高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

稀溶液中大幅拉伸高分子单链的弛豫动力学

姚　宁[1], 王海军[1,2,3], 李江涛[1], 顾　芳[1], 廖　琦[4]
(1. 河北大学化学与材料科学学院, 2. 河北省化学生物学重点实验室,
3. 药物化学与分子诊断教育部重点实验室, 保定 071002;
4. 中国科学院北京化学研究所, 北京 100190)

摘要　针对大幅拉伸的高分子单链在Θ溶剂和良溶剂中的弛豫过程, 分别通过解析理论和分子动力学模拟方法研究了弛豫动力学. 对比研究发现, 相对于研究高分子链在平衡态下的弛豫动力学(利用有关物理量的自关联函数), 本文的非平衡态方法可以明确地揭示弛豫时间与简正模式之间标度行为的动态演化. 结果表明, 相关的物理量在弛豫初期均受到非平衡态的影响, 而在较长时间后, 高分子链的弛豫动力学则与平衡态下的结果相吻合; 在高分子链的最长弛豫时间与链长的标度关系方面, 平衡态和非平衡态两种方法的研究结果也一致. 研究结果表明, 高分子链在非平衡态下的短时和长时弛豫动力学可以更加细致地阐明弛豫全过程, 给出更加丰富的结构-特征关系, 从而为深入探讨高分子链的非平衡弛豫提供可借鉴的线索.

关键词　高分子单链; 弛豫动力学; 简正模式; 弛豫时间
中图分类号　O631　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240037

Relaxation Dynamics of a Highly Stretched Single Polymer Chain in a Dilute Solution

YAO Ning[1], WANG Haijun[1,2,3*], LI Jiangtao[1], GU Fang[1], LIAO Qi[4*]
(*1. College of Chemistry and Materials Science, 2. Chemical Biology Key Laboratory of Hebei Province,*
3. Key Laboratory of Medicinal Chemistry and Molecular Diagnosis, Ministry of Education,
Hebei University, Baoding 071002, *China*;
4. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, *China*)

Abstract　For the relaxation of a highly stretched single polymer chain in dilute solutions of various solvent qualities, the relaxation dynamics was investigated through the methods of analytical theory and molecular dynamics (MD) simulation. To facilitate the comparison, the equilibrium and non-equilibrium routes were employed in the simulations, where the equilibrium route is performed by using the self-correlation function of related physical quantities. The reason for using the non-equilibrium route is that it is directly related to many practical processes, and the dynamic evolution of the scaling behavior between the relaxation time and normal modes can be present clearly. Consequently, it is found that at the initial stage of relaxation, some physical quantities would be influenced by the

收稿日期: 2024-01-21. 网络首发日期: 2024-03-05.
联系人简介: 王海军, 男, 博士, 教授, 主要从事高分子凝聚态理论方面的研究. E-mail: whj@hbu.edu.cn
廖　琦, 男, 博士, 研究员, 主要从事高分子凝聚态理论和模拟方面的研究. E-mail: qiliao@iccas.ac.cn
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21973103)、河北省中央引导地方科技发展资金(批准号: 236Z7601G)、河北省自然科学基金(批准号: B2022201050, B2023201108)及河北大学多学科交叉研究项目(批准号: DXK202112)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21973103), the Central Guidance on Local Science and Technology Development Fund of Hebei Province, China(No. 236Z7601G), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China(Nos. B2022201050 and B2023201108) and the Interdisciplinary Research Program of Natural Science of Hebei University, China(No.DXK202112).

non-equilibrium initial state of the polymer chain, while after a certain time, the relaxation dynamics is consistent with that predicted the equilibrium state. Meanwhile, the two routes showed the same scaling behavior between the longest relaxation time and chain length. The non-equilibrium route is therefore helpful to investigate the whole relaxation process of a polymer chain, thereby giving more information of structure-property. It is expected that such an effort can provide some useful clues to pertinent topics.

Keywords Single polymer chain; Relaxation dynamics; Normal mode; Relaxation time

近年来，原子力显微镜[1~3]、光镊[4,5]、磁镊[6~8]和流场拖曳[9~15]等操控单链高分子的技术日臻成熟，从而大大推进了高分子单链的力学行为研究. 相应地，在拉伸状态下单链高分子的弛豫行为及弹性特征备受关注[16~29]. 通常，根据拉伸程度的不同[30,31]，高分子单链的拉伸力与末端距的关系可分为线性(如小幅拉伸的Gaussian区)和非线性(如Pincus区[32,33])两类. 基于熵驱动的物理机制，当撤去高分子链的拉伸力时，高分子链在溶液中将通过弛豫使其构象数逐渐增加，直至稳态. 因此，虽然单链高分子在溶液中的拉伸-弛豫现象十分普遍，但拉伸程度的不同却能使其弛豫过程呈现不同的动力学行为[16~29].

研究高分子链的弛豫动力学可将其链结构与物理性质(尺度、黏度及扩散性质等)建立关联[33~45]，其中高分子链的简正模式起到了重要作用[33~41]. 由于各个模式的弛豫时间取决于模式频率和耗散性质(摩擦系数或溶剂黏度)，因此，弛豫时间在解释特性黏度、剪切模量以及末端距的时间关联等方面至为关键[36,37]. 同时，鉴于单链DNA分子(ssDNA)的很多独特性质，在大量有关单链高分子物理特征的实验中均以其作为研究对象，因而探索高分子单链的弛豫动力学也是生物物理领域的一个重要主题[32].

事实上，高分子单链的弛豫动力学也能明确地揭示材料的动态微结构和分子水平上相互作用的联系，并已发展成单分子流变学[32]. 在很多基于DNA分子的实验中，拉伸手段的差异已使得DNA分子的拉伸程度得到有效地调控，从而可在单分子水平上揭示溶剂效应、浓度、高分子的柔顺性和异质效应及构象分布等对弛豫动力学的影响. 与高分子在平衡态下的弛豫过程相比，研究高分子链在非平衡态下的拉伸-弛豫过程将能提供更加丰富的动力学信息. 为此，学者们根据高分子链的拉伸程度对其非平衡态予以分类(即小幅度，中等幅度和大幅度三种拉伸状态)，然后分别进行研究. 此外，高分子单链的弛豫动力学也是探索具有复杂拓扑结构(支化、环形或梳形)高分子动力学行为的出发点[36]，因此也成为研究相关材料构效关系的基础.

本文针对单链高分子从大幅拉伸的状态弛豫到稳定状态的演化过程，首先从理论上分析了各简正模式的动力学特征，然后分别在隐含溶剂和显含溶剂的条件下通过分子动力学模拟加以对照研究. 基于高分子单链在相关实验中的拉伸和弛豫行为，同时模拟了高分子单链在非平衡态(自大幅拉伸状态开始)和平衡态下的弛豫过程. 研究结果表明，在非平衡态和平衡态下高分子单链的弛豫动力学行为既有共同之处，又各具特点，这喻示着平衡态下高分子单链的一些弛豫动力学特征可以通过非平衡态下的弛豫过程得到[28,29].

1 简正模式在大幅拉伸高分子链弛豫过程中的动态行为

在珠-簧模型下，对含有N个链单元(质量均为m)的理想链而言，若其键长为b，则相邻两单元之间的弹性系数可表示为$3k_{\mathrm{B}}T/b^2$(k_{B}为玻尔兹曼常数，T为温度). 通过计算连接矩阵的本征值和本征向量可以得到简正坐标$\boldsymbol{X}_p$，其中模式指标$p = 0, 1, 2, \cdots, N-1$. 由于0-模式表征的是高分子链的质心扩散[36,37]，因而在有关弛豫时间的讨论中均针对$p \geqslant 1$的情形. 假设p-模式受到溶剂的随机力为$\boldsymbol{f}_p$，则简正坐标$\boldsymbol{X}_p$满足Langevin方程[36]：

$$\zeta_p \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{X}_p + k_p \boldsymbol{X}_p + \boldsymbol{f}_p = 0 \tag{1}$$

式中：ζ_p为p-模式运动的摩擦系数；$k_p = \frac{24Nk_BT}{b^2}\sin^2(\frac{p\pi}{2N})$，为$p$-模式的弹性系数[46]. 在Rouse模型中[34]，$\zeta_p^R = 2N\zeta$，其中ζ为链单元在溶剂中的摩擦系数. 在Zimm模型中[35]，$\zeta_p^Z = \eta_s b\sqrt{12\pi^3 pN}$，其中$\eta_s$为溶剂的黏度. 在Rouse模型中，当摩擦系数很大时，链单元的坐标弛豫时间将远远大于其动量弛豫时间(m/ζ). 因而当时间尺度远大于m/ζ时，动量的时间关联性已消失，故可略去惯性项(加速度项)的贡献.

当$p \ll N$时，通过k_p和ζ_p可以得到p-模式在Rouse模型和Zimm模型下的弛豫时间τ_p^R和τ_p^Z，进而给出最长弛豫时间，即Rouse弛豫时间τ_R和Zimm弛豫时间τ_Z[36,37]. 基于标度理论对高分子单链在良溶剂条件中的弛豫问题进行讨论，可以发现p-模式的弛豫时间具有如下标度行为[33]：

$$\tau_p^R \approx \tau\left(\frac{N}{p}\right)^{1+2\nu}, \quad \tau_p^Z \approx \bar{\tau}\left(\frac{N}{p}\right)^{3\nu} \tag{2}$$

式中：$\tau \cong \frac{\zeta b^2}{k_BT}$，$\bar{\tau} \cong \frac{\eta_s b^3}{k_BT}$，分别为Kuhn单元在两种模型下的弛豫时间；$\nu$为标度指数. 在式(2)中，$\nu$在Θ溶剂和良溶剂中的取值分别为0.500和0.588.

若高分子链在大拉伸力的作用下呈现近棒状结构，则其均方末端距可以表示为$\langle R_e^2\rangle \approx N^2\xi^2/g^2$，其中，$\xi$为拉伸链团(Tension blob)的尺寸，$g$为每个拉伸链团中的链单元数. 相应地，高分子链中第n个和第m个链段之间的均方距离可表示为$\langle(\boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{R}_m)^2\rangle \approx (n-m)^2\xi^2/g^2$，其中$\boldsymbol{R}_n$和$\boldsymbol{R}_m$分别为其第$n$个和第$m$个单元的位置向量.

进一步考虑构象涨落所致的贡献($|n-m|b^2$)[41]，则在较短时间尺度内$\langle(\boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{R}_m)^2\rangle$的形式如下：

$$\langle(\boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{R}_m)^2\rangle \approx \frac{\xi^2}{g^2}(n-m)^2 + |n-m|b^2 \quad (t \to 0) \tag{3}$$

当撤去外力后，高分子链将逐渐弛豫并最终达到稳定状态，此时，$\langle(\boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{R}_m)^2\rangle = |n-m|^{2\nu}b^2$. 因此，当时间尺度较大时($t \gg \tau_R$)，$\langle(\boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{R}_m)^2\rangle$可表示为[33]：

$$\langle(\boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{R}_m)^2\rangle \approx |n-m|^{2\nu}b^2 \quad (t \gg \tau_R) \tag{4}$$

式(3)和(4)中的结果表明了大幅拉伸的高分子链在弛豫过程中的尺度变化情况. 为了更加清晰地阐明高分子链由初始的棒状构象逐渐弛豫至稳态的变化过程，最行之有效的方法是利用简正坐标$\boldsymbol{X}_p(t)$及其时间关联函数[36,37]. 为此，本文将探讨各简正模式在弛豫过程中的动态行为. 首先，直接利用$\boldsymbol{X}_p(t)$与各个链单元位置向量间的变换关系可得[36]：

$$\langle\boldsymbol{X}_p^2(t)\rangle = -\frac{1}{2(p\pi)^2}\int_0^N\int_0^N \sin\frac{p\pi n}{N}\sin\frac{p\pi m}{N}\frac{\partial^2}{\partial n\partial m}\langle(\boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{R}_m)^2\rangle \mathrm{d}n\mathrm{d}m \tag{5}$$

随后，可以据此给出$\langle\boldsymbol{X}_p^2(t)\rangle$在极短时间内($t \to 0$)与模式$p$的关系：

$$\langle\boldsymbol{X}_p^2(t)\rangle \approx \frac{\xi^2}{g^2}\frac{N^2}{(p\pi)^4}\sin^4\frac{p\pi}{2} + \frac{Nb^2}{\pi^2p^2} \quad (t \to 0) \tag{6}$$

而当时间尺度较长时($t \gg \tau_R$)，则：

$$\langle\boldsymbol{X}_p^2(t)\rangle \approx \frac{Nb^2}{\pi^2p^{2\nu+1}} \quad (t \gg \tau_R) \tag{7}$$

式(6)和(7)的理论结果表明，对大幅拉伸的高分子链而言，在撤去外力的极短时间内，$\langle\boldsymbol{X}_p^2(t)\rangle$与奇数模式$p$的标度关系为$\langle\boldsymbol{X}_p^2(t)\rangle \approx p^{-4}$，而与偶数模式$p$的标度关系则为$\langle\boldsymbol{X}_p^2(t)\rangle \approx p^{-2}$. 但随着时间的延长，高分子链逐渐弛豫到稳态，$\langle\boldsymbol{X}_p^2(t)\rangle$与模式$p$的标度关系变成$\langle\boldsymbol{X}_p^2(t)\rangle \sim p^{-(2\nu+1)}$，不再依赖模式的奇偶性. 这意味着，当高分子链在Θ溶剂中自大幅拉伸状态开始弛豫时，$\langle\boldsymbol{X}_p^2(t)\rangle$与奇数模式的标度关系

将经历从$\langle X_p^2(t)\rangle \sim p^{-4}$到$\langle X_p^2(t)\rangle \sim p^{-2}$的转变，而与偶数模式的标度关系不变. 如果高分子链在良溶剂中进行弛豫，则$\langle X_p^2(t)\rangle$与奇数模式的标度关系将从$\langle X_p^2(t)\rangle \sim p^{-4}$演化为$\langle X_p^2(t)\rangle \sim p^{-2.176}$，而与偶数模式的标度关系将从$\langle X_p^2(t)\rangle \sim p^{-2}$演化为$\langle X_p^2(t)\rangle \sim p^{-2.176}$. 可见，高分子链的末端向量仅依赖于奇数模式简正坐标的贡献，因而这种奇偶模式在弛豫中的转变行为差异可能与此有关.

当给出$X_p(t)$在弛豫过程中随时间的变化关系后，根据其时间关联函数$\langle X_p(t)X_p(0)\rangle$可得到高分子链末端距的时间关联函数. 在此基础上，进一步可以计算各简正模式的弛豫时间及相关物理量，从而为阐明模式关联及弛豫动力学提供直接的线索[36,37]. 对于良溶剂中大幅拉伸的高分子链，若其链长足够长，将导致Pincus链团(Pincus blob)的出现[7,30]. 此时，Pincus链团可被视作高分子链的“重整化单元”，从而可能导致高分子链的内能在非平衡态弛豫过程中也有可观的贡献[25~29].

2 大幅拉伸情形下高分子链弛豫过程的分子动力学模拟

2.1 模拟高分子链弛豫过程的力场参数

为了验证上述有关高分子单链在短时间和长时的弛豫行为，本文在隐含和显含溶剂的条件下利用LAMMPS软件[47]分别模拟了单链高分子在理想链状态下和在良溶剂中的弛豫行为. 在模拟中采用由Kremer和Grest所提出的粗粒化珠-簧链模型(KG模型)来描述高分子单链[48]，其中链单元间的相互作用通过纯排斥的Lennard-Jones(LJ)势$V_{\mathrm{LJ}}(r)$予以描述：

$$V_{\mathrm{LJ}}(r)=\begin{cases}4\varepsilon\left[\left(\dfrac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\dfrac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]+\varepsilon & (r\leqslant r_{\mathrm{c}})\\ 0 & (r>r_{\mathrm{c}})\end{cases} \tag{8}$$

式中：σ为LJ相互作用的单位长度；r为链单元的质心间距；ε为相应的能量参数；r_{c}为截断半径. 相应地，基于LJ势所定义的时间单位为$\tau_{\mathrm{LJ}}=\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$. 当模拟显含溶剂的情况时，$r_{\mathrm{c}}$在良溶剂和Θ溶剂条件下均取作$2^{1/6}\sigma$，$\varepsilon$对良溶剂和Θ溶剂分别取作$1.0k_{\mathrm{B}}T$和$0.004k_{\mathrm{B}}T$. 而在针对隐含溶剂的模拟中，$r_{\mathrm{c}}$在良溶剂和Θ溶剂中分别为$2^{1/6}\sigma$和$2.5\sigma$，$\varepsilon$则分别为$1.0k_{\mathrm{B}}T$和$0.34k_{\mathrm{B}}T$，其它的模拟参数与文献[22]相同. 在理想链(Phantom chain)模型中，除了成键作用以外，非键粒子之间并无LJ作用. 在本文中，链单元间的成键作用采用有限伸长的非线性弹性势$V_{\mathrm{FENE}}(r)$表示，即：

$$V_{\mathrm{FENE}}(r)=-\frac{1}{2}k_{\mathrm{FENE}}R_0^2\ln\left[1-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] \tag{9}$$

式中：弹性系数k_{FENE}的表达式为$k_{\mathrm{FENE}}=30\varepsilon/\sigma^2$，$r_0=1.5\sigma$为最大键长. 当$k_{\mathrm{FENE}}$和$r_0$选取上述数值时，在模拟中可使得遵从自回避模型的高分子链避免键交叉穿越现象[48].

本文的模拟均在NVT系综下进行(保持体系的温度、体积和粒子数不变)，模拟中的温度采用约化温度($T^*=k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon$)，并将其固定为$T^*=1$. 在显含溶剂的情况下，通过Nose-Hoover热浴来进行恒温模拟. 在上述模拟参数下，所得到的模拟平均键长b约为0.97σ. 在隐含溶剂的模拟中，通过系统与Langevin热浴的耦合实现恒温条件，此时第i个粒子的速度$\vec{v}_i$遵从如下方程

$$m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\vec{v}_i=\vec{F}_i-\zeta\vec{v}_i+\vec{F}_i^R \tag{10}$$

式中：$\vec{F}_i$为其它粒子对第i个粒子的作用力[源自$V_{\mathrm{LJ}}(r)$和$V_{\mathrm{FENE}}(r)$]；ζ为摩擦系数；$\vec{F}_i^R$为第i个粒子受到的随机力. 在模拟中采用速度的Verlet算法对式(10)进行积分，且积分步长为$\Delta t=0.01\tau_{\mathrm{LJ}}$.

模拟中采用了周期性边界条件，盒子尺寸依据高分子的链长进行预设. 随后，本文选择高分子链在x方向经历较大的拉伸形变从而给出高分子的初始构象. 当高分子链开始弛豫时，根据链单元的位置向量$\{\boldsymbol{r}_n(t)\}$($n=1,2,\cdots N$)随时间t的变化情况可得到不同模式的简正坐标$X_p(t)$为[36,37]：

$$\boldsymbol{X}_p(t)=\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\cos\left(\frac{\pi pn}{N}\right)\boldsymbol{r}_n(t) \tag{11}$$

在此基础上可以发现，高分子链的末端向量$\boldsymbol{R}_e(t)$[$\boldsymbol{R}_e(t)=\boldsymbol{r}_N(t)-\boldsymbol{r}_1(t)$]仅含有奇数模式简正坐标的贡献[36]，即：

$$\boldsymbol{R}_e(t)=-4\sum_{p(\mathrm{odd})}\boldsymbol{X}_p(t) \tag{12}$$

当模拟高分子链在非平衡态下的弛豫时，在x轴方向将高分子链进行大幅拉伸（拉伸比≥0.75，其中拉伸比可以通过初始构象予以调控）. 同时，根据弛豫过程中高分子链在另外两个维度（y和z）上尺度的变化情况来确定模拟盒子（长方体）的尺寸. 当模拟高分子链在平衡态下的弛豫时，本文选择高分子链均方末端距的2倍长度来确定模拟盒子（正方体）的边长，进而在充分平衡后（基于标准的平衡判据）模拟其弛豫过程. 在隐含溶剂的情况下，模拟中高分子链的最大链长为1001，而在显含溶剂的情况下，高分子链的最大链长则为201.

2.2 大幅拉伸高分子链的简正坐标在弛豫过程中的演化

图1示出了在大幅拉伸情况下高分子链p-模式的简正坐标强度$\boldsymbol{X}_p^2(t)$在弛豫过程中的变化情况. 结果表明，无论是处在理想链状态下还是在良溶剂中，$\boldsymbol{X}_p^2(t)$在弛豫初期与模式奇偶性的依赖关系均分别为$\boldsymbol{X}_p^2(t)\sim p^{-4}$和$\boldsymbol{X}_p^2(t)\sim p^{-2}$，随后则逐渐演化到平衡态的结果，即$\boldsymbol{X}_p^2(t)\sim p^{-(2\nu+1)}$. 对比图1(A)~(C)中相同时间节点下的$\boldsymbol{X}_p^2(t)$可以发现，相对于平衡态而言，$p=1$的模式均为最长弛豫时间所对应的模式，然而其它模式（$p\geqslant 2$）的表现则不尽相同：在理想状态下，这些模式迅速弛豫到平衡态；而在良溶剂中，这些模式的弛豫速度则有所下降，且偶数模式的$\boldsymbol{X}_p^2(t)$具有较大的起伏（偶数模式的贡献源自尺度涨落）.

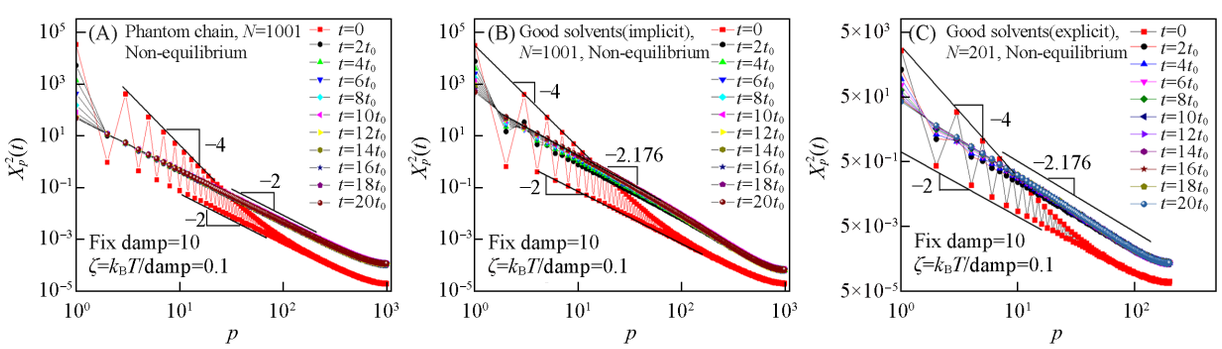


Fig. 1 Dependence of $X_p^2(t)$ on mode p for the relaxation of a highly stretched linear chain of length N under various solvent qualities

(A) Phantom chain with N=1001; (B) a chain of N=1001 in an implicit good solvent; (C) a chain of N=201 in an explicit good solvent. $t_0=1000\tau_{LJ}$.

2.3 非平衡态弛豫过程中高分子链的末端距

由式(12)可知，高分子链的末端向量仅取决于奇数模式的简正坐标. 在平衡态下，高分子链末端向量的关联函数和均方末端距等物理量均主要取决于$p=1$模式的贡献，而其余奇数模式的贡献很小[36]，这主要归因于弛豫时间与p-模式的依赖关系. 考察式(12)两边的物理量在x方向上的投影，则有

$$R_{ex}(t)=-4\sum_{p:\mathrm{odd}}X_{px}(t) \tag{13}$$

可以预期，这一关系在非平衡态的弛豫过程中应得以保持. 作为验证，针对理想高分子链以及良溶剂中（隐含和显含）高分子链的弛豫过程，本文给出了$R_{ex}(t)$和$-4X_{px}(t)$随时间的变化曲线（图2）.

依次对比图2(A)~(C)中的$R_{ex}(t)$与$-4X_{1x}(t)$随时间的变化曲线可以发现：尽管二者在较小的时间尺度内（理想状态下，$t<10^3\tau_{LJ}$；在良溶剂中，$t<10^4\tau_{LJ}$）存在一些偏差，但$p=1$的模式对$R_{ex}(t)$的贡献始终居于绝对优势；在长时间的弛豫以后，它们在3种情况下已经基本重合，从而与平衡态下的结果相

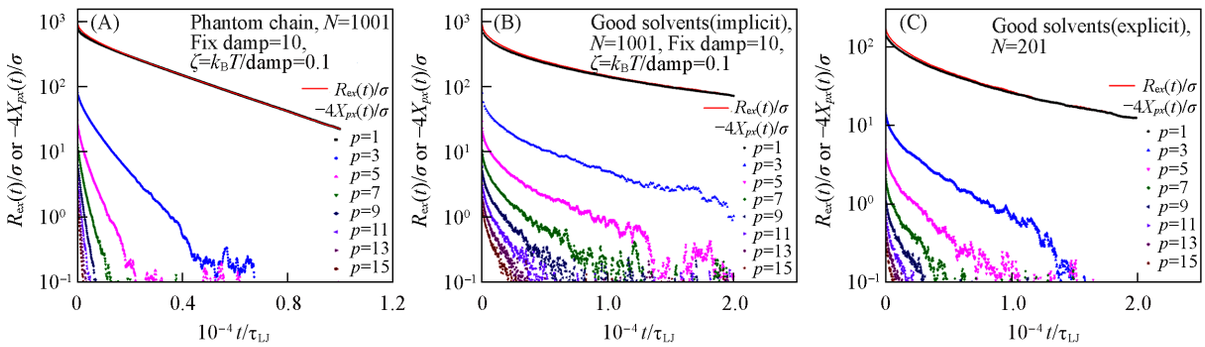


Fig. 2 Dependence of $R_{ex}(t)$ and $-4X_{px}(t)$ on time t at the relaxation of a chain under various solvent qualities

(A) Phantom chain of N=1001; (B) a chain of N=1001 in an implicit good solvent; (C) a chain of N=201 in an explicit good solvent.

吻合. 同时可以看出, p值越大的模式弛豫越快, 表现为$-4X_{px}(t)$迅速达到平衡后相应的幅度开始涨落变化. 这些变化趋势表明, 在大幅拉伸高分子链的弛豫过程中, 尽管p=1模式的弛豫并非始终处于主导地位, 但其弛豫时间依然代表了整个高分子链的最长弛豫时间. 综合来看, 这些结果是高分子链自非平衡态弛豫时的直接表现, 同时也喻示了非平衡态弛豫与平衡态弛豫的差异.

2.4 高分子链的弛豫时间与链长的标度关系

基于上述高分子链自非平衡态弛豫的动力学行为, 可给出最长弛豫时间τ_{max}与高分子链长N的标度关系. 同时, 亦可在高分子链弛豫平衡以后通过某些物理量的自相关函数来获得τ_{max}与N的标度关系, 以阐明在非平衡态和平衡态弛豫过程中这种标度关系是否一致. 为此, 本文在隐含和显含溶剂的条件下分别对平衡态和非平衡态下的弛豫进行模拟, 并由此得到了τ_{max}与N的标度关系(图3).

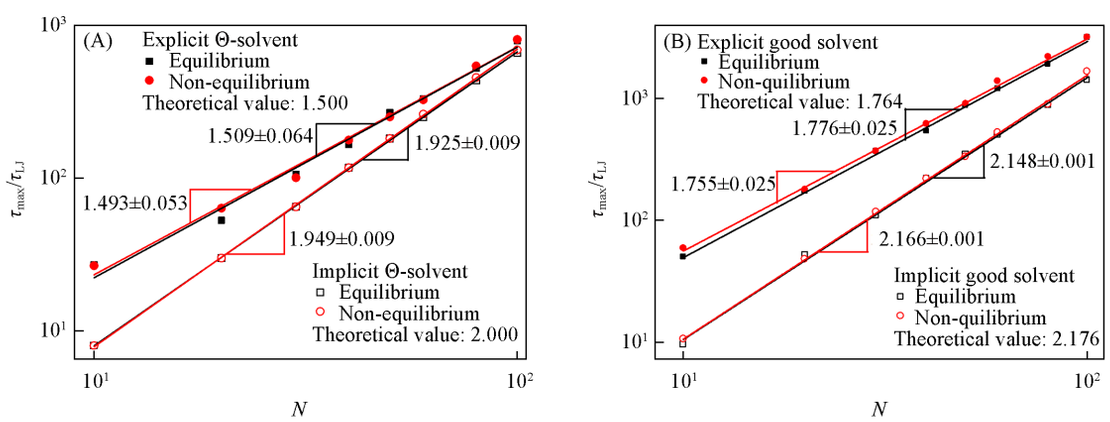


Fig. 3 Dependence of the longest relaxation time(τ_{max}) on the chain length(N) for the relaxation of a polymer chain under different conditions

(A) In implicit and explicit Θ solvents; (B) in implicit and explicit good solvents, where the corresponding results are obtained by the equilibrium and non-equilibrium routes, respectively.

图3结果表明, 在隐含溶剂的条件下, 最长弛豫时间τ_{max}与链长N的标度关系与Rouse模型的理论结果吻合($\tau_{max}\sim N^{1+2\nu}$), 而在显含溶剂的条件下, 则与Zimm模型的结果吻合($\tau_{max}\sim N^{3\nu}$)[33]. 这些标度关系阐明了流体力学相互作用对稀溶液中高分子链弛豫过程的实质性影响, 模拟结果符合高分子溶液动力学的理论预期. 同时发现, 在平衡态和非平衡态下模拟弛豫过程给出的τ_{max}与N的标度关系一致. 由此表明, 大幅拉伸高分子链的最大弛豫时间可以通过平衡态和非平衡态两种方式予以研究. 此外, 与文献报道的结果相同[23], 在现有的模拟结果中并未发现与Pincus 链团对应的结果. 这意味着在现在的链长水平下, 熵依然是高分子单链弛豫过程的主导因素. 同时, 高分子链的几何约束与物理环境也会影响其弛豫动力学[49].

值得指出的是, 在采用非平衡态的方式研究高分子的弛豫动力学时, p-模式的弛豫时间τ_p与模式p

的标度关系在一些情况下会偏离平衡态的预期. 此时, 体系的耗散性质(链节的摩擦系数或溶液黏度)将会产生一定的影响[50~52], 表现出明显的相关性. 进一步深入分析发现, 造成这种偏离的可能原因主要包括: (1) 在模拟中体系的耗散性质(摩擦系数或者黏度)使得惯性项不能被忽略(在平衡态下, 简正坐标的方程默认了惯性项可忽略), 因而导致非平衡态与平衡态的不一致性; (2) 在给定体系耗散性质的情况下, 对众多简正模式而言, 总会有一部分模式表现出不同的阻尼性质(欠阻尼、临界阻尼和过阻尼); 鉴于在平衡态下已经默认简正坐标的演化遵从过阻尼方程, 因此倘若在模拟中所统计的简正模式处于欠阻尼状态(将改变弛豫时间), 则必将造成一些结果偏离平衡态下的预期; (3) 基于简正模式的阻尼特性, 非平衡态的弛豫过程本身确实具有对体系耗散性质的依赖性.

3 结　　论

高分子链在大幅拉伸的状态开始弛豫在高分子物理和生物物理学中是一种典型的力学过程, 有着广泛的应用背景. 本文针对大幅拉伸高分子链从非平衡态开始弛豫的过程, 通过理论和模拟的方式研究了相应的弛豫动力学. 为了与平衡态下弛豫动力学的相关结果进行对照, 同时模拟了平衡态下的弛豫动力学. 结果表明, 尽管平衡态和非平衡态下弛豫动力学的处理方法不同, 但二者在相关结果上共性与特性并存, 分别在不同角度和层面上诠释了弛豫动力学.

当高分子链从大幅拉伸的状态开始弛豫时, 其弛豫动力学不仅可以明确奇偶模式的不同演化行为, 同时又在最长弛豫时间以及末端距等方面与平衡态的结果保持一致. 尽管如此, 非平衡态下弛豫动力学的结果也表现出明显的初态依赖性, 且p-模式的弛豫时间τ_p与模式p的标度关系依赖于体系的耗散性质. 根据简正坐标的运动方程和简正模式阻尼特征, 若所涉及到的简正模式处于欠阻尼状态, 这将导致平衡态和非平衡态弛豫过程在相关特征上彼此有别. 实际上, 溶液的耗散性质将决定处于欠阻尼模式的数目及其贡献, 这一主题在实际应用中也非常重要. 目前, 有关这方面的研究正在进行中.

参　考　文　献

[1] Grebikova L., Radiom M., Maroni P., Schlüter A. D., Borkovec M., *Polymer*, **2016**, *102*, 350—362
[2] Liu J. Y., Feng W., Zhang W. K., *Nanoscale*, **2020**, *12*(6), 4159—4166
[3] Zhang W., Hou J., Li N., Zhang W. K., *Acta Polym. Sin.*, **2021**, *52*(11), 1523—1546(张薇, 侯矍, 李楠, 张文科. 高分子学报, **2021**, *52*(11), 1523—1546)
[4] Perkins T. T., Quake S. R., Smith D. E., Chu S., *Science*, **1994**, *264*(5160), 822—826
[5] Shaikh I., Paramanathan T., *Biophys. J.*, **2023**, *122*(3), 76A
[6] Ribeck N., Saleh O. A., *Rev. Sci. Instrum.*, **2008**, *79*(9), 094301
[7] Saleh O. A., McIntosh D. B., Pincus P., Ribeck N., *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *102*(6), 068301
[8] McIntosh D. B., Duggan G., Gouil Q., Saleh O. A., *Biophys. J.*, **2014**, *106*(3), 659—666
[9] Prakash J. R., *J. Rheol.*, **2002**, *46*(6), 1353—1380
[10] Prabhakar R., Sasmal C., Nguyen D. A., Sridhar T., Prakash J. R., *Phys. Rev. Fluids*, **2017**, *2*(1), 011301
[11] Schroeder C. M., Shaqfeh E. S. G., Chu S., *Macromolecules*, **2004**, *37*(24), 9242—9256
[12] Schroeder C. M., *Science*, **2003**, *301*(5639), 1515—1519
[13] Smith D. E., Babcock H. P., Chu S., *Science*, **1999**, *283*(5408), 1724—1727
[14] Hur J. S., Shaqfeh E. S. G., Babcock H. P., Chu S., *Phys. Rev. E*, **2002**, *66*(1), 011915
[15] Thomas D. G., DePuit R. J., Khomami B., *J. Rheol.*, **2009**, *53*(2), 275—291
[16] Sing C. E., Alexander-Katz A., *Macromolecules*, **2011**, *44*(22), 9020—9028
[17] Tu M. Q., Lee M., Robertson-Anderson R. M., Schroeder C. M., *Macromolecules*, **2020**, *53*(21), 9406—9419
[18] Dittmore A., McIntosh D. B., Halliday S., Saleh O. A., *Phys. Rev. Lett.*, **2011**, *107*(14), 148301
[19] Saadat A., Khomami B., *J. Chem. Phys.*, **2016**, *145*(20), 204902
[20] Saleh O. A., *J. Chem. Phys.*, **2015**, *142*(19), 194902
[21] Li X., Schroeder C. M., Dorfman K. D., *Soft Matter*, **2015**, *11*(29), 5947—5954
[22] Yao N., Li J. T., Gu F., Wang H. J., Liao Q., *Macromol. Theory Simul.*, **2020**, *29*(3), 1900064
[23] Morrison G., Hyeon C., Toan N. M., Ha B. Y., Thirumalai D., *Macromolecules*, **2007**, *40*(20), 7343—7353
[24] Latinwo F. H., Hsiao K. W., Schroeder C. M., *J. Chem. Phys.*, **2014**, *141*(17), 174903

[25] Radhakrishnan R., Underhill P. T., *Macromolecules*, **2012**, *46*(2), 548—554
[26] Einert T. R., Sing C. E., Alexander-Katz A., Netz R. R., *Eur. Phys. J. E*, **2011**, *34*(12), 1—16
[27] Jendrejack R. M., Graham M. D., de Pablo J. J., *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*(17), 7752—7759
[28] Latinwo F., Schroeder C. M., *Macromolecules*, **2013**, *46*(20), 8345—8355
[29] Liphardt J., Dumont S., Smith S. B., Tinoco L., Bustamante C., *Science*, **2002**, *296*(5574), 1832—1835
[30] Pincus P., *Macromolecules*, **1976**, *9*(3), 386—388
[31] Marko J. F., Siggia E. D., *Macromolecules*, **1995**, *28*(26), 8759—8770
[32] Schroeder C. M., *J. Rheol.*, **2018**, *62*(1), 371—403
[33] Rubinstein M., Colby R. H., *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, **2003**, 309—330
[34] Rouse P. E., *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*(7), 1272—1280
[35] Zimm B. H., *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*(2), 269—274
[36] Doi M., Edwards S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, **1994**, 91—137
[37] Teraoka I., *Polymer Solutions*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2002**, 221—256
[38] Somani S., Shaqfeh E. S. G., Prakash J. R., *Macromolecules*, **2010**, *43*(24), 10679—10691
[39] Quake S. R., Babcock H. P., Chu S., *Nature*, **1997**, *388*(6638), 151—154
[40] Kalathi J. T., Kumar S. K., Rubinstein M., Grest. G. S., *Macromolecules*, **2014**, *47*(19), 6925—6931
[41] Liao Q., Carrillo J. Y., Dobrynin A. V., Michael R., *Macromolecules*, **2007**, *40*(21), 7671—7679
[42] Li W., Cao X. Z., Merlitz H., Wu C. X., *Macromol. Theory Simul.*, **2021**, *30*(2), 2000084
[43] Hsieh, C. C., Larson R. G., *J. Rheol.*, **2005**, *49*(5), 1081—1089
[44] Neelov I. M., Adolf D. B., Lyulin A. V., Davies G. R., *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*(8), 4030—4041
[45] Dua A., Cherayil B. J., *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*(11), 5696—5700
[46] Likhtman A. E.; Khokhlov A. R., Kremer F., Eds., *Polymer Science*, Elsevier, Amsterdam, **2012**, 133—178
[47] Plimpton S., *J. Comput. Phys.*, **1995**, *117*(1), 1—19
[48] Kremer K., Grest G. S., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*(8), 5057—5086
[49] Hou J. X., Huang Z. W., Li M. Z., Chen Y., Xiao Y. T., Zhang Y. H., Yang J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, *36*(12), 2610—2614(侯吉旋, 黄子文, 李明泽, 陈瑶, 肖屹彤, 章烨晖, 杨景. 高等学校化学学报, **2015**, *36*(12), 2610—2614)
[50] Dinic J., Zhang Y., Nallely L. J., Sharma V., *ACS Macro Lett.*, **2015**, *4*(7), 804—808
[51] Cheng R. R., Hawk A. T., Makarov D. E., *J. Chem. Phys.*, **2013**, *138*(7), 074112
[52] Fischer J., Radulescu A., Falus P., Richter D., Biehl R., *J. Phys. Chem. B*, **2021**, *125*(3), 780—788

(Ed.: W, K, M)