

基金项目论文

# 水溶液中颗粒输送器的分子动力学模拟

付中玉, 孙 康, 梁 栋, 徐 震\*

(上海工程技术大学, 上海 201620)

**摘 要:** 由于许多实际纳米颗粒的电荷和极性十分微弱甚至可以忽略不计, 这阻碍了电场产生直接驱动纳米颗粒。基于在梯度电场诱导下的纳米颗粒可自发从电场强度高的位置迅速移动到电场强度低的位置这一原理, 本课题使用不同斜率的垂直梯度电场驱动控制水溶液中纳米颗粒, 实现纳米颗粒定向运动。根据分子动力学模拟结果得出当梯度电场斜率合适并且颗粒的大小与输送颗粒管道直径相匹配时, 纳米颗粒可以达到较好的输送效果。该结果对于水溶液中分子马达、分子水泵、分子筛以及分子开关的设计有着重要的参考价值。

**关键词:** 水溶液; 颗粒输送器; 梯度电场; 分子动力学

**中图分类号:** TP271<sup>+</sup>.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-6970.2019.12.007

**本文著录格式:** 付中玉, 孙康, 梁栋, 等. 水溶液中颗粒输送器的分子动力学模拟[J]. 软件, 2019, 40 (12): 28-32

## Molecular Dynamics Simulation of Particle Conveyor in Aqueous Solution

FU Zhong-yu, SUN Kang, LIANG Dong, XU Zhen\*

(Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620)

**【Abstract】:** Since the charge and polarity of many actual nanoparticles are very weak or even negligible, this hinders the electric field from directly driving the nanoparticles. Based on the principle that the nanoparticles induced by the gradient electric field can spontaneously move from the position where the electric field strength is high to the position where the electric field strength is low, this topic uses the vertical gradient electric field with different slopes to drive and control the nanoparticles in the aqueous solution to realize the directional movement of the nanoparticles. According to the results of molecular dynamics simulation, when the slope of the gradient electric field is suitable and the particle size matches the diameter of the transporting particle tube, the nanoparticle can achieve better transport effect. The results have important reference value for the design of molecular motors, molecular water pumps, molecular sieves and molecular switches in aqueous solution.

**【Key words】:** Aqueous solution; Particle conveyor; Gradient electric field; Molecular dynamics

## 0 引言

纳米颗粒的尺寸通常在 1~100 nm 之间, 并被人们认为是宏观物质与微观原子、分子之间的纽带<sup>[1]</sup>。纳米尺度下的纳米颗粒表现出很多新颖甚至奇异的物理、化学和生物学性质, 因此纳米颗粒在材料改性和生物医疗等方面具有重要的应用前景。

纳米颗粒可以通过血管、神经突触和淋巴血管传输, 而且还能够有选择性地积累在不同细胞或者一定的细胞结构中, 对进入细胞的分子等细微颗粒

进行有效的过滤筛选。纳米颗粒的这些特性奠定了其在药物输运<sup>[2-4]</sup>、靶向治疗<sup>[5-7]</sup>及分子筛选<sup>[8]</sup>等方面的应用潜能。关于纳米颗粒的研究近些年来已经取得了一些成果, 例如谷红梅等人<sup>[9]</sup>研究了纳米颗粒与生物膜之间的相互作用对纳米颗粒跨膜运输的影响。该研究表明与生物膜表面存在弱排斥相互作用的纳米颗粒更容易进入细胞膜, 但从细胞内穿出却相当困难。郝亮等人<sup>[10]</sup>利用外加电场驱动管状颗粒, 发现增大电场强度可以增大纳米颗粒的跨膜流量并且带正电的纳米颗粒与水溶液的相互作用比较弱,

**基金项目:** 国家自然科学基金(11604203)

**作者简介:** 付中玉(1991-), 男, 研究生, 主要研究方向: 纳机电系统; 孙康(1993-), 男, 研究生, 主要研究方向: 纳机电系统; 梁栋(1992-), 男, 研究生, 主要研究方向: 纳机电系统。

**通讯联系人:** 徐震(1984-), 男, 讲师, 主要研究方向: 微纳力学。

所以优先于带负电纳米颗粒进入纳米通道。然而在实际情况下,许多纳米颗粒甚至一些生物大分子的电荷和极性十分微弱甚至可以忽略不计。如何驱动控制这些具有极弱电性或不带电的纳米颗粒一直是人们急于解决的问题。由于碳纳米管(CNT)的独特特性<sup>[11-18]</sup>, Xu 等人<sup>[19]</sup>通过梯度电场(非均匀电场)场强操纵水溶液中的纳米颗粒。该研究表明非均匀电场的场强可以改变水溶液能量发生变化并且纳米颗粒可以自发从电场强度高的区域到达电场强度低的区域。然而,此研究并未对电场斜率对颗粒运动的影响进行说明。

基于以上的调研,本研究使用不同斜率的梯度电场驱动纳米颗粒(富勒烯小球, C60),并利用分子动力学对所建立的系统进行模拟,观察梯度电场的斜率对 CNT 内水流大小、纳米颗粒运动的影响。

## 1 模型和数值方法

本研究中所用模型如图 1, 图 2 所示。在两个石墨片之间的垂直方向上分别嵌入长度为 10 nm 的 (8,8), (10,10), (12,12), (15,15) 的不同管径的单壁碳纳米管(SWCNT),然后将系统放置在尺寸为  $5.2 \times 5.2 \times 20.4 \text{ nm}^3$  的立方体盒子中。SWCNT 的轴线沿 z 轴, SWCNT 的中心位于整个模拟箱的中心。另外,将密度为  $998 \text{ kg/m}^3$  的水分子填充在盒子中,但不填充在两个石墨片之间,并将不同斜率的非均匀电场施加到该系统。非均匀电场函数表达式为:  $E = \alpha \cdot z$ , 电场方向沿 x 轴,  $\alpha$  为电场函数的梯度系数,其中 z 是本研究中电荷原子的 Z 坐标。这种理想化的非均匀电场物理模型可以由平板电容器构

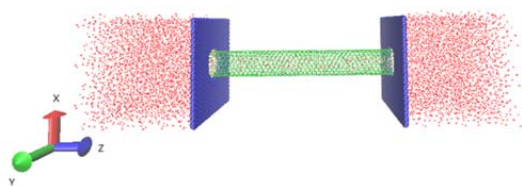


图 1 仿真系统不含纳米颗粒的模型图

Fig.1 Model of the simulation system without nanoparticles

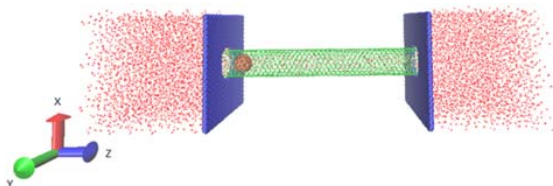


图 2 仿真系统加入纳米颗粒的模型图

Fig.2 Model diagram of the simulation system adding nanoparticles

成。如果电容器的两个极板在一个开口端彼此靠近而在另一个开口端彼此远离,则在改进的极板电容器的内部将形成具有一定梯度的非均匀电场<sup>[20]</sup>。

此次模拟借助 GROMACS 5.1.5 软件<sup>[21]</sup>,采用的是分子动力学模拟的方法对这个问题进行研究。模拟所用的系综是 NVT,即保持原子数、体积和温度不变,其中温度由速度标定法(v-rescale),控制在 300K 左右。在模拟中所用到的 Lennard-Jones(LJ)作用参数为:  $\sigma_{cc}=0.34 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{cc}=0.3664 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。碳原子之间的平衡键长为  $0.1418 \text{ nm}$ ,平衡键角为  $120^\circ$ ,利用 harmonic 势能函数进行约束,约束能量系数分别是  $393960 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $527 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ 。另外,一个较弱的正则二面角势能被用来进一步约束碳原子键的振动。碳纳米管和水分子之间的相互作用采用碳原子和氧原子之间的 LJ 势能来描述,其 LJ 参数为  $\sigma_{co}=0.3275 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{co}=0.4772 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。另外,电场对势能的贡献项用  $U_E = -\sum_i q_i r_i \cdot E$  来描述,

其中  $q_i$  和  $r_i$  分别表示带电原子  $i$  的电荷量和位置坐标,而  $E$  是外加电场。在模拟计算中, LJ 势能采用截断算法,其截断半径为  $1.2 \text{ nm}$ ,并将时间步长为  $1 \text{ fs}$ ,数据采集频率为每隔  $0.5 \text{ ps}$  记录一帧。相对于其它算法<sup>[22-27]</sup>, PME (Particle-Mesh-Ewald) 算法在静电相互作用中应用较广<sup>[28-34]</sup>,其中短程作用的截断半径为  $1 \text{ nm}$ 。该模型所用参数在之前的工作中已被广泛应用<sup>[19,32,35-40]</sup>。

此次模拟使用  $\alpha = 0.02, 0.05, 0.08, 0.10$  和  $0.12$  不同斜率的线性梯度电场作用在所建立的系统上,并且对模拟的时间进行设定(不带颗粒的模型模拟  $10 \text{ ns}$ ,带颗粒的模型模拟  $20 \text{ ns}$ )。在最终得到模型结果进行处理时,本研究借助于 UltraEdit 编辑软件对模型处理的轨迹文件和结构文件进行修改,运用 1.9.3 版本的 VMD 软件,对 MD 轨迹文件进行分析。

## 2 结果与讨论

系统在施加斜率为  $0.08$  的梯度电场后, (10,10) 型 CNT 管内的水分子变化如图 3 所示。可以看到当施加梯度电场后,系统 CNT 管内出现一些游离的水分子(如图 3,  $2 \text{ ps}$  时刻的状态),随着模拟时间的增长,游离的水分子逐渐聚集到管的一端(如图 3,  $28 \text{ ps}$  时刻的状态),然后聚集之后的水分子沿着管的一端移动到管的另外一端(如图 3,  $80-1744 \text{ ps}$  的运动过程)。该现象与 Xu 等人<sup>[19]</sup>的研究结果相一致。该现象主要是因为,开始施加梯度电场时,作

用于系统 Z 轴方向梯度电场场强小, 系统内部原有的水结构体系只是被电场破坏; 随着梯度电场场强沿着 Z 轴正向增大, 系统内部单个游离的水分子增多, 甚至出现完全分离现象。相关研究<sup>[15,16,41]</sup>表明水分子偶极在外加电场的作用下倾向于和电场方向相一致。因此在模拟过程中, 当梯度电场沿 Z 轴增大时, 水分子偶极指向被诱导趋向于电场方向相一致, 并且在外加电场影响下, 管内的水分子偶极分布呈现不对称性, 形成沿 Z 轴方向的单向水流 (如图 3 的单向水流)。该结果与 Su 等人<sup>[15]</sup>研究结果相吻合, 受外加电场的影响单向水流的方向与水分子偶极的方向保持一致。

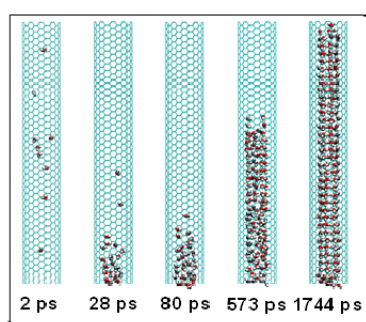


图 3 系统施加斜率为 0.08 的梯度电场后, (10,10) 型 CNT 内部水分子变化

Fig.3 After the system applies a gradient electric field with a slope of 0.08, the water molecules in the (10,10) type CNTs change

图 4 是系统在模拟开始时到系统达到平衡时的一段时间内, 对管内的水分子进行统计。可以看出, 受梯度电场斜率的影响, CNT 管内都会产生不同大小的单向水流。随着梯度电场斜率的增大, 流经不同管径内的水分子数基本都呈现先增大后减小的趋势。因此, 当设计水中纳米颗粒质量运输器时, 在

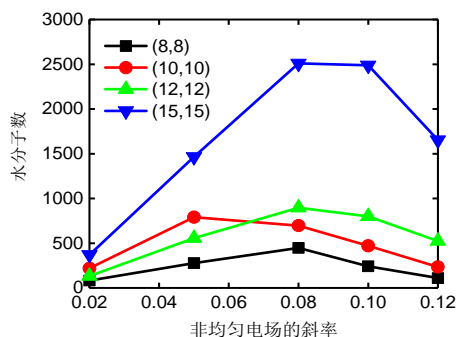


图 4 在不同斜率梯度电场作用下, 四种不同管径内水流的变化趋势

Fig.4 Trends of water flow in four different pipe diameters under different slope gradient electric fields

选好管径的同时, 还应该考虑到斜率对水流的影响, 此因素对于颗粒输运的作用不容忽视。

考虑到 C60 的直径与碳纳米管的直径以及碳-碳之间相互作用的关系, 只选择在 (10,10)、(12,12)、(15,15) 的模拟系统中加入 C60 颗粒。对于 (10,10) 型模拟系统, 颗粒基本可以在 3 ns 之前到达管的另一端, 并且最后可以在相应的位置处于稳定状态, 实现利用梯度电场输送纳米颗粒的效果。对于 (12,12) 型模拟系统, 颗粒在斜率为 0.02 时不能实现输送的目的, 而对于斜率为 0.05、0.08、0.10、0.12 模拟体系可以实现输送颗粒目的, 并且该过程基本可以在 3 ns 之前到达管的另一端, 并且最后可以在相应的位置处于稳定状态。相对于 (10,10) 和 (12,12) 的模拟体系, (15,15) 的模拟体系在输送颗粒过程中, 斜率为 0.02 梯度电场操纵颗粒输送时表现出较大波动, 颗粒抵达指定位置后出现无规律的往复运动。对于斜率为 0.05、0.08、0.10、0.12 的模拟体系同样可以达到输送颗粒的目的。通过图 5、图 6、

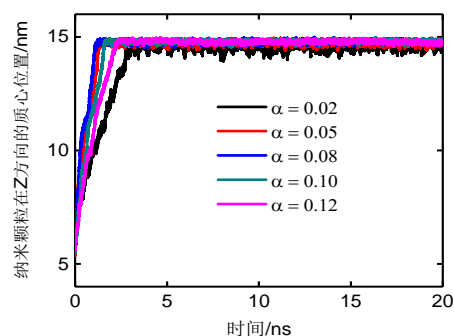


图 5 在不同斜率电场作用下, (10,10) 型碳纳米管内颗粒质心位移随时间的变化曲线

Fig.5 The variation of the centroid displacement of particles in (10,10) type carbon nanotubes with time under different slope electric fields

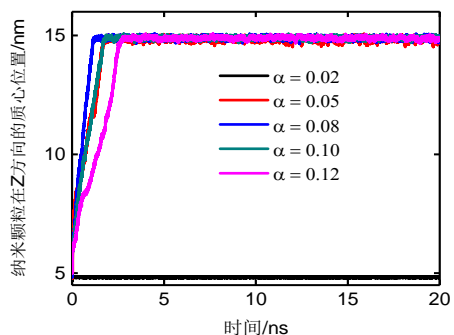


图 6 在不同斜率电场作用下, (12,12) 型碳纳米管内颗粒质心位移随时间的变化曲线

Fig.6 The variation of the centroid displacement of the (12,12) type carbon nanotubes with time under different slope electric fields



图 7 可以看出, 斜率为 0.05、0.08、0.10 的模拟体系, 在输送颗粒过程中, 颗粒能够较快通过管径抵达指定位置, 而且可以稳定在指定位置, 输送效果相对于斜率为 0.02 和 0.12 的模拟体系比较好。

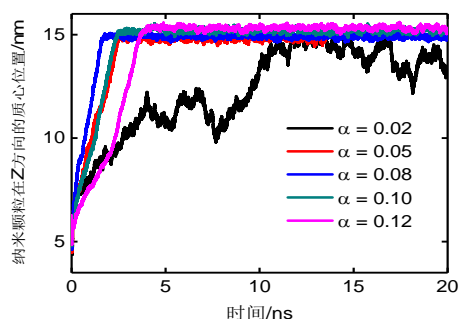


图 7 在不同斜率电场作用下, (15,15) 型碳纳米管内颗粒质心位移随时间的变化曲线

Fig.7 The variation of centroid displacement of particles in (15,15) type carbon nanotubes with time under different slope electric fields

图 8 是不同管径内纳米颗粒运动的平均变化趋势。(10,10)型碳纳米管内颗粒的运动速度最大为 8.94 nm/ns, (12,12) 型碳纳米管内颗粒的运动速度为 7.34 nm/ns, (15,15) 型碳纳米管内颗粒的运动速度为 5.18 nm/ns。可以看出, (10,10) 型碳纳米管内的纳米颗粒运动速度比较快。因为对于 (10,10) 型模拟系统来讲, 纳米颗粒 (C60) 的直径与 (10,10) 型 CNT 的管径相差不多, 水分子不能从两者之间的缝隙穿过, 而对于 (12,12) 和 (15,15) 型模拟系统, C60 与 (12,12) 和 (15,15) 型 CNT 管径之间的缝隙较大, 尽管两者的水流比 (10,10) 型模拟系统的水流大, 可是却不能保证所有水分子的偶极全部作用于纳米颗粒。因此, 当设计水中纳米颗粒质量输

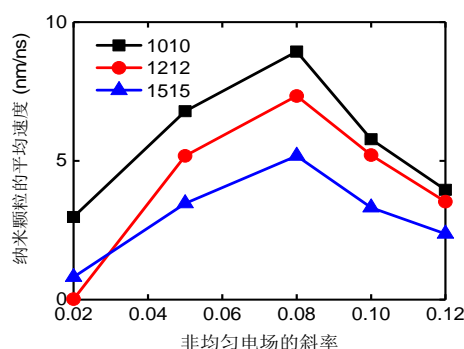


图 8 表示在不同斜率电场作用下, 不同管径内纳米颗粒平均速度的变化趋势

Fig. 8 It shows the change trend of the average velocity of nanoparticles in different diameters under different slope electric fields

运器时, 需要根据颗粒大小选取合适的输送管道, 从而实现最佳的输送效果。

### 3 结论

本文研究了不同斜率梯度电场作用下纳米颗粒输送效果。根据分子动力学模拟的结果发现, 纳米颗粒自身的大小以及梯度电场的斜率都与颗粒的输送效果相关。当梯度电场斜率合适并且颗粒的大小与输送颗粒管道直径相匹配时 (输送管道中的水分子偶极可全部作用于纳米颗粒), 纳米颗粒会在短时间内到达指定位置, 并处于稳定状态。此研究成果对于存储纳米颗粒、输送生物分子、制作纳米流体器件、海水淡化等有着重要的参考价值。

### 参考文献

- [1] 白春礼. 纳米科技及其发展前景[J]. 世界科学, 2001, 52(4): 37-37.
- [2] 于海洋. 顺铂高分子纳米抗肿瘤药物输送体系的设计与应用[J]. 2015.
- [3] 李艳, 罗成, 周婕. 纳米沉淀法及其在纳米药物载体领域的应用研究进展[J]. 中国生物医学工程学报, 2017, (4).
- [4] 康垚, 王素真, 樊江莉, 等. 无机纳米药物载体在肿瘤诊疗中的研究进展[J]. 化工学报, 2018.
- [5] 庄四良. 载顺铂mPEG-PGA纳米微球靶向偶联物的制备研究[D]. 2015.
- [6] 杨雪垠, 金武龙. 纳米药物载体在口腔癌靶向治疗中的研究进展[J]. 中国医药导报, 2016, (36).
- [7] 吴江. 基于介孔多功能纳米材料靶向乳腺癌的影像诊断和治疗一体化研究[D]. 2015.
- [8] 唐亚林, 向俊锋, 周秋菊, 等. 基于生物靶分子识别的天然抗肿瘤分子筛选鉴定一体化技术[C]. 中国分析测试协会科学技术奖发展回顾, 2015.
- [9] 谷红梅, 梁清, 陈庆虎. 相互作用对纳米颗粒跨生物膜运输的影响[J]. 生物物理学报, 2011, (5).
- [10] 郝亮, 苏加叶, 郭洪霞. 水溶液中管状带电纳米颗粒跨膜运输的分子动力学模拟[J]. 高分子学报, 2016, (12).
- [11] Yeh I C, Hummer G. Nucleic acid transport through carbon nanotube membranes[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2004, 101(33): 12177-12182.
- [12] Li J, Gong X, Lu H, et al. Electrostatic gating of a nanometer water channel[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(10): 3687-3692.
- [13] Lu H, Li J, Gong X, et al. Water permeation and wavelike density distributions inside narrow nanochannels[J]. Physical Review B, 2008, 77(17).
- [14] Joseph S, Aluru N R. Pumping of confined water in carbon

- nanotubes by rotation-translation coupling[J]. Physical Review Letters, 2008, 101(6): 064502.
- [15] 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.
- [16] Wang Y, Zhao Y J, Huang J P. Giant Pumping of Single-File Water Molecules in a Carbon Nanotube[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(45): 13275-13279.
- [17] 姜丽丽, 李传通, 于海涛, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备方法及应用进展[J]. 化学与生物工程, 2017, (2).
- [18] 王浩然. 碳纳米管及其应用[J]. 山东化工, 2017, (01): 68-70.
- [19] Xu Z, Wang C, Sheng N, et al. Manipulation of a neutral and nonpolar nanoparticle in water using a nonuniform electric field[J]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 144014302.
- [20] Rinne K F, Gekle S, Bonthuis D J, et al. Nanoscale pumping of water by AC electric fields[J]. Nano Letters, 2012, 12(4): 1780-1783.
- [21] Hess B, Kutzner C, Spoel D V D, et al. GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2008, 4(3): 435-447.
- [22] 李斌, 李蓉, 周蕾. 分布式K-means聚类算法研究与实现[J]. 软件, 2018, (1): 35-38.
- [23] 吴江, 孙剑伟. 一种基于云模型的数据预测算法[J]. 软件, 2015, 36(12): 212-215.
- [24] 陈向华, 刘可昂. 基于FP-Tree的最大频繁项目集挖掘算法[J]. 软件, 2015, 36(12): 98-102.
- [25] 曹盟盟, 姚文斌. 基于改进粒子群算法的虚拟机放置算法[J]. 软件, 2015, 36(12): 89-92.
- [26] 唐汉香, 刘宇畅, 唐一超. 基于局部搜索的Memetic差分演化算法[J]. 软件, 2015, 36(10): 13-16.
- [27] 赵乃刚. 一种新的基于模拟退火的粒子群算法[J]. 软件, (7): 1-4.
- [28] Darden T, York D, Pedersen L. Particle mesh ewald: an  $N \log(N)$  method for ewald sums in large systems[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98(12): 10089-10092.
- [29] Rahman M M, Chowdhury M M, Alam M K. Rotating-electric-field-induced carbon-nanotube-based nanomotor in water: a molecular dynamics study[J]. Small, 2017, 13(19): 1603978.
- [30] Xu Z, Wang C, Sheng N, et al. Manipulation of a neutral and nonpolar nanoparticle in water using a nonuniform electric field[J]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 144(1): 014302.
- [31] Winarto, Takaiwa D, Yamamoto E, et al. Separation of water-ethanol solutions with carbon nanotubes and electric fields[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(48): 33310-33319.
- [32] 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]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 144(18): 184502.
- [33] Gong X, Li J, Lu H, et al. A charge-driven molecular water pump[J]. Nat Nanotechnol, 2007, 2(11): 709-712.
- [34] Rahman M M, Chowdhury M M, Alam M K. Dynamics of fullerene self-insertion into carbon nanotubes in water[C]. International Conference on Electrical & Computer Engineering. IEEE, 2015.
- [35] Ostler D, Kannam S K, Daivis P J, et al. Electropumping of water in functionalised carbon nanotubes using rotating electric fields[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 12128158-28165.
- [36] Sisan, Thomas B, Lichter S. Solitons transport water through narrow carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters 2014, 112(4): 044501.
- [37] Liu L, Patey G N. Simulations of water transport through carbon nanotubes: How different water models influence the conduction rate[J]. The Journal of Chemical Physics 2014, 141(18): 18C518.
- [38] Secchi E, Marbach S, Niguès, et al. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes[J]. Nature, 2016, 537(7619): 210-213.
- [39] Dašić M, Stanković I, Gkagkas K. Molecular dynamics investigation of the influence of the shape of the cation on the structure and lubrication properties of ionic liquids[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21.
- [40] Sam A, Kannam S K, Hartkamp R, et al. Water flow in carbon nanotubes: The effect of tube flexibility and thermostat[J]. The Journal of Chemical Physics, 2017, 146234701.
- [41] Joseph S, Aluru N R. Pumping of Confined Water in Carbon Nanotubes by Rotation-Translation Coupling[J]. Physical Review Letters, 2008, 101(6): 064502.