

DOI:10.16356/j.1005-2615.2023.03.016

描述碳纳米管内水分子单链的深度学习势

胡元虎, 赵文, 仇虎

(南京航空航天大学机械结构力学及控制国家重点实验室, 南京 210016)

摘要: 碳纳米管通道内的受限水具有与体相水截然不同的物理力学性质。当纳米管直径低至约 0.8 nm 时, 通道内水分子形成与生物水通道内类似的单链结构, 并显现出极高的流速和离子排斥能力。尽管基于经验势的分子动力学模拟在揭示单链水的奇特行为方面发挥了重要作用, 但其模拟结果通常依赖于水模型和壁面-水作用参数选取。本文以从头算分子动力学计算结果为数据集, 通过深度神经网络训练获得描述碳纳米管内单链水的深度学习势。基于深度学习势的分子动力学模拟在势能和原子受力方面具有近似第一性原理水平的准确性但低得多的计算成本, 能准确重现从头算分子动力学得到的单链水性质, 包括 O-H 键长、H-O-H 键角、取向角和密度分布等。此外, 本文对比了该深度学习势与常用经典水模型所得结果的异同。本文所构建的深度学习势为以接近第一性原理的准确性进行碳纳米管内单链水体系的大尺寸、长时间模拟提供了可能。

关键词: 碳纳米管; 物理力学; 深度学习势; 单链水; 分子动力学; 从头算分子动力学

中图分类号: O369 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2023)03-0507-08

Deep-Learning Potential for Single-File Water Chain in Carbon Nanotubes

HU Yuanhu, ZHAO Wen, QIU Hu

(State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Water confined in carbon nanotube channels exhibits structures and dynamics different from bulk water. When the diameter of carbon nanotubes is reduced to about 0.8 nm, water molecules arrange themselves into a single-file chain similar to that in biological water channels, which shows extremely high flow rates and ion repulsion capabilities. Empirical potential-based molecular dynamics simulations have been widely used to reveal the structures and dynamic properties of the single-file water. However, the selected water models and interaction parameters between water and wall atoms significantly affect the simulation results. In this work, a deep-learning potential is developed for the single-file water chain by training deep neural networks based on datasets obtained from ab initio molecular dynamics. Molecular dynamics simulations using the deep learning potential can reproduce the potential energy and atomic force with the accuracy near the first-principle calculations but at much lower computational costs. They can also reproduce the properties of the single-file water obtained in ab initio molecular dynamics, including the distributions of O-H bond length, H-O-H bond angle, orientation angle and density. In addition, we compare the results from deep learning potentials based simulations with those based on traditional water models. The developed deep learning potential enables simulations of single-file water systems with large system sizes and time scales, at the accuracy near the first-principle calculations.

基金项目: 国家自然科学基金(12172170)。

收稿日期: 2022-12-07; **修订日期:** 2023-02-28

通信作者: 仇虎, 男, 教授, 博士生导师, E-mail: qiuhu@nuaa.edu.cn。

引用格式: 胡元虎, 赵文, 仇虎. 描述碳纳米管内水分子单链的深度学习势[J]. 南京航空航天大学学报, 2023, 55(3): 507-514. HU Yuanhu, ZHAO Wen, QIU Hu. Deep-learning potential for single-file water chain in carbon nanotubes[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2023, 55(3): 507-514.

Key words: carbon nanotube; physical mechanics; deep-learning potential; single-file water chain; molecular dynamics; ab initio molecular dynamics

高性能微纳器件在航空航天领域的应用具有增加有效载荷、降低能耗等潜在作用。以碳纳米管为代表的纳米材料和结构是构筑高性能微纳器件的基本单元,因此,深入研究其独特的力学、物理性质是发展航空航天用新型微纳器件的基础。当水受限在碳纳米管通道内时,会呈现出不同于宏观体相的物理力学行为^[1-3]。例如,直径约为0.8 nm的(6,6)纳米管中的水分子可自发形成有序的单链结构,表现出独特的扩散和传输行为^[2-3]。该单链水的导通速度和生物体细胞膜内的水通道蛋白导通水的速度相当,比体相水快几个数量级^[3]。因其优异性能,此类体系具有广阔的应用前景。例如,碳纳米管内受限水的快速流动可应用于物质输送^[4]以及能量的收集与存储^[5];基于碳纳米管制造的分离膜透水率高,同时还能阻止离子通过,实现渗透性和选择性之间的平衡,因此可应用于海水淡化^[6-7]和分子筛选^[8-10]等。为了指导相关器件和系统的设计,有必要深入理解受限水独特性质背后的物理力学机制。

采用实验手段研究碳纳米管受限水,尤其是单链水通常面临着相当大的挑战。例如,很难制备具有特定直径(约0.8 nm)的碳纳米管并对其内部的水进行高分辨率结构表征。此外,难以实现对受限水动力学性质的精确测量^[11]。计算模拟方法在一定程度上可以解决上述困难,是研究碳纳米管受限水性质的工具。其中,基于经验势的分子动力学(Molecular dynamics, MD)能在飞秒至微秒范围模拟由几十万甚至上百万个原子组成的复杂体系^[12]。在大多数基于经验势的MD模拟中,水被表示为刚性非极化水模型,由一组相对于氧原子核位置固定(位点)的点电荷组成^[13]。2011年,Carlos等^[14]测试了常见的5种水模型,包括三位点模型SPC/E和TIP3P,四位点模型TIP4P和TIP4P/2005,五位点模型TIP5P,发现它们都只能再现水的某些性质,而非全部性质。另一方面,在碳纳米管受限水体系的MD模拟中,一般通过库伦和范德华作用描述水分子之间以及水分子和壁面之间的相互作用^[15],不同的参数设置会对模拟结果产生影响。例如,由于选择的壁面-水作用参数不同,模拟中给出的单链水流动增强因子存在数量级的差异^[3,16]。由此可见,基于经验势的MD模拟依赖选取的水模型和设定的势函数参数,其准确性无法保

证。相反,基于第一性原理的从头算分子动力学(ab initio molecular dynamics, AIMD)通过电子结构计算来描述体系的能量和原子受力,准确度比基于经验势的MD模拟高得多^[17-19]。一直以来,研究人员尝试使用AIMD模拟研究碳纳米管内受限水的物理特性^[20-23]。但是,AIMD的高昂计算成本使模拟体系只能包含几百至几千个原子,且时间尺度上限约为100 ps量级^[24]。体系大小和时间尺度的局限性不可避免地会带来有限尺寸误差和性质难收敛等问题^[11]。由于两种计算手段自身的不足,与很多领域一样,采用计算模拟研究受限水一直处于无法兼顾计算效率和准确性的两难境地。

为权衡计算效率和准确性,有必要基于新的计算模型和算法发展有效的计算手段。很多领域的计算研究人员基于机器学习和密度泛函理论计算数据库构建分子系统的势能面(Potential energy surface, PES),获得了机器学习势函数(简称“机器学习势”)。基于机器学习势的MD模拟与基于经典势函数MD模拟计算代价相当,但是精度与密度泛函理论计算相当,近年来,不同机器学习方法被用来开发机器学习势函数,例如,Behler-Parri-nello神经网络势^[25]、高斯近似势^[26]、梯度域机器学习^[27]、DeePMD方法^[24]和委员会神经网络势^[28]。其中,DeePMD方法采用深度网络构建具有密度泛函理论(Density functional theory, DFT)计算相当精度的深度学习势,已被成功用于大量体系的研究中^[29-31]。

本文利用DeePMD方法构建针对碳纳米管内单链水的深度学习势。在计算精度方面,所得深度学习势与第一性原理计算相当,主要表现在两个方面:(1)对测试集中原子受力和能量的精准预测;(2)可完美重现AIMD模拟中单链水的关键性质。此外,基于深度学习势的模拟时长和系统尺寸都比常见AIMD模拟高得多,一定程度上解决了有限尺寸误差和AIMD模拟中性质难收敛的问题。本文构建的深度学习势能助力碳纳米管内单链水的进一步研究。

1 建模与计算

1.1 数据集准备

开展AIMD模拟生成深度学习势训练所需的数据集。首先,采用基于经验势的MD模拟估算碳

纳米管内水分子的线密度。模拟系统为浸没在水盒子内长度为6 nm的(6,6)碳纳米管。采用NPT系统($P = 1 \text{ atm}$, $T = 300 \text{ K}$)进行了时长1 ns的模拟。在约250 ps以后,碳纳米管内水分子数目在18附近稳定波动,线密度达到平衡值(~ 3.750)。以此为依据,建立了图1(b)中用于AIMD模拟的计算模型,在长度为1.34 nm的碳纳米管中放置了

5个水分子(线密度约为3.695,在本文中被称为“主模型”)。此外,为保证训练集中构型的丰富性,另外构建了两个体系,分别在该碳纳米管中放置4和6个水分子,如图1(a,c)所示。大多数AIMD均在300 K温度下进行。此外,为增强高势能构型采样,还对主模型进行了1 000 K温度下的AIMD模拟。上述AIMD模拟及对应时长如表1所示。

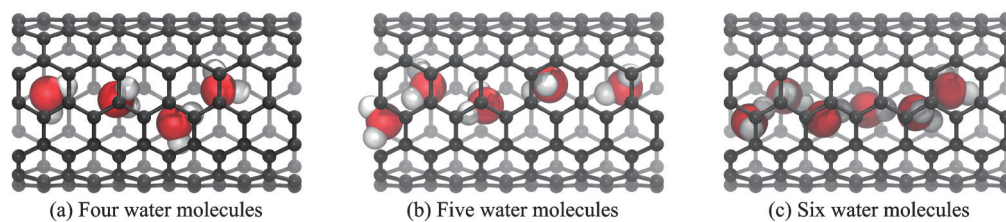


图1 AIMD模拟的计算模型

Fig.1 Computational models of AIMD simulation

表1 AIMD模拟参数

Table 1 AIMD simulation parameters

线密度/ (个 $\cdot\text{nm}^{-1}$)	水分子数/ 个	温度/ K	时长/ ps
3.695	5	300	10
2.956	4	300	2
4.435	6	300	2

文中采用Vienna ab initio simulation package (VASP)^[32]进行AIMD模拟。核电子采用投影缀加平面波(Projector-augmented-wave, PAW)方法进行处理^[33]。交换关联泛函选用广义梯度近似Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[23],并使用D3方法进行范德华(van der Waals, vdW)修正^[22]。布里渊区的积分仅对 Γ 点进行^[34],自洽迭代循环收敛标准为 10^{-6} eV 。时间步长设置为0.5 fs,采用宏观正则系统NVT进行模拟,温度使用Nosé-Hoover方法进行控制^[20]。在体系3个方向上设置周期性边界条件,其中在 x 方向和 y 方向设置了2 nm的真空层(z 方向沿轴线)。此外,碳纳米管原子未被固定或约束。

1.2 深度学习势训练

本文的训练过程均在DeePMD-kit软件包中进行^[24]。其中,系统总势能 E 被表示为单个原子能量 E_i 之和。DeePMD-kit中单个原子的势能由其截断半径内的局部环境决定^[31],本文将截断半径设置为 6.0 \AA ,平滑处理从 5.8 \AA 处开始。根据元素的不同,将碳、氢、氧对应的最大邻居数分别设置为68,46和92。拟合网络构建出单个原子的坐标和能量之间的映射关系^[35],拟合网络共3层,每层均

包含240个神经元。利用嵌入网络得到的描述符保证原子在发生旋转、平移和位置置换时能维持其物理性质的对称性。嵌入网络共3层,分别包含50,100,200个神经元。描述符选用“se_e2_a”类型,该描述符由角度信息和径向信息共同组成,具有更高的准确性。拟合网络和嵌入网络的结构图详见文献[12]。本文设置了1 500 000个批次的迭代训练,最终得到精确度较高的深度学习势(Deep potential, DP)。

1.3 DPMD模拟

所得深度学习势将替代经典模拟中的经验势函数,用于分子动力学模拟,即DPMD (Deep potential of molecular dynamics)。除了势函数外,进行相关模拟时还需要设定初始模型、温度控制方法、边界条件等。本文在模型3个方向上设置周期性边界条件, x 方向和 y 方向设置2 nm的真空层。所有DPMD模拟都在NVT系综下进行,选用Langevin热浴法,控制系统温度为300 K。时间步长设置成和AIMD模拟一致的0.5 fs。碳纳米管中的碳原子采用弹性常数为 100 eV/\AA^2 的弹簧约束在平衡位置附近。通过DeePMD-kit软件包中的LAMMPS接口,使用训练得到的势函数进行DPMD模拟^[24]。值得注意的是,因为数据集中仅包含(6,6)碳纳米管,因此本文构建的深度学习势不能用于其他直径的碳纳米管体系,否则会出现精度严重不足,甚至O、H原子分离等非物理的情况。在下一步工作,只需要在数据集中加入不同直径的数据,便能得到适用于更多手性碳纳米管体系的机器学习势。

2 结果与讨论

2.1 深度学习势的准确性

深度学习势的准确性主要通过对体系能量和原子受力预测的准确性来判断,其基准为DFT计算值。基于主模型(1.34 nm长度的碳纳米管中包含5个水分子)在300 K下进行额外6 ps的AIMD模拟,得到了用于对比测试的一系列构型。也就是说,这些构型均未被包含在训练集中。图2(a,b)分别显示了深度学习势对体系中能量和受力的预测结果。图2(a)每个散点表示一个单独构型的能量,图2(b)所示每个散点表示众多构型中不同原子的受力,黑、红、蓝色分别对应C、H、O三种化学元素。这里的构型均未包含在训练过程中。图2中标出了体系能量或原子受力的平均绝对误差(Mean absolute error, MAE),该参数可用来评估模型的整体精度。

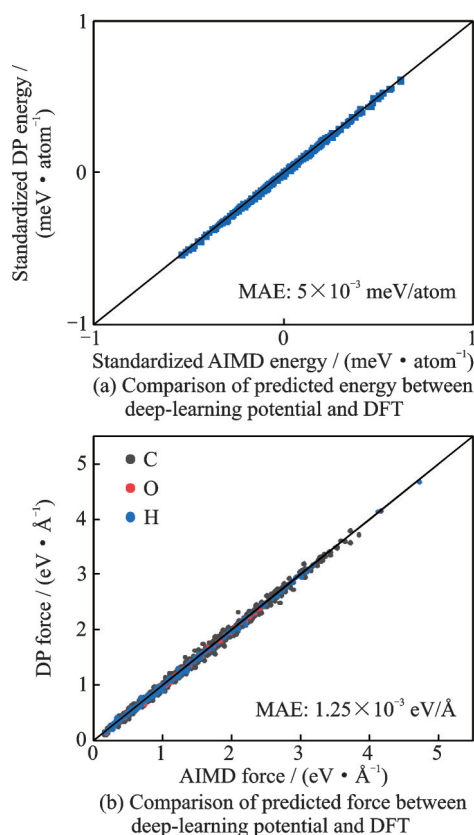


图2 深度学习势预测的能量和原子受力与DFT计算值的对比

Fig.2 Comparison of energy and atomic force predicted by deep learning potential with those calculated by DFT

2018年,Zhang等^[12]测试了不同的机器学习方法,计算出体系能量和原子受力的MAE范围分别为 $2.2 \times 10^{-3} \sim 6.7 \times 10^{-3}$ meV/atom和 $2.2 \sim 24.9$ meV/Å。相较前人的计算值,本文所得MAE

与之相当甚至更低。由此可见,DP对碳纳米管受限单链水系统的能量和原子受力的预测十分精准。

2.2 基于深度学习势的DPMD模拟

深度学习势准确性的进一步判断还取决于其能否以第一性原理计算水平的准确性展现出水单链的关键特性。为此,对主模型开展了15 ns的DPMD模拟,基于该模拟最后5 ns的轨迹分析了O-H键长分布,H-O-H键角分布,水分子密度分布和水分子取向分布等,并且将结果与基于未包含在训练集的6 ns AIMD模拟的最后2 ps的轨迹分析所得结果进行对比。

首先,DPMD模拟很好地重现了AIMD模拟中O-H键的键长分布,DPMD模拟得到的O-H键长的峰值与分布范围都与AIMD中的结果保持高度一致,如图3(a)所示。此外,图3(b)展现出DPMD模拟和AIMD模拟在H-O-H键角分布方面的吻合性,且两者的峰值都约为 106° 。但是,由于AIMD模拟时长较短,获得的统计数据相对有限,在峰值附近AIMD模拟得到键角分布相较于DPMD模拟的结果分布范围更宽。通过对比AIMD和DPMD轨迹中的水分子的径向密度分布发现,DPMD能很好地描述水分子在碳纳米管中的分布情况,如图3(c)所示,虚线表示管壁的位置。同样受限于较短的AIMD的模拟时长,AIMD轨迹中得到的水分子径向密度分布曲线不够光滑。此外,AIMD模拟和DPMD模拟的结果都显示,水分子径向密度分布的峰值是在碳纳米管轴线附近 1 \AA 以内,进一步表明碳纳米管中水分子以一维单水链的形式分布,这与文献[3]中的结果一致。最后,分析了水分子的偶极取向 M 和碳纳米管轴线 z 的夹角,即水分子取向角。如图3(d)所示,DPMD模拟与AIMD模拟轨迹中水分子取向角的分布一致;AIMD模拟的取向角分布在一些区域不够平滑,应该也与时长较短有关。通过以上分析结果的对比发现,DPMD模拟能够以媲美AIMD模拟的精度,重现水分子在碳纳米管内的关键结构特性。

本文进一步研究了碳纳米管内的水分子的迁移动力学。图4给出了DPMD模拟中0.2 ns时间段内碳纳米管内5个水分子对应的氧原子(O1~O5)的 z 坐标位置随时间的变化,图中不同颜色的曲线分别对应不同的水分子。图4中单链水几乎没有受到疏水壁面的阻碍,展示了较快的迁移速率(平均速率约 $9.78 \text{ \AA}/\text{ns}$),与生物跨膜水通道蛋白的导通速率(约 $4 \text{ \AA}/\text{ns}$)相当^[36]。该结果还

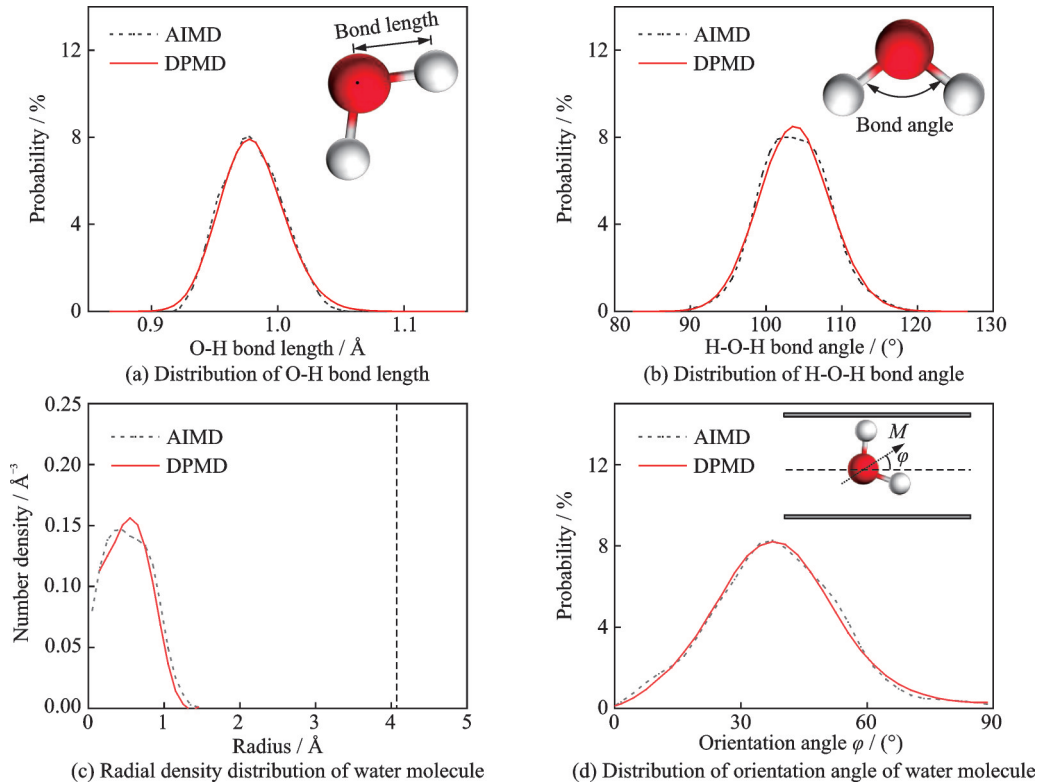


图 3 DPMD 模拟和 AIMD 模拟中受限水的结构特性对比

Fig.3 Comparison of structural characteristics for confined water obtained in DPMD and AIMD simulations

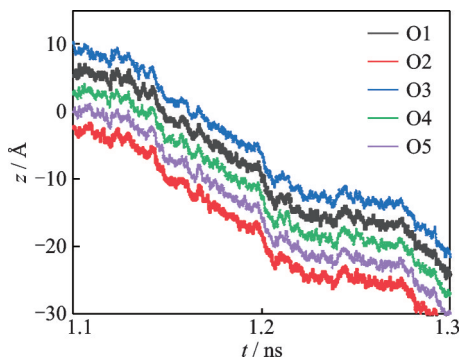


图 4 DPMD 模拟中碳纳米管内水分子 z 坐标随时间的变化

Fig.4 Changes of z coordinates of water molecules in carbon nanotubes obtained in DPMD simulation as a function of time

表明,各水分子移动具有非常高的协同性,任意相邻的两个水分子始终保持着特定的间距,因此可以认为碳纳米管中水链结构非常稳定。

采用同一工作站进行具有相同原子数模型的模拟,在一天时间内,DPMD 模拟时长约为 2 ns,而 AIMD 的模拟时长约为 1 ps,即 DPMD 模拟比 AIMD 模拟快 3 个数量级以上。因此,采用 DPMD 能够对更大尺寸的模型进行模拟。鉴于此,本文使用 DPMD 模拟了比主模型更大的体系,包括内部放置 10 个水分子的长度为 2.6 nm 的碳纳米管和内

部放置 22 个水分子的长度为 5.8 nm 的碳纳米管(水分子线密度与主模型相当)。为了证明在这些更大的体系中 DPMD 也能够保持高计算精度,接下来将得到的单链水的结构性性质与前述主模型的模拟结果进行对比。

如图 5(a~d)所示,所对比的结构性性质包括 O-H 键长分布、H-O-H 键角分布、水分子径向密度分布和水分子取向角分布。图 5(c)中,虚线表示管壁的位置。不同长度的碳纳米管中 DPMD 模拟轨迹所呈现出的单链水的各项性质仍非常一致,仅水分子取向角分布的峰值存在细微差异,如图 5(d)所示。这可能是因为较短的碳纳米管中水分子数较少,它们同时发生翻转所需的能量更容易从环境起伏能量中获得。图 6 展示了不同长度的碳纳米管($L_1 = 1.34$ nm, $L_2 = 2.60$ nm, $L_3 = 5.80$ nm)内由 DPMD 模拟所得的水分子取向角随时间的变化。其中,由于通道长度限制,1.34 nm 长度的碳纳米管内水分子取向角呈现出较大的波动幅度。这可能是因为该体系原子数相对较少,同样的温控算法下体系温度起伏较大,导致水链中的分子波动较为剧烈。鉴于此,图 5(d)中取向角峰值的差异是受碳纳米管长度影响的合理结果。这些结果表明,所构建的深度學習勢有望突破 AIMD 模拟中系统大小的限制,解决有限尺寸引起的误差。

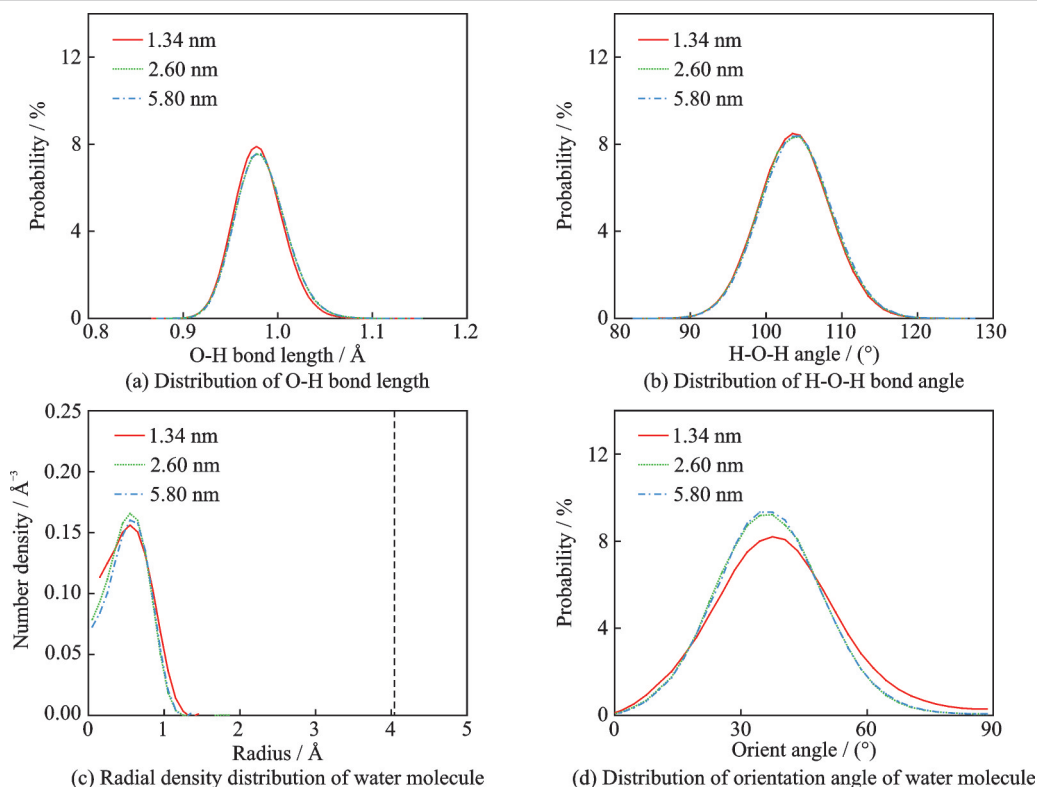


图5 DPMD模拟得到的不同长度碳纳米管内单链水的结构性质对比

Fig.5 Comparison of structural properties of single-file water chain in carbon nanotubes with different lengths in DPMD simulations

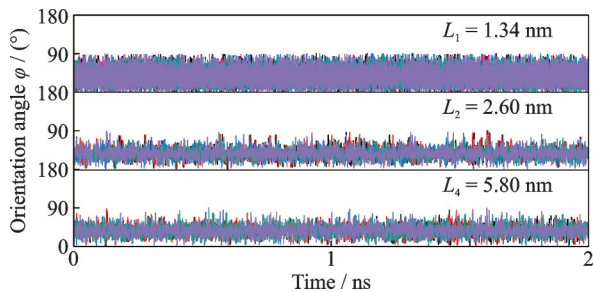


图6 不同长度碳纳米管中水分子取向角随时间的变化

Fig.6 Variation of water orientation angle in carbon nanotube with different length as a function of time

2.3 DPMD模拟与基于经典水模型的MD模拟对比

在确认了DPMD的高准确性后,对比DPMD与基于经典水模型的MD模拟处理单链水体系的差异。首先对比两者处理相同体系的计算速度,发现DPMD模拟的计算速度约为242步/s,而经典模拟的计算速度约为2542~3030步/s(不同水模型的模拟速度不同)。随后,对比了不同水模型在碳纳米管单链水系统中沿轴向(z 方向)的一维扩散系数 D_z 。 z 向扩散系数 D_z 可通过爱因斯坦公式求出,即

$$\text{MSD}_z(\Delta t) = \langle |r(t + \Delta t) - r(t)|^2 \rangle = 2D_z \Delta t \quad (1)$$

式中: MSD_z 为给定时间间隔 Δt 沿 z 方向的均方根位移; $r(t)$ 代表水分子的 z 坐标; $\langle \cdot \rangle$ 代表对所有粒子取平均。通过式(1)计算出DPMD模拟中水分子轴向的扩散系数为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$,与文献[37]

中基于经典水模型的计算结果相近($1.5 \times 10^{-5} \sim 2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)。这一发现表明,虽然经典水模型是基于体相下水的性质拟合得到的,但在描述受限单链水一些性质方面也是适用的。

近20年来的大量实验和模拟研究结果发现,在外加的压力梯度驱动下,(6,6)碳纳米管中水的流动速度比经典的泊肃叶方程预测值高出几个数量级^[3,38-40],即流动增强效应。流动增强效应的高低可以用流动增强因子衡量,其定义为实验测量或模拟得到的流量大小与无滑移泊肃叶方程预测值之比。但是,不同文献给出的流动增强因子(Enhancement factor)存在较大的差异,范围为575~6500。差异的原因可能为模拟参数的设置,模型构建的差异和模拟条件的不同,其中一个重要原因是水模型的不同。为进一步弄清这一问题,本文选用5.8 nm长度的碳纳米管单链水体系,分别计算了相同时间内DPMD模拟和使用TIP3P、SPC/E、TIP4P、TIP4P/2005四种水模型的经典MD模拟中的流动增强因子。此外,分析了这些模拟中水分子的取向角分布,如图7(a)所示。可以发现,水分子的取向角和单链水的流动增强因子密切相关,水分子取向角峰值位置越倾向 0° (水分子偶极倾向于与轴线重合),模拟得到的流动增强因子越大,如图7(b)所示。所有模拟中,碳纳米管长度为6 nm,外加压力梯度为 $2.2 \times 10^{14} \text{ Pa/m}$ 。而不同水模型参数的差异会直接导致水分子取向角分布的变化,因

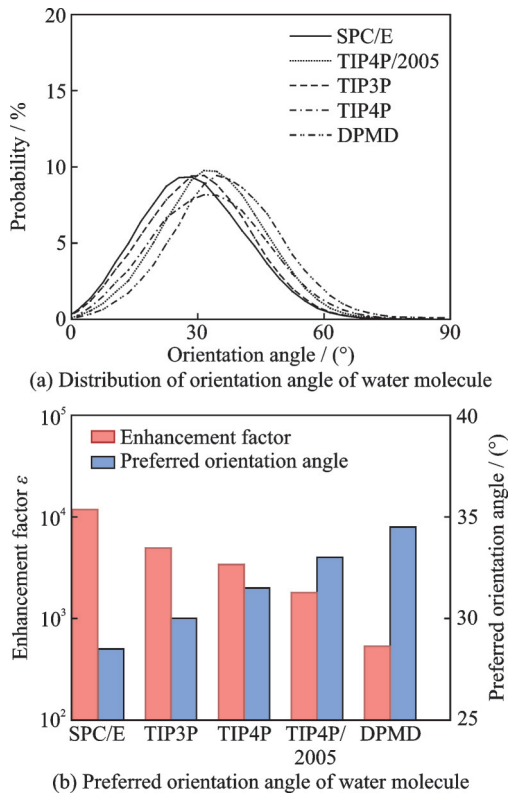


图7 DPMD模拟与基于不同水模型的经典MD模拟对比
Fig.7 Comparison between DPMD simulation and classical MD simulation based on different water models

此水模型的选取引起了流动增强因子的差异。此外,本文DPMD模拟计算得到的流动增强因子大小为532,远小于经典水模型的计算结果,这说明基于传统水模型的MD模拟可能高估了单链水的流动增强效应。

3 结 论

本文构建了针对(6,6)碳纳米管受限单链水的深度学习势,该势函数能以接近DFT计算的精确度预测体系能量和原子受力。通过对比DPMD和AIMD模拟中单链水的一系列性质进一步验证了其准确性。该势函数突破了基于DFT的AIMD模拟时长和系统大小的限制,能对更大系统进行更长时间的分子动力学模拟。通过对比DPMD模拟和基于不同水模型的经典MD模拟结果发现,单链水的流动增强效应的强弱与水的取向角分布密切相关。

参考文献:

[1] HANASAKI I, NAKAMURA A, YONEBAYASHI T, et al. Structure and stability of water chain in a carbon nanotube [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20(1): 015213.
[2] SU J, GUO H. Control of unidirectional transport of single-file water molecules through carbon nanotubes

in an electric field [J]. *ACS Nano*, 2011, 5 (1) : 351-359.
[3] HUMMER G, RASAIHA J C, NOWORYTA J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube [J]. *Nature*, 2001, 414 (8) : 188-190.
[4] THOMAS J A, MCGAUGHEY A J H. Reassessing fast water transport through carbon nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(9): 2788-2793.
[5] WANG Y, ZHANG L, WANG P. Self-floating carbon nanotube membrane on macroporous silica substrate for highly efficient solar-driven interfacial water evaporation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3): 1223-1230.
[6] CORRY B. Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(5): 1427-1434.
[7] DAS R, ALI M E, ABD H S B, et al. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination [J]. *Desalination*, 2014, 336: 97-109.
[8] 孙怡然, 于飞, 马杰. 纳米受限水的研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33 (11): 2173-2183.
SUN Yiran, YU Fei, MA Jie. Research progress of nano-confined water [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2017, 33 (11): 2173-2183.
[9] HOU J, ZHANG H, HU Y, et al. Carbon nanotube networks as nanoscaffolds for fabricating ultrathin carbon molecular sieve membranes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 20182-20188.
[10] RAO P S, WEY M Y, TSENG H H, et al. A comparison of carbon/nanotube molecular sieve membranes with polymer blend carbon molecular sieve membranes for the gas permeation application [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 113(1/2/3): 499-510.
[11] THIEMANN F L, SCHRAN C, ROWE P, et al. Water flow in single-wall nanotubes: Oxygen makes it slip, hydrogen makes it stick [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(7): 10775-10782.
[12] ZHANG Linfeng, HAN Jiequn, WANG Han, et al. End-to-end symmetry preserving inter-atomic potential energy model for finite and extended systems [J]. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 2018, 120: 143001-1-143001-6.
[13] IZADI S, ANANDAKRISHNAN R, ONUFRIEV A V. Building water models: A different approach [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5 (21): 3863-3871.
[14] VEGA C, ABASCAL J L F. Simulating water with rigid non-polarizable models: A general perspective [J]. *Physical Chemistry*, 2011, 13 (44) : 19663-19688.
[15] KANG J W, SONG K O, HWANG H J, et al. Nano-

- tube oscillator based on a short single-walled carbon nanotube bundle[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(9): 2250-2258.
- [16] KANNAM S K, TODD B D, HANSEN J S, et al. How fast does water flow in carbon nanotubes? [J]. *The Journal of chemical physics*, 2013, 138(9): 094701.
- [17] GEISLERR P L, DELLAGO C, CHANDLER D, et al. Autoionization in liquid water [J]. *Science*, 2001, 291(5511): 2121-2124.
- [18] CHEN J, SCHUSTERITSCH G, PICKARD C J, et al. Two dimensional ice from first principles: Structures and phase transitions [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(2): 025501-1-025501-6.
- [19] HERMANN J, DISTASIO JR R A, TKATCHENKO A. First-principles models for van der waals interactions in molecules and materials: Concepts, theory, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(6): 4714-4758.
- [20] CICERO G, GROSSMAN J C, SCHWEGLER E. Water confined in nanotubes and between graphene sheets: A first principle study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(6): 1871-1878.
- [21] WANG Lu, ZHAO Jijun, LI Fengyu, et al. First-principles study of water chains encapsulated in single-walled carbon nanotube [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(14): 5368-5375.
- [22] SHAYEGANFAR, BEHESHTIAN F J, SHAHSAVARI R. First-principles study of water nanotubes captured inside carbon/boron nitride nanotubes [J]. *Langmuir*, 2018, 34(37): 11176-11187.
- [23] CLARK II, JEFFREY K, PADDISON S J. Ab initio molecular dynamics simulations of water and an excess proton in water confined in carbon nanotubes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(33): 17756-17769.
- [24] WANG Han, ZHANG Linfeng, HAN Jiequn, et al. DeepPMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics [J]. *Computer Physics Communications*, 2018, 228: 178-184.
- [25] BEHLER J. Constructing high-dimensional neural network potentials: A tutorial review [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2015, 115(16): 1032-1050.
- [26] BARTOK A P, PAYNE M C. Gaussian approximation potentials: The accuracy of quantum mechanics, without the electrons [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(13): 136403-1-136403-4.
- [27] CHMIELA S, TKATCHENKO A, SAUCEDA H E, et al. Machine learning of accurate energy-conserving molecular force fields [J]. *Science Advances*, 2017, 3: e1603015.
- [28] SCHRAN C, BREZINA K, MARSALEK O. Committee neural network potentials control generalization errors and enable active learning [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 153: 104105-1-104105-13.
- [29] WANG Han, ZHANG Linfeng, HAN Jiequn, et al. Phase diagram of a deep potential water model [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126: 236001-1-236001-7.
- [30] ZHAO Wen, QIU Hu, GUO Wanlin. A deep neural network potential for water confined in graphene nanocapillaries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(25): 10546-10553.
- [31] WANG Han, ZHANG Linfeng, HAN Jiequn, et al. Deep potential molecular dynamics: A scalable model with the accuracy of quantum mechanics [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(14): 143001.
- [32] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54, (16): 11169-11184.
- [33] AHADIAN S M, HIROSHI, KAWAZOE, et al. A first principles study on water flow through single walled carbon nanotubes using artificial neural network method [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11(11): 10227-10233.
- [34] ZHAO W, WANG L, BAI J, et al. Spontaneous formation of one-dimensional hydrogen gas hydrate in carbon nanotubes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(30): 10661-10668.
- [35] BRAGA C, TRAVIS K P. A configurational temperature Nose-Hoover thermostat [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(13): 134101.
- [36] ZEIDEL M L, AMBUDKAR S V, SMITH B L, et al. Reconstitution of functional water channels in liposomes containing purified red cell CHIP28 protein [J]. *Biochemistry*, 1992, 31(33): 7436-7440.
- [37] ALEXIADIS A, KASSINOS S. Molecular simulation of water in carbon nanotubes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 108(12): 5014-5034.
- [38] THOMAS J A, MCGAUGHEY A J. Water flow in carbon nanotubes: Transition to subcontinuum transport [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 184502-1-184502-14.
- [39] QIN Xingcai, YUAN Quanzi, ZHAO Yapu, et al. Measurement of the rate of water translocation through carbon nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(5): 2173-2177.
- [40] SU Jiaye, GUO Hongxia. Effect of nanochannel dimension on the transport of water molecules [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2012, 116(20): 5925-5932.