

羟基磷灰石界面水行为的分子模拟

潘海华^{1,2} 陶锦辉¹ 吴 韬^{1,2} 唐睿康^{*,1,2}

(¹ 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(² 浙江大学生物物质与信息调控研究中心, 杭州 310027)

摘要: 本文采用分子动力学模拟(MD)方法研究了羟基磷灰石(HAP)(001)和(100)晶面上的水分子行为,发现 HAP 晶面间的水是处在高电场和高内压的环境下,并可在晶面处形成 2~3 层高度结构化的水层,这些水具有有序结构和类冰固化特征。其中在 HAP 晶体的[001]方向具有较强的极性,相对于[100]方向能诱导产生更多的有序结构化水层。研究发现 HAP-水界面处钙和磷酸根位点分布和水分子的吸附位点相关,并且水在 HAP 界面上的吸附形式具有多样性。该工作揭示了 HAP 界面结构化水层的形成及其结构细节特征。HAP 晶面附近的结构化水层可阻止溶液离子自由出入晶面,对 HAP 颗粒在水溶液中的动力学稳定性具有重要的影响。

关键词: 羟基磷灰石; 水; 吸附; 界面; 分子模拟

中图分类号: O611.6; O613.62; O614.23*1; O647

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1392-09

Molecular Simulation of Water Behaviors on Hydroxyapatite Crystal Faces

PAN Hai-Hua^{1,2} TAO Jin-Hui¹ WU Tao^{1,2} TANG Rui-Kang^{*,1,2}

(¹Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(²Center for Biomaterials and Biopathways, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: The water behaviors on the (100) and (001) crystal faces of HAP have been studied by using molecular dynamic simulations (MD). The results show that water molecules between the HAP faces are in a strong electrical field and high pressure environment and 2~3 well-organized water layers are formed on crystal surfaces. These structured water layers show ice-like behaviors. Compared with crystallographical [100] direction of HAP, the polarity at the [001] direction is stronger, which could result in more structured-water layers. The interaction of water molecules with the calcium and phosphate sites has also been studied at the HAP-water interface. The interaction result indicates the multiple pathways of water adsorption onto the HAP surfaces. This study reveals the formation and the detailed structure of water layers on HAP surfaces, which plays an important role in kinetic stability of the HAP particles in aqueous solutions.

Key words: hydroxyapatite; water; adsorption; interface; molecular simulation

羟基磷灰石[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, HAP]是人体骨和牙齿中无机材料的主要成分,常常被用来作为这些生物矿物的模型体系^[1]。生命过程中的矿化现象往往和 HAP 的结晶、溶解和聚集过程密切相关^[2,3]。水则是生物体中最重要的液态介质。同绝大部分的生命过程相类似,生物矿化通常是在水溶液环境之中进

行的。其中,以矿物-水溶液为代表的固-液界面起着关键的作用,生物体系中的功能蛋白质、调控分子或离子都是通过水界面与矿物相发生作用从而实现对矿化过程的控制和干预。因此,我们有必要构建生物矿物在溶液中的界面模型,进而理解生物矿化中的界面调控。为此我们首先需要通过 HAP 这一模型化

收稿日期:2006-04-17。收修改稿日期:2006-06-16。

国家自然科学基金项目(No.20571064),中国博士后科学基金(No.20040350232)资助。

*通讯联系人。E-mail: rtang@zju.edu.cn; Tel: 0571-87953736

第一作者: 潘海华,男,32岁,助理研究员;研究方向:生物矿化;界面化学与计算模拟。

合物来模拟矿物的水界面环境以及界面分子行为。一些研究者已经开始通过实验和计算模拟来探索晶体表面的水结构。例如,Hauptmann 等^[4]首先建立了氟磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$,FAP)和 HAP 的经验力场模型,能重现 FAP 和 HAP 从 73 K 到 1 273 K 这一温度范围内的晶体结构。Zahn 等^[5]在此基础上,对 HAP (001)晶面周围水的径向分布进行了分析,发现界面水具有层状分布特点。de Leeuw 等^[6]还研究了水在 FAP 不同晶面的吸附以及对其界面能的影响,发现水的吸附对晶面具有一定的稳定作用,并认为在 FAP 界面的水层为无序吸附。但 Park 等^[7]通过高分辨表面 X 射线衍射发现了 FAP(100)界面具有两层结构不同的水层,一些实验和分子模拟研究还表明其他无机盐的晶体-水界面也可以形成类似的多层有序水结构^[8-12]。

从分子层次研究 HAP-水的界面结构对于理解和探讨 HAP 在水环境中的稳定性以及 HAP 的生长和溶解过程具有重要的意义。虽然生物分子如蛋白质在 HAP 晶面上的吸附和修饰通常认为与表面上的 Ca、P(指 HAP 中的磷酸根)的位点分布直接有关^[13,14],然而水化层的作用在生物矿化的研究中往往被忽视。同时,水是否在 HAP 晶面上也具有 Ca、P 位点吸附选择性,以及它们对 HAP 晶体生长、溶解和组装过程中所起的作用目前仍不明确。为此,在本工作中我们采用分子动力学模拟方法(MD)对 HAP 稳定的(100)和(001)晶面^[6]附近水的结构及行为进行了研究。

1 模型与方法

1.1 分子模型

HAP 主要有两种晶相,一种是单斜 $P2_1/b$,一种是六方 $P6_3/m$ 。在生物体中,HAP 大多为六方晶型^[1]。HAP 中的部分 Ca^{2+} 离子在 c 轴方向形成通道,占总数的 3/5,通道中间为 OH^- 离子。为方便起见,将

这些 Ca^{2+} 离子称为 Ca2,其他占总数的 2/5 的 Ca^{2+} 离子称为 Ca1。Ca1 和 Ca2 的性质在化学上是等价的,因此他们的力场参数也是一样的。为便于后文的表达, OH^- 的 O 称为 OH,水的 O 称为 OW,磷酸根的 O 称为 OP,P 位点指 HAP 界面的磷酸根,Ca 位点指 HAP 界面的钙离子。晶体 X 射线衍射结果表明^[15,16],在六方 $P6_3/m$ 晶相中,同一通道 OH^- 的取向是随机的,朝 $[001]$ 和 $[00\bar{1}]$ 方向的分布几率各为 50%。

本文中模拟研究采用的 HAP 晶体结构($P6_3/m$)的初始构型是从 X 射线衍射晶体结构数据中得到的^[16]。HAP 分子模型采用 Hauptmann 等^[4]给出的力场参数。该力场可以很好地描述在不同温度下,HAP $P2_1/b$ 晶相的结构和性质,模拟得到的晶胞参数与实验值相当,相对误差小于 1%。Hochrein 等^[17]的模拟结果表明,该力场也能很好地描述 HAP 从 $P2_1/b$ 到 $P6_3/m$ 晶相间的转变温度,与实验相一致。但该力场采用的是 BMH (Born-Mayer-Huggins),即 exp-6,函数形式(见式 1)来描述 HAP 原子之间的范德华相互作用力,而大多数物质(如水、蛋白质、有机小分子等)力场一般都是采用 LJ(Lennard-Jones),即 12-6,函数形式(见式 2)。考虑到 BMH 和 LJ 之间的组合规则不能直接给出,我们根据 Hauptmann 模型将 BMH 函数的势阱区间通过最小二乘拟合得到所需 LJ 参数(见表 1),并考察了他们对模拟结果的影响(见表 2)。结果显示,采用 BMH 函数形式模拟得到的 HAP $P6_3/m$ 晶相的晶胞参数在 a, b 轴的误差小于 1%,而在 c 轴的误差则小于 5%。而采用 LJ 函数形式模拟得到的晶胞参数误差都小于 2%。这表明,采用拟合得到 LJ 参数来进行 HAP-水体系的模拟研究,对模拟的精度没有太大的影响。水分子采用生物体系常用 SPC 分子模型^[18],不同原子间 LJ 作用参数采用几何平均的组合规则。

$$U_{ij} = w(\rho_i + \rho_j) \exp\left(\frac{R_i + R_j - r_{ij}}{\rho_i + \rho_j}\right) - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

表 1 HAP 的 BMH 函数力场参数*和 LJ 拟合参数

Table 1 Force field parameters of BMH and LJ fitting parameters for HAP

Atom	$\varepsilon / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	σ / nm	ρ / nm	R / nm	$C / (10^{-12} \text{ J}^{1/2} \cdot \text{nm}^3)$
Ca	0.515 9	0.290 67	0.008 0	0.130 0	1.215 1
P	4.101 4	0.349 19	0.015 0	0.170 0	6.835 1
OP	1.075 7	0.300 44	0.013 5	0.130 0	2.278 4
OH	0.474 4	0.310 73	0.011 1	0.130 0	1.518 9
H ^{**}	0.000 0	0.000 00	0.001 0	0.010 0	0.001 5

* in BMH function, $w = 1.155 2 \times 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{nm}^{-1}$;

** The fitting value is very small.

表 2 模拟和实验的 HAP 晶胞参数

Table 2 HAP cell parameters obtained from the computer simulations and experiments

	van der Waals	a / nm	b / nm	c / nm
Simu 1 (310 K)	BMH	0.937 7	0.937 7	0.666 8
Simu 2 (310 K)	LJ	0.926 2	0.926 2	0.673 2
Exp 1 ^[15]		0.943 2	0.943 2	0.688 1
Exp 2 ^[16]		0.942 32	0.942 32	0.688 33

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

HAP-水界面体系可以采用如下方法构造,在 HAP 晶面间插入大约 3 nm 厚度(模拟经验建议水层厚度应大于 2 倍截断距离,一般取 3 nm 左右比较合适)、1 000 kg·m⁻³ 密度的水。

1.2 模拟方法

分子模拟采用 Gromacs 3.2 软件包^[19,20]。体系采用周期性边界条件,长程静电力采用 PME^[21,22]处理方法,模拟的截断距离为 1.3 nm,时间步长为 2 fs,系综采用 NPT 系综,压力为 100 kPa,温度设为接近体温的 310 K,粒子数则根据不同的模拟体系而进行改变和调整:其中单纯的 HAP 晶体体系为 4 × 4 × 5 个 HAP 晶胞单元组成的超级晶胞,含 3 520 个原子;HAP-水界面体系的模拟中约有 540 个左右的水分子,累计共有约 8 000 个原子。采用各向异性的 Berendsen 控压方法^[23]以确保不引入额外的体系对称性限制。体系的初始速度设定为 Maxwell 分布。对于不同体系,经过约 200~500 ps 不等的时间可使体系的总能量趋于平衡。为确保系统达到热平衡,在热

平衡模拟过程中监测和分析体系的总能量、温度、压力、体积等数值随时间的变化关系,直到这些值趋于平衡并在一定值附近稳定涨落后,认为体系达到热平衡。热平衡以后将继续模拟 500 ps 并每隔 100 fs 记录模拟轨迹信息以供统计分析。

1.3 统计分析

1.3.1 水的密度分布

将体系平均分为与晶体-水界面平行的片层,统计每一片层的水的密度,将每一瞬时结构的密度计算结果按系综平均就能得到水在某一方向的密度分布,该分布可以是质量密度、数密度或相对密度等。

1.3.2 水的偶极取向分布

在晶面间水的取向性可以由水的偶极取向分布来表示。同上方法可以将体系平均分为与界面平行的片层,以氧原子的位置为参考来判断该水分子的归属片层。将水的偶极方向和界面垂直方向的夹角取余弦并按系综平均就能得到水的偶极取向分布。对所得到的分布取反余弦则可以得到水的偶极夹角分布。

2 结果与讨论

2.1 水的密度分布

沿 HAP(001)晶面进行切割分离后,由于 HAP 晶体的极化作用会产生两种(001)表面与水接触,一种为富含钙离子层,称为 Ca-rich 层;另一种为富含磷酸根离子层,称为 P-rich 层。模拟结果表明,这两种 HAP(001)界面的水密度分布是不同的,这与它们不同的 Ca、P 位点分布有关(分子模拟的快照图及水的密度分布见图 1、2)。在 HAP 晶体(001)界面附近

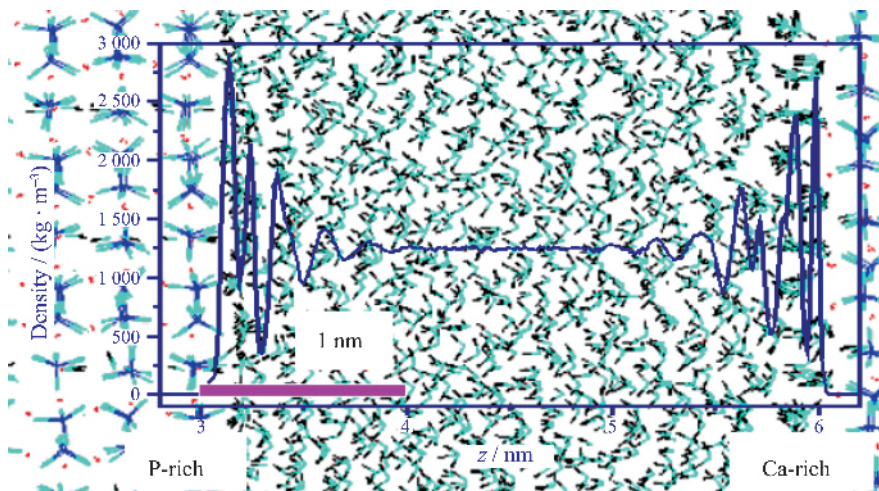


图 1 HAP(001)界面水的密度分布和快照图

Fig.1 Snapshot and density profile of water on the HAP (001) faces

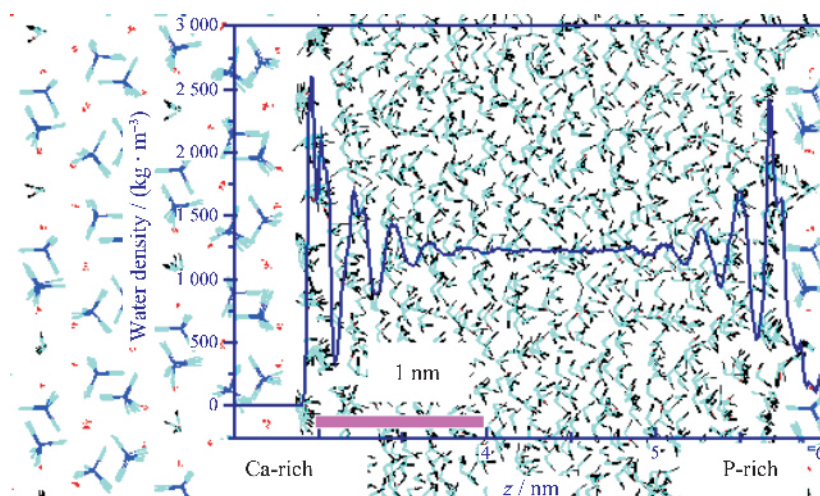


图 2 HAP(100)界面水的密度分布和快照图

Fig.2 Snapshot and density profile of water on the HAP (100) faces

大约有 4~5 层的层状水结构,总厚度约为 1 nm。从分子运动的轨迹动画可以看出,第一层界面结构化水在晶面的吸附最为牢固,在 500 ps 的模拟时间内,水分子均吸附在晶面各个位点振动而没有明显的平动,即可以认为在晶体的表面上形成了固化水层。为了考察这些结构化水层的作用,我们在模拟体系水溶液中添加了一些自由离子,模拟发现这些离子如钙离子、磷酸根和部分氨基酸在纳秒级尺度的时间窗口内不能突破晶体表面的固化水层,也意味着它们不能直接与 HAP 的晶面发生键合作用;而氢氧根和钠离子却可以通过这些结构化水层并和晶面上相应位点产生作用。这一现象说明在 HAP 晶面附近形成的结构化水层对不同离子在晶体-水界面处的进出具有选择性。这些结构化水层的出现对 HAP 晶体起着防护墙的作用,在调控 HAP 晶体的生长和稳定性方面起着重要的作用。它可以解释我们在实验中所发现的纳米 HAP 颗粒在水溶液中的动力学稳定特性等^[24]。我们还发现在 HAP(100)晶面方向的水也具有类似的结构化水层,但它们的具体密度分布曲线与(001)方向上的略有不同,特别是最接近晶面的 2~3 层。我们认为这可以归咎于晶面上的 Ca、P 位点分布并将在 2.3 节中作详细分析和讨论。

2.2 晶面间的水环境

分子模拟过程中,由于周期性边界条件,水分子始终处在 2 个 HAP 晶面之间。模拟结果(见图 1、2)表明,晶面间的体相水(离晶面距离较远处,大约 1 nm 以外的水)平均密度可达 $1250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,比普通水的密度高出 25%,我们认为这种高密度水是由 HAP

晶体的某些晶轴方向固有的极性而形成高电场环境,以及由极性晶面间的静电吸引作用而形成的高内压环境这两种因素共同作用的结构。为了证实该猜测,我们先对晶面间的电场情况进行了研究。考虑到电场的远程作用和周期性边界条件的问题,直接解析计算由 HAP 晶体离子对周围环境产生的电场相对比较困难。这里,我们采用虚拟质子探针技术进行了分子模拟探测:在研究中,将热平衡后 HAP-水体系的构型中的水从体系中去掉,在 HAP 晶面之间放入一个虚拟质子,虚拟质子的质量与真实的质子相同但带电量降低为 $0.001e$ (e 为元电荷),以减小电场相互作用力。虚拟质子与其他离子之间的 LJ 作用力为零,所以虚拟质子在该晶面间中只受到电场作用。同时在模拟时保持体系 HAP 的构型不变,以防止因 HAP 结构弛豫而导致的电场变化(如图 3 所示)。经轨迹分析发现,虚拟质子(下简称为粒子)在 HAP 晶面间的电场作用下作匀加速直线运动(除非粒子碰到 HAP 晶面的 Ca、P 位点)。通过对轨迹的拟合可以得到粒子的加速度(相关系数大于 0.9999,见图 4,拟合曲线与轨迹曲线几乎重合),根据电场相互作用力和牛顿第二定律, $F = Eq = ma$, (其中 E 为粒子所受电场场强, q 为粒子的所带电荷, m 为粒子的质量, a 为粒子的加速度),就能求出粒子所受电场场强 E ,这也就是 HAP 晶面间体相水所处的外电场。经计算,对于不同的体系, HAP 晶面间的场强约为 $20 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ 。同样,对于因 HAP 晶体间的远程静电作用而产生对水体的压强也很难通过解析方法得到,但可以根据晶面间体相水的密度和电场环境下的

表 3 不同 HAP-水体系的内能和压强

Table 3 Internal energies and pressures of different HAP-water systems

Surface	System			Internal energy (rmsd) / (kJ·mol ⁻¹)	Pressure (rmsd) / Pa
	Density / (kg·m ⁻³)	Electrical field / (V·nm ⁻¹)	Water numbers		
(001)	1 250	20.06	1 534	-46.14(0.08)	1.460(0.266) × 10 ⁸
	1 250	0	1 534	-42.39(0.11)	1.108 6(0.038 4) × 10 ⁹
*	1 000(<i>NPT</i>)	0	1 534	-41.07(0.06)	1 × 10 ⁵
(100)	1 230	19.80	1 552	-47.48(0.09)	1.776 5(0.037 9) × 10 ⁹
	1 230	0	1 552	-42.26(0.11)	9.843(0.378) × 10 ⁸
*	1 000(<i>NPT</i>)	0	1 552	-41.08(0.06)	1 × 10 ⁵

* *NPT* ensemble, $P=1 \times 10^5$ Pa, density is about 1 000 kg·m⁻³.

*NVT*系综模拟评估晶面间的水的压强。模拟结果表明,对于不同体系晶面间的体相水相当于处于 20 V·nm⁻¹ 左右的高强电场以及高压环境中(见表 3)。

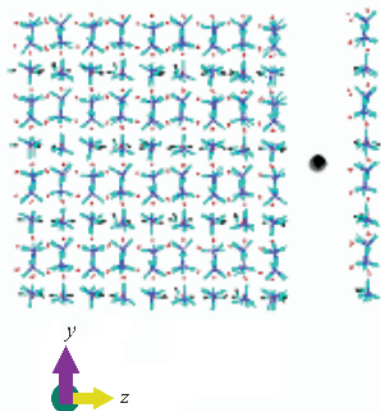


图 3 虚拟质子的放置
Fig.3 Deposition of pseudo-proton

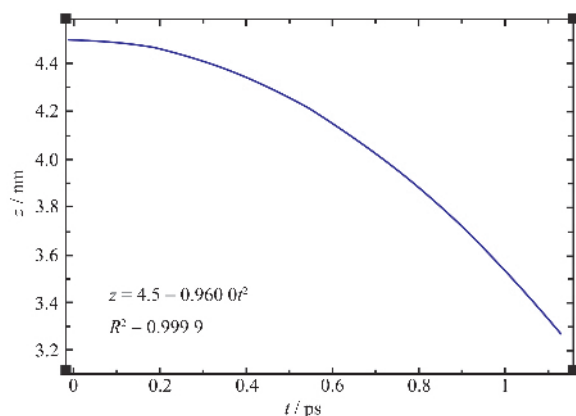


图 4 虚拟质子运动轨迹拟合图
Fig.4 Fitted curve of the pseudo-proton trajectory

2.3 水的取向分布

由于 HAP 晶体存在极性,晶面间的体相水同时也被极化了,水按电场方向(晶面垂直方向)定向排列,水的偶极距方向与晶面垂直方向的夹角接近

160°或 20°,具有界面取向特征的水的厚度大约为 0.3 nm 左右(见水的偶极夹角图,图 5 和图 6)。晶面水化层中的水分子为适应晶面的 Ca 和 P 位点分布而定向吸附,它们的取向是由最内层逐级向外层传递的(图 5~8)。

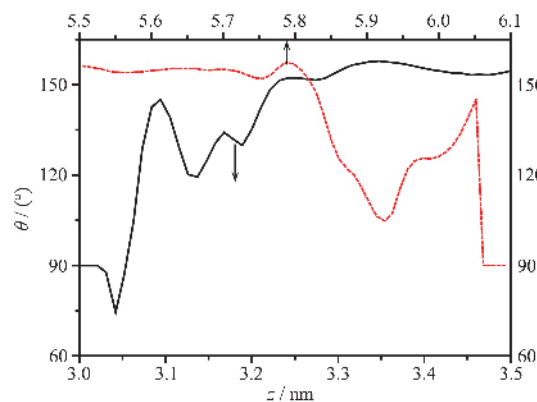


图 5 HAP(001)界面水偶极夹角分布
Fig.5 Dipole angle profile of water on the HAP (001) face

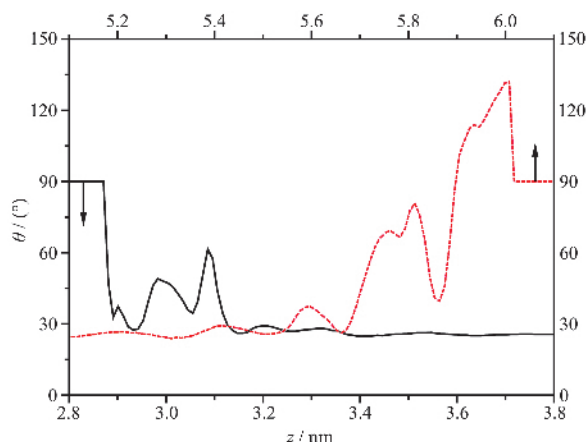


图 6 HAP(100)界面水偶极夹角分布
Fig.6 Dipole angle profile of water on the HAP (100) face

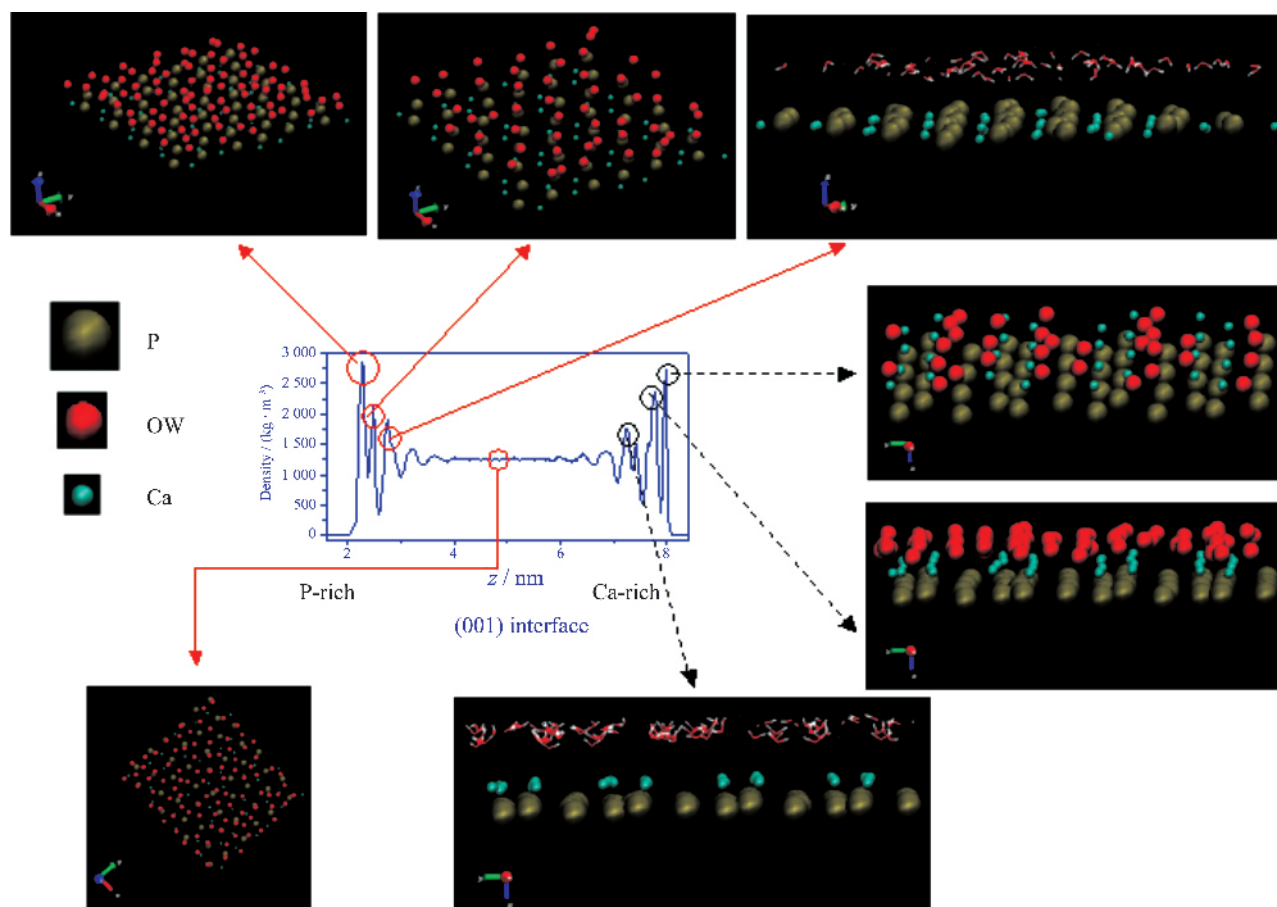


图 7 HAP(001)界面不同水层的结构

Fig.7 Structure of the different water layers on the HAP (001) face

为了更好地显示不同晶面上水层的取向和吸附情况,我们将模拟平衡后的体系结构快照图简化,仅仅显示晶面 Ca、P 位点和相关有序水层的结构(图 7 和图 8)。P-rich(001)晶面的 P 和 Ca2 位点处在同一平面,在 P-rich(001)晶面附近的第一和第二层的吸附水在与晶面平行的方向具有一定的有序性和吸附位点的取向性,为单分子吸附层(见图 7 上部分,密度分布左侧峰所指图像):第一层水主要占据 Ca2 位点,第二层水主要占据 P 位点,这两层水交错排布(见图 7,靠近 P-rich 晶面的第一和第二峰所指图像。为简化起见,图中只显示 Ca2(小球,绿色),P(大球,棕色)和 OW(中球,红色));第三层水在晶面平行方向的有序结构已经变得不明显了,但在晶面垂直方向的层状分布特点依然存在。这层水已被晶面间的高电场环境所极化,水中的氢原子均朝向 P-rich 晶面(见图 7,靠近 P-rich 晶面的第三峰所指图像,白色为氢原子,红色为氧原子),表明 P-rich(001)晶面整体上呈现负电性。而 Ca-rich(001)晶面的 Ca1 处在最外

层,部分 P 也直接暴露在外,该晶面附近的第一、第二和第三吸附水层在与晶面平行的方向也具有一定的有序性和吸附位点的取向性,其中第一、第二吸附水层为单分子吸附层(见图 7,密度分布图右侧 Ca-rich 区所指图像):第一吸附水层主要占据两排 Ca1 位点的外侧上方,而第二层水主要占据两排 Ca1 位点之间的正上方以及直接暴露在外的一排 P 位点正上方的两侧。而第三层水则主要占据直接暴露在外的一排 P 位点正上方的两侧,但在平面方向的有序性减弱。该水层极化特征明显,OW 朝向 Ca-rich(001)晶面,表明 Ca-rich 晶面在整体上呈现正电性,而三层水也是交错地进行排列。

虽然(100)晶面附近的水也呈层状分布(见图 2 和图 8),但在结构和取向上与(001)晶面(见图 1 和图 7)略有不同。对于 P-rich(100)晶面,P、Ca2 和 OH 处在同一平面,Ca2 和 P 位点交错放置,两排 Ca2 之间是 OH(见图 8 右侧及下侧所示)。第一吸附层的部分水分子可以插入到 OH 通道的空隙中(见图 8 右下

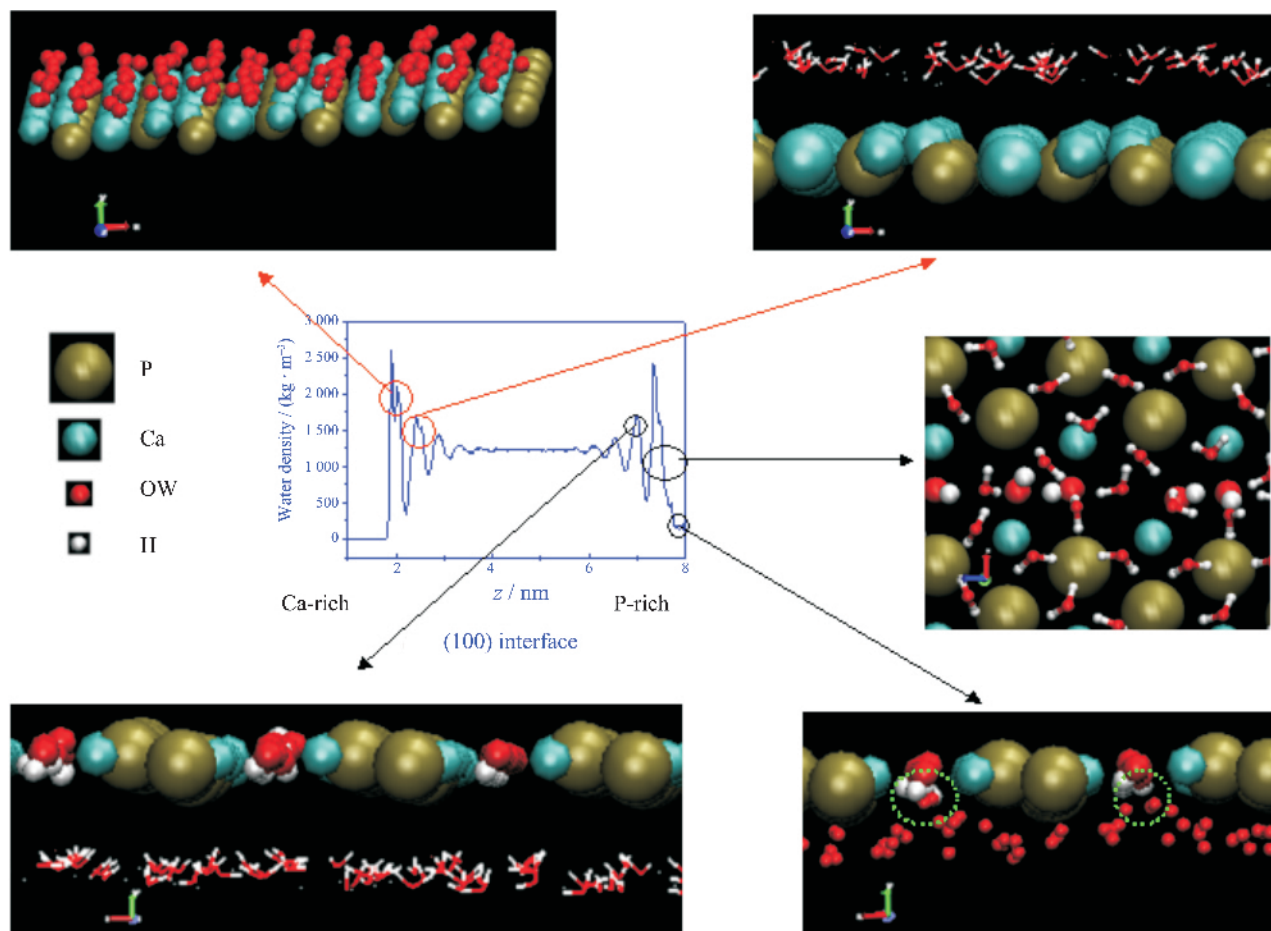


图 8 HAP(100)界面不同水层的结构

Fig.8 Structure of the different water layers on the HAP (100) face

图圈中所示,红色小球为 OW)。其余水分子则主要嵌插到 Ca2 和 P 的位点之间 (见图 8 密度分布图右侧的第一峰所指图像)。由于 Ca2 和 P 位点已被第一吸附水层所占据,第二吸附层未见有明显的位点吸附倾向性,但该层水分子中的氢原子在整体上倾向于朝向 P-rich 晶面,表明 P-rich(100)晶面在整体上带负电性;对于 Ca-rich(100)晶面,Ca1 位点处在最外层,Ca2 位点直接暴露外,P 位点也有部分暴露外,见图 8 左上图所示。从该图可以看出,Ca-rich (100)晶面的第一吸附水层主要占据 Ca 位点,在晶面方向上呈有序排列。第二吸附水层主要占据 Ca2 位点和 P 位点,但在晶面方向上有序性不明显。从整体上看,氧原子倾向于朝向 Ca-rich 晶面,说明了 Ca-rich 的(100)晶面还是带正电性。

对比 HAP 常见晶面上的水结构,我们可以发现 (001)晶面附近具有 2 层明显的有序单分子水层,而 (100)晶面只有 1 层(见图 7 和 8)。这表明了 HAP 晶体在它的晶体学[001]方向上具有更强的极性,可诱

导出更多的有序结构化水层。此外在同一晶面方向上的水在 Ca-rich 和 P-rich 层的吸附位点也是各不相同的,基本上具有 3 种形式:优先吸附 Ca 位点、P 位点以及 Ca 和 P 位点间,说明了水在晶面的吸附形式也具有多样性。

分子运动的轨迹表明处在最靠近晶面的第一吸附水层为固化水,水分子被紧紧地吸附在晶面的作用位点上,水分子的扩散性被大大减弱,从水的密度分布来看,对应的峰形尖锐,这也表明这层水具有固态特征。这些固化水层的结构是与 HAP 晶面上的 Ca、P 位点匹配的,原有水的四面体氢键网络遭到了破坏,这就导致这层水具有不同于常态冰或水的行为。研究表明,由于无机盐晶面的静电作用和界面效应会造成晶面间的界面水表现出与常规水许多不同的性质(熔点、扩散、粘度、介电性质等等)^[6,27-29]。这类冰结构的吸附水层可以通过基于同步辐射技术的 X-射线光谱分析方法加以检测和论证^[11,12,25,26]。Wilson 等^[30]通过固体核磁共振(ssNMR)研究发现了在骨和

人工合成的磷灰石表面有高度结构化的层状水存在,这可以佐证我们的模拟结果。Park 等^[7]通过 X-射线反射技术证明一种与 HAP 晶体结构非常接近的 FAP 晶体(100)界面也具有明显两层不同的结构水层。这种层状分布特征的水层也见于其他磷酸盐晶体界面,如磷酸二氢钾(KDP)^[8]。

这些固化的高度结构化水层对于晶面融合的动力学过程将产生重要的影响。在晶面的融合过程中,离晶面距离较远(1 nm 以外)的水为体相液态水,在晶面间的压力作用下可以容易地逃逸出去;而最靠近晶面的 1~2 层水具有类冰固化特性,在晶面间的挤压下,由于类固态水具有的强粘滞力,这些水滑出晶面的阻力较大。所以从动力学角度看,这些层状结构化水层会阻碍晶面的融合。

人们对 HAP 矿化过程的研究和理解中,往往忽视水在其中所起的作用。尽管 HAP 颗粒本身表面结构的各向异性才是导致其界面溶液结构各异性特征的根本原因,但由于晶面附近存在结构化水层,因而不可简单地将晶面附近的水仅仅作为屏蔽电场的介质看待。它的行为,从动力学角度,对 HAP 晶体的生长、溶解、生物分子修饰等矿化相关过程具有重要的影响。Wilson 等^[30]则认为,骨的无机矿物(HAP)表面的结构化水层对骨材料的力学特性具有重要的影响。HAP 界面的层状水的作用仍有待更深入的探索,对这些过程的计算模拟也有待今后深入开展。

3 结 论

HAP-水界面体系的分子动力学模拟提供了详细的界面结构信息,这些信息揭示了在界面复杂环境下,HAP-水界面上具有高度结构化的水层,水层的有序结构随着离 HAP 界面距离的改变而变化,并且第一吸附水层的有序结构与晶面 Ca、P 位点具有匹配性。由于 HAP 晶体的极性和静电远程相互作用,HAP 晶面间的水是处在高电场和高压强环境。HAP 晶面附近所形成的高度结构化水层,可阻止溶液中的离子自由进出 HAP 晶面,从而对 HAP 晶面的生长和溶解过程具有重要的影响作用。

必须指出的是,虽然通过经验力场进行分子动力学模拟时并没有考虑量子效应,对于诸如质子转移等涉及化学反应的过程无法直接通过分子动力学模拟加以研究。但简单的经验力场可以通过静电作用和原子部分电荷的方式很好地描述水在各种环境下的氢键网络和水结构问题^[31]。虽然我们在构建模

型时,只构建了理想的平整 HAP-水界面,而在真实体系中 HAP 晶面可能存在台阶和缺陷,但溶液环境的 AFM 实验^[32]表明,在 HAP 界面存在大量几十到几百 nm² 的 HAP 台阶平面,而我们的模拟结果在物理上反映的就是这些理想台阶平面上的水的结构和行为。

参考文献:

- [1] Mathew M, Takagi S. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **2001**, **106**(6):1035~1044
- [2] Demer L L, Tintut Y. *Arterioscler Thromb Vasc. Biol.*, **2003**, **23**(10):1739~1743
- [3] Hayes C W, Conway W F. *Radiographics.*, **1990**, **10**(6):1031~1048
- [4] Hauptmann S, Dufner H, Kast S M, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, **5**(3):635~639
- [5] Zahn D, Hochrein O. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, **5**(18):4004~4007
- [6] Mkhonto D, de Leeuw N H. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**(9):2633~2642
- [7] Park C, Fenter P, Sturchio N C, et al. *Am. Mineral.*, **2004**, **89**(11~12):1647~1654
- [8] Reedijk M F, Arsic J, deVries S A, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, **90**(6):066103
- [9] Wang J W, Kalinichev A G, Kirkpatrick R J. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2004**, **68**(16):3351~3365
- [10] Michot L J, Villieras F, Francois M, et al. *C. R. Geoscience*, **2002**, **334**(9):611~631
- [11] Fenter P, Cheng L, Park C, et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2003**, **67**(22):4267~4275
- [12] Park S H, Sposito G. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, **89**(8):085501
- [13] Moreno E C, Kresak M, Hay D I. *Calcif. Tissue Int.*, **1984**, **36**(1):48~59
- [14] Nikolenko N V, Esajenko E E. *Ads. Sci. Tech.*, **2005**, **23**(7):543~553
- [15] Kay M I, Young R A, Posner A S. *Nature*, **1964**, **204**(4963):1050~1052
- [16] Wilson R M, Elliott J C, Dowker S E P. *Am. Mineral.*, **1999**, **84**(9):1406~1414
- [17] Hochrein O, Kniep R, Zahn D. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(8):1978~1981
- [18] Hermans J, Berendsen H J C, van Gunsteren W F, et al. *Biopolymers*, **1984**, **23**:513~518
- [19] Berendsen H J C, van der Spoel D, van Drunen R. *Comp. Phys. Comm.*, **1995**, **91**(1~3):43~56
- [20] Lindahl E, Hess B, van der Spoel D. *J. Mol. Mod.*, **2001**, **7**

- (8):306~317
- [21]Darden T, York D, Pedersen L. *J. Chem. Phys.*, **1993**,**98**(12): 10089~10092
- [22]Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, et al. *J. Chem. Phys.*, **1995**,**103**(19):8577~8592
- [23]Berendsen H J C, Postma J P M, Haak J R, et al. *J. Chem. Phys.*, **1984**,**81**(8):3684~3690
- [24]Tang R, Wang L, Nancollas G H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**(20):2697~2701; *Angew. Chem.*, **2004**,**116**(20): 2751~2755
- [25]Morishige K, Kawano K. *J. Chem. Phys.*, **1999**,**110**(10):4867~4872
- [26]Myneni S, Luo Y, Nilsson A, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2002**,**14**(8):L213~L219
- [27]Zhu Y, Granick S. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**,**87**(9):096104
- [28]Sakuma H, Tsuchiya T, Kawamura K, et al. *Surf. Sci.*, **2003**, **536**(1~3):L396~L402
- [29]Teschke O, Ceotto G, de Souza E F. *Phys. Rev. E*, **2001**,**64** (1):011605
- [30]Wilson E E, Awonusi A, Morris M D, et al. *J. Bone Miner. Res.*, **2005**,**20**(4):625~634
- [31]Guillot B. *J. Mol. Liq.*, **2002**,**101**(1~3):219~260
- [32]Onuma K, Ito A, Tateishi T, et al. *J. Crys. Growth*, **1995**,**154** (1~2):118~125