arXiv:2603.01648v1 [cond-mat.mtrl-sci] 2 Mar 2026

深入理解生物环境中的镁：一项密度泛函理论研究

Miranda Naurin、Sally Aldhaim、Moltas Elliver、Ludwig Hagby、J. Didrik Nilsson 和 Elsebeth Schröder*微技术与纳米科学，*MC2*，查尔姆斯理工大学，*SE-41296* 哥德堡，瑞典（日期：2026年3月2日）

采用密度泛函理论研究一层氢氧化镁 $Mg(OH)_2$，与镁（Mg）表面 Mg(0001)以及三种氨基酸——甘氨酸、脯氨酸和谷氨酰胺之间的相互作用。研究旨在加深对镁在生物相关环境中的行为的理解，例如可生物降解植入物在人体内所处的环境。为简单模拟这类条件，研究了氨基酸的吸附。以一层 $Mg(OH)_2$作为轻微腐蚀的镁或经人为镀层的镁的模型，首先考察了不存在分子时一层 $Mg(OH)_2$ 与 Mg(0001)之间的界面相互作用。随后分析了在 $Mg(OH)_2$ 层上方存在氨基酸的情况。我们发现，$Mg(OH)_2$/Mg(0001)之间的相互作用较弱，$Mg(OH)_2$ 层可以轻易地在镁表面滑动。研究发现，氨基酸的存在对 $Mg(OH)_2$ 在 Mg(0001)上的吸附影响有限，最多使结合减弱 3%；而增加 $Mg(OH)_2$层数会使 $Mg(OH)_2$/Mg(0001)的结合增强 13%。但这仍弱于其天然体相结构中 $Mg(OH)_2$层之间的结合。研究结果表明，只需少量氢氧化物层，$Mg(OH)_2$ 形成体相在能量上就比以单层形式留在 Mg(0001)表面更有利。这些发现有助于理解与镁基植入材料相关的早期表面过程。

关键词：密度泛函理论、镁、vdW-DF-cx、氨基酸

I. 引言

钢和钛合金等常见植入材料具有较高的机械强度，可实现稳定固定 [1]。然而，对于骨愈合而言，植入物强度高并不一定是优势。例如，钛合金可能会对骨造成应力屏蔽，使骨骼承受的应力大幅减少。骨骼需要承受一定应力才能增强，因此这可能导致骨骼生长得更慢。此外，如果植入物用于临时支撑，由于这些材料不可生物降解，必须通过额外的手术将其取出 [2]。这会给患者带来多种风险，也会增加社会成本。

镁（Mg）是可生物降解植入材料的候选材料。镁是人体中含量第四高的金属，其中大部分存在于骨骼系统中 [3]。先前的研究表明，镁植入物具有良好的生物相容性，且不会损害骨生成 [4], ；体内测试表明，镁离子可能会诱导骨形成 [5]。镁的密度与骨相近 [2], ，而钛合金的密度则大得多 [6]。此外，镁的力学性能与骨相近，例如，体外研究显示镁与骨的弹性模量相似 [7]。

镁作为可生物降解植入物的应用最早于 1906 [5], 被提出，但由于腐蚀速率较高，导致产生过量的氢气气泡（氢$_2$）。一方面，人们认为体内释放的氢$_2$气会影响植入物与周围骨组织 [4],的整合，而气泡会占据空间，并可能造成局部机械压力。这些气泡会导致周围环境的酸度发生变化，可能对骨愈合早期阶段产生不利影响，尤其是外层骨组织。另一方面，近期一项在大鼠身上开展的体内研究 [8] 表明，这些影响可能并非严重有害。尽管降解速率较高且析氢量显著，仍实现了完全的骨再生。

不过，在约一年的时间尺度内，必须维持植入物的稳定性和力学性能。鉴于此，控制镁的腐蚀速率至关重要，也是实现镁基可生物降解植入物的必要步骤。相关方法包括对镁进行合金化，或在镁表面涂覆反应活性较低的材料 [3, 7]。

本研究采用密度泛函理论（DFT）计算，研究氢氧化镁层 $Mg(OH)_2$, 在 Mg(0001) 表面上的吸附；该氢氧化镁层可视为有意施加的涂层，也可视为镁氧化初期形成的产物。我们计算了直接剥离 $Mg(OH)_2$ 层所需的能量，以及使该层沿镁表面滑动所需的能量；后者最终会导致该层从镁表面滑落。此外，我们还计算了与人体相关的氨基酸——甘氨酸（Gly）、脯氨酸（Pro）和谷氨酰胺（Gln）——在此涂层上的吸附能和几何构型，并研究它们如何影响 $Mg(OH)_2$ 与 Mg(0001) 的结合。

本文结构如下。第二节介绍

* C通讯作者；schroder@chalmers.se（E. Schröder）

所用方法和研究材料，第三节包含我们的结果及讨论，第四节给出结论和总结。最后，我们在附录 A 中讨论计算中中心参数的收敛性。

II. 方法与材料

A. 密度泛函理论计算

我们使用 DFT 计算吸附涂层和氨基酸分子的结构与能量。我们采用 Quantum ESPRESSO 套件中的平面波代码 pw.x [9–11], , 并使用 vdW-DF-cx 方法 [12–15] 给出的交换-相关近似。由于预计部分吸附作用较弱，因此采用能够自洽地包含色散作用或范德华（vdW）相互作用的近似方法（如 vdW-DF-cx）十分重要。vdW-DF-cx 以电流守恒为指导，并已证明在有机分子吸附计算中表现出色 [15, 16]。

我们使用基于 PAW 的 [17] 赝势（PP），这些赝势均由 Quantum ESPRESSO 的 ld1.x 代码 [18] 生成。对于镁，我们使用具有两个价电子的赝势 Mg-pbesol-paw-3d.UPF，该赝势由我们其中一人在文献 [19], 中生成并测试；其余赝势均来自 PSLibrary 软件包 [20]。

如附录 A 所述，我们进行了测试并发现，在 1×1 表面晶胞中，采用包含 $18 \times 18 \times 1$ （$10 \times 10 \times 1$）个点的密集（较稀疏）Monkhorst-Pack [21] k 点网格，足以将能量差的精度控制在每个晶胞 0.02 mRy（0.2 mRy）。对于所有在 Mg(0001) 上方的 $Mg(OH)_2$ 计算，我们均使用密集网格。对于氨基酸吸附计算，我们使用更大的5×5 表面晶胞。吸附分子的结构以及吸附能本身精度较低（这是由于能量景观中存在多个局部极小值，我们不可能找到所有极小值）。因此，这些计算使用较稀疏的网格已足够，对应于在 5×5 表面晶胞中的 $2 \times 2 \times 1$ k 点。

对平面波动能 E_{cut} 和电子密度 E^{ρ} 的截断能值进行类似测试后发现，在本项目中，分别采用 $E_{\text{cut}} = 50$ Ry 和 $= 400$ Ry 的截断 $E^{\rho}{}_{\text{cut cut}}$ 即可满足精度要求。对于石墨烯和石墨计算，我们使用相应的参数。有关收敛性测试的更多详情，请参阅附录 A。

除非另有说明，体系中的原子位置均经过优化，使根据密度泛函理论生成的电子电荷密度计算得到的 Hellmann-Feynman 力最小化。正如下一个小节所述，Mg(0001) 表面中最下方的三层镁层不适用此规则。

最后，为了测试表面上氨基酸位置的一系列合理初始构型，我们使用分子编辑器 Avogadro [22] ，通过（经典）分子力学快速生成一系列经过引导的吸附几何结构初始猜测，作为密度泛函理论计算的输入，并通过最小化 Hellmann-Feynman 力进一步优化原子位置。

B. 镁表面和 $Mg(OH)_2$

$Mg(OH)_2$ 是镁表面接触生物环境时已知的一种腐蚀产物 [23–25]。因此，预计它会自然存在于镁基植入物上或附近，但也可以作为有意制备的涂层的一部分 [26, 27]。在环境温度和压力下，块体镁凝结形成六方密堆积（HCP）结构。$Mg(OH)_2$ 是一种同样具有 HCP 结构的层状材料，其横向晶格常数仅略小于块体镁。因此，我们可以将一层 $Mg(OH)_2$ 置于 Mg(0001) 顶部，并保持相同的周期性，仅使 $Mg(OH)_2$产生轻微应变。

因此，当仅有$Mg(OH)_2$ 吸附在Mg(0001)上时，我们采用Mg(0001)的 1×1表面晶胞。然而，当氨基酸分子吸附在其上时，我们使用横向更大的 5×5 表面晶胞，以避免分子跨越周期性边界产生虚假相互作用。对于本文所研究的最大分子（谷氨酰胺），该分子两个周期性副本上原子之间的最小距离则为9埃。本文所用赝势下镁体相的晶格常数见文献19，因此我们的 1×1 Mg(0001)表面以横向晶格常数 $a = 3.192$ 埃构建。

我们使用五个镁层来模拟Mg(0001)，其中最下面三层保持其在完全弛豫的23层镁平板中的位置 [19, 28]。除非另有说明，所有其他原子（包括覆盖层和分子中的原子）均允许弛豫。在垂直于表面的方向上，我们采用36埃的晶胞高度，即使吸附了氨基酸，也至少留有14埃的真空。在真空区域中，我们施加偶极校正，以考虑表面平板顶部与底部的不同 [29]。

对于块体 $Mg(OH)_2$，我们发现其横向晶格常数为 3.130 埃（实验值为 $a = 3.15$ 埃 [30]），这意味着为了使一层 $Mg(OH)_2$ 能够覆盖在 Mg(0001) 上，我们必须将 $Mg(OH)_2$ 的晶格常数扩大 2%。

C. 吸附能

$Mg(OH)_2$ 与 Mg(0001) 的结合强度，以及氨基酸在 $Mg(OH)_2$ 上、位于 Mg(0001) 顶部时的结合强度，可用吸附能 E_{ads}量化，其定义如下：

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{full}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{adsorbant}} \,. \tag{1}$$

这里 E_{full} 是完整系统的计算总能量，而 E_{surface} 和 $E_{\text{adsorbant}}$ 分别是表面和吸附质的总能量。根据所关注的吸附能

，表面为 Mg(0001)，或带有 $Mg(OH)_2$，的 Mg(0001)；吸附质则为 $Mg(OH)_2$ 层（含或不含氨基酸），或氨基酸分子。对于 E_{surface} 和 $E_{\text{adsorbant}}$ ，我们采用弛豫后的结构；同时允许 $Mg(OH)_2$ 释放吸附时施加的横向应变，以适配 Mg(0001) 的晶格常数。根据式（1）的定义， E_{ads} 为负值时会形成结合。

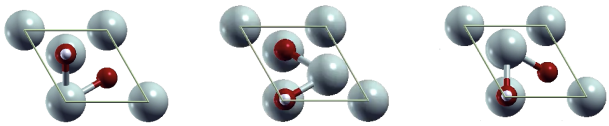
E_{ads} 是将分子或 $Mg(OH)_2$ 层直接从表面抬起所需的能量。然而，如果 $Mg(OH)_2$ 层能够在 Mg(0001) 上滑动，它最终甚至可能滑离表面，所需能量可能低于直接将其抬离表面的能量。因此，我们还计算了 $Mg(OH)_2$ 在 Mg(0001) 上移动时 E_{ads} 的差值，并绘制势能面（PES）图。$Mg(OH)_2$ 在 Mg(0001) 上任意两个位置的 E_{ads} 差值最大值 ΔE_{ads}，是滑动该层所需能量的上限，也可作为 Mg(0001) 对 $Mg(OH)_2$ [31]起伏的估算值。绘制势能面图时，我们还需要计算 $Mg(OH)_2$ 处于非（局部）最优位置时的 E_{ads} 。因此，我们固定 $Mg(OH)_2$ 中原子的横向位置，以避免在原子位置优化期间该层滑回（局部）最低点。我们将在结果部分进一步讨论这一点。

D. 氨基酸

我们研究了三种不同氨基酸在 $Mg(OH)_2$ 覆盖表面上的吸附。甘氨酸（Gly）和脯氨酸（Pro）是 I 型胶原的两种常见组分。I 型胶原是人体中最常见的生物分子之一，其高度稳定的三螺旋结构 [32]对人体组织的形成起着至关重要的作用。每条链都由重复的甘氨酸（Gly）-X-Y 氨基酸序列构成，其中 X 和 Y 是不同的氨基酸，最常见的是脯氨酸（Pro）和羟脯氨酸。

胶原是细胞外基质的主要组成成分，而细胞外基质对骨组织再生至关重要 [33]。细胞外基质是位于细胞之间的物质，有助于人体内多种生物学功能。与本项目尤其相关的是，研究表明，镁离子能够与胶原结合，从而通过特定的生物信号通路促进成骨细胞分化。成骨细胞是负责刺激新骨组织生成的成骨细胞，因此对骨折后的再生过程至关重要 [34]。胶原还有助于维持软骨和骨的结构完整性，因此其与潜在植入物之间的结合相互作用值得重点关注。

谷氨酰胺是本项目使用的第三种氨基酸。在骨骼肌细胞中，游离氨基酸有 50% 以上是谷氨酰胺 [35]，而骨骼肌是主要的



(a) (b) (c)

图 1. $Mg(OH)_2$ 在 1×1 表面晶胞中位于 Mg(0001) 表面上。(a) $Mg(OH)_2$ 中较低的氢原子位于 Mg(0001) 上的面心立方空位上方，$Mg(OH)_2$ 中的镁位于 HCP 顶位上方；(b) $Mg(OH)_2$，的最优位置，其中氢位于 HCP空心位上方，镁位于面心立方空位上方；(c) 较低的氢原子位于面心立方空位上方，$Mg(OH)_2$中的镁位于 HCP空心位上方；不旋转而仅平移 (a) 中的 $Mg(OH)_2$ 无法得到这一位置，因此单独计算了其吸附能。

谷氨酰胺释放、合成和储存组织 [36]。因此，谷氨酰胺与本项目密切相关。

III. 结果与讨论

我们首先关注 $Mg(OH)_2$ 层在 Mg(0001) 上的吸附，以及对最优吸附几何构型的探寻。随后讨论氨基酸的吸附，以及其对 $Mg(OH)_2$/Mg(0001}结合的影响。

A. $Mg(OH)_2$ 在Mg(0001)上

对于吸附在Mg(0001)上的一层$Mg(OH)_2$ ，如果在面内方向拉伸2%，一个$Mg(OH)_2$ 面内晶胞便可与一个Mg(0001)面内晶胞匹配。然而，我们事先并不知道 $Mg(OH)_2$ 层的最优相对位置，因为该层中的局部原子会与表面相互作用。

$Mg(OH)_2$ 层中有一个氢原子指向表面。先前研究表明，单个氢原子吸附在Mg(0001)上时，能量最优的位置是面心立方空位 [37, 38]，；本研究也对此进行了检验，并得到了相同结果。因此，人们可能会认为，覆盖层的面内位置应使$Mg(OH)_2$ 中较低的氢原子位于Mg(0001)的面心立方空位上，图1(a)和(c)展示了两个示例。然而，作为$Mg(OH)_2$一部分的氢所带电荷不同于单个氢原子；在O-H键中，电子密度的大部分会从氢转移到氧原子。因此，其他相对位置可能更有利。

我们按照下文所述，在表面上选取一系列相对位置，研究吸附能 E_{ads} 。沿横向平移 $Mg(OH)_2$ （不进行任何旋转），由此获得 $Mg(OH)_2$ 在 Mg(0001) 上的势能面（PES）的估算结果，如图 2 所示。从势能面可以看出，与 H 占据面心立方空位（图 1(a)）不同，Mg

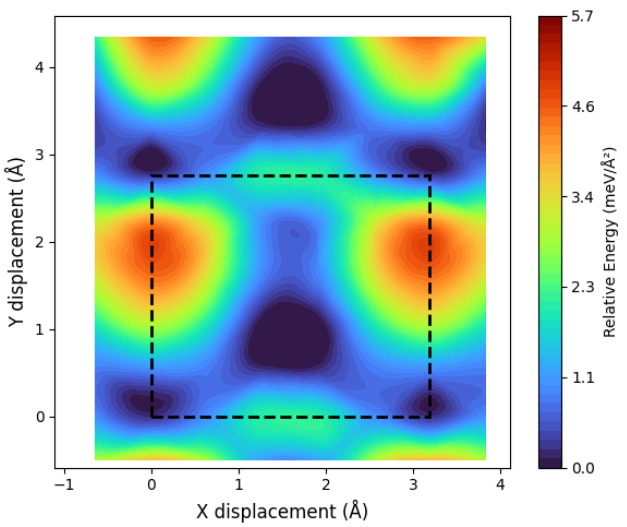


图2. $Mg(OH)_2$ 层在Mg(0001)上平移的势能面图。黑色虚线框表示位移周期性。能量相对于最优位置给出。最优位置位于虚线框中心附近的深蓝色区域，即图1(b)所示位置。

原子占据该位置。最优几何结构如图 1(b) 所示，其中最低处的氢原子位于 Mg(0001) 中第二层镁原子上方的HCP空心位。

图2中的势能面是通过将$Mg(OH)_2$ 在表面上平移得到的。该层在每个横向方向上等增量移动，从而在镁表面的一个晶胞内进行了25次计算。在表面上的每个横向点$\mathbf{r}_{\parallel}$处，Mg(0001)中镁原子的两个顶层可以自由移动，而在$Mg(OH)_2$中，原子仅可沿垂直于表面的方向自由移动。由此得到的吸附能是正确吸附能的估计值，因为势能面中$Mg(OH)_2$ 的原子在其自由度上受到限制。图2显示了这些计算的结果 $\Delta E_{\mathrm{ads}}(\mathbf{r}_{\parallel})$，能量标度相对于最优位置的吸附能。

图 2 显示，吸附能差异相对较小，最大能量差为 5.7 毫电子伏/埃^2。这表明，$Mg(OH)_2$ 层很容易从镁表面滑离，其难易程度几乎与石墨烯层从石墨上滑离相当，如表 I 所示。这也表明，Mg(0001) 上的大面积斑块能够抵抗应变导致的破裂：如果应变部分释放，斑块的某些部分处于较不利位置所需付出的代价很小。

根据图 2 中吸附能的估算值，我们计算了全局极小（对应图 1(b)）以及对应图 1(a) 和 (c) 的两种结构的更精确吸附能，此时允许 $Mg(OH)_2$ 中的原子在所有方向上弛豫。我们发现，按照式 (1) 的定义，最优吸附能为 $E_{\mathrm{ads}} = -17.9$ 毫电子伏/埃^2。例如，与我们计算得到的从石墨中剥离一层石墨烯所需的能量相比，这一数值相对较小；后者为 -25.3 毫电子伏/埃^2，（表 I）。对于另外两种（亚稳态）结构，我们得到 $E_{\mathrm{ads}} = -17.1$ 毫电子伏/埃^2 （图 1(a)）和 -17.6 毫电子伏/埃^2 （图 1(c)）。

上文研究了相对于自由漂浮的 $Mg(OH)_2$，层的吸附能，该层的原子位置和横向晶格常数均经过优化。若改为相对于其体相内部的 $Mg(OH)_2$ 层计算能量，我们发现镁表面与 $Mg(OH)_2$层之间的吸附能为每个表面晶胞 $+314$ 毫电子伏，或 $+36.5$ 毫电子伏/埃^2,，详见下文。结果为正，表明 $Mg(OH)_2$ 层不会自发地在 Mg(0001) 上形成。然而，腐蚀反应可以生成 $Mg(OH)_2$ ，这是 $Mg(OH)_2$ 在 Mg(0001) 上形成的一种更现实的途径。此外，我们发现，如果腐蚀过程中形成了多层 $Mg(OH)_2$ ，它们彼此之间的结合会比一层或多层 $Mg(OH)_2$ 层与 Mg(0001) 之间的结合更强。第三节 III.C 将对此作进一步讨论。

图3展示了从体相制备一层 $Mg(OH)_2$ 的假想逐步过程所涉及的能量。首先，需要将各层分离，其能量变化如图3所示，即从(a)到(b)。随后，为了匹配Mg(0001)的周期性，必须增大 $Mg(OH)_2$ 的横向晶格常数 a ，如图3(b)到(c)所示。最后，将该层置于Mg(0001)表面，并弛豫原子位置，如图3(c)到(d)所示。除最后一步外，每一步都需要能量，图3给出了以每个面内晶胞为单位的能量。我们对 E_{ads} 的定义对应于图3中从(b)到(d)的过程，而从块体镁制备 $Mg(OH)_2$ 覆盖层则需要完成从(a)到(d)的整个循环。

图3中的能量表明，分离 $Mg(OH)_2$ 各层需要消耗最多能量。将 $Mg(OH)_2$ 层置于镁表面时可以获得一些能量，但不足以使整个过程在能量上有利。

我们还观察到，将$Mg(OH)_2$ 的横向晶格常数从体相及自由悬浮值$a = 3.130$ 埃变为Mg(0001)的3.192埃，对能量几乎没有影响，见图3(b)至(c)。这意味着将$Mg(OH)_2$层从其优选的横向尺寸拉伸，对体系没有显著影响，从而证实通过使一个$Mg(OH)_2$ 晶胞对应于一个Mg(0001)表面晶胞来简化计算是合理的。

B. 氨基酸吸附

我们研究了单个氨基酸分子在 $Mg(OH)_2$ 层顶部的吸附，覆盖度较低（每个 5×5 Mg(0001) 晶胞中有一个分子）。吸附时，分子和该层都会调整其原子

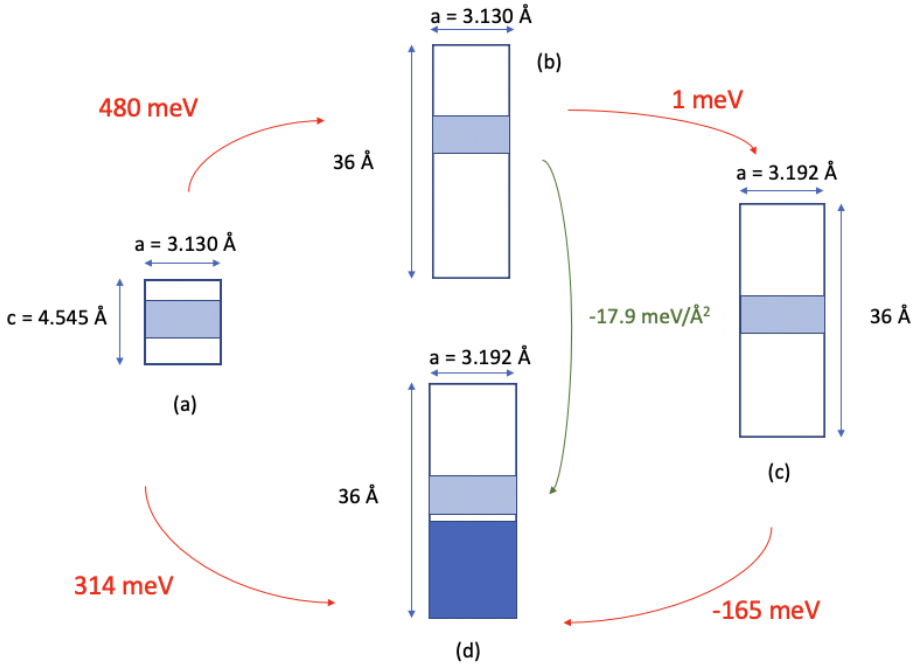


图 3. 示意创建 $Mg(OH)_2$ 层所涉及的能量：创建过程可设想为从块体 $Mg(OH)_2$, 出发（a）至（d），也可设想为从 $Mg(OH)_2$, 的孤立层出发（b）至（d）。浅蓝色表示 $Mg(OH)_2$层，深蓝色表示镁表面。红色和绿色箭头旁的数值表示从一个步骤到另一个步骤所需的能量。除（b）至（d）的能量外，所有能量均以每个表面晶胞的毫电子伏为单位。

表 I. 石墨上的石墨烯与镁上的 $Mg(OH)_2$ 之间的计算能量差。E_{ads} 为剥离顶层所需的能量，ΔE_{ads} 为顶层滑动所需的最大能量。数值单位为毫电子伏/埃^2。

体系	E_{ads}	ΔE_{ads}
石墨上的石墨烯	-25.3	3.7
镁上的 $Mg(OH)_2$	-17.9	5.7

表 II. 氨基酸与表面（镁上的$Mg(OH)_2$ ）之间的吸附能 E_{ads}，以及各组分由此产生的变形能 E_{def}^{amino}和 E_{def}^{surf}。“（弱）”和“（强）”分别表示弱化学吸附分子和强化学吸附分子。数值以eV/分子为单位。

计算	E_{ads}	E_{def}^{amino}	E_{def}^{surf}
脯氨酸（弱）	-0.445	0.010	0.259
脯氨酸（强）	-0.741	3.001	0.919
甘氨酸（弱）	-0.339	0.086	0.287
甘氨酸（强）	-0.892	3.054	1.281
谷氨酰胺	-0.681	0.091	0.381

位置。我们研究了这种几何结构的变化及相应的能量变化，并将在下一节讨论氨基酸吸附可能产生的次级效应，即影响 $Mg(OH)_2$ 在 Mg(0001) 上的结合。

表 II 显示，从形变能 E_{def}^{amino}和 E_{def}^{surf}的大小可以看出，氨基酸与表面接触时两者都会发生形变，不过（正如预期）分子与 $Mg(OH)_2$发生强烈化学吸附时，形变主要发生在分子上。

表面与分子之间的相互作用对两者影响最大，这种相互作用发生在强烈化学吸附的甘氨酸和脯氨酸上。仔细观察结构（图4(b)和(d)）可以发现，在这两种分子中，吸附过程中一个羟基上的氢发生了解离。另一方面，甘氨酸和脯氨酸的较弱吸附（图4(a)和(c)），以及谷氨酰胺的吸附（图4(e)），都不会造成明显形变，尽管表面的形变能大于分子的形变能，尤其是脯氨酸。我们的判断依据是表 II 中的形变能以及图4中的吸附结构。

下面我们将讨论每种氨基酸及其吸附性质。

脯氨酸。强烈化学吸附的脯氨酸结构如图 4(b) 所示，圆圈标出了从脯氨酸解离的氢原子。吸附后，强烈化学吸附的脯氨酸会调整位置，使其一个羟基上的氢原子能够与 $Mg(OH)_2$层上的一个羟基发生相互作用。脯氨酸羟基上的氢原子脱离，并与结合在镁上的羟基形成类水结构。未受扰动的 $Mg(OH)_2$ 中，氧原子与三个相邻镁原子的 O-Mg 间距为 2.113 埃；而与其中一个镁原子的间距增至 2.199 埃，

与另外两个镁原子则不成键（间距超过 3.5 埃）。解离和水的形成意味着，表 II 中的形变能还包括氢原子从脯氨酸上解离的能量，以及 $Mg(OH)_2$上羟基的变化。化学吸附较弱的脯氨酸对表面和自身的形变都较小。尽管脯氨酸在弱化学吸附和强化学吸附情况下的形变能相差很大，但 E_{ads} 的差异仅为 ≈ 300 毫电子伏。

甘氨酸。 甘氨酸也以弱化学吸附（图 4(c)）和更强的化学吸附两种方式吸附，后者伴随甘氨酸上羟基中一个氢原子的解离（图 4(d)）。两种结构均稳定，但解离所涉及的形变能如预期那样大一个数量级以上，见表 II。同样，来自甘氨酸的氢连接到 $Mg(OH)_2$, 上的一个羟基，从而在 $Mg(OH)_2$ 上形成类水结构，氧-镁距离变为 2.198 埃，与脯氨酸的情况类似。文献 [39]研究了两性离子甘氨酸在 $Mg(OH)_2$ 上的吸附。由于分子两端的离子特性，那里得到的吸附能更大，为 ≈ 3 电子伏/分子。

谷氨酰胺。 对于谷氨酰胺，我们发现若干类似的吸附结构，图 4(e)展示了其中之一。然而，尽管对吸附结构的优化采用了许多不同的起始位置，包括一些将羟基置于靠近表面处的情形，所有计算均未导致谷氨酰胺中氢原子的解离。此外，表 II 表明，表面与谷氨酰胺相互作用时，二者的变形能仅有很小变化。换言之，无论分子最初如何定位，每次计算结束时的吸附能和形变能都保持相同或相近。

甘氨酸和脯氨酸的分子比谷氨酰胺小，吸附时受到的空间位阻较小，因此既可能发生弱化学吸附，也可能发生强化学吸附。在甘氨酸直接吸附于 Mg(0001)[28], 的金属表面时，也观察到了这一现象，不过该研究中两种情况下的吸附能差异极小。

甘氨酸和脯氨酸促成的 $Mg(OH)_2$ 脱水过程值得关注，因为该过程本身（不添加氨基酸时）在体温下的反应速率非常缓慢 [40], ，而甘氨酸和脯氨酸的吸附会增加脱水发生的可能性。同时，脱水可能导致 $Mg(OH)_2$, 形成凹坑，使镁表面暴露于环境中，并由此开始形成镁腐蚀坑。

C. 对 $Mg(OH)_2$/Mg(0001) 相互作用的影响

氨基酸在 $Mg(OH)_2$ 上的吸附方式各不相同，因此可以预期，这种影响会进一步延伸至表面内部，影响 $Mg(OH)_2$ 层与 Mg(0001) 的结合。也可以预期，这种影响取决于顶部吸附的是哪种氨基酸（如果有的话），以及吸附强度。

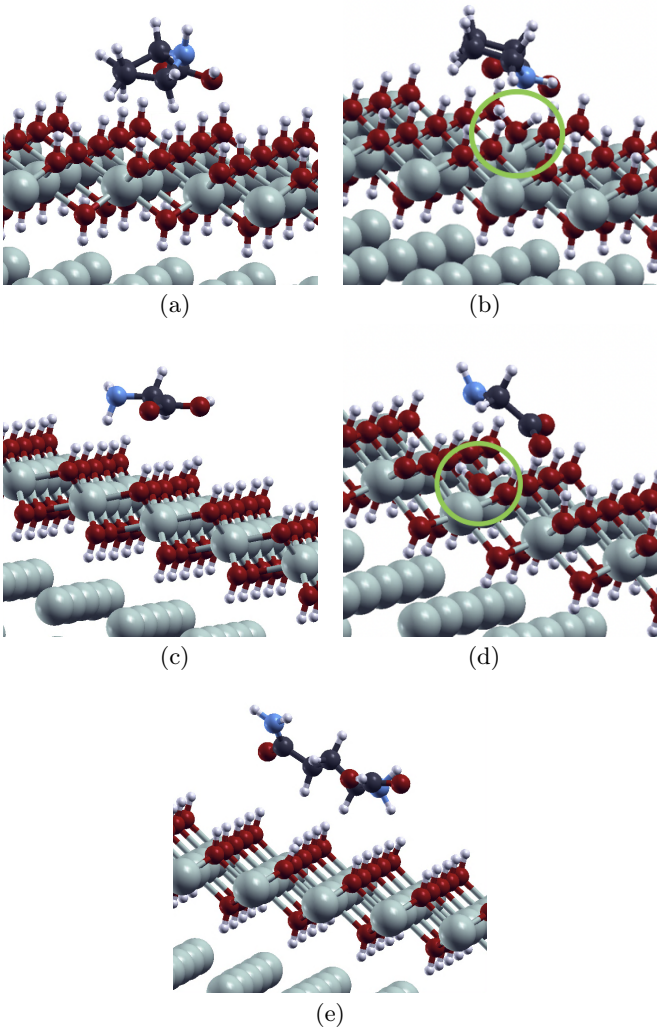


图4. 与 $Mg(OH)_2$ 相互作用的氨基酸在 Mg(0001) 上的构型：(a) 弱化学吸附的脯氨酸，(b) 强化学吸附的脯氨酸，(c) 弱化学吸附的甘氨酸，(d) 强化学吸附的甘氨酸，(e) 谷氨酰胺。(b) 和 (d) 中的圆圈标出了从氨基酸上解离的氢原子的位置。

表 III 报告了 $Mg(OH)_2$ 在 Mg(0001) 上的吸附能差异。结果表明：i）在 $Mg(OH)_2$ 上吸附氨基酸，会使 $Mg(OH)_2$-Mg(0001) 的结合能降低不到每个 5×5 晶胞 120 毫电子伏（3%），因此每个分子的结合能也相应降低；ii）氨基酸的种类及其在 $Mg(OH)_2$层上的吸附强度，对 $Mg(OH)_2$ 与 Mg(0001) 之间的吸附能几乎没有影响，影响不到 40 电子伏/分子，即 1%。因此，尽管甘氨酸或脯氨酸通过强烈的化学吸附提供氢原子时，$Mg(OH)_2$ 顶部的原子结构和电子结构会发生变化，但这并未显著影响 $Mg(OH)_2$与 Mg(0001) 的结合。

在初始层上方增加第二层 $Mg(OH)_2$ ，会使 $Mg(OH)_2$ 与 Mg(0001) 的结合更强，但每个 5×5 表面晶胞仅增加约 500 毫电子伏

表 III. 吸附于 Mg(0001) 上的 5×5 层 $Mg(OH)_2$，其上吸附一个所示氨基酸分子或第二层 $Mg(OH)_2$ 的吸附能。数值单位为每个吸附的氨基酸（及 5×5 表面晶胞）的 eV。

$Mg(OH)_2$/Mg(0001)	E_{ads} 上的氨基酸
none	-3.95
脯氨酸（弱）	-3.87
脯氨酸（强）	-3.86
甘氨酸（弱）	-3.86
甘氨酸（强）	-3.83
谷氨酰胺	-3.87
第二层 $Mg(OH)_2$	-4.45

与 Mg(0001) 上的单层相比提高了 13%，而 $Mg(OH)_2$-$Mg(OH)_2$ 之间的结合则强得多；在相同面积上为 12 eV（即每个 1×1 表面晶胞 480 毫电子伏）。这些结果还表明，只需形成几层 $Mg(OH)_2$，使其处于体相中的能量就会远低于吸附在镁上的能量。虽然 Mg(0001) 上的 $Mg(OH)_2$ 层可能并非从体相 $Mg(OH)_2$ 中切割而来，而是有着完全不同的来源（例如由镁腐蚀在镁表面上生成），但一旦形成更多 $Mg(OH)_2$层，就可以设想一个逆向过程：多层 $Mg(OH)_2$ 从 Mg(0001) 表面剥离。

IV. 总结

本研究详细分析了$Mg(OH)_2$ 层与Mg(0001)的界面，以及与镁基植入物环境相关的氨基酸吸附变化。通过绘制势能面，我们确定了$Mg(OH)_2$ 在Mg(0001)上的最佳吸附位置。相应的吸附能为 -17.9 毫电子伏/埃，而由最大与最小吸附能之差估算得到的起伏较小，数值为5.7毫电子伏/埃。因此，我们得出结论：$Mg(OH)_2$ 相对容易剥离（其吸附能低于石墨烯在石墨上的吸附能），并且可以轻易地在Mg(0001)表面滑动。

我们的研究进一步表明，甘氨酸、脯氨酸和谷氨酰胺与$Mg(OH)_2$ 层的相互作用程度各不相同，其中甘氨酸和脯氨酸均可发生弱化学吸附和强化学吸附。对于甘氨酸和脯氨酸，强化学吸附会显著增加$Mg(OH)_2$ 和分子本身的形变能，而吸附能受影响较小。这种增加归因于氢原子从氨基酸的羟基上解离，并迁移至$Mg(OH)_2$上的一个羟基，形成类水结构，但仍与$Mg(OH)_2$中的一个镁原子相连。相比之下，谷氨酰胺的羟基未发生解离。

发现氨基酸的存在对 $Mg(OH)_2$ 在 Mg(0001)上的吸附能影响甚微。再添加一层 $Mg(OH)_2$ 后，

表 IV. $Mg(OH)_2$ 吸附在 Mg(0001) 上与该层平移至 Mg(0001) 上方 0.1 埃处（不再弛豫原子位置）之间的计算能量差 ΔE 。数值以每个 (1×1) 表面晶胞为单位。

k点	ΔE (10^{-5} Ry/晶胞)
$10 \times 10 \times 1$	-22.9
$18 \times 18 \times 1$	-7.5
$24 \times 24 \times 1$	-5.5
$30 \times 30 \times 1$	-5.9

对 $Mg(OH)_2$-Mg(0001)的结合影响更大，但 $Mg(OH)_2$-Mg(0001)的结合强度仍比 $Mg(OH)_2$-Mg(0001)体相内部各层之间的结合能低几个数量级。

我们的研究表明，虽然 $Mg(OH)_2$ 可能因镁表面腐蚀而形成，但它相对容易去除；氨基酸的相互作用或更多 $Mg(OH)_2$ 层的形成并不会显著改变这一点。我们的研究还表明，仅靠 $Mg(OH)_2$ 并不能充分保护镁表面，因而无法有效形成涂层。

作者贡献（CRediT）

Miranda Naurin：概念构思（同等贡献）、形式分析（协助）、研究（主要贡献）、可视化、论文初稿撰写（同等贡献）。**Sally Aldhaim、Moltas Elliver、Ludwig Hagby 和 Didrik Nils- son：**概念构思（同等贡献）、研究（协助）、论文审阅与编辑。**Elsebeth Schröder：**概念构思（同等贡献）、数据整理、形式分析（主要贡献）、经费获取、研究（协助）、资源提供、监督、验证、论文初稿撰写（同等贡献）。

S.A.、M.E.、L.H. 和 D.N. 对本研究的贡献相同。

致谢

感谢 D. Orlov（隆德）和 P. Maier（斯特拉尔松德）参与讨论。本研究得到瑞典研究理事会（VR）通过资助编号 2020-04997，以及 Chalmers 卓越领域计划（AoA）纳米领域和材料领域卓越计划的支持。计算工作使用了 Chalmers 计算科学与工程中心（C3SE）的计算和存储资源，并获得了瑞典国家学术超级计算基础设施（NAISS）提供的计算机和存储资源配额，合同编号为 NAISS2024/3-16、NAISS2024/6-432、NAISS2025/3-25 和 NAISS2025/5-484。

作者没有需要披露的利益冲突。

附录 A：k点与能量截断的收敛性

为估计 1×1 表面晶胞所需的k点取样，我们计算了位于Mg(0001)之上的$Mg(OH)_2$的总能量，所有原子位置均经局部优化，并研究了在所有原子位置固定的条件下，将$Mg(OH)_2$ 层从Mg(0001)抬升0.1埃的能量代价 ΔE 。结果见表IV。我们发现，采用 $18\times18\times1$时计算已充分收敛，每个 1×1 表面的误差为0.02 mRy（0.2毫电子伏）晶胞，而 $10\times10\times1$ 取样使结果收敛至每个晶胞0.15 mRy（2毫电子伏）。如正文所述，我们对$Mg(OH)_2$ 在Mg(0001)上的计算采用更密集的取样，而对于氨基酸吸附，较稀疏的选择已足够。

我们采用类似步骤，在 $18\times18\times1$k点取样下确定了平面波密度和电荷密度的能量截断 E_{cut} 和 E^{ρ} 截断。所测试的三组数值分别为40/320、50/400和70/560 Ry。我们得出结论：在当前所选赝势和交换-关联近似下，50/400 Ry对本项目已足够。

[1]C. H. Hung、Y. C. Kwok、J. Yip、H. H. Wong、Y. Y. Leung，可生物吸收镁基材料在骨外科中的潜力与安全性：系统综述，Craniomaxillofac. Trauma Reconstr. 18 (2025) 24. doi:10.3390/cmtr18020024.[2] V. Tsakiris、C. Tardei、F. M. Clicinschi，用于骨科植入物的可生物降解镁合金——综述，J. Magnesium Alloys 9 (2021) 1884–1905. doi:10.1016/j.jma. 2021.06.024.[3] T. Kim、C. W. See、X. Li、D. Zhu，用于骨折和骨缺损的骨科植入物与器械：过去、现在与展望，Eng. Regener. 1 (2020) 6–18. doi:10. 1016/j.engreg.2020.05.003. [4] T. Kraus、S. F. Fischerauer、A. C. Hänzi、P. J. Uggowitzer、J. F. Löffler、A. M. Weinberg，用于骨接合术临时植入物的镁合金：其降解及与骨相互作用的体内研究，Acta Biomater. 8 (3) (2012) 1230–1238. doi:10.1016/j.actbio. 2011.11.008.[5] F. Witte、V. Kaese、H. Haferkamp、E. Switzer、A. Meyer-Lindenberg、C. J. Wirth、H. Windhagen，四种镁合金的体内腐蚀及相关骨反应，Biomaterials 26 (2005) 3557–3563. doi:10.1016/ j.biomaterials.2004.09.049. [6] B. J. Luthringer、F. Feyerabend、R. Willumeit-Römer，镁基植入物：简要综述，Magnesium Res. 27 (2014) 142–154. doi:10.1684/mrh.2015.0375. [7] S. Agarwal、J. Curtin、B. Duffy、S. Jaiswal，用于骨科应用的可生物降解镁合金：关于腐蚀、生物相容性与表面改性的综述，Mater. Sci. Eng., C 68 (2016) 948–963. doi: 10.1016/j.msec.2016.06.020. [8] H. Ben Amara、J. Philip、O. Omar、P. Thomsen，来自可生物降解镁植入物的气泡传递力学信号并促进免疫细胞刺激，Adv. Sci. 12 (2025) 2503123. doi:10.1002/advs. 202503123.[9] Quantum ESPRESSO，宣言（2021年5月）。URL https://www.quantum-espresso.org/manifesto/ [10] P. Giannozzi、S. Baroni、N. Bonini、M. Calandra、R. Car、C. Cavazzoni、D. Ceresoli、G. L. Chiarotti、M. Cococcioni、I. Dabo、A. D. Corso、S. Fabris、G. Fratesi、S. de Gironcoli、R. Gebauer、U. Gerstmann、C. Gougoussis、A. Kokalj、M. Lazzeri、L. Martin-Samos、N. Marzari、F. Mauri、R. Mazzarello、S. Paolini、A. Pasquarello、L. Paulatto、C. Sbraccia、S. Scandolo、G. Sclauzero、A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentz-covitch，《QUANTUM ESPRESSO：用于材料量子模拟的模块化开源软件项目》，物理学杂志：凝聚态物质 21 (2009) 395502。doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502。[11] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçkbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni，《借助 Quantum ESPRESSO 实现材料建模的高级功能》，物理学杂志：凝聚态物质 29 (46) (2017) 465901。doi: 10.1088/1361-648x/aa8f79。[12] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist，《适用于一般几何构型的范德华密度泛函》，物理评论快报 92 (24) (2004) 246401。doi: 10.1103/PhysRevLett.92.246401。[13] E. Schröder, V. R. Cooper, K. Berland, B. I. Lundqvist, P. Hyldgaard, T. Thonhauser，《第8章——vdW-DF 非局域交换-相关泛函系列》，载于：A. Otero de la Roza, G. A. DiLabio（编），《量子化学与物理学中的非共价相互作用》，爱思唯尔，2017年，第241–274页。doi:10.1016/B978-0-12-809835-6.00009-8。[14] K. Berland, P. Hyldgaard，《检验等离激元描述对范德华密度泛函稳健性的交换泛函》，《物理评论B》89 (2014) 035412。doi:10.1103/PhysRevB.89.035412。[15] K. Berland, C. A. Arter, V. R. Cooper, K. Lee, B. I. Lundqvist, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard，《植根于电子气传统的范德华密度泛函：应对相互作用竞争的挑战》，《化学物理学杂志》140 (18) (2014) 18A539。doi: 10.1063/1.4871731。[16] K. Berland, V. R. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard, B. I. Lundqvist，《密度泛函理论中的范德瓦耳斯力：vdW-DF 方法综述》，物理学进展报告 78 (2015) 066501。doi:10.1088/0034-4885/78/6/066501。

[17] P. E. Blöchl, 《投影缀加波方法》, 《物理评论B》50 (1994) 17953。doi:10.1103/PhysRevB.50.17953。[18] A. Dal Corso, 《赝势元素周期表：从氢到Pu》, 《计算材料科学》95 (2014) 337。[19] Z. Xing, D. Orlov, E. Schröder, 《用于镁表面芯能级位移计算的定制赝势》, 《物理评论材料》8 (2024) 123801。doi:10.1103/PhysRevMaterials.8.123801。[20] PSLibrary。《超软赝势和 PAW 赝势库》, https://dalcorso.github.io/pslibrary/（2026年1月）。[21] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, 《用于布里渊区积分的特殊点》, 《物理评论B》13 (1976) 5188。doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188。[22] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, 《Avogadro：高级语义化学编辑器、可视化和分析平台》, J. Cheminf. (2012)。doi:10.1186/1758-2946-4-17。[23] D. S. Petrovič, D. Mandrino, B. Šarler, J. Horky, A. Ojdanic, M. J. Zehetbauer, D. Orlov, 《可生物降解镁合金在模拟体液中浸泡后的表面分析》, Materials 13 (2020) 1740。doi:10.3390/ma13071740。[24] R. Willumeit, J. Fischer, F. Feyerabend, N. Hort, U. Bismayer, S. Heidrich, B. Mihailova, 《可生物降解镁暴露于腐蚀介质后的化学表面变化》, Acta Biomater. 7 (2011) 2704–2715。doi: 10.1016/j.actbio.2011.03.004。[25] M. Tomozawa, S. Hiromoto, 《纯镁表面形成的羟基磷灰石涂层的生长机制及涂层镁的腐蚀行为》, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8253–8257。doi:10.1016/j.appsusc.2011.04.087。[26] T. Ishizaki, S. Chiba, K. Watanabe, H. Suzuki, 《通过无化学品蒸汽涂覆直接在镁合金上形成的含镁铝层状双氢氧化物容器的氢氧化镁薄膜的耐腐蚀性》, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 8968–8977。doi:10.1039/C3TA11015J。[27] D. Zhang, P. Zhang, S. Song, Q. Yuan, P. Yang, X. Ren, 《氢氧化镁表面及界面的模拟》, J. Alloy. Compd. 612 (2014) 315–322。doi:10.1016/j.jallcom.2014.05.198。[28] J. Bolin, A. Goold, O. Hildeberg, A. Limbäck, E. Schröder, 《镁及镁基合金表面氨基酸的密度泛函理论研究》（2026）。arXiv:2601.07680。[29] L. Bengtsson, 《用于表面超胞计算的偶极修正》, 《物理评论B》59 (19) (1999) 12301–12304。doi:10.1103/PhysRevB.59.12301。[30] M. Catti, G. Ferraris, S. Hull, A. Pavese, 水镁石 $Mg(OH)_2$, 在高达 11 GPa 压力下的静态压缩和氢无序：粉末中子衍射研究, 《物理与化学矿物》22 (1995) 200–206。doi:10.1007/BF00202300。[31] J. Åkesson, O. Sundborg, O. Wahlström, E. Schröder, 氯仿及其他三卤甲烷在石墨烯上的范德华密度泛函研究, 《化学物理学杂志》137 (17) (2012) 174702。doi:10.1063/1.4764356。[32] R. Naomi, P. M. Ridzuan, H. Bahari, 关于I型胶原的最新认识, 《聚合物》13 (1616) (2021) 2642。doi:10.3390/polym13162642。[33] X. Nie, X. Sun, C. Wang, J. Yang, 镁离子促进I型胶原的生物学行为及其机制, 《再生生物材料》7 (2020) 53–61。doi:10.1093/rb/rbz033。[34] A. D. Theocharis, S. S. Skandalis, C. Gialeli, N. K. Karamanos, 细胞外基质结构, 《药物递送评论》97 (2016) 4–27。doi:10.1016/j.addr.2015.11. 001。[35] J. C. Hall, K. Heel, R. McCauley, 谷氨酰胺, 《英国外科杂志》83 (1996) 305–312。doi:10.1002/bjs.1800830306。[36] V. F. Cruzat, 第18章——谷氨酰胺与骨骼肌, 载于：S. Walrand（编）, 《营养与骨骼肌》, 学术出版社, 2019年, 第299–313页。doi:10.1016/B978-0-12-810422-4.00017-8。[37] N. Jacobson, B. Tegner, E. Schröder, P. Hyldgaard, B. Lundqvist, 镁和石墨中的氢动力学, 《计算材料科学》24 (2002) 273–277。doi: 10.1016/S0927-0256(02)00175-1。[38] T. Jiang, L.-X. Sun, W.-X. Li, Mg(0001)上氢吸收及氢化镁形成的第一性原理研究, 《物理评论B》81 (2010) 035416。doi:10.1103/PhysRevB.81.035416。[39]X. Tang, Z. Du, Y. Wang, Z. Zhu, C. Unluer, P. Liu, 甘氨酸辅助MgO水化制备的Mg(OH)2的结构诱导增强溶解特性, 《晶体研究与技术》58 (2023) 2300074。doi: 10.1002/crat.202300074。[40]Y. Youn, T. W. Kim, K. Cho, S. K. Hong, 通过密度泛函理论计算研究Mg(OH)2脱水过程的初始阶段, 《美国化学会应用材料与界面》16 (18) (2024) 23122–23129。doi:10.1021/acsami.4c00353。