

B 掺杂 SWCNT 表面吸附 DNA 碱基的理论研究

李来才^{*,a} 张明^a 毛双^a 杨春^b 田安民^c^(a) 四川师范大学化学与材料科学学院 成都 610066^(b) 四川师范大学虚拟现实与可视化计算四川省重点实验室 成都 610066^(c) 四川大学化学学院 成都 610064

摘要 采用基于密度泛函理论的 LDA (PWC)方法对比研究了纯单壁纳米碳管(SWCNT)和 B 掺杂单壁碳纳米管(B doped SWCNT)表面吸附 DNA 碱基(腺嘌呤)A、(胸腺嘧啶)T、(胞嘧啶)C、(鸟嘌呤)G 的吸附特性和本质, 计算研究了最佳吸附位点, 吸附能, 以及稳定吸附模型的电子结构. 结果表明掺杂元素 B 的引入不会造成 SWCNT 的结构畸变, 可以局部影响碳纳米管的电子结构, 有效增强 SWCNT 与 DNA 碱基之间的电子相互作用, DNA 碱基以化学吸附的形式修饰在 B 掺杂 SWCNT 的表面. 研究结果预示 B 掺杂 SWCNT 表面修饰 DNA 碱基有潜力成为 DNA 生物传感器生物识别界面的主要成分.

关键词 单壁碳纳米管; B 掺杂; DNA 传感器; 表面修饰; 密度泛函理论

Theoretical Investigation on the Adsorption of DNA Bases on B-doped SWCNT Surface

Li, Laicai^{*,a} Zhang, Ming^a Mao, Shuang^a Yang, Chun^b Tian, Anmin^c^(a) College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066^(b) Visual Computing and Virtual Reality Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan Normal University, Chengdu 610066^(c) Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064

Abstract A comparative study was conducted to assess the adsorption and characteristics of the four types of DNA bases, A, T, C, and G, on pristine and B-doped SWCNTs by density functional theory calculations with LDA (PWC) method. The configurations of the best sites, the adsorption energies in the best sites and the electronic structures of stable adsorption models, including DOS, PDOS, electron density map, mulliken charge properties of DNA bases and B atom before and after adsorption on pristine and B-doped SWCNTs have been investigated. And the frontier orbital energy gap and charge transfer of DNA bases adsorption on pristine and B-doped SWCNTs have been also investigated. The results indicated that the best adsorption site of DNA base adsorption on pristine and B-doped SWCNTs was on the top of carbon and B atoms. The bases A, G were adsorbed on pure SWCNT by weak interaction, the bases T, C were adsorbed on pure SWCNT by strong chemical interaction. The bases A, T, C, G were adsorbed on B-doped SWCNT by chemical interaction. After B doping, the structure of the SWCNT was not distorted, however, the local electronic structure was modified. The frontier orbital energy gap of SWCNT could be effectively reduced by B doping. Moreover, the electronic reactivity with the DNA bases of SWCNT were enhanced by B doping. The DNA bases on the surface of B-doped SWCNT could be modified by Chemical adsorption. This method for the modification of DNA bases on B-doped SWCNT surface has great potential for the construction of DNA biosensors of biorecognition interfaces.

Keywords SWCNT; B-Doping; DNA biosensors; surface modification; density functional theory

1 引言

电化学 DNA 生物传感器可以利用碱基配对原则, 定向测定特有的 DNA 碱基序列和识别特殊基因的一种工具^[1,2], 主要有两部分组成: 一是可以选择性分析碱基序列的生物识别界面, 二是将生物识别信号有效转化为电信号的转化器件. 生物识别界面是指将单链 DNA 作

为探测链固定在电极表面并镶嵌进入信号转换器件中制备成的生物识别系统^[3~6]. 信号转换器件是指得到高效率的电极表面转换信号. 其中生物识别界面的制备过程中如何在电极表面有效固定探测单链 DNA 是决定生物传感器检测效率和准确度的关键技术^[7,8]. 目前围绕如何提高 DNA 生物传感器的生物识别效率和信号转换效率, 科研工作者开展了广泛的研究; 早期的探测

* E-mail: lilcmail@163.com Tel.: 13668183419

Received October 21, 2014; published January 6, 2015.

Project supported by the Foundation of Sichuan Province (No. 2014JY0099) and Department of Education of Sichuan Province (Nos. 13ZA0150, 14ZB0028).

项目受四川省科技厅基金(No. 2014JY0099)和四川省教育厅重点基金(Nos. 13ZA0150, 14ZB0028)资助.

DNA 链在电极表面的固定方式采用的是静电吸附, 好处在于其不需要复杂的表面化学过程, 制备较容易. 缺点在于探测链 DNA 对电极表面有着较强的亲和力, 这种较强的亲和力导致探测链 DNA 多个点都固定在了电极表面. 使用过程中导致 DNA 双螺旋结构难以形成, 产生较低的杂合效率和检测信号^[9,10]. 现有的另一种方法是使得探测链和电极表面以化学键相结合^[11], 可以选择性地将 DNA 探测链固定在电极表面, 将多点固定转换为选择性单点固定, 这种方法克服了静电吸附固定探测链 DNA 的不足, 是发展新型 DNA 生物传感器的主要研究方向^[12~14]. 碳纳米管具有非常大的比表面积, 其超共轭的 π 电子体系使其表面和外表面容易吸附其它分子. 表面吸附分子后的碳管既保留了纳米管原有的电子结构, 又整合了被吸附分子的功能, 功能化修饰后的碳纳米管即具有共价固定探测链 DNA 的优势, 又具有较高的电子传递效率^[15~17]. 使用碳纳米管作为探测电极, 有效测定 DNA 序列或其它生物信号的研究已有大量的报道^[18~22]. 理论研究表明碱基与纯净碳管之间的相互作用主要是范德华力或者碱基杂环与纳米管上的六边形碳环形成的 π - π 共轭作用^[23~26]. 曹泽星等^[27]的研究表明单个碱基在碳纳米管上的吸附主要为物理吸附. 然而如何使得原本以物理吸附为主的 DNA 碱基与碳纳米管的相互作用转化为化学吸附的形式, 共价固定 DNA 探测链, 形成功能化修饰后的碳纳米管引起了我们的研究兴趣, B 元素在周期表中与 C 元素相邻, 使用 B 元素替换掺杂碳纳米管中的 C, 部分改变碳管的电子结构可以形成有缺电子中心的碳纳米管^[28,29], 同时去质子化后的碱基自由基可以填补 B 掺杂碳管的缺电子中心, 形成化学吸附. 宋晨等应用分子动力学方法研究了 DNA 碱基自由基修饰单壁碳纳米管后 DNA 碱基对之间的自组装性能^[30]. 我们以此为依据, 建立了 B 元素掺杂单壁碳纳米管 SWCNT 与 DNA 碱基自由基的相互作用模型, 研究 B 掺杂单壁碳纳米管与(腺嘌呤)A、(胸腺嘧啶)T、(胞嘧啶)C、(鸟嘌呤)G 四种碱基的相互作用规律. 希望能够为 B 掺杂单壁碳纳米管的功能化应用提供有用的理论信息.

2 计算方法与模型

本研究选取了具有代表性的 16 层的(8, 0)半导体 SWCNT(包含 128 个碳原子)作为碳纳米管计算模型. 为避免 SWCNT 之间以及碱基分子之间的镜像相互作用我们设计了 $2\text{ nm} \times 2\text{ nm} \times 1.7\text{ nm}$ 的超大晶胞作为周期边界条件, 在此基础上将一个 B 原子替换碳管上的 C 原子, 组成理想的 B 掺杂碳纳米管. 运用全电子线性组合原子轨道的密度泛函理论, 采用 Material Studio 中的 dmol³ 程序包进行计算^[31]. 计算采用局域梯度近似 LDA^[32]中的 PWC 交换相关函数和包含 P 极化函数的双

数字基组 DNP 对所研究模型进行计算. 对 B 原子掺杂体系考虑了自旋极化作用, 因为未配对电子的引入打破了 SWCNT 原有的自旋简并形成了开壳层体系. 几何优化时对 SWCNT 布里渊区 K 点取样采用 Monkhorst-Pack 方法按照 $K=1 \times 1 \times 2$ 布点, 文献[33, 34]表明对 SWCNT 布里渊区取 2 个 K 点可以得到比较可靠的计算结果. 进行电子结构性质计算时布里渊区 K 点取样采用 Monkhorst-Pack 方法, 按照 $K=10 \times 10 \times 1$ 布点, 有大量文献报道了使用与本研究类似的碳纳米管与分子之间的吸附作用的模型和计算参数与方法得到可靠的研究结果^[35,40]. 本研究相关计算模型如图 1.

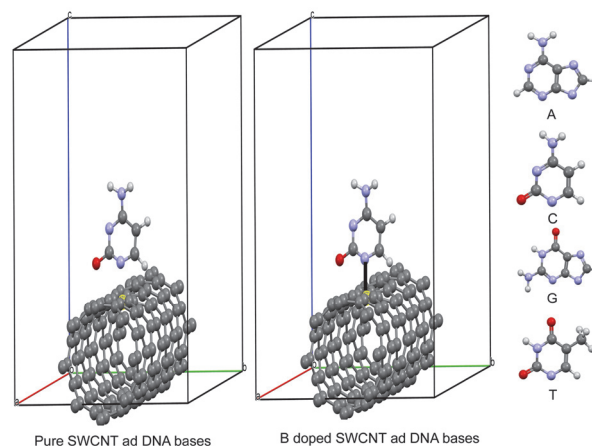


图 1 纯单壁碳纳米管和 B 掺杂单壁碳纳米管吸附 4 种 DNA 碱基的计算模型

Figure 1 The Calculation model of pure SWCNT and B doped SWCNT adsorbed DNA bases

3 计算结果与讨论

为研究 4 种 DNA 碱基与本征 SWCNT、B 掺杂 SWCNT 的相互作用, 定义其吸附能 E_{ad} 如下:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{complex}} - E_{\text{SWCNT}} - E_{\text{bases}}$$

E_{complex} 是指 DNA 碱基吸附在纯 SWCNT 和 B 掺杂 SWCNT 表面时体系的总能量, E_{SWCNT} 是本征或 B 掺杂 SWCNT 的能量, E_{base} 是 DNA 碱基的能量.

3.1 DNA 碱基在纯 SWCNT 上的吸附

我们考虑了多种 DNA 碱基在 SWCNT 上的吸附初始结构, 如碱基自由基的氮原子在碳纳米管 C 原子的顶位, 桥位以及空位等情况, 曹泽星等^[25]的研究表明 DNA 碱基会以平行于 SWCNT 六元环的方式物理吸附在碳管上, 本文研究的目的在于考察碱基在 SWCNT 上的化学吸附规律, 故不考虑平行位的初始吸附情况. 经过全优化后四种碱基的最佳吸附位点均在 C 原子顶位上, 图 2 给出了优化后的 DNA 碱基在纯 SWCNT 上的最稳定结构吸附模型以及吸附 C 原子与被吸附 N 原子间的距离. DNA 碱基与纯 SWCNT 的吸附能见表 1.

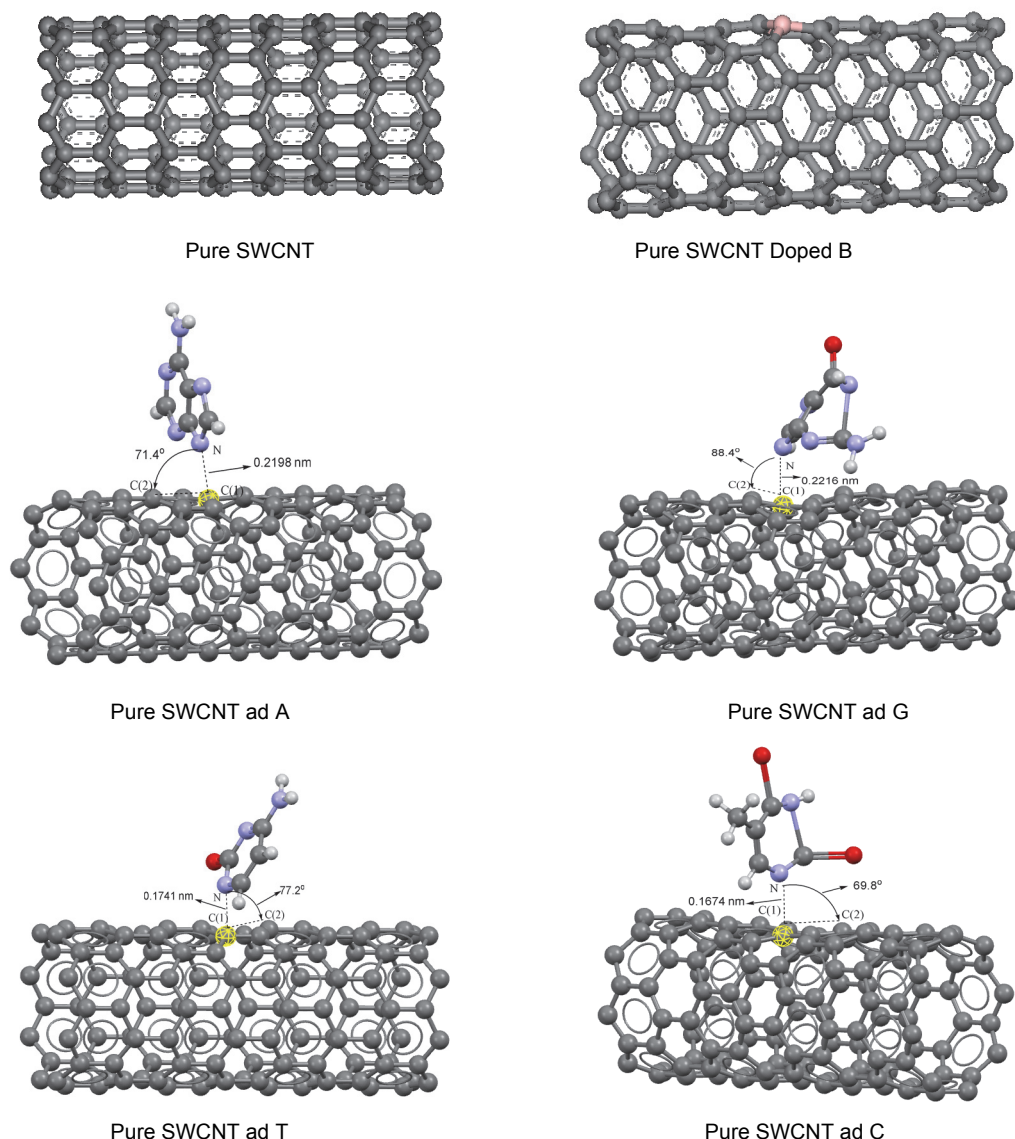


图2 纯单壁碳纳米管吸附4种DNA碱基的稳定结构、C-N间的距离(nm)以及碱基与碳管之间的吸附角(°)

Figure 2 The stable structure of DNA bases adsorbed on Pure SWCNT, the distance between C-N (in nm) and adsorption angle between the bases and carbon nanotubes (°)

表1 DNA碱基在纯SWCNT上的吸附能

Table 1 Adsorption energy of DNA bases adsorbed on pure SWCNT

$E_{\text{SWCNT pure}}/\text{eV}$	E_{A}/eV	E_{T}/eV	E_{C}/eV	E_{G}/eV	$E_{\text{complex}}/\text{eV}$	$E_{\text{(Pure)ad}}/\text{eV}$
-1075.12	-78.59	-76.16	-65.97	-83.81	$E_{\text{complex A}}$	-1154.09
					$E_{\text{complex T}}$	-1152.81
					$E_{\text{complex C}}$	-1146.52
					$E_{\text{complex G}}$	-1158.99
						-0.38
						-1.53
						-5.43
						-0.06

由图2可以看出4种DNA碱基可以在纯单壁碳纳米管C原子的顶位吸附,吸附的碳纳米管与被吸附的DNA碱基构型没有产生较大的畸变.由表1中的吸附能数据可知,4种碱基在纯的SWCNT上的吸附能为负值,且 $E_{\text{(pure)ad}}$: $\text{C} > \text{T} > \text{A} > \text{G}$,除碱基T和C以外,其它两种碱基在纯单壁碳纳米管上的吸附能均为较小的负值,说明纯单壁碳纳米管对DNA碱基A和G的吸附并不稳定,

有易于脱附/(解吸附)的可能.同时,对比单壁碳纳米管吸附4种DNA碱基稳定结构图可以看出,吸附碱基T和C的C(1)原子有着明显向上凸的趋势,其它两种碱基分子稳定吸附构型下的C(1)原子没有表现出明显的上凸趋势,碳纳米管吸附碱基A和G的稳定构型下的C(1)原子在碳管中的位置几乎没有变化.这说明DNA碱基T和C对碳纳米管局部电子结构的影响较大,DNA碱基

A、G 对碳纳米管局部电子结构的影响较小. 由图 2 可知, 4 种稳定吸附结构下 C-N 原子的距离大小 $C(C-N) < T(C-N) < A(C-N) < G(C-N)$. 不同分子结构的碱基吸附在单壁碳纳米管上后, 碱基与单壁碳纳米管的吸附角 $N-C(1)-C(2)$ 也不同, 碱基与纯单壁碳纳米管的吸附角与其吸附能的大小并不具有相关性.

3.2 DNA 碱基在 B 掺杂 SWCNT 上的吸附

基于 3.1 节中的模型计算得到的结果, 我们采用替换掺杂的方式, 用一个 B 原子替换 SWCNT 上的一个 C 原子. 本研究的目的在于探讨 B 元素掺杂 SWCNT 对 DNA 碱基的吸附过程, 所以不考虑掺杂比例对碱基吸附过程的影响. 考虑了 B 原子顶位, 桥位, 以及空位的吸附过程, 优化得到了 B 掺杂 SWCNT 表面吸附 4 种

DNA 碱基的稳定构型, 如图 3 所示, DNA 碱基与 B 掺杂 SWCNT 的吸附能见表 2.

由图 3 可以看出, 4 种 DNA 碱基在 B 掺杂 SWCNT 上的稳定吸附位为 B 原子顶位以及非常靠近 B 原子的位置. 产生这两种吸附位点的原因在于 DNA 碱基在 B 掺杂 SWCNT 上吸附的稳定结构并不完全垂直于碳管表面. 与在纯 SWCNT 上的吸附不同的是, T 碱基在 B 掺杂 SWCNT 上的吸附时, 碱基的分子构型产生了微小的畸变. 但其他 3 种碱基在 B 掺杂 SWCNT 上的吸附均可以得到稳定的吸附模型, 且没有改变原有的碱基的分子构型, 说明利用 B 元素掺杂 SWCNT 后表面修饰 DNA 碱基也是功能化修饰单壁碳纳米管的一种可行方法. 由表 2 可知, 与纯 SWCNT 上的吸附不同的是, 4 种 DNA 碱

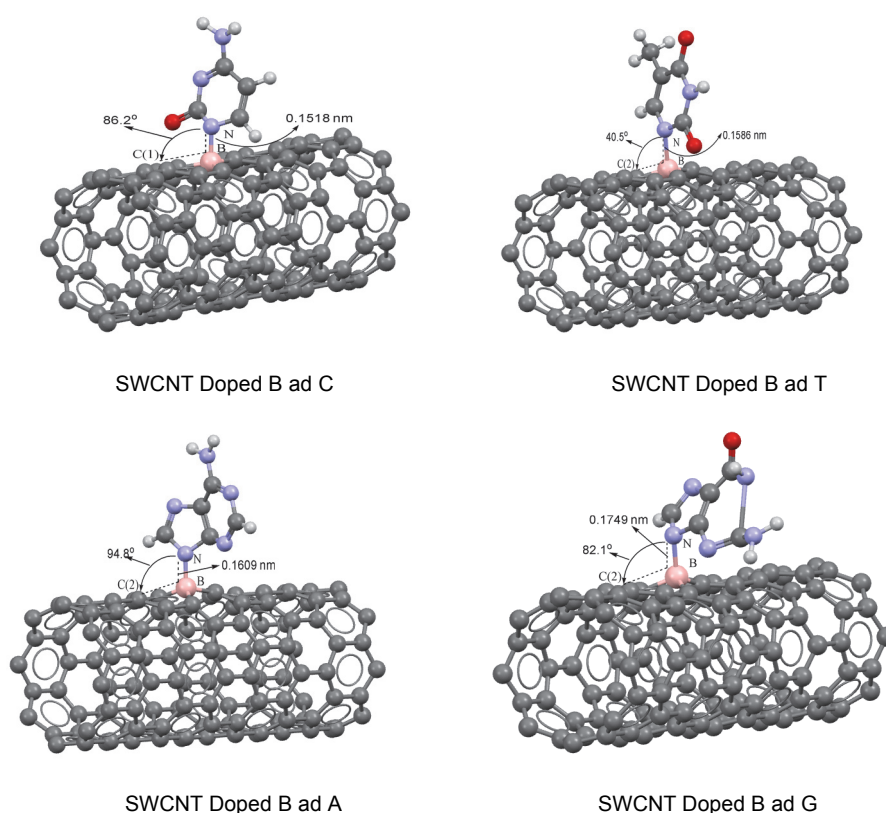


图 3 B 掺杂单壁碳纳米管吸附 4 种 DNA 碱基的稳定结构、B-N 间的距离(nm)及碱基与碳管之间的吸附角($^{\circ}$)

Figure 3 The stable structure of DNA bases adsorbed on B doped SWCNT, the distance between B-N (in nm) and adsorption angle between the bases and carbon nanotubes ($^{\circ}$)

表 2 DNA 碱基在 B 掺杂 SWCNT 上的吸附能

Table 2 Adsorption energy of DNA bases adsorbed on B doped SWCNT

$E_{\text{SWCNTpure}}/\text{eV}$	E_{A}/eV	E_{T}/eV	E_{C}/eV	E_{G}/eV	$E_{\text{complex}}/\text{eV}$	$E_{(\text{doped B})\text{ad}}/\text{eV}$
-1049.47	-78.59	-76.16	-65.97	-83.81	$E_{\text{complex A}}$	-1129.69
					$E_{\text{complex T}}$	-1127.89
					$E_{\text{complex C}}$	-1122.88
					$E_{\text{complex G}}$	-1134.76

基在 B 掺杂 SWCNT 上的吸附能均为较大的负值, 吸附后复合物的能量小于吸附前各物质的能量之和, 说明碱基在 B 掺杂 SWCNT 上的吸附过程是一个放热过程, 吸附过程有利于体系的稳定. 4 种碱基吸附能的大小顺序为: $E_{(\text{doped B})\text{ad}}: \text{C} > \text{T} > \text{A} > \text{G}$, 比较图 3 中 B 掺杂 SWCNT 的吸附 4 种 DNA 碱基的稳定结构可以看出, 4 种稳定结构中的 B 原子均有着明显的上凸趋势. 比较 4 种稳定结构中 B 原子与被吸附 N 原子之间的距离, 发现 $\text{C}(\text{B}-\text{N}) < \text{T}(\text{B}-\text{N}) < \text{A}(\text{B}-\text{N}) < \text{G}(\text{B}-\text{N})$, 与 4 种碱基在纯 SWCNT 上吸附距离相比明显减小, 说明 B 元素掺杂会拉近碳纳米管与碱基之间的距离, 使其吸附更加牢固. 比较 4 种吸附模型 B-N 间的距离顺序与吸附能大小, 吸附能的大小与 B-N 原子间的距离值具有一定的相关性. 通过比较 B 元素掺杂前后 SWCNT 对 4 种 DNA 碱基的吸附情况, 可以看出, 未掺杂 B 元素时 SWCNT 对碱基 A 和 G 的吸附能较小, 对 T 和 C 的吸附能相对 A 和 G 相比较大, 然而, 掺杂 B 元素后 SWCNT 对 4 种 DNA 碱基的吸附能均增大, 说明掺杂元素 B 的引入可以有效增强 SWCNT 对 DNA 碱基的吸附.

3.3 SWCNT 表面吸附 4 种 DNA 碱基的电子结构

为了进一步了解 DNA 碱基在 SWCNT 表面的吸附过程以及成键特征, 我们研究了图 2 和图 3 八种模型下吸附体系的电子结构. 给出了纯 SWCNT 和 B 掺杂 SWCNT 两种类型下吸附 4 种 DNA 碱基的总态密度、分态密度、电子密度图, 电子密度截面投影图, 吸附前后主要参与吸附过程的 B 原子和被吸附原子 N 的密立根电荷值, 见图 4, 图 5 和表 3. 8 个稳定模型的前线轨道能隙和电荷转移值见表 4.

比较未吸附碱基时纯 SWCNT 和 B 掺杂 SWCNT 两种模型的总态密度以及分态密度图, 可以发现两者总体相似, 分态密度图有略微的差异, 主要表现在与未掺杂的纯 SWCNT 相比, B 掺杂 SWCNT 分态密度图中 P 态电子减少, 在费米能级附近的电子态密度以及分态密度没有过多差异, 两者极为相似, 说明掺杂元素 B 的引入只是略微改变了 SWCNT 的电子结构, 并不影响 SWCNT 的原有的机械性, 热力学等宏观性质.

图 4 中 4 种 DNA 碱基在纯 SWCNT 上吸附的总态密度图和分态密度图可以看出, 4 种 DNA 碱基在纯

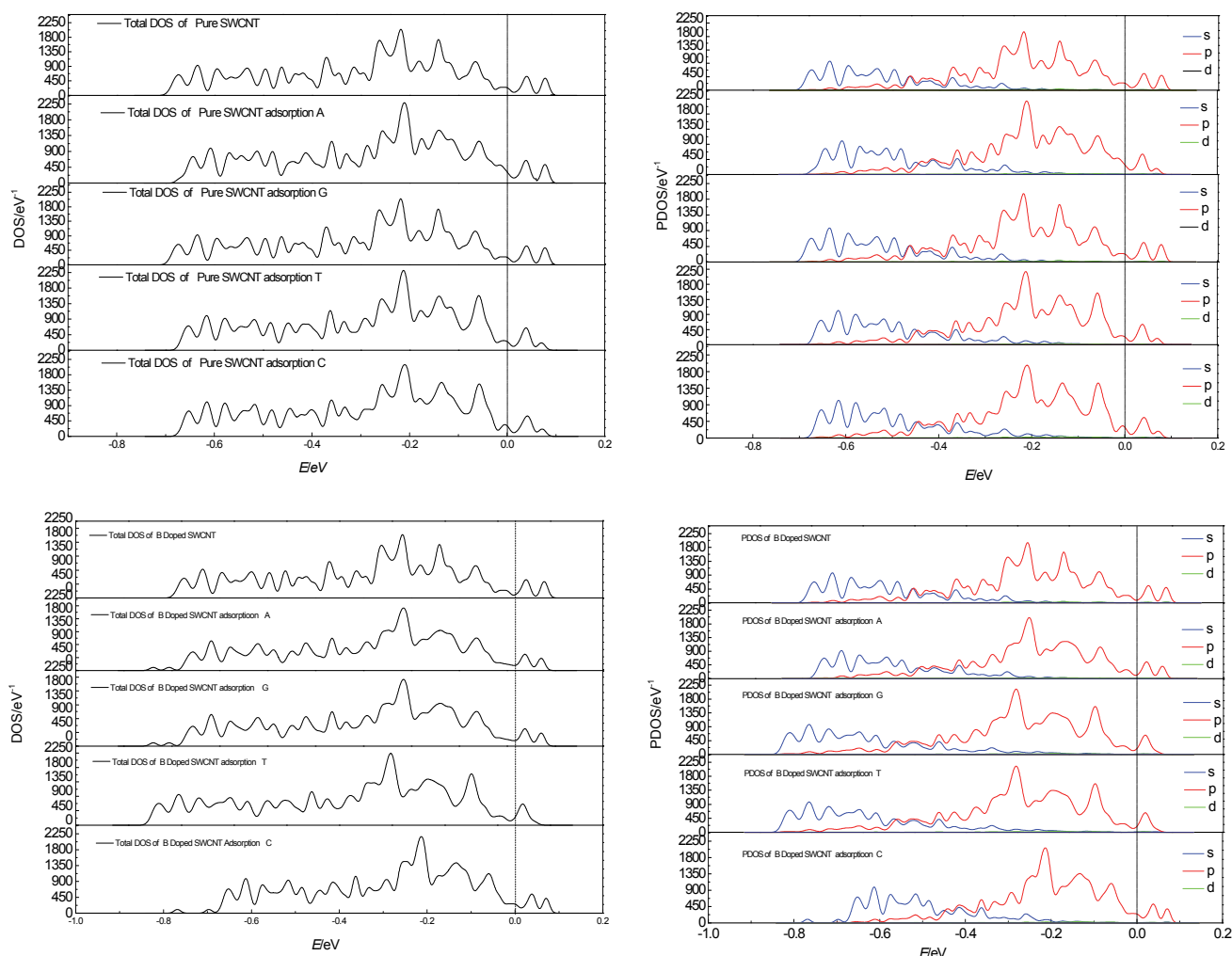


图 4 纯单壁碳纳米管和 B 掺杂单壁碳纳米管未吸附和吸附 DNA 碱基的态密度图和分态密度图

Figure 4 DOS and PDOS of DNA bases adsorbed on pure SWCNT and B doped SWCNT

SWCNT 上的吸附主要分为两大类, A 和 G 相似, T 和 C 相似. 比较纯 SWCNT 和表面吸附 DNA 碱基后纯 SWCNT 的总态密度图和分态密度图可以看出 DNA 碱基 A 和 G 在纯 SWCNT 上吸附前和吸附后纯 SWCNT 的总态密度图和分态密度图几乎没有发生变化, 说明吸附 DNA 碱基 A 和 G 的过程没有对纯碳管的电子结构造成影响, 同时 DNA 碱基 A 和 G 在纯碳管的吸附能值也相对较小, 我们可以判定纯碳管对 DNA 碱基 A 和 G 的吸附过程为物理吸附. 相反, 比较 DNA 碱基 T 和 C 在纯碳管上吸附前后的总态密度和分态密度图可以看出, 吸附后 DNA 碱基 T 和 C 的总态密度和分态密度均发生了不同程度的改变, 由总态密度图可以看出吸附碱基 T 和 C 后碳管费米能级附近的电子数减少, 比较吸附碱基 T 和 C 前后分态密度图的变化可以看出, 纯碳管吸附碱基 T 和 C 后体系 P 电子数明显增多, 这是由于参与吸附的 DNA 碱基 T 和 C 中 N 原子与 SWCNT 的 C 原子的 P 态电子峰重叠. 由此说明碱基 T 和 C 与纯碳管产生了电子相互作用, 纯 SWCNT 对 DNA 碱基 T 和 C 的吸附过程为化学吸附.

同样比较吸附 4 种 DNA 碱基前后 B 掺杂 SWCNT 的态密度和分态密度图, 发现吸附 4 种碱基后的 B 掺杂 SWCNT 的总态密度和分态密度与吸附前相比有着很大的差异, 尤其是费米能级附近的 P 态电子在吸附 4 种 DNA 碱基 A、T、C、G 后均明显增多, 这是由于吸附 DNA 碱基后, B 掺杂 SWCNT 的 B 原子与被吸附 DNA

碱基中 N 原子 P 态电子峰重叠导致总电子数增多, 说明两者之间产生了电子相互作用, 说明 B 掺杂 SWCNT 与 DNA 碱基之间的吸附过程为化学吸附.

表 3 4 种碱基分子与 B 掺杂碳纳米管表面 B 原子吸附前后的 Mulliken 电荷(a.u.)

Table 3 Mulliken charge of DNA bases and B atom before and after adsorption

	A _N	T _N	C _N	G _N	A _B	T _B	C _B	G _B
吸附前	0.212	0.279	0.213	0.212	0.055	0.055	0.055	0.055
吸附后	0.105	0.164	0.189	0.201	0.163	0.149	0.137	0.186

图 5 和表 3 分别给出了纯 SWCNT 和 B 掺杂 SWCNT 吸附 4 种 DNA 碱基稳定结构的电子密度图以及 B 掺杂 SWCNT 吸附 4 种 DNA 碱基的电子局域函数图(ELF)和吸附前后主要参与吸附过程的 B 原子和被吸附原子 N 的密立根电荷值. 图 5 中 4 种碱基在纯 SWCNT 上吸附稳定结构的电子密度图可以看出 DNA 碱基 A 和 G 在纯 SWCNT 上吸附后其电子云与碳管电子云是相互独立, 没有交盖重叠, 相反 DNA 碱基 T 和 C 在纯 SWCNT 上吸附后电子云与碳管电子云之间有着一定程度的交盖重叠, 尤其是碱基 C 的与碳管电子云的重叠效果最为明显, 说明碱基 T 和 C 与纯碳管之间存在电子相互作用, DNA 碱基 T 和 C 在纯 SWCNT 上的吸附是属于化学吸附. 同时由图 5 中各碱基分子在 B 掺杂 SWCNT 上吸附稳定结构的电子密度图可以看出被吸附碱基分子均与 B

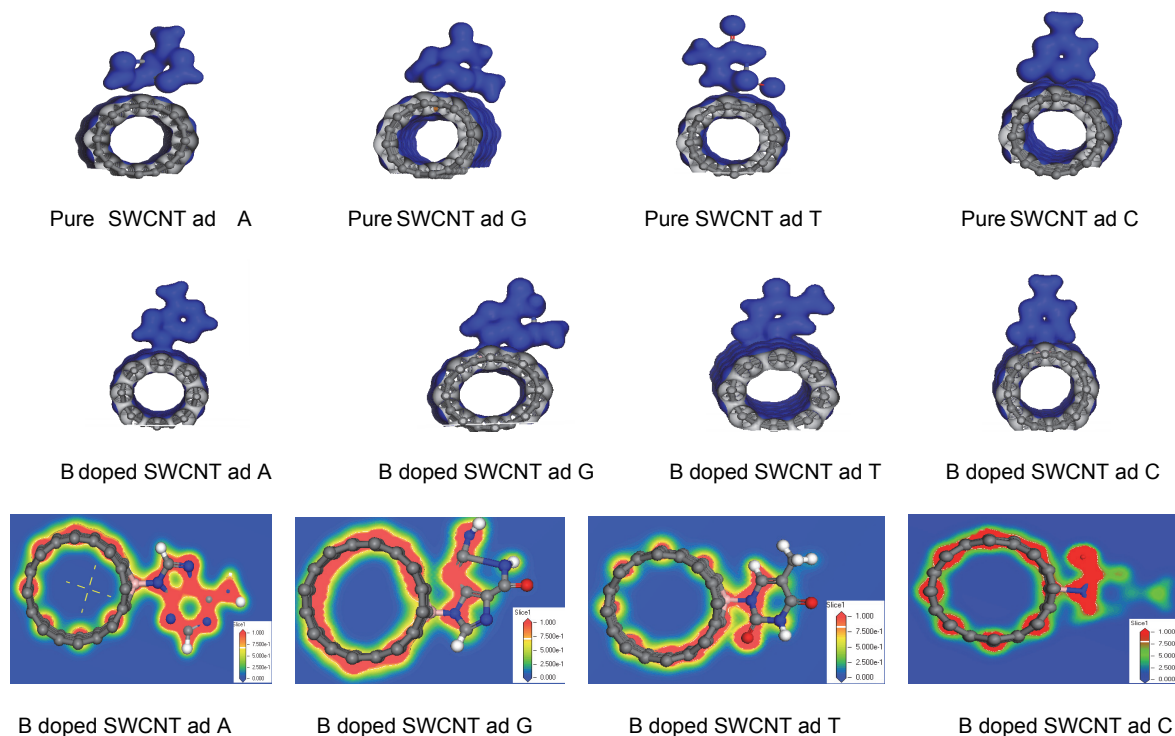


图 5 单壁碳纳米管吸附 4 种 DNA 碱基的电子密度图和 B 掺杂碳管吸附碱基的成键电子密度切面投影图

Figure 5 The electron density map of DNA bases adsorbed on SWCNT and electron density projection under a surface of B doped SWCNT adsorption DNA bases

掺杂 SWCNT 的电子密度有着不同程度的交盖重叠, 说明 4 种 DNA 碱基均与 B 掺杂碳纳米管之间有着一定的电子相互作用. 从电子密度图还可以看出 DNA 碱基与 B 掺杂碳管之间有着明显的化学成键特征. 说明碱基与掺杂碳管之间有着较强的电子相互作用导致了两者之间的电荷转移. 表 3 中列出了吸附前后, B 掺杂 SWCNT 的 B 原子与被吸附 DNA 碱基中 N 原子密立根的电荷值的变化进一步验证了 DNA 碱基与掺杂碳管之间的电荷转移, 具体表现在吸附后 DNA 碱基 N 上的电荷减少, B 原子的电荷增多, 从 DNA 碱基 A、T、C、G 密立根电荷值分别减少了 0.107、0.115、0.024、0.011 a.u., 同样碳管上的 B 原子密立根电荷值分别增加了 0.108、0.094、0.082、0.131 a.u., DNA 碱基中 N 原子密立根电荷减少值的大小顺序与 B-N 原子稳定结构的距离大小顺序一致, 而 B 原子电荷增加值的大小顺序与 B-N 原子距离大小顺序不同, 这是由于 N 原子转移的电子不仅转移到了 B 原子上, 还转移到了 B 原子附近的 C 原子上. 以上分析说明掺杂元素 B 的引入可以明显的改变 SWCNT 的电子传递性能进而改变其对 DNA 碱基的吸附特性. 图 5 为四种 DNA 碱基在 B 掺杂 SWCNT 上的吸附稳定结构的电子密度切面投影, 图中的截面均为垂直于碳管且平行于 DNA 碱基的面, 从图可以直观的看出 B、N 原子价电子的局域分布, 其值在 0.000~1.000 之间, 浅灰色代表电子密度稀少区域, 黑色代表电子密度较大区域. 由图 5 可以看出电子密集在 B 和 N 周围, 较明显的表现出共价键的特征.

表 4 DNA 碱基在纯碳纳米管和掺杂碳纳米管表面吸附的前线轨道能隙和电荷转移

Table 4 The frontier orbital energy gap and charge transfer of DNA bases adsorbed on pristine and B-doped SWCNTs

Species	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	$Q_{\text{T}}/\text{a.u.}$
Pure SWCNT ad A	-4.619	-4.124	0.495	0.024
Pure SWCNT ad G	-4.765	-4.207	0.558	0.019
Pure SWCNT ad T	-4.652	-4.395	0.257	0.112
Pure SWCNT ad C	-5.682	-5.476	0.206	0.201
B Doped SWCNT ad A	-4.708	-4.381	0.327	0.110
B Doped SWCNT ad G	-4.607	-4.204	0.403	0.113
B Doped SWCNT ad T	-4.887	-4.714	0.173	0.207
B Doped SWCNT ad C	-5.362	-5.193	0.169	0.235

表 4 给出了 8 种优化稳定模型计算所得的 DNA 碱基在纯碳纳米管和掺杂碳纳米管表面吸附的前线轨道能隙(ΔE)和电荷转移值(Q_{T}), 此处定义电荷转移值(Q_{T})为吸附后 DNA 碱基各原子的净电荷之和与吸附前 DNA 碱基各原子的净电荷之和的差值. DNA 碱基电荷转移值的大小可以用来表征碱基整体向碳管转移电荷值的多少, 由表 4 中数据可以看出, 碱基在 B 掺杂碳管表面吸附时前线轨道能隙值均小于碱基在纯碳管上吸附时的能隙值, 相对应的电荷转移值也明显大于其在纯碳管上

吸附的电荷转移值. 这说明 B 元素的引入可以有效降低碳管的前线轨道能隙, 提高其电子传导能力. 刘成卜等^[34]研究硫化氢在 B 掺杂碳管表面吸附时也得到类似的结论.

4 结论

本文采用密度泛函理论方法对比研究了具有代表性的(8, 0)纯单壁碳纳米管和 B 掺杂单壁碳纳米管表面修饰 DNA 碱基的吸附特性和本质, 研究结果表明 DNA 碱基 A 和 G 修饰在纯 SWCNT 上的主要形式是物理吸附, 碱基 T 和 C 修饰在纯 SWCNT 上的主要形式为化学吸附, 8 种 DNA 碱基修饰在 B 掺杂 SWCNT 上的主要形式均为化学吸附. 在纯 SWCNT 以及 B 掺杂 SWCNT 上 8 种碱基吸附的稳定位点为 C 原子或 B 原子的顶位. 碱基在 B 掺杂 SWCNT 上的吸附过程是放热过程, $E_{(\text{doped B})\text{ad}}$: C>T>A>G. 对纯 SWCNT 以及 B 掺杂 SWCNT 上吸附 4 种 DNA 碱基稳定结构的电子结构研究发现, B 元素的引入没有对碳管的整体电子结构造成影响, 不会改变碳管固有的热力学性质, DNA 碱基可以以化学吸附的形式修饰在 B 掺杂 SWCNT 的表面, 掺杂元素 B 的引入可以有效增强 SWCNT 与 DNA 碱基之间的电子相互作用. 研究结果预示 B 掺杂 SWCNT 表面修饰 DNA 碱基有潜力成为 DNA 生物传感器生物识别界面的主要组成部分.

References

- [1] Wang, J. *Biosens. Bioelectron.* **2006**, *10*, 1887.
- [2] Gooding, J. J. *Electroanalysis* **2002**, *17*, 1149.
- [3] Zhang, J.-J.; Dai, P.-Q.; Li, C.; Li, N.-W.; Cheng, G.-F.; He, P.-G.; Fang, Y.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 1029. (张佳佳, 代佩卿, 李超, 李南, 程圭芳, 何品刚, 方禹之, 化学学报, **2014**, *72*, 1029.)
- [4] Tu, X.; Manohar, S.; Jagota, A.; Zheng, M. *Nature* **2009**, *460*, 250.
- [5] Dong, X.-Y.; Zhao, W.-W.; Sun, G.-B.; Xu, J.-J.; Chen, H.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1457. (董晓娅, 赵伟伟, 孙国宝, 徐静娟, 陈洪渊, 化学学报, **2012**, *70*, 1457.)
- [6] Vaidya, A. A. *Langmuir* **2004**, *20*, 11100.
- [7] Meric, B.; Kerman, K.; Ozkan, D.; Kara, P. *Electroanalysis* **2002**, *18*, 1245.
- [8] Kerman, K.; Morita, Y.; Takamura, Y.; Ozsoz, M.; Tamiya, E. *Electroanalysis* **2004**, *16*, 1667.
- [9] Gooding, J. J. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1149.
- [10] Watterson, J.; Piunno, P. A. E.; Krull, U. J. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *469*, 115.
- [11] Staii, C.; Johnson, A. T.; Chen, M.; Gelperin, A. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1774.
- [12] Wang, J. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *500*, 247.
- [13] Wang, J.; Xu, D. K.; Erdem, A.; Polsky, R.; Salazar, M. A. *Talanta* **2002**, *56*, 931.
- [14] Chen, C. L.; Yang, C. F.; Agarwal, V.; Kim, T.; Sonkusale, S.; Busnaina, A.; Chen, M.; Dokmeci, M. R. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 095504.
- [15] Khabashesku, V. N.; Margrave, J. L.; Barrera, E. V. *Diamond Relat. Mater* **2004**, *14*, 859.
- [16] Martin, W.; Zhu, W. S.; Krilov, G. J. *Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16076.
- [17] Roxbury, D.; Jagota, A.; Mittal, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13545.
- [18] Ma, Y. F.; Ali, S. R.; Dodoo, A. S.; He, H. X. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16359.

- [19] Liu, S.; Guo, X. F. *NPG Asia Mater.* **2012**, *4*, 1.
- [20] Heng, L. Y.; Chou, A.; Yu, J.; Chen, Y.; Gooding, J. J. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1457.
- [21] Banks, C. E.; Davies, T. J.; Wildgoose, G. G.; Compton, R. G. *Chem. Commun.* **2005**, 829.
- [22] Li, S. N.; He, P. G.; Dong, J. H.; Guo, Z. X.; Dai, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14.
- [23] Kim, J. H.; Kataoka, M.; Jung, Y. C.; Fujisawa, K.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Endo, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4150.
- [24] Jana, D.; Sun, C. L.; Chen, L. C.; Chen, K. H. *Prog. Mater. Sci.* **2013**, *58*, 565.
- [25] Gowtham, S.; Scheicher, R. H.; Pandey, R.; Karna, S. P.; Ahuja, R. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 125701.
- [26] Johnson, R. R.; Johnson, A. T.; Klein, M. L. *Small* **2010**, *6*, 31.
- [27] Cao, Z.-X.; Lin, M.-L. *Chinese Chemical Society 27th Annual Conference Proceedings* 14-9-069, **2010**. (曹泽星, 林铭炼, 中国化学会第27届学术年会论文集, **2010**, 14-9-069.)
- [28] Bezanilla, A. L. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1472.
- [29] Xu, H.; Xiao, J.; Ouyang, F.-P. *Acta Phys. Sin.* **2010**, *59*, 4186. (徐慧, 肖金, 欧阳方平, 物理学报, **2010**, *59*, 4186.)
- [30] Song, C.; Xia, Y. Y.; Zhao, M. W.; Liu, X. D.; Huang, B. D.; Li, F.; Ji, Y. J. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 165430.
- [31] Katz, E.; Willner, I. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1084.
- [32] Khare, B. N.; Wilhite, P.; Quinn, R. C.; Chen, B.; Schingler, R. H.; Tran, B. J.; Imanaka, H.; So, C. R.; Bauschlicher, C. W.; Meyyappan, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8166.
- [33] Srivastva, D.; Menon, M.; Cho, K. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2973.
- [34] Wang, R.-X.; Zhang, D.-J.; Wu, J.; Liu, C.-B. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 107. (王若曦, 张冬菊, 武剑, 刘成卜, 化学学报, **2007**, *65*, 107.)
- [35] Zhang, Y. M.; Zhang, D. J.; Liu, C. B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4671.
- [36] Zhao, Q.; Nardelli, M. B.; Liu, W.; Bernholc, J. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 847.
- [37] Zhang, Y.; Frankin, N. W.; Chen, R. J.; Dai, H. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 35.
- [38] Srivastva, D.; Menon, M.; Cho, K. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2973.
- [39] Wang, R.-X.; Zhang, D.-J.; Zhu, R.-X.; Liu, C.-B. *Sci. Sinica Chim. B* **2013**, *43*, 63. (王若曦, 张冬菊, 朱荣秀, 刘成卜, 中国科学 B, 化学, **2013**, *43*, 63.)
- [40] Zhang, J.-D.; Yang, C.; Chen, Y.-T.; Zhang, B.-X.; Shao, W.-Y. *Acta Phys. Sin.* **2011**, *60*, 106121. (张建东, 杨春, 陈元涛, 张变霞, 邵文英, 物理学报, **2011**, *60*, 106121.)

(Qin, X.)