

半刚性聚电解质链与带相反电荷颗粒 复合体系的动力学模拟^{*}

范 瑾 李剑锋 张红东[†] 杨玉良

(复旦大学高分子科学系, 聚合物分子工程教育部重点实验室, 上海 200433)

(2007 年 3 月 11 日收到, 2007 年 6 月 5 日收到修改稿)

用 Langevin 动力学研究了半刚性聚电解质链与带相反电荷球状颗粒在溶液中的复合体系, 并研究了链的拉伸性质. 具体考察了带电颗粒的电量以及溶液中盐离子浓度对复合体系的影响. 链两端没有施加外力的情况下, 当溶液中盐离子浓度较低时, 复合体系呈现一种串珠状结构; 当溶液中盐离子浓度较高时, 复合体系转变为一种聚集态结构. 链的两端施加外力的情况下, 带电颗粒从链上脱落的过程可以分为两步.

关键词: 聚电解质链, Langevin 动力学, Debye-Hückel 长度

PACC: 7340B, 8715K

1. 引 言

聚电解质链与带相反电荷的物体可以通过相互间的静电作用在水溶液中形成复合体系, 例如聚电解质/胶束、DNA/组蛋白、DNA/树枝状聚合物等等^[1]. 这些复合体系由于其技术应用价值和特定的生理功能越来越受到人们的关注. 在过去的一些年中, 出现了很多有关这类复合体系的理论^[2-9]和实验^[10-12]方面的研究. 文献 [13, 14] 还对这些工作进行了总结.

Schiessel 等^[5]用解析的方法研究了聚电解质链和带相反电荷球形成复合体系的性质. 他们发现一根完全柔性的聚电解质链缠绕在一个球上的时候, 体系处于电荷过剩状态(缠绕在球上的链段总电量大于球的电量); 链的两端施加外力或溶液中存在一定浓度带电球的情况下, 体系可以处于电荷不饱和状态. Nguyen 和 Shklovski^[6]用解析的方法详细地研究了这种复合体系产生电荷过剩的原因, 他们还研究了体系在不同盐浓度溶液中的拉伸性质. 在解析的方法中, 构建模型的时候需要进行很多假设, 适用范围有限, 正确性也有待验证, 而模拟可以得到更直观的结果. 为此, Jonsson 和 Linse^[8, 9]用 Monte Carlo 方

法研究了聚电解质链和一定浓度带相反电荷的大离子在溶液中的复合行为, 他们考察了链的线性电荷密度、链长、大离子的电量以及链刚性的影响. 他们的模拟也验证了文献 [5] 的解析方法得到的一些结果.

DNA 是一种刚性较大, 带负电荷的聚电解质链, 它在细胞内可以通过静电作用与组蛋白组装成复合结构, 即核小体^[6]. 染色体就是由这种重复的结构单元组成的超螺旋复合体系. 了解这种结构以及 DNA 如何高效地缠绕在组蛋白上对基因转移工程很有帮助. 随着测试仪器的灵敏度和精度的提高, 单分子实验技术已经应用在观测核小体的结构上^[15]. 在单分子实验中, 人们通过对高分子链施加外力来得到它的拉伸性质. Brower-Toland 等^[16]采用激光陷阱对核小体的力谱进行了详细的研究并提出了一个三步模型. 文献 [17, 18] 用布朗动力学对 DNA 和组蛋白的组装动力学及体系的拉伸行为进行了模拟, 模拟结果很好验证了文献 [16] 的实验结果. 关治强等^[19]用 Monte Carlo 方法研究了钠离子浓度对核小体纤维状结构的影响, 模拟结果解释了核小体纤维从锯齿状向螺旋状结构转变的原因. Kunze 等^[7]将核小体简化为一根半刚性的聚电解质链和带相反电荷球的复合体系, 并使用数值方法对这个体系在溶液

^{*} 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2005CB623800)、国家自然科学基金(批准号: 20574015)和国家自然科学基金创新研究群体(批准号: 20221402)资助的课题.

[†] E-mail: zhanghongdong@gmail.com

中的组装及拉伸性质进行了研究. 他们考虑了溶液中盐离子浓度、链长和球的电量的影响. 在这些工作的基础上, 我们用 Langevin 动力学研究半刚性聚电解质链和一定数量带相反电荷球状颗粒形成复合体系的结构以及聚电解质链的拉伸性质, 并着重讨论盐溶液的屏蔽作用对结果的影响.

2. 方 法

在我们的模型中, 半刚性的聚电解质链被粗粒化为一串连续的 N 个自由连接的硬球, 球的半径 $R = 0.5 \text{ nm}$, 每个球的中心带有一定量的负电荷. 平衡键长 l 取为 1 nm . 假设每个球的位置分别为 \mathbf{r}_k ($k = 1, 2, \dots, N$), 则任意两个链节之间的键矢量和键长分别为 $\mathbf{f}_k = (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k-1})$ 和 $\sqrt{g_k} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k-1}|$. 另外, 在溶液中还存在 N_{ball} 个带相反电荷的颗粒, 假设它们都是半径均为 R_0 的球.

体系的能量可以表述为

$$E = E_{\text{bend}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{att}} + E_{\text{IJ}} + E_{\text{str}}. \quad (1)$$

方程(1)的第一项为链的刚性能, $E_{\text{bend}} = \mu H^2$, 其中 μ 和 H 分别为刚性系数和曲率. 利用李剑锋

等^[20]对曲率的定义, 可以得到如下的表达式:

$$E_{\text{bend}} = \mu \sum_{k=2}^{N-1} \frac{\mathcal{A} (g_k g_{k+1} - (\mathbf{f}_k \cdot \mathbf{f}_{k+1})^2)}{|\mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_{k-1}|^2 g_k g_{k+1}}. \quad (2)$$

方程(1)的第二项为聚电解质链节间的静电排斥能. 第三项为聚电解质链与溶液中带相反电荷的球之间的静电吸引能. 在本文中, 我们用 Debye-Hückel 近似来计算静电作用产生的能量,

$$E_{\text{rep}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{k'=1, k' \neq k}^N l_B \tau^2 \frac{\exp(-\kappa(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}| - 2R))}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}| (1 + \kappa R)}, \quad (3)$$

$$E_{\text{att}} = - \sum_{s=1}^{N_{\text{ball}}} \sum_{k=1}^N l_B Z \tau \frac{\exp(-\kappa(|\mathbf{r}_k - \mathbf{u}_s| - R - R_0))}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{u}_s| (1 + \kappa R) (1 + \kappa R_0)}. \quad (4)$$

式中 l_B 为 Bjerrum 长度, 在室温下, l_B 在水中的值为 0.7 nm ; τ 为聚电解质链所带负电荷的密度; \mathbf{u}_s 为溶液中自由带电球的球心位置; 每个球所带正电荷的大小都是 Z ; κ 为 Debye-Hückel 屏蔽长度的倒数, 它在盐溶液浓度为 c_s 时可以表示为

$$\kappa^2 = 8\pi N_A l_B n^2 c_s,$$

其中 N_A 为阿伏伽德罗常数, n 为离子价态^[21].

此外, 我们用 Lennard-Jones 势来计算体系中的硬球排斥能, 即

$$E_{\text{IJ}} = \begin{cases} 4\epsilon_{\text{IJ}} \left[\left(\frac{R}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^{12} - \left(\frac{R}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^6 \right] & (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| < R), \\ 0 & (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \geq R), \end{cases} \quad (5)$$

式中的 ϵ_{IJ} 为相互作用参数, 在本文中取为 1 个单位能量.

方程(1)的最后一项为聚电解质链的拉伸能, 设 F 为加在链两端的力,

$$E_{\text{str}} = \frac{\mathbf{F} \cdot (\mathbf{r}(1) - \mathbf{r}(N))}{k_B T}. \quad (6)$$

在本文中, 我们用拉格朗日乘子来限制链的不可伸缩性, 这样做可以提高模拟过程中的数值稳定性, 同时加快了计算的速度.

在给定的时间步长内, 聚电解质每个链节的位置可以通过解下列 Langevin 方程得到:

$$\xi \frac{d\mathbf{r}_k}{dt} = - \frac{\delta(E + E_L)}{\delta \mathbf{r}_k} + \zeta_k, \quad (7)$$

式中 ξ 为摩擦系数,

$$E_L = \sum_{k=1}^N \chi(k) \sqrt{g(k)},$$

其中 $\chi(k)$ 为拉格朗日乘子. 对于中性高分子链, 我们可以采用 Rouse 模型进行粗粒化. 由于高分子链受到的热噪声力只与摩擦系数和温度有关^[22], 与链是否带电荷无关, 所以我们可以沿用处理中性高分子链热噪声的方法来处理聚电解质链. 方程(7)中, ζ_k 为第 k 个链节的热噪声, 它满足

$$\zeta_\alpha(t) \zeta_\beta(t') = 2k_B T \xi \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t').$$

溶液中与聚电解质链带相反电荷球的运动方程与方程(7)类似. 本文中, 我们分别用 $k_B T$, l 和 $\xi l^2 / (k_B T)$ 对能量、长度和时间进行约化. 平衡键长 l 和时间步长 Δt 分别为 1 nm 和 0.0005 , 外力大小用 1 pN 来约化.

3. 结果及讨论

3.1. 聚电解质链和一个带相反电荷球的复合体系

文献 [7] 详细地讨论了一根半刚性的聚电解质链和一个带相反电荷球的复合体系的组装行为及链的拉伸性质. 体系的参数是按照核小体中的 DNA 和组蛋白来设定的. 为了验证我们的算法, 首先对类似文献 [7] 中的体系进行模拟, 考察聚电解质链的拉伸性质. 聚电解质链的链长 $L = 50$, 链的刚性系数 $\mu = 15$, 链的电荷密度为 $-2.0/0.34$, 带正电荷的球半径为 $R_0 = 4.5$, 其电量 $Z = 20$. 为了提高计算的速度, 我们将聚电解质链的离散精度设为 $N = 50$. 文献 [7] 详细地讨论了误差的产生原因, 并指出误差对链的离散精度和盐溶液浓度有很大的依赖性, 离散精度越小, 误差越大, 盐溶液浓度越大, 误差越大. 本文中给出的模拟结果所对应的盐溶液浓度都在一个比较小的范围内, 因此, 我们认为离散精度带来的误差是可以接受的.

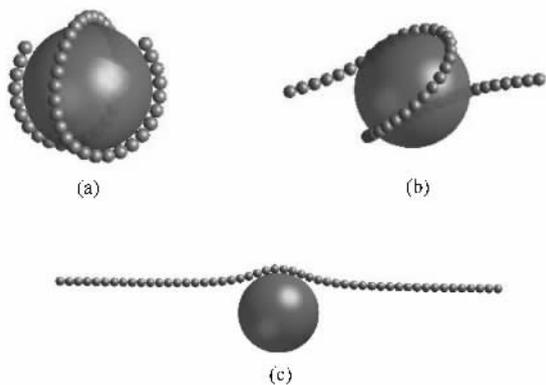


图 1 聚电解质链与带相反电荷球的复合体系在施加不同大小外力 F 时的平衡态结构. 链的长度为 50, 离散精度 $N = 50$, 电荷密度为 $-2.0/0.34$, 球半径为 4.5, 电量为 20, 盐溶液的 κ 值为 1.0. (a) $F = 1.0$, (b) $F = 6.0$, (c) $F = 15.0$

图 1 给出了链两端施加同样大小外力情况下复合体系的平衡态结构. 从图 1 可以看到, 当 F 很小时, 聚电解质链完全缠绕在球上; 当 F 增加到 6.0 时, 聚电解质链从球上部分解开; 当 F 增加到 15.0 时, 聚电解质链完全解开. 在图 2 中, 我们给出了该体系中聚电解质链的拉伸长度 d_{ex} 和外力 F 的关系曲线. d_{ex} 指聚电解质链两个末端链节之间的距离,

$$d_{\text{ex}} = |r_1 - r_N|.$$

从图 2 可以看出, 曲线在外力大小为 2.4 和 7.2 时出现两个跳跃. 在文献 [7] 中, 同样的参数下这两个跳跃对应的外力大小分别为 5.0 和 8.0. 两者外力大小的差别可能是由于方法的不同和模型中一些细节的差别导致的.

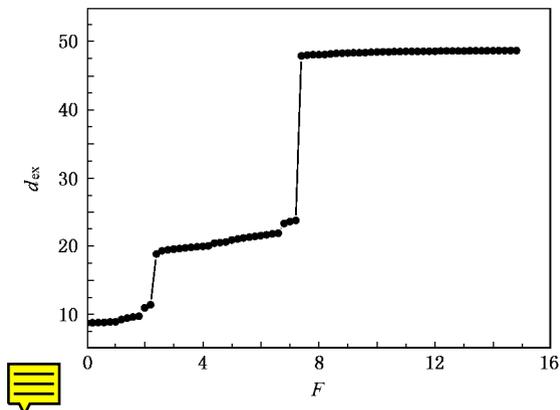


图 2 聚电解质链两端施加外力情况下的拉伸长度 d_{ex} 与外力 F 的关系. 曲线中两个跳跃对应的外力大小分别为 $F = 2.4$ 和 $F = 7.2$

3.2. 聚电解质链和多个带相反电荷球的复合体系

3.2.1. 未施加外力的情况

首先讨论溶液中盐离子浓度的影响. 图 3 给出了一根聚电解质链和 6 个带相反电荷球的复合体系在两种盐溶液浓度下的平衡态结构. 我们可以看到, 盐溶液浓度较低时, 复合体系呈现一种串珠状结构, 相邻的球之间都有一定距离, 并且这些距离基本上是相同的. 当盐溶液浓度较高时, 复合体系呈现一种聚集态的结构, 相邻的球之间的距离大致就是球的直径和聚电解质链的链节直径之和. 导致这种不同的原因是溶液对静电作用的屏蔽. 当盐溶液浓度较低时, 相邻单元之间静电作用受到的屏蔽作用较小, 这使得它们之间能够保持一定的距离. 当盐浓度较高时, 相邻的单元之间由于静电作用受到较大的屏蔽而相互靠近. 这与 Nguyen 和 Shklovskii^[6] 的解析理论得到的结果是基本一致的. 我们在这里引入参量

$$d_{\text{ave}} = \frac{1}{N_{\text{ball}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{ball}}-1} |u_k - u_{k+1}|.$$

当复合体系是类似于图 3 中的串珠状或聚集态结构时, 所有相邻球的球心之间的距离平均值即为 d_{ave} . 图 4 是 d_{ave} 与 κ 的关系. 从图 4 可以看出, 当 $\kappa < 1.4$ 时, d_{ave} 随着 κ 的增加线性减小; 当 $\kappa = 1.4$ 后, d_{ave} 的值基本保持不变, 相对应的复合体系是聚集态结构.

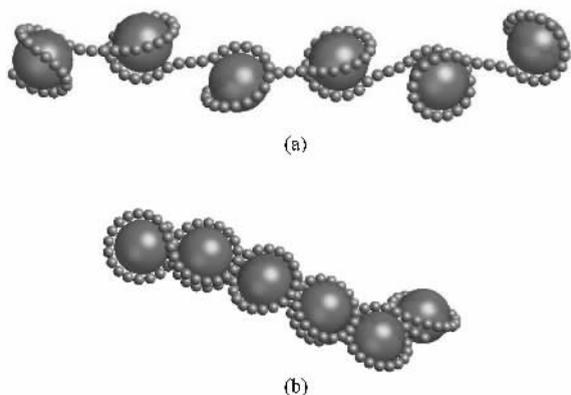


图3 聚电解质链与多个带相反电荷球的复合体系在两种不同盐浓度溶液中的平衡形态. 链的长度 $L = 150$, 离散精度 $N = 150$, 电荷密度 $\tau = -2.0$, 球的半径 $R_0 = 2.5$, 电量 $Z = 150$, 球的个数为 6. (a) $\kappa = 0.5$, (b) $\kappa = 2.0$

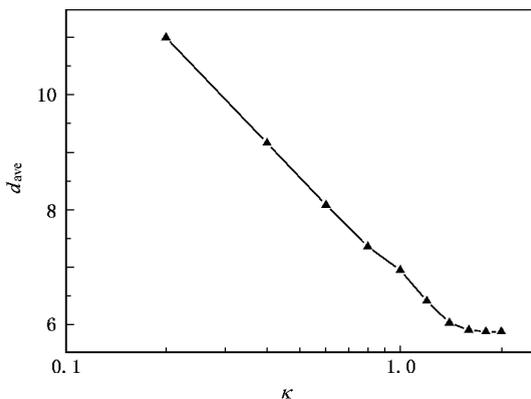


图4 聚电解质链与多个带相反电荷球的复合体系中所有相邻的球之间的距离平均值 d_{ave} 与 κ 的关系. 复合体系的参数与图 3 中相同

下面讨论球的电量大小的影响. 图 5 给出了 d_{ave} 与球的电量 Z 在盐离子浓度不同的溶液中的关系. 当 Z 小于某个临界值的时候, 由于链刚性和链段之间的静电排斥作用占主导, 复合体系不能保持串珠状或聚集态结构. 从图 5 可以看出, 临界值的大小是随溶液盐离子浓度的增加而增加的. 这主要是因为盐离子浓度的增加使溶液对复合体系中相邻单元之间的静电屏蔽作用增加, 而串珠状或聚集态的结构需要通过相邻的单元之间的静电作用达到稳定. 从图 5 还可以看出, d_{ave} 随着球的电量 Z 变化而变化. 当 Z 较小时, 三种情况中的 d_{ave} 值基本相同. 随着 Z 的增加, 盐离子浓度较低的溶液中复合体系的 d_{ave} 先产生较大的增加; 盐离子浓度较高的溶液

中复合体系的 d_{ave} 值在 Z 小于 150 的范围内一直保持平缓的变化. 产生这种差别的原因也是溶液对静电屏蔽作用的变化.

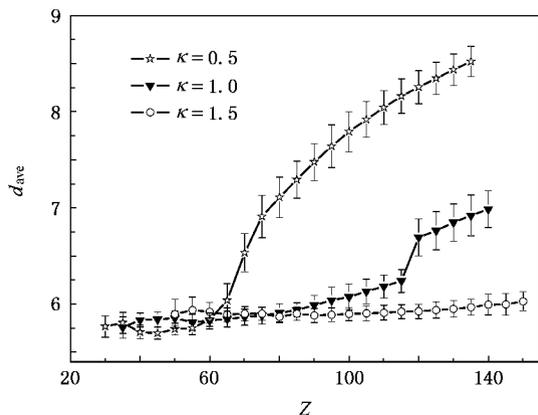


图5 聚电解质链与多个带相反电荷球的复合体系为串珠状或聚集态结构时 d_{ave} 与球所带电荷 Z 在不同的盐浓度溶液中的关系. 复合体系的参数与图 3 相同

3.2.2. 聚电解质链两端施加外力

下面讨论在聚电解质链的两端施加相同的外力时复合体系的行为, 所选的体系和上述相同. 图 6 给出了体系中所有相邻球之间的距离 d 对外力 F 在不同盐离子浓度下所作的曲线. 在图 6(a) 中, Debye-Hückel 屏蔽长度的倒数 $\kappa = 0.5$, 其对应的盐离子浓度较低. 在外力小于 70 时, 所有相邻球之间的距离随外力大小的增加呈线性增长的趋势. 当外力大于 70 时, 所有相邻球之间的距离的增长速度同时加快, 直到所有球都从聚电解质链上脱落. 在这个过程中, 由于盐溶液对静电的屏蔽作用较小, 体系中相邻单元之间的静电能较大, 这使得它们之间的距离始终保持着一种协调的增加. 当盐溶液浓度较高时, 在外力较小时, 复合体系始终保持着聚集态的结构. 在外力大于一个临界值之后, 所有球从聚电解质链上逐个脱落. 从图 6(b) 可以看出, 5 条曲线在外力小于临界值的范围内都处于一个平台, 之后, 5 条曲线逐条分离开. 由于溶液对体系中各个单元之间静电作用受到较大的屏蔽, 它们相当于单独的个体, 相互之间的协调作用很小. 从图 4 可以看出, 复合体系处于聚集态和串珠状结构之间临界的 κ 值为 1.4. 图 6(c) 给出了在 $\kappa = 1.4$ 情况下所有相邻球之间的距离 d 与 F 的关系, 将其与图 6(a) 和 (b) 两组曲线相比可以看出, 在外力较小时, 曲线呈现彼此协调的线性增长趋势与图 6(a) 类似, 而在外力较大时, 5 条曲线各自分开, 与图 6(b) 类似. 由此可知, 随着外力

的增加,相邻球之间的距离变化可以分为两个阶段,在不同盐浓度的情况下,这两个阶段的具体情况也不同. Schiessel 等^[5]用解析方法研究了聚电解质链和一定数量带相反电荷的球组成复合体系的拉伸性

质.他们通过计算发现,在外力较小时,聚电解质链可以吸附住所有的球;当外力大于临界值时,球将从链上自由脱落.这种两步的拉伸过程和我们的模拟结果类似.

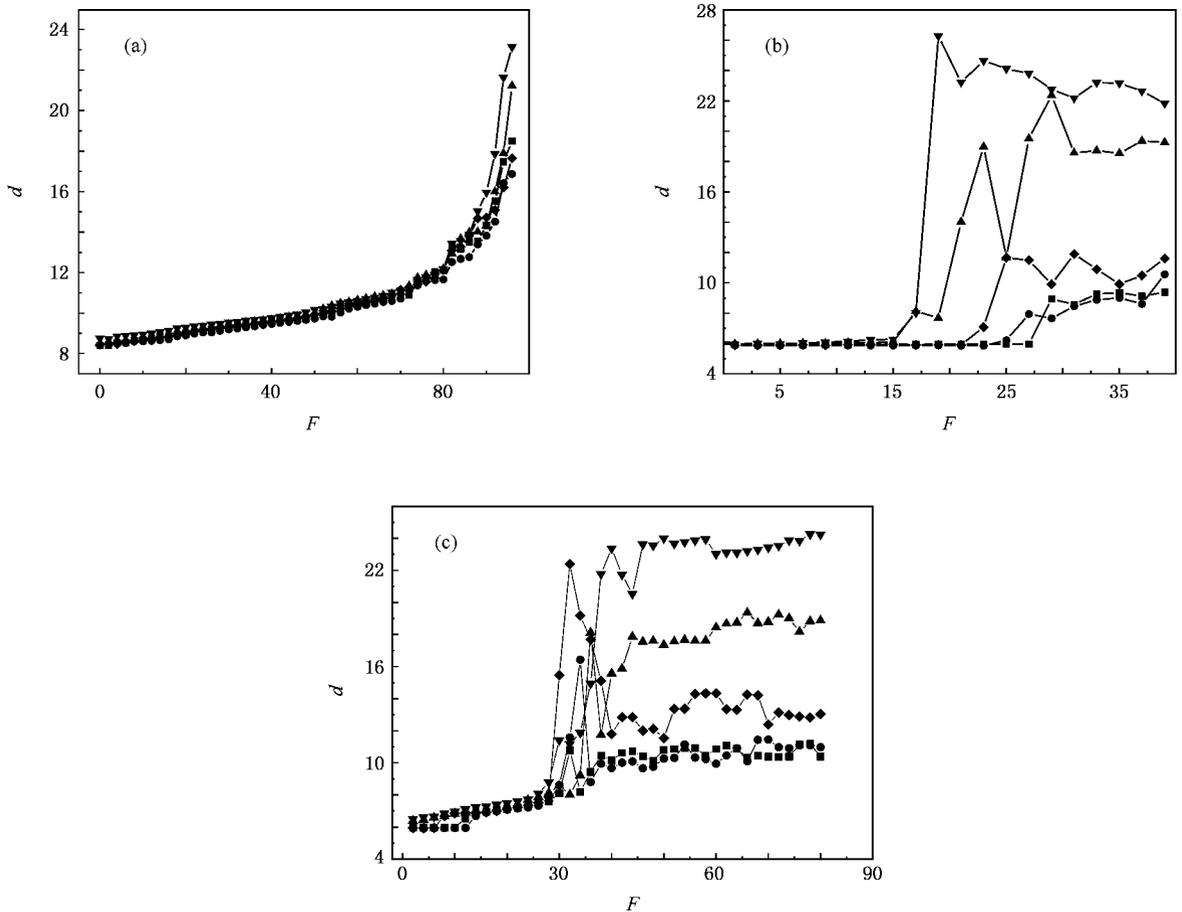


图6 聚电解质链与多个带相反电荷球的复合体系中所有相邻的球之间距离 d 与外力 F 在不同盐浓度溶液中的关系. 图中的5条曲线分别代表所有相邻的球之间的距离. 复合体系的参数同图3. (a) $\kappa = 0.5$ (b) $\kappa = 2.0$ (c) $\kappa = 1.4$

4. 结 论

本文用 Langevin 动力学方法研究了半刚性聚电解质链与带相反电荷球状颗粒在盐溶液中的组装性质以及复合体系中链的拉伸性质. 研究发现,在没有施加外力的情况下,它们可以形成串珠状和聚集态

的复合体系,体系中相邻单元之间的距离随溶液中盐浓度变化而变化. 本文还讨论了对体系施加外力的情况下聚电解质链的拉伸性质. 随着外力的增加,球从聚电解质链上脱落的过程可以分为两个阶段. 在盐浓度不同的溶液中,这两个阶段表现出的行为也会随之发生变化.

- [1] Skepö M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 5431
 [2] Chodanowski P, Stoll S 2001 *Macromolecules* **34** 2320
 [3] Stoll S, Chodanowski P 2002 *Macromolecules* **35** 9556
 [4] Feng J, Ruckenstein E 2003 *Polymer* **44** 3141

- [5] Schiessel H, Bruinsma R F, Gelbart W M 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 7245
 [6] Nguyen T T, Shklovskii B I 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 5905
 [7] Kunze K K, Netz R R 2002 *Phys. Rev. E* **66** 011918

- [8] Jonsson M , Linse P 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 3406
- [9] Jonsson M , Linse P 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10975
- [10] Zinchenko A A , Yoshikawa K , Baigl D 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 228101
- [11] Gössl I , Shu L J , Schlüter A D , Rabe J P 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 6860
- [12] Liu Y Y , Dou S X , Wang P Y , Xie P , Wang W C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 622 (in Chinese) [刘玉颖、窦硕星、王鹏业、谢平、王渭池 2005 物理学报 **54** 622]
- [13] Zinchenko A A , Chen N 2006 *J. Phys. : Condens. Matter* **18** R453
- [14] Boroudjerdi H , Kim Y W , Naji A , Netz R R , Schlagberger X , Serr A 2005 *Phys. Rep.* **416** 129
- [15] Ritort F 2006 *J. Phys. : Condens. Matter* **18** R531
- [16] Brower-Toland B D , Smith C Y , Yeh R C , Lis J T , Peterson C L , Wang M D 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** 1960
- [17] Li W , Dou S X , Wang P Y 2004 *J. Theor. Biol.* **230** 379
- [18] Li W , Wang P Y , Dou S X , Tong P Q 2003 *Chin. Phys. Sin.* **12** 226
- [19] Guan Z Q , Xue Y P , Lin H , He G L , Wu C X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 460 (in Chinese) [关治强、薛岩频、林海、何贵丽、吴晨旭 2006 物理学报 **55** 460]
- [20] Li J F , Zhang H D , Qiu F , Yang Y L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4000 (in Chinese) [李剑锋、张红东、邱枫、杨玉良 2005 物理学报 **54** 4000]
- [21] Dzubielia J , Moreira A G , Pincus P A 2003 *Macromolecules* **36** 1741
- [22] Doi M , Edwards S F 1986 *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford : Clarendon Press)

Langevin dynamics simulation of complex of semiflexible polyelectrolyte chain with oppositely charged particles *

Fan Jin Li Jian-Feng Zhang Hong-Dong[†] Yang Yu-Liang

(Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers of Ministry of Education ,

Department of Macromolecular Science , Fudan University , Shanghai 200433 , China)

(Received 11 March 2007 ; revised manuscript received 5 June 2007)

Abstract

The complex of semiflexible polyelectrolyte chain with oppositely charged particles and its stretching properties were studied with Langevin dynamics simulation. Attention is focused on the effect of particle charge and salt concentration. When there is no external force, the complex exhibits a beads-on-a-string configuration at low salt concentration and an aggregate configuration at high salt concentration. When external force is applied at the two ends of the chain, the particles unwrap from the chain in two steps with the increasing force.

Keywords : polyelectrolyte chain , Langevin dynamics , Debye-Hückel length

PACC : 7340B , 8715K

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2005CB623800) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20574015) and the Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20221402).

[†] E-mail : zhanghongdong@gmail.com