

受限于圆柱体内半刚性高分子链的螺旋结构转变*

仝焕平¹⁾ 章林溪^{1)2)†}

1) (温州大学物理与电子信息学院, 温州 325027)

2) (浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2011年5月24日收到; 2011年7月2日收到修改稿)

采用非格点珠簧球链模型, 结合 Monte Carlo 方法, 研究了半刚性高分子链受限于无限长圆柱体的构象性质. 模拟结果表明: 在圆柱体内表面附近具有吸附能的情况下, 当弯曲能 b 由小到大变化时, 发现半刚性高分子链由开始时的无规则被吸附在圆柱体内表面, 到逐渐出现螺旋结构, 最后伸展成类似棒状的结构. 同时计算了不同弯曲能 b 时的半刚性高分子链的平均螺旋数 N_h , 平均每条链单体的螺旋百分比 P_h 和能量涨落. 发现高分子链螺旋结构的形成与转变, 不仅与圆柱体半径 R 的大小有关, 还与弯曲能 b 的大小有关. 研究结果能有助于加深对受限生物大分子构象的认识.

关键词: 受限半刚性高分子链, 非格点 Monte Carlo 方法, 螺旋结构

PACS: 87.16.dm, 47.63.mf, 83.50.Ax, 47.57.Qk

1 引言

许多生物大分子常处于受限环境中, 而受限环境对生物大分子构象会产生重大影响. 比如 DNA 被完全拉伸时, 大约有 2 m 多长, 但它却被局限在一个微米级的细胞中, 因此 DNA 在细胞核中是高度压缩的, 而且被 X 射线衍射实验证实为一种超螺旋结构^[1]. 了解生物大分子在细胞或细管里的形态对研究其生物过程、DNA 测序^[2]、生物大分子的迁移^[3,4] 等都具有重要意义. 2005 年 Snir 和 Kamien^[5] 在理论上预言, 管道高分子链 (tube-polymer) 在拥挤的环境中能够形成螺旋结构. Han 等^[6] 在实验上也得到了熵能够驱动半刚性高分子链形成螺旋结构. 计算机模拟也发现半刚性高分子链环绕圆柱体外表面时形成螺旋结构^[7,8], 也可以环绕在具有吸引力的球内表面^[9], 或者包裹在具有吸附能的球的外表面时形成螺旋结构^[10], 可见受限环境能对半刚性高分子链的性质产生很大的影响. 最近我们课题组发现半刚性高分子链受限于球的情况下, 当球半径较小时, 在刚性适度的情况下可以形成螺旋结构^[11], 这也证实了 Snir 和 Kamien

的理论预言^[5]. 同时我们还发现当半刚性高分子链受限于立方体、长方体的情况时就不能出现螺旋结构, 这就说明并不是在所有的受限条件下都能出现螺旋结构^[12]. 本文通过改变受限条件和相互作用能, 研究不同条件对半刚性高分子链构象的影响. 其实螺旋结构在生物大分子中经常出现, 如具有有序的手征性结构的 α 螺旋结构, 除了一些合成高分子以外^[13], 生物高分子 (比如 ds-DNA 和肌丝蛋白) 由于其自身固定的化学结构能使得它们自发形成螺旋结构^[14], 因此研究生物大分子的螺旋结构很重要. 本文采用非格点珠簧球刚性链模型代替复杂的 DNA 分子链, 研究了半刚性高分子链受限于一定半径下的无限长圆柱体内时其螺旋结构的转变, 以期更形象地了解受限生物大分子的构象, 促进理论研究的发展.

2 模型与模拟方法

本文采用非格点珠簧球链模型^[11,12,15], 采用 Monte Carlo 方法对受限于无限长圆柱体内的高分子链进行模拟. 高分子链由 $N + 1$ 个单体组成,

* 国家自然科学基金 (批准号: 20774066, 20974081, 21174131) 和国家自然科学基金重点项目 (批准号: 20934004) 资助的课题.

† E-mail: lxzhang@zju.edu.cn

相邻两个单体之间由非线性弹性链连接, 其非线性弹性势能^[11,12]表示为

$$U_{\text{FENE}} = -\frac{\kappa}{2}r^2 \ln \left[1 - \frac{(l - l_0)^2}{r^2} \right], \quad (1)$$

式中 l 表示连接相邻两单体的有效长度, 其取值范围为 $l_{\min} < l < l_{\max}$ ($l_{\min} = 0.4, l_{\max} = 1$); l_0 表示弹性链处于平衡时的值, 取值为 0.7; $r = l_{\max} - l_0 = l_0 - l_{\min} = 0.3$; 弹性常数 $\kappa = 40k_{\text{B}}T$ (k_{B} 为 Boltzmann 常数, T 为温度). 不相邻的链单体之间存在的势能由 Morse 势^[11,12]表示为

$$U_{\text{M}} = \varepsilon [\exp(-2\alpha(r - r_{\min})) - 2 \exp(-\alpha(r - r_{\min}))], \quad (2)$$

式中 r 表示高分子链中任意两单体之间的距离 (相邻两单体除外), 并且选择参数 $r_{\min} = 0.8, \varepsilon = 1, \alpha = 24$. 由于 α 值较大, 当 $r > r_{\min}$ 时, U_{M} 将会快速的衰退为 0, 并且当 r 的距离大于单位长度时它可以完全被忽略. 半刚性高分子链的形状和链刚性的变化通常由弯曲势能^[11]来表示:

$$U_{\text{b}} = b(1 + \cos \theta_i), \quad (3)$$

式中 θ_i 表示连续相邻两键矢量的夹角, $b = l_{\text{p}}/\langle l \rangle$ 表示弯曲能, l_{p} 是持久长度, $\langle l \rangle$ 是连接相邻连单体的平均长度, 可以通过调整 b 来改变高分子链刚性, b 越大表明链刚性就越大. 高分子链放置在圆柱体内, 圆柱体壁对高分子链有吸附作用, 其吸附作用能为

$$U_{\text{wall}} = \begin{cases} \lambda & D \leq 1, \\ 0 & D > 1, \end{cases} \quad (4)$$

式中 λ 为相应的吸附能, 以 $k_{\text{B}}T$ 为单位, 在本文中取吸附能为 -5.0 . D 表示高分子链单体到圆柱体壁的距离, 当高分子链单体距圆柱体壁的距离小于等于 1 时, 高分子链单体会受到圆柱体壁的吸附作用, 反之, 不受吸附作用. 所以, 高分子链受限于圆柱体内系统总的能量可表示为

$$U = \sum U_{\text{FENE}} + \sum U_{\text{M}} + \sum U_{\text{b}} + \sum U_{\text{wall}}, \quad (5)$$

此模型圆柱体壁对单体不仅有几何约束关系, 而且还有吸附作用. 即模型链会被吸附在圆柱体壁附近, 但不能穿透壁, 所以高分子链行走时的每一步单体坐标必须满足条件 $x^2 + y^2 < R^2$. 随机选取坐标 (x, y, z) , 其行走步长为 $-0.2 < \Delta x, \Delta y, \Delta z <$

0.2 相应的可能新的坐标

$$(x', y', z') : \begin{cases} \Delta x = x' - x \\ \Delta y = y' - y \\ \Delta z = z' - z \end{cases}$$

如果行走到新位置的高分子链, 其相邻两单体的有效长度大于 l_{\max} 或者小于 l_{\min} , 则此次行走失败, 进行下一次行走. 若根据以上判断行走成功, 则用 Metropolis 算法^[15] 计算统计权重 $\exp(-\Delta U/k_{\text{B}}T)$, ΔU 表示行走后与行走前系统的能量差. 如果 $p \leq \exp(-\Delta U/k_{\text{B}}T)$ 则行走成功 (p 为随机数 $[0,1]$), 否则行走失败, 重新行走. 按上述规则行走大约 3×10^9 MCS 系统达到平衡, 平衡后每 10^6 MCS 抽样一次, 最后对样本求平均, 总样本数为 10^5 .

3 结果与讨论

3.1 受限半刚性高分子链的构象

本文中链长固定, 为 $N = 100$, 通过改变高分子链的刚性大小来研究半刚性高分子链受限于无限长圆柱体时的构象性质. 图 1 给出了半刚性高分子链在不同 b 和 R (圆柱体半径) 下的构象, 当柔性高分子链 ($b = 1$) 受限于半径为 $R = 4$ 的无限长圆柱体内时, 高分子链呈现出无规则地吸附在圆柱体壁附近, 如图 1(a). 当弯曲能增加到 $b = 8$ 时, 高分子链在圆柱体内环绕其内表面出现螺旋现象, 如图 1(b). 这是由于高分子链刚性增大, 单体之间存在排空作用^[5] 和圆柱体壁的吸附作用, 使得高分子链出现螺旋结构. 当弯曲能 b 增加到一定值时 ($b = 100$), 高分子链不会出现螺旋结构, 而是伸展成类似棒状结构, 如图 1(c). 当弯曲能为 $b = 8$ 时, 改变圆柱体半径 $R = 8$ 发现高分子链螺旋现象不如 $R = 4$ 时的明显, 如图 1(d). 这是由于高分子链受限空间变大, 受限效果不明显. 高分子链的弯曲能和熵之间的相互竞争最终决定半刚性高分子链平衡时的构象^[16,17].

这里我们的目的是研究受限半刚性高分子链的螺旋转变, 所以对于如何确定高分子链的螺旋结构很重要, 本文用 $\cos \varphi$ 来判断高分子链是否螺旋^[12]:

$$\cos \varphi = \frac{r_s \cdot i}{|r_s| |i|}, \quad (6)$$

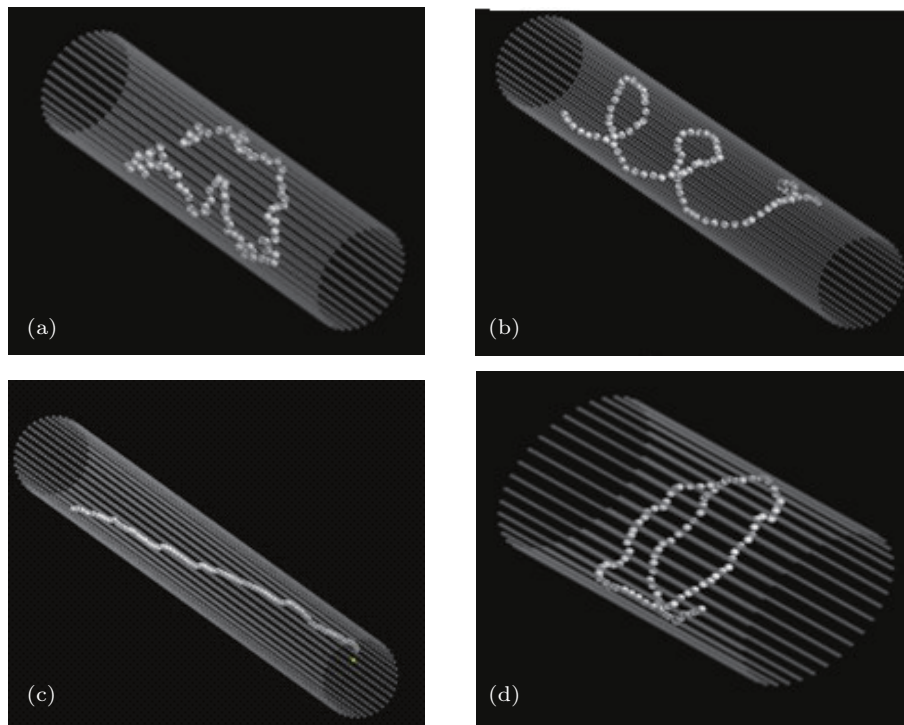


图1 不同受限条件时半刚性高分子链的构象 (a) $R = 4, b = 1$; (b) $R = 4, b = 8$; (c) $R = 4, b = 100$; (d) $R = 8, b = 8$

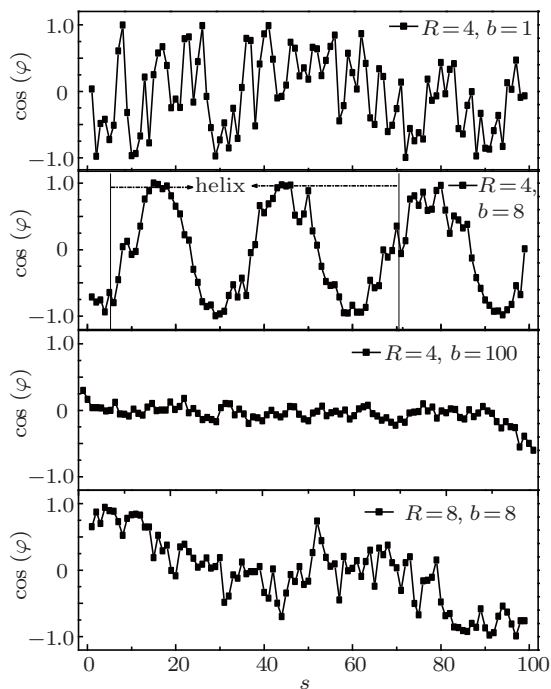


图2 不同受限条件时半刚性高分子链各个键的 $\cos(\varphi)$ 值

式中 r_s 表示第 s 键键矢量在 xy 平面的投影, i 表示 x 轴方向的单位矢量, 则 φ 表示高分子链中相邻两单体的键矢量 (即第 s 键键矢量) 在 xy 平面的投影与 x 轴方向的夹角. 如果 $\cos \varphi$ 呈现周期性, 说明高分子链出现了螺旋结构. 否则, 就不出现螺旋.

图2中从上到下分别对应图1中的(a), (b), (c), (d), 图2横坐标表示高分子链中第几个键. 图中很明显地可以看出当 $b = 8$ 时, $\cos \varphi$ 出现周期性, 而当 b 取其他值时, 没有出现周期性, 说明了在圆柱体半径 $R = 4, b = 8$ 时高分子链出现了螺旋现象.

对于受限半刚性高分子链能够形成螺旋的构象, 理论上可以从自由能和熵上来解释. 自由能:

$$F = U - TS, \quad (7)$$

式中 S 表示熵, 由 Boltzmann 关系知 $S = k_B T \ln \Omega$, Ω 表示构象数^[18]. 当 b 很小时, 高分子链可视为柔性链, 平衡时的构象数 Ω 会很大, 则 S 也会很大并且 TS 远远大于 U ^[14]. 所以 $b = 1$ 时的平衡构象是无规则地被吸附在圆柱体内表面附近, 如图1(a). 随着 b 的增大体系中弯曲能与自由能的竞争是相当激烈的, 系统总能量 U 增大, 而高分子链的构象数 Ω 减少. 对于受限高分子链从螺旋构象 (图1(b)) 转变为类似于棒状构象 (图1(c)) 时的自由能变化可表示为^[5,11,12]

$$\begin{aligned} \Delta F &= F_{\text{helix}} - F_{\text{rod-like}} \\ &= \Delta U - T\Delta S - n\Delta V_{\text{overlap}}, \end{aligned} \quad (8)$$

式中, ΔU 表示螺旋构象与类似棒状构象的系统总能量变化, ΔS 表示螺旋构象与类似棒状构象的熵变化, $\Delta V_{\text{overlap}}$ 表示排除体积效应时重叠部分的

体积^[5], $n\Delta V_{\text{overlap}}$ 表示体系中总的重叠体积. 当高分子链出现规则的螺旋结构时, 体系中重叠部分的排除体积效应是来自相邻的螺旋圈 (图 1(b)). 当 b 从 1 增加到 8, 在这个过程中 ΔU 和 $\Delta V_{\text{overlap}}$ 增大, 但 ΔS 减小. 所以当 b 的值在一定的范围内时, $n\Delta V_{\text{overlap}}$ 的值可能等于或者大于 $\Delta U - T\Delta S$ 的值. 在这种情况下, $\Delta F < 0$, $\Delta V_{\text{overlap}}$ 占主导地位同时形成螺旋结构. 但是当受限空间增大, 如图 1(d) 圆柱体半径增大为 8, 刚性高分子链会有更大的空间来伸展它的构象, 从而导致重叠体积 $\Delta V_{\text{overlap}}$ 的减小. 当圆柱体半径大于一定值时, 就没有动机使得刚性高分子链出现螺旋结构.

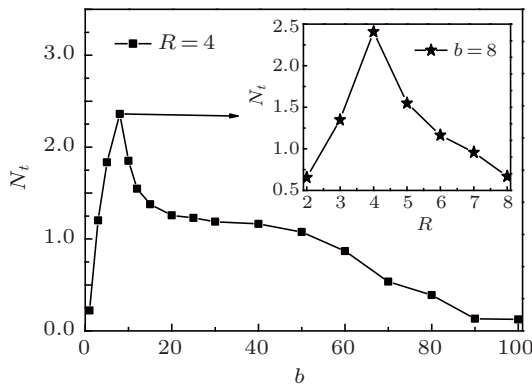


图 3 圆柱体半径 $R = 4$ 时, 在不同刚性时半刚性高分子链包含的平均螺旋圈数 插图中表示的是在 $b = 8$ 时不同受限半径下的平均螺旋圈数

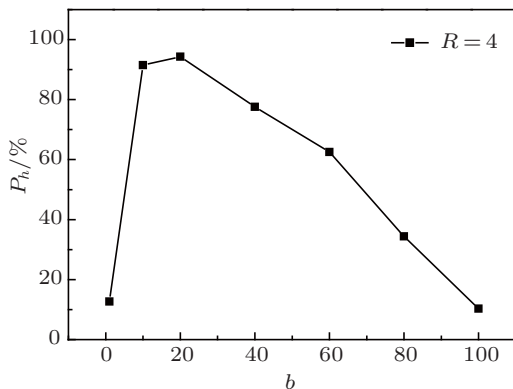


图 4 不同刚性时半刚性高分子链单体形成螺旋的比例

3.2 受限半刚性高分子链的螺旋统计性质

为了更好地了解受限半刚性高分子链的螺旋结构情况, 分别统计了在不同 b 时的半刚性高分子链平均螺旋圈数 N_t , 平均每条链的螺旋单体数百分比 P_h 和能量涨落 $\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$. 本文中定义半刚

性高分子链平均螺旋圈数为

$$N_t = \frac{\sum_{i=1}^M N_t^i}{M}, \quad (9)$$

式中 N_t^i 表示第 i 个样本中高分子链的螺旋圈数, M 表示抽样总数, 这里当高分子链环绕一圈及其以上可视为螺旋. 图 3 给出了平均螺旋圈数 N_t 随弯曲能 b 变化关系, 在 b 较小时 (1—8), N_t 随 b 的增大而快速增大并达到最大值 2.48, 当 b 继续增大时, N_t 缓慢减小. 插图中给出在 b 一定时 ($b = 8$), 平均螺旋圈数 N_t 随圆柱体半径的变化关系, 很显然可以看出当圆柱体半径较小或较大时其平均螺旋圈数 N_t 比较少, 在 $R = 4$ 时 N_t 有最大值. 也就是说, 在圆柱体半径 $R = 4, b = 8$ 时, 半刚性高分子链的平均螺旋圈数最多. 这是由于 b 较小时 $\Delta V_{\text{overlap}}$ 占主导地位, 半刚性高分子链出现螺旋结构; 当 b 较大时, 体系的内能增量 ΔU 会快速增大而大于 $n\Delta V_{\text{overlap}}$, 使得平均螺旋数减少^[5,11,12].

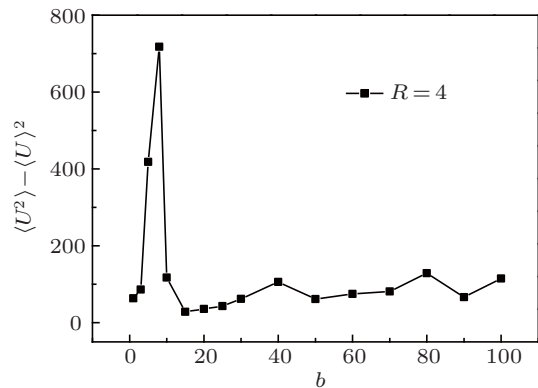


图 5 不同刚性时半刚性高分子链能量涨落情况 $\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$

为了更详细地了解高分子链的螺旋结构, 计算了平均每条链的螺旋单体数百分比 P_h , 如图 4. 平均每条链的螺旋单体数百分比为

$$P_h = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{N_{\text{helix}}^i}{N + 1}, \quad (10)$$

式中, N_{helix}^i 表示第 i 个样本高分子链处于螺旋状态的单体数, M 表示抽样总数. 图 4 中给出了在圆柱体半径 $R = 4$ 时的平均每条链的螺旋百分比 P_h 与 b 的变化关系. 在 $b = 1—10$ 时, P_h 随 b 快速增多, 在 $b = 10—20$ 时, P_h 达到最大约为 95%, 高分子链几乎整条链处于螺旋状态, 当 b 继续增大时, P_h 随 b 缓缓减小. 结合图 3, 很显然高分子链螺旋结构的形成是受圆柱体半径 R 和弯曲能 b 的影响. 图 5 给出了在圆柱体半径 $R = 4$ 时的能量涨落 $\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$ 随 b 变化的关系, 图中在 $b = 8$ 时出

现一个峰,说明在 $b = 8$ 附近高分子链的构象发生了转变,从原来的无规则地被吸附在圆柱体表面附近到出现螺旋结构.本文中能量涨落 $\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$ 类似于比热容 C_v ,用来判断高分子链结构的转变 [19,20].

4 结论

本文采用 Monte Carlo 方法研究了半刚性高分子链受限于无限长圆柱体的构象性质.模拟结果表明:当圆柱体壁附近有吸附能的情况下,高分子链由柔性逐渐转变为半刚性的过程中,发现当高分子链为柔性链时,其构象呈现出无规则状态被

吸附在圆柱体内表面附近;高分子链刚性增大时逐渐出现螺旋结构,但当高分子链刚性大到一定程度时,其螺旋结构又会随链刚性的增大而伸展开来类似于棒状结构.为此,我们用高分子链相邻两单体键矢量在 xy 平面的投影与 x 轴方向的夹角余弦值来判断其螺旋行为.当圆柱体半径一定时,通过计算在不同 b 时的高分子链的平均螺旋圈数 N_t ,平均每条链的螺旋单体数百分比 P_h 和能量涨落 $\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$,可以更清楚地了解高分子链螺旋结构的转变行为.发现在圆柱体半径为 4, b 为 8 时,高分子链的螺旋结构最佳.研究半刚性高分子链受限情况下的螺旋结构,有助于理解生物大分子的螺旋结构,并为实验提供理论依据.

-
- [1] 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]
- [2] Jiang S C, Zhang L X, Xia A G, Chen H P 2009 *Acta Phys. Sin.* **59** 4337 (in Chinese) [江绍钊, 章林溪, 夏阿根, 陈宏平 2010 物理学报 **59** 4337]
- [3] Jiang S C, Zhang L X, Xia A G, Chen H P, Cheng J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 018106
- [4] Wang Y, Xie Y J, Yang H Y, Zhang X Y 2010 *Chin. J. Chem. Phys.* **23** 313
- [5] Snir Y, Kamien R 2005 *Science* **307** 1067
- [6] Han Y, Zhao L, Ying J Y 2007 *Adv. Mat.* **19** 2454
- [7] Gurevitch I, Srebnik S 2007 *Chem. Phys. Lett.* **444** 96
- [8] Gurevitch I, Srebnik S 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 144901
- [9] Morrison G, Thirumalai D 2009 *Phys. Rev. E* **79** 011924
- [10] Angelescu D G, Linse P, Nguyen T T, Bruinsma R F 2008 *Eur. Phys. J. E* **25** 323
- [11] Yang Z Y, Zhang D, Zhang L X, Chen H P, Rehman A, Liang H J 2011 *Soft Matter* **7** 6836
- [12] Zhang D, Yang Z Y, Wen X H, Xiang Z H, He L L, Ran S Y, Zhang L X, Liang H J 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 14333
- [13] Nakano T, Okamoto Y 2001 *Chem. Rev.* **101** 4013
- [14] Kruse K, Joanny J F, Jülicher F, Prost J, Sekimoto K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 078101
- [15] Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H, Teller E 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 1087
- [16] Odijk T 1993 *Macromolecules* **26** 6897
- [17] Burkhardt T W 1997 *J. Phys. A* **30** L167
- [18] Lamura A, Burkhardt T W, Gompper G 2004 *Phys. Rev. E* **70** 051804
- [19] Su J Y, Zhang L X, Liang H J 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 044905
- [20] Zhou Y, Hall C K, Karplus M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2822

The helix transition of semirigid polymer chains confined in cylinders*

Tong Huan-Ping¹⁾ Zhang Lin-Xi^{1)2)†}

1) (College of Physics and Electronic Information Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325027, China)

2) (Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 24 May 2011; revised manuscript received 2 July 2011)

Abstract

In this paper we use an off-lattice bead-spring model to study the behaviors of polymer chain confined in an infinite cylinder by Monte Carlo simulations. Our simulation results show that when the bending energy b increases in the presence of the adsorption energy of the inner-surface of cylinder, the polymer chain is first randomly attracted on the inner surface of cylinder, and then gradually takes on helix structure, and finally is stretched into the rod-like structure. In order to understand the process of structure transition of polymer chain, we calculate the average of number of helical turns per chain N_t , the average percentage P_h of beads of helical structure per chain and the energy fluctuations with different values of bending energy b . The confined semirigid chain can form helical structure with the appropriate bending energy and the proper radius of cylinder. This study can help us understand the conformational behaviors of biopolymers in confined space.

Keywords: confined semirigid polymers, off-lattice Monte Carlo method, helical structure

PACS: 87.16.dm, 47.63.mf, 83.50.Ax, 47.57.Qk

* Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20774066, 20974081, 20934004).

† E-mail: lxzhang@zju.edu.cn