

Langmuir 膜分子动力学模拟中的头基效应

张红宇 韦 钰

(东南大学吴健雄实验室, 南京 210028)

摘要 运用分子动力学方法研究了 Langmuir 膜的结构和相变特性, 比较了不同的头基模型对模拟的影响. 发现在压膜过程中, 膜分子的结构和排列存在相变, 其中, 分子脂肪链的倾角随着膜内每分子所占面积的增大而增大, 分子链内无序的主要原因是脂肪链两端二面角的扭曲造成的. 由不同模型模拟得出, 带电模型的分子分布比较紊乱, 倾角较小. 这说明亚相环境和头基的不同, 会影响模拟得的膜分子的排列, 选择合理的头基模型非常重要.

关键词: 分子动力学, 相变, Langmuir 膜, 头基

气液界面单分子膜在分子结构和厚度控制方面独特的优越性使之成为人们研究的热点. 已用多种的实验手段来测试 Langmuir 膜的结构和热力学性能, 包括物理化学的各种光谱、能谱和电子学的测试手段等. 在过去的 70 年, 已经积累了大量的实验数据, 但是它们大都是从不同的宏观角度反应了膜的特性, 更进一步的微观结构分析则尚待深入的研究. 而且, 尽管已有了大量的实验数据, 却往往难以找到重复性很好的结果, 原因是表面活性物质对环境因素极为敏感: 样品和亚相的纯度, 亚相 pH 值, 离子的种类, 环境的温度等都对膜的特性有极重要的影响. 因此, 试图在完全等同的实验条件之下重复他人的实验往往难以办到.

分子动力学方法 (MD) 是通过计算机辅助求解分子系统的牛顿运动方程从而产生系统内原子的运动轨迹, 从这些原子轨迹算得系统的特性. MD 可以在严格的设定条件下进行“计算机实验”, 并且, 它还可以提供一种从微观结构阐述宏观特性的手段, 因此人们已尝试将其运用于单分子膜的研究^[1-5]. 他们发现膜分子在排列较密的情况下有序, 反之, 则有紊乱的趋势. 另外他们还研究了膜分子链的构象特性. 但迄今为止, 这些工作都注重脂肪链特性的研究, 他们把头基当作一个各向同性的圆球处理, 而且在计算头基之间的相互作用时, 一般只考虑 Van der Waals 作用, 未能考虑头基极性对相变特性的影响. 而事实上, 大量的实验数据表明亲水端的头基极性对膜的特性有决定性的影响^[6], 影响头基之间作用的主要因素是静电力, 所以有必要对已有的模型作一些改进. 本文尝试以新的头基模型对硬脂酸分子进行动力学模拟, 以观察头基模型会对分子特性产生如何的影响.

1993-09-24 收到初稿, 1994-03-23 收到修改稿. 联系人: 张红宇. 北京大学物理化学研究所

1 模型

分子动力学模拟是采用荷兰 Groningen 大学提供的 GROMOS 软件包, 在吴健雄实验室的 SGI/310 工作站上进行的.

为了模拟液面上 Langmuir 膜的结构和热力学性能, 我们把计算盒子设计成 64 个硬脂酸分子排成的 8×8 三角网格, 使硬脂酸分子链初始构型垂直于 (x, y) 平面, 盒子在平面上二维周期延拓. 通过调整盒子大小控制 LB 分子排列的疏密程度, 以模拟不同密度的单分子膜. 硬脂酸分子的碳氢链用组合原子模型, 即将甲基和亚甲基分别当作一个等效的原子处理. 本文为了研究头基在膜分子排列时所起的作用, 头基采用了精密原子模型, 即头基不再作为一个原子处理, 而是由四个独立的原子 C, O, O, H 组成, 进一步还分成两种模型: 模型 1 中, 头基的四个原子皆为中性, 非键原子对之间皆以 Lennard-Jones 势作用, 亦即除了头基的几何构型与以前的工作有别之外, 作用势还是仅考虑 Van der Waals 作用; 在模型 2 中, 按 GROMOS 中所给出的 Charge groups 拓扑参数, 使头基的各原子分别带有一定量的部分电荷, 整个基团总电荷为零, 这样头基之间的非键作用不仅包括 Van der Waals 作用, 还包含了偶极子静电势.

从理论上说, 若偶极子的取向是随机的, 则偶极子之间的统计平均作用是 r^{-6} 级的吸引势, (r 为偶极子之间的距离). 而大量的研究表明膜分子之间的作用是由碳氢链之间的吸引势和头基之间的排斥势合成^[6], 头基之间的排斥势是由于亚相 pH 值, 离子电解或吸附等作用而引起的, Bowen^[7]的做法是在头基上加上正的或负的纯电荷以计算此排斥作用, 为此我们在模型 2 中也使头基不再是一个中性的偶极子, 在硬脂酸分子头基的羰基氧上加了一个 0.2 单位的正电荷以模仿在酸性亚相中可能的阳离子吸附聚集或其它水合作用而引进的纯电荷. 事实上, 单分子膜带电性质随材料不同亚相不同均有很大变化, 此处的正电荷是作为一个假定引入, 其定性成份多于定量, 但就考察头基带电后对单分子膜特性有何影响这一点, 该模型应有一定的代表意义.

模拟时使用 SHAKE 算法使分子内共价键保持一个固定键长, 分子键作用包括键角势, 二面角束缚势和二面角旋转势. 对分子间的原子对和分子内相隔两个原子以上的原子计算非键作用, 包括 Lennard-Jones 势和库仑势, 计算采用 Twin Range 方法, 截止半径分别为 10 \AA 和 15 \AA . 为了模拟液面对 LB 分子的作用, 在 z 方向上设置了一个外部双亲势^[3].

MD 模拟前先对初始构型进行一能量优化. 模拟时采用热浴耦合恒温算法, $T=300 \text{ K}$, 初始速度由 Maxwellian 分布得到. 模拟刚开始的 1 ps 步长采用 1 fs, 驰豫时间为 0.01 ps. 在此之后步长取为 2 fs, 驰豫时间为 0.1 ps. 模拟时一般先化 80 ps 左右的时间使系统总势能达到热均衡, 然后再用 20 ps 的时间进行统计平均.

在模型中采用了 64 个分子是鉴于 Bishop^[5]说明了这个数目可以得到具有统计意义的结果. 三角排列是由于其接近于真实 LB 膜的排列, 以此作为初始构型模拟可以尽快达到热平衡. 外部双亲势场具有较明确的物理意义, 其效果是在液面下 ($z < 0$ 处) 对碳氢链分子有一个排斥作用, 对头基则有一个吸引作用.

2 模拟结果

2.1 倾斜角

众多的实验数据表明, LB 膜分子在液面上的排列并非都是垂直有序, 而是带有一定倾角的. Kjaer 和 Mobius 等用反射 X-ray 方法得到了花生酸分子在不同成膜面积下的倾角变化曲线^[9]. 我们采用 (1) 式计算了分子的倾斜角

$$\theta = \arccos(l_z/l) \quad (1)$$

其中, l 是碳链最末端的甲基原子到最靠近头基的亚甲基原子的距离, l_z 是 l 在法向 z 轴上的投影.

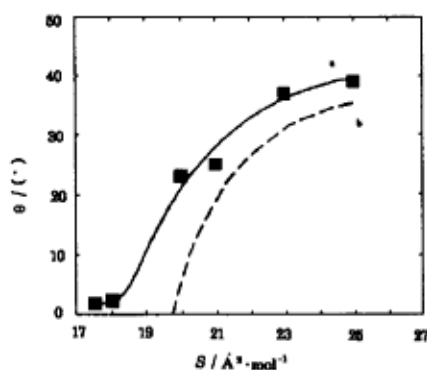


图 1 分子倾角变化图

Fig.1 Tilt angle variation

S represents area per molecule;
 θ means tilt angle
a) simulation; b) experiment

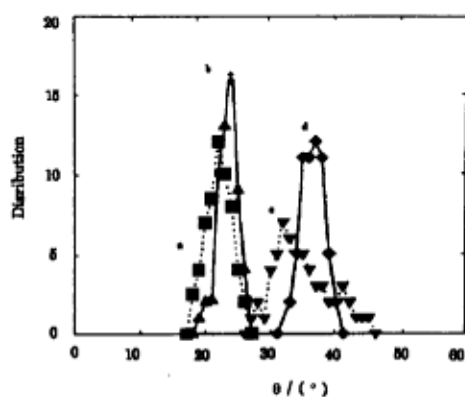


图 2 分子倾角分布图

Fig.2 Distribution of tilt angle

θ means tilt angle; b, d neutral model; a, c charged model; a, b) 20; c, d) 25. Unit: $\text{\AA}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

对不同面积下分子倾角进行计算可以得到图 1 的倾角变化图, 其中实线是用模型 1 算得的分子的倾角变化, 与由 Kjaer 实验中的结果 (虚线表示) 非常相似. 由图中可以看出当分子排布密度由高至低变化时, 分子会逐渐增大倾斜角. 在单分子面积小于 18\AA^2 时, 分子倾角近似为零, 而在 $18-20 \text{\AA}^2$ 之间角度变化非常大. 链从近乎完全垂直转变为约 24° 的倾角, 这表明在此之间, 分子膜有一明显的相变, 这与最近 Karaborni 等人用不同模型所得结果很相近^[3]. 但他们算的倾角比实验值小一些, 这可能与模型及势场的不同有关.

图 2 是构型空间倾角分布的统计示意图, 其中虚线部份为模型 2 的结果. 由图中可以看出同样的面密度, 模型 2 的倾角要比相应的模型 1 的倾角小, 这与实验中所发现的硬脂酸分子比硬脂酸分子在基底上排列更垂直的事实有相似之处^[4].

另外可以看到当膜面密度变小时, 不仅峰的位置向角度大的方向移动, 而且峰的宽度变大, 说明分子排列趋向于无序. 同时发现模型 2 的峰要比相应的模型 1 的峰宽, 这说明前者更为无序. 一般都认为分子链的倾斜是密度降低时亚甲基原子趋向于紧密排列而造成

的^[2]。我们在此发现不光是链原子，头基原子对分子的排列同样起着重要的作用，这同大量的实验事实是一致的。

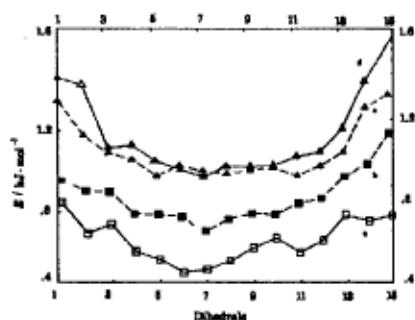


图3 二面角能量
Fig.3 Dihedral energy
— neutral model, ... charged model.
a, b) 20; c, d) 25. Unit: $\text{\AA}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

2.2 链的构象

在本文的计算中，分子内共价键长是用 SHAKE 算法固定的，键角也有一很强的束缚能固定，因而键取向的随机性和紊乱度主要是由于脂肪链二面角的旋转造成的。由图3中可以看出：靠近两端的二面角能量较大，这可以解释为链的两端所受力场不均匀，且活动的空间较大，因而排布比较紊乱。由图还可看出，密度较小的膜中分子的二面角能量较大，这说明在分子分布比较疏松之时，链活动的余地较大，故而容易紊乱，亦即只有在膜压得比较紧的情况下，分子链才能较有序的排列。

此外我们还计算了二面角能量的均方根值，这说明了能量的波动，变化结果与图3极为相似，这进一步证明了我们的结论。

2.3 结构因子

结构因子反映了系统的有序性。MD 模拟中可以用(2)式计算出二维的结构因子 $S(k)$ ，我们可以以此来考察膜分子在二维面内排列的有序性。

$$S(k) = \frac{1}{n} \left| \sum_i^N \exp(jk \cdot R_i) \right|^2 \quad (2)$$

其中 $R_i = (R_x, R_y)$ 是原子 i 在 (x, y) 平面上的投影坐标， $k = (k_x, k_y)$ 是二维散射波矢，它的坐标是 $2\pi/L_x$ 和 $2\pi/L_y$ 的倍数， L_x 和 L_y 分别是计算盒子在 x, y 方向的长度， N 等于分子的总数， j 表示实数虚部。

有别于其它工作中仅计算膜总的结构因子，本文单独计算了其中头基的结构因子，以研究分子头基在相变过程中的排列变化，头基总数 N 为 64。

图4中最多有六个衍射峰(中央固有的主峰除外)，代表着分子头基为平面六方排列。其中，相对原点对称的两个峰事实上是相同的一个峰，所以只有三个峰是独立的。可以看出，在单分子面积由 18\AA^2 至 25\AA^2 转变时，分子的头基基本上还是处于准六方排列的，也就是说尽管由倾斜角数据可知链段排布改变很大，而头基分布却变化较小。而到了 40\AA^2 时，衍射峰发生模糊，特别表现在模型2中，这说明分子的头基排列发生了紊乱。另一方面我们发现两种模型算得的峰位置尽管很相似，但强度却有差异。从图中可以看出，由模型1算得的强度总是低于相应的模型2的强度。这说明头基带电后，膜分子排布变得更无序一些。

3 讨论

本文运用新的头基模型模拟和计算了硬脂酸液面单层膜的性质,同时还观察了不同模型处理效果的异同.我们发现:

在膜面密度变化时, Langmuir 膜存在相变. 第一次是在 18 至 20 \AA^2 /分子之间, 分子倾角由垂直转为倾斜, 但头基位置基本上还是有序的. 第二次是在 25 至 40 \AA^2 /分子之间, 分子头基排列的二维阵列发生紊乱. 这两处相变可能是对应于压膜过程中气液和液固态的转变. 在另一部分工作中, 我们将详细地研究 Langmuir 膜在压膜中的相变特性^[10,11].

分子的倾角随单分子面积的增大而增大, 变化规律与实验中所获得的结果非常相似, 但与过去的计算不尽相同. 能量计算表明分子内链无序化的原因主要是头基和链尾两端二面角的扭曲造成的, 链中间的部分相对要规整一些, 膜压得比较紧的情况下, 分子链排列较有序.

通过对两种模型的计算结果进行比较可以发现: 带电模型的分子分布比较紊乱, 倾角也较小. 这说明亚相的环境不同, 不但会影响头基的行为, 还会反映到链的排列, 对整个膜的有序度产生影响. 本文着重计算了头基的性质及其对系统特性的影响, 进一步阐明了相变的实质. 上述结果说明为了能准确地模拟单分子膜的性质, 今后探寻更合理的头基模型非常重要.

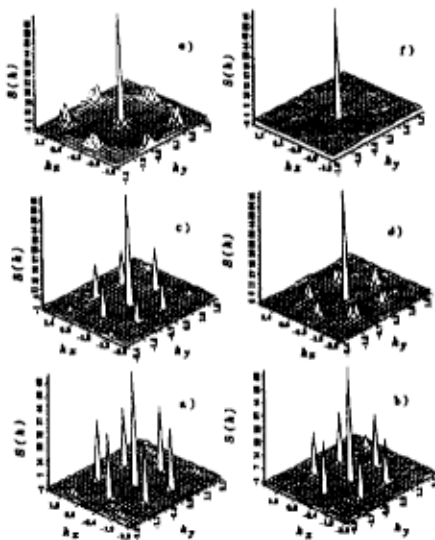


图 4 单分子膜头基结构因子

Fig.4 The structure factor of head groups

a, c, e) neutral model; b, d, f) charged model; a, b) 20 ; c, d) 25 ; e, f) 40 . Unit: $\text{\AA}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

在讨论实验结果时, 我们强调了两种模型的差异. 但这里必须提到: 将羧基中的电荷分布做增加 0.2 电子电荷的调整是属于一种尝试性的工作, 这是模仿 Bowen 等人用理论处理磷脂分子时的做法, 并考虑到弱脂肪酸在酸性亚相的情形下而取的模型, 具体数值 0.2 并没有绝对的实验数据来验证. 在模拟时, 我们也曾尝试调整吸附的电荷量, 如增加 0.9 的正电荷, 但在模拟时发生了崩塌.

此外, 在 GROMOS 中, 计算库仑势时, 介电常数 ϵ_r 一律为 1 , 当溶液环境缺省时, 这会与实际的情形略有差异, 因为由于水的屏蔽效应, ϵ_r 应是一个与 r 有关的变量, 但由于迄今为止, 尚无严格公认的解析表达式, 所以此处只为定性说明, 未做处理.

致谢 作者感谢 ETH 的 Gunsteren 教授提供了 GROMOS 软件包和许多相关的资料和指导.

参 考 文 献

- 1 Harris J, Rice S U. *J. Chem. Phys.*, 1988, 89:5898
- 2 Bareman J, Klein M L. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 60:2152
- 3 Karaborni S, Toxvaerd S. *J. Chem. Phys.*, 1992, 97:5876
- 4 Moller M A, Tildesley D J, Kim K S, et al. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94:4965
- 5 Bishop M, Clarke J H R. *J. Chem. Phys.*, 1991, 95:540
- 6 Lucassen- Reynders E H. *Anionic Surfactants Physical Chemistry of Surfactant Action*. Marcel Dekker Inc., 1981.
- 7 Bowen P J, Lewis T J. *Thin Solid Films*, 1983, 99:157
- 8 Alfimov, Burshtein K Y, Bagatueyants A A, *Thin Solid Films*, 1990, 200:165
- 9 Kjaer K, Mohwald H. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93:3200
- 10 张红宇, 韦 钰. 东南大学学报, 已接受
- 11 Zhang H, Wei Y. Pro. 6th Int. Conf. on Org. Mol. Films, Canada, 1993.

Head Group Effect on Molecular Dynamics Simulation of Langmuir Monolayers

Zhang Hongyu Wei Yu

(Chien-Shiung Wu Laboratory of Southeast University, Nanjing 210018)

Abstract: The structure and thermodynamics of stearate Langmuir film were studied using Molecular Dynamics and the effect of head group model on the simulation was also studied. The monolayer experienced two phase transitions during compression. The molecular chains tilted to their neighbors with a collective behavior and the bigger the density of the film is, the less tilted the chains are. The disorder occurring in molecules is mainly caused by the torsion of the dihedrals at the two ends of the molecular chains. It can be seen from the comparison of different models that the distribution of molecules with charged heads is more disordered and the tilted angle is a little bit smaller than those of neutral heads, which shows the difference in head group and subphase could influence the results of simulation, and it is important to find more reasonable head group model to improve the simulation.

Keyword: Molecular Dynamics, Phase transition, Langmuir films, Head group