

# 甘氨酸在纳米碳管中的吸附及性质的分子模拟\*

郭玉宝<sup>a</sup>, 杨 儒<sup>a\*\*</sup>, 曹维良<sup>b</sup>, 张敬畅<sup>b</sup>

( a. 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029 ;

b. 北京化工大学理学院, 北京 100029 )

**摘 要:** 采用分子力学、分子动力学方法模拟研究了甘氨酸分子在单壁纳米碳管中的吸附和扩散行为, 并对甘氨酸分子在纳米碳管中的构象和能量进行了优化。模拟计算结果表明, 甘氨酸在纳米碳管中的构象发生了伸缩和扭转, 这种构象的改变将会导致氨基酸生物性能的改变。纳米碳管对氨基酸分子具有较强的吸附作用, 其中纳米碳管和甘氨酸分子之间的  $\pi - \pi$  相互作用增加了纳米碳管对氨基酸的吸附能。模拟过程中氨基酸分子和纳米碳管之间的运动会保持很强的协同效应, 使模拟体系构型在能量上处于最稳定的状态。

**关键词:** 甘氨酸; 单壁纳米碳管; 吸附; 分子模拟

中图分类号: O647.3 文献标识码: A

## Molecular Simulation Study of Adsorption and Properties of Glycine in Carbon Nanotubes\*

Guo Yubao<sup>a</sup>, Yang Ru<sup>a\*\*</sup>, Cao Weiliang<sup>b</sup>, Zhang Jingchang<sup>b</sup>

( a. The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable

Chemical Reactions, BUCT, Ministry of Education, Beijing 100029 ;

b. Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029 )

**Abstract** Molecular Mechanics and Molecular dynamics have been performed to study the adsorption and the diffusion, and optimize the configuration and the energy of glycine molecules in carbon nanotubes. The results of the simulation indicate that the configuration of glycine has been changed, and those varieties will bring on the changes of the biological properties via molecular biology. Carbon nanotube shows relatively strong sorption for glycine molecules, and carbon nanotubes and glycine molecules will produce relatively strong interaction of  $\pi - \pi$  electrons. The motions between glycine molecules and carbon nanotubes will keep very synergistic status in order to make the system remaining in the state of optimal energy among the simulation.

**Keywords** Amino acid, Single-walled carbon nanotubes, Adsorption, Molecular simulation

### 1 引 言

纳米碳管是由碳原子形成的石墨烯片层卷成的无缝、中空的管体, 每个管状层由碳六边形构成, 与

石墨内结构相似, 其中碳原子以  $sp^2$  杂化为主, 混合有部分  $sp^3$  杂化<sup>[1]</sup>. 单壁纳米碳管( Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)作为准一维的纳米材料, 由于每一个原子都暴露在表面, 按照量子理论的观

\* Project supported by the Key Foundation Project of the Ministry of Education P. R. C. ( 00016 ).

\*\* Corresponding author, Tel : 010-64436736, E-mail : yangru@public.bta.net.cn

Received 6 June 2003 ; in final form 16 December 2003.

点, 纳米碳管中的碳原子在径向被局限于纳米尺度内, 其  $\pi$  电子将形成离散化的量子化能级和束缚态波函数, 而显示出独特的结构、力学、电学、吸附等性能<sup>[2-6]</sup>.

用蛋白质、DNA 以及生物小分子来修饰纳米碳管, 对纳米碳管进行生物分子组装, 将会对纳米生物医药、纳米生物传感器和纳米生物材料等技术产生巨大的推动作用<sup>[7-10]</sup>. 目前已有对纳米碳管生物组装的研究, Robert 等人利用实验的方法将 1-苄基琥珀酰亚胺酯吸附于 SWNTs 的侧壁外表面<sup>[8]</sup>, 并通过有机分子上的氨基与琥珀酰亚胺酯反应, 得到了外表面固定有蛋白质、DNA 和生物小分子的 SWNTs, 由于这种组装复合体同时具有纳米碳管的电学性质和生物分子的特殊选择性, 将是理想的微型生物传感器. 也有通过水溶性实验的方法<sup>[9]</sup>, 将蛋白质分子诱导组装在多壁纳米碳管(MWNTs)表面上, 得到了清晰的 HRTEM 图像, 并发现纳米碳管此时具有良好的催化活性. 而 Balavoine 等人以纳米碳管作为蛋白质分子自组装的模板, 将纳米碳管与生物分子进行组装, 研究了可控螺旋度的纳米碳管作为有机分子的分子探针功能<sup>[10]</sup>. 但通过试验研究纳米碳管的吸附和生物特性是一项非常费时费力的工作. 因此, 从理论上预测纳米碳管的吸附和生物特性具有十分重要的意义.

纳米碳管的一维中孔管内部存在一个强大的分子势能场, 吸附在其管内的分子与碳管壁原子的相互作用增强, 使吸附分子具有了与体相分子不同的物理化学性质, 从而表现出较强的反应活性<sup>[11]</sup>. 甘氨酸是最小的氨基酸, 侧链为氢原子, 其构象允许区比其他氨基酸更为广泛, 且具有对称性, 可以出现左手性构象. 因此, 研究甘氨酸在纳米碳管内的吸附和扩散行为, 对于研究在纳米碳管中填充生物分子制备生物制品, 充填靶向药物制备纳米可控释药物胶囊等生物活性纳米碳管复合物具有十分重要的意义. 本工作主要利用分子动力学模拟的方法研究和预测氨基酸在纳米碳管构象、吸附性能及其扩散行为, 为开发利用纳米碳管材料提供理论依据.

## 2 模型构建与模拟方法

### 2.1 模型构建

纳米碳管的物理模型采用扶手椅型(10, 10), 其空间群为 P1, 晶胞参数为  $a = 1.6561 \text{ nm}$ ,  $b = 1.6707 \text{ nm}$ ,  $c = 0.24434 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

考虑到纳米碳管的顶端效应对氨基酸吸附的影响, 在模拟过程中对纳米碳管的轴方向上进行了扩展. 甘氨酸分子初始结构采用量子化学的密度泛函理论在 dnd 基组下优化的结果, 其构型如图 1 所示.

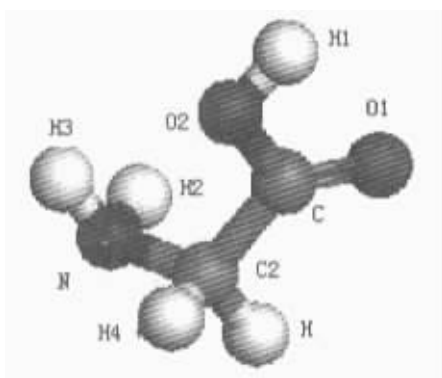


图 1 甘氨酸分子的初始构型

Fig. 1 The initial configuration of glycine

### 2.2 模拟力场

分子动力学方法以原子间相互作用势为基础, 把材料看作是许多单个原子的聚集体, 并且每个原子作为独立的研究单元, 然后应用经典力学定律预测模拟体系的结构和性质. 本工作在模拟中使用了 Material Studio 程序包中的 CVFF(Consistent-valence force field)力场. 计算的总能量包括纳米碳管和甘氨酸的分子内相互作用(构象能), 纳米碳管和甘氨酸之间以及甘氨酸之间的分子间非键相互作用能. 纳米碳管和甘氨酸的构象能包括键伸缩能、键角扭曲能、二面角扭转能、面外弯曲能:

$$E_1 = \sum_b D_b [1 - e^{-\alpha(b-b_0)}] + \sum_\theta H_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\varphi H_\varphi [1 + s \cos(n\varphi)] + \sum_\chi H_\chi \chi^2 \quad (1)$$

模拟体系的分子间相互作用能包括键-键偶合能、角-角偶合能、键-角偶合能、角-角-扭转偶合能、键-扭转偶合能和范德华相互作用能和 Coulomb 力:

$$E_2 = \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0 \chi b' - b'_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0 \chi \theta' - \theta'_0) + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta} (b - b_0 \chi \theta - \theta_0) + \sum_\varphi F_{\varphi\theta\theta'} \cos\varphi (\theta - \theta_0 \chi \theta' - \theta'_0) + \sum_\chi \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'} \chi \chi' + \sum \left[ \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{B_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (2)$$

其中,  $b$ 、 $b_0$  为键长及其参考值;  $\theta$ 、 $\theta_0$  为键弯曲角及其参考值;  $\varphi$ 、 $\varphi_0$  为键扭转角及其参考值;  $\chi$  为面外角;  $i$ 、 $j$  为体系中的原子;  $r_{ij}$  为原子间的距离;  $s$  为相因子;  $q_i$ 、 $q_j$  为原子的所带的电荷;  $A_{ij}$ 、 $B_{ij}$  为 Lennard-Jones 势参数;  $D$ 、 $H$ 、 $F$  分别为其对应项的系数, 具体力场参数的意义见文献 [12]。CVFF 力场可以用于各种类型的分子体系, 特别是有机分子, 如氨基化合物、羧酸类化合物。在分子的几何构型、键能、构象能、光谱性质及某些热力学性质等方面取得了令人满意的结果, 并且可以应用于凝聚态体系性质的计算<sup>[12]</sup>, 因此, 这类力场适合氨基酸与纳米碳管体系的研究。

### 2.3 模拟过程和方法

在分子动力学模拟的过程中, 基本的模拟单元采用  $4 \times 1 \times 1$  的超晶胞, 共有 250 ~ 290 个原子, 其中有 240 个骨架原子。在计算体系的非键相互作用过程中, 范德华相互作用和库仑相互作用均采用了 1.55 nm 的截断值, 范德华相互作用采用原子加和法处理, 而静电相互作用则用 Ewald 加和法来处理, 利用 Verlet 速度法进行积分求和。分子动力学模拟之前, 首先利用智能最小化 (Smart Minimizer) 对研究的体系进行了能量和构型初步优化, 然后分别进行了 2.5 ~ 5  $\mu\text{s}$  的分子动力学模拟, 其原子的初始随机速度符合 Boltzmann 分布, 模拟时间步长为 1 fs, 每隔 5000 步记录一次研究体系的轨迹信息。模拟采用的是 NVT 统计系综, 利用 Andersen 方法控制模拟体系的温度为 298 K。在计算过程中, 分子动力学模拟采用周期性边界条件, 同时在周期性单元之间考虑键的连接。在进行分子动力学模拟过程中, 纳

米碳管和甘氨酸的构象都是允许变化的, 为了进一步研究柔性的纳米碳管对甘氨酸吸附的影响, 还模拟研究了甘氨酸在刚性骨架纳米碳管的动力学过程和 1 ~ 5 个甘氨酸分子在纳米碳管中的动力学过程。模拟计算的所有工作均采用 Accelrys 公司的 Material Studio 分子模拟软件。

## 3 模拟结果与讨论

### 3.1 纳米碳管中的分子力场对甘氨酸分子构型的影响

单壁纳米碳管可以看成是石墨烯平面映射到圆柱体上无缝的中空圆柱体, 其管壁原子的  $\text{sp}^2$  杂化可形成大量的高度离域化的大  $\pi$  键电子共轭体系<sup>[4]</sup>。由于管壁碳原子的势能叠加效应, 在分子尺度的纳米碳管空间内形成一个强大的分子力场<sup>[13]</sup>。在纳米碳管分子力场作用下, 吸附在管中的分子将不同于其在自由空间的构象。因此, 体系为了达到能量最小, 甘氨酸分子构型将发生改变, 使模拟体系趋于稳定的平衡状态。为使体系充分趋于平衡, 采用不同模拟时间对甘氨酸分子构型进行统计平均分析, 模拟后一个甘氨酸分子在纳米碳管中构型的基本键长键角数据见表 1。从表中可以看出, 甘氨酸分子中的键长发生了一定的伸缩, 二面角  $\angle \text{O1-C1-C2-N}$  和  $\angle \text{O2-C1-C2-N}$  产生了很大的扭转。

### 3.2 纳米碳管和甘氨酸的相互作用及吸附能

纳米碳管中空管腔中存在较高的吸附势, 加之其理想的一维环境, 可以在其中形成很好的吸附体系<sup>[3, 4, 11]</sup>。由于其特殊的空间拓扑结构, 纳米碳管的大  $\pi$  键共轭体系又可以与其他的  $\pi$  电子体系发生

表 1 甘氨酸在纳米碳管中的模拟前后形态比较分析

Table 1 Comparative analysis of the morphology of glycine in the carbon nanotube

Bonding length/ $\text{\AA}$	Initial	After simulation	Bonding angle/ $(^\circ)$	Initial	After simulation
H1-O1	0.988	0.9605	H1-O1-C1	105.711	106.917
O1-C1	1.371	1.3565	O1-C1-O2	122.351	122.034
C1-O2	1.216	1.2170	O1-C1-C2	111.279	113.988
C1-C2	1.519	1.5270	O2-C1-C2	126.318	122.034
C2-H4	1.098	1.0915	C1-C2-N	114.199	116.385
C2-H5	1.101	1.0990	H4-C2-H5	108.204	106.966
C2-N	1.465	1.4740	H2-N-H3	106.945	252.215
N-H2	1.027	1.0355	O1-C1-C2-N	68.148	107.917
N-H3	1.027	1.0370	O2-C1-C2-N	109.255	64.924

$\pi - \pi$  作用<sup>[14,15]</sup> 形成非共价键结合的复合体. 模拟体系中纳米碳管与氨基酸分子的相互作用能(吸附能)  $\Delta E$  为:

$$\Delta E = E_{\text{total}} - (E_{\text{glycine}} + E_{\text{carbon nanotube}}) \quad (3)$$

式中,  $E_{\text{glycine}}$  和  $E_{\text{carbon nanotube}}$  分别为甘氨酸分子和纳米碳管单独存在时的能量;  $E_{\text{total}}$  为纳米碳管和甘氨酸分子吸附体系的总能量. 根据式(3), 计算得到纳米碳管的平均吸附能为 76.6756 kJ/mol, 高于常规的物理吸附能和化学吸附能相近. 这主要由于在甘氨酸分子结构中, C=O 键中具有离域  $\pi$  键( $\pi_3^4$ ), 与纳米碳管的  $\pi$  电子体系发生  $\pi - \pi$  作用, 这种相互作用使得纳米碳管对甘氨酸分子的吸附能增加. 在  $\pi - \pi$  堆积力作用下, 纳米碳管和甘氨酸之间的运动会保持很强的协同效应, 使模拟体系在能量和构型上都处于最稳定的状态.

在表 1 中甘氨酸骨架原子的二面角发生很大扭转, 一方面在  $\pi - \pi$  堆积力的影响下, 甘氨酸羰基的  $\pi$  电子趋向于平行纳米碳管的  $\pi$  电子空间, 如图 2 所示. 另一方面在分子间斥力的作用下,  $\text{H}_2\text{N}$ -基团远离碳纳米管壁, 故发生二面角的扭转. 根据分子生物学理论, 生物分子中的离散  $\pi$  电子空间是产生化学反应和光学合成及生体功能的基本“场”, 非定域的电子在有机化合物及生物物质的各种物性方面起着重要的作用<sup>[16]</sup>. 因此, 纳米碳管中甘氨酸分子的  $\pi$  电子空间的改变, 必将引起其生物性能的改变. 同时可以观察到对于柔性的纳米碳管骨架, 纳米碳管会产生轻微的 Stone-Wales 变形, 以消除其相互作用产生的应力.

### 3.3 甘氨酸在纳米碳管中的运动轨迹及吸附构象

分子动力学模拟之前将甘氨酸分子置放在纳米碳管的中心轴线上, 模拟过程开始时甘氨酸分子在力场的作用下开始向纳米碳管管壁运动, 然后在距管壁原子约 0.3 nm 左右以纳米碳管的管轴为轴心作圆周运动. 说明纳米碳管对甘氨酸分子吸附也存在一个类 W 型的吸附势场, 甘氨酸分子在势场最低处其体系的能量最小. 其结果与纳米碳管对其它小

分子的吸附势场是一致的<sup>[17]</sup>. 图 3 示出了模拟系综的能量和压力势能随时间步的关系, 由图 3 可知, 模拟开始体系的能量不稳定, 处于振荡状态, 经过 200 步的动力学过程后系统趋于平衡, 其能量和压力势能表现为相对平稳的直线. 模拟系综的 200~500 步能量和压力势能的统计分析列于表 3, 能量和压力势能的方差在模拟平衡的范围内, 此时模拟系统处于平衡状态.

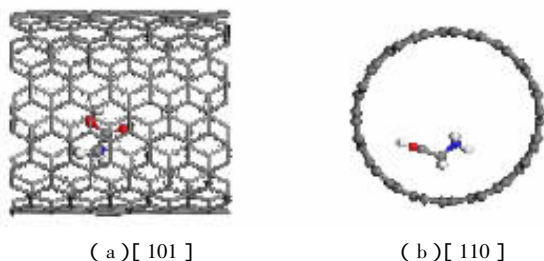


图 2 甘氨酸分子在纳米碳管中的构象

Fig. 2 The configuration of glycine in the carbon nanotube

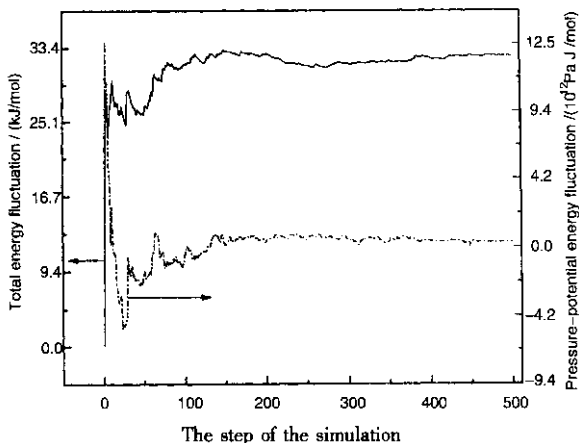


图 3 模拟 NVT 系综的能量和压力势能随时间步的关系

Fig. 3 The energy of NVT assemble with the simulation time

根据 Brownian 运动理论, 氨基酸分子在纳米碳管中的运动轨迹可以由分子的均方位移 MSD (Mean Square Displacement) 描述<sup>[18]</sup>, 其计算式为:

$$X^2(t) = \frac{1}{N_m N_{t_0}} \sum_m \sum_{t_0} [X_i(t + t_0) - X_i(t_0)]^2 \quad (4)$$

表 2 模拟 NVT 系综 200~500 步能量的统计分析

Table 2 The statistical analysis of the energy of NVT assemble

	Max	Min	Mean	SD
Total energy/( kcal/mol )	7.80686	7.45741	7.65969	0.10072
Pressure-Potential energy/( bar * kcal/mol )	1846.9	49.073	1048.30782	310.25861

式中,  $N_m$  为吸附分子的个数;  $N_{i_0}$  为计算平均时的基准时间数;  $X_i$  为分子  $i$  的质心坐标. 利用式(4)可以求得甘氨酸分子在纳米碳管中的均方位移 MSD, 图4为一个甘氨酸分子在纳米碳管中的均方根位移 MSD 随模拟时间的变化曲线. 由图4可见, 在开始氨基酸的均方根位移很大, 这主要由于系统的能量比较高, 模拟过程中氨基酸分子运动使体系能量降低. 根据 MSD 随模拟时间的变化, 由爱因斯坦扩散理论的 MSD 与扩散系数  $D$  关系式:

$$X^2(t) = 6Dt + B \quad (5)$$

式中,  $t$  为模拟时间;  $B$  为来自于原子振动的热因子. 利用式(5)可以得到甘氨酸分子在纳米碳管中的扩散系数  $D$ . 通过曲线拟合处理, 甘氨酸分子在纳米碳管中的扩散系数约为  $18.0278 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 这表明甘氨酸在纳米碳管中具有良好的扩散性, 为组装纳米碳管生物功能材料及复合材料提供良好的基础.

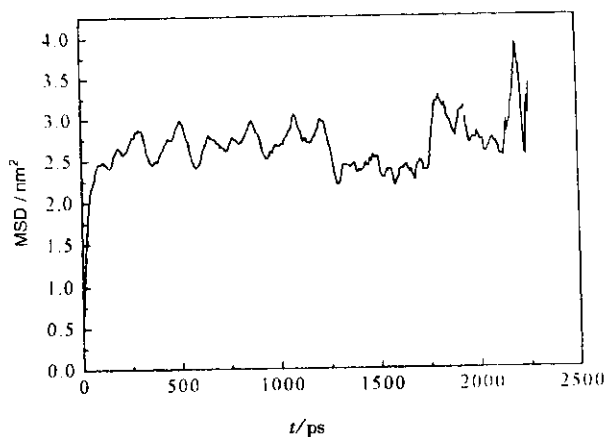


图4 甘氨酸分子的 MSD 随时间的变化曲线

Fig. 4 The variation of glycine MSD with the simulation time

图5为多个甘氨酸分子经过分子动力学优化达到平衡以后在纳米碳管中的构象和分布情况. 从图5中可以看出, 甘氨酸分子在纳米碳管中具有很好的分布. 纳米碳管与甘氨酸分子的相互作用使甘氨酸分子附着在其管壁附近, 而甘氨酸分子彼此之间的相互作用, 又会使甘氨酸分子在纳米碳管中的分布趋于分散, 但同时又会受到纳米碳管中分子势场的限制, 综合作用结果使甘氨酸分子处于一种能量最低的状态. 因此, 甘氨酸在纳米碳管中的分布状态是其甘氨酸分子之间和甘氨酸分子与纳米碳管互相作用的协同结果.

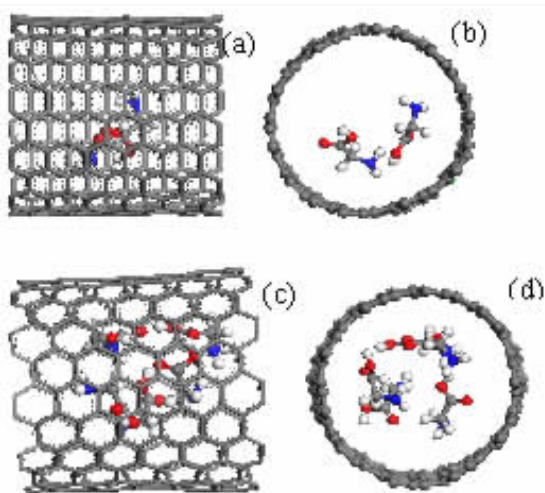


图5 甘氨酸分子在纳米碳管中的构象及分布情况

(a)、(c)分别为[101]方向,  
(b)、(d)分别为[110]方向.

Fig. 5 The configuration and distribution of glycine molecules in the carbon nanotube

(a)、(c) is the orientation of [101],  
(b)、(d) is the orientation of [110].

## 4 结论

应用分子动力学方法模拟研究了甘氨酸分子在纳米碳管中的吸附和扩散行为, 并对甘氨酸在纳米碳管中的构象和能量进行了优化. 甘氨酸分子与纳米碳管在  $\pi-\pi$  电子相互作用下, 其构象发生了变化. 纳米碳管中空管的分子力场对甘氨酸的性质有很大的影响. 利用  $\pi-\pi$  堆积力, 甘氨酸能够和纳米碳管形成稳定的有机非共价键的复合体, 而且甘氨酸分子在纳米碳管中具有很好的扩散性.

## 参考文献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56
- [2] Teri Wang Odom, Jinlin Huang, Philip Kim, Charles M Lieber. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 2794
- [3] Kong J, Franklin N R, Zhou C W, Chapline M G, Peng S, Cho K J, Dai H. *Science*, 2000, **287**: 622
- [4] Cheng Huiming (成会明). *Carbon Nanotubes Synthesis, Microstructure, Properties and Applications (纳米碳管制备、结构、物性及应用)*, Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2002.
- [5] Collins P G, Bradley K, Ishigami M. *Zettl A*, 2000, **287**: 1801

- [ 6 ] Zhang Zhenhua ( 张振华 ), Peng Jingcui ( 彭景翠 ), Chen Xiaohua ( 陈小华 ), Zhang Hua ( 张华 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ), 2001 , **14** : 198
- [ 7 ] Jiang Zhongyi ( 姜中义 ), Cheng Guoxiang ( 成国祥 ). *Nano-biology Technology* ( 纳米生物技术 ), Beijing ( 北京 ): Chemical Industry Press ( 化学工业出版社 ), 2000.
- [ 8 ] Robert J Chen , Yuegang Zhang , Dunwei Wang , Hongjie Dai. *J. Am. Chem. Soc.* , 2001 , **123** : 3838
- [ 9 ] Tsang S C , Davis J J , Malcolm , Green L H , Allen H , Hill O , Leung , Peter J Sadler. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1995 , **2579** : 1803
- [ 10 ] Balavoine F , Suenaga K , Colliex. *Angew. Chem.* , 1999 , **38** : 1912
- [ 11 ] Stan G , Cole M W. *Surf. Sci.* , 1998 , **395** : 280
- [ 12 ] Dauber-Osguthorpe P , Roberts V A , Osguthorpe D J , Wolff J , Genest M , Hagler A T. *Proteins : Structure , Function and Genetics* , 1988 , **4** : 31
- [ 13 ] Juan Luis Asensio , Manuel Martin-Pastor , Jesus Jimenez-Barbero. *Int. J. Biol. Macromol.* , 1995 , **17** : 3
- [ 14 ] Yang Quanhong ( 杨全红 ), Zhang Jingtang ( 郑经堂 ), Wang Maozhang ( 王茂章 ), Zhang Bijiang ( 张碧江 ). *Chinese Journal of Materials Research* ( 材料研究学报 ), 2000 , **13** : 113.
- [ 15 ] Smalley R E. Seminar of Chemistry of Fullerenes and Carbon nanotubes-the 221th ACS national meeting , San Diego , 2001.
- [ 16 ] Shen Tong ( 沈同 ), Wang Jingyan ( 王镜岩 ). *Biochemistry* ( 生物化学 ), Beijing ( 北京 ): Higher Education Press ( 高等教育出版社 ), 2000.
- [ 17 ] Wang Q Y , Sholl D S , Johnson J K , Challa S R. *Phys. Rev. Lett.* , 1999 , **82** : 956
- [ 18 ] Charati S G , Stern S A. *Macromolecules* , 1998 , **31** : 5529