

两嵌段高分子链在周期管道内扩散的 Monte Carlo 模拟

王超 陈英才 周艳丽 罗孟波

Diffusion of diblock copolymer in periodical channels: a Monte Carlo simulation study

Wang Chao Chen Ying-Cai Zhou Yan-Li Luo Meng-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 018201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.018201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.018201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

元胞方法与蒙特卡洛方法相结合的薄膜生长过程模拟

Cellular method combined with Monte Carlo method to simulate the thin film growth processes

物理学报.2015, 64(3): 038201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038201>

结合实际刻蚀数据的离子刻蚀产额优化建模方法

An optimization method for ion etching yield modeling combined with factual etching data

物理学报.2014, 63(24): 248201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248201>

基于刻蚀速率匹配的离子刻蚀产额优化建模方法

An optimization method for ion etching yield modeling based on etching velocity matching

物理学报.2014, 63(4): 048201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048201>

基于压缩表示的离子刻蚀仿真三维表面演化方法

A 3D profile evolution method of ion etching simulation based on compression representation

物理学报.2013, 62(20): 208201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.208201>

基于三维元胞模型的刻蚀工艺表面演化方法

A three-dimensional surface evolution algorithm based on cellular model for etching process

物理学报.2013, 62(10): 108201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.108201>

两嵌段高分子链在周期管道内扩散的 Monte Carlo 模拟*

王超^{1)†} 陈英才¹⁾ 周艳丽¹⁾ 罗孟波^{2)‡}

1)(台州学院物理系, 台州 318000)

2)(浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2016年8月6日收到; 2016年9月26日收到修改稿)

高分子链在纳米管道内的静态和动态特性与许多生物技术和生命过程相关. 采用 Monte Carlo 方法模拟研究了嵌段高分子链 ($A_{N_A} B_{N_B}$) 在周期管道内的扩散过程. 管道由长度相等的 α 和 β 两部分周期排列而成, 其中 α 部分与高分子链 A 嵌段间存在吸引相互作用, 而其他情形均为纯排斥作用. 模拟结果表明, 高分子链的扩散过程显著依赖于 A 嵌段长度, 且扩散系数随 A 嵌段长度呈周期变化. 通过对链与管道间的吸引作用能图像分析发现, 在扩散系数峰位置, A 嵌段的投影长度为管道周期长度的整数倍, 同时高分子链的扩散规律与均质链在均质管道内的扩散规律一致; 在扩散系数谷附近, A 嵌段的投影长度为管道周期长度的半整数倍, 同时扩散过程存在一系列明显的受限阶段, 高分子链在不同的受限位置间跳跃转移. 研究结果有助于嵌段高分子链的序列分离和可控输运.

关键词: 两嵌段高分子, 扩散, 周期管道, Monte Carlo 模拟

PACS: 82.35.Lr, 82.56.Lz, 82.20.Wt

DOI: 10.7498/aps.66.018201

1 引言

高分子链在纳米管道内的静态和动态特性与许多生物技术和生命过程相关, 如基因图谱描绘^[1,2]、DNA 测序及可控输运^[3-5]、DNA 分离^[6,7]、RNA 通过细胞核孔的输运^[8]、蛋白质的跨膜输运^[9]等. 与自由环境相比, 它们受很多因素的影响, 如: 高分子链的拓扑结构^[10-12]、管道尺寸^[13]、管道形状^[14-17]、管道的柔性^[18-20]、高分子与管道间的相互作用^[21-23]、外加驱动力^[24,25]等. 相应地, 人们做了大量的研究来揭示高分子链在纳米管道内的行为特性.

从表面上看, 高分子链受限在纳米管道中会损失大量的构象, 因而其构象应比较简单. 但实际上,

由于链的刚性能、排除体积作用、链与管道间的作用等各种因素相互竞争, 从而使高分子链在纳米管道中的构象特性也相当复杂. 以高分子链受限在刚性纳米管道的情形为例, 链的构象随管道直径的增大存在如下四个区域^[26]: 经典 Odijk 区 (the classic Odijk regime)、过渡区 (the transition regime)、伸展 de Gennes 区 (the extended de Gennes regime) 和经典 de Gennes 区 (the classic de Gennes regime). 在这四个区域内, 高分子链具有不同的构象特征, 且链尺寸与管道直径、高分子链长度及持久长度等参量之间满足不同的标度规律, 同时链的动态性质 (如扩散系数、弛豫时间、迁移率等) 也存在复杂的规律^[27-30].

到目前为止, 人们对高分子链在均质、均匀管

* 国家自然科学基金 (批准号: 11604232, 11474222, 11374255) 和浙江省自然科学基金 (批准号: LQ14A040006, LY16A040004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chaowang0606@126.com

‡ 通信作者. E-mail: luomengbo@zju.edu.cn

道内的行为特性已有比较深的认识,但是关于链受限在复合管道内的研究却非常有限.实际上,在研究DNA链经管道运输的实验中常用的葡萄球菌 α -溶血素蛋白管道就是典型的复合管道^[31].在该管道内表面上带电基团呈不均匀分布,因此DNA链(带负电)在管道内运动时其与管道内壁上不同位置的静电作用是不尽相同的.另外,近年来实验上也常通过修饰纳米管道内壁或构造不同形貌的管道,从而获得具有特殊功能的复合管道并用于控制高分子链的运输^[6,7,32-35].已有的结果表明:高分子链在复合管道内的动态行为与其在均质管道内的结果显著不同,而且具有一定的潜在应用价值.Han等^[6,7]发现:在深、浅交替排列的复合管道内,长链DNA比短链DNA具有更大的迁移率.由于这一结果与DNA的分离有关,因此相关课题组很快进行了跟进研究并揭示了实验结果对应的物理本质^[36,37].Stolovitzky等^[3-5]曾提出用绝缘层和金属层间隔复合制成周期管道,并通过施加反向电场在近邻绝缘层区域形成电势阱.模拟和理论结果均表明:处在该管道内的DNA链在外力驱动下会产生定向跳跃运动,这对DNA链的可控运输有重要意义.最近,Ikonen比较详细地研究了均质高分子链在由吸引和排斥两种粒子构成的周期管道内的受驱运动,发现链的迁移率随电场的增大存在明显的转变,而且转变电场与高分子链长度有关^[38].这一结果表明链与管道间的相互作用对链的运动有重要影响,同时为按长度分离高分子链提供了新的思路.链与管道间的相互作用不仅与管道组成有关而且与链的成分也有关.这意味着杂聚链

或嵌段高分子链在周期管道内的运动特征可能包含链的组成信息,这对DNA序列分析检测会非常有用.然而目前还没有相关的研究报道.

本文用Monte Carlo方法模拟研究两嵌段高分子链($A_{N_A}B_{N_B}$)在周期管道内的扩散过程.管道由长度相等的 α 和 β 两部分周期排列而成,其中 α 部分与高分子链A嵌段间存在吸引相互作用,而其他情形均为纯排斥作用.模拟结果表明,A嵌段长度对扩散过程有重要影响,且扩散系数随A嵌段长度呈周期变化.通过分析发现,在扩散系数峰和谷位置,A嵌段投影长度与管道周期长度之间满足不同的匹配关系,而且链的扩散机制也不同.研究结果有助于利用周期管道实现嵌段链序列分析以及可控运输.

2 模型和模拟方法

模拟在三维空间中进行,图1给出了系统的模型示意图.半径为 R 、周期长度为 l_p 的无限长管道由长度相同的 α 和 β 两部分间隔排列而成,其中 α 和 β 部分均由内、外径分别为 $R - b_{\max}/2$ 和 $R + b_{\max}/2$ 的圆环组成(b_{\max} 为高分子链最大键长).

长度为 N 的两嵌段高分子链($A_{N_A}B_{N_B}$)由 N 个链节顺序连接而成,其中A嵌段链节 N_A 个,B嵌段链节 N_B 个.模拟采用珠簧链高分子模型^[39].键连链节间的相互作用由非线性弹性势(FENE)描述,即

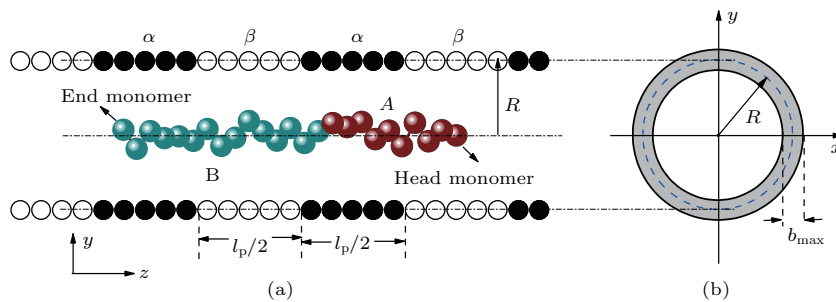


图1 (网刊彩色) 高分子链以及周期管道模型示意图 (a) 管道侧面图; (b) 管道横截面图; 高分子链由A和B两嵌段组成,半径为 R 周期长度为 l_p 的管道由长度相同的 α 和 β 两部分周期排列而成, α 和 β 两部分均由内径为 $R - b_{\max}/2$ 和外径为 $R + b_{\max}/2$ 的圆环组成

Fig. 1. (color online) A sketch of the polymer model and the periodical channel used in the simulation: (a) The side view of the channel; (b) the cross-sectional view of the channel. The copolymer chain is composed by block A and block B. The channel with radius R and periodical length l_p is periodically patterned by α and β parts with the same length $l_p/2$. Both the two parts are formed by rings with inside radius $R - b_{\max}/2$ and outside radius $R + b_{\max}/2$.

$$U_{\text{FENE}} = -\frac{k_{\text{F}}}{2}(b_{\text{max}} - b_0)^2 \times \ln \left[1 - \left(\frac{b - b_0}{b_{\text{max}} - b_0} \right)^2 \right], \quad (1)$$

其中 b 为键连链节间的距离 (键长). 模拟中选取弹性系数 $k_{\text{F}} = 40$ 、平均键长 $b_0 = 0.7$ 以及最大键长 $b_{\text{max}} = 1$ [39]. 非键连链节间的相互作用由 Morse 势描述, 即

$$U_{\text{M}}(r_{ij}) = \begin{cases} \varepsilon \{ \exp[-2\alpha_{\text{M}}(r_{ij} - r_{\text{min}})] - 2 \exp[-\alpha_{\text{M}}(r_{ij} - r_{\text{min}})] \} - U_{\text{cut}}, & r_{ij} \leq r_{\text{cut}}, \\ 0, & r_{ij} > r_{\text{cut}}, \end{cases} \quad (2)$$

其中 r_{ij} 为第 i 和第 j 个链节间的距离, U_{cut} 的值满足 $U_{\text{M}}(r = r_{\text{cut}}) = 0$. 模拟中选取系数 $\alpha_{\text{M}} = 24$, 最小距离 $r_{\text{min}} = 0.8$, 截断长度 $r_{\text{cut}} = 1$, 作用强度参数 $\varepsilon = 1$ [39].

高分子链与管道间只考虑最近邻相互作用, 且作用势能也由 (2) 式描述, 其中 $r_{ij} = ((R - (x_i^2 + y_i^2)^{1/2})^2 + (z_i - z_j)^2)^{1/2}$ 表示第 i 个链节 (坐标为 (x_i, y_i, z_i)) 与管道上第 j 个环 (位置为 z_j) 间的最近距离. 对于 A 嵌段链节与管道 α 部分间的作用, 选择 $r_{\text{cut}} = 1$ 以及 $\varepsilon = \varepsilon_{\text{A}\alpha}$, 即 A 嵌段与管道 α 部分间存在吸引相互作用; 对于其他情形, 如 A 嵌段与 β 部分间的作用、B 嵌段与 α 和 β 两部分间的作用, 则选择 $r_{\text{cut}} = 0.8$ 以及 $\varepsilon = 1$, 即相互作用为纯排斥作用.

链节尝试运动采用 Monte Carlo 重要性抽样算法, 具体如下: 随机选择一个链节并让其位置在 x, y, z 方向分别随机改变 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$. 在模拟中, $\Delta x, \Delta y$ 和 Δz 的取值范围均为 $(-0.5, 0.5)$ [39]. 如果链节的新位置不违背键长、排除体积等模型条件, 则新位置被接受概率为 $\min(1, e^{-\Delta U/k_{\text{B}}T})$, 其中 ΔU 代表链节位置移动所引起的能量增量. 我们选取一个 Monte Carlo 步长为时间单位. 在一个 Monte Carlo 步长内共有 N 次随机尝试运动, 其中 N 代表高分子链的长度. 模拟开始时, 先在管道内生成高分子链, 并确保首链节 (A 嵌段链节) 在 $z = 0$ 位置, 然后固定首链节不动而让其他链节进行长时间随机运动直到链达到平衡态, 最后释放首链节并实时观察链的运动, 同时开始计时.

高分子链的整体运动由链在管道长度方向上的质心均方位移 $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 描述, 即

$$\langle (\Delta z)^2 \rangle = \langle [z_{\text{cm}}(t) - z_{\text{cm}}(0)]^2 \rangle, \quad (3)$$

其中 $z_{\text{cm}}(t)$ 和 $z_{\text{cm}}(0)$ 分别表示 t 时刻和 0 时刻高分子链质心 z 坐标. 对于正常扩散情形, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 与时间 t 成正比, 由此可以定义扩散系数 D , 即

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta z)^2 \rangle}{2t}, \quad (4)$$

扩散系数 D 的大小直接反映了链扩散的快慢. 已有的结果表明: 均质高分子链在均质管道内的扩散系数与链长成反比, 即 $D \propto N^{-1}$, 且随着管道半径的增大或管道吸引作用强度的减弱而增大 [22].

本文分别选取 $k_{\text{B}}T$ 和最大键长 b_{max} 为能量和长度单位, 其中 k_{B} 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度. 在我们的模型中, 高分子链的扩散快慢主要受链长、链与管道间吸引作用以及管道半径等三个参数控制, 即链越长、管道吸引作用越强、管道半径越小, 链扩散的就越慢. 在实际模拟中, 为了节省计算时间, 我们仅考虑短链及链与管道间存在弱吸引作用的情形, 同时为了确保在扩散过程中每个 A 嵌段链节都能感受到管道吸引作用的变化, 我们则只考虑窄的管道. 本工作主要研究 A 嵌段长度 (N_{A}) 对扩散过程的影响, 并利用链与管道间相互吸引能量图像揭示链的扩散机理.

3 模拟结果与讨论

图 2 给出了 A 嵌段长度 N_{A} 取不同值时高分子链质心均方位移 $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 随时间 t 的变化, 其中 $N = 52$, $l_{\text{p}} = 10$, $\varepsilon_{\text{A}\alpha} = 1$, $R = 1$. 可以看出: 当 $N_{\text{A}} = 0$ 时, 即均质链在纯排斥管道内扩散的情形, $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 随时间 t 呈线性增大且满足 $\langle (\Delta z)^2 \rangle \propto t$, 这与之前的研究结果一致 [22]; 而当 $N_{\text{A}} \neq 0$ 时, $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 并不一定随时间 t 线性增大. 以图中 $N_{\text{A}} = 8, 22$ 或 30 为例, 在中等时间范围内, $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 随时间 t 的变化存在一个缓慢增大的区域, 这意味着高分子链经历了一个非正常扩散过程. 但是对于所有的 N_{A} , 在长时间范围内, $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 均随时间 t 线性增大且满足 $\langle (\Delta z)^2 \rangle \propto t$, 如图 2 所示. 这样一来, 根据 (4) 式可以求出任意 N_{A} 所对应的扩散系数 D .

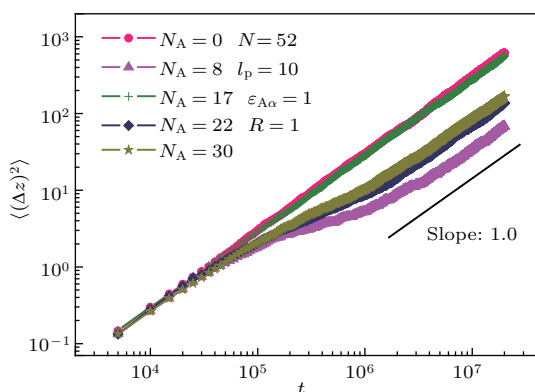


图2 (网刊彩色) A嵌段长度 N_A 取不同值时, 高分子链质心均方位移 $\langle(\Delta z)^2\rangle$ 随时间 t 变化的双对数曲线(其中 $N = 52, l_p = 10, \epsilon_{A\alpha} = 1, R = 1$)

Fig. 2. (color online) Log-log plot of the mean square displacement of the center of mass of the polymer $\langle(\Delta z)^2\rangle$ versus time t for five different N_A s. The solid line with slope 1.0 is guide for eyes. The parameters are: $N = 52, l_p = 10, \epsilon_{A\alpha} = 1, R = 1$.

图3给出了管道周期长度 l_p 取不同值时, 扩散系数 D 随A嵌段长度 N_A 的变化曲线, 其中 $N = 52, \epsilon_{A\alpha} = 1, R = 1$. 由图3可以看出, 对不同的 l_p, D 随 N_A 均呈现周期变化特征, 且 D 的峰值 D_p 几乎相等且等于 $N_A = 0$ 所对应的 D (即均质链在纯排斥管道内的扩散系数), 而 D 的谷值 D_v 却随 l_p 的增大快速减小. 另外, 在 $N = 52, \epsilon_{A\alpha} = 1, R = 1$ 条件下, 扩散系数峰和谷的位置(N_{Ap} 和 N_{Av})分别与 l_p 存在如下简单匹配关系: $N_{Ap} = i(1.7l_p)$ 和 $N_{Av} = (i+0.5)(1.7l_p)$, 其中 $i=0,$

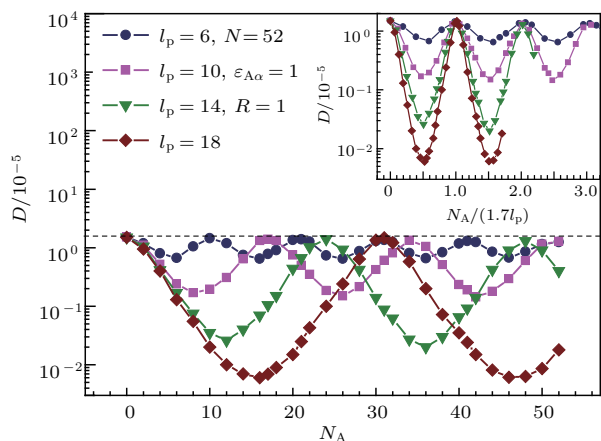


图3 (网刊彩色) l_p 取不同值时, 扩散系数 D 随 N_A 的变化曲线(其中 $N = 52, \epsilon_{A\alpha} = 1, R = 1$)插图给出了 D 随比值 $N_A/(1.7l_p)$ 的变化

Fig. 3. (color online) The diffusion constant D as a function of length of block A, N_A , for different l_p s at $N = 52, \epsilon_{A\alpha} = 1, R = 1$. The inset presents the dependence of D on the ratio $N_A/(1.7l_p)$.

1, 2, ... (如图3插图所示), 由此可以得出 D 随 N_A 的变化周期 T_{N_A} 也与 l_p 有关, 即 $T_{N_A} = 1.7l_p$.

除管道周期长度 l_p 之外, 扩散系数 D 随 N_A 的变化还受高分子链长度 N, A 嵌段与管道 α 部分间的吸引作用 $\epsilon_{A\alpha}$ 以及管道半径 R 等参数影响. 图4(a)—(c)分别给出了 $N, \epsilon_{A\alpha}$ 以及 R 取不同值时 D 随 N_A 的变化. 由图4可以看出, 扩散系数峰和谷的位置(N_{Ap} 和 N_{Av})几乎与 N 和 $\epsilon_{A\alpha}$ 无关, 即 D 随 N_A 的变化周期 T_{N_A} 与 N 和 $\epsilon_{A\alpha}$ 无关. 对于任意 N_A, D 总随 N 或 $\epsilon_{A\alpha}$ 的增大而减小, 即链越长或管道吸引作用越强扩散过程进行得就越慢. 特别地,

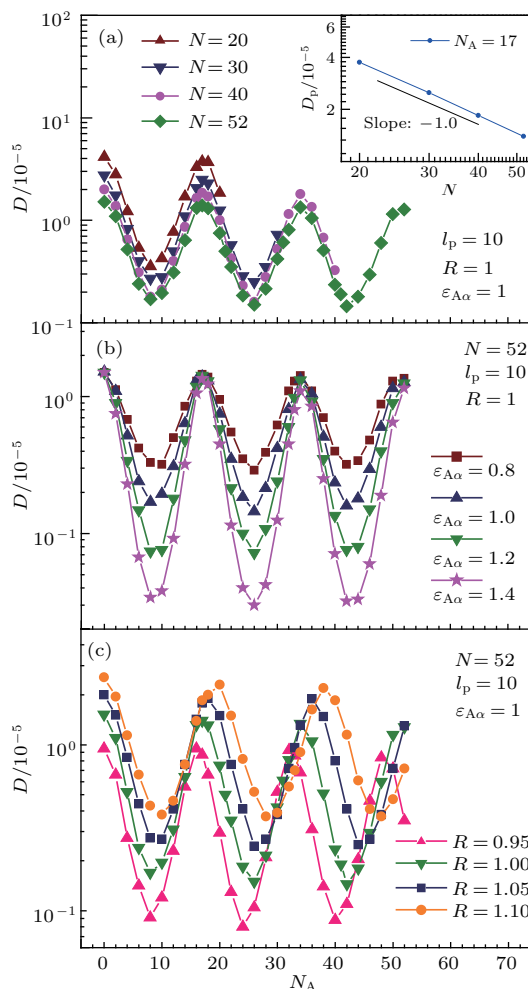


图4 (网刊彩色) (a) N 不同时, D 随 N_A 的变化, 其中 $l_p = 10, \epsilon_{A\alpha} = 1, R = 1$; 插图为扩散系数峰值 D_p 随 N 的变化; (b) $\epsilon_{A\alpha}$ 不同时, D 随 N_A 的变化, 其中 $N = 52, l_p = 10, R = 1$; (c) R 不同时, D 随 N_A 的变化, 其中 $N = 52, l_p = 10, \epsilon_{A\alpha} = 1$

Fig. 4. (color online) The diffusion constant D as a function of N_A , for (a) different N s at $l_p = 10, \epsilon_{A\alpha} = 1, R = 1$, the inset of (a) presents the dependence of D_p on N for $N_A = 17$; (b) different $\epsilon_{A\alpha}$ s at $N = 52, l_p = 10, R = 1$; (c) different R s at $N = 52, l_p = 10, \epsilon_{A\alpha} = 1$.

当 $N_A = N_{Ap}$ 时, 峰值 D_p 与链长 N 之间存在反比关系, 即 $D_p \propto N^{-1}$ (如图 4(a) 插图所示), 这与均质高分子链在均质管道内扩散的结果一致^[22]. 与 N 和 $\varepsilon_{A\alpha}$ 相比, R 对 D 随 N_A 变化的影响更为显著. 由图 4(c) 可以看出, 随着 R 的增大, N_{Ap} 和 N_{Av} 以及 T_{N_A} 均不断增大 (除 $N_A = 0$ 处的峰之外), 同时 D_p 和 D_v 也单调增大.

上述结果表明, A 嵌段长度对高分子链的扩散有显著影响, 而且通过改变管道周期长度、管道半径以及链与管道间相互作用等条件可以调控链的扩散快慢. 另外, D 随 N_A 的变化曲线上峰和谷的存在说明链的扩散快慢与链的组成有很大的关联性, 这有助于实验上用周期管道对嵌段高分子链进行序列分析检测.

为了解释 D 随 N_A 的变化规律, 我们研究了扩散过程中 A 嵌段与管道 α 部分之间吸引作用总能 (E_{pp}) 的变化. 假定只有当 A 嵌段链节处在管道 α 部分区域内时才受到管道吸引作用且每个链节获得有效吸引能 ε_{eff} , 则有 $E_{pp} = \varepsilon_{\text{eff}} n_{A\alpha}$, 其中 $n_{A\alpha}$ 为管道 α 部分内 A 嵌段链节数目. 考虑到管道非常窄, 高分子链在管道内近似呈直线拉伸构型, 因此由首链节 z 坐标 (z_1) 可以求出其他链节在管道内的位置进而求出 $n_{A\alpha}$ 和 E_{pp} . 具体地, 在管道第 j 个周期内, 即 $jl_p < z_1 \leq (j+1)l_p$ (其中 $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), E_{pp} 关于 z_1 的函数关系可表示如下:

当 $il_p < N_A b_z \leq (i+0.5)l_p$ (其中 $i = 0, 1, 2, \dots$) 时,

$$E_{pp}(z_1) = \begin{cases} \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{b_z}(z_1 - jl_p) - \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{b_z}\left(N_A b_z - \frac{il_p}{2}\right) & (jl_p \leq z_1 < jl_p + N_A b_z - il_p), \\ -\frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{2b_z}il_p & (jl_p + N_A b_z - il_p \leq z_1 < (j+0.5)l_p), \\ -\frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{b_z}(z_1 - jl_p) - \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{2b_z}(i-1)l_p & ((j+0.5)l_p \leq z_1 < jl_p + N_A b_z - (i-0.5)l_p), \\ -\frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{b_z}\left(N_A b_z - \frac{il_p}{2}\right) & (jl_p + N_A b_z - (i-0.5)l_p \leq z_1 < (j+1)l_p); \end{cases} \quad (5)$$

当 $(i+0.5)l_p < N_A b_z \leq (i+1)l_p$ (其中 $i = 0, 1, 2, \dots$) 时,

$$E_{pp}(z_1) = \begin{cases} -\frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{2b_z}(i+1)l_p & (jl_p \leq z_1 < jl_p + N_A b_z - (i+0.5)l_p), \\ \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{b_z}(z_1 - jl_p) - \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{b_z}\left(N_A b_z - \frac{i}{2}l_p\right) & (jl_p + N_A b_z - (i+0.5)l_p \leq z_1 < (j+0.5)l_p), \\ -\frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{b_z}\left(N_A b_z - \frac{i+1}{2}l_p\right) & ((j+0.5)l_p \leq z_1 < jl_p + N_A b_z - il_p), \\ -\frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{b_z}(z_1 - jl_p) - \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{2b_z}(i-1)l_p & (jl_p + N_A b_z - il_p \leq z_1 < (j+1)l_p); \end{cases} \quad (6)$$

其中 b_z 表示高分子链在管道长度方向上的平均键长, $N_A b_z$ 表示 A 嵌段在管道长度方向上的投影长度. 在上述函数关系式中, b_z 和 ε_{eff} 是两个非常重要的参数. 在本文模型中, b_z 仅与管道半径 R 有关. 对于窄管道情形, b_z 随 R 的增大而减小. ε_{eff} 则取决于 R 和 $\varepsilon_{A\alpha}$, 即 ε_{eff} 随着 R 的增大或 $\varepsilon_{A\alpha}$ 的减小而单调减小. 在 $R = 1, \varepsilon_{A\alpha} = 1$ 条件下, b_z 和 ε_{eff} 的统计平均值分别为 0.59 和 0.7. 图 5 给出了 N_A 取不同值时 E_{pp} 随 z_1 的变化曲线, 其中 $N = 52, l_p = 10, R = 1, \varepsilon_{A\alpha} = 1$.

由图 5 可以看出, 在 E_{pp} 随 z_1 的变化曲线上周期性地分布着深度为 E_w 的能量阱. 在扩散过程中, 高分子链一旦进入一个能量阱, 就要经历一定的受限时间才能逃离并进入邻近的能量阱. 在受

限阶段, 高分子链的运动受到极大限制, 从而表现出非正常扩散特征. 但是从长时间来看, 高分子链最终会克服每个能量阱的束缚而在不同的能量阱之间移动, 从而表现出正常扩散的特征, 如图 2 中 $N_A = 8, 22$ 或 30 对应的曲线所示. 由图 5 还可以看出, 能量阱的深度 E_w 与 A 嵌段长度 N_A 有关. 具体地, 由 (5) 和 (6) 式可以得到 E_w 关于 N_A 的函数关系:

$$E_w = \begin{cases} [(N_A b_z - il_p)/b_z]\varepsilon_{\text{eff}} & (il_p < N_A b_z \leq (i+0.5)l_p), \\ [(i+1)l_p - N_A b_z]/b_z \varepsilon_{\text{eff}} & ((i+0.5)l_p < N_A b_z \leq (i+1)l_p). \end{cases} \quad (7)$$

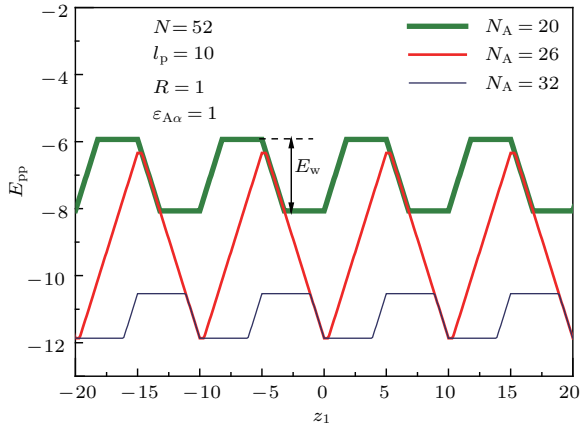


图5 (网刊彩色) A 嵌段长度 N_A 取不同值时, 链与管道间吸引能 E_{pp} 随 z_1 的变化曲线, 其中 $N = 52$, $l_p = 10$, $R = 1$, $\varepsilon_{A\alpha} = 1$

Fig. 5. (color online) The dependence of polymer-channel interaction E_{pp} on z_1 for different N_A s at $N = 52$, $l_p = 10$, $R = 1$, and $\varepsilon_{A\alpha} = 1$.

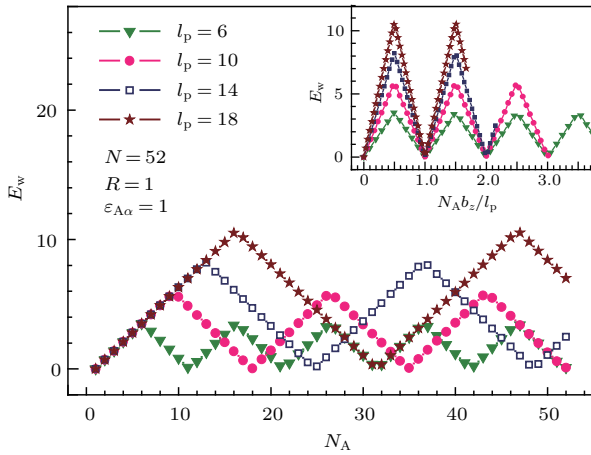


图6 (网刊彩色) l_p 取不同值时能量阱深度 E_w 随 N_A 的变化, 其中 $N = 52$, $R = 1$, $\varepsilon_{A\alpha} = 1$, 插图给出了 E_w 随比值 $N_A b_z / l_p$ 的变化, 其中 b_z 为高分子链在管道长度方向上的平均键长, $N_A b_z$ 表示 A 嵌段在管道长度方向上的投影长度

Fig. 6. (color online) The dependence of the depth of the energy well E_w on the length of block A, N_A , for different l_p s at $N = 52$, $R = 1$, and $\varepsilon_{A\alpha} = 1$. The inset shows the dependence of E_w on the ratio $N_A b_z / l_p$, where b_z is the average bond length of polymer along the channel and $N_A b_z$ represents the projected length of polymer along the channel.

图6给出了 l_p 取不同值时 E_w 随 N_A 的变化。可以看出, E_w 随 N_A 呈周期变化。由(7)式可以求出: E_w 随 N_A 的变化周期为 l_p / b_z , 而且当 $N_A b_z = (i + 0.5)l_p$ 时, E_w 达到最大值 $E_w^{\max} = \frac{l_p}{2b_z} \varepsilon_{\text{eff}}$; 当 $N_A b_z = i l_p$ 时, E_w 达到最小值 $E_w^{\min} = 0$, 其中 $i = 0, 1, 2, \dots$, 如图6插图所示。

高分子链扩散的快慢取决于吸引作用能阱

深 E_w 的大小, 即 E_w 越大 D 就越小。由于 E_w 随 N_A 呈周期变化, 因而 D 也随 N_A 呈周期变化, 如图3和图4所示。对比图3和图6可以看出: 对于任意 l_p , D 和 E_w 随 N_A 的变化周期几乎完全相同, 即 $T_{N_A} = l_p / b_z$, 而且 D 的峰和谷的位置 (N_{Ap} 和 N_{Av}) 刚好分别与 E_w 的最小值和最大值的位置对应, 即 $N_{Ap} = i l_p / b_z$, $N_{Av} = (i + 0.5) l_p / b_z$, 其中 $i = 0, 1, 2, \dots$ 。由于 b_z 仅随 R 的增大而减小, 而与 N 和 $\varepsilon_{A\alpha}$ 无关, 从而导致 N_{Ap} , N_{Av} 和 T_{N_A} 均随 R 的增大而增大, 且与 N 和 $\varepsilon_{A\alpha}$ 无关, 如图4所示。特别地, 当 $R = 1$ 时 $b_z = 0.59$, 因此可以得到 $N_{Ap} \approx i(1.7l_p)$, $N_{Av} \approx (i + 0.5)(1.7l_p)$ 以及 $T_{N_A} \approx 1.7l_p$, 这与图3所示的模拟结果相一致。另外, 我们发现 D 的峰值 D_p 和谷值 D_v 的变化规律与 E_w 的最小值和最大值相关。由前面的计算可知: E_w 的最小值 E_w^{\min} 总为0。这意味着当 $N_A = N_{Ap}$ 时, 扩散过程不存在能量阱, 从而使得嵌段高分子链在周期管道内的扩散表现出与均质链在均质管道内的扩散相似的规律^[22], 即 $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 与 t 成正比, 如图2中 $N_A = 17$ 曲线所示(说明: $N_A = 17$ 刚好对应于 $N = 52$, $l_p = 10$, $\varepsilon_{A\alpha} = 1$ 及 $R = 1$ 条件下 D 的第二个峰的位置, 如图3所示), 同时所对应的扩散系数 D_p 几乎与 l_p 无关, 而与链长 N 成反比关系, 且随 $\varepsilon_{A\alpha}$ 的增大或 R 的减小而减小, 如图3和图4所示。与 E_w^{\min} 不同, E_w 的最大值 $E_w^{\max} = \frac{l_p}{2b_z} \varepsilon_{\text{eff}}$ 与 l_p , $\varepsilon_{A\alpha}$ 及 R 有关。随着 l_p 或 $\varepsilon_{A\alpha}$ 的增大, E_w^{\max} 单调增大, 从而导致 D_v 不断减小, 如图3和图4(b)所示。考虑到 b_z 和 ε_{eff} 都随 R 的增大而减小, 因此 E_w^{\max} 随 R 的变化并不能直观得到。我们曾在模拟中计算了不同 R 所对应的 ε_{eff} 和 b_z , 发现当 $\varepsilon_{A\alpha}$ 比较小时(本文所考虑的条件) $\varepsilon_{\text{eff}} / b_z$ 随 R 的增大而减小, 即随着 R 的增大, E_w^{\max} 单调减小, 从而导致 D_v 不断增大, 如图4(c)所示。

由前面的分析可知: 当A嵌段长度 N_A 在 N_{Av} 附近取值时, 高分子链的扩散将受到能量阱的约束限制。为了更详细地展现这一动态过程, 我们设定 $N_A = N_{Av}$, 并在模拟中记录了高分子链首链节在不同时刻的 z 坐标值 (z_1)。作为例子, 图7给出了 z_1 随时间的演化, 其中 $N_A = 26$, $N = 52$, $l_p = 10$, $R = 1$, $\varepsilon_{A\alpha} = 1$ (说明: $N_A = 26$ 对应于 $N = 52$, $l_p = 10$, $R = 1$, $\varepsilon_{A\alpha} = 1$ 条件下 D 的第二个谷的位置, 如图3所示)。由图7可以看出: 当 $N_A = N_{Av}$ 时, 高分子链在扩散过程中经历一系列明显的受限

过程, 且受限位置 $z_1 = jl_p$ ($j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 刚好与能量阱的位置一致, 如图 5 所示. 在每一个受限位置, 高分子链都需要经历相当长时间的尝试才能逃离受限并迅速跳跃至邻近受限位置, 且每次跳跃的步长刚好等于管道周期长度 l_p , 如图 7 所示. 这种跳跃运动可有助于实现高分子链在外力驱动下的可控输运 [5], 如: 施加外力使高分子链产生定向跳跃运动, 而且通过改变外力大小和管道周期来调控高分子链在每个受限位置的受限时间和跳跃步长.

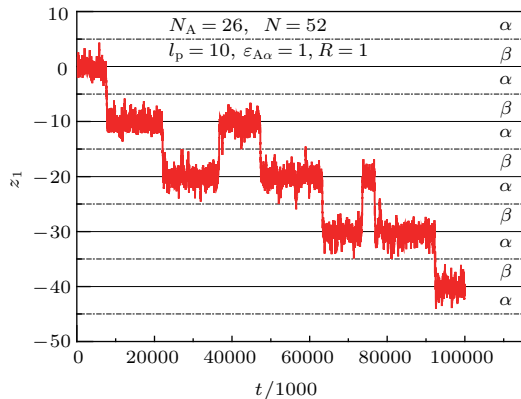


图 7 在扩散过程中高分子链首链节 z 坐标 (z_1) 随时间的演化

Fig. 7. The evolution of the position of the head monomer of the polymer with length $N_A = 26$ during the diffusion process, where $N = 52$, $l_p = 10$, $R = 1$, and $\varepsilon_{A\alpha} = 1$.

4 结 论

采用 Monte Carlo 方法模拟研究了两嵌段高分子链 ($A_{N_A}B_{N_B}$) 在由 α 和 β 两部构成的周期管道内的扩散过程, 其中 α 部分与高分子链 A 嵌段间存在吸引相互作用之外, 而其他情形均为纯排斥作用. 模拟结果表明, A 嵌段长度对链的扩散有重要影响, 且扩散系数随 A 嵌段长度呈周期变化, 这和链与管道间的吸引作用能图像一致. 在扩散系数峰位置, A 嵌段的投影长度为管道周期长度的整数倍, 此时扩散过程中不存在能量阱, 从而使得链的扩散规律与均质链在均质管道内的扩散规律一致; 在扩散系数谷位置, A 嵌段的投影长度为管道周期长度的半整数倍, 此时扩散过程中存在周期分布的最深的能量阱, 从而导致链在扩散中经历一系列明显的受限阶段并在受限位置间跳跃转移.

本文结果表明, 嵌段链在周期管道内运动的快慢明显依赖于各嵌段长度, 这有助于利用周期管道

实现嵌段链的序列分析检测; 另外, 当链的嵌段长度与管道周期长度间满足特定匹配关系时, 链在管道内会出现跳跃运动, 这有助于利用周期管道实现高分子链的可控输运. 这将促进人们对高分子链在周期性管道内的运动开展实验研究或进一步的模拟研究.

最后需要说明的是, 尽管在模拟中我们仅考虑短链、弱的管道吸引作用以及窄管道的情形, 但我们认为这样的参数选择并不影响模拟结果的一般性. 这是因为在不同的参数条件下, 控制链扩散的能量图像都定性一致.

参考文献

- [1] Lam E T, Hastie A, Lin C, Ehrlich D, Das S K, Austin M D, Deshpande P, Cao H, Nagarajan N, Xiao M, Kwok P Y 2012 *Nat. Biotechnol.* **30** 771
- [2] Dorfman K D 2013 *AICHE J.* **59** 346
- [3] Polonsky S, Rossmagel S, Stolovitzky G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 153103
- [4] Luan B, Peng H, Polonsky S, Rossmagel S, Stolovitzky G, Martyna G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 238103
- [5] Luan B, Stolovitzky G, Martyna G 2012 *Nanoscale* **4** 1068
- [6] Han J, Turner S W, Craighead H G 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1688
- [7] Han J, Turner S W, Craighead H G 2000 *Science* **228** 1026
- [8] Akeson M, Branton D, Kasianowicz J J, Brandin E, Deamer D W 1999 *Biophys. J.* **77** 3227
- [9] Lingappa V R, Chaidez J, Yost C S, Hedgepetch J 1984 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **81** 456
- [10] Jung Y, Jeon C, Kim J, Jeong H, Jun S, Ha B Y 2012 *Soft Matter* **8** 2095
- [11] Sheng J, Luo K 2012 *Phys. Rev. E* **86** 031803
- [12] Li L W, Jin F, He W D, Wu Q 2014 *Acta Polym. Sin.* **1** 1 (in Chinese) [李连伟, 金帆, 何卫东, 吴奇 2014 高分子学报 **1** 1]
- [13] Reisner W, Morton K J, Riehn R, Wang Y M, Yu Z, Rosen M, Sturm J C, Chou S Y, Frey E, Austin R H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 196101
- [14] Dai L, Jones J J, van der Maarel J R C, Doyle P S 2012 *Soft Matter* **8** 2972
- [15] Manneschi C, Angeli E, Ala-Nissila T, Repetto L, Firpo G, Valbusa U 2013 *Macromolecules* **46** 4198
- [16] Kalb J, Chakraborty B 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 025103
- [17] Zhou L W, Liu M B, Chang J Z 2012 *Acta Polym. Sin.* **7** 720 (in Chinese) [周吕文, 刘谋斌, 常建忠 2012 高分子学报 **7** 720]
- [18] Brochard-Wyart F, Tanaka T, Borghi N, de Gennes P G 2005 *Langmuir* **21** 4144
- [19] Avramova K, Milchev A 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 024909
- [20] Chen J Z Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 088302

- [21] Caspi Y, Zbaida D, Cohen H, Elbaum M 2009 *Macromolecules* **42** 760
- [22] Milchev A, Paul W, Binder K 1994 *Macromol. Theory Simul.* **3** 305
- [23] Wang R, Egorov S A, Milchev A, Binder K 2012 *Macromolecules* **45** 2580
- [24] Ma S, Ma J, Yang G C 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 148701 (in Chinese) [马姗, 马军, 杨光参 2016 物理学报 **65** 148701]
- [25] Xu S F, Wang J G 2015 *Acta Polym. Sin.* **3** 346 (in Chinese) [许少锋, 汪久根 2015 高分子学报 **3** 346]
- [26] Reisner W, Pedersen J N, Austin R H 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 106601
- [27] Jendrejack R M, Dimalanta E T, Schwartz D C, Graham M D, de Pablo J J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 038102
- [28] Tang J, Levy S L, Trahan D W, Jones J J, Craighead H G, Doyle P S 2010 *Macromolecules* **43** 7368
- [29] Chen Y L 2013 *Biomicrofluidics* **7** 054119
- [30] Jun S, Thirumalai D, Ha B Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 138101
- [31] Wong C T A, Muthukumar M 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 045101
- [32] Jiang Y, Liu N, Guo W, Xia F, Jiang L 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 15395
- [33] Ohshiro T, Umezawa Y 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 10
- [34] Wanunu M, Meller A 2007 *Nano Lett.* **7** 1580
- [35] Wei R S, Gatterdam V, Wieneke R, Tampe R, Rant U 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 257
- [36] Tessier F, Labrie J, Slater G W 2002 *Macromolecules* **35** 4791
- [37] Panwar A S, Kumar S 2006 *Macromolecules* **39** 1279
- [38] Ikonen T 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 234906
- [39] Milchev A, Klushin L, Skvortsov A, Binder K 2010 *Macromolecules* **43** 6877

Diffusion of diblock copolymer in periodical channels: a Monte Carlo simulation study*

Wang Chao^{1)†} Chen Ying-Cai¹⁾ Zhou Yan-Li¹⁾ Luo Meng-Bo^{2)‡}

1) (Department of Physics, Taizhou University, Taizhou 318000, China)

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

(Received 6 August 2016; revised manuscript received 26 September 2016)

Abstract

In recent years, the static and the dynamical properties of polymer confined in nano-channels have become a hot topic due to its potential applications in technology, such as genome mapping, DNA controlling and sequencing, DNA separation, etc. From the viewpoint of polymer physics, the properties of polymer confined in nano-channels are affected by many factors, such as the channel size, the channel geometry, the polymer-channel interaction, etc. Consequently, many researches have been extensively performed to uncover the underlying physical mechanisms of the static and the dynamical properties of polymer confined in nano-channels.

Although many conformations are forbidden as polymer is confined in channels, the static properties of polymer are found to be still complicated. For the simplest case, i.e., homo-polymer confined in homogeneous solid channels, there are several scaling regimes, in which polymer adopts different conformation modes and the extension of polymer shows different scaling relations with the channel diameter, the polymer length, the persistence length, etc. In addition, the dynamical properties of polymer, such as the diffusivity and the relaxation, have also been extensively studied.

Though the properties of polymer confined in homogeneous channels have been well studied, we know little about those of polymer inside compound channels. It is found that the dynamics of polymer in compound channels is quite different from that of polymer in homogeneous channels, and compound channel could be useful for DNA separation and DNA controlled movement.

In this work, the diffusion of diblock copolymer ($A_{N_A}B_{N_B}$) in periodical channels patterned alternately by part α and part β with the same length $l_p/2$ is studied by using Monte Carlo simulation. The interaction between monomer A and channel α is attractive, while all other interactions are purely repulsive. Results show that the diffusion of polymer is remarkably affected by the length of block A (N_A), and the diffusion constant D changes periodically with N_A . Near the peaks of D , the projected length of block A along the channel is an even multiple of $l_p/2$, and the diffusion is in consistence with that of homo-polymer in homogenous channels. While near the valleys of D , the projected length of block A is an odd multiple of $l_p/2$, and polymer is in a state with long time trapping and rapid jumping to other trapped regions in the diffusion process. The physical mechanisms are discussed from the view of polymer-channel interaction energy landscape.

Keywords: diblock copolymer, diffusion, periodical channel, Monte Carlo simulation

PACS: 82.35.Lr, 82.56.Lz, 82.20.Wt

DOI: 10.7498/aps.66.018201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11604232, 11474222, 11374255) and Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Grant Nos. LQ14A040006, LY16A040004).

† Corresponding author. E-mail: chaowang0606@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: luomengbo@zju.edu.cn