

双酚 A 在氧化石墨烯表面吸附的分子动力学模拟

林文强 徐斌 陈亮 周峰 陈均朗

Molecular dynamics simulations of the adsorption of bisphenol A on graphene oxide

Lin Wen-Qiang Xu Bin Chen Liang Zhou Feng Chen Jun-Lang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 133102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.133102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.133102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双层 h-BN/Graphene 结构稳定性及其掺杂特性的第一性原理研究

First-principles study on the structure stability and doping performance of double layer h-BN/Graphene

物理学报.2016, 65(13): 136101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136101>

多晶石墨烯拉伸断裂行为的分子动力学模拟

Molecular dynamics study of the tensile mechanical properties of polycrystalline graphene

物理学报.2016, 65(11): 116101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116101>

含单排线缺陷锯齿型石墨烯纳米带的电磁性质

Electromagnetic properties of zigzag graphene nanoribbons with single-row line defect

物理学报.2016, 65(1): 016101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.016101>

第一性原理研究 O₂ 在 TiN₄ 掺杂石墨烯上的氢化

First-principles study on the hydrogenation of the O₂ on TiN₄ embedded graphene

物理学报.2015, 64(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216101>

甲烷在不同分子筛中吸附的理论对比研究

The theoretical study on CH₄ adsorption in different zeolites

物理学报.2012, 61(14): 146802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.146802>

双酚 A 在氧化石墨烯表面吸附的分子动力学模拟*

林文强¹⁾²⁾ 徐斌¹⁾²⁾ 陈亮¹⁾ 周峰³⁾ 陈均朗^{1)†}

1) (浙江农林大学理学院, 临安 311300)

2) (浙江农林大学信息工程学院, 临安 311300)

3) (浙江省辐射环境监测站, 杭州 310012)

(2016年3月12日收到; 2016年4月14日收到修改稿)

双酚 A (bisphenol A, BPA) 是一种内分泌干扰物, 会对机体多方面产生不良影响, 包括生殖系统、神经系统、胚胎发育等. 因此, 在水环境中如何检测和去除 BPA 显得尤为重要. 实验研究表明, 氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 对 BPA 具有优异的吸附去除性能, 但在分子层面的吸附机制尚不清楚. 分子动力学模拟, 能提供 BPA 在 GO 表面的动态吸附过程以及吸附构象等详细信息, 可以弥补实验的不足. 本文利用 GROMACS 分子动力学模拟软件, 系统模拟了 BPA 在含 GO 的水溶液中的吸附过程, 并计算了吸附自由能. 结果显示: 所有的 BPA 均被吸附在 GO 两侧, 通过分析 BPA 的吸附构象以及与 GO 的相互作用, 发现 π - π 疏水作用对吸附起主导作用, 且显示出很好的稳定性, 而静电和氢键作用增加了 GO 的吸附能力. 通过自由能计算, BPA 在 GO 表面的结合能达 30 kJ/mol, 远大于水分子的 5 kJ/mol. 这些结果进一步证实 GO 对 BPA 具有很强的吸附能力以及 GO 作为吸附剂在水溶液中去除 BPA 的可行性.

关键词: 双酚 A, 氧化石墨烯, 吸附, 分子动力学模拟

PACS: 31.15.at, 68.43.Mn, 61.48.Gh

DOI: 10.7498/aps.65.133102

1 引言

双酚 A (bisphenol A, BPA), 2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷, 是一种重要的有机化工合成原料, 广泛应用于塑料水杯、婴儿奶瓶等塑料制品中. 在广泛应用的同时, 其生物毒性也得到了人们的重视^[1,2]. 自 20 世纪 30 年代起, 科学家们就开始了关于 BPA 是否会对生物体产生危害的毒性研究, 近年来随着科技手段的进步令研究取得了很多突破性进展^[3-6]. 科学家们通过对小鼠的多次研究发现, BPA 这种雌激素会对大脑多巴胺的传递产生影响, 导致多动症、注意力下降、药物敏感性增加等问题^[7]. 这种外源性的雌激素还会改变和控制生物体的神经系统, 影响大脑发育和生殖系统基因表达^[6,8]等. 因此, 在溶液中如何检测和去除 BPA 具

有重要意义.

近些年来, 石墨烯 (graphene) 及其衍生物以优异的性能在诸多领域掀起了研究热潮^[9-11]. 但是, 单纯石墨烯不溶于水. 而它的衍生物氧化石墨烯 (graphene oxide, GO), 具有良好的水溶性, 且由于基平面两侧的羟基和环氧基, 以及平面边缘的羧基等含氧极性基团的存在, 使得 GO 具备更强的物理吸附能力^[12-14]. 在水环境中, GO 经常被用作底物来吸附其他小分子. 例如, 利用其极易吸附荧光分子使荧光淬灭这一原理, GO 可以用作生物传感器^[15,16]. 利用其水溶性及两亲性, GO 可以吸附疏水小分子, 用作药物输运的载体^[17,18].

与此同时, GO 对 BPA 吸附也引起了研究者的注意, 认为 GO 是 BPA 的良好吸附剂, 可以去除水溶液中的 BPA^[19-21]. 例如, Xu 等^[19,20] 实验研究了 GO 对 BPA 的吸附性能, 认为 GO 对 BPA

* 国家自然科学基金 (批准号: 11574272)、浙江省自然科学基金 (批准号: LY16A040014) 和浙江农林大学科研发展基金 (批准号: 2015FR022) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenjunlang7955@sina.com

的吸附机理主要是由于GO本身的片状结构以及表面的含氧极性基团会与BPA之间产生 π - π 疏水作用和氢键作用. Cortes-Arriagada等^[22]利用密度泛函在PBE-D3水平计算了BPA在GO表面的吸附能, 计算结果表面该吸附能主要来自苯环与GO表面的 π - π 堆积作用, 静电和氢键只贡献一小部分. 但是, 该计算在气相下进行, 有待于在水环境中进一步证实. 分子动力学模拟恰好可与上述实验、量化计算形成互补, 提供更丰富的吸附动力学过程、BPA在GO表面的分布及相互作用等关键信息, 为GO在水溶液中吸附去除BPA提供理论依据. 目前, 尚未有文献报道GO对BPA吸附的分子动力学模拟.

本文采用分子动力学模拟的方法, 利用GROMACS程序包^[23,24], 模拟了BPA在GO表面的分布及吸附构象, 详细分析了BPA与GO的相互作用. 同时, 通过伞形抽样的方法, 计算得到了BPA在GO表面的吸附自由能. 模拟计算与实验和量化计算结果基本一致, 进一步证实了GO作为吸附剂在水溶液中去除BPA的可行性.

2 理论计算方法

BPA分子的拓扑结构和立场参数从PRODRG^[25]服务器获得, 结构如图1(a)所示. 由于PRODRG产生的部分电荷不能很好地体现BPA的水溶性, 因此用密度泛函B3LYP方法在6-31G(d)基组水平^[26], 对拓扑结构为基础构建的BPA分子进行了几何结构的优化, 从量子化学方法计算得到的BPA中各原子的Mulliken电荷, 能很好地符合BPA的物理化学性质. BPA构型的优化及Mulliken原子电荷的提取均采用Gaussian03软件包完成^[27]. GO(图1(b))的基平面为 $3.7\text{ nm} \times 5.4\text{ nm}$, 以 $\text{C}_{10}\text{O}_1(\text{OH})_1(\text{COOH})_{0.5}$ 的比例构建, 即基平面上的碳原子、两侧的环氧基、羟基和边缘的羧基的比例为 $10 : 1 : 1 : 0.5$, 该比例广泛地应用在分子动力学模拟当中^[28-30]. GO的力场参数取自Patra研究小组^[31], 具体如下: 碳原子的范德华参数为 $\sigma_{\text{CC}} = 0.34\text{ nm}$, $\varepsilon_{\text{CC}} = 0.36\text{ kJ/mol}$, C—C键长为 0.142 nm , C—C—C键角取 120° , C—C—C—C为平面二面角, 键能取谐振势模型, 劲度系数依次为 $1.5 \times 10^5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2}$, $223.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2}$ 和 $13.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 羟基、羧基和环氧基的参数取自

GROMOS53a6力场. 水分子则采用简单点电荷模型^[32].

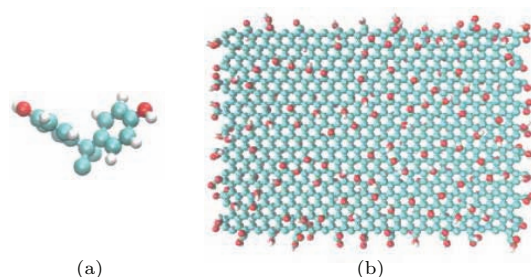


图1 (网刊彩色) BPA ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$) (a) 和GO (b) 的分子结构
Fig. 1. (color online) Atomic structures of (a) BPA and (b) GO. Color scheme: carbon (cyan), oxygen (red), hydrogen (white).

所有的分子动力学模拟在正则系综(canonical ensemble, NVT)下, 运用GROMACS软件完成. 在模拟过程中, 温度控制在 300 K , 利用V-rescale的方法^[33], 同时运用周期性边界条件. 长程静电相互作用采用Particle-Mesh Ewald的方法^[34,35], 而范德华相互作用的截断半径为 1.2 nm . GO和BPA内的键长以及水分子中的键长分别采用LINCS和SETTLE的约束方法^[36], 这样计算步长可取为 2 fs , 模拟时间为 50 ns . 文中所有的结构图都由VMD^[37]软件完成.

BPA在GO表面的吸附能以及BPA形成团簇的结合能通过计算平均力势(potential of mean force, PMF)得到, 采用伞形抽样(umbrella sampling)的方法. 具体的做法是: 首先, 固定GO或者BPA团簇, 然后拉动GO或BPA团簇表面的一个BPA分子由表面沿着反应坐标(z 轴)到质心间距 3 nm 左右的位置; 然后在这中间每 0.1 nm 的距离取一个窗口. 在每个窗口, BPA在被一个弹性力(弹性系数为 $2000\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2}$)限制下, 先平衡 5 ns , 再续跑 5 ns 用于抽样. 最后, 通过方程(1)计算得到PMF.

$$\Delta G(z) = -RT \ln P(z) + U(z), \quad (1)$$

其中, $\Delta G(z)$ 为BPA在 z 处的自由能, $P(z)$ 是BPA在 z 处的概率, $U(z)$ 为偏势, R 为普适气体常数, T 为热力学温度. 在GROMACS中, 可以用其子程序“g_wham”^[38], 即加权柱状图分析法获得PMF.

BPA与GO的相互作用能可通过(2)式计算得到, 其中, r_{ij} 为两原子间距, V_{ij} 为两原子间作用势, 包括范德华作用能 V_{LJ} 和静电相互作用能 V_{C} . 范德华参数采用标准耦合规则, 即 $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$ 和

$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}$. $f = 138.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}\cdot\text{e}^{-2}$ 为静电转换因子.

$$V_{ij} = V_{LJ} + V_C = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + f \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (2)$$

3 结果与讨论

3.1 验证BPA的水溶性

BPA 难溶于水. 模拟它在 GO 表面的吸附之前, 我们先检验其力场参数的准确性, 即 BPA 的水溶性: BPA 在纯水的环境下是否会形成团簇. 并建立如下模拟体系: 在一个 $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ 的水盒子随机放入 50 个 BPA 分子, 如图 2(a) 所示, 然后进行动力学模拟. 可以看到, BPA 在水中快速的聚集(图 2(b)), 和它难溶于水的性质非常吻合. 我们通过计算平均力势, 可以获得 BPA 在水中的结合能, 如图 2(c) 所示. BPA 在水中的结合能约为 60 kJ/mol , 远大于水分子中氢键的键能 20 kJ/mol 左右. 可见, BPA 更利于在水中聚集, 即其具有很强的疏水性, 同时也反映了力场参数的准确性.

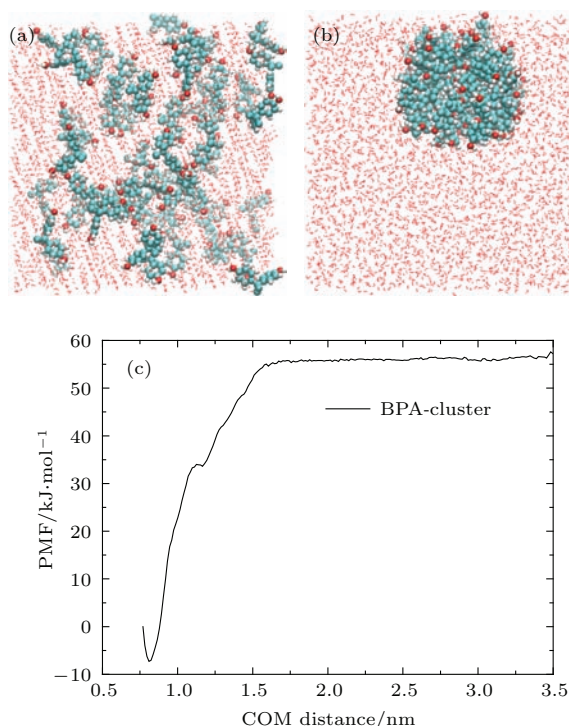


图2 (网刊彩色) BPA 在水环境中的自聚集过程 (a) 初始结构; (b) 50 ns 模拟结果; (c) 单个 BPA 与 BPA 团簇的结合能

Fig. 2. (color online) Self-assembly of BPAs in water solution: (a) Initial structure; (b) final structure; (c) PMF profile of BPA cluster.

3.2 BPA 在 GO 表面的分布

我们模拟了 BPA 在 GO 表面的吸附过程. GO 被限制在 $5 \text{ nm} \times 7 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$ 的水盒子的中心, GO 两侧随机加入 50 个 BPA 分子. 水分子的数目为 5700 个, 如图 3(a) 所示. 在 NVT 系综下经过 50 ns, 可以看到 BPA 完全被吸附到 GO 表面(图 3(b)). 我们取最后的 20 ns 用于质量密度分析, 结果如图 3(c) 所示. BPA 在 GO 两侧基本上对称分布. 峰值出现在距 GO 约 0.5 nm 处, 略大于 C—C 原子之间的范德华半径, 说明第一层 BPA 是紧贴着 GO 表面, 而外层的 BPA 则是由于疏水作用聚集在一起. 距 GO 远端, 没有 BPA 分布, 所以密度也下降为零.

作为对照, 我们分析了水分子的质量密度分布, 如图 3(c) 红色曲线所示. 同样, 距 GO 约 0.5 nm 处有一个峰值, 这是因为 GO 表面的极性含氧官能团, 与水分子能产生静电吸引作用, 包括形成氢键.

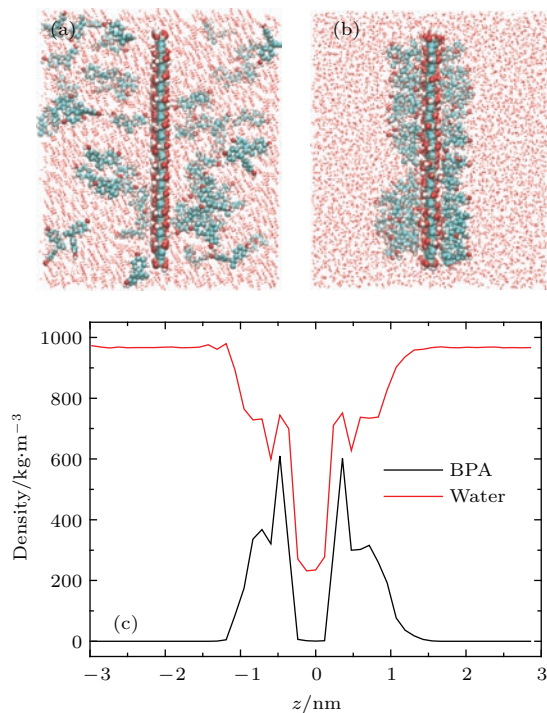


图3 (网刊彩色) BPA 在 GO 表面的吸附及分布 (a) 初始结构; (b) 50 ns 模拟结果; (c) BPA 和水分子在 GO 两侧的质量密度分布

Fig. 3. (color online) The adsorption of BPAs on GO: (a) Initial structure; (b) final snapshot; (c) mass density profile of BPA and water. The center of GO is fixed at $z = 0 \text{ nm}$.

3.3 BPA与GO的相互作用

我们具体分析了BPA与GO的相互作用. GO的基平面含有大量的未氧化区域和少量的极性含氧基团, 而BPA有两个苯环, 且每个苯环上有一个羟基, 因此, BPA与GO可以形成 π - π 堆积作用和氢键. 仔细观察紧挨在GO表面的第一层BPA分子的构象, 发现在GO的疏水区域, 约占60%的BPA分子贴在GO表面, 如图4(c)结构1所示, 苯环的正下方则是GO未氧化的区域. 而少量的BPA分子(约占30%)分布在GO的氧化区域, 如图4(f)结构2所示, 即含氧官能团密集的地方. 其余的则因为相互挤压呈现无规则状态. 在含有不同数量的BPA分子的体系中(在相同大小的模拟盒子中, BPA的数量分别为20, 30, 40, 100个), 上述结果稍有偏差, 但基本上是一致的. 可以用苯环中心与GO表面的垂直距离和苯环与GO平面的夹角两个参数来衡量 π - π 堆积作用的形成过程和稳定性, 两种吸附构象的 π - π 参数分别如图4(a)和(d)所示, 可以看到, 两平面的垂直距离很接近且非常稳定, 在0.4 nm左右, 略大于C—C原子之间的范德华半径. 但是两平面的夹角有明显差异, 在图4(a)中, 夹角的余弦值 $\cos\alpha$ 接近于1, 最概然的夹角是 16° 左右, 说明苯环平面与GO平面基本上处于平行状态. 而在图4(d)中, $\cos\alpha$ 主要处于0.8左右, 最概然的角度为 34° , 明显处于一个倾斜状态. 也就是

说, 结构1的 π - π 结构要比结构2的更稳定一些.

除此之外, BPA的羟基与GO的极性基团之间有静电作用, 可以形成氢键. 因此我们统计了两者之间的氢键个数. 显然, 结构1最多只能形成一个氢键, 而结构2则可以形成两个氢键, 分别与图4(b)和图4(e)所示的计算结果相一致. 两种吸附构象具体的相互作用能如图5所示, 证实了上述结论. 显然, 从总体上看, 结构1的相互作用要强于结构2, 分别为 -110 kJ/mol和 -90 kJ/mol, 见图5(c). 其中结构1的范德华作用能达到 -90 kJ/mol, 几乎是结构2的两倍. 而结构1的静电相互作用则要弱于结构2, 差不多就是一个氢键的能量, 约为 20 kJ/mol. 可见, BPA在GO表面的吸附作用是由 π - π 堆积作用占主导, 而静电或氢键的作用增强了吸附的稳定性. 这一模拟结果和已有的量化计算结果非常吻合.

3.4 BPA在GO表面的吸附能

通过伞形抽样, 计算得到BPA和水分子在GO表面的吸附能, 如图6所示. 可以看到, BPA在GO表面的结合能大约为 30 kJ/mol, 而水分子只有其 $1/6$, 仅为 5 kJ/mol. BPA在GO表面的吸附远强于水分子, 即BPA会优先吸附到GO表面, 只有未被BPA覆盖的区域才会被水分子占据, 如图3(b)所示.

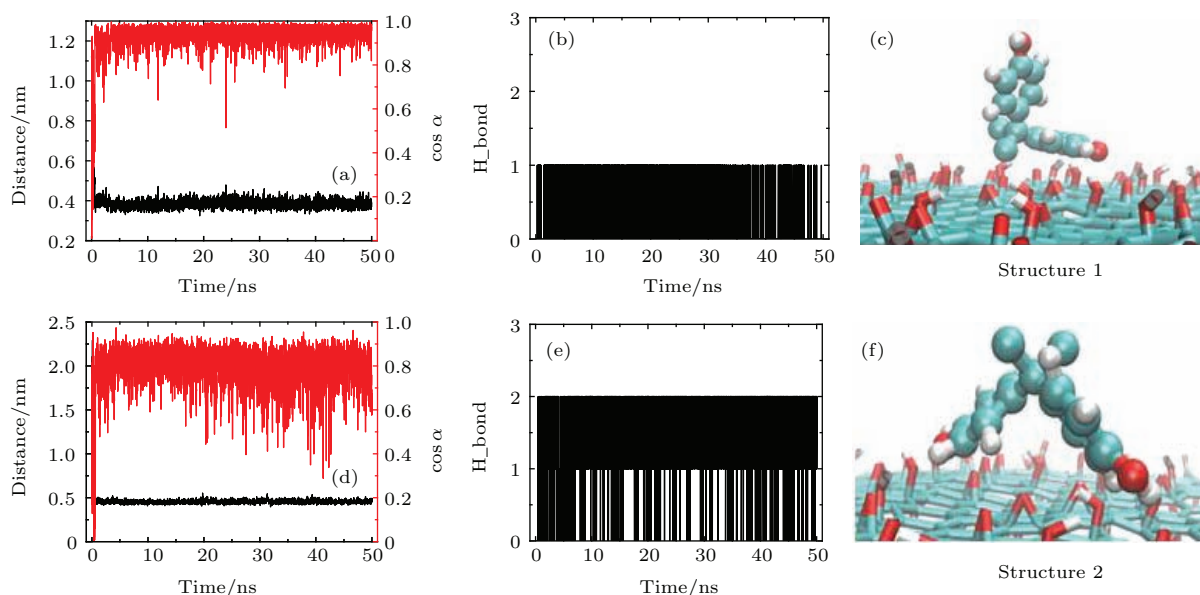


图4 (网刊彩色) BPA与GO的两种吸附构象及相互作用 (a), (d) π - π 参数; (b), (e) 氢键数目; (c), (f) 两种吸附构象
Fig. 4. (color online) The interactions between BPA and GO: (a), (d) π - π parameters; (b), (e) the number of hydrogen bond; (c), (f) the adsorption conformations of BPA on GO surface.

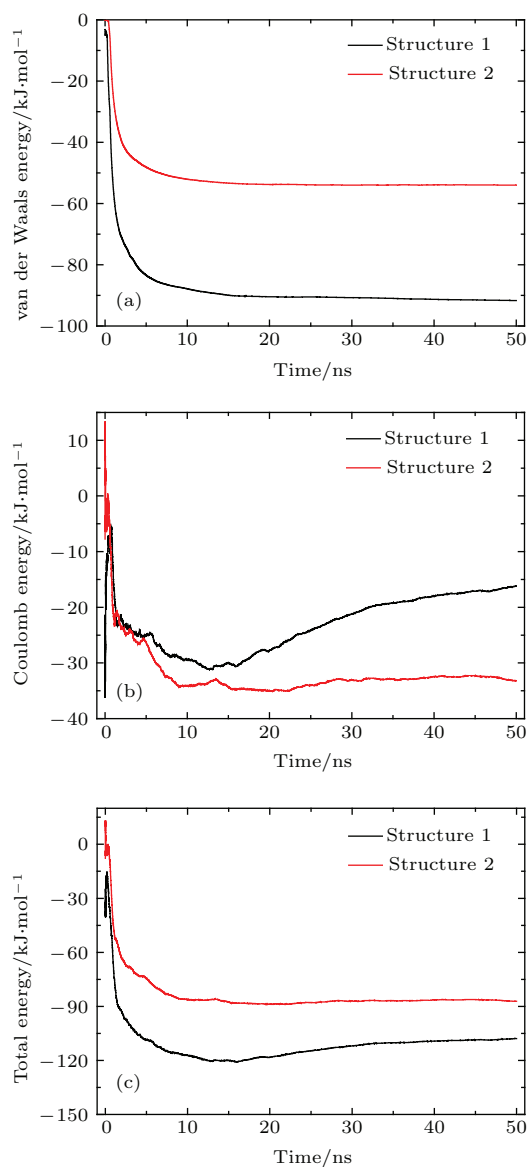


图5 (网刊彩色) 两种吸附构象的相互作用能 (a) 范德华相互作用; (b) 静电相互作用; (c) 总体相互作用

Fig. 5. (color online) The interaction energies between BPA and GO: (a) van der Waals energies; (b) electrostatic interactions; (c) total energies.

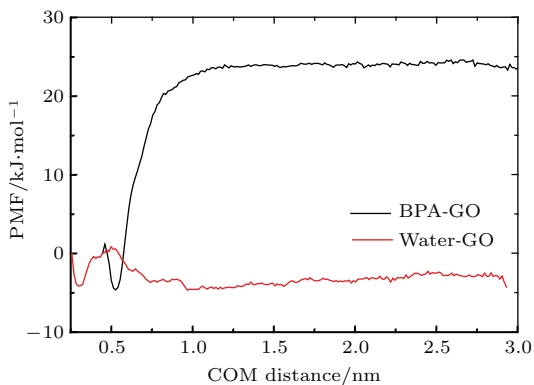


图6 (网刊彩色) BPA 和水分子在 GO 表面的吸附自由能
Fig. 6. (color online) Free energy profile of BPA and water on GO surface.

4 结 论

在建立BPA和GO的拓扑结构及力场参数的基础上,利用GROMACS软件模拟了水溶液中GO对BPA的吸附的动力学过程,并计算了水分子和BPA在GO表面的吸附自由能.得出以下主要结论:1)所有的BPA分子被吸附到GO表面,从紧贴着GO的BPA的构象来看,大多数BPA以一个苯环与GO基平面平行的姿态附着在GO表面,说明GO与BPA的相互作用以 π - π 堆积疏水作用为主,静电或氢键相互作用为辅;2)外层的BPA则依靠BPA自身之间的 π - π 堆积作用和氢键以及疏水相互作用聚集在一起;3)通过伞形抽样,计算平均力势,获得水分子和BPA与GO的结合能,BPA在GO表面的结合能为30 kJ/mol,而水分子仅为5 kJ/mol左右,说明BPA具有排开水分子,优先吸附到GO表面的能力.这些结论和实验研究及量化计算非常吻合,进一步证实GO对BPA具有很强的吸附能力以及GO作为吸附剂在水溶液中去除BPA的可行性.

感谢扬州大学物理科学与技术学院涂育松教授提供自编程序包用于生成氧化石墨烯的拓扑结构.

参考文献

- [1] Staples C A, Dorn P B, Klecka G M, O'Block S T, Harris L R 1998 *Chemosphere* **36** 2149
- [2] Staples C A, Dorn P B, Klecka G M, O'Block S T, Branson D R, Harris L R 2000 *Chemosphere* **40** 521
- [3] Chang H S, Choo K H, Lee B, Choi S J 2009 *J. Hazard Mater.* **72** 1
- [4] Kang J H, Kondo F, Katayama Y 2006 *Toxicology* **226** 79
- [5] Deng H M, Liang C Y, Chen Y H 2009 *Environ. Poll. Contrl.* **31** 70 (in Chinese) [邓红梅, 梁春营, 陈永亨 2009 环境污染与防治 **31** 70]
- [6] Deng M X, Wu D S, Zhan L 2001 *J. Environ. Health* **18** 134 (in Chinese) [邓茂先, 吴德生, 詹立 2001 环境与健康杂志 **18** 134]
- [7] Yang D, Li D D, Liu S S, Yan Y Q 2008 *Morden Preventive Medicine* **35** 3280 (in Chinese) [杨丹, 李丹丹, 刘姗姗, 严云勤 2008 现代预防医学 **35** 3280]
- [8] Chen L, Xu X H, Tian D 2009 *Sci. China: Ser. C* **39** 1111 (in Chinese) [陈蕾, 徐晓虹, 田栋 2009 中国科学 C 辑: 生命科学 **39** 1111]
- [9] Chung C, Kim Y K, Shin D, Ryoo S R, Hong B H, Min D H 2013 *Accounts Chem. Res.* **46** 2211
- [10] Mao H Y, Laurent S, Chen W, Akhavan O, Imani M, Ashkarran A A, Mahmoudi M 2013 *Chem. Rev.* **113** 3407

- [11] Wang Y, Li Z, Wang J, Li J, Lin Y 2011 *Trends Biotechnol.* **29** 205
- [12] Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 4477
- [13] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, Ruoff R S 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 228
- [14] Mkhoyan K A, Contryman A W, Silcox J, Stewart D A, Eda G, Mattevi C, Miller S, Chhowalla M 2009 *Nano Lett.* **9** 1058
- [15] Lu C H, Yang H H, Zhu C L, Chen X, Chen G N 2009 *Angew. Chem.* **121** 4879
- [16] He S L, Song B, Li D, Zhu C F, Qi W P, Wen Y Q, Wang L H, Song S P, Fang H P, Fan C H 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 453
- [17] Liu Z, Robinson J T, Sun X M, Dai H J 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 10876
- [18] Sun X M, Liu Z, Welsher K, Robinson J T, Goodwin A, Zanic S, Dai H J 2008 *Nano Res.* **1** 203
- [19] Xu J, Wang L, Zhu Y F 2012 *Langmuir* **28** 8418
- [20] Xu J, Zhu Y F 2013 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **29** 829
- [21] Zhang Y X, Cheng Y X, Chen N N, Zhou Y Y, Li B Y, Gu W, Shi X H, Xian Y Z 2014 *J. Colloid Interf. Sci.* **421** 85
- [22] Cortes-Arriagada D, Sanhueza L, Santander-Nelli M 2013 *J. Mol. Model.* **19** 3569
- [23] Berendsen H J C, van der Spoel D, Drunen R V 1995 *Comput. Phys. Commun.* **91** 43
- [24] Hess B, Kutzner C, van der Spoel D, Lindahl E 2008 *J. Chem. Theory Comput.* **4** 435
- [25] Schuttelkopf A W, van Aalten D M F 2004 *Acta Cryst. D* **60** 1355
- [26] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [27] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2003 *Gaussian 03, Revision B.02 Gaussian, Inc: Pittsburgh, PA*
- [28] Shih C J, Lin S C, Sharma R, Strano M S, Blankschtein D 2012 *Langmuir* **28** 235
- [29] Tu Y S, Lü M, Xiu P, Huynh T, Zhang M, Castelli M, Liu Z R, Huang Q, Fan C H, Fang H P, Zhou R H 2013 *Nat. Nanotech.* **8** 594
- [30] Zeng S W, Chen L, Wang Y, Chen J L 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 275402
- [31] Patra N, Wang B Y, Kral P 2009 *Nano Lett.* **9** 3766
- [32] Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, Impey R W, Klein M L 1983 *J. Phys. Chem.* **79** 926
- [33] Bussi G, Donadio D, Parrinello M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 014101
- [34] Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, Darden T, Lee H, Pedersen L G 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 8577
- [35] Darden T, York D, Pedersen L 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 10089
- [36] Hess B, Bekker H, Berendsen H J C, Fraaije J G E M 1997 *J. Comput. Chem.* **18** 1463
- [37] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Molec. Graphics* **14** 33
- [38] Hub J S, de Groot B L, van der Spoel D 2010 *J. Chem. Theory Comput.* **6** 3713

Molecular dynamics simulations of the adsorption of bisphenol A on graphene oxide*

Lin Wen-Qiang¹⁾²⁾ Xu Bin¹⁾²⁾ Chen Liang¹⁾ Zhou Feng³⁾ Chen Jun-Lang^{1)†}

1) (School of Sciences, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, China)

2) (School of Information and Industry, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, China)

3) (Zhejiang Province Environmental Radiation Monitoring Center, Hangzhou 310012, China)

(Received 12 March 2016; revised manuscript received 14 April 2016)

Abstract

The elimination of bisphenol A (BPA) from water solution is of great importance, since BPA can cause the functional abnormalities of human endocrine system. One feasible removal method is the adsorption by graphene oxide (GO). However, the interactions between BPA and GO at an atomic level are still unclear. In this study, molecular dynamics simulations are performed to investigate the adsorption of BPA on the GO surface. The results show that all BPA molecules are attached to both sides of GO. The adsorption conformations of BPA in the closest layer to GO surface mainly exhibit two patterns. One is that the benzene rings of BPA are parallel to the basal plane of GO to form π - π structures, and the other is the two hydroxyl groups of BPAs interacting with the oxygen-contained groups on GO to form hydrogen bonds. Exploration of the detailed interactions between BPA and GO indicates that the hydrophobic π - π stacking interaction is the dominant force in the adsorption of BPA on GO, while hydrogen bonding enhances the binding of BPA on GO surface. Eventually, potential of mean forces (PMF) of BPA and water molecules on GO are calculated by umbrella sampling. The binding energy of BPA on GO reaches 30 kJ/mol, six times as large as that of water on GO, which is only about 5 kJ/mol. Our simulations further confirm that GO owns strong adsorption capacity and GO can be used as sorbent to eliminate BPA in water solution.

Keywords: bisphenol A, graphene oxide, adsorption, molecular dynamics simulations

PACS: 31.15.at, 68.43.Mn, 61.48.Gh

DOI: [10.7498/aps.65.133102](https://doi.org/10.7498/aps.65.133102)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574272), the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. LY16A040014), and the Scientific Research and Developed Fund of Zhejiang A & F University, China (Grant No. 2015FR022).

† Corresponding author. E-mail: chenjunlang7955@sina.com