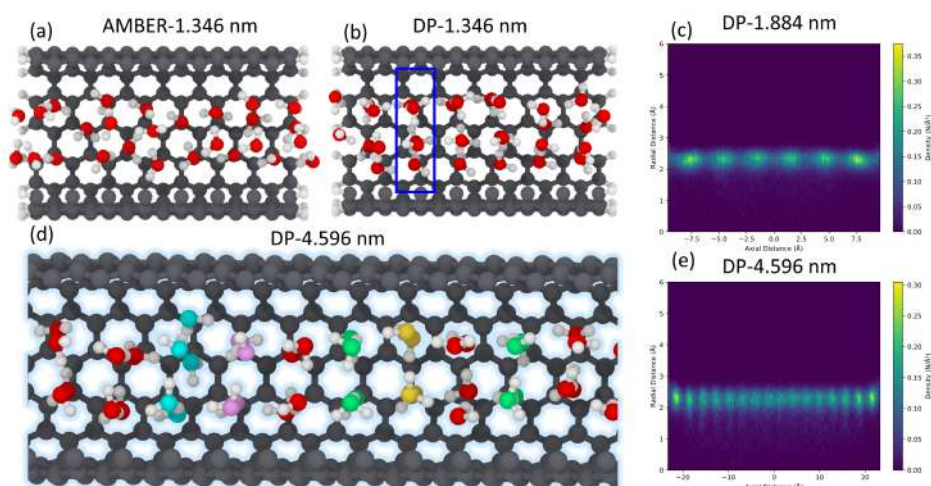


图 4-4 SWCNT(8, 8)中水的局部分布
Figure 4-4 Water clusters in SWCNT (8, 8)

在径向分布方面, DPMD 模拟中的水分子分布与经典 MD 模拟也存在显著差异。如图 4-3 所示, DPMD 模拟结果中的水分子在 SWCNT 内也呈现出明确的径向分层分布。为了更准确地对比图 4-3 中 a-g 与 i-o 展示的水分子在管内的径向密度分布, 我们设计了一个特定的二维径向分布函数。这一函数的核心思路与传统的三维径向分布函数类似, 但其积分区域从球形调整为圆柱形。在图 4-3h 和 4-3p 中, 我们分别展示了经典 MD 模拟与 DPMD 模拟的水分子二维径向分布曲线。其中, 横坐标代表径向距离, 而纵坐标展现了特定区域内的水分子数密度与体相水密度的比例关系。鉴于我们先前对模拟体系的盒子大小进行了精确测试,

因此在接近盒子边界的位置，纵坐标值为“1”。这实际上表示纵坐标反映了在某一固定半径形成的圆柱区域中的水分子相对数密度。当这个值超过1时，就意味着该区域内的水分子密度高于体相水密度。

这两组曲线之间存在两大显著差异（图 4-5a,c）：首先，对于相同直径的 SWCNT 中的水结构，二者存在明显差距。以 SWCNT(9,9)为例，DPMD 模拟结果中显示了一个中心水链的极高分布峰，而这在经典 MD 模拟中并未出现。然而，在经典 MD 模拟中，SWCNT(11,11)却展现了一个与之类似的中心分布峰。其次，相比于经典 MD 模拟，DPMD 模拟中的 SWCNT 内水分子的分层更为集中，且分布峰相对更窄。为了更加直观地对比 DPMD 和经典 MD 模拟中 SWCNT 内水分子在径向分布上的异同，我们从两种模拟的平衡轨迹中分别提取了不同直径 SWCNT 的水分子径向分布的俯视图，详见图 4-5b,d。

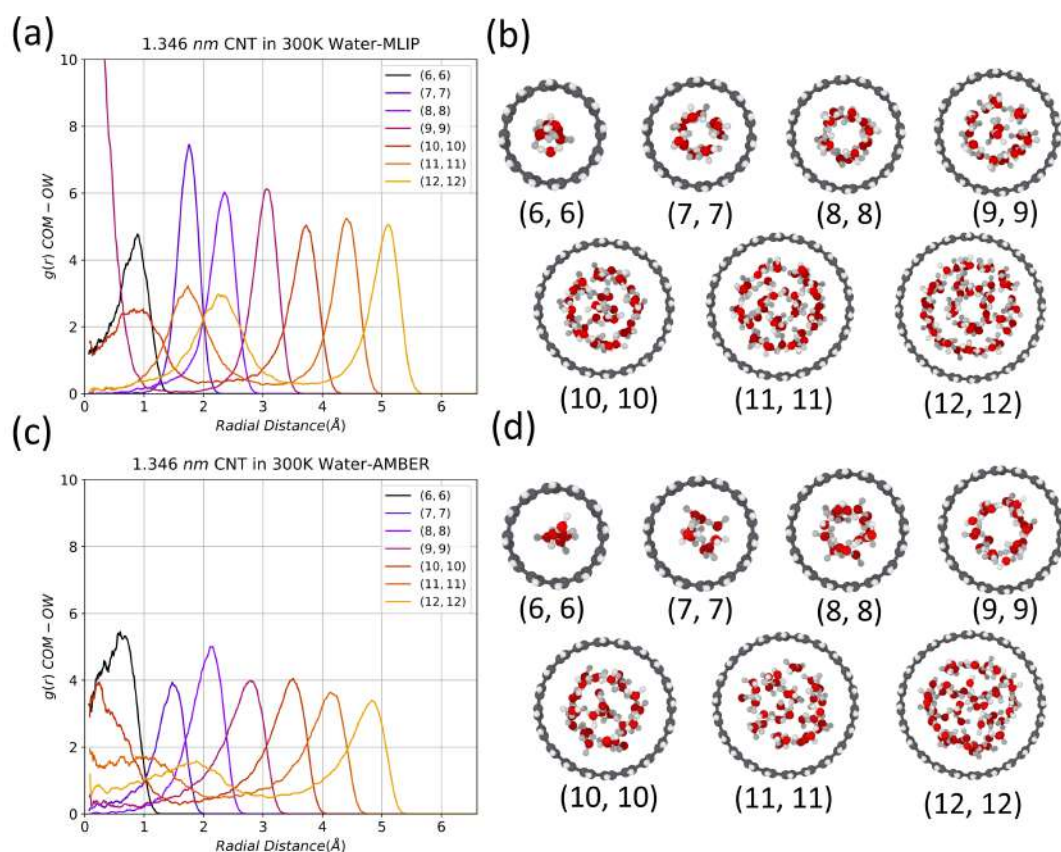


图 4-5 碳纳米管中水的径向分布

Figure 4-5 Radial distribution of water in SWCNT

为了验证我们统计数据的准确性，我们将经典 MD 模拟的结果与 2018 年 Brog 等人的研究^[138]进行了对比。我们发现，径向分布函数中的峰值位置 and 高度与他们的研究结果高度一致。在经典 MD 模拟中，仅 SWCNT(10,10)、SWCNT(11,11)及 SWCNT(12,12)三种模型的水表现出双层分布特性。并且，随着半径的扩大，中间层与第二层的水密度峰值逐渐减小，显示出一种逐渐模糊的分布特性。

这意味着，这些模型中的各水层间的交换变得更为频繁，如图 4-5d 所示。

然而，DPMD 模拟的结果呈现出不同的特性。从 SWCNT(9, 9) 开始，已经可观察到双层分布，并且，随着管径的增大，DPMD 中的水分布层之间的界限更为明确，没有呈现出经典 MD 模拟中的边界模糊特性。这指出 DPMD 模拟的 SWCNT 中的水分子与经典 MD 模拟相比，展现了更有规律的结构，可能说明目前一些经验力场的 MD 模拟高估了 SWCNT 中的水的熵变。

特别地，在 DPMD 模拟的 SWCNT(9, 9) 结果中，我们观察到 CNT 中心处存在特殊的单链水分布，这实际上是一个动态的单链水，与第二层的水进行交换。尽管单链水与外部水层存在交换，但整体结构在整个模拟过程中都得以保持，如图 4-5a 所示。

另外，经典 MD 模拟中的 SWCNT(6, 6)、SWCNT(7, 7)、SWCNT(8, 8) 及 SWCNT(9, 9) 中，水分子呈现单层分布，尤其是在 SWCNT(6, 6) 中的水呈现独特的单链状分布。而 DPMD 也表现出相似的结构。对于径向分布函数，两者的差异并不显著，但 DPMD 的分布看起来更集中。此外，对于 SWCNT(7, 7) 和 SWCNT(8, 8)，经典 MD 与 DPMD 的径向峰值分布趋势是不同的，可能与 CNT 与水的相互作用机制有关。

此外，我们也统计了管外的水的径向分布函数，如图 4-6 所示。我们可以发现使用 DPMD 和经典 MD 得到管外水层的位置分布相似的，但 DPMD 依然呈现出更加清晰的水层分布，及具有更窄的相对密度分布峰。此外，DPMD 模拟结果显示，随着 SWCNT 直径的增加，从手性指数为 (7, 7) 到 SWCNT(12, 12) 间的 SWCNT 外第一水层峰的强度（相对密度）是增加的，而第二水层峰也略微增加，但是在经典 MD 的模拟结果中第一水层峰变化趋势相反。我们猜测这可能是由两种势函数对于水的微观结构描述能力上的差异导致的，但是且具体的原因还需要进行进一步系统的分析。

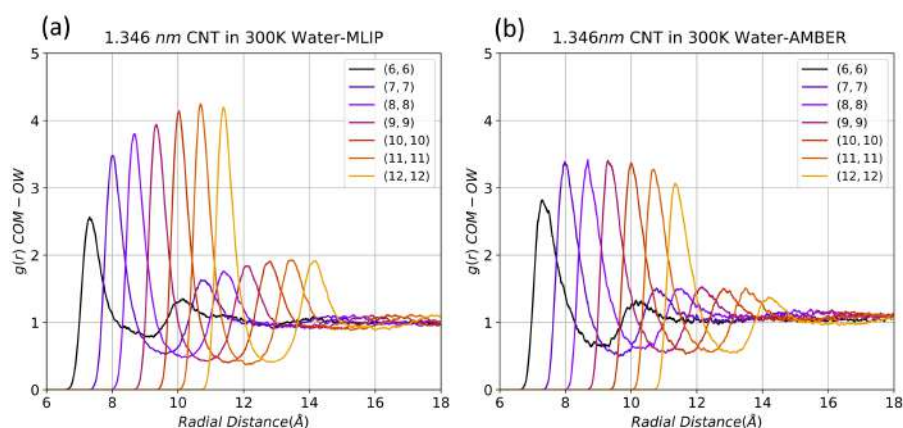


图 4-6 碳纳米管外水的径向分布

Figure 4-6 Radial distribution of water beyond SWCNT

本部分我们重点探讨了 DPMD 和经典 MD 在对长度为 1.346 纳米、直径范

围从 0.8 至 1.6 纳米的水填充 SWCNT 的模拟结果上的统计分析。从宏观角度看, DPMD 与经典 MD 都确认水能够自发地填充该长度的 SWCNT。同时,这两种方法都能够成功模拟出 SWCNT 管内外的水层现象。值得注意的是, DPMD 模拟出的 SWCNT 的管内及管外水层分布相较于经典 MD 更为“清晰”,且在多个结构细节上展示了截然不同的特征。这些新的发现将进一步推进我们对限域水的性质以及 CNT 界面特性的深入了解。

4.3 狭窄通道中的单链水填充

SWCNT(6, 6)的特殊有效直径约为 4.8 Å,这使得其内部的水以单链形态存在,也经常被称作单文件传输水。在先前的研究中,我们已经通过对水分子轴向和径向密度的分析确认了 1.346 纳米长的 SWCNT (6, 6)能被水自发地填充。然而,关于其内部填充的具体机制我们仍缺乏明确了解,因此在这一部分,我们进行了更为详细的探索。

首先,我们重点研究了 CNT 的管长对水分布的影响。采用 DPMD 和经典 MD 两种模拟方法,我们模拟了管长范围在 1.097 纳米至 2.089 纳米的 SWCNT(6, 6)。对应的径向分布函数如图 4-7a 展示。令人意外的是,与经典 MD 模拟的结果有所不同,当温度为 300K 时,对于管长大于或等于 1.884 纳米的开口 SWCNT(6, 6),其内部水分子的相对密度显著降低。考虑到我们在计算径向分布函数时采用了帧平均处理,这意味着在此种长度范围的 SWCNT(6, 6)中,不被水完全填充的状态明显增多。进一步观察径向分布函数,如图 4-7a 所示,我们发现随着管长的改变,管外水层的相对密度也产生了变化,但这种变化并不是一种简单的单调依赖关系。而如图 4-7b 所展示的,经典 MD 模拟中,单链水在 SWCNT(6, 6)中的自发填充行为似乎与管长无显著相关性,同时,管外水层的相对密度也未随管长的变化而有明显改变。为了验证这一观察,我们对此体系进行了多次模拟,包括进行更长时间的模拟,但结果始终保持一致。这提示我们,先前在经典 MD 研究中普遍接受的观点,即管长并不显著影响水分子在 SWCNT 中的热力学填充行为,可能需要重新被审视。

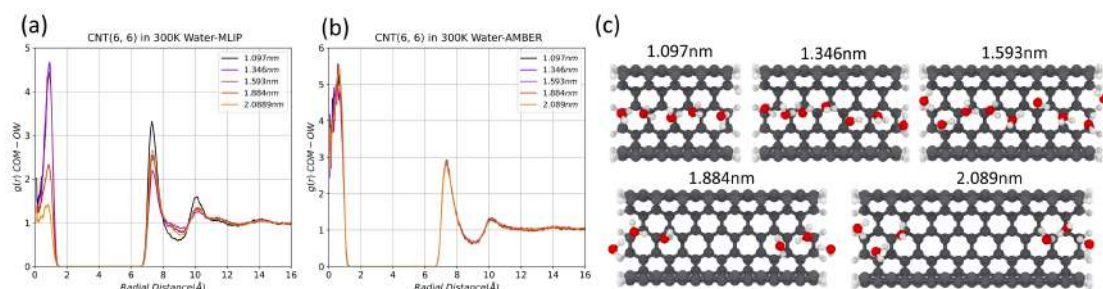


图 4-7 不同长度 SWCNT(6,6)中水的径向分布函数

Figure 4-7 Radial distribution of water around SWCNT with different length

为此, 我们进一步对长度为 1.346、1.884 和 2.336 纳米的开口 SWCNT(6, 6) 进行了 DPMD 分子动力学模拟。在这次模拟中, 我们还综合考虑了温度与管壁的柔性对水填充 SWCNT(6, 6) 的影响, 并详细对比了各个模拟条件下 SWCNT 内部的水分子数目, 如图 4-8 所示。

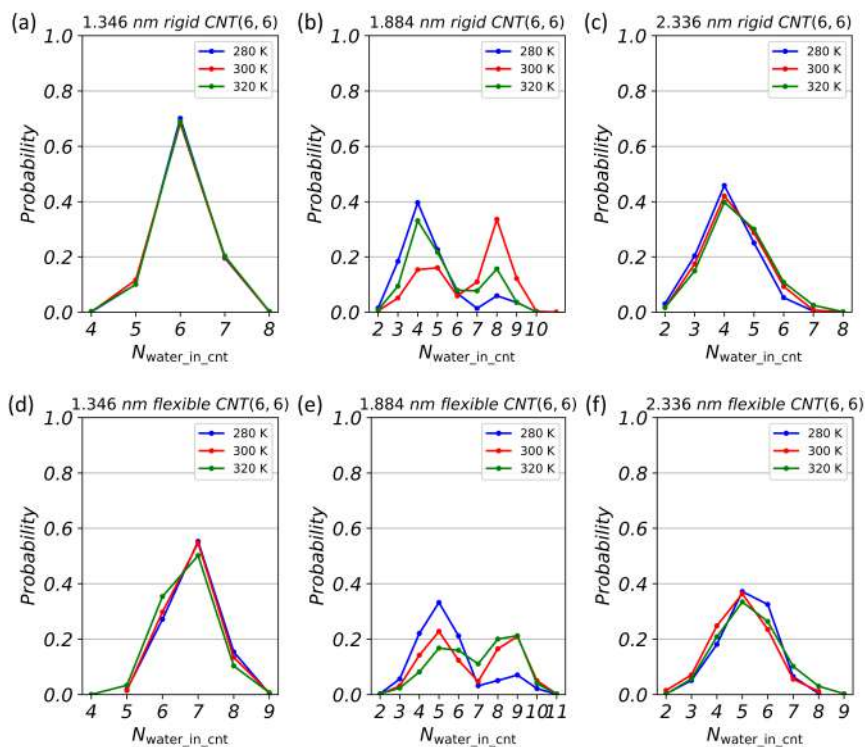


图 4-8 不同 SWCNT(6, 6) 中水个数分布

Figure 4-8 Distribution of number of water in SWCNT(6, 6)

首先, 无论管壁是刚性还是柔性, 随着 SWCNT(6, 6) 长度的增长, 出现未完全填充的情况的可能性确实增大。例如, 1.346 纳米长的 SWCNT 内部总是充满水分子, 而 2.336 纳米的则更难达到完全填充。

其次, 从图 4-8 的 b, c, e, f 部分可以明显看出, 温度对水分子填充到 SWCNT(6, 6) 内部起到了正面的促进作用。特别是在图 4-8c 中, 对于 2.366 纳米长的刚性 SWCNT(6, 6), 水分子的填充数量随着温度的提高而增加。但对于 1.884 纳米长的刚性 SWCNT(6, 6), 有个有趣的现象: 尽管提高温度似乎有助于增加水分子的填充, 但在 300K 时, 完全填充的比率却是最高, 超过了 320K 和 280K。这意味着在 SWCNT 内形成单链水的过程并不是简单地与温度增加成正比的, 这背后涉及的热力学机制需要进一步研究。

此外, 增加 SWCNT 管壁的柔性通常会增加其内部的水分子数目。如图 4-8e 所示, 对于 1.884 纳米的柔性 SWCNT, 完全填充的比例在 320K 最高, 这表明温度和管壁柔性的效果会互相影响 SWCNT 的水填充行为。特别值得注意的是, 在图 4-8d 中, 最佳的水分子占据数从刚性模型的 6 个变为 7 个。经过细致的轨

迹分析, 我们发现这是因为随着温度上升, CNT 的开口与水分子的相互作用导致 CNT 的径向振动增强, 使其开口具有更高的水分子吞吐能力。

为了更深入地探索 SWCNT(6, 6) 中的水填充机制, 我们选择了每个模拟在 NVT 系综中最后 1500 皮秒的轨迹, 并跟踪了这段时间内水分子数量的变化。这一变化趋势如图 4-9 中所展示。

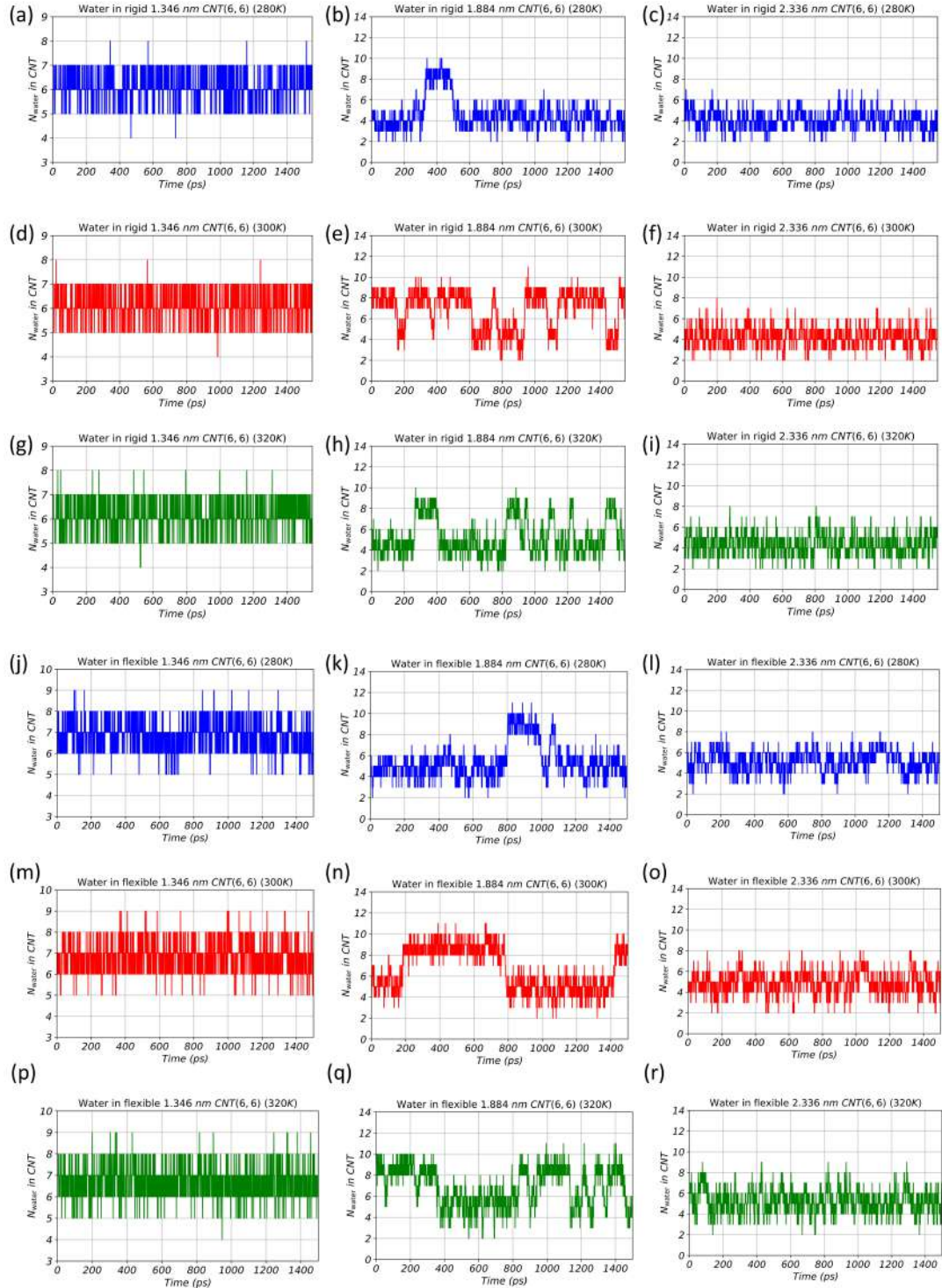


图 4-9 不同 SWCNT(6,6) 中水填充数随时间变化

Figure 4-9 Number of water in different SWCNT(6, 6) vs time

从图 4-9 中可以看出, SWCNT 能否被填充可以通过 SWCNT 中的水分子个数体现。一旦 SWCNT 被单链水填充, 这种填充状态会持续一定的时间。其中, 对于长度为 1.346 和 2.336 纳米的 SWCNT(6, 6), 无论是增加温度还是空直管壁的灵活性, 在大部分时间内它们几乎都保持在特定的状态。长为 1.346 纳米的管中始终充满着单链水, 而 2.336 纳米长的管道则一致不能被完全填满。对于这两种情况, 温度的变化对其状态似乎没有太大的影响。虽然如图 4-9 中 l, o, r 所示, 更高的温度会使得更多的水分子进入 2.336 纳米长的 SWCNT, 但这些新增的水分子主要是由于两端的水分子位置波动所导致, 并不足以让 CNT 形成完整的填充水链。

特别值得注意的是 1.884 纳米长的 SWCNT(6, 6)的情况, 如图 4-9 中的 b, e, h, k, n, q 所示。温度对其填充情况的影响是非常明显的。一方面, 当温度由 280 K 转变为更高时候, 轨迹中出现片段性的单链水状填充事件均增多。另一方面, 当温度由 300K 转变为 320K 时, 轨迹中单链水状填充的持续事件变得更短, 系统在水链断开与持续之间转换的频率增加。值得注意的使, 柔性的管壁比起刚性的管壁, 其单链水状填充持续事件更长, 我们猜测这可能是柔性管会与周围水网络相互作用, 从而调整出某种特殊的结构, 便于维持水链。

正是基于上述现象, 我们对单链水状填充状态下的水分子排列方式产生了浓厚的兴趣。首先, 我们统计了 SWCNT(6, 6)中水分子的平均氢键数量, 结果大约为 2 个。为了描述这种状态下水分子的排列, 我们选择统计水分子的角平分线与 SWCNT 的轴向 (Z 方向) 夹角, 这在本文中我们称之为 θ 角。尽管通常偶极矩是描述这种情况的首选, 但由于我们采用的 DP 模型并不直接包含电荷, 这使得偶极矩的计算变得困难。然而, θ 角仍然可以在一定程度上反映水分子的偶极方向。我们统计了每一帧中所有 SWCNT 中水分子 θ 角的平均值, 并将 θ 角的分布情况展示于图 4-10 中。

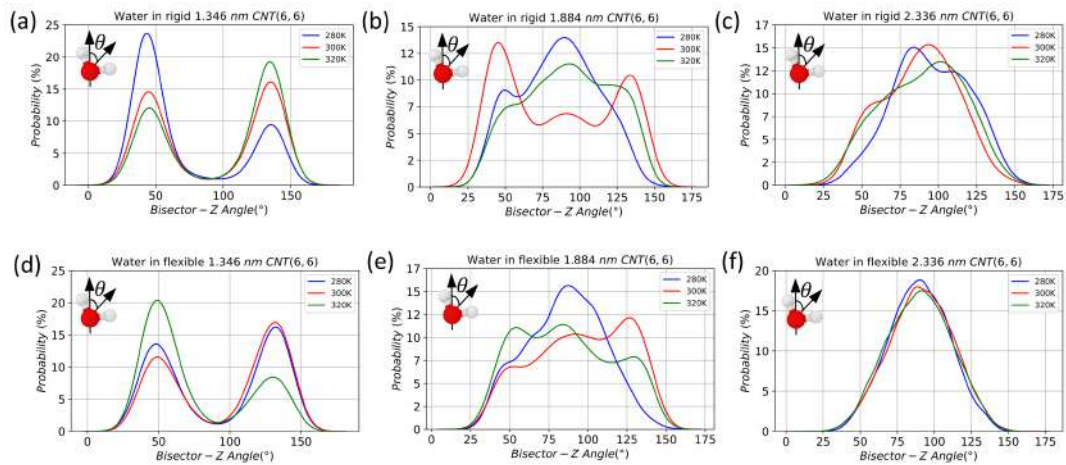


图 4-10 不同 SWCNT(6, 6)中 θ 角分布

Figure 4-10 Distribution of water bisector-z-axis angle in different SWCNT(6, 6)

对于 1.346 纳米长的 SWCNT(6, 6) (无论是柔性还是刚性壁面), 其 θ 角分布呈现出两个显著的峰值, 分别位于 50° 和 130° 左右。这意味着这种长度的 CNT 内的水分子倾向于与管道轴向形成一个小于 90° 的夹角。相反, 对于 2.336 纳米长的 SWCNT(6, 6), θ 角的分布主要呈现出一个峰值, 约在 90° 附近, 表明水分子更倾向于与管道轴垂直。1.884 纳米长的 SWCNT(6, 6) 的情况则更为复杂, 其 θ 角的分布呈现出前两种情况的混合特征, 具有三个峰值。随着温度的升高, 双峰分布趋势 (50° 和 130°) 变得更为明显。需要指出的是, 由于在模拟轨迹中水链的连续与断裂事件频繁出现, 这些平均数据所能提供的信息量仍然有限。

因此, 我们进一步对存在两个显著峰值的 1.346 纳米长的 SWCNT(6, 6) 中的每一帧管中水的平均 θ 角进行跟踪, 同样选择 NVT 轨迹中的最后 1500 皮秒, 如图 4-11 所示。

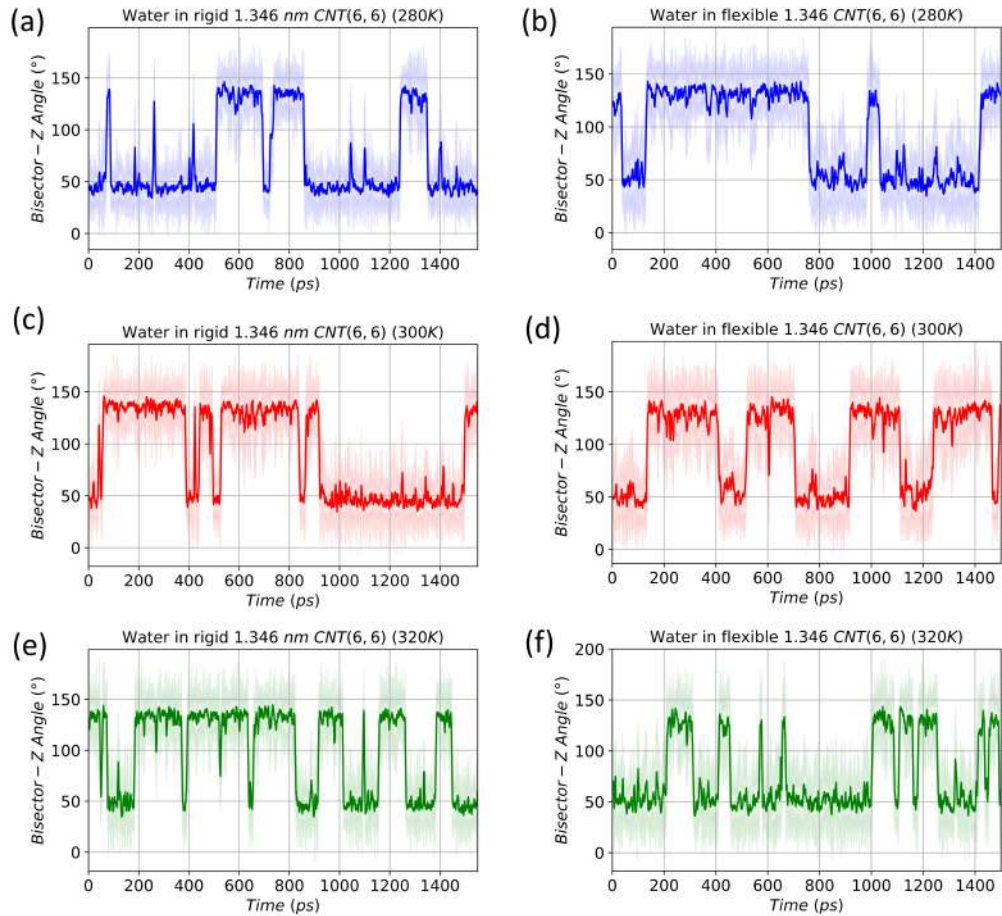


图 4-11 不同 SWCNT(6,6) 中 θ 角随时间变化

Figure 4-11 Number of water in different SWCNT(6, 6) vs time

我们发现, 在一直被单链水填充的 1.346 纳米长的 SWCNT(6, 6) 中, 每一帧中管内水分子的平均 θ 角呈现出一种特殊的一致性, 平均 θ 角值总在某一阶段保持相同 (50° 或 130°), 并且持续时间在百纳秒以上, 随着温度的降低, 这种持续时间也在相应减少。有时, 这种持续过程中会出现持续时间较短的平均 θ 角翻转,

这种现象在刚性的 SWCNT 和柔性的 SWCNT 中均非常明显。为了了解这种分子朝向特点，我们进一步对 NVT 轨迹进行了逐帧分析。我们挑选了图 4-11c 中刚性 SWCNT 中第 1000 帧时的转折点进行了追踪，如图 4-12 所示。

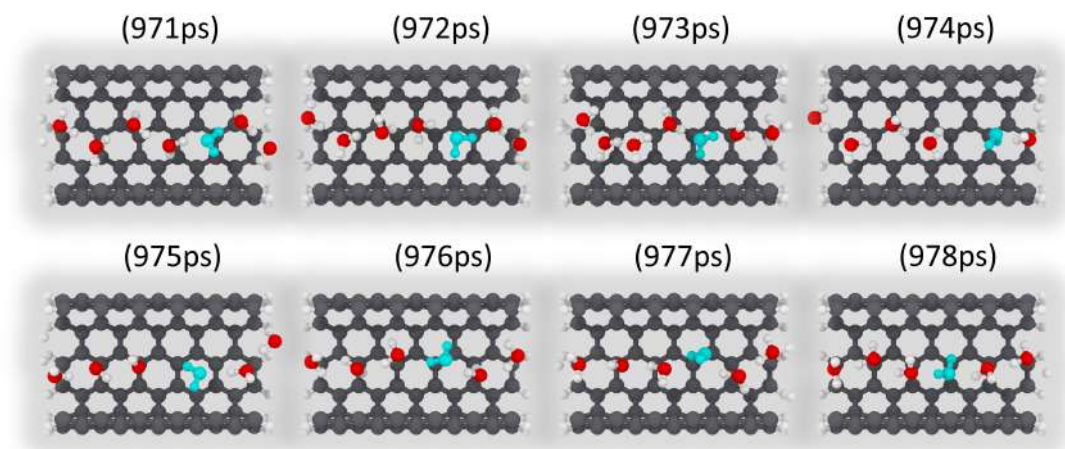


图 4-12 1.346 纳米长 SWCNT(6,6) 中水链 θ 角翻转

Figure 4-12 Water orientation transformation in 1.346 nm SWCNT(6, 6)

我们发现在长为 1.346 纳米的刚性 SWCNT(6, 6) 中，水链平均 θ 角朝向的转变可能源自于端部有 θ 角朝向相反水分子的进入的推动（974ps），假如此外来水分子与端口外部水形成较稳定的氢键网络，并且与其相邻的管内的两个水分子之间的氢键处于分离状态，其便会很容易诱使其相邻水分子与之形成氢键并且发生朝向反转。而发生朝向反转的水分子会进一步会诱导管中相邻水分子的 θ 角朝向转变，进而诱导整个水链的朝向反转。整条水链偶极的传递源自于外部环境的推动，由改变偶极的这个水分子向内不断传递。而通常情况下，由于管内水分子链朝向高度一致且存在氢键相互作用的拖拽，水分子这种定向填充并不容易被打破，由此我们猜测在定向填充的过程中，可能还会存在水分子的定向移动，由此，我们又追踪了长为 1.346 纳米长的 SWCNT(6, 6) 中水分子的轴向坐标随时间的变化，如图 4-13 所示。

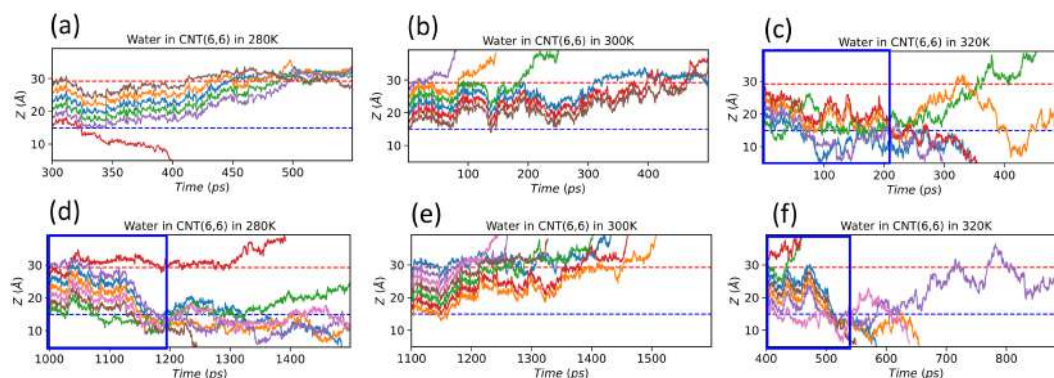


图 4-13 1.346 纳米长碳纳米管中水的轴向移动

Figure 4-13 Translation of water in Z-axis in 1.346 nm SWCNT(6,6)

我们发现,在大多数情况下,SWCNT(6,6)内单链填充的水分子会呈现出集体运动定向的运动,当水链中某个水分子离开管道时,剩下的集体会继续沿着水链群体的运动一起移动,并且会存在另一端分子的补充,时间尺度在百皮秒以上。但是这种定向移动非常取决于水链的构型稳定性以及端部氢键网络的稳定性,当水分子一旦离开管道或者与端部作用力较强时,也可能会在进入的伊始就被“拖拽出群体”。如图 4-13f 所示,我们观察到当温度升高时,这种定向传输确实得到了加速,可是由于高温带来的端口处水分子运动的复杂性,端部的水分子可能会各自离开这个群体,从而削弱这种群体运动的趋势。遗憾的是,我们暂时还未能找到合适的方法去深入剖析这一行为的机制。

基于上述的认知,我们猜测管长为 1.884 纳米的 SWCNT(6,6)中水填充现象可能会受到管中水分子 θ 角朝向的影响。基于这一猜测,我们对 300K 下 1.884 纳米的 SWCNT(6,6)中水链形成与断裂时每一个水分子的 θ 角随时间进行了统计,如图 4-14 所示。

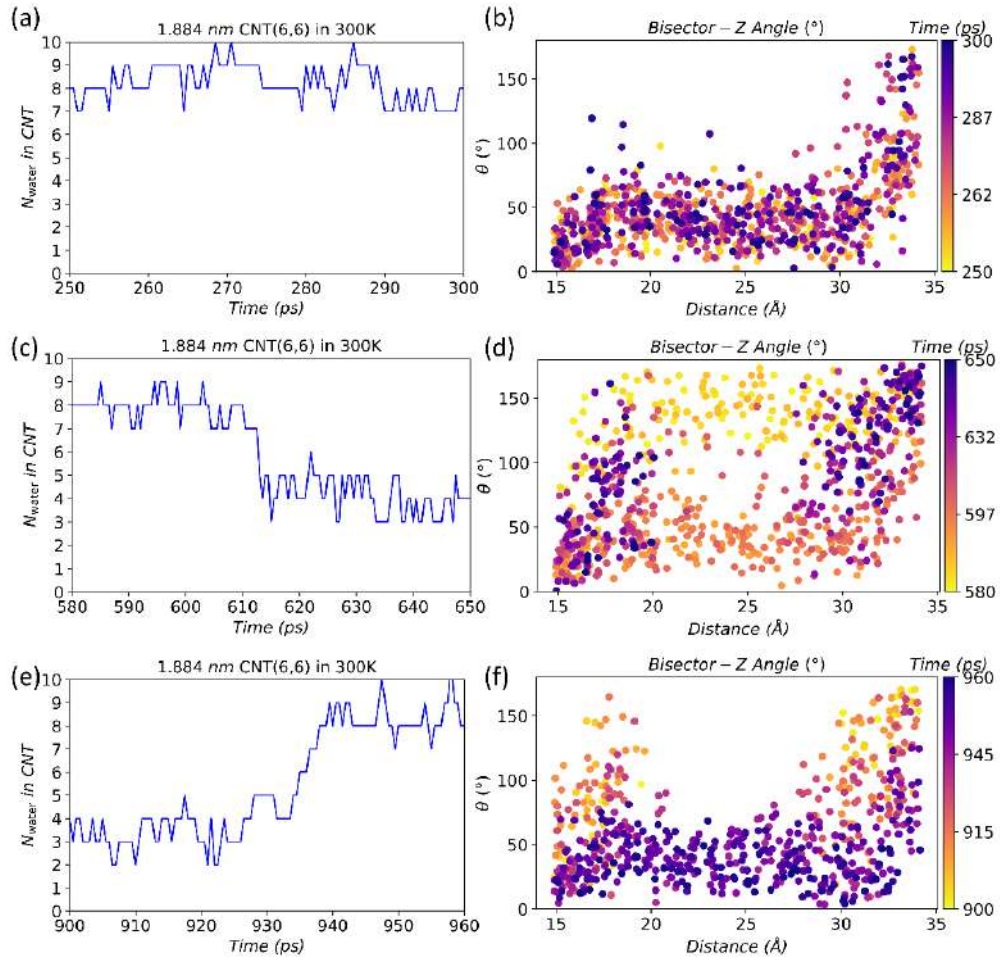


图 4-14 轨迹中每个水分子的 θ 角

Figure 4-14 Scatter of water bisector-z angle

其中,右边的散点图中每一个点代表 SWCNT 中每个水分子的 θ 角,颜色相

同的点代表同一帧中 SWCNT 内的水分子，横坐标表示 CNT 的轴向范围。我们可以观察到三种有代表性的填充行为。如图 4-13a 所示，这是一个水一直填满 SWCNT 的过程，在这个过程中，所有的同一帧中的水分子呈现出相近的 θ 角，随着时间一直在 50° 附近保持。如图 4-13b 所示，这是一个水链断裂的过程，我们看到在 610 皮秒之前，水链一直维持存在，其所有水分的 θ 角也存在着一致性，即使发生了 θ 角翻转，其水链的指向还是具有一致性。在 620 皮秒之后，水链断开，断开之后我们观察到两端的水分子 θ 角朝向相反，而在由连接到断裂的过程中，并且我们关注到断裂的这个过程中，两端水分子的 θ 角差异性渐渐增加。如图 4-13b 所示，这是水填充形成单分子水链的过程，在形成之前，水分子聚集于 SWCNT 的两端，并且其 θ 角集中分布于 90° 左右，随着水链的形成，所有水分子开始出现的 θ 角的对齐。然后一致维持在一个对其的状态。通过上面的这个观察，我们至少可以知道一个相对稳定的水链一定是对其的，假如管中试图形成单链水填充的水分子取向混乱，这可能会导致水链无法形成，即使是管中已经存在较多水的时候。

4.4 本章小结

在本章中，我们基于上一章开发的基于机器学习势函数模型，深入研究了水填充碳纳米管现象。一方面，我们确认了管长为 1.346 纳米，直径为 0.8 到 1.6 纳米的 SWCNTs 在水中会被自发填充。在第一性原理模拟下，发现碳纳米管内外的水会分层，与经验势函数存在明显差异。径向上，DPMD 模拟展示了更清晰的分层，特别是 SWCNT(9,9) 中的双层水结构及其独特的动态单链水结构。轴向上，水分子在两端更集中，特别是 SWCNT(8,8) 中的局域集中分布，这可能与其特定的四聚体结构有关。这些发现加深了我们对碳纳米管和水界面的理解。

另一方面，我们对狭窄通道中的单链水填充进行了深入模拟。发现与经验力场不同，长度超过 1.884 纳米的 SWCNT(6,6) 较难被水填充。温度的升高可能促进水填充到 SWCNT(6,6) 内，但不存在单调依赖关系，柔性管壁允许更多水分子进入碳管，但也不一定总是促进单链水填充碳纳米管我们的。DPMD 模拟结果还显示，水在单链形式填充时，有定向分布与移动，并且存在转变偶极方向的行为，在填充过程中偶极方向的弛豫与对其行为，可能是一个重要的因素。

此外，本章中观察到的一些特殊结构与现象还有待更深入的研究与分析。

第 5 章 工作总结

本论文以 DFT 计算, AIMD 模拟, DeepMD 模型为基础, 为碳纳米管-水界面体系构建了高精度机器学习势函数。并基于此势函数, 利用分子动力学模拟深入地研究了 CNT 与水界面体系的一些结构和动力学性质, 我们在此总结本文的贡献与未来工作展望与。

5.1 工作贡献

本文的主要贡献包括两方面, 在方法层面上, 成功构建了一个可以准确描述 CNT-水界面体系各种相互作用的高精度数据集。这个数据集对 CNT-水界面的局部构型进行了充份采样, 不仅为机器学习势函数的构建提供了宝贵的数据支撑, 也为类似界面体系相互左右数据集的构建流程提供可借鉴的工作思路。同时, 基于这一数据集, 我们发展了一个基于 DeepMD 模型的机器学习势函数。结果测试, 这个机器学习势函数可以准确描述 CNT-水的相互作用, 不再依赖于经验参数, 为进一步探索界面水, 限域水, 纳米流体学提供了模型基础。在研究问题层面上, 基于 DPMD 模拟, 我们观察到了直径在 0.8 到 1.6 纳米之间碳纳米管中一些特殊的水填充现象, 如长度对于水填充狭窄碳纳米管的影响、SWCNT(8, 8)中四聚体水的特殊行为。这些结果在传统 MD 模拟中不能被观察到, 由于我们的势函数考虑了开口 SWCNT 的端部效应且不依赖于经验参数, 具有更高的准确性, 这为碳纳米管和水界面体系的科学研究带来了新的见解。

5.2 工作展望

尽管的得到了一些有意思的结果, 但是本文还存在这一些不足, 这对我们后续的研究至关重要, 所以我们在此对未来工作进行展望。我们也从方法层面和研究问题层面两个角度进行讨论。

在方法层面上, 我们的势函数还存在一些局限性: 首先, 它不能研究更小管径, 其他手性的 SWCNT。这主要是因为我们的数据集只包括了直径为 0.8 纳米到 1.6 纳米之间的“扶手型”SWCNT-水界面局部构型, 更小管径与不同手性会导致 SWCNT-水界存在一些复杂的量子效应, 这些构型中原子对应的电子结构发生了较大的改变, 无法通过原有的构型-能量对应关系外推。其次, 本研究只考虑了开口处被氢原子封端的 SWCNT, 但实际研究中碳纳米管的端部还可能被羧基, 氨基和羟基等官能团修饰, 或者是与其他的纳米管或者石墨烯进行组合以形成特殊结构。因此, 我们的势函数在预测这些特殊结构性质的预测上会出现较大的偏差。例如, 在传统 MD 研究 CNT 中的压力驱动水流现象时, 人们通常会在碳管两端添加石墨烯挡板以构建“蓄水池”, 然后进行压力梯度的构建。尽管这

是一种非常简单的操作，但是在基本势函数的 MD 模拟中，模拟结果或出现较大的预测错误。主要原因是我们的势函数不能描述 CNT-石墨烯拼接处的 C-C 和 C-O-H 相互作用。对于这个问题，作者曾经进行过许多尝试，都未找到合理的解决办法，目前可以实现该机器学习力场下压力驱动的唯一选择是基于 Li 等提出的反射例子方法^[139]，对 LAMMPS 程序进行修改，对管中的水分子运动引入一个沿轴向的概率分布，从而模拟压力场的构建。这一内容，我们会在以后的工作中深入展开。第三，该势函数模型虽然可以对局域原子环境中的各种相互作用进行学习，这些相互作用的结果被隐含在了体系结构-能量-力的映射关系中。势函数的表达形式中并未显性考虑长程相互作用，未显性包含原子电荷变化的描述信息，甚至在原子局域环境之外的各种相互作用均未考虑。这会导致两方面的问题，一方面，局域环境种隐含各种相互作用但缺乏物理表达形式会使得在后续对体系进行物理层面的分析不友好，不利于研究者深入探究各种研究现象的本质。例如，原子电荷的缺失会导致模拟结果的后处理中不能对体系的偶极矩，红外光谱等进行深入分析，相互作用表达形式的缺失会导致相互作用能等性质不能被统计。另一方面，此势函数模型无法模拟一些长程相互作用较显著的体系。目前，这一问题也是各种机器学习势函数模型所面临的挑战。

在研究对象层面上，本文也存在两大问题：一方面，虽然我们针对 SWCNT-水界面体系构建了机器学习势函数，但对其进行的验证还不足，尤其是在界面性质预测的评估方面。目前可用于评估界面机器学习势函数性能的界面指标较少，尤其是界面的动态性质。即便我们可以通过机器学习势函数 MD 模拟得到例如水的扩散系数等性质，但是 AIMD 并无法对原子数庞大的体系进行模拟，从而对势函数的准确性的验证是缺失的。并且界面中两相性质差异大，我们还需要进一步对这样的体系寻找更合适的描述符来仔细分析，尽量做到实验-传统计算-机器学习势函数计算的结果可以互相对比验证。这需要我们一直努力。另一方面，本文对于许多特殊结果的解释性还稍显不足。对于观察到的一些现象，例如长度影响碳纳米管中单链水的形成和断开，SWCNT(8, 8)中特殊的四聚体水结构等我们尚未给出充分的物理解释或理论支撑。在未来，我们需要进一步探索这些现象的本质原因，并寻找更有力的支撑证据与理论解释。

总体而言，目前对于 CNT-水界面的机器学习势函数研究还处于比较初期的阶段，截止日前我们可以统计到的对石墨烯-水^[140-142]，碳纳米管水界面的机器学习势函数研究非常有限^[127, 130]，这些势函数都针对特殊的研究背景而开发并且受限于固有的模型局限性。本文是对 CNT-水界面体系一次新的尝试，我们期待本文的结果对该领域的研究者能有所启发。

参考文献

- [1] Takata T, Jiang J, Sakata Y, Nakabayashi M, Shibata N, Nandal V, Seki K, Hisatomi T, Domen K. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity[J]. *Nature*, 2020, 581(7809): 411-414.
- [2] Roduner E. Understanding catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(24): 8226-8239.
- [3] Stamenkovic V R, Strmcnik D, Lopes P P, Markovic N M. Energy and fuels from electrochemical interfaces[J]. *Nature Materials*, 2016, 16(1): 57-69.
- [4] Zhai W, Zhou K. Nanomaterials in Superlubricity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(28): 1806395.
- [5] Bjorneholm O, Hansen M H, Hodgson A, Liu L M, Limmer D T, Michaelides A, Pedevilla P, Rossmeisl J, Shen H, Tocci G, Tyrode E, Walz M M, Werner J, Bluhm H. Water at Interfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(13): 7698-7726.
- [6] Hosseinpour S, Tang F, Wang F, Livingstone R A, Schlegel S J, Ohto T, Bonn M, Nagata Y, Backus E H G. Chemisorbed and Physisorbed Water at the TiO(2)/Water Interface[J]. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8(10): 2195-2199.
- [7] Kühne T D. Second generation Car–Parrinello molecular dynamics[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2014, 4(4): 391-406.
- [8] Vega C, de Miguel E. Surface tension of the most popular models of water by using the test-area simulation method[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(15): 154707.
- [9] Nagata Y, Ohto T, Bonn M, Kuhne T D. Surface tension of ab initio liquid water at the water-air interface[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2016, 144(20): 204705.
- [10] Bandaru P R. Electrical properties and applications of carbon nanotube structures[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, 7(4-5): 1239-1267.
- [11] Liew K, Lei Z, Zhang L. Mechanical analysis of functionally graded carbon nanotube reinforced composites: a review[J]. *Composite Structures*, 2015, 120: 90-97.
- [12] Han Z D, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(7): 914-944.
- [13] Prasek J, Drbohlavova J, Chomoucka J, Hubalek J, Jasek O, Adam V, Kizek R. Methods for carbon nanotubes synthesis—review[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(40): 15872-15884.
- [14] Falk K, Sedlmeier F, Joly L, Netz R R, Bocquet L. Ultralow liquid/solid friction in carbon nanotubes: comprehensive theory for alcohols, alkanes, OMCTS, and water[J]. *Langmuir*, 2012, 28(40): 14261-14272.
- [15] Upadhyayula V K, Deng S, Mitchell M C, Smith G B. Application of carbon

- nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review[J]. Science of the Total Environment, 2009, 408(1): 1-13.
- [16] Holt J K, Park H G, Wang Y, Stadermann M, Artyukhin A B, Grigoropoulos C P, Noy A, Bakajin O. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes[J]. Science, 2006, 312(5776): 1034-1037.
- [17] Elimelech M, Phillip W A. The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment[J]. Science, 2011, 333(6043): 712-717.
- [18] Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(29): 3693-3700.
- [19] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E. C₆₀: Buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318(6042): 162-163.
- [20] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [21] Agre P, Preston G M, Smith B L, Jung J S, Raina S, Moon C, Guggino W B, Nielsen S. Aquaporin CHIP: the archetypal molecular water channel[J]. Am J Physiol, 1993, 265(4 Pt 2): F463-476.
- [22] de Groot B L, Grubmuller H. Water permeation across biological membranes: mechanism and dynamics of aquaporin-1 and GlpF[J]. Science, 2001, 294(5550): 2353-2357.
- [23] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube[J]. Nature, 2001, 414(6860): 188-190.
- [24] Gordillo M C, Martí J. Hydrogen bond structure of liquid water confined in nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 329(5-6): 341-345.
- [25] Aluru N R, Aydin F, Bazant M Z, Blankschtein D, Brozena A H, de Souza J P, Elimelech M, Faucher S, Fourkas J T, Koman V B, Kuehne M, Kulik H J, Li H K, Li Y, Li Z, Majumdar A, Martis J, Misra R P, Noy A, Pham T A, Qu H, Rayabharam A, Reed M A, Ritt C L, Schwegler E, Siwy Z, Strano M S, Wang Y, Yao Y C, Zhan C, Zhang Z. Fluids and Electrolytes under Confinement in Single-Digit Nanopores[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(6): 2737-2831.
- [26] Waghe A, Rasaiah J C, Hummer G. Filling and emptying kinetics of carbon nanotubes in water[J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 117(23): 10789-10795.
- [27] Waghe A, Rasaiah J C, Hummer G. Entropy of single-file water in (6,6) carbon nanotubes[J]. Journal of Chemical Physics, 2012, 137(4): 044709.
- [28] Mukherjee B, Maiti P K, Dasgupta C, Sood A K. Strongly anisotropic orientational relaxation of water molecules in narrow carbon nanotubes and nanorings[J]. ACS Nano, 2008, 2(6): 1189-1196.
- [29] Vaitheeswaran S, Rasaiah J C, Hummer G. Electric field and temperature effects on water in the narrow nonpolar pores of carbon nanotubes[J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 121(16): 7955-7965.

- [30] Pascal T A, Goddard W A, Jung Y. Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(29): 11794-11798.
- [31] Kumar H, Mukherjee B, Lin S T, Dasgupta C, Sood A K, Maiti P K. Thermodynamics of water entry in hydrophobic channels of carbon nanotubes[J]. Journal of Chemical Physics, 2011, 134(12): 124105.
- [32] Kumar H, Dasgupta C, Maiti P K. Driving force of water entry into hydrophobic channels of carbon nanotubes: entropy or energy?[J]. Molecular Simulation, 2015, 41(5-6): 504-511.
- [33] Lu H, Zhou X, Wu F, Xu Y. Effect of charge on water filling/emptying transitions of nanochannel[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(51): 16777-16781.
- [34] Kutana A, Giapis K P. Atomistic simulations of electrowetting in carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2006, 6(4): 656-661.
- [35] Kayal A, Chandra A. Wetting and dewetting of narrow hydrophobic channels by orthogonal electric fields: Structure, free energy, and dynamics for different water models[J]. Journal of Chemical Physics, 2015, 143(22): 224708.
- [36] Bushuev Y, Davletbaeva S, Muguet F F. Hydration Simulations of a Carbon Nanotube, Immersed in Water, according to the 3-Attractor Water Model [J]. Sensors, 2005, 5(4): 139-147.
- [37] Alexiadis A, Kassinos S. Self-diffusivity, hydrogen bonding and density of different water models in carbon nanotubes[J]. Molecular Simulation, 2008, 34(7): 671-678.
- [38] Meng L, Li Q, Shuai Z. Effects of size constraint on water filling process in nanotube[J]. Journal of Chemical Physics, 2008, 128(13): 134703.
- [39] Chen Q, Wang Q, Liu Y C, Wu T. The effect of hydrogen bonds on diffusion mechanism of water inside single-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Chemical Physics, 2014, 140(21): 214507.
- [40] Alexiadis A, Kassinos S. Molecular simulation of water in carbon nanotubes[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(12): 5014-5034.
- [41] Chakraborty S, Kumar H, Dasgupta C, Maiti P K. Confined Water: Structure, Dynamics, and Thermodynamics[J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(9): 2139-2146.
- [42] Naguib N, Ye H H, Gogotsi Y, Yazicioglu A G, Megaridis C M, Yoshimura M. Observation of water confined in nanometer channels of closed carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2004, 4(11): 2237-2243.
- [43] Kolesnikov A I, Zanotti J M, Loong C K, Thiyagarajan P, Moravsky A P, Loutfy R O, Burnham C J. Anomalously soft dynamics of water in a nanotube: a revelation of nanoscale confinement[J]. Physical Review Letters, 2004, 93(3): 035503.
- [44] Thomas J A, McGaughey A J. Reassessing fast water transport through carbon

- nanotubes[J]. Nano Letters, 2008, 8(9): 2788-2793.
- [45] Thomas J A, McGaughey A J. Water flow in carbon nanotubes: transition to subcontinuum transport[J]. Physical Review Letters, 2009, 102(18): 184502.
- [46] Babu J S, Sathian S P. The role of activation energy and reduced viscosity on the enhancement of water flow through carbon nanotubes[J]. Journal of Chemical Physics, 2011, 134(19): 194509.
- [47] Falk K, Sedlmeier F, Joly L, Netz R R, Bocquet L. Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: superlubricity versus curvature dependent friction[J]. Nano Letters, 2010, 10(10): 4067-4073.
- [48] Joseph S, Aluru N R. Why are carbon nanotubes fast transporters of water?[J]. Nano Letters, 2008, 8(2): 452-458.
- [49] Liu L, Patey G N. Simulations of water transport through carbon nanotubes: how different water models influence the conduction rate[J]. Journal of Chemical Physics, 2014, 141(18): 18C518.
- [50] Liu L, Patey G N. Simulated conduction rates of water through a (6,6) carbon nanotube strongly depend on bulk properties of the model employed[J]. Journal of Chemical Physics, 2016, 144(18): 184502.
- [51] Losey J, Kannam S K, Todd B D, Sadus R J. Flow of water through carbon nanotubes predicted by different atomistic water models[J]. Journal of Chemical Physics, 2019, 150(19): 194501.
- [52] Majumder M, Chopra N, Andrews R, Hinds B J. Nanoscale hydrodynamics: enhanced flow in carbon nanotubes[J]. Nature, 2005, 438(7064): 44.
- [53] Whitby M, Cagnon L, Thanou M, Quirke N. Enhanced fluid flow through nanoscale carbon pipes[J]. Nano Letters, 2008, 8(9): 2632-2637.
- [54] Qin X, Yuan Q, Zhao Y, Xie S, Liu Z. Measurement of the rate of water translocation through carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2011, 11(5): 2173-2177.
- [55] Secchi E, Marbach S, Nigues A, Stein D, Siria A, Bocquet L. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes[J]. Nature, 2016, 537(7619): 210-213.
- [56] Guan Y, Chaffart D, Liu G, Tan Z, Zhang D, Wang Y, Li J, Ricardez-Sandoval L. Machine learning in solid heterogeneous catalysis: Recent developments, challenges and perspectives[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 248: 117224.
- [57] Friederich P, Hase F, Proppe J, Aspuru-Guzik A. Machine-learned potentials for next-generation matter simulations[J]. Nature Materials, 2021, 20(6): 750-761.
- [58] Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space[J]. Physical Review Letters, 1983, 50(2): 120-123.
- [59] Bartok A P, De S, Poelking C, Bernstein N, Kermode J R, Csanyi G, Ceriotti M. Machine learning unifies the modeling of materials and molecules[J]. Science Advances, 2017, 3(12): e1701816.
- [60] Hu L, Huang B, Liu F. Atomistic Mechanism Underlying the Si(111)-(7x7)

- Surface Reconstruction Revealed by Artificial Neural-Network Potential[J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(17): 176101.
- [61] Wan K, He J, Shi X. Construction of High Accuracy Machine Learning Interatomic Potential for Surface/Interface of Nanomaterials-A Review[J]. *Advanced Materials*, 2023, n/a(n/a): e2305758.
- [62] Deringer V L, Csányi G. Machine learning based interatomic potential for amorphous carbon[J]. *Physical Review B*, 2017, 95(9): 094203.
- [63] Deringer V L, Caro M A, Jana R, Aarva A, Elliott S R, Laurila T, Csányi G, Pastewka L. Computational Surface Chemistry of Tetrahedral Amorphous Carbon by Combining Machine Learning and Density Functional Theory[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(21): 7438-7445.
- [64] Caro M A, Aarva A, Deringer V L, Csanyi G, Laurila T. Reactivity of Amorphous Carbon Surfaces: Rationalizing the Role of Structural Motifs in Functionalization Using Machine Learning[J]. *Chemistry Of Materials*, 2018, 30(21): 7446-7455.
- [65] Aarva A, Deringer V L, Sainio S, Laurila T, Caro M A. Understanding X-ray Spectroscopy of Carbonaceous Materials by Combining Experiments, Density Functional Theory, and Machine Learning. Part I: Fingerprint Spectra[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(22): 9243-9255.
- [66] Caro M A, Deringer V L, Koskinen J, Laurila T, Csanyi G. Growth Mechanism and Origin of High sp³ Content in Tetrahedral Amorphous Carbon[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(16): 166101.
- [67] Timmermann J, Kraushofer F, Resch N, Li P, Wang Y, Mao Z, Riva M, Lee Y, Staacke C, Schmid M, Scheurer C, Parkinson G S, Diebold U, Reuter K. IrO₂ Surface Complexions Identified through Machine Learning and Surface Investigations[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 125(20): 206101.
- [68] Cioni M, Polino D, Rapetti D, Pesce L, Delle Piane M, Pavan G M. Innate dynamics and identity crisis of a metal surface unveiled by machine learning of atomic environments[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2023, 158(12): 124701.
- [69] Chiriki S, Jindal S, Bulusu S S. Neural network potentials for dynamics and thermodynamics of gold nanoparticles[J]. *J Chem Phys*, 2017, 146(8): 084314.
- [70] Vogt C, Weckhuysen B M. The concept of active site in heterogeneous catalysis[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2022, 6(2): 89-111.
- [71] Sundararaman R, Vigil-Fowler D, Schwarz K. Improving the Accuracy of Atomistic Simulations of the Electrochemical Interface[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(12): 10651-10674.
- [72] Xu J, Xie W, Han Y, Hu P. Atomistic Insights into the Oxidation of Flat and Stepped Platinum Surfaces Using Large-Scale Machine Learning Potential-Based Grand-Canonical Monte Carlo[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(24): 14812-14824.
- [73] Natarajan S K, Behler J. Neural network molecular dynamics simulations of solid-liquid interfaces: water at low-index copper surfaces[J]. *Physical Chemistry*

- Chemical Physics, 2016, 18(41): 28704-28725.
- [74] Hellstrom M, Quaranta V, Behler J. One-dimensional vs. two-dimensional proton transport processes at solid-liquid zinc-oxide-water interfaces[J]. Chemical Science, 2019, 10(4): 1232-1243.
- [75] Eckhoff M, Behler J. Insights into lithium manganese oxide-water interfaces using machine learning potentials[J]. J Chem Phys, 2021, 155(24): 244703.
- [76] Calegari Andrade M F, Ko H Y, Zhang L, Car R, Selloni A. Free energy of proton transfer at the water-TiO(2) interface from ab initio deep potential molecular dynamics[J]. Chemical Science, 2020, 11(9): 2335-2341.
- [77] Yang X, Bhowmik A, Vegge T, Hansen H A. Neural network potentials for accelerated metadynamics of oxygen reduction kinetics at Au-water interfaces[J]. Chemical Science, 2023, 14(14): 3913-3922.
- [78] Schienbein P, Blumberger J. Nanosecond solvation dynamics of the hematite/liquid water interface at hybrid DFT accuracy using committee neural network potentials[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24(25): 15365-15375.
- [79] Schran C, Thiemann F L, Rowe P, Muller E A, Marsalek O, Michaelides A. Machine learning potentials for complex aqueous systems made simple[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2021, 118(38): e2110077118.
- [80] Zhou H C, Kitagawa S. Metal-organic frameworks (MOFs)[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(16): 5415-5418.
- [81] Eckhoff M, Behler J. From Molecular Fragments to the Bulk: Development of a Neural Network Potential for MOF-5[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2019, 15(6): 3793-3809.
- [82] Achar S K, Wardzala J J, Bernasconi L, Zhang L, Johnson J K. Combined Deep Learning and Classical Potential Approach for Modeling Diffusion in UiO-66[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2022, 18(6): 3593-3606.
- [83] Yu Y Y, Zhang W W, Mei D H. Artificial Neural Network Potential for Encapsulated Platinum Clusters in MOF-808[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(2): 1204-1214.
- [84] Huang J, Shin S J, Tolborg K, Ganose A M, Krenzer G, Walsh A. Room-temperature stacking disorder in layered covalent-organic frameworks from machine-learning force fields[J]. Mater Horiz, 2023.
- [85] Bagchi B. Water in Biological and Chemical Processes [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.
- [86] Carballo-Pacheco M, Ismail A E, Strodel B. On the Applicability of Force Fields To Study the Aggregation of Amyloidogenic Peptides Using Molecular Dynamics Simulations[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2018, 14(11): 6063-6075.

- [87] Man V H, He X, Gao J, Wang J. Effects of All-Atom Molecular Mechanics Force Fields on Amyloid Peptide Assembly: The Case of PHF6 Peptide of Tau Protein[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2021, 17(10): 6458-6471.
- [88] Piana S, Donchev A G, Robustelli P, Shaw D E. Water dispersion interactions strongly influence simulated structural properties of disordered protein states[J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119(16): 5113-5123.
- [89] Unke O T, Muwly M. PhysNet: A Neural Network for Predicting Energies, Forces, Dipole Moments, and Partial Charges[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2019, 15(6): 3678-3693.
- [90] Smith J S, Isayev O, Roitberg A E. ANI-1: an extensible neural network potential with DFT accuracy at force field computational cost[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(4): 3192-3203.
- [91] Devereux C, Smith J S, Huddleston K K, Barros K, Zubatyuk R, Isayev O, Roitberg A E. Extending the Applicability of the ANI Deep Learning Molecular Potential to Sulfur and Halogens[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2020, 16(7): 4192-4202.
- [92] Unke O T, Stöhr M, Ganscha S, Unterthiner T, Maennel H, Kashubin S, Ahlin D, Gastegger M, Medrano Sandonas L, Tkatchenko A, Müller K-R J a e-p. Accurate Machine Learned Quantum-Mechanical Force Fields for Biomolecular Simulations [J/OL] 2022, arXiv: 2205.08306 [<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2022arXiv220508306U>. 10.48550/arXiv.2205.08306]
- [93] Giese T J, Zeng J, Ekesan S, York D M. Combined QM/MM, Machine Learning Path Integral Approach to Compute Free Energy Profiles and Kinetic Isotope Effects in RNA Cleavage Reactions[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2022, 18(7): 4304-4317.
- [94] Zeng J, Giese T J, Ekesan S, York D M. Development of Range-Corrected Deep Learning Potentials for Fast, Accurate Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Simulations of Chemical Reactions in Solution[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2021, 17(11): 6993-7009.
- [95] Zinovjev K. Electrostatic Embedding of Machine Learning Potentials[J]. *J Chem Theory Comput*, 2023, 19(6): 1888-1897.
- [96] Boselt L, Thurlemann M, Riniker S. Machine Learning in QM/MM Molecular Dynamics Simulations of Condensed-Phase Systems[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2021, 17(5): 2641-2658.
- [97] Musil F, Grisafi A, Bartok A P, Ortner C, Csanyi G, Ceriotti M. Physics-Inspired Structural Representations for Molecules and Materials[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(16): 9759-9815.
- [98] Rupp M, Tkatchenko A, Muller K R, von Lilienfeld O A. Fast and accurate modeling of molecular atomization energies with machine learning[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(5): 058301.

- [99] Montavon G, Rupp M, Gobre V, Vazquez-Mayagoitia A, Hansen K, Tkatchenko A, Müller K-R, Anatole von Lilienfeld O. Machine learning of molecular electronic properties in chemical compound space[J]. New Journal of Physics, 2013, 15(9).
- [100] Ramakrishnan R, Dral P O, Rupp M, von Lilienfeld O A. Quantum chemistry structures and properties of 134 kilo molecules[J]. Scientific Data, 2014, 1: 140022.
- [101] Ramakrishnan R, Hartmann M, Tapavicza E, von Lilienfeld O A. Electronic spectra from TDDFT and machine learning in chemical space[J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 143(8): 084111.
- [102] Hoja J, Medrano Sardonas L, Ernst B G, Vazquez-Mayagoitia A, DiStasio R A, Jr., Tkatchenko A. QM7-X, a comprehensive dataset of quantum-mechanical properties spanning the chemical space of small organic molecules[J]. Scientific Data, 2021, 8(1): 43.
- [103] Chmiela S, Tkatchenko A, Sauceda H E, Poltavsky I, Schutt K T, Muller K R. Machine learning of accurate energy-conserving molecular force fields[J]. Science Advances, 2017, 3(5): e1603015.
- [104] Smith J S, Isayev O, Roitberg A E. ANI-1, A data set of 20 million calculated off-equilibrium conformations for organic molecules[J]. Sci Data, 2017, 4: 170193.
- [105] Christensen A S, von Lilienfeld O A. On the role of gradients for machine learning of molecular energies and forces[J]. Machine Learning: Science and Technology, 2020, 1(4).
- [106] Smith J S, Zubatyuk R, Nebgen B, Lubbers N, Barros K, Roitberg A E, Isayev O, Tretiak S. The ANI-1ccx and ANI-1x data sets, coupled-cluster and density functional theory properties for molecules[J]. Scientific Data, 2020, 7(1): 134.
- [107] Chmiela S, Vassilev-Galindo V, Unke O T, Kabylda A, Sauceda H E, Tkatchenko A, Muller K R. Accurate global machine learning force fields for molecules with hundreds of atoms[J]. Science Advances, 2023, 9(2): eadf0873.
- [108] K V P, Kannam S K, Hartkamp R, Sathian S P. Water desalination using graphene nanopores: influence of the water models used in simulations[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(23): 16005-16011.
- [109] Bernardi S, Todd B D, Searles D J. Thermostating highly confined fluids[J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 132(24): 244706.
- [110] Rahman A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon[J]. Physical Review, 1964, 136(2A): A405-A411.
- [111] Rahman A, Stillinger F H. Molecular Dynamics Study of Liquid Water[J]. The Journal of Chemical Physics, 1971, 55(7): 3336-3359.
- [112] Schlick T, Barth E, Mandziuk M. Biomolecular dynamics at long timesteps: bridging the timescale gap between simulation and experimentation[J]. Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure, 1997, 26(1): 181-222.

- [113]Phillips J C, Braun R, Wang W, Gumbart J, Tajkhorshid E, Villa E, Chipot C, Skeel R D, Kale L, Schulten K. Scalable molecular dynamics with NAMD[J]. Journal of Computational Chemistry, 2005, 26(16): 1781-1802.
- [114]Verlet L. Computer Experiments on Classical Fluids .I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules[J]. Physical Review, 1967, 159(1): 98-+.
- [115]Dobson M, Fox I, Saracino A. Cell list algorithms for nonequilibrium molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 2016, 315: 211-220.
- [116]Unke O T, Chmiela S, Sauceda H E, Gastegger M, Poltavsky I, Schutt K T, Tkatchenko A, Muller K R. Machine Learning Force Fields[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(16): 10142-10186.
- [117]Behler J. Four Generations of High-Dimensional Neural Network Potentials[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(16): 10037-10072.
- [118]Wen T, Zhang L, Wang H, E W, Srolovitz D J. Deep potentials for materials science[J]. Materials Futures, 2022, 1(2): 022601.
- [119]Zhang L. Machine learning for multi-scale molecular modeling: theories, algorithms, and applications [D]; Princeton University, 2020.
- [120]Eisenberg D, Kauzmann W. The structure and properties of water [M]. OUP Oxford, 2005.
- [121]Haynes W M. CRC handbook of chemistry and physics [M]. CRC press, 2014.
- [122]Johnson E R, Becke A D. A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions[J]. Journal of Chemical Physics, 2005, 123(2): 24101.
- [123]Krishnamoorthy A, Nomura K I, Baradwaj N, Shimamura K, Ma R, Fukushima S, Shimojo F, Kalia R K, Nakano A, Vashishta P. Hydrogen Bonding in Liquid Ammonia[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13(30): 7051-7057.
- [124]Narten A H, Levy H A. Liquid Water: Molecular Correlation Functions from X-Ray Diffraction[J]. The Journal of Chemical Physics, 1971, 55(5): 2263-2269.
- [125]Jungwirth P, Finlayson-Pitts B J, Tobias D J. Introduction: Structure and Chemistry at Aqueous Interfaces[J]. Chemical Reviews, 2006, 106(4): 1137-1139.
- [126]Weeks J D, Chandler D, Andersen H C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids[J]. The Journal of Chemical Physics, 1971, 54(12): 5237-5247.
- [127]Thiemann F L, Schran C, Rowe P, Muller E A, Michaelides A. Water Flow in Single-Wall Nanotubes: Oxygen Makes It Slip, Hydrogen Makes It Stick[J]. ACS Nano, 2022, 16(7): 10775-10782.
- [128]Bartok A P, Payne M C, Kondor R, Csanyi G. Gaussian approximation potentials: the accuracy of quantum mechanics, without the electrons[J]. Physical Review Letters, 2010, 104(13): 136403.
- [129]Zhang Y, Wang H, Chen W, Zeng J, Zhang L, Wang H, E W. DP-GEN: A concurrent learning platform for the generation of reliable deep learning based potential energy models[J]. Computer Physics Communications, 2020, 253:

- 107206.
- [130]Calegari Andrade M F, Pham T A. Probing Confinement Effects on the Infrared Spectra of Water with Deep Potential Molecular Dynamics Simulations[J]. J Phys Chem Lett, 2023, 14(24): 5560-5566.
- [131]Gravelle S, Joly L, Datchevy F, Ybert C, Cottin-Bizonne C, Bocquet L. Optimizing water permeability through the hourglass shape of aquaporins[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(41): 16367-16372.
- [132]Faucher S, Aluru N, Bazant M Z, Blankschtein D, Brozena A H, Cumings J, Pedro de Souza J, Elimelech M, Epsztein R, Fourkas J T, Rajan A G, Kulik H J, Levy A, Majumdar A, Martin C, McEldrew M, Misra R P, Noy A, Pham T A, Reed M, Schwegler E, Siwy Z, Wang Y, Strano M. Critical Knowledge Gaps in Mass Transport through Single-Digit Nanopores: A Review and Perspective[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(35): 21309-21326.
- [133]Kavokine N, Netz R R, Bocquet L. Fluids at the Nanoscale: From Continuum to Subcontinuum Transport[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2021, 53(1): 377-410.
- [134]Sahu P, Ali S M. The entropic forces and dynamic integrity of single file water in hydrophobic nanotube confinements[J]. Journal of Chemical Physics, 2015, 143(18): 184503.
- [135]Zhu C, Li H, Meng S. Transport behavior of water molecules through two-dimensional nanopores[J]. Journal of Chemical Physics, 2014, 141(18): 18C528.
- [136]Garate J A, Perez-Acle T, Oostenbrink C. On the thermodynamics of carbon nanotube single-file water loading: free energy, energy and entropy calculations[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(11): 5119-5128.
- [137]Frenkel D, Smit B. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications [M]. Elsevier, 2023.
- [138]Borg M K, Lockerby D A, Ritos K, Reese J M. Multiscale simulation of water flow through laboratory-scale nanotube membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 567: 115-126.
- [139]Li J, Liao D, Yip S. Coupling continuum to molecular-dynamics simulation: Reflecting particle method and the field estimator[J]. Physical Review E, 1998, 57(6): 7259-7267.
- [140]Ghorbanfekr H, Behler J, Peeters F M. Insights into Water Permeation through hBN Nanocapillaries by Ab Initio Machine Learning Molecular Dynamics Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(17): 7363-7370.
- [141]Zhao W, Qiu H, Guo W. A Deep Neural Network Potential for Water Confined in Graphene Nanocapillaries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(25): 10546-10553.

- [142]Liu D, Wu J, Lu D. Transferability evaluation of the deep potential model for simulating water-graphene confined system[J]. The Journal of Chemical Physics, 2023, 159(4).

附录 势函数训练参数

```
{
  "model": {
    "type_map": [
      "C",
      "O",
      "H"
    ],
    "descriptor": {
      "type": "se_e2_a",
      "sel": [
        160,
        170,
        340
      ],
      "_comment": "size of sub-matrix",
      "rcut_smth": 0.5,
      "rcut": 9.0,
      "neuron": [
        25,
        50,
        100
      ],
      "resnet_dt": false,
      "axis_neuron": 16,
      "seed": 2124252782,
      "activation_function": "tanh"
    },
    "fitting_net": {
      "neuron": [
        240,
        240,
        240
      ],
      "resnet_dt": false,
      "seed": 1016119290,
      "activation_function": "tanh"
    }
  }
}
```

```
},
"learning_rate": {
  "type": "exp",
  "start_lr": 0.002,
  "stop_lr": 3.51e-08,
  "decay_steps": 120000
},
"loss": {
  "type": "ener",
  "start_pref_e": 0.02,
  "limit_pref_e": 2,
  "start_pref_f": 1000,
  "limit_pref_f": 1,
  "start_pref_v": 0.0,
  "limit_pref_v": 0.0
},
"training": {
  "stop_batch": 24000000,
  "disp_file": "lcurve.out",
  "disp_freq": 100,
  "numb_test": 4,
  "save_freq": 1000,
  "save_ckpt": "model.ckpt",
  "disp_training": true,
  "time_training": true,
  "profiling": false,
  "profiling_file": "timeline.json",
  "systems": [
    "/data/run01/scv7364/hjx/gw01/data_all/pure_water_data",
    "/data/run01/scv7364/hjx/gw01/data_all/traj_data",
    "/data/run01/scv7364/hjx/gw01/data_all/lim_data",
    "/data/run01/scv7364/hjx/gw02/data_final/iter_data"
  ],
  "batch_size": "auto",
  "seed": 2515782
}
```

致 谢

本文得以完成，有太多的人需要感谢。在此，我首先感谢我的导师施兴华研究员，很幸运我可以遇到一个好导师。在学术上，施老师治学严谨，非常注重细节和基础问题，这一点让我受益匪浅。尤其是在我入门分子模拟时，施老师就向我强调了现有模拟方法的问题所在，三年中我一直关注和思考着这个问题，不断的探索中我的认知能力和耐心都得到了巨大提升。在生活中，施老师是一个很亲切的长辈，关心支持学生，在我迷茫的时候他会给出一些中肯的建议，让我不断地相信自己。在课题组学习的三年多时间里，自己在科学研究和为人处事上都得到了很大的进步，这一点离不开施老师的耐心指导。

我也衷心感谢课题组田发林，孙亚光两位老师，谢谢你们一直鼓励我，在学习和生活的各个方面都热心地给我一些建议。感谢龚宇龙，万铠玮，徐浩兰，黄康，徐赛，周童等同学在生活和学习中的帮助。尤其是近一年来，我在忙于准备申请学校的时候，你们偶尔的关心和一直的支持更是让我感到了家人们一般的温暖。

我还要感谢纳米中心教育处潘海莲老师在生活和学习中的帮助。参与“纳米科学与工程”一级学科建设的志愿活动绝对是我这三年中最难忘的经历之一，它不仅开拓了我的视野，也让我结识了潘老师，杨学康师兄这样的良师益友。

同时，我感谢 2020 级中丹学院 NANO 项目的所有的老师和同学，你们很重要。从一年级的朝夕相处，二年级的偶尔小聚和三年级的各奔东西，你们让我的研究生生活充满了精彩与感动。我很庆幸能遇到优秀且努力的你们。

本以为我会在这里继续我下一阶段的学习，没想到别离是这样匆匆。美好的风景总是让人想驻足，但生活总是得向前看。感谢这三年，有汗水，有遗憾，更有收获。

最后，我想把我所有的感谢献给我的家人。尤其是这疫情三年，聚少离多，我错过了舅舅的葬礼以及二姐的婚礼。你们从来都希望我去做自己想做的事情，无条件地支持我，你们总是我最坚强的后盾，我永远爱你们。

2023 年 11 月

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果

作者简历:

2015 年 9 月——2019 年 7 月, 在长江大学化学与环境工程学院获得学士学位。

2020 年 9 月——2023 年 1 月, 在哥本哈根大学获得丹方硕士学位。

2020 年 9 月——2023 年 12 月, 在中国科学院大学中丹学院(国家纳米科学中心)攻读中方硕士学位。

已发表(或正式接受)的学术论文:

- [1] #Wan K, #**He J**, Shi X. Construction of High Accuracy Machine Learning Interatomic Potential for Surface/Interface of Nanomaterials-A Review[J]. Advanced Materials, 2023, 2305758.
- [2] Tian F, Yang M, Yao Q, Song J, **He J**, Shi X, Gao Y. Kinetic selectivity dictates the construction of cancer cell-targeting enzyme instructed supramolecular assemblies[J]. Nano Today, 2022, 47: 101658.
- [3] Sun Y, Wan K, Shen W, **He J**, Zhou T, Wang H, Yang H, Shi X. Modeling Exchange Reactions in Covalent Adaptable Networks with Machine Learning Force Fields[J]. Macromolecules, 2023.

参加的研究项目及获奖情况:

2023 年 6 月 中国科学院大学三好学生