

空间调制的驱动外场下活性聚合物的动力学行为^{*}高艺雯 王影 田文得[†] 陈康[‡]

(苏州大学物理科学与技术学院, 软凝聚态物理及交叉研究中心, 苏州 215006)

(2022 年 7 月 9 日收到; 2022 年 7 月 30 日收到修改稿)

活性聚合物由于其可形变的长链构象而表现出更丰富的动力学行为. 本文通过郎之万动力学模拟研究了在周期性外场调制下活性聚合物的运动行为. 我们发现柔性聚合物链有 4 种跨区域运动模式. 外场的周期性区域宽度在活性聚合物行为的调控方面起到了关键作用. 比如随着区域宽度的改变活性聚合物的扩散系数可以发生高达两个数量级的改变, 其余如链的统计空间密度分布、整体受力情况、特征尺寸和取向等都表现出明显的非单调变化. 这些变化反映了不同区域宽度下, 聚合物链的构象特征及运动模式的改变. 我们的研究为设计和调控活性聚合物的动力学行为提供了新思路, 有望为可形变链状或长条状活性物质在生物、医学和材料领域的潜在应用提供参考.

关键词: 活性物质, 聚合物, 非平衡系统, 动力学**PACS:** 05.40.Jc, 87.16.Uv, 05.40.-a, 82.20.Wt**DOI:** 10.7498/aps.71.20221367

1 引言

活性物质是由可以自主运动的个体组成的非平衡体系. 活性物质个体种类繁多, 形状各异, 尺寸可跨越微观和宏观. 细胞内, 吸附在微管和微丝上的马达蛋白可以通过 ATP 的水解把化学能转化为机械运动, 从而实现一系列生物功能, 例如细胞内物质输运和协助有丝分裂. 正因为有了这些微观机器的驱动, 各种生物, 小到细菌大到鲸鱼, 才表现出生生不息的活力. 体外实验表明, 在嫁接有马达蛋白的衬底上, 微管微丝如同自驱动的聚合物链 (活性聚合物链) 一样, 可以自发组装成团簇、旋涡、条带^[1] 以及向列相涡旋阵列等动态结构^[2]. 另外, 许多游动的微观生物体^[3] 呈现出细长的链状结构, 还有细菌^[4] 往往通过鞭毛或纤毛等链状结构来推动自身. 这些都是活性聚合物的例子, 它们表现出令人着迷的集体行为. 除了生物活性聚合物, 实验上

成功合成了由两面神胶体粒子组装成的活性聚合物链^[5], 为活性聚合物的研究提供了更可控的平台.

活性聚合物的动力学与自组装行为涉及聚合物物理与非平衡物理的交叉, 因而吸引了一系列理论与模拟的研究^[6,7]. 例如, 聚合物链在活性粒子浴中的运动^[8]、聚合物链在活性短链浴中的运动^[9]、活性链在多孔介质中的运动^[10], 还有活性链在通道中的输运^[11] 等. 对单根活性蠕虫状链的研究表明^[12], 在不同驱动力强度和链刚性下, 活性聚合物在二维可呈现出普通的聚合物线团态、弱螺旋态和螺旋态. 若聚合物的前端存在负载, 则活性聚合物会形成圆、摆动或螺旋结构^[13].

对于很多活性物质体系, 个体的活性可以通过外部条件调控, 如光照条件^[14]. 目前对活性物质的理论模拟研究大部分都假设个体的活性不随空间位置变化. 少数针对活性粒子气的理论与模拟研究表明活性粒子的空间浓度分布与其局域活性驱动速率成反比^[15]; 粒子速率的概率分布存在非高斯

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 21774091, 21574096, 21674078) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: tianwende@suda.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: kangchen@suda.edu.cn

性, 这种非高斯特征随着活性驱动速率在空间变化的加强而加强; 而且在短时区域, 活性粒子的速度-速度关联以及均方位移受活性驱动速率在空间变化的影响很大^[16]. 活性聚合物与活性胶体粒子不同, 它的尺寸与构象是不可忽视的因素. 聚合物的长链结构, 使它的不同部分可以同时处于不同空间活性区域, 从而在链上产生不均匀的驱动. 一个有趣的问题是活性聚合物在驱动强度受到空间位置调制的情况下, 它的动力学行为会表现出怎样的特征. 这方面的研究将为外场调控活性聚合物的群体行为提供基础, 有望为它们在生物、医学和工业领域的潜在应用提供参考.

本文主要研究了活性聚合物在有外场调制情况下的运动, 考虑了最简单的情形, 即在周期性外场下, 空间形成活性与非活性交替的区域. 发现柔性链在大区域宽度下 ($d \gg 2R_{g0}$, R_{g0} 为无规线团态的回旋半径), 链长时间受限于单一区域中, 并进行缓慢的布朗平移扩散; 在中等区域宽度下 ($2R_L < d < 2R_{g0}$, R_L 是螺旋态半径), 链可以完全处于单一区域, 但跨区域运动频繁; 而在窄区域宽度下 ($d < 2R_L$), 链总是跨区域存在, 不断地横向跨越区域运动并伴随局部 (处于活性区域部分) 的拉伸. 半刚性链以屈曲的方式跨区域运动, 区域宽度影响了屈曲的程度与运动的连续性. 第 2 节介绍了周期性外场形成的活性与非活性空间区域的设置, 活性聚合物的模型以及运动方程, 相互作用及参数的设定等. 接着第 3 节先后介绍了单链在周期性调制场中形成的各种典型构象, 活性聚合物链在跨越活性与非活性区域时的运动特征以及活性聚合物分布、构象和运动的各种统计信息. 最后第 4 节总结了研究结果, 并对可进一步深入研究的问题进行了展望.

2 体系与模型

我们使用布朗动力学模拟研究了空间周期调制场下的单条活性聚合物链. 该链由 $N = 50$ 个直径为 σ , 质量为 m 的活性粒子线性排列而成. 考虑最简单的一维周期性调制场, 即在 x 方向形成周期性交替的活性区域 (active 区域) 和非活性区域

(passive 区域). x 方向周期数为 n , 每个区域宽度为 d , 因此体系 x 方向尺寸 $L_x = 2 \times n \times d$. 体系 y 方向是均匀的, 尺寸 $L_y = 100\sigma$, 如图 1 所示. 周期之间以黑色实线划分, 每个周期内点线左侧为 active 区, 右侧为 passive 区. 区域宽度 d 是本文主要调控参数之一.

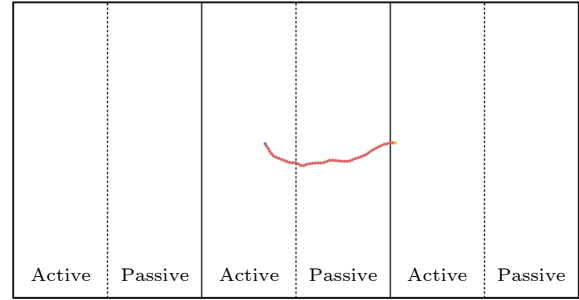


图 1 空间调制场与活性聚合物示意图 ($d = 32\sigma$, $L_x = 192\sigma$)

Fig. 1. Schematic diagram of spatial modulation field and an active polymer ($d = 32\sigma$, $L_x = 192\sigma$).

活性聚合物链上每个粒子的运动遵循郎之万动力学方程:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla_i U(\{\mathbf{r}_i\}) - \gamma \dot{\mathbf{r}}_i + \lambda \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{F}_i^a, \quad (1)$$

其中, \mathbf{r}_i 是第 i 个粒子的坐标, i 为粒子的编号, m 为粒子的质量, t 为粒子运动的时间, $-\nabla_i$ 是势函数的负梯度, 表示粒子受到的力. 方程 (1) 右边第一项中的 $U(\{\mathbf{r}_i\})$ 是相互作用能, 由三部分组成:

$$U = U_{\text{bond}} + U_{\text{bend}} + U_{\text{WCA}}. \quad (2)$$

U_{bond} 是键连接的弹簧谐振势:

$$U_{\text{bond}} = K_a \sum_{i=1}^{N-1} (|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i| - r_0)^2, \quad (3)$$

其中 $r_0 = 1\sigma$ 是键的平衡长度; $K_a = 1000k_B T / \sigma^2$ 为弹簧系数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度. U_{bend} 是链的弯曲势:

$$U_{\text{bend}} = K \sum_{i=2}^{N-1} (\theta_i - \pi)^2, \quad (4)$$

其中, K 为刚性系数, θ_i 是由粒子 $i-1$, i 和 $i+1$ 组成的相邻两个键之间的夹角. U_{WCA} 是非相邻粒子间的体积排斥相互作用势^[17]:

$$U_{\text{WCA}} = \sum_{i,j=1}^N \sum_{|i-j| \geq 2} \begin{cases} 4\epsilon \left[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6 + 1/4 \right], & r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c, \end{cases} \quad (5)$$

其中, ε 为相互作用强度, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 为粒子 i 和 j 之间的距离, 作用势在 $r_c = 2^{1/6}\sigma$ 处截断.

方程 (1) 右边第二项是活性粒子所受到的阻尼力, 摩擦系数为 γ . 第三项为涨落力, 其中 $\lambda = \sqrt{2\gamma k_B T}$, $\mathbf{R}_i(t)$ 是单位方差的高斯白噪声, 满足 $\langle \mathbf{R}_i(t) \mathbf{R}_j(t') \rangle = \delta_{i,j} \delta(t - t')$. 活性链中头尾粒子受到的自驱动力始终为 0, 即 $\mathbf{F}_1^a = \mathbf{F}_N^a = 0$. 非头尾粒子 i 受到的自驱动力为

$$\mathbf{F}_i^a = F^a \hat{\mathbf{t}}_i, \quad (6)$$

其中, 单位矢量 $\hat{\mathbf{t}}_i = (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_{i-1}) / |\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_{i-1}|$ 表示自驱动力方向沿活性链切线方向, 如图 2 所示, F^a 为自驱动力大小.

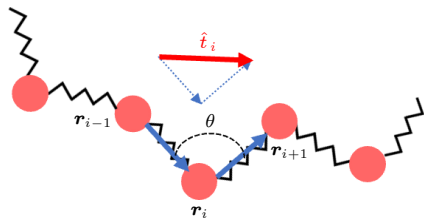


图 2 活性力示意图
Fig. 2. Schematic diagram of active force.

我们利用 LAMMPS 软件进行模拟^[18], 模拟中使用约化单位. 设置 $m = 1$, $\sigma = 1$ 和 $\varepsilon = 1$, 因而时间单位 $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$. 固定体系的约化温度 $k_B T = 1$, 摩擦系数 $\gamma = 10$ (摩擦系数足够大以保证聚合物链的运动满足过阻尼条件). 当聚合物链上的粒子位于活性区域时, 它会受到驱动力 $F^a = 10$. 如果整条 $K = 0$ 的柔性链处于活性区域, 它会形成直径 $2R_L \approx 8$ 的稳定螺旋 (图 3(a) 和图 3(b)). 而当粒子位于非活性区域时, 设置 $F^a = 0$, 即粒子做普通的布朗运动. 如果整条 $K = 0$ 的柔性链都处于非活性区域, 它呈无规线团状, 模拟得其尺寸 $2R_{g0} \approx 14$ (R_{g0} 表示均方根回旋半径; 符合二维自回避链公式 $R_{g0} \approx 0.35\sigma N^{3/4} \approx 6.6$ ^[19], N 为活性链的聚合度). 在正式计算前, 让聚合物链在无自驱动力条件下进行充分的热平衡. 在之后的模拟中, 选取时间步长为 0.005τ , 每个轨迹模拟总时长为 50000τ . 对所有的参数条件都做了 10 次独立的模拟.

3 结果与讨论

3.1 柔性链 ($K = 0$) 的跨区域运动

以 $K = 0$ 的柔性聚合物链为例来探讨柔性聚

合物链的运动. 也模拟了其他小 K 值的情况, 如 $K = 3$ 或 5 等, 结果都定性一致. 柔性聚合物链的特点是在无外场 (非活性区) 情况下 ($F^a = 0$) 做无规布朗运动, 整条链呈无规线团构象, 而整条链在有外场情况下 (活性区, $F^a = 10$), 会由于弯曲及自身的碰撞, 形成稳定的螺旋结构, 但整个螺旋的迁移几乎不受自主驱动的影响, 表现出无规热运动的特征. 在本文设置的周期性外场中, 在大区域宽度时 ($d \gg 2R_{g0}$), 聚合物链有很大的概率位于活性区, 做螺旋运动, 当然也有很大概率位于非活性区做无规布朗运动 (图 3(a)). 当区域宽度逐渐减小, 处于中等区域宽度时 ($2R_L < d < 2R_{g0}$), 无论是活性区的螺旋状聚合物链还是非活性区的无规线团状聚合物链都会频繁接触区域边界, 造成跨边界运动, 同时使链的构象频繁地发生改变. 例如 $d = 8$ 时 (图 3(b)–(f)), 区域宽度与螺旋直径 $2R_L$ 接近, 螺旋的外缘很容易跨越区域边界进入非活性区从而失去驱动力的支撑, 使得螺旋很难长时间稳定存在. 非活性区的无规线团特征尺寸 $2R_{g0}$ 大于区域宽度 $d = 8$. 线团要完全处于非活性区则其构象需

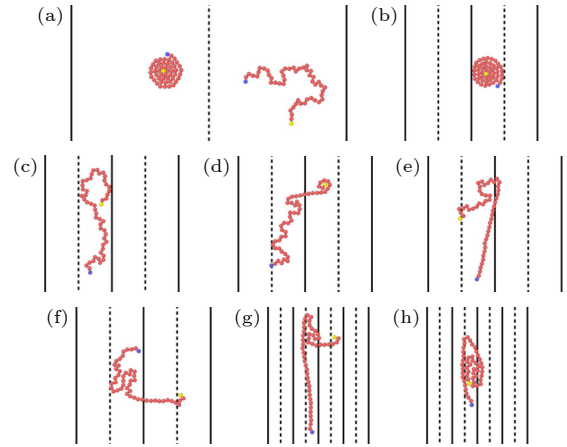


图 3 柔性链在不同区域宽度下的构象快照 (黄色粒子代表聚合物链头部, 蓝色粒子代表聚合物链尾部) (a) $d = 32$, 活性区域的稳定螺旋态以及非活性区域的无规线团状态; (b)–(f) $d = 8$, 活性区的螺旋态、非活性区的拉伸的无规线团以及各种跨区域瞬时构象; (g), (h) $d = 3$, 跨区域的拉伸和卷曲塌缩构象

Fig. 3. Snapshots of the conformation of the flexible chain at different region widths (Yellow particles represent the head of polymer chain, while blue particles represent the tail of polymer chain): (a) $d = 32$, stable helical state in the active region and random coil state in the inactive region; (b)–(f) $d = 8$, helical state in the active region, stretched random coil state and various cross-regional instantaneous conformations in the inactive region; (g), (h) $d = 3$, cross-regional stretched and curled collapsed conformations.

沿 y 方向拉伸(图3(c)). 所以, 聚合物链常常跨区域分布(图3(d)—(f)). 当头部自由端跨入活性区会形成螺旋卷曲(图3(d), 黄色粒子代表聚合物链头部), 而链中部跨入活性区会造成此段链及其后部的拉伸(图3(e)). 聚合物链横跨三个区域的情形也时有出现(图3(f)). 当区域宽度足够狭窄, 处于窄区域宽度时($d < 2R_L$), 聚合物链跨多个区域成为常态, 构象既可以呈现比较拉伸的状态(图3(g)), 还可以呈现卷曲塌缩的状态(图3(h)).

如前所述, 在中等及窄区域宽度($d < 2R_{g0}$)时, 聚合物链的跨区域运动频繁, 构象变化强烈. 我们发现跨区域运动存在4种典型的过程. 第一种是聚合物链的头部从非活性区进入活性区. 由于头部链段获得驱动力形成定向加速, 从而试图拖拽后面链段也进入活性区, 实质上这时处于非活性区的链段成为了整条链自驱运动的“负载”. 由于柔性, 进入活性区的头部会形成卷曲, 往螺旋态发展. 当卷曲很早发生且螺旋的形成速度大于链被拖入活性区的速度, 就会看到形成的不完整螺旋一边长大一边向区域边界靠近, 最终返回非活性区(图4(a)—(c)). 卷回非活性区的聚合物螺旋失去驱动力, 其紧致的螺旋结构无法维持, 向无规线团转变. 第二种也是聚合物链的头部从非活性区进入活性区. 但头部链段没有很快形成卷曲螺旋, 而是有相当部分链段已经进入活性区后螺旋才形成(在活性区狭窄时会出现跨多区域的情况, 图4(d)). 此情况下, 非活性区域链段对链整体自驱运动的阻碍比较弱, 所以链段被拖入活性区的速度不慢于螺旋的生长, 最终我们看到活性区的螺旋在形成过程中没有向边界靠近, 可以在活性区形成完整的螺旋态(图4(d)—(f)). 第三种同样是聚合物链的头部从非活性区进入活性区. 进入活性区后, 链始终没有发生卷曲(图4(g)), 最终头部穿越活性区进入下一个非活性区(图4(h)). 此时, 由于失去自驱动力, 头部链段的定向运动消失, 成为了后续链段进入非活性区的阻碍. 在活性区域链段的不断进入及推挤作用下, 聚合物链在非活性区靠近边界处形成主要沿 y 方向延展的堆积. 整体上看, 在此跨越过程中, 聚合物链两端处于非活性区呈无规的线团或堆积状态, 而中间由拉伸的处于活性区的链段连接. 第四种是聚合物链的中间部分从非活性区进入活性区. 由于驱动力是沿链切线方向, 所以链上粒子的自主运动产生“跟随”效应. 进入活性区的链段, 其前端粒子会返回非活性区,

而后端会拖拽其后的链段跟随进入活性区, 从而使得其后链段产生明显的(纵向即 y 方向)拉伸效应(图4(j)—(l)). 第四种跨区域运动出现的最频繁.

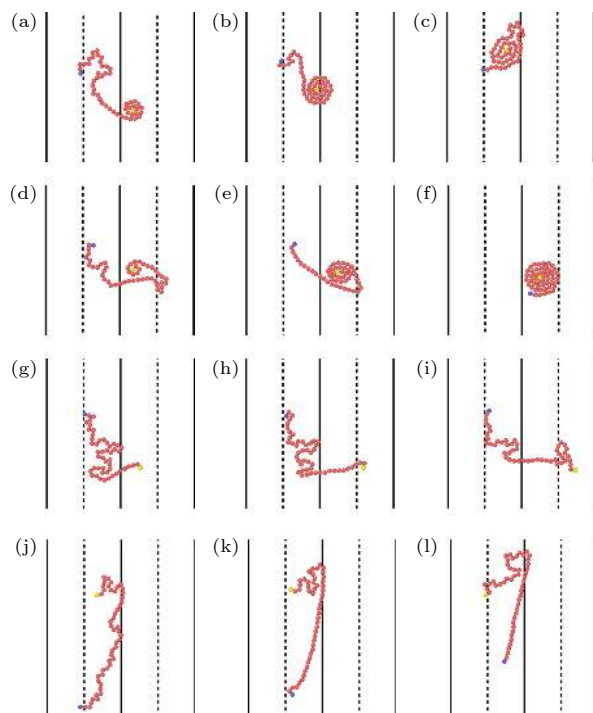


图4 柔性链跨区域运动的快照($d = 8$) (a)—(c) 第一种跨区域运动模式, 即头部从非活性区进入活性区, 很快形成螺旋并最终返回非活性区; (d)—(f) 第二种跨区域运动模式, 即头部从非活性区进入活性区, 在大部分链段进入活性区后形成螺旋并最终在活性区形成完整螺旋; (g)—(i) 第三种跨区域运动模式, 即头部从非活性区进入活性区, 并跨越整个活性区进入下一个非活性区; (j)—(l) 第四种跨区域运动模式, 即中间部分从非活性区进入活性区造成其后面的链段产生明显的(沿纵向即 y 方向的)拉伸

Fig. 4. Snapshots of cross region motion of the flexible chain ($d = 8$). (a)–(c) The first mode of cross region motion: the head enters active region from the passive region, rapidly forms spiral and eventually returns to the passive region. (d)–(f) The second mode of cross region motion: the head enters active region from the passive region, forms spiral after most of the chain segments have entered active region and eventually forms complete spiral in the active region. (g)–(i) The third cross regional motion mode: the head enters active region from the passive region and crosses the entire active region to the next passive region. (j)–(l) The fourth mode of cross region motion: the middle segments enter active region from the passive zone causing significant stretch (longitudinal, i.e. y -direction) of the chain segments behind it.

我们对聚合物链的整体运动进行了统计, 计算了聚合物链质心的均方位移(mean square displacement, MSD):

$$\Delta(t) = \left\langle |\mathbf{r}_{\text{cm}}(t+t') - \mathbf{r}_{\text{cm}}(t')|^2 \right\rangle, \quad (7)$$

其中, $\mathbf{r}_{\text{cm}}(t')$ 是 t' 时刻聚合物链质心的位置, $\langle \cdot \rangle$ 代表时间和 10 次独立轨迹的平均. 图 5 给出了不同区域宽度条件下聚物质心的 MSD, 看到区域宽度对聚合物链的运动影响巨大. 例如在长时间, 窄区域宽度 ($d=3$) 和大区域宽度 ($d=50$) 之间 MSD 的值差了两个数量级, 曲线的特征彼此差别也很大. 具体来看, 大区域宽度 ($d \gg 2R_{g0}$) 时, 如 $d=32$ 和 $d=50$, 由于聚合物链跨区域运动很少, 聚合物链的运动主要是在非活性区做无规布朗运动或在活性区做螺旋运动, 这两种情况下, 质心的运动以普通热扩散机制为主, 所以两条曲线整体上满足普通的扩散规律 $\Delta(t) \propto t^\alpha$ 且 $\alpha=1$. 由模拟曲线可得到长时的扩散系数 $D = \Delta(t)/(4t) \approx 0.0018$, 与 Rouse 模型下预测的聚合物链整体扩散系数 $D = k_B T / (N\gamma) = 0.002$ 符合^[20]. 另外, 图 5 在短时部分两个曲线存在振荡, 其原因是 MSD 中有很大一部分贡献来自于在活性区做稳定螺旋运动的聚合物链. 而螺旋的中心和聚合物链的质心并不重叠, 所以除了平移热扩散, 质心还环绕中心运动, 这就导致了 MSD 曲线的振荡.

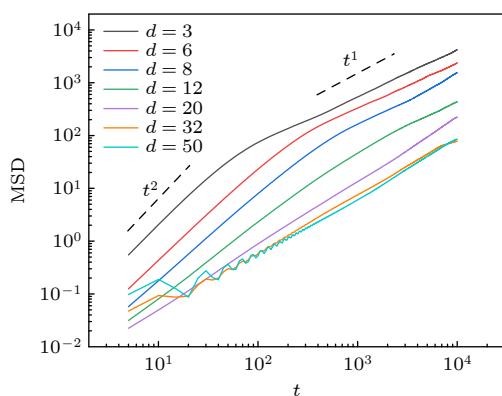


图 5 不同区域宽度下柔性链的质心均方位移 (不同颜色曲线对应不同区域宽度, 断线表示不同的扩散系数)
Fig. 5. Mean square displacement (center-of-mass) of the flexible chain under different regional widths (Different color curves correspond to different regional widths, and the broken line indicates different diffusion coefficients).

在中等区域宽度 ($2R_L < d < 2R_{g0}$), 如 $d=12$, 曲线已经偏离普通的热扩散曲线, 这是因为聚合物链的跨区域运动变得重要, 不可忽略. 跨区域运动特别是前面提到的第一种跨区域运动模式可以显著加速链的扩散. 由于聚合物链无法在活性区长时间逗留形成稳定的螺旋, 所以 MSD 曲线早期的振荡现象也消失了.

窄区域宽度 ($d < 2R_L \approx 8$) 时, 发现 MSD 曲线出现了明显的从早期超扩散到后期普通扩散的转变. 这说明跨区域运动已经超越聚合物链在活性与非活性区的普通扩散运动而居于主导. 频繁的跨区域运动特别是第三种跨区域运动模式, 链在活性区受驱动力拉伸定向横跨整个活性区域, 极大促进了链的迁移. 由模拟曲线可以得到 $d=3$ 情况下, 长时的扩散系数 $D = \Delta(t)/(4t) \approx 0.12$. 如前所述, 对比 $d=50$, 扩散系数相差了两个数量级.

MSD 给出了聚合物链运动的统计信息, 而更直观的运动特点蕴含在所有轨迹当中. 图 6 展示了聚合物轨迹的一些例子, 给出的是聚物质心在 x 和 y 方向的演化. 需要指出的是同样参数条件下, 各独立轨迹差别很大, 但表现出的特征比较类似. 比如在窄区域宽度 $d=3, 4$ 时, x 方向质心的运动轨迹表现出平台和跳跃频繁交替. 其中平台对应于聚合物链被暂时局域在某非活性区域, 而跳跃对应于跨越整个活性区域的运动, 也就是图 4(g)–(i) 所指第三种跨区域运动模式. $d=5$ 时这种跨越整个活性区域的运动已经减少很多. 在给出的中等区域宽度 $d=10$ 的例子中已经看不到这种跨越. 当然它是可以发生的, 只是出现概率很小. 在 $d=20$ 的例子中发生了一次这种跨越. 对比之下, y 方向质心的运动轨迹表现出正常的涨落行为, 没有明显的平台和跳跃现象.

聚合物链在不同区域构象与运动形式的差异以及各向异性的跨区域运动, 这些因素导致聚合物链在空间的统计分布不均匀. 为此, 统计计算了不同条件下聚合物链在活性区域与非活性区域出现的概率情况. 定义聚合物链在活性区出现的概率为 $\varphi_a = \langle N_a(t)/N \rangle$, 其中 $N_a(t)$ 是 t 时刻处于活性区域的聚合物链粒子数目. 聚合物链在非活性区出现的概率则为 $\varphi_p = 1 - \varphi_a$. 图 7(a) 给出了不同区域宽度下聚合物链在两种区域中的概率分布. 在大区域宽度 $d=50$ 情况下, 聚合物链几乎有同等概率 ($\varphi_p \approx \varphi_a \approx 0.5$) 位于活性区与非活性区, 分别呈紧致的螺旋态构象和无规线团状. 但在中等区域宽度情况 ($8 \leq d \leq 20$) 下, 链更多停留在非活性区域, φ_a 几乎接近于 0. 这是因为此时区域宽度与链的构象尺寸相当或更小, 螺旋态在活性区域无法长时间稳定存在, 会频繁接触区域边界进入非活性区. 而链处于非活性区时, 同样会频繁跨越边界, 但从图 4 的跨区域运动模式看到, 在跨区域运动过程中大部分结果 (第一、三、四种情况) 都是链返回或进

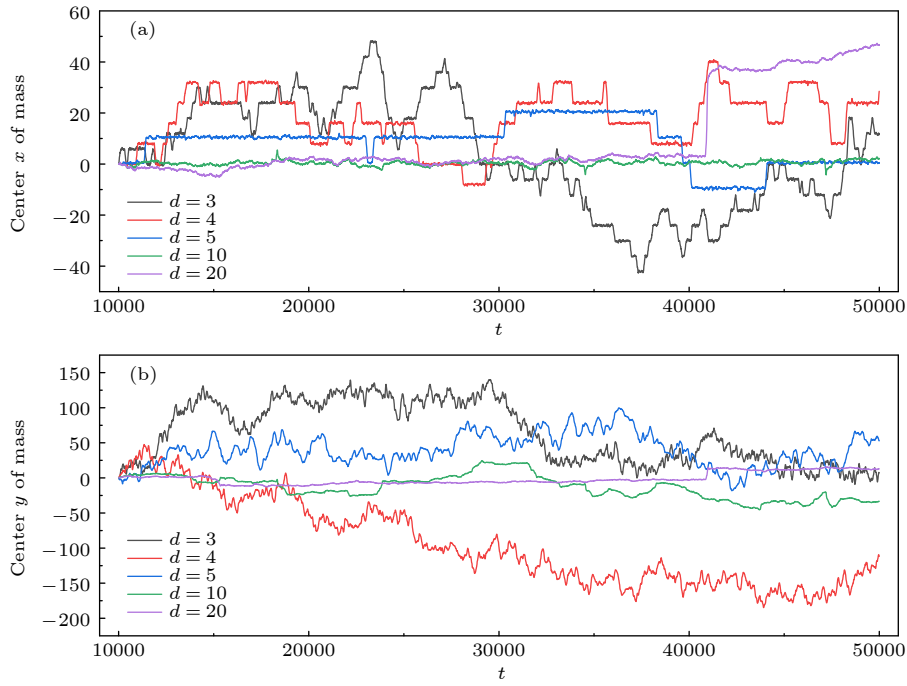


图 6 柔性链在不同区域宽度的周期性外场中, 质心沿 (a) x 方向和 (b) y 方向随时间运动的位置变化. 在 $d = 3, 4, 5$ 时, x 方向的位置变化出现平台与跳跃, 平台对应链被限制在非活性区域, 跳跃则对应链跨越活性区域; y 方向的位置变化出现正常的涨落. 在 $d = 10, 20$ 时, 链的运动幅度相对较小

Fig. 6. In the periodic external field of the flexible chain with different regional widths, the position change of the center of the mass moving along (a) x direction and (b) y direction with time. Different color curves represent different regional widths d respectively. At $d = 3, 4, 5$, the position changes in the x direction appear platform and jump. The chain corresponding to platform is restricted to the passive region, while the chain corresponding to jump crosses the active region. The change of position in the y direction shows normal fluctuation. At $d = 10, 20$, the movement of the chain is relatively small.

入另一片非活性区域. 第三种情况在活性区形成的螺旋也会很快接触边界重新进入非活性区. 所以聚合物链主要逗留在非活性区, 而活性区聚合物链的概率主要来自于跨区域运动过程中部分链在活性区的逗留以及偶尔形成的完整螺旋在活性区的短暂逗留. 窄区域宽度 ($d \leq 8$) 时, 区域尺寸远小于链的构象尺寸, 跨区域运动几乎不间断, 所以 φ_a 升高. 甚至在 $d = 3$ 时, 聚合物链基本上始终以跨越多个区域的形式存在 (图 4(g), (h)), 而 φ_a 也接近 0.4.

从前面的叙述, 我们看到柔性聚合物链进入活性区域后倾向于弯曲形成螺旋, 而活性区的聚合物螺旋进入非活性区后会一定程度上保留螺旋式的弯曲. 为了量化这种链沿一个方向的持续弯曲程度 (螺旋程度), 定义平均螺旋角 θ 为

$$\theta = \frac{\left\langle \left| \sum_{i=2}^N [\pi - \theta_i(t)] \operatorname{sgn}[\theta_i(t)] \right| \right\rangle}{N-2}, \quad (8)$$

其中, 由叉乘 $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) \times (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)$ 的方向决定符号函数 $\operatorname{sgn}[\theta_i(t)]$ 的正负 (正负方向的选取不影响结果). (8) 式是链整体的平均螺旋角. 同时分别计

算了在活性区和非活性区链段的平均螺旋角,

$$\theta_a = \frac{\left\langle \left| \sum_{i \in \text{active}} [\pi - \theta_i(t)] \operatorname{sgn}[\theta_i(t)] \right| \right\rangle}{\langle N_a(t) \rangle}, \quad (9)$$

$$\theta_p = \frac{\left\langle \left| \sum_{i \in \text{passive}} [\pi - \theta_i(t)] \operatorname{sgn}[\theta_i(t)] \right| \right\rangle}{\langle N - N_a(t) - 2 \rangle}. \quad (10)$$

当 $d = 50$, 大区域宽度下, 聚合物链在活性区形成稳定的多圈螺旋所以螺旋角 θ_a 值较高接近 0.17π (图 7(b)). 非活性区的链段则处于无规线团状, 所以螺旋角 θ_p 非常小接近 0.01π . 由于聚合物链在两种区域出现概率相当, 所以总的平均螺旋角 θ 介于两个值之间. 随着区域宽度变窄, 在中等区域宽度情况下 ($8 \leq d \leq 20$), 活性区的链段螺旋角 θ_a 保持较大的值, 甚至比 $d = 50$ 时还略有上升, 超过 0.2π . 这是因为在此宽度下, 活性区链段常形成不完整的螺旋, 即只有内圈部分 (图 4(a) 和图 4(b)). 而内圈部分对应更高的螺旋角. 但此时, 聚合物主要分布于非活性区, 所以总的平均螺旋角 θ 由 θ_p 的贡献为主. 非活性区螺旋角 θ_p 相较 $d = 50$ 时也有明

显上升, 达到约 0.02π , 这源于跨区域运动过程中返回非活性区的链段部分保留了在活性区时的螺旋性 (图 4(a)—(c) 和图 4(j)—(l)). 当区域宽度很窄时 ($d < 8$), 聚合物链整体跨越多个区域, 活性区链段的螺旋性因而明显减弱 (图 3(f)—(h)), 但带动了非活性区螺旋性的进一步上升.

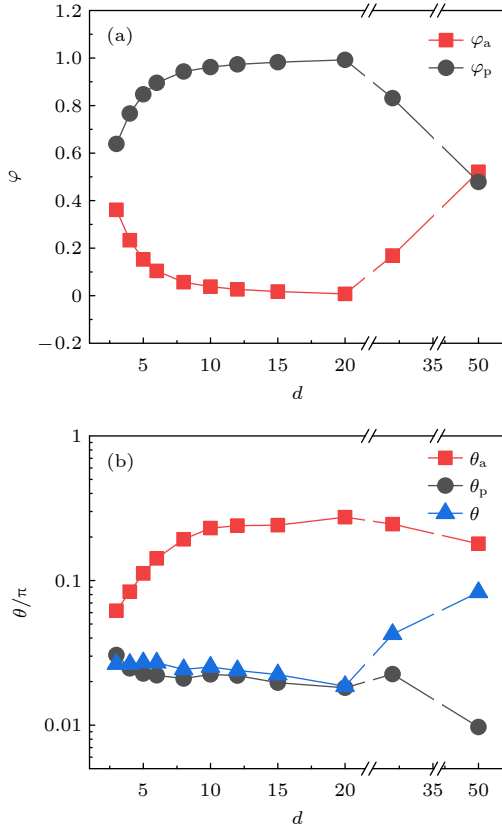


图 7 柔性链的区域概率分布 φ (a) 和平均螺旋角 θ (b) 与区域宽度 d 的变化关系

Fig. 7. Regional probability distribution φ of the flexible chain (a) and the average spiral angle θ (b) in relation to the variation of the region width d .

下面分析聚合物链的整体受力情况. 关注作用在链上的自驱动力, 为此统计了作用在整条链上的自驱动力沿 x 方向和 y 方向的平均分力以及合力:

$$F_x^a = \left\langle \left| \sum_{i=2}^{N-1} F_i^a \hat{t}_i \cdot \hat{x} \right| \right\rangle, \quad (11)$$

$$F_y^a = \left\langle \left| \sum_{i=2}^{N-1} F_i^a \hat{t}_i \cdot \hat{y} \right| \right\rangle, \quad (12)$$

$$F^a = \left\langle \sqrt{\left(\sum_{i=2}^{N-1} F_i^a \hat{t}_i \cdot \hat{x} \right)^2 + \left(\sum_{i=2}^{N-1} F_i^a \hat{t}_i \cdot \hat{y} \right)^2} \right\rangle, \quad (13)$$

其中, \hat{x} 和 \hat{y} 分别是沿 x 方向和 y 方向的单位矢量. 图 8(a) 给出了不同区域宽度下自驱动力的统计平均值, 和图 7(a) 柔性链的区域概率分布曲线对应. 区域宽度很大 ($d \geq 20$) 时, 聚合物链统计受力源于螺旋. 螺旋上的自驱动力并不平衡, 但旋转使其表现为各向同性. 所以 $d = 32$ 和 $d = 50$ 时, $F_x^a = F_y^a$. 而在中等区域宽度 ($8 \leq d \leq 20$) 时, 链受到的自驱动力小趋近于 0, 因为链基本处于非活性区 (图 7(a)). 在区域宽度很窄 ($d < 8$) 时, 链处于活性区的概率明显增加, 链整体受到的自驱动力也明显增加. 特别地, 在中等和很窄的区域宽度 ($d \leq 20$) 条件下, 链的总体受力由 y 方向的分力 F_y^a 主导. 这说明在活性区, 链的取向以沿 y 方向拉伸为主 (图 3(g), (h)).

另外, 分别计算了聚合物链上粒子与聚合物链质心的短时平均运动速度, 定义为

$$v = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t+\tau) - \mathbf{r}_i(t)| / \tau \right\rangle; \quad (14)$$

$$v_c = \langle |\mathbf{r}_{cm}(t+\tau) - \mathbf{r}_{cm}(t)| / \tau \rangle.$$

类似地, 可以定义速度沿 x 方向和 y 方向分量 (v_x 和 v_{cx} , v_y 和 v_{cy}) 的平均大小. 图 8(b) 是得到的速度变化的曲线, 看到粒子运动的平均速度要远大于聚合物链质心运动的平均速度, 说明链相当一部分运动是原地徘徊. 特别是在大 d 情况下, 虽然螺旋中粒子在自驱动下运动很快, 但链作为整体平移很慢. 在 $d < 8$ 时, 粒子和整条链的 y 方向运动被显著加强, 和图 8(a) 对应, 原因也一致.

在周期外场下, 聚合物链的构象变化剧烈, 但总体上区域宽度狭窄时 ($d < 2R_{g0}$), x 方向的受限会导致聚合物链沿 y 方向拉伸. 为此, 我们计算了链的回转半径 R_g 和末端距 R_e , 并分别给出了它们 x 方向和 y 方向贡献. 两个特征尺寸的定义式为

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})^2 \right\rangle; \quad R_e^2 = \langle (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_N)^2 \rangle. \quad (15)$$

从图 9 可看到, 在区域宽度很大 ($d \geq 20$) 时, R_g 和 R_e 都有一个下降, 这是活性区聚合物链形成稳定紧致螺旋导致的. $d = 50$ 时, R_{gx} (R_{ex}) 和 R_{gy} (R_{ey}) 相差不大, 反映了聚合物链基本不受 x 方向边界的约束. 些许差别来自于链跨越边界时沿 x 方向的拉伸行为. 在区域宽度中等或很窄 ($d < 20$) 时, 链会显著地沿 y 方向拉伸, 即 R_{gy} (R_{ey}) \gg R_{gx} (R_{ex}). 有趣的是, 在 $d = 6$ 左右发现了 R_g (R_e) 和 R_{gy} (R_{ey})

的峰值. $d > 6$ 时, 区域宽度 d 的减小促进链沿 y 方向的拉伸. 而 $d < 6$ 时, 由于链常处于跨越多个区域的状态 (图 3(g), (h)), 区域宽度 d 的减小, 反而使链感受到更均匀的环境, 受限效应减弱, 链沿 y 方向的拉伸也减弱.

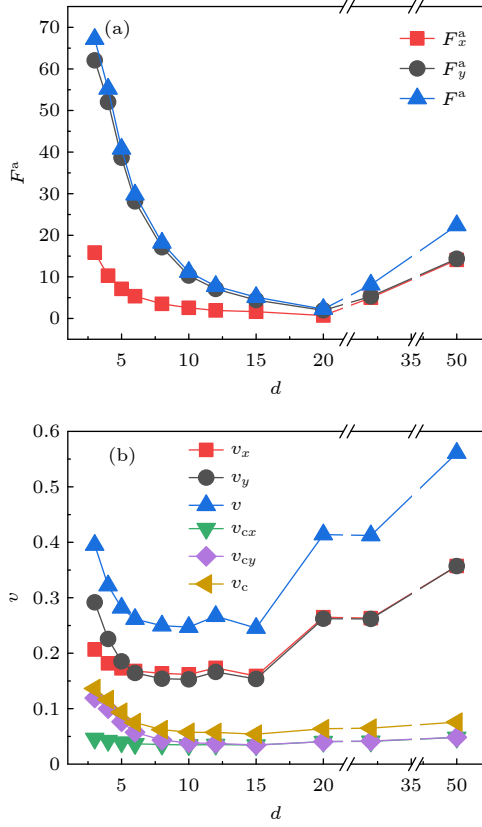


图 8 (a) 柔性链的活性力 F^a 与区域宽度 d 的非单调变化关系; (b) 柔性链的粒子和质心的短时平均速度 (v 和 v_c) 与区域宽度 d 的变化关系

Fig. 8. (a) Nonmonotonic variation relationship between the active force F^a and the region width d of the flexible chain; (b) the short-term average velocity of particles and center of mass of the flexible chain (v and v_c) in relation to the variation of the region width d .

链各向异性的构象还可以通过键的取向信息来获得. 这里定义了聚合物链的沿 y 方向的向列相序参数 S :

$$S = \frac{\left\langle \sum_{i=2}^{N-1} [2(\hat{t}_i \cdot \hat{y})^2 - 1] \right\rangle}{N-2}. \quad (16)$$

类似 (9) 式和 (10) 式, 可分别定义活性区与非活性区链段沿 y 方向的向列相序参数:

$$S_a = \frac{\left\langle \sum_{i \in \text{active}} [2(\hat{t}_i \cdot \hat{y})^2 - 1] \right\rangle}{\langle N_a(t) \rangle}, \quad (17)$$

$$S_p = \frac{\left\langle \sum_{i \in \text{passive}} [2(\hat{t}_i \cdot \hat{y})^2 - 1] \right\rangle}{\langle N - N_a(t) - 2 \rangle}. \quad (18)$$

从图 10 可看到, 聚合物链在活性区更倾向于沿 y 方向取向. 随着区域宽度减小, 受限程度的加强, 无论活性区还是非活性区的链段沿 y 方向取向都得到加强. 而峰值同样出现在 $d = 5$ 左右, 和图 9 的 R_g , R_e 曲线类似, 其背后的物理机制也一致.

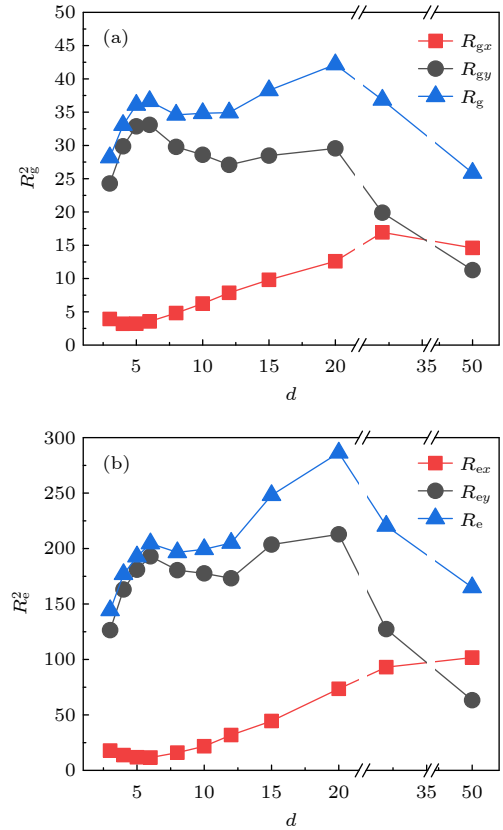


图 9 柔性链的回转半径 R_g (a) 和均方末端距 R_e (b) 与区域宽度 d 的变化关系, 在 $d = 6$ 附近 R_g , R_e 出现峰值, 两者走势相似

Fig. 9. Radius of gyration of the flexible chain R_g (a) and the mean square end-to-end distance R_e (b) in relation to the variation of the region width d . Peaks of R_g and R_e occur around $d = 6$, both are similar.

3.2 半刚性链 ($K = 10$) 的跨区域运动

3.1 节讨论了柔性链在周期性外场中的行为. 链的刚柔性对此有很重要的影响, 故这里以 $K = 10$ 为例来探讨半刚性链在跨区域运动过程中的表现. 还模拟了其他大 K 值的情况, 如 $K = 20, 50, 100$ 结果定性一致. 它们共同的特点是在活性区时不能形成卷曲螺旋态, 但链可以呈现明显弯曲. 此外, 还模拟了 $K = 1000$ 的情况, 此时链刚性很强, 如

细棒几乎不弯曲, 其运动方式简单, 这里省略不讨论. 研究发现半刚性链的一个比较突出的行为特征是当它从活性区进入非活性区时会呈现屈曲拱起的构象. 原因类似图 4(g)–(i) 的第三种跨越过程, 即其头部一进入非活性区就失去了自驱力而慢下来, 而后续链段在自驱力下往前推挤, 但由于链有一定刚性不会发生不规则堆积, 而是沿一个方向拱起, 如图 11 所示.

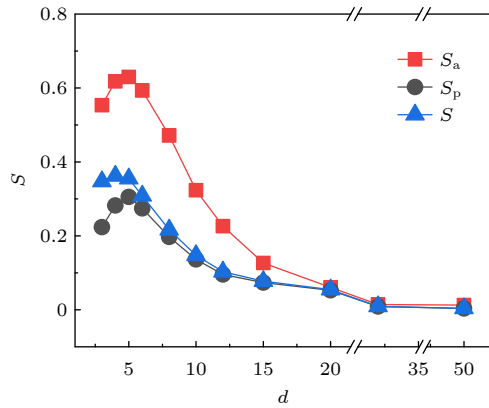


图 10 柔性链的向列序参数 S 与区域宽度 d 的非单调性变化关系, 在 $d = 5$ 左右存在峰值, S_a 相对变化较大

Fig. 10. Nonmonotonic relationship of the nematic order parameter S and the region width d of the flexible chain. There is a peak around $d = 5$, and the change of S_a is large relatively.

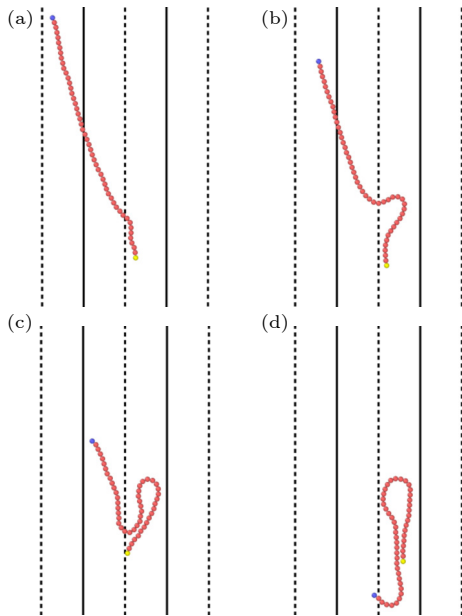


图 11 半刚性链跨区域运动的快照 ($d = 8$), 头部从非活性区进入活性区失去自驱力, 链段往前推挤形成屈曲拱起

Fig. 11. Snapshot of the across region motion of the semi-rigid chain ($d = 8$). The head enters the active region from passive and loses self-propelled force, and the chain segment is pushed forward to form buckling.

半刚性链虽然特征尺寸很大, 但由于上述的拱起运动模式, 使其在区域宽度不是很狭窄时很容易在非活性区形成沿 y 方向的伸展构象, 并长时间逗留在非活性区做无规布朗运动, 如图 12(a) 所示. 随着区域宽度的减小 ($d < 6$), 链形成的拱起很容易跨越边界导致链持续不稳定的跨区域运动, 如图 12(b) 所示. 这种持续不稳定的运动会致半刚性链形成屈曲折叠构象 (图 12(c)). 当区域宽度进一步减小 ($d = 3$), 半刚性链会始终跨越多个区域, 产生多处拱起并在空间呈蛇行运动 (图 12(d)).

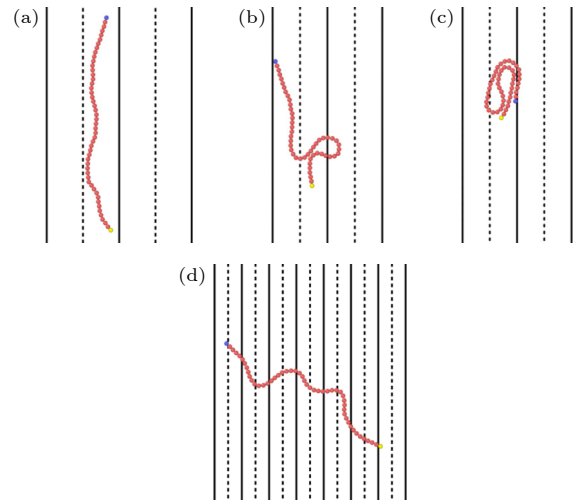


图 12 半刚性链在不同区域宽度下的构象快照 (a) $d = 8$, 非活性区的沿 y 方向伸展状态; (b), (c) $d = 6$, 跨区域的屈曲和屈曲折叠构象; (d) $d = 3$, 跨越多个区域的蛇行构象

Fig. 12. Snapshots of the conformation of semi-rigid chains at different domain widths: (a) $d = 8$, stretching along the y -direction in the inactive region; (b), (c) $d = 6$, buckling and buckling-folded conformation across regions; (d) $d = 3$, serpentine conformation spanning multiple regions.

参照柔性链部分的分析, 我们对半刚性链的区域密度分布、活性力与短时平均速度随着区域宽度的变化进行了统计 (图 13), 得到了单调变化的曲线. 因为在区域宽度较大 ($d > 8$) 时, 除了偶尔的跨区域运动, 半刚性链基本上都逗留在非活性区, 所以活性区的统计密度接近 0, 链所受驱动力趋于 0, 短时平均速度也很小. 当区域宽度变窄 $d \leq 6$ 时, 半刚性链的跨区域运动开始频繁, 活性区的统计密度、链所受驱动力、短时平均速度都有所上升. 在 $d = 3$ 时, 半刚性链在空间几乎是连续光滑的运动, 活性区与非活性区链粒子密度几乎相当. 特别值得注意的是在此条件下, 链的平均横向受力超越纵向受力, 即 $F_x^a > F_y^a$, 表明链更趋于横向取向跨越活性区 (图 13(b)). 这点可以和下面计算的向列相序参

数互相印证, 如图 14(c) 所示, 这个序参数在 $d = 3$ 变为负值.

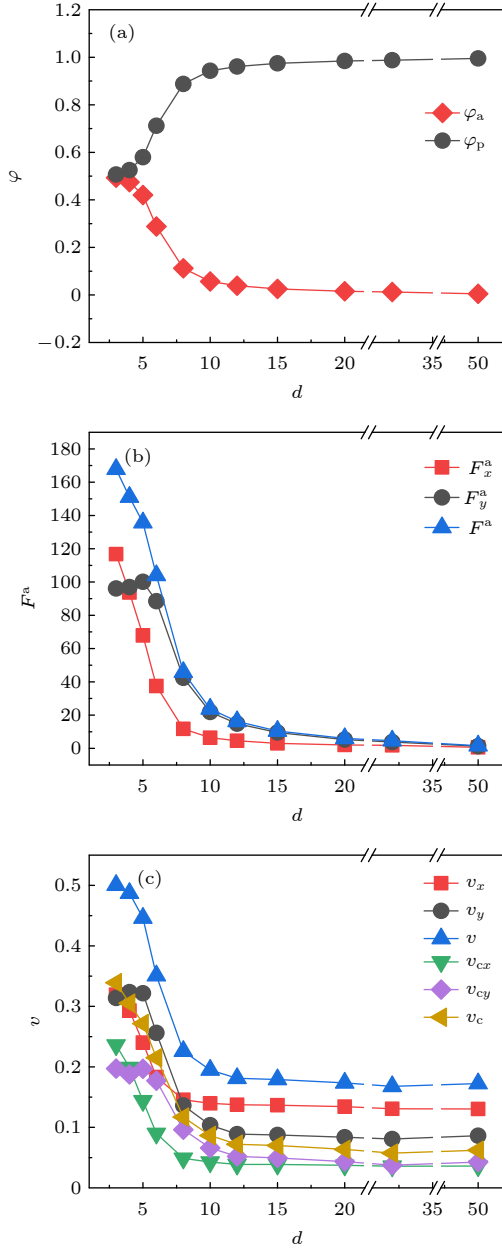


图 13 (a) 半刚性链的区域概率分布 ϕ 与区域宽度 d 的单调变化关系; (b) 半刚性链的活性力 F^a 与区域宽度 d 的变化关系; (c) 半刚性链的粒子和质心的短时平均速度 (v 和 v_c) 与区域宽度 d 的变化关系

Fig. 13. (a) Monotonous variation relationship with the regional probability distribution ϕ and the region width d of the semi-rigid chain; (b) relationship between the active force F^a and the variation of the region width d of the semi-rigid chain; (c) the short-term average velocity of particles and center of mass of the semi-rigid chain (v and v_c) in relation to the region width d .

类似地, 统计计算了半刚性链的特征尺寸 R_g , R_e 以及向列相序参数, 如图 14 所示. 发现和前面

所述链跨越区域运动频繁相对应, $d = 6$ 成为转折点. 当 $d < 6$, 半刚性链的 x 方向特征尺寸急剧增加, 而链整体沿 y 方向向列相序急剧减小, 在 $d = 3$ 时甚至变为负值.

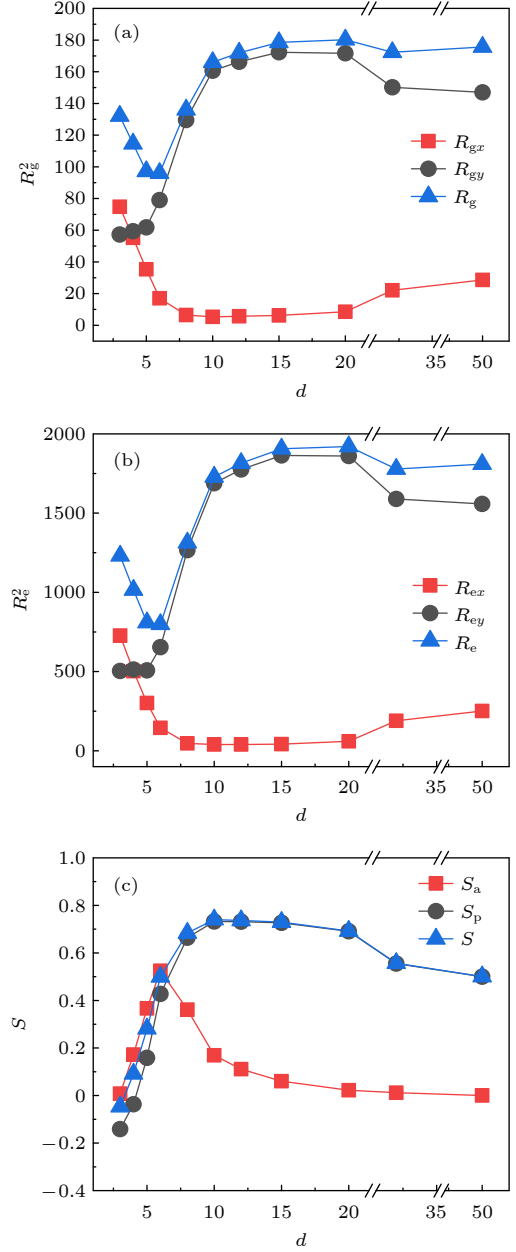


图 14 半刚性链的回转半径 R_g (a) 和均方末端距 R_e (b) 随区域宽度 d 的变化关系, 在 $d = 6$ 时链的整体尺寸出现最低点; (c) 半刚性链的向列序参数随区域宽度 d 的变化关系, 在 $d = 6$ 时, S_a 出现峰值

Fig. 14. Radius of gyration of the semi-rigid chain R_g (a) and the mean square end-to-end distance R_e (b) in relation to the variation of the region width d . The overall size of the chain at $d = 6$ is the lowest point. (c) The relationship between the nematic order parameter of the semi-rigid chain with the width of the region d . At $d = 6$, the S_a shows peak.

4 结 论

关于活性聚合物的研究, 近几年才刚刚起步, 有很多值得探索的问题. 本文着眼于活性聚合物单链运动行为的调控, 设想了简单的周期性外场对聚合物的活性进行空间调制, 发现柔性聚合物链有四种跨区域运动模式. 与此相对应, 随着外场周期性区域宽度的变化, 活性聚合物的迁移运动 MSD、统计空间密度分布、整体受力情况、特征尺寸和取向等表现出三种不同的行为. 柔性链在活性区域的螺旋态尺寸 $2R_L$ 和在非活性区域的无规线团尺寸 $2R_{g0}$ 共同标定了区域的宽窄. 半刚性链的运动模式相对简单. 在一般区域宽度 ($\geq 2R_L$) 下倾向于在非活性区逗留并沿 y 方向伸展. 只当区域宽度很窄 ($\lesssim 2R_L$) 时, 半刚性链的运动会发生向全空间连续运动的转变. 相应地, 链的统计尺寸、极性和空间密度分布等都发生显著的转变.

本文只是对外场调控活性聚合物运动的初步探索, 其实体系可以改变很多值得探索的物理参数. 例如, 本文中链的长度没有改变; 活性区域和非活性区域的宽度可以不一致; 外场的空间变化可以不是方波型而是光滑缓变的; 外场的调制可以不是单一方向 (x 方向) 的变化, 而是采用复杂的空间图案. 当然更有趣且更值得研究的是多体活性聚合物在外场调制下的自组装, 这也是我们正在开展的研究课题. 最后, 关于活性聚合物行为调控方面的研究不仅在基础科学方面是有意义的课题, 同时它

有望为链状活性物质的设计及其在生物、医学、材料等领域的潜在应用提供参考.

参考文献

- [1] Schaller V, Weber C, Semmrich C, Frey E, Bausch A R 2010 *Nature* **467** 73
- [2] Sumino Y, Nagai K H, Shitaka Y, Tanaka D, Yoshikawa K, Chate H, Oiwa K 2012 *Nature* **483** 448
- [3] Sohn M H, Seo K W, Choi Y S, Lee S J, Kang Y S, Kang Y S 2010 *Marine Biology* **158** 561
- [4] Elgeti J, Winkler R G, Gompper G 2015 *Rep. Prog. Phys.* **78** 056601
- [5] Yan J, Han M, Zhang J, Xu C, Luijten E, Granick S 2016 *Nat. Mater.* **15** 1095
- [6] Eisenstecken T, Gompper G, Winkler R 2016 *Polymers* **8** 304
- [7] Eisenstecken T, Gompper G, Winkler R G 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 154903
- [8] Harder J, Valeriani C, Cacciuto A 2014 *Phys. Rev. E* **90** 062312
- [9] Wang Y K, Lo C J, Lo W C 2018 *Phys. Rev. E* **98** 062613
- [10] Mokhtari Z, Zippelius A 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 028001
- [11] Pu M, Jiang H, Hou Z 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 174902
- [12] Isele-Holder R E, Elgeti J, Gompper G 2015 *Soft Matter* **11** 7181
- [13] Isele-Holder R E, Jager J, Saggiorato G, Elgeti J, Gompper G 2016 *Soft Matter* **12** 8495
- [14] Arlt J, Martinez V A, Dawson A, Pilizota T, Poon W C K 2018 *Nat. Commun.* **9** 768
- [15] Row H, Brady J F 2020 *Phys. Rev. E* **101** 062604
- [16] Caprini L, Marini Bettolo Marconi U, Wittmann R, Lowen H 2022 *Soft Matter* **18** 1412
- [17] Heyes D M, Okumura H 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 164507
- [18] Mackay F E, Ollila S, Denniston C 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 2021
- [19] Victor J M, Lhuillier D 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 1362
- [20] Michael R, Ralph H C 2003 *Polymer Physics* (Oxford: Oxford University Press) p311

Dynamic behavior of active polymer chain in spatially-modulated driven field*

Gao Yi-Wen Wang Ying Tian Wen-De[†] Chen Kang[‡]

(Center for Soft Condensed Matter Physics & Interdisciplinary Research, School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China)

(Received 9 July 2022; revised manuscript received 30 July 2022)

Abstract

Active polymers exhibit very rich dynamic behaviors due to their deformable long-chain architecture. In this work, we perform Langevin dynamics simulations to study the behavior of a single self-propelled polymer chain in a plane (two dimensions) whose activity can be tuned by external field. We consider a spatially on-off periodic field along the x direction, i.e. the plane is patterned into stripes of alternating active region and passive region. The width d of the stripe (half period length) plays a key role in determining the kinetic behavior of a flexible polymer chain. When $d \gg 2R_{g0}$ (R_{g0} is the radius of gyration of the passive flexible chain in the random coil state), the polymer chain can stay for a long time in either the active region or the passive region and moves mainly by slow Brownian diffusion; when $2R_L < d < 2R_{g0}$ (R_L is the radius of the spiral formed by the self-propelled polymer chain), the polymer chain could stay entirely in one region but cross-regional motion happens frequently; when $d < 2R_L$, the polymer chain does not stay entirely in one region but keeps moving cross-regionally accompanied by the stretching of the parts in active regions. With the kinetic behavior of the polymer chain changing as d varies, the long-time diffusive coefficient changes by as great as two orders of magnitude and other statistical quantities such as spatial density distribution, mean total propelling force, characteristic size and orientation all show non-monotonic variations. In addition, we find four typical processes of the cross-regional motion of a flexible chain. For a semiflexible polymer chain, the cross-regional motion is accompanied by buckling behavior and the width d affects greatly the degree of buckling and the continuity of the motion. Our work suggests a new idea for tuning and controlling the dynamic behavior of active polymers and provides a reference for the design and the potential applications of chain-like active materials.

Keywords: active matter, active polymer, nonequilibrium system, dynamics

PACS: 05.40.Jc, 87.16.Uv, 05.40.-a, 82.20.Wt

DOI: 10.7498/aps.71.20221367

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21774091, 21574096, 21674078).

[†] Corresponding author. E-mail: tianwende@suda.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: kangchen@suda.edu.cn

空间调制的驱动外场下活性聚合物的动力学行为

高艺雯 王影 田文得 陈康

Dynamic behavior of active polymer chain in spatially-modulated driven field

Gao Yi-Wen Wang Ying Tian Wen-De Chen Kang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 240501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221367

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221367>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

共轭聚合物内非均匀场驱动的超快激子输运的动力学研究

Dynamical study of ultrafast exciton migration in conjugated polymers driven by nonuniform field

物理学报. 2019, 68(17): 177201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190432>

自驱动杆状粒子在半柔性弹性环中的集体行为

Collective behaviors of self-propelled rods under semi-flexible elastic confinement

物理学报. 2020, 69(8): 080507 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200561>

单分子光学探针揭示易混聚合物受限纳米区域的动力学

Single-molecule probes revealed dynamics of confined nano-regions in miscible polymer blends

物理学报. 2019, 68(14): 148201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190423>

双电层相互作用下主动粒子系统的压强

Pressure of active system under the electric double layer interaction

物理学报. 2019, 68(17): 170501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190435>

椭球与圆球混合胶体体系的玻璃化转变

Glass transition in binary mixture of colloidal ellipsoids and spheres

物理学报. 2018, 67(10): 106401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180264>

椭球胶体在圆球胶体体系中扩散行为的实验研究

Experimental study of diffusion behaviors of an ellipsoidal colloid in spherical colloid systems

物理学报. 2020, 69(23): 238201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201301>