



DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.15.2.2026.1751>

PHÂN TÍCH ĐẲNG NHIỆT HẤP PHỤ CỤM VÀ TỐI ƯU HÓA CẤU TRÚC LƯỢNG TỬ CỦA L-PROLINE TRÊN ỚNG NANO CARBON ĐƠN VÁCH MKN-SWCNT S1

Lê Đình Tuấn* và Chu Anh Vân

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Việt Nam

*Tác giả liên hệ, Email: ledinhluan@hpu2.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 22/6/2025; Ngày nhận chỉnh sửa: 01/8/2025; Ngày duyệt đăng: 04/8/2025

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, đường đẳng nhiệt hấp phụ L-proline bởi ống nano carbon đơn vách MKN-SWCNT S1 đã được xây dựng. Mô hình hấp phụ cụm đã được sử dụng để phân tích đường đẳng nhiệt thực nghiệm. Kết quả cho thấy L-proline được hấp phụ ở dạng monomer và dạng cụm gồm 6 đến 7 đơn phân. Phương pháp tính toán hóa lượng tử đã được sử dụng để tối ưu hóa cấu trúc và xác định các thông số cơ bản của hệ hấp phụ. Kết quả cho thấy cơ chế có khả năng nhất để cố định amino acid trên bề mặt ống nano carbon là tương tác Van der Waals.

Từ khóa: hấp phụ, hóa lượng tử, L-proline, mô hình cụm, nano carbon.

Trích dẫn: Lê, Đ. T., & Chu, A. V. (2026). Phân tích đẳng nhiệt hấp phụ cụm và tối ưu hóa cấu trúc lượng tử của L-Proline trên ống nano carbon đơn vách MKN-SWCNT S1. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 15(2), 51-63. <https://doi.org/10.52714/dthu.15.2.2026.1751>

Copyright © 2026 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

CLUSTER ISOTHERM ANALYSIS AND QUANTUM STRUCTURAL OPTIMIZATION OF L-PROLINE ON MKN-SWCNT S1 CARBON NANOTUBES

Le Dinh Tuan* and Chu Anh Van

Faculty of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2, Vietnam

**Corresponding author, Email: ledinh tuan@hpu2.edu.vn*

Article history

Received: 22/6/2025; Received in revised form: 01/8/2025; Accepted: 04/8/2025

Abstract

This study constructed the adsorption isotherm of L-proline on MKN-SWCNT S1 single-walled carbon nanotubes was constructed. The cluster adsorption model was used to analyze the experimental isotherm. The results showed that L-proline was adsorbed in the form of a monomer and a cluster composed of 6–7 monomers. Quantum chemical methods were used to optimize the structure and determine the basic parameters of the adsorption system. The results showed that the most likely mechanism for immobilizing amino acids on the carbon nanotube surface is Van der Waals interaction.

Keywords: *adsorption, cluster model, L-proline, nano carbon, quantum chemistry.*

1. Giới thiệu

Sở hữu những tính chất độc đáo về cơ học, điện tử, quang học và hấp phụ (Qiu & cs., 2017), ống nano carbon (CNT) ngày càng thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu (Andre & cs., 2009), khiến chúng trở thành một loại vật liệu tiềm năng trong nhiều lĩnh vực như công nghệ nano, cảm biến, y sinh học,... (Socas-Rodriguez & cs., 2014), (Speltini & cs., 2013), (Speltini & cs., 2012). Đặc biệt, trong lĩnh vực y sinh, do tính tương tác đối về mặt hóa học, ống nano carbon có tiềm năng trở thành chất mang phân phối thuốc đến mục tiêu. Để ứng dụng ống nano carbon theo hướng này, điều kiện tiên quyết là phải hiểu được cơ chế tương tác của ống nano carbon với các phân tử sinh học trong cơ thể sống. Việc nghiên cứu trực tiếp các tương tác đó rất khó khăn để thực hiện. Một trong những cách đơn giản hơn để tiếp cận mục đích nghiên cứu là xem xét tương tác của ống nano carbon với các đơn vị cấu trúc của các phân tử, đại phân tử trong cơ thể sinh vật. Protein, các enzym... đều được cấu trúc từ các phân tử amino acid. Do đó, thông qua việc nghiên cứu tương tác giữa các ống nano carbon với các amino acid, chúng ta sẽ phân nào hiểu được cơ chế tác động của các ống nano carbon với cơ thể sống. Đã có một số công trình nghiên cứu sự tương tác của ống nano carbon với các amino acid như alinine, histidine... (Butyrskaya & cs., 2019), (Le & cs., 2022), (Le & cs., 2021), (Le & cs., 2022) nhưng chưa có công trình nào cung cấp các hiểu biết về sự tương tác của các ống nanocarbon đơn vách với proline, đặc biệt ở cấp độ vi mô. Các nghiên cứu về tương tác giữa amino acid và CNT chủ yếu được thực hiện bằng phương pháp hóa học lượng tử, động lực học phân tử và lý hóa học (Dukovic & cs., 2006), (Atsushi & cs., 2021), (Lakhdar & cs., 2021), (Mengzhuang & cs., 2022), (Muhammad & cs., 2022). Hiện nay phương pháp hóa học lượng tử ngày càng được sử dụng nhiều hơn, tuy nhiên những tài liệu đã được công bố thực tế không cung cấp kết quả tính toán hóa học lượng tử về tương tác giữa các đồng phân quang học của amino acid và CNT, ngoại trừ các công trình của chúng tôi (Butyrskaya & cs., 2024), (Butyrskaya & cs., 2024), (Le & cs., 2024). Do tính bất đối, ống nano carbon có sự khác biệt trong tương tác với các đồng phân đối quang D và L. Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu sự tương tác giữa ống nano carbon đơn vách MKN-SWCNT S1 với đồng phân L-proline thông qua việc xây dựng đường đẳng nhiệt thực nghiệm, phân tích kết quả trên mô hình cụm và tiến hành tính toán các thông số lượng tử. Dựa trên sự phân tích kết quả, cơ chế tương tác hấp phụ đã được tiết lộ.

2. Thực nghiệm

Xây dựng đường đẳng nhiệt thực nghiệm

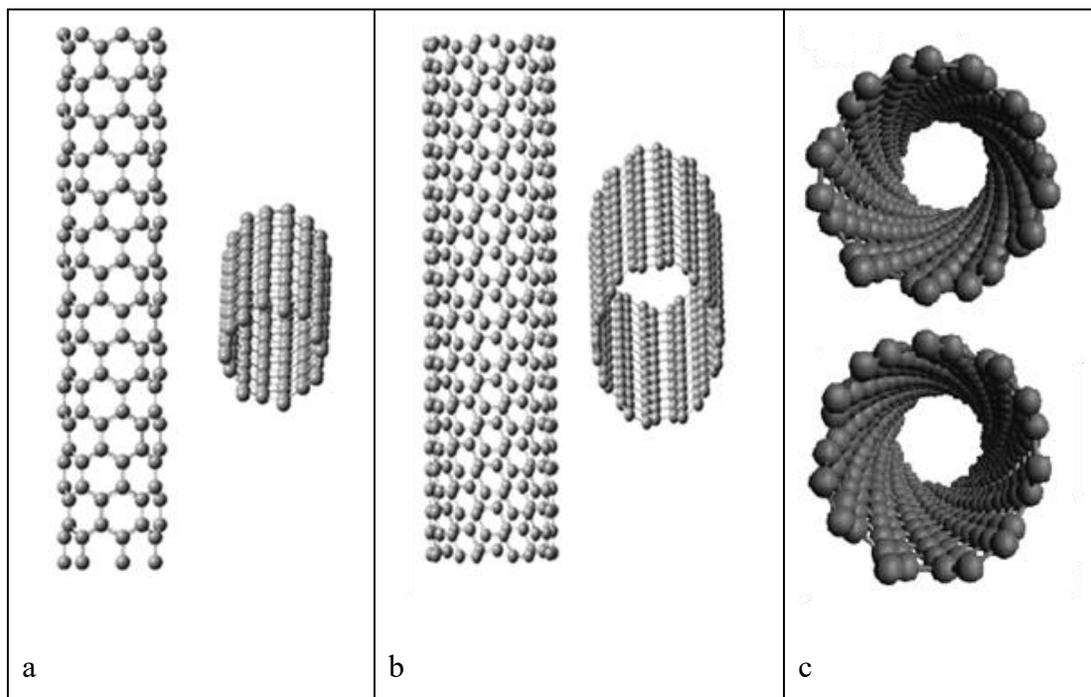
Mỗi lọ thủy tinh dung tích 50 mL được thêm vào 0,01 gam CNT MKN-SWCNT S1 và 20 mL dung dịch L-proline với các nồng độ khác nhau, từ 0,01 M đến 0,06 M. Hỗn hợp được xử lý siêu âm bởi thiết bị MEF91 trong 3 phút để tránh sự kết tụ của ống nano carbon. Huyền phù tạo thành được đưa vào trong máy ủ lắc ES20 tại nhiệt độ nghiên cứu trong khoảng thời gian xác định theo kết quả khảo sát động học mà chúng tôi đã tiến hành. Sau khi cân bằng hấp phụ được thiết lập, các lọ thủy tinh chứa hỗn hợp phản ứng được lấy ra và lọc trên phễu bằng giấy lọc băng vàng. Dịch lọc thu được tiếp tục được ly tâm để loại bỏ các ống nano còn sót lại. Phần dịch trong suốt được đo quang phổ UV-VIS để xác định nồng độ L-proline, từ đó tính được lượng chất bị hấp phụ theo công thức sau:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Trong đó q - dung lượng hấp phụ, mol/g; V - thể tích mẫu, 0,02 L; C_0 - nồng độ dung dịch ban đầu, mol/L; C_e - nồng độ dung dịch khi cân bằng hấp phụ đã thiết lập, mol/L; m - khối lượng CNT, 0,01 g.

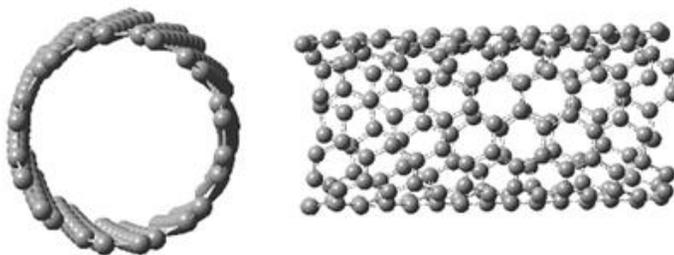
Mô hình hóa máy tính

Mô hình hóa lượng tử hóa học của các cấu trúc được thực hiện bằng chương trình GAUSSIAN 09 sử dụng phương pháp B3LYP/6-31G(d,p)GD3. Mô hình phân cực liên tục Tomasi (PCM) được sử dụng để tính đến ảnh hưởng của môi trường. Tất cả các tính toán được thực hiện trên mô hình ống CNT quay phải với chỉ số bất đối (7,5) và chiều dài 18 Å. Có ba loại ống nano carbon: CNT ghé bành, CNT zic-zac và CNT bất đối (Sukhno, 2008), hình 1.



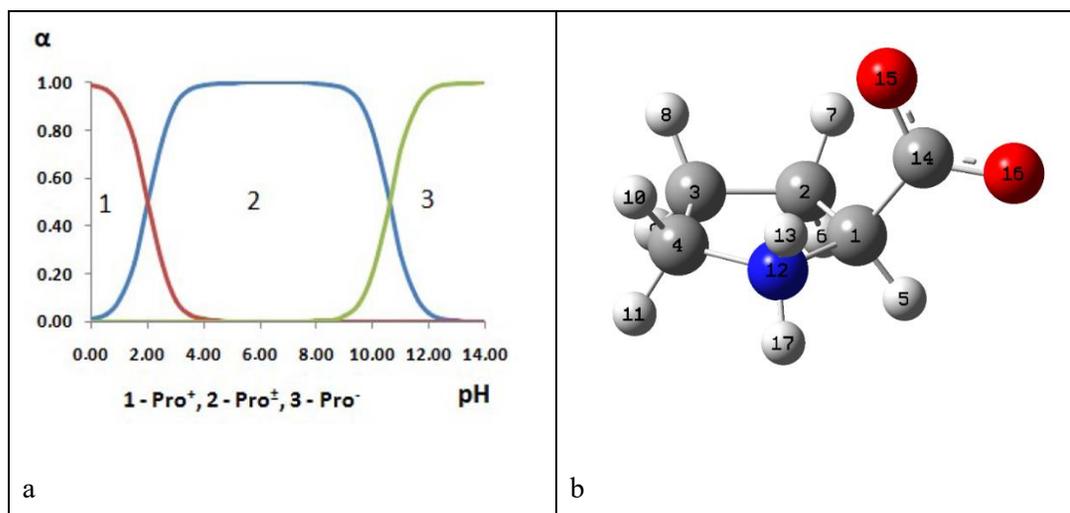
Hình 1. Các dạng cấu trúc của ống nano carbon đơn vách: a- zic-zac, b- ghé bành, c- bất đối

Mỗi loại này được hình thành tùy thuộc vào cách mặt phẳng graphene “cuộn lại” thành ống nano. Cấu trúc mô hình ống nano quay phải sử dụng trong nghiên cứu này được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Mô hình ống nano carbon được sử dụng trong tối ưu hóa cấu trúc

Khi tiến hành xây dựng đường đẳng nhiệt thực nghiệm, giá trị pH của dung dịch nằm trong khoảng từ 5,43 tới 5,60. Đối chiếu với hình 3a, trong khoảng giá trị pH đó, L-proline chủ yếu ở dạng ion lưỡng cực. Do đó, dạng lưỡng cực của L-proline được lựa chọn làm mô hình chất bị hấp phụ.



Hình 3. Biểu đồ phân bố các dạng tồn tại của L-proline theo pH (a) (Barrett, 1985), mô hình ion lưỡng cực L-proline dùng trong tối ưu hóa cấu trúc (b)

Có ba vị trí của ống nano carbon có thể tương tác với các phân tử amino acid: bên ngoài, bên trong (khi amino acid thâm nhập vào CNT) và hai đầu ống. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chỉ thực hiện tối ưu hóa cấu trúc đối với quá trình hấp phụ xảy ra trên bề mặt bên ngoài của ống. Điều này được giải thích bởi những lý do sau:

- Khi tiến hành thực nghiệm xây dựng đường đẳng nhiệt, ống CNT được sử dụng là hỗn hợp các ống đơn vách với hai đầu được đóng kín nên các phân tử amino acid không thể thâm nhập vào bên trong ống CNT qua hai đầu. Ngoài ra, mặc dù các ống CNT có khuyết tật nhưng theo dữ liệu của nhà sản xuất, nồng độ của chúng rất nhỏ (Collins, 2010). Trong khi đó, kích thước ion lưỡng cực L-proline lớn hơn các lỗ trống (gây ra bởi các khuyết tật trên bề mặt CNT) nên sự thâm nhập của chúng vào bên trong ống thông qua những khuyết tật này rất hiếm gặp. Vì vậy, có thể cho rằng sự hấp phụ L-proline ở bên trong ống không xảy ra trong điều kiện thực nghiệm.

- Sự hấp phụ ở các đầu ống đóng góp không đáng kể vào đường đẳng nhiệt. Tỷ lệ giữa chiều dài của CNT và đường kính của chúng khá lớn (~1000 lần) nên lượng chất bị hấp phụ ở hai đầu của CNT sẽ ít hơn rất nhiều so với ở bề mặt bên, do đó sự đóng góp của quá trình này có thể bỏ qua.

Chính vì vậy, chúng tôi chỉ tối ưu hóa cấu trúc của hệ ống nano carbon - L-proline tại vị trí trên bề mặt bên ngoài của CNT. Các ống được sử dụng trong thí nghiệm có đầu kín, nhưng mô hình để nghiên cứu sự hấp phụ có đầu hở (hình 2). Điều này là do khó khăn trong việc đóng các đầu CNT và sự đóng góp không đáng kể của quá trình hấp phụ amino acid ở các đầu ống vào đường đẳng nhiệt.

Năng lượng hấp phụ được tính theo công thức:

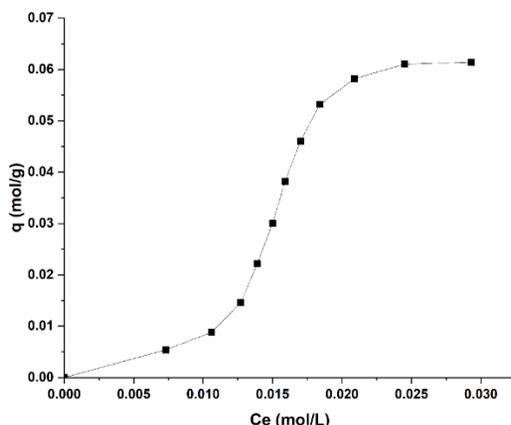
$$-E_{ads} = E_{CNT} + E_{L-proline} - E_{CNT-L-proline} \quad (2)$$

Trong đó $-E_{ads}$ là năng lượng hấp phụ (dấu “-” được sử dụng để giá trị của năng lượng hấp phụ dương), E_{CNT} là năng lượng ống CNT đã được tối ưu hóa, $E_{L-proline}$ là năng lượng L-proline đã được tối ưu hóa, $E_{CNT-L-proline}$ là năng lượng hệ phản ứng đã được tối ưu hóa cấu trúc.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích đường đẳng nhiệt thực nghiệm bằng mô hình hấp phụ cụm

Dựa trên kết quả thực nghiệm, đường đẳng nhiệt hấp phụ L-proline bởi ống nano carbon MKN-SWCNT S1 đã được xây dựng. Kết quả được thể hiện trên hình 4.



Hình 4. Đường đẳng nhiệt thực nghiệm hấp phụ L-proline bởi ống nano carbon đơn vách MKN-SWCNT S1

Để có dữ liệu đầu vào cho quá trình tối ưu hóa cấu trúc, đường đẳng nhiệt thực nghiệm được phân tích dựa trên mô hình hấp phụ cụm (Butyrskaya & cs., 2019). Phương trình đường đẳng nhiệt cụm hấp phụ phù hợp nhất với hệ nghiên cứu có dạng:

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n} \quad (3)$$

Trong đó q - dung lượng hấp phụ, q_m - dung lượng hấp phụ đơn lớp, C_e - nồng độ cân bằng, K_i - hệ số cân bằng của phản ứng hấp phụ $S + iA = SA_i$, $i = 1, 2, \dots, n$ - số phân tử chất bị hấp phụ, n - kích thước cực đại của cụm chất bị hấp phụ, m_i - số phân tử chất bị hấp phụ trong lớp đầu tiên của cụm chứa i phân tử.

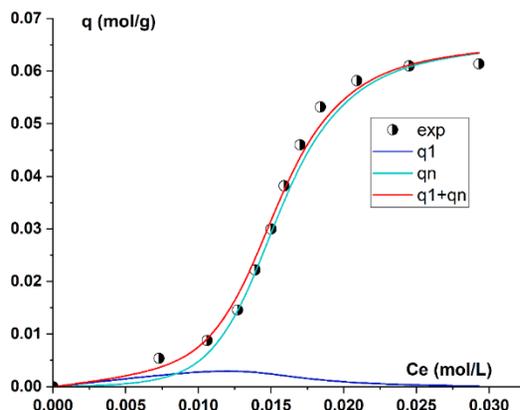
Ý nghĩa vật lý của các thông số trên đã được cung cấp trong các nghiên cứu của chúng tôi (Le & cs., 2022), (Le & cs., 2021), (Le & cs., 2022). Các thông số trên được xác định bởi phương pháp phi tuyến tính với sự trợ giúp của phần mềm origin pro 2025. Kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số hấp phụ của mô hình cụm đối với quá trình hấp phụ L-proline bởi ống nano carbon đơn vách MKN-SWCNT S1

q_m (mol/g)	K_1 (L/mol)	K_n (mol/L) ⁻ⁿ	n	m_n	r^2
0,06438	4,92436	1,25154E12	6,66	6,66	0,991

Giá trị r^2 xấp xỉ đơn vị cho thấy sự phù hợp tốt của mô hình. Dựa trên ý nghĩa vật lý của các thông số hấp phụ, đường đẳng nhiệt thực nghiệm được phân tích thành các thành phần đóng góp. Kết quả được thể hiện trên hình 5. Hình 5 và dữ liệu trong bảng 1 cho thấy quá trình hấp phụ diễn ra cả ở dạng monomer và dạng cụm. Khi nồng độ dung dịch L-proline thấp, chủ yếu xảy ra quá trình hấp phụ ở dạng monomer (đường xanh đậm). Khi nồng độ dung dịch $C_e > 0,0125$ mol/L, quá trình hấp phụ dạng monomer giảm dần. Ngược lại, khi nồng độ

dung dịch tăng dần, quá trình hấp phụ cũng tăng dần. Tại vùng nồng độ cao, hầu như chỉ diễn ra quá trình hấp phụ cụm. Kích thước cụm trung bình là 6,66, nghĩa là trên bề mặt chất hấp phụ hình thành các cụm gồm 6 đến 7 monomer liên kết với nhau. Giá trị $m_n = n$ chứng tỏ quá trình hấp phụ là đơn lớp, nghĩa là toàn bộ các đơn phân đều thuộc cùng một lớp phía trên bề mặt CNT.



Hình 5. Sự phân tích đường đẳng nhiệt thực nghiệm thành các phần đóng góp thông qua mô hình hấp phụ cụm

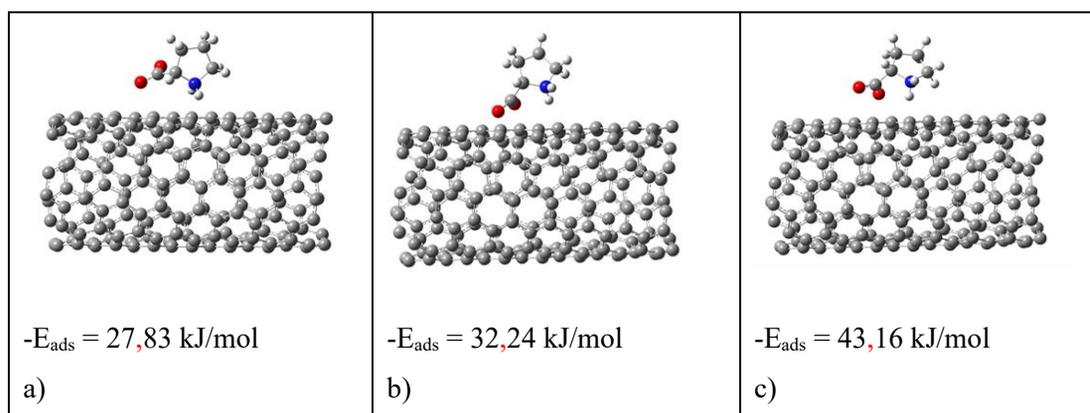
3.2. Kết quả tính toán lượng tử

3.2.1. Sự hấp phụ ở dạng monomer

Như đã nói ở phía trên, trong hệ phản ứng được tối ưu hóa cấu trúc, các phân tử L-proline được xem xét tại vị trí nằm phía trên bề mặt ngoài của ống nano carbon. Dựa trên đặc điểm cấu trúc, L-proline có ba vị trí tương đối đối với bề mặt CNT:

- Nhóm COO^- hướng đến bề mặt CNT;
- Nhóm NH_2^+ hướng đến bề mặt CNT;
- Cả 2 nhóm COO^- và NH_2^+ hướng đến bề mặt CNT.

Do đó, ba cấu trúc của hệ phản ứng tương ứng với ba vị trí tương đối của L-proline trên bề mặt CNT được tối ưu hóa. Kết quả tối ưu được thể hiện trên hình 6.



Hình 6. Kết quả tối ưu hóa cấu trúc hệ L-proline – CNT

Giá trị năng lượng hấp phụ cho thấy cấu trúc (c) thuận lợi nhất về mặt năng lượng. Như vậy, khi cả hai nhóm chức của L-proline hướng đến bề mặt CNT thì năng lượng của hệ

được tối ưu hóa. Các thông số lượng tử đối với hệ (c) được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Năng lượng hấp phụ ($-E_{ads}$), khoảng cách từ hai nguyên tử O của L-proline đến nguyên tử C gần nhất của CNT (R_{CO1} , R_{CO2}), khoảng cách từ nguyên tử N của L-proline đến nguyên tử C gần nhất của CNT (R_{CN}), khoảng cách giữa trọng tâm L-proline và CNT (R)

$-E_{ads}$ kJ/mol	R_{CO1} , R_{CO2} Å	R_{CN} Å	R Å
43,16	3,18 3,24	4,84	7,84

Kết quả trong bảng 2 cho thấy khoảng cách giữa O (L-proline) và C (CNT) lớn hơn độ dài liên kết đơn C-O (1,43 Å) (Frank, 1961), khoảng cách giữa N (L-proline) và C (CNT) lớn hơn độ dài liên kết đơn C-N (1,475 Å) (Trotter, 1960). Điều này chứng tỏ giữa L-proline và CNT không hình thành liên kết cộng hóa trị.

Để xác định khả năng hình thành liên kết do lực hút tĩnh điện, điện tích các nguyên tử của L-proline trong cấu trúc tối ưu đã được xác định. Các giá trị tương ứng được thể hiện trong bảng 3.

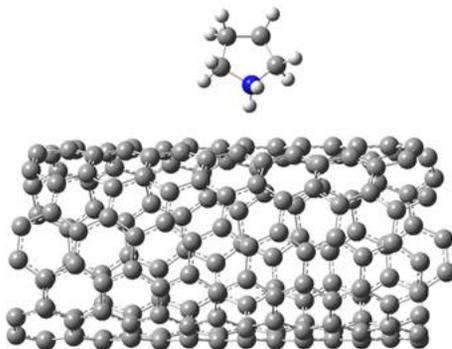
Bảng 3. Điện tích các nguyên tử của L-proline trong công thức tối ưu theo Mulliken

STT	Điện tích các nguyên tử		STT	Điện tích các nguyên tử	
1	C	-0,024487	10	H	+0,171815
2	C	+0,260619	11	H	+0,145463
3	C	-0,526438	12	N	-0,562454
4	C	+0,297881	13	H	+0,153729
5	H	+0,096400	14	C	+0,312947
6	H	+0,130729	15	O	-0,599965
7	H	+0,205160	16	O	-0,642845
8	H	+0,239323	17	H	+0,155277
9	H	+0,188974	Tổng		+0,002128

Số liệu trong bảng 3 chỉ ra rằng trong công thức tối ưu, điện tích của L-proline là +0,002128, nên điện tích CNT là -0,002128. Điện tích của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ đều rất nhỏ, chứng tỏ giữa chúng không xuất hiện lực hút tĩnh điện.

Như vậy, giữa CNT và L-proline không hình thành liên kết cộng hóa trị cũng như liên kết ion. Vậy tương tác có khả năng nhất để cố định các đơn phân L-proline lên trên bề mặt CNT chính là tương tác Val der Waals.

Để xác định phần đóng góp của vòng pyrrolidine vào quá trình hấp phụ monomer L-proline bởi CNT, chúng tôi loại bỏ các nhóm nguyên tử ngoài vòng pyrrolidine của L-proline (bão hòa hóa trị bằng H) rồi tiến hành tối ưu hóa cấu trúc. Hệ vòng pyrrolidine-CNT cũng được tối ưu hóa bằng cách loại bỏ các nhóm nguyên tử còn lại của L-proline trong cấu trúc (c) để tạo ra cấu trúc đầu vào. Kết quả tối ưu hóa được thể hiện trên hình 7.

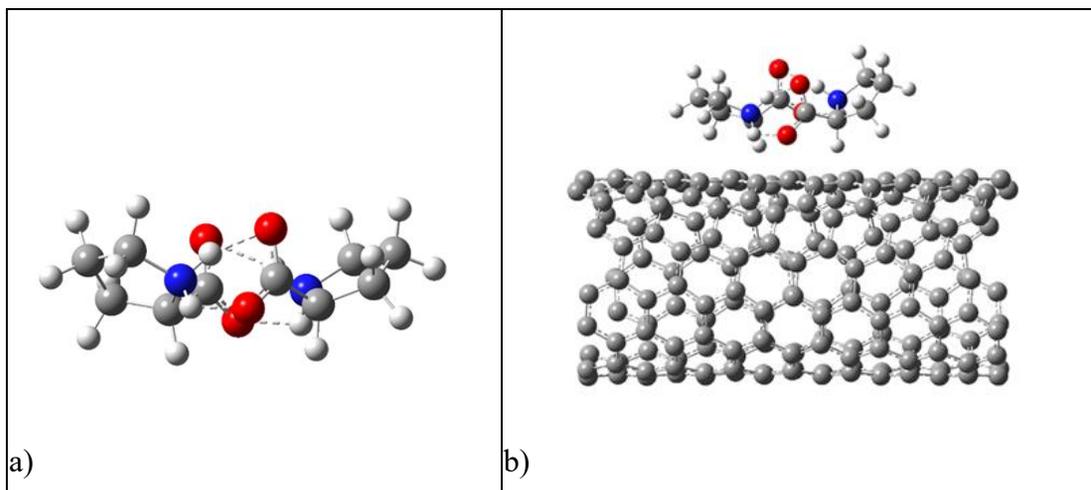


Hình 7. Cấu trúc tối ưu hóa hệ vòng pyrrolidine (L-proline) – CNT

Kết quả tính toán lượng tử cho thấy hệ vòng pyrrolidine (L-proline) – CNT có $-E_{ads} = 11,65$ kJ/mol, nghĩa là phần đóng góp của vòng pyrrolidine vào quá trình hấp phụ L-proline ở dạng monomer khoảng 27%.

3.2.2. Sự hấp phụ ở dạng dimer

Bước cơ sở để hình thành cụm L-proline trên bề mặt CNT chính là sự tạo thành các dimer. Dimer L-proline được tối ưu hóa cấu trúc, thể hiện trên hình 8a. Công thức tối ưu chỉ ra rằng giữa các monomer hình thành liên kết hydrogen, qua đó góp phần làm giảm năng lượng của hệ hấp phụ.



Hình 8. Cấu trúc tối ưu dimer L-proline (a); Cấu trúc tối ưu hệ dimer L-proline-CNT (b)

Các thông số lượng tử tương ứng với cấu trúc tối ưu trên hình 8b nhận các giá trị như sau: $R_{O_{(1)}C} = 2,93$ Å; $R_{O_{(2)}C} = 5,15$ Å; $R_{O_{(3)}C} = 3,09$ Å; $R_{O_{(4)}C} = 5,43$ Å; $R_{N_{(1)}C} = 3,76$ Å; $R_{N_{(2)}C} = 3,43$ Å; $-E_{ads} = 62,43$ kJ/mol; $R = 7,86$ Å. Giá trị năng lượng hấp phụ dimer gấp khoảng 1,45 lần so với sự hấp phụ monomer. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng đây là giá trị năng

lượng khi L-proline được hấp phụ ở dạng dimer chứ không phải từ hai monomer riêng rẽ, nghĩa là năng lượng của hệ hấp phụ còn giảm thêm một lượng tương ứng với năng lượng tỏa ra khi hình thành các liên kết hydrogen trong dimer. Các khoảng cách từ các nguyên tử O, N của L-proline đến các nguyên tử C gần nhất trên bề mặt CNT lớn hơn độ dài liên kết cộng hóa trị tương ứng, chứng tỏ lực tương tác gây ra quá trình hấp phụ không phải là liên kết cộng hóa trị. Để xác định khả năng hình thành lực hút tĩnh điện, điện tích trên các nguyên tử của dimer L-proline trong cấu trúc tối ưu đã được xem xét, bảng 4.

Bảng 4. Điện tích các nguyên tử của dimer L-proline trong công thức tối ưu theo Mulliken

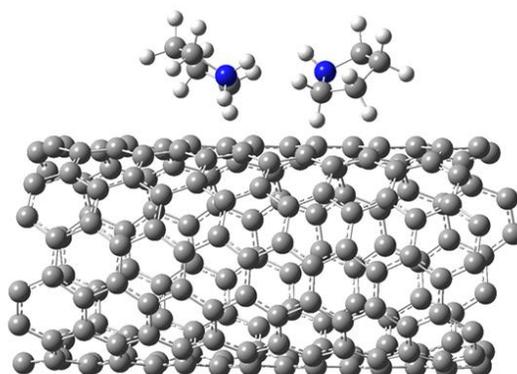
STT nguyên tử	Điện tích nguyên tử			
	Ion lưỡng cực 1		Ion lưỡng cực 2	
1	C	-0,24288	C	-0,04597
2	C	+0,24111	C	+0,23919
3	C	-0,51329	C	-0,52343
4	C	+0,30194	C	+0,23935
5	H	+0,09341	H	+0,09402
6	H	+0,13544	H	+0,12478
7	H	+0,30439	H	+0,11298
8	H	+0,27902	H	+0,17518
9	H	+0,24142	H	+0,23489
10	H	+0,13607	H	+0,14676
11	H	+0,14643	H	+0,15331
12	N	-0,54106	N	-0,54329
13	H	+0,15633	H	+0,16518
14	C	+0,22461	C	+0,34307
15	O	-0,60283	O	-0,61106
16	O	-0,62150	O	-0,59404
17	H	+0,20754	H	+0,37162
Tổng		-0,05385		+0,08254

Dữ liệu trong bảng trên cho thấy phần điện tích của mỗi monomer trong dimer là rất nhỏ, điện tích tổng của dimer cũng rất nhỏ (+0,02869), do đó điện tích của CNT cũng rất nhỏ (-0,02869). Vì vậy có thể khẳng định giữa CNT và dimer L-proline hầu như không có sự chuyển dịch điện tích, hay nói cách khác, giữa chúng không hình thành tương tác tĩnh điện.

Do đó, tương tác Van der Waals được xem là cơ chế tương tác khả dĩ nhất giữa dimer L-proline và CNT trong quá trình hấp phụ.

Tương tự trường hợp hấp phụ ở dạng monomer, để xác định phần đóng góp của vòng

pyrrolidine vào quá trình hấp phụ dimer, các cấu trúc tương ứng được tối ưu hóa bằng phần mềm Gaussian 09. Hình ảnh cấu trúc tối ưu được thể hiện ở hình 9, kết quả tính toán được thể hiện ở bảng 5.

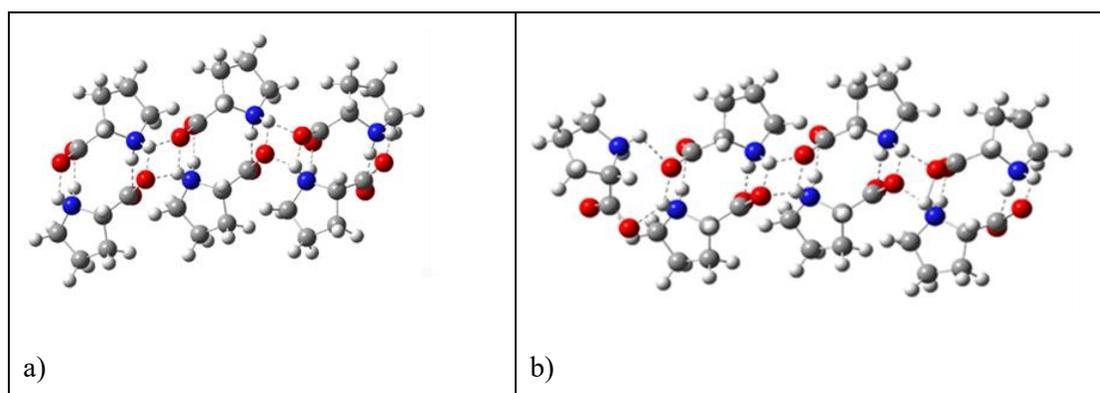


Hình 9. Cấu trúc tối ưu hệ 2 vòng pyrrolidine- CNT

Bảng 5. Năng lượng hấp phụ và phần trăm đóng góp tương ứng của vòng pyrrolidine vào quá trình hấp phụ dimer

Năng lượng tương tác của vòng pyrrolidine và CNT (kJ/mol)	Tỷ lệ năng lượng tương tác của vòng pyrrolidine và CNT với năng lượng hấp phụ của các dimer L-proline trên ống nano, %
$-E_{\text{CNT-2 vòng pyrrolidine}}$ 27,47	44,00
$-E_{\text{CNT- vòng pyrrolidine 1}}$ 13,51	21,64
$-E_{\text{CNT- vòng pyrrolidine 2}}$ 13,96	22,36

Theo kết quả tính toán khi sử dụng mô hình hấp phụ cụm, ở vùng nồng độ cao, L-proline được hấp phụ ở dạng cụm 6, cụm 7. Các cụm này được hình thành dựa trên cấu trúc dimer, monomer đã được tối ưu. Chúng tôi đã tiến hành tối ưu hóa cấu trúc các cụm tương ứng. Kết quả được thể hiện trên hình 10. Kết quả cho thấy khi hình thành cụm, giữa các đơn phân hình thành liên kết hydrogen, góp phần làm giảm năng lượng của hệ khi hấp phụ.



Hình 10. Cấu trúc tối ưu của cụm 6 (a) và cụm 7 (b)

Trong công trình này, chúng tôi chỉ thực hiện tối ưu hóa cấu trúc của cụm mà không thực hiện đối với hệ cụm 6,7- CNT do số lượng nguyên tử của cụm là một con số không nhỏ, đòi hỏi dung lượng và thời gian rất lớn của cụm máy chủ.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, đường đẳng nhiệt hấp phụ L-proline bởi ống nano carbon đơn vách MKN-SWCNT S1 đã được xây dựng. Mô hình hấp phụ cụm được sử dụng để phân tích đường đẳng nhiệt thực nghiệm. Kết quả cho thấy L-proline được hấp phụ ở dạng monomer trong vùng nồng độ thấp, dạng cụm trong vùng nồng độ cao. Kích thước cụm trung bình là 6,66. Quá trình hấp phụ là đơn lớp. Quá trình tối ưu hóa cấu trúc các hệ hấp phụ cũng đã được thực hiện. Khi hấp phụ ở dạng monomer, năng lượng hấp phụ là 43,16 kJ/mol. Khi hấp phụ ở dạng dimer, năng lượng hấp phụ là 62,43 kJ/mol. Kết quả tính toán lượng tử cho thấy cơ chế có khả năng nhất để cố định L-proline (monomer và dimer) trên bề mặt ống nano carbon là tương tác Van der Waals. Phần đóng góp của các vòng pyrrolidine vào quá trình hấp phụ cũng đã được xác định. Cụm 6, cụm 7 của L-proline đã được tối ưu hóa cấu trúc. Kết quả cho thấy giữa các đơn phân hình thành các liên kết hydrogen, góp phần làm giảm năng lượng của hệ trong quá trình hấp phụ.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ từ nguồn kinh phí Khoa học Công nghệ của Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 cho Đề tài Khoa học, mã số: HPU2.2024-CS.05.

Tài liệu tham khảo

- Andre, C., Gharbi, T., Guillaume, Y. C. (2009). A novel stationary phase based on amino-derivatized nanotubes for HPLC separations: Theoretical and practical aspects. *Journal of Separation Science*, 32(10), 1757–1764. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800683>.
- Atsushi, H., Tomoshi, K. (2021). Aromaphilicity index of amino acids: molecular dynamics simulations of the protein binding affinity for carbon nanomaterials. *ACS Applied Nano Materials*, 4(3), 2486–2495. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03047>.
- Barrett, G. (1985). Chemistry and biochemistry of the amino acids. *Springer Dordrecht*. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-4832-7>.
- Butyrskaya, E. V., Zapryagaev, S. A., Izmailova, E. A. (2019). Cooperative model of the histidine and alanine adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 143, 276–287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.086>.
- Butyrskaya, E. V., Le, D. T., Volkov, A. A. (2024). Quantum-chemical modeling of sorption interactions of histidine enantiomers with carbon nanotubes. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*, 24(1), 11–22. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/11929>.
- Butyrskaya, E. V., Le, D. T., Volkov, A. A. (2024). Cluster adsorption of histidine enantiomers on carbon nanotubes from aqueous solutions. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*, 24(1): 23–33. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/11930>.
- Collins, P. G. (2010). Defects and disorder in carbon nanotubes. *University of California at Irvine, Irvine, USA*.
- Dukovic, G., Balaz, M., Doak, P., Berova, N. D., Zheng, M., Mclean, R. S., Brus, L. E. (2006). Racemic single-walled carbon nanotubes exhibit circular dichroism when wrapped with DNA. *Journal of the American Chemical Society*, 128(28), 9004–9005. <https://doi.org/10.1021/ja062095w>.
- Frank, L. P. (1961). Bond-order/bond-length and bond-energy/bond-length relations for carbon-oxygen bonds. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 5(6), 72–77. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(61\)90068-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(61)90068-6).

- Lakhdar, S. S., Nassira, O., Dalila, B., Isabelle, H., Yann, D., Hammouche, A. (2021). Carbon nanotubes (CNTs) from synthesis to functionalized (CNTs) using conventional and new chemical approaches. *Journal of Nanomaterials*, 2021, 1-31. <https://doi.org/10.1155/2021/4972770>.
- Le, D. T., Butyrskaya, E. V., Eliseeva, T. V. (2022). Cluster adsorption of L-histidine on carbon nanotubes in aqueous solutions at different temperatures. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 96(8), 1719–1723. <https://doi.org/10.31857/S004445372208012X>.
- Le, D. T., Butyrskaya, E. V., Eliseeva, T. V. (2021). Sorption interaction between carbon nanotubes and histidine enantiomers in aqueous solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(11), 2280–2286. <https://doi.org/10.1134/S003602442111011X>.
- Le, D. T., Butyrskaya, E. V., Volkov, A. A., Gneushev, A. S. (2022). Study of adsorption of histidine enantiomers on carbon nanotubes in aqueous solution based on different adsorption models. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 22(3), 235–242. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9330>.
- Le, D. T., Chu, A. V. (2024). Study on the adsorption L- and D- proline on MKN-MWCNT-P5000 carbon nanotubes from aqueous solutions. *HPU2 Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, 3(2), 50–58. <https://doi.org/10.56764/hpu2.jos.2024.3.2.50-58>.
- Mengzhuan, L., Zhongjie, Z., Li, Y., Mingshan, L., Lihua, F., Baofeng, L., Chuanhui, X. (2022). A high-performance, sensitive, wearable multifunctional sensor based on rubber/CNT for human motion and skin temperature detection. *Advanced Materials*, 34, 2107309. <https://doi.org/10.1002/adma.202107309>.
- Muhammad, S., Mohammad, A., Nadeem, B., Muhamed, K., Ihsanullah, I., Abdul, W. M. (2022). Carbon nanotubes-based adsorbents: properties, functionalization, interaction mechanisms, and applications in water purification. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102815. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102815>.
- Qiu, H., Yang, J. (2017). Structure and properties of carbon nanotubes. *Industrial Applications of Carbon Nanotubes*, 47–69. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41481-4.00002-2>.
- Socas, R. B., Herrera, A. V., Asensio, R. M., Hernandez, B. J. (2014). Recent applications of carbon nanotube sorbents in analytical chemistry. *Journal of Chromatography A*, 1357, 110–146. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.035>.
- Speltini, A., Merli, D., Dondi, D., Paganini, G., Profumo, A. (2012). Improving selectivity in gas chromatography by using chemically modified multi-walled carbon nanotubes as stationary phase, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(4), 1157–1165. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5606-y>.
- Speltini, A., Merli, D., Profumo, A. (2013). Analytical application of carbon nanotubes, fullerenes and nanodiamonds in nanomaterials-based chromatographic stationary phases: A review, *Analytica Chimica Acta*, 783, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.041>.
- Sukhno, I. V., Buzko, V. Y. (2008). Carbon nanotubes. *Krasnodar: KubSU Publishing House*.
- Trotter, J. (1960). Bond lengths in benzene derivatives: hybridization or resonance. *Tetrahedron*, 8(1–2), 13–22. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)93325-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)93325-3).