

拉力诱导下的紧密高分子链相变行为^{*}

马定洋 章林溪^{**}

(温州大学物理系 温州 325027)

摘 要 采用相互作用自回避行走(interacting self-avoiding walks, ISAWS)模型研究了一端固定的紧密高分子链在拉伸过程中的低温相变行为,观察到在拉伸过程中当温度 $T < 0.1$ 时平均拉力 $\langle F \rangle$ 会出现一个震荡,随着温度的升高这种震荡现象又渐渐消失,这是由于紧密高分子链在低温时类似于 β 折叠的“冻结构象”被拉开而引起的. 比较吸附条件下和无吸附作用下平均拉力 $\langle F \rangle$ 、自由能以及相变行为的差别,发现在吸附条件下在拉伸的初始阶段为了克服表面吸附的相互作用,拉力会出现一个峰. 吸附作用也使得外界作用到高分子链上的实际有效拉力减小,造成崩塌相态(collapsed phase)区域面积减少. 另外发现在吸附条件下平均拉力 $\langle F \rangle$ 还受温度变化的影响. 在拉伸的初期由于单体间存在体积排除效应,平均拉力 $\langle F \rangle$ 是随着温度的升高而降低,随着拉伸的深入当末端距到达一定长度时平均拉力 $\langle F \rangle$ 是随着温度的升高而增加. 并同 Kumar 等人在不考虑吸附作用下拉伸紧密高分子链得到的结果进行了比较. 这些研究对于进一步研究外力诱导下吸附紧密高分子的相变有一定的参考价值.

关键词 相互作用自回避行走(ISAWS), 外力诱导, 相变

近年来,生命科学和材料科学在低温领域的研究取得了快速地发展,如对人类细胞冷冻干燥的研究,低温下制备导电高聚物材料的研究,低温等离子体对高聚物材料表面改性的研究等等. 这些研究很少在分子层面上做更细致的理论研究. 随着光镊^[1]、原子力显微镜^[2]和柔软的微型探针^[3]等灵敏实验仪器的出现,使得人们可以研究拉伸、压缩和吸附条件下生物大分子链的力学行为^[4],如生物肌联蛋白(titin protein)的伸展行为,倒塌 DNA 分子的拉伸^[5]等等. 因此,深入研究低温下高分子单链的拉伸行为很有意义. 近几年,人们采用计算机模拟方法研究一端固定的生物大分子拉伸取得了一定进展,如最近 Kumar 等^[6,7]在低温条件下对生物大分子链的拉伸相变进行了研究. 然而,在实验过程中往往要考虑到吸附效应,如分离粘在细胞膜上的生物大分子链时,细胞膜的吸附因素是不能忽略的. 本文考虑吸附作用的影响,研究外力诱导下紧密高分子链的相变行为,观察到一些有意义的现象,并能够很好地与实验对照,同时还与其他人的模拟结果进行了比较.

1 模型和算法

研究生物大分子链的模型主要有自由连接链模型(FJC)和蠕动链模型(wormlike chain, WLC). 蠕动链模型由于忽略了单体之间的体积排除效应以及相互间的吸引力作用,只能用于良性溶液中拉伸生物高分子. 然而,实验一般是非良性溶液中进行的,改进的小球模型考虑到单体间的相互作用,可以模拟拥有相互作用势的生物高分子在非良性溶液中的力学行为,最成功的是 Monte Carlo 模拟方法^[8-12]. 但是在低温条件下蒙特卡罗方法和理论模型就存在明显局限性.

本文采用相互作用自回避行走(interacting self-avoiding walks, ISAWS)正方形格子模型^[13],如图 1 所示,相互作用势存在于最临近的非键相互作用单体之间,有时相互作用自回避行走也称为紧密高分子链. 在这个模型中,紧密高分子链的一端固定在难以渗透的界面上,界面只对它上面的单体有相互作用能,紧密高分子链的另一端被一个沿 x 方向的外力拉伸. 引入玻尔兹曼权重 $\omega = \exp(-\epsilon/k_B T)$ 和 $u = \exp(-F/k_B T)$, 这里 ϵ 表示相互作用势, F 表示外界作用力, k_B 是玻尔兹曼

^{*} 2008-01-22 收稿, 2008-03-24 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20574052, 20774066)、教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-05-0538)和浙江省自然科学基金青年人才项目(基金号 R404047)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: lxzhang@zju.edu.cn

常数, T 是热力学温度. 在本文中设定最临近单体间的非键相互作用势能 $\varepsilon = -1$ (以 $k_B T$ 为单位), 考虑吸附效应时界面对它上面的单体的作用势能也取 $\varepsilon = -1$ (以 $k_B T$ 为单位). 有限长度紧密高分子链的配分函数满足:

$$Z_N(F, T) = \sum_{\text{all walks}} \omega^m u^x = \sum_{m, x} C(N, m, x) \omega^m u^x \quad (1)$$

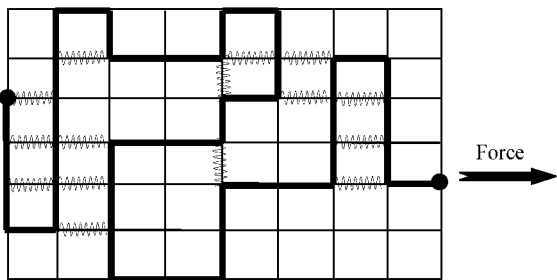


Fig. 1 An ISAW (interacting self-avoiding walks) on the square lattice with one end attached to a surface and subject to a pulling force on the other end. On the adsorption conditions, the impenetrable surface has interactions with the monomers which are adsorbed on it.

这里的 $C(N, m, x)$ 表示链长为 N 、末端距是 $x = x_N - x_0$ 、含有 m 个相互作用对的 ISAWS 链的条数. 拉伸又可以分为恒定距离拉伸 (constant distance ensemble, CDE) 和恒定外力拉伸 (constant force ensemble, CFE), 它们对应的配分函数分别是:

$$Z_N(x, T) = \sum_m C(N, m, x) \omega^m \quad (2)$$

$$Z_N(F, T) = \sum_x Z_N(x, T) u^x \quad (3)$$

由上面的配分函数可以分别得到 CDE 和 CFE 下的自由能函数:

$$G(x) = -k_B T \lg Z_N(x) \quad (4)$$

$$G(F) = -k_B T \lg Z_N(F) \quad (5)$$

再通过自由能求导就可以得到 CDE 下的平均拉力 $\langle F \rangle$:

$$\langle F \rangle = \frac{\partial G(x)}{\partial x} \quad (6)$$

CFE 下的平均拉伸距离 $\langle x \rangle$:

$$\langle x \rangle = \frac{\partial G(F)}{\partial F} \quad (7)$$

运用精确的列举技术可以列举出 ISAWS 链的所有构象, 这种方法的主要优势就是可以精确分析全部有限长度配分函数. 此外, 通过适当的外推比例修正能够得到热力学范围内无限链长高分子的

精确估计值. 目前 Monte Carlo 法能够计算小蛋白质的最精确链长只有 30 左右. 运用转移矩阵方法 (transfer matrix method) 来计算 ISAWS 链的长度可以超过 50. 在本文的模型中研究了 CDE 下平均拉力 $\langle F \rangle$ 的变化情况, 选取链的长度为 41.

2 结果与讨论

2.1 拉力与末端距 x 的变化规律

人们已经采用 CFE 方法计算了外力对高分子链的拉伸, 观察到 $\langle x \rangle - F$ 曲线呈现出阶梯状分布, 而且在不同的温度下也存在着明显差别^[7-15]. 本文采用 CDE 的方法从另外一个角度研究了温度对外界拉力的影响. 高分子链的相可以分为 3 个态, 即高温盘绕态 (an open coil state at high temperature)、低温低硬度熔化珠子态 (a molten globule at low temperature)、低温高硬度冻结折叠态 (a frozen state at low temperature)^[6,7]. 在图 2(a) 中当温度 $T < 0.1$ 时观察到在拉伸过程中外界拉力先出现一个平台峰, 然后就迅速地下降, 随着温度的升高这种震荡现象才渐渐消失. 这是由于紧密高分子链具有类似于 β 折叠的‘冻结构象’^[16], 需要较大的外力来打开这个折叠层, 当这个折叠层面刚刚被拉开时, 紧密高分子链的打开部分就会迅速地伸展, 正是这个缓冲作用使得外界拉力快速地减小. 当温度升高时这 β 种折叠的‘冻结构象’就会消失, 因此相应地就观察不到. 对于这种现象, 人们在对有 β 折叠结构的肌联蛋白 (titin protein) 的拉伸实验中也观察到^[17]. Kumar 等^[6] 采用相同的 CFE 方法也观察到这种现象, 但是他们没有考虑更低温度区域的拉力变化, 只在较高的温度区域 $0.2 < T < 0.4$ 并且增加链的弯曲势能才能观察到这种震荡现象. 图 2(a) 中插入的 $\langle F \rangle$ 与 x 关系图也展示了一种特殊的现象, 即当温度 $T = 0.5$ 时在拉伸的开始阶段出现了负值. 这是因为如果紧密高分子链的末端距 x 小于没有外力作用的盘绕状态末端距 x_0 时, 需要给紧密高分子链施加一个压缩力而不是拉伸方向的力. 这种现象在实验上已经被观察到^[18], 并且在其他人的计算机模拟中也出现过^[19]. 比较 $T = 0.3$ 和 $T = 0.5$ 时的 $\langle F \rangle$ 与 x 的关系图还发现, 给紧密高分子链施加的压缩力随着温度升高而增大, 这说明随着温度的升高紧密高分子链的体积排斥效应加剧, 当末端距 x 小于没有外力作用的盘绕状态时需要的压缩力也随着温度的升高而变大. 由于以

前采用的模型都是没有受限的,因此这种有意义的现象一般不容易被观察到.

在图 2(b) 中考虑表面对紧密高分子链的吸附作用情况. 可以看到在开始拉伸紧密高分子链的时候, 紧密高分子因为受到吸附势垒的作用, 外界的平均拉力 $\langle F \rangle$ 会急剧增加, 因此在图 2(b) 上会出现一个很大的峰. 如果继续拉伸高分子链, 随着末端距 x 的不断增大, 吸附在表面的单体数目就会随之减少, 表面吸附势垒对高分子链的吸附效果就变的越来越不明显, 因此在以后的拉伸过程中外界拉力的变化趋势和图 2(a) 中没有吸附的情况就很相似. 而且出现拉力凹槽的位置和没有吸附作用时的位置是一样的, 出现这种现象一方面是由于在该位置处表面吸附的影响已经很小, 另一方面也说明在低温受限条件下外力打开紧密高分子链 β 折叠‘冻结构象’的位置也是比较固定的.

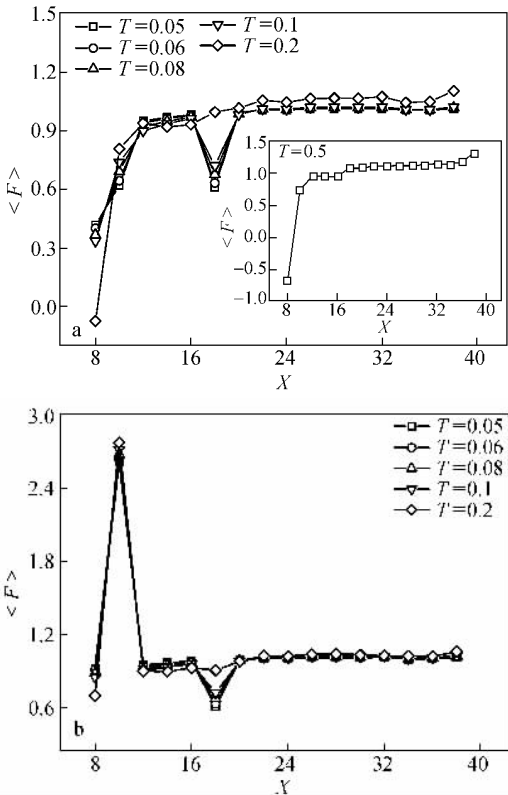


Fig. 2 The average force $\langle F \rangle$ as a function of the end-to-end distance x at various temperatures T
a) The impenetrable neutral surface ; b) The impenetrable attractive surface

2.2 吸附对自由能的影响

为了更清晰地比较无吸附作用和存在吸附作用情况下拉伸紧密高分子链的区别, 这里计算了拉

伸过程中自由能的变化情况. 在图 3 中, 通过对温度 $T = 0.08$ 时紧密高分子链的自由能的观察, 可以看到在吸附情况下的自由能比不考虑吸附时的自由能要小. a 点就是图 2(a) 中紧密高分子去折叠过程中拉力回落点的位置, 在 b 点也可以清楚地看到图 2(b) 中考虑吸附作用的情况下在拉伸紧密高分子链的过程中为了克服表面吸附而出现峰值的位置. 另外, 随着拉伸距离的增加, 自由能的变化就比较稳定, 几乎是成比例上升的, 说明在图 2(a) 和 (b) 中随拉伸距离的增加会有稳定的拉力平台出现, 这个平台在实验中也已经观察到^[20].

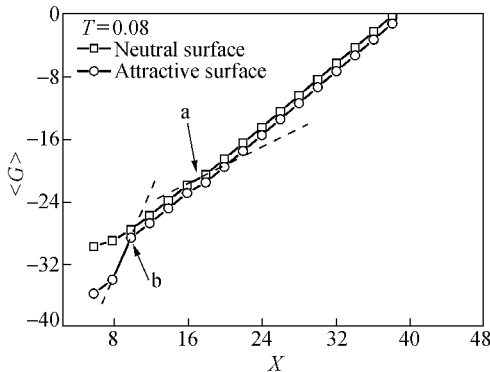


Fig. 3 The average free energy $\langle G \rangle$ as a function of the end-to-end distance x at $T = 0.08$ for different surfaces.

2.3 吸附对拉力的影响

图 4 中给出了温度较高情况下平均拉力 $\langle F \rangle$ 随着末端距 x 的变化曲线. 可以看到刚开始拉伸链的时候, 紧密高分子链就会受到吸附势垒的作用, 平均拉力 $\langle F \rangle$ 会急剧增加, 因此在图 4 上出现一个很高大的峰, 同时开始阶段平均拉力 $\langle F \rangle$ 是随着温度的升高而降低. 这是由于紧密高分子链温度升高时, 单体间体积排除效应也相应增大, 从而出现平均拉力 $\langle F \rangle$ 随着温度的升高而降低的现象. 当末端距 $12 < x < 16$ 时, 出现一个相对稳定的下降平台, 而且在平台位置拉力的大小受温度变化的影响很微弱, 这是由于紧密高分子链脱离了吸附面的强相互作用后外界拉力迅速回落造成的. 当末端距 $x > 16$ 时平均拉力 $\langle F \rangle$ 随着温度的升高而增加, 认为这些曲线的交点是在吸附条件下紧密高分子链低于 θ 点温度时的临界长度, 表明该交点以后的构象处于伸展状态, 随着温度的升高而不断增强的外界拉力对紧密高分子链施加了很强的张力作用, 从而克服了熵对紧密高分子链的影响. 由下面的公式:

$$G(\equiv -fN) = N\epsilon - 2\sqrt{N}\epsilon - NTS_c \quad (8)$$

可以看出对于给定的紧密高分子链,其自由能的大小受 TS_c 的制约. 通过对有限链长的紧密高分子链的准确分析可以得到以下的结论:当紧密高分子链拉伸到伸展状态后,表面吸附作用就明显地减弱,在较高温度下要想再次展开紧密高分子链就需要更大的拉力作用,这与 Kumar 等^[6]在不考虑吸附效应环境下的模拟结果是完全吻合的. 随着拉伸长度的不断增加,图 4 中也显示了在拉伸的最后阶段外界拉力会突然地增加,这是由于链已经全部展开,如果要继续拉伸就必须对它施加更大的外力. 另外,在图 2(a)中已经观察到当末端距 x 小于没有外力作用的盘绕状态时,需要给紧密高分子链施加一个压缩力而不是拉伸方向的力,比较图 4 中 $T = 1.0$ 的插图还发现,当末端距 $x = 8$ 时不考虑吸附作用的压缩力要大于考虑吸附作用的压缩力. 这是因为表面的吸附作用等同于外界的压缩力,这就导致了在吸附作用下压缩力减小. 由于许多实验都是要考虑吸附的影响,因此采用这里的吸附模型和结论与实际实验更接近,更具有参考价值.

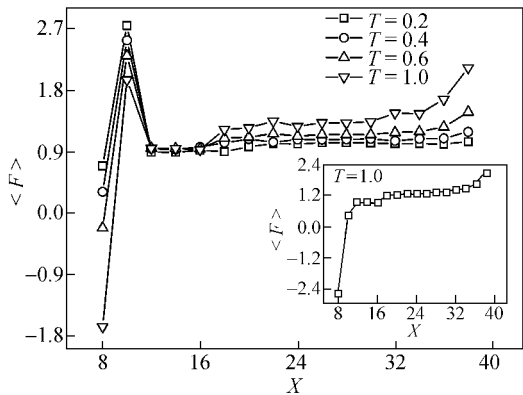


Fig. 4 The average force $\langle F \rangle$ as a function of the end-to-end distance x at high temperature $T \geq 0.2$ for the impenetrable adsorbed surface. Here the inset diagram is for the impenetrable neutral surface.

2.4 吸附对相图分布的影响

在如图 5(a)中首先给出了不考虑吸附情况下紧密高分子链的拉力随温度的变化关系,得到拉力 F 随温度 T 变化的图. 从图 5(a)中可以观察到,在低拉伸区域得到的结论与其他人的研究结果大体上都是一样的,只是链长和作用点不同. 已经知道高分子链拉伸后可以有 3 个相(态),分别是崩塌相(态)(collapsed phase)、延伸相(态)

(expanded phase)和伸展相(态)(stretched phase). 然而,对于一般的算法由于受到链长和拉伸距离的限制只能够得到部分拉力随温度变化的相图. 这里采取并行计算的转移矩阵算法(transfer matrix method)选取的链长比一般的模型要长,观察到比较完整的力学相图. 通过比较图 5(a)和图 5(b)发现,在拉伸末端距较小的崩塌相(态)拉力随着温度的升高而减小,在拉伸末端距很长的伸展相(态)拉力随着温度的升高而增加,这与 Kumar 等人最近采用外力诱导拉伸生物高分子链的研究结果也是完全吻合的. 另外可以很明显地看到在吸附条件下,高分子链处在崩塌相(态)的区域范围明显比不考虑吸附影响的要小的多. 这是因为高分子链处在崩塌相(态)时吸附面对高分子链的吸附效应很明显,从而造成外界作用到高分子链上的实际有效拉力减小,因此从图 5(b)中可以看出,在相同的温度下考虑吸附效应时施加到崩塌相(态)的外界拉力要小于没有吸附作用时的拉力. 然而,在伸展相(态)这种差别几乎没有的,这是由于处于伸展相(态)的紧密高分子链已经被完全展开,原来吸附在吸附面上的单体也脱离了吸附面的束缚,吸附效应在伸展相(态)的影响就相应地可以被忽略.

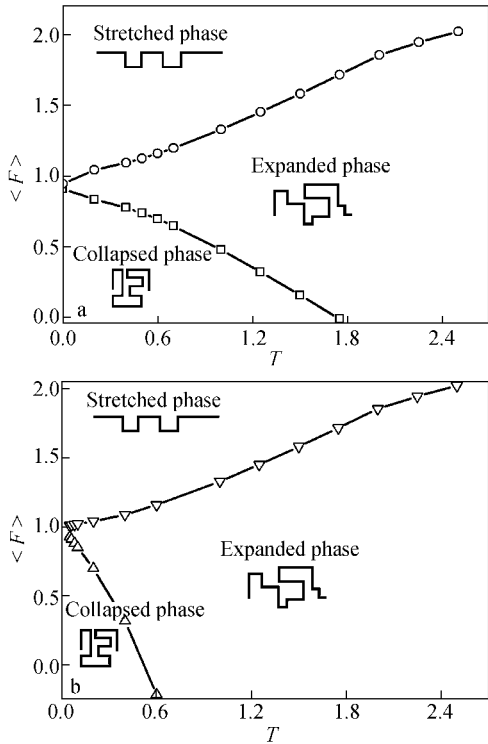


Fig. 5 The phase diagram for compact chains adsorbed on the impenetrable neutral surface (a) and the attractive surface (b)

3 结论

采用相互作用自回避行走 (interacting self-avoiding walks, ISAWs) 模型结合转移矩阵方法研究了在外力诱导下紧密高分子链相变行为,发现在恒定距离拉伸的情况下,高分子链经历了 3 个态,即高温盘绕态、低温低硬度熔化珠子态和低温高硬度冻结折叠态. 在低温下紧密高分子链具有

类似于 β 折叠的“冻结构象”,需要较大的外力来打开这个折叠层. 当温度较高时这种 β 折叠的“冻结构象”就会消失. 如果考虑表面对紧密高分子链的吸附作用情况,发现在紧密高分子链的拉伸初期,由于受到吸附势垒的作用,外力会急剧增加,出现一个很大的峰值. 同时表面吸附作用对 3 个相(态)的位置会产生明显影响.

REFERENCES

- 1 Bockelmann U, Thomen P, Essevaz-Roulet B, Viasnoff V, Heslot F. *Biophys J*, 2002, 82: 1537 ~ 1553
- 2 Reif M, Clausen-Schaumann H, Gaub H E. *Nat Struct Biol*, 1999, 6: 346 ~ 349
- 3 Kishino A, Yanagida T. *Nature (London)*, 1988, 334: 74 ~ 76
- 4 Rief M, Gautel M, Oesterhelt F, Fernandez M, Gaub H E. *Science*, 1997, 276: 1109 ~ 1111
- 5 Baumann C G, Bloomfield V A, Smith S B, Bustamante C, Wang M D, Block S M. *Biophys J*, 2000, 78: 1965 ~ 1978
- 6 Kumar S, Jensen I, Jacobsen J L, Guttman A J. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 128101-1 ~ 4
- 7 Kumar S, Giri D. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 048101-1 ~ 4
- 8 Zhao D L, Huang Y, He Z R, Qian R Y. *J Chem Phys*, 1996, 104: 1672 ~ 1674
- 9 Chen Yingcai(陈英才), Luo Mengbo(罗孟波), Xu Jianmin(许健民), Song Xubing(宋栩冰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (6): 672 ~ 675
- 10 Zhang L X, Xia A G, Xu J M. *Chinese J Polym Sci*, 1999, 17(4): 347 ~ 351
- 11 Yang X, Li X. *Chinese J Polym Sci*, 1998, 16(3): 279 ~ 282
- 12 Liao Qi(廖琦), Wu Dacheng(吴大诚). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (4): 420 ~ 425
- 13 Vanderzande C. *Lattice Models of Polymers*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998
- 14 Jensen I. *J Phys A*, 2004, 37: 5503 ~ 5524
- 15 Marenduzzo D, Maritan A, Rosa A, Seno F. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 08830-1 ~ 4
- 16 Ivanov V A, Stukan M R, Vasilevskaya V V, Paul W, Binder K. *Macromol Theory Simul*, 2000, 9: 488 ~ 499
- 17 Rief M, Oesterhelt F, Heymann B, Gaub H E. *Science*, 1997, 275: 1295 ~ 1297
- 18 Guffond M C, Williams D R M, Sevick E M. *Langmuir*, 1997, 13: 5691 ~ 5696
- 19 Jimenez J, Rajagopalan R. *Langmuir*, 1998, 14: 2598 ~ 2601
- 20 Haupt B J, Senden T J, Sevick E M. *Langmuir*, 2002, 18: 2174 ~ 2182

PULL-INDUCED PHASE TRANSITION IN COMPACT CHAINS

MA Dingyang, ZHANG Linxi

(Department of Physics, Wenzhou University, Wenzhou 325027)

Abstract The study presents the low temperature phase transition of compact chains with one end fixed based on the interacting self-avoiding walks (ISAWs) on the square lattice. The simulation is realized by transfer matrix (TM) method. During the tensile process, the average pulling force $\langle F \rangle$ has an obviously oscillations at $T < 0.1$, and the oscillations vanishes with the temperature increasing. Since the compact chain has “frozen conformations” like β -sheets, and when about half a layer has been opened, the average pulling force $\langle F \rangle$ decreases obviously. The results agree well with the conclusions by Sanjay Kumar *et al.* The average pulling force $\langle F \rangle$, the average free energy $\langle G \rangle$ and the phase transition for compact chains adsorbed on the neutral surface and the attractive surface are investigated respectively. During the initial tensile process, in order to overcome the adsorbed surface, the average pulling force $\langle F \rangle$ has a peak value, and this phenomenon is also explained by the free energy. The

adsorbed surface can make the available average pulling force $\langle F \rangle$ decrease, so that the area of collapsed phase decreases. On the other hand, the average pulling force $\langle F \rangle$ is also influenced by temperature. At the beginning, when the end-to-end distance $x < 12$, with the influence of excluded volume effects, the average pulling force $\langle F \rangle$ decreases with the temperature. When end-to-end distance $12 \leq x \leq 16$, the average pulling force $\langle F \rangle$ keeps a plateau of a constant force around 0.9 with different temperatures. But with the further extension of the compact chain, when the end-to-end distance $x > 16$, the average pulling force $\langle F \rangle$ increases with the temperature. This result has already been found by Kumar *et al.* for the biopolymers without considering the attractive surface. With considering the influence of excluded volume effects, when the end-to-end distance x is less than the average size of the coil (without force), the compact chain needs a compressing force instead of a pulling force, *i. e.* when $T = 1.0$, the end-to-end distance $x = 8$, the pull-induced force is compressing force, and comparing with the average compressing forces of compact chains adsorbed on the neutral surface and the attractive surface, the adsorbed surface makes the available average compressing force decreases. These investigations may provide some insights into the phase transition in the force-induced compact chains.

Keywords Interacting self-avoiding walks, Force-induced, Phase transition