

熵驱动下柱状高分子刷螺旋结构的研究*

邓真渝¹⁾ 翁乐纯¹⁾ 张冬¹⁾ 何林李²⁾ 章林溪^{1)†}

1) (浙江大学物理系, 杭州 310027)

2) (温州大学物理系, 温州 325027)

(2013年8月13日收到; 2013年9月17日收到修改稿)

自然界中广泛存在螺旋结构, 在特定情形下熵能驱动高分子链形成螺旋结构. 本文采用分子动力学方法研究柱状高分子刷吸附在无限长圆柱表面时的构象行为. 发现其构象与嫁接支链条数、柱状高分子刷与圆柱表面之间的吸附能密切相关. 在较弱的吸附能下, 具有较多支链条数的柱状高分子刷能形成完整的螺旋结构, 其本质就是熵驱动下形成的螺旋结构. 该研究有助于加深对生物大分子螺旋结构的理解.

关键词: 熵驱动, 柱状高分子刷, 螺旋结构, 分子动力学

PACS: 82.35.Lr, 82.35.Np, 82.20.Wt

DOI: 10.7498/aps.63.018201

1 引言

螺旋结构广泛存在于自然界中, 尤其在生物体系及有机大分子化合物结构中更为常见, 比如DNA分子的双螺旋结构^[1], 蛋白质二级结构中的 α 螺旋^[2]等等. 生物大分子的构象对于其理化性质具有重大影响, 因此, 对于生物分子构象行为的研究具有十分重要的意义. 早在2005年, 就有理论预言熵能够驱动受限半刚性高分子链形成螺旋结构^[3]. Gurevitch等人也通过计算机模拟方法发现受限圆管表面的半刚性高分子链能够形成局部螺旋结构^[4,5]. 同时我们的研究也发现, 受限特定半径球壳内的半刚性高分子链也能形成局部螺旋结构^[6,7]. 最近Rossi等^[8]采用范德瓦尔斯修正的DFT方法^[9], 也得出振动熵能影响肽链内部形成的螺旋结构的有效长度. 因此, 能否利用熵驱动得到更高含量更完整的螺旋结构成了我们研究的重点. 本文试图采用具有较高重叠体积^[3]的柱状高分子刷来代替传统的半刚性高分子链, 发现其构象确实具有完整的螺旋结构, 这对于深入研究大分

子的螺旋结构具有十分重要的意义.

2 算法模型

在本文中, 柱状高分子刷^[10]由一条主链和 NN_S 条支链组成, 主链包括 N_b 个单体, 每条支链包括 N_S 个单体, 为了简化模型, 每个主链单体上均嫁接支链, 且嫁接支链条数相等, 如图1. 主链及支链相邻单体的键能为

$$U_{\text{bond}} = \frac{k_b}{2}(r - r_0)^2, \quad (1)$$

式中 $k_b = 100\varepsilon$ 为弹性系数, 键长平衡位置 $r_0 = \sigma$, r 为相邻单体间的距离.

对于非共价键单体之间的相互作用, 采用Lennard-Jones势描述:

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r_{ij} \leq 2^{1/6}\sigma, \\ 0, & r_{ij} > 2^{1/6}\sigma, \end{cases} \quad (2)$$

式中 ε 表示作用能强度系数, σ 表示单体直径, r_{ij} 表示第 i 个单元和第 j 个单元之间的距离.

* 国家自然科学基金(批准号: 20974081, 21174131, 21104060, 21374102)和国家自然科学基金重点项目(批准号: 20934004)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lxzhang@zju.edu.cn

为了描述支链的刚性强弱, 引入弯曲势能

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

式中 b 为弯曲能, $\cos \theta_i$ 表示相邻两键之间夹角的余弦值.

对于无限长圆柱, 其表面由若干单体紧密排列而成, 单体直径取 $d = \sigma$, 单体间质心距离小于 d , 即可以允许单体间发生体积重叠. 同时用 Morse 势描述柱状高分子刷单体和无限长圆柱表面单体之间的相互作用

$$U_M = \begin{cases} D_0(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}), & r_{ij} \leq 10\sigma, \\ 0, & r_{ij} > 10\sigma, \end{cases} \quad (4)$$

式中 D_0 为描述吸附能强弱的参数, r 为两单体间的距离, 另取 $r_0 = \sigma$, $\alpha = 2.5/\sigma$.

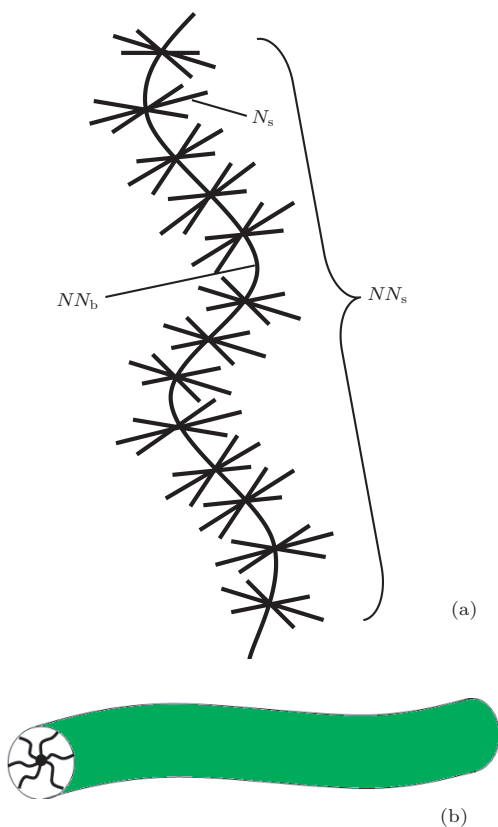


图1 柱状高分子刷模型 (a) 一条主链和 NN_s 条支链组成, 主链有 N_b 个单体, 每条支链包括 N_s 个单体; (b) 柱状高分子刷示意图

模拟过程中, 维持圆柱形管每个单元固定不动, 且圆柱形管底面半径为 $R = 4\sigma$, 主链长度 $N_b = 200$. 圆柱的中轴看做 x 轴, 在 x 方向上满足周期性边界条件. 所有单体质量相等, 记为 m , 所有能量 ϵ 、长度 σ 、质量 m 和时间 τ_0 都约化为 1. 体

系处于 NVT 系综, 采用 Nose-Hoover 热浴^[11,12] 维持体系温度不变. 时间步长选为 $\tau = 0.01\tau_0$, 且对每个体系运算 1.0×10^7 步长以确保获得稳定平衡构象. 同时在体系平衡后每 5×10^5 步长取一个构象进行统计.

3 模拟结果和数据分析

3.1 吸附能对构象的影响

通过改变吸附能大小 D_0 , 发现吸附于无限长圆柱表面柱状高分子刷的构象与吸附能大小 D_0 密切相关. 图2给出了不同吸附能下的构象, 这里吸附能 D_0 分别取 0.1, 0.2 及 1.0, 其他参数保持不变 (支链条数 $NN_s = 1200$, 支链单体数 $N_s = 4$, 弯曲能 $b = 100$). 当 D_0 取 0.1 时, 柱状高分子刷呈现伸展状态. D_0 取 0.2 时, 柱状高分子刷呈现出很完整的螺旋结构. 当 D_0 增加到 1.0 时, 由于吸附能较大, 使柱状高分子刷单元吸附在圆柱表面, 单体的活动受到限制, 呈现无规则状态.

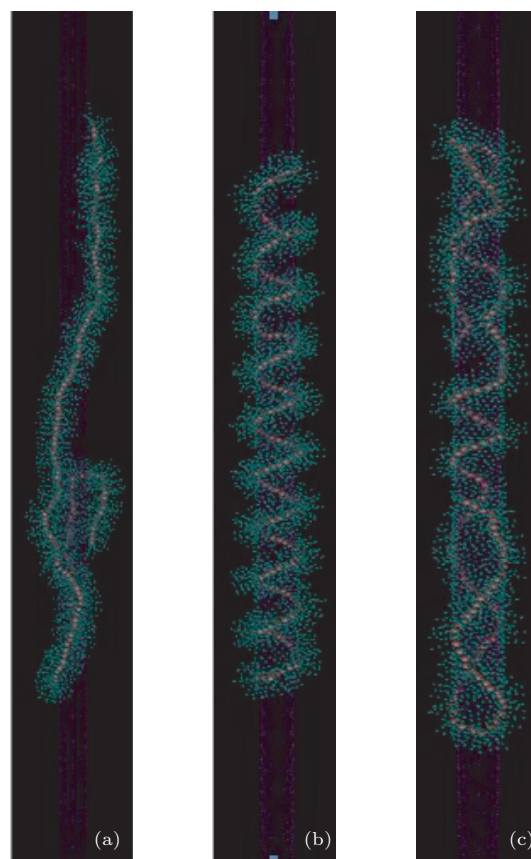


图2 不同吸附能下柱状高分子刷的构象 (a) $D_0 = 0.1$; (b) $D_0 = 0.2$; (c) $D_0 = 1.0$

为了更好地研究在不同吸附能下柱状高分子

刷构象的差别, 计算了主链上单体在 y - z 平面上的投影角余弦值 $\cos \varphi$. 定义 $\cos \varphi$ 为^[7]

$$\cos \varphi = \frac{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{y}}{|\mathbf{r}_i|}, \quad (5)$$

式中 $\mathbf{r}_i = (y_i, z_i)$ 是第 i 个单体在 y - z 平面上的投影矢量. $\mathbf{y} = (1, 0)$ 为 y 轴上的单位矢量. 图 3 给出了图 2 构象所对应的 $\cos \varphi$ 值. D_0 取 0.1 时, 投影角余弦值 $\cos \varphi$ 在较多区域内数值基本相同, 表明柱状高分子刷构象呈现较完全伸展状态. D_0 取 0.2 时, 整条主链的投影角余弦值 $\cos \varphi$ 都呈现周期性等幅振荡, 表明柱状高分子刷主链整体呈现很好的螺旋构象. D_0 取 1.0 时, 投影角余弦值 $\cos \varphi$ 也没有出现周期性等幅振荡. 这些结果表明当 D_0 取 0.2 时, 柱状高分子刷能形成理想的螺旋结构.

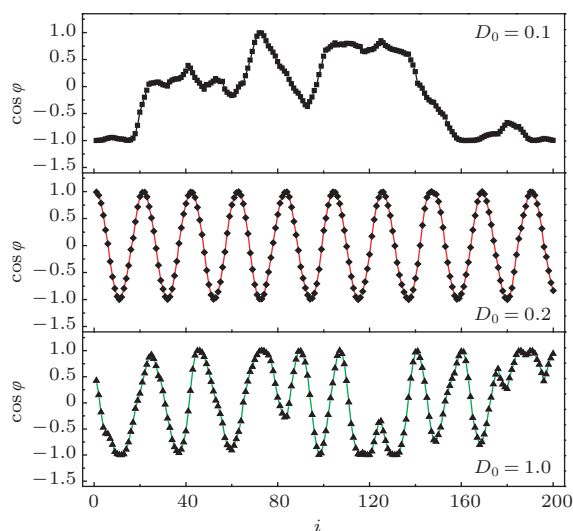


图 3 不同吸附能下不同单体的 $\cos \varphi$

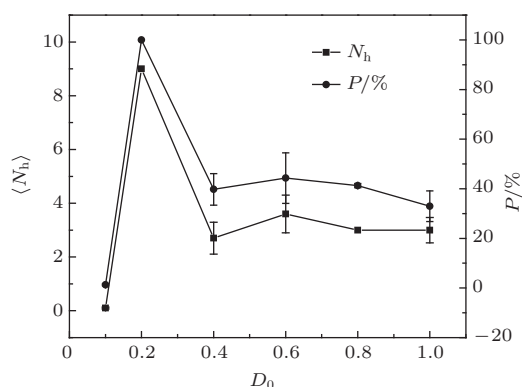


图 4 不同 D_0 数值下主链中的平均螺旋个数 $\langle N_h \rangle$ 和形成螺旋的平均单体百分含量 P

为进一步研究不同吸附能对柱状高分子刷构象的影响, 计算了不同 D_0 数值下主链中的平均螺

旋个数 $\langle N_h \rangle$ 和形成螺旋的平均单体百分含量 P , 结果见图 4. 当吸附能较小 $D_0 = 0.1$ 时, $\langle N_h \rangle = 0.1$, $P = 1.3\%$, 形成螺旋构象的能力非常低. 当吸附能增大到 $D_0 = 0.2$ 时, $\langle N_h \rangle = 9$, $P = 100\%$, 全部为螺旋结构, 形成螺旋构象的能力特别强. 当吸附能继续增大, 形成螺旋结构的能力基本稳定, $\langle N_h \rangle = 3-4$, $P = 30\%-40\%$. 可见吸附能对柱状高分子刷形成螺旋结构非常重要, 在适度的吸附能下 ($D_0 = 0.2$), 能够形成非常完美的螺旋结构.

3.2 柱状高分子刷拓扑结构对构象的影响

改变柱状高分子刷拓扑结构, 支链条数 NN_S 分别取 0, 400, 1200 时, 在相同的吸附能 ($D_0 = 0.2$)、相同的支链刚性 ($b = 100$) 和相同的支链单体数 ($N_S = 4$) 下, 发现其构象有非常大的差别, 具体结果见图 5. 当 $NN_S = 0$ 时, 即相当于柱状高分子刷仅为一条主链, 此时主链呈无规则线团构象. 当

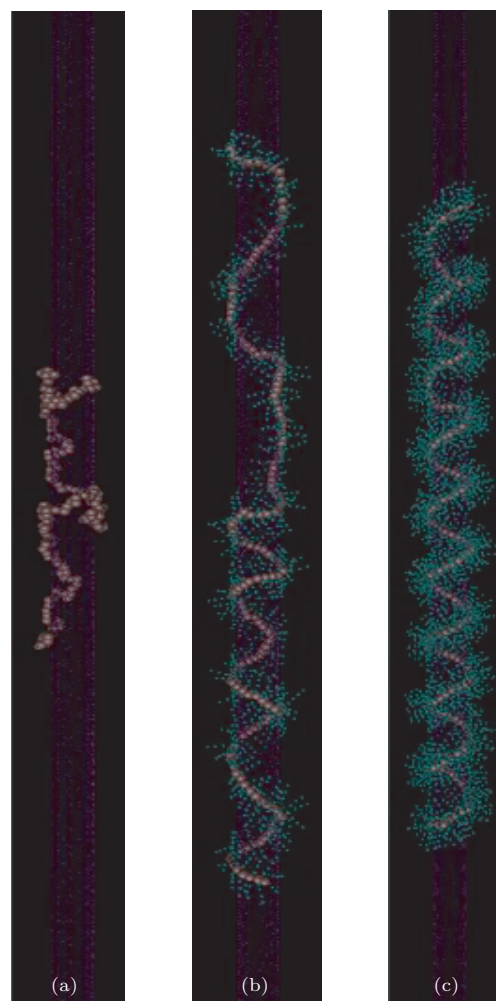


图 5 不同支链条数下的构象 (a) $NN_S = 0$; (b) $NN_S = 400$; (c) $NN_S = 1200$

支链条数增加至 $NN_S = 400$ 时, 柱状高分子刷能够出现局部的螺旋结构, 但是比例非常低. 继续增加支链条数, 至 $NN_S = 1200$, 此时柱状高分子刷形成螺旋结构十分明显. 可见柱状高分子刷的支链条数影响其最后的构象, 支链条数增多, 形成螺旋结构的能力增强.

通过计算平均螺旋个数 $\langle N_h \rangle$ 和形成螺旋的平均单体百分含量 P 能够知道其形成螺旋的平均能力. 图 6 给出不同支链条数下平均螺旋个数 $\langle N_h \rangle$ 和形成螺旋的平均单体百分含量 P 的数值. 支链条数 $NN_S = 0$ 时, $\langle N_h \rangle = 0$, $P = 0\%$, 没有能力形成螺旋结构. 随着支链条数 NN_S 增加, 观察到 $\langle N_h \rangle$ 和 P 单调增加. 当 $NN_S = 1200$ 时, $\langle N_h \rangle = 9$, $P = 100\%$, 形成螺旋结构的能力非常强. 说明支链条数越多, 诱导柱状高分子刷形成螺旋结构的能力越强.

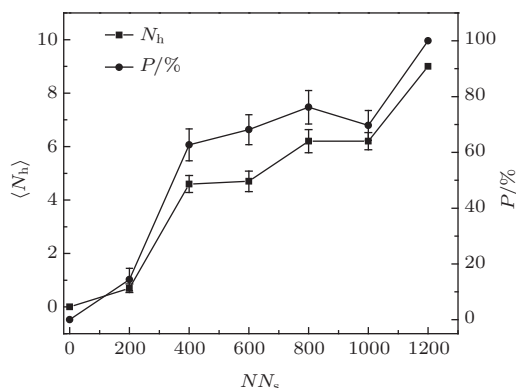


图 6 不同支链条数 NN_S 下主链中的平均螺旋个数 $\langle N_h \rangle$ 和形成螺旋的平均单体百分含量 P

为了更好地了解螺旋结构的统计性质, 引入空间关联函数 $G(m)$ 描述柱状高分子刷所形成螺旋结构的周期性^[13,14]

$$G(m) = \frac{1}{N_b - 3} \sum_{i=2}^{N-2} g(m, i), \quad (6)$$

式中, N_b 为主链单体个数, m 为序列间隔, $g(m, i)$ 由下式给出^[13]:

$$g(m, i) = \left(\sum_{j=1}^{N-m-1} (\cos \theta_{i,j} - \langle \cos \theta_{i,j} \rangle) \right) \times (\cos \theta_{i,j+m} - \langle \cos \theta_{i,j+m} \rangle) \times \left(\sum_{j=1}^{N-1} (\cos \theta_{i,j} - \langle \cos \theta_{i,j} \rangle)^2 \right)^{-1}, \quad (7)$$

式中, i, j 是主链单体序列数, $\mathbf{l}_i = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$ 为第 i 个键矢量, $\cos \theta_{i,j} = \frac{\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j}{|\mathbf{l}_i| |\mathbf{l}_j|}$ 为键矢量 $\mathbf{l}_i$ 与 $\mathbf{l}_j$ 之间夹角的余弦值, $\langle \cos \theta_{i,j} \rangle$ 为主链所有键矢量夹角余弦值的平均. 实际模拟中, m 取值范围为 0 到 $(N/2) - 1$, j 的取值范围为 1 到 $N - 1$. 图 7 为空间关联函数 $G(m)$ 与 m 的关系图. 一般情况下空间关联函数 $G(m)$ 满足如下关系^[13]:

$$G(m) = \exp\left(-\frac{m}{\xi}\right) \cos\left(\frac{2\pi m}{P}\right), \quad (8)$$

式中 ξ 为主链取向关联长度, P 为螺旋周期. 螺旋结构越好, ξ 则趋于无穷大.

图 7 表明, 支链条数 NN_S 为 1200, 吸附能大小 D_0 为 0.2 时, 空间关联函数 $G(m)$ 的函数图像满足周期等幅振荡. 振荡周期单体数目 $P = 18$, 主链取向相关长度 $\xi = 327$, 表明其能形成很好的螺旋结构. 其他条件下, 空间关联函数 $G(m)$ 的函数图像则没有十分完整的周期性, 即形成螺旋结构的能力很低. 以上统计结果表明, 在支链条数 NN_S 为 1200, 吸附能 D_0 为 0.2 时, 柱状高分子刷吸附在圆柱表面时能形成完整的螺旋结构.

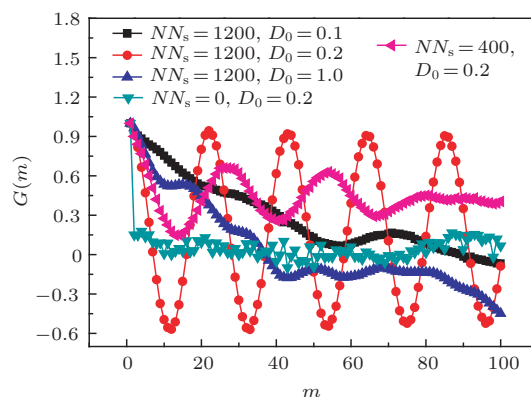


图 7 不同情况下的空间关联函数 $G(m)$

模拟结果表明: 只有在吸附能较弱, 支链条数较多的情形下, 吸附于圆柱表面的柱状高分子刷才能形成完整的螺旋结构. 这一特性可通过自由能与熵来解释. 柱状高分子刷从无规则构象转变为螺旋构象时的自由能变化可表示为

$$\Delta F = F_{\text{helix}} - F_r = \Delta U - T\Delta S - n\Delta V_{\text{overlap}}, \quad (9)$$

式中, ΔU 表示系统总能量变化, ΔS 表示柱形高分子刷由无规结构变为螺旋结构时熵的变化, $\Delta V_{\text{overlap}}$ 则是因排除体积效应而重叠部分的体

积, $n\Delta V_{\text{overlap}}$ 表示体系中总的重叠体积^[3,5-7]. 首先讨论吸附能的影响, 当吸附能很小时, 因为柱形高分子刷没有能力吸附在圆柱表面, 所以重叠体积 $n\Delta V_{\text{overlap}}$ 特别小, 此时自由能变化 $\Delta F > 0$, 形成螺旋结构能力很弱. 随着吸附能增加, ΔU 和 $n\Delta V_{\text{overlap}}$ 都增大, 但 $n\Delta V_{\text{overlap}}$ 增加数值远大于 ΔU , 此时 $\Delta F < 0$, 能够自发诱导柱状高分子刷形成完整的螺旋结构. 当吸附能增加至足够大时, 重叠体积效应基本趋于饱和, 而 ΔU 将对构象转变起主导作用, 此时 ΔU 很大, $\Delta F > 0$, 不利于形成螺旋结构. 因此只有在合适的吸附能下, 柱状高分子刷形成螺旋结构的能力最强. 支链条数增加时, 重叠体积效应越明显, $n\Delta V_{\text{overlap}}$ 越大, ΔF 越小, 越有利于其螺旋结构的形成.

4 结 论

本文采用分子动力学方法, 对柱状高分子刷吸附在无限长圆柱表面时的构象行为进行研究. 发现在弱相互作用下, 高分子链的侧枝越多, 越容易形成螺旋结构, 并与熵驱动密切相关. 当支链条数 NN_S 为 1200, 柱状高分子刷同无限长圆柱表面间吸附能大小为 0.2 时, 柱状高分子刷能形成完整的

螺旋结构. 本次研究还表明, 能够通过改变高分子链的支链条数, 改变其吸附于圆柱表面时的构象, 这对于进一步了解生物大分子螺旋结构的形成机制有重要意义.

参考文献

- [1] Watson J D, Crick F H C 1953 *Nature* **171** 4356
- [2] Sussman J L, Harel M, Frolow F 1991 *Science* **253** 5022
- [3] Snir Y, Kamien R 2005 *Science* **307** 1067
- [4] Gurevitch I, Srebnik S 2007 *Chem. Phys. Lett.* **444** 96
- [5] Gurevitch I, Srebnik S 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 144901
- [6] Yang Z Y, Zhang D, Zhang L X 2011 *Soft Matter* **7** 6836
- [7] Tong H P, Zhang L X, 2012 *Acta Phys. Sin.* 61 058701 in Chinese 2012 **61** 058701 (in Chinese)[全焕平, 章林溪 2012 物理学报 **61** 058701]
- [8] Rossi M, Scheffler M, Blum V 2013 *J. Phys. Chem. B* **18** 5574
- [9] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [10] Bela, Mulder M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 268305
- [11] Swope W C, Andersen H C, Berens P H, Wilson K R 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 637
- [12] Chai A H, Ran S Y, Zhang D, Jiang Y W, Yang G C, Zhang L X, 2013 *Chin. Phys.* **22** 098701
- [13] Nap R, Szleifer I 2005 *Langmuir* **21** 12072
- [14] Chen Y Y, Zhang Q, Ding J D 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 184903

Helical conformation of polymer bottle brushes induced by entropy^{*}

Deng Zhen-Yu¹⁾ Weng Le-Chun¹⁾ Zhang Dong¹⁾ He Lin-Li²⁾ Zhang Lin-Xi¹⁾[†]

1) (*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

2) (*Department of Physics, Wenzhou University, Wenzhou 325027, China*)

(Received 13 August 2013; revised manuscript received 17 September 2013)

Abstract

Helical formation is fairly ubiquitous in nature. Under certain circumstances, entropy may induce polymer chains to form helical structures. In this article, molecular dynamics is applied to illustrate the conformation behaviors of a polymer bottle brush adsorbed onto the surface of a cylinder with infinite length. The helical conformation of a polymer bottle brush is closely related to the number of branch chains as well as the adsorption energy between the polymer bottle brush and the cylinder. Once the adsorption energy is weak, the polymer bottle brush with enough branch chains may form an entropy-induced complete helical structure. Our results may give a deeper insight into polymer helical structural studies.

Keywords: entropy-induced, polymer bottle brush, helical structure, molecular dynamics

PACS: 82.35.Lr, 82.35.Np, 82.20.Wt

DOI: 10.7498/aps.63.018201

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20974081, 21174131, 21104060, 21374102, 20934004).

[†] Corresponding author. E-mail: lxzhang@zju.edu.cn