

流场驱动高分子链迁移穿过微通道的耗散粒子动力学模拟*

郭佳意 李学进** 梁好均**

(中国科学院软物质化学重点实验室 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘要 利用耗散粒子动力学模拟方法研究了高分子链在流场驱动作用下迁移穿过微通道过程中的链构象变化和动力学行为. 在足够大的流场力驱动作用下, 高分子链在沿着流场方向逐渐被拉伸, 从而能够穿过管径小于其自身尺寸的微通道. 耗散粒子动力学模拟结果表明高分子链的迁移过程主要分为3个步骤: (1) 在流场驱动作用下, 高分子链漂移并逐渐靠近微通道入口; (2) 高分子链逐渐调整自身构象, 并使其部分进入微通道; (3) 高分子链成功穿过微通道. 同时, 模拟还发现当高分子链尺寸大于微通道细管道管径时, 高分子链穿过微通道所需的平均迁移时间随着流量的增加而逐渐减小. 此外, 为了研究高分子链刚性对高分子链穿过微通道的影响, 模型中还引入了蠕虫状高分子链模型. 模拟结果发现, 高分子链的链刚性越强, 其迁移穿过微通道的时间越长.

关键词 高分子链迁移, 流场驱动力, 跨膜运输, 耗散粒子动力学

高分子链迁移穿过微通道的输运现象在生命过程中普遍存在, 如蛋白质通过生物膜通道、DNA 穿越核膜孔、以及病毒 RNA 注射基因到宿主细胞等, 其应用背景关系到高分子链在微通道中的输运、基因治疗中 DNA 通过微毛细管、以及芯片技术的应用等方面. 另外, 高分子链迁移穿过微通道的输运过程在化学工业、生物科技、医学应用等领域也广泛存在, 如胶体电泳、色谱分析、基因分离和修补等等. 考虑到其在现实中的应用潜力, 近年来, 人们分别从实验^[1~6]、理论^[7~10]和计算机模拟^[11~22]等方面对高分子链迁移穿过微通道的输运过程进行了大量的研究. 实验方面, Kasianowicz 等^[1]根据微通道中电流的变化证明了 DNA 链在外电场驱动作用下可以通过比其自身尺寸小的微通道, 并发现了 DNA 链穿过微通道所需的迁移时间与 DNA 的链长成正比、与电场压强差成反比的关系. 基于这一方法, 人们做了大量类似的实验并得到了许多有意义的结果^[2,3]. 其中, Meller 等^[3]进一步研究了迁移时间 τ 与温度 T 的关系. 他们发现温度 T 不同, 迁移时间 τ 亦不同; 此外, 他们还发现, 当高分子链的链长较短时, τ 与高分子链的链长无关. 最近, 人们通过实验手段还成功监测到 DNA 单分子迁移穿过微通道的整个输运过

程^[4~6]; 与实验相对应, 人们建立了相关的理论模型和计算机模拟方法对高分子链迁移穿过微通道的输运过程进行了研究, 并着重考察了高分子链长度^[8,9,13]、高分子链浓度^[12]、微通道长度^[17]以及高分子链与微通道之间相互作用^[18]等因素对高分子链输运过程的影响. 例如, Loebl 等^[14]通过蒙特卡洛 (MC) 模拟证实了 Kasianowicz 的实验结果, 同时, 他们还发现在高分子链跨膜输运过程中存在一个临界温度 θ_c : 当 $T < \theta_c$ 时, $\tau \sim T^{-1.4}$; 而当 $T \geq \theta_c$ 时, τ 则随着 T 的升高而逐渐增大.

然而, 由于这些理论和模拟研究大都通过引入外力场并把其作用于高分子链尾端或特定链段分子上, 且没有考虑流体力学作用, 因此得到的结果也与实验不尽相同. 在实验上, 外力场会同时影响到在微通道内部及在微通道周围分布的多个高分子链段, 同时, 外力场也会影响到高分子链段在微通道周围的分布. 此外, 在微通道限制条件下, 流体力学的性质也不同于在非受限流体中的情况, 同时也会因微通道壁的粗糙程度、高分子链和微通道壁的相互作用以及流场的存在而变得更加复杂. 因此, 尽管目前的理论和模拟研究在很大程度上有助于我们更好地理解高分子链迁移穿过微通道的整个输运过程, 但迄今仍有一些问题还没

* 2011-04-22 收稿, 2011-05-23 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20934004, 21004059) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: xjli7@ustc.edu.cn; hjliang@ustc.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11117

得到解决. 所以, 研究高分子链在流场驱动作用下迁移穿过微通道时的链构象变化和动力学行为是非常重要的.

近年来, 越来越多的研究人员开始关注高分子链在流场驱动作用下穿过微通道这一特殊的跨膜输运过程. Daoudil 等^[23] 和 de Gennes 等^[24-26] 曾对这一问题进行了理论研究. 他们认为, 高分子链迁移穿过微通道时的自由能变化与流场的驱动作用以及高分子链的构象熵变化相关. 而在良溶剂条件中, 高分子链成功迁移穿过微通道的势垒近似为 $k_B T$, 从而他们得到高分子链穿过微通道时所需的临界流量为 $J_c \sim k_B T / \eta$. 他们的结果表明高分子链成功迁移穿过微通道的概率仅与流量大小有关, 而与高分子链的链长 N 以及微通道管径 D 无关. 最近, 多个研究小组已通过实验手段证实了该理论结果的正确性^[27-29].

然而, 借助粒子模拟手段, 在考虑流体动力学作用情况下, 对流场驱动高分子链迁移穿过微通道的输运过程方面的研究却鲜有报道. Bernaschi 等通过结合粗粒化分子动力学模拟方法和格子波尔兹曼模型方法研究了生物大分子迁移穿过纳米微孔的输运过程^[30]; 吕中元等则通过耗散粒子动力学方法模拟研究了二维大分子链模型在流场驱动作用下迁移穿过纳米微孔的输运过程^[31]; 最近, 我们课题组也通过耗散粒子动力学方法研究了高分子链在流场驱动作用下迁移穿过微通道的过程, 并重点考察了高分子链以单链拉伸或以多链折叠方式迁移微通道的过程^[32]; 类似地, Markestijn 课题组^[33] 以及 Nikoubashman 等^[34] 亦通过计算机模拟手段模拟了流场驱动高分子链迁移穿过微通道的过程并证实了 de Gennes 等的结论^[24-26]. 而在这些为数不多的考虑流体动力学作用的粒子模型模拟研究中, 大都只是模拟了大分子迁移通过微孔/微通道的输运现象, 而高分子链在流场驱动作用下穿过微通道所需的迁移时间与高分子链刚性和流体流量的关系却鲜有报道. 最近, Das 等尝试通过 MC 模拟方法研究了这一问题. 在他们的模拟过程中, 收缩流场由作用在高分子链末端的外力替代^[35]. 结果他们得到了 τ 与链长 N 及外力 F 的标度关系为 $\tau \sim N^{0.674} F^{-0.95}$. 但是, 正如我们前面提到的, 高分子链在外力场和流体场作用下的效果是不同的. 因此在本文中, 我们利用耗散粒子动力学模拟方法研究了高分子链在流场驱动作用下迁移穿过微通道过程中的链构象

变化和动力学行为.

1 耗散粒子动力学模拟方法与粗粒化模型

1.1 耗散粒子动力学 (dissipative particle dynamics, DPD) 模拟方法

耗散粒子动力学是 1992 年由 Hoogerbrugge 和 Koelman 提出的一种针对复杂流体热力学行为的介观模拟方法^[36]. 这种新型介观模拟方法采用粗粒化 (coarse-grained) 粒子模型代替聚合物分子链, 每一个粒子相应于多个原子组成的基团, 珠子之间用弹簧简谐振子连接, 体系的运动行为服从牛顿方程, 即

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i, \quad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{f}_i, \quad (1)$$

其中, $\vec{r}_i, \vec{v}_i, \vec{f}_i$ 分别是第 i 个粒子的坐标、速度及所受的外力合力. 为简化起见, 在 DPD 模拟中, 珠子的质量均定义为 1 个 DPD 单位, 所以每个粒子所受到的总作用力等于其加速度. 这个总作用力包括 3 个部分, 它们都是成对 (pairwise) 相互作用力: 保守力 $\vec{F}_{ij}^C$, 耗散力 $\vec{F}_{ij}^D$, 和随机力 $\vec{F}_{ij}^R$. 所有这些力的作用范围都在一个确定的截断半径范围 r_c 内, 作为体系中唯一的长度尺度标准, 在模拟中, 这个值一般都被设定成单位长度, 即 $r_c = 1.00$. 于是第 i 个珠子所受到的力为:

$$\vec{f}_i = \sum_{j \neq i} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R) \quad (2)$$

粒子所受到的 3 种力的大小和方向由粒子所在位置的坐标决定, 该粒子与其它粒子是否有相互作用由截断半径 r_c 决定. 保守力是一个作用在相互作用对粒子中心连线方向上的软排斥作用力, 它与作用粒子对之间的距离成反比, 随着粒子间距离的增加而单调递减, 其作用形式为:

$$\vec{F}_{ij}^C = a_{ij}(1 - r_{ij})\hat{r}_{ij} \quad (3)$$

其中 a_{ij} 是粒子 i 和 j 之间的最大排斥力, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$, $\hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$. 其余两个作用力耗散力和随机力的作用形式为:

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})\hat{r}_{ij} \quad (4)$$

$$\vec{F}_{ij}^R = \sigma \zeta_{ij} w^R(r_{ij})\hat{r}_{ij} \quad (5)$$

其中, $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$ 是粒子 i 与 j 之间的相对速度, σ 和 γ 分别为耗散因子和黏性系数, 且 $\sigma^2 = 2\gamma k_B T$. 在这里, 耗散力与相互作用粒子对之间的相对速度成正比, 代表了粒子之间的相互摩擦, 它的存在消耗体系的能量, 而随机力的作用恰好补偿了由

粗粒化引起的体系自由度的减少,作为热源为体系提供能量的补充. ζ_{ij} 是符合高斯分布的随机变量,满足 $\langle \zeta_{ij}(t) \rangle = 0$, $\langle \zeta_{ij}(t) \zeta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t')$. w^D 和 w^R 是两个依赖于 r_{ij} 的权重函数,它们分别描述了这两个力随着粒子间距离增加时的衰减情况,且他们之间满足:

$$w^D(r_{ij}) = [w^R(r_{ij})]^2 = \begin{cases} (1 - r_{ij}/r_c)^2 & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (6)$$

与全原子分子动力学(AAMD, all-atom molecular dynamics)模拟方法相比,DPD 模拟允许更大的聚集体长度和模拟时间范围,从而使 DPD 方法可以用来描述在微米级别上的体系,如嵌段共聚物的微观相分离^[37-39]、两亲性分子在选择性溶液中的自组装^[40,41],以及高分子链迁移穿过膜通道^[31,32,42]等诸多领域.

我们在进行 DPD 模拟时,体系的密度为 $\rho = 3.00$, 粒子间相互作用参数 $a_{ij} = 25.00$. 所有的模拟是在 NVT 系综下进行,其中温度我们采用 $k_B T = 1.00$, 耗散因子为 $\sigma = 3.00$. 运动方程的数值积分采用改进的 Velocity-Verlet 算法,修正因子 $\lambda = 0.50$, 时间步长为 $\Delta t = 0.02$.

1.2 粗粒化模型

1.2.1 微通道构建及流场模拟

我们采用消除微通道壁滑移和密度涨落的 DPD 方法来模拟流体力学相互作用,进而研究高分子链在流场驱动作用下迁移穿过微通道的输运过程. 我们在模拟时采用圆柱形微通道,如图 1 所示. 微通道方向(即流场方向)沿 z 轴,且满足周期性边界条件. 我们固定多层 DPD 粒子并使其构成微通道墙壁. 微通道由粗、细管道构成,粗管道与细管道连接部分如图 1 所示. 其中,粗管道部分半径为 $R = 10.00$, 细管道部分半径为 $r = 1.75$; 微通道沿流场方向长 $L = 60.00$, 细管道部分长 $l = 10.00$.

我们在所有流体粒子上施加外力 $\vec{F}_{ex} = g\hat{z}$ ($\hat{z}$ 为沿流场方向单位矢量)引发流场. 由于原始的 DPD 方法采用软势的原因,位于边界附近的流体粒子层会发生滑移现象. 为此,在模拟 DPD 流场时,我们通过调整流体粒子和微通道壁粒子间的相互作用来消除边界滑移,使其满足无滑移(no-slip)边界条件^[43];同时让流体粒子与微通道壁粒子接触时满足反弹(bounce-back)条件:当流体粒

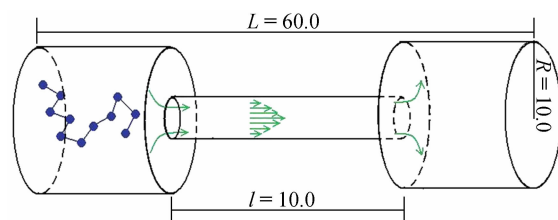


Fig. 1 Schematic representation of the simulation model for a polymer chain and the microchannel

In this figure, the black color circles represent the polymer, and the grey color arrows on sketches describe the flow direction.

子与微通道壁粒子碰撞时,我们对流体粒子施加向后反弹作用以防止其穿过微通道壁. 但由于这种方法可能会在微通道壁附件产生较大的流体粒子密度涨落;进一步的,我们采用了 Pivkin 和 Karniadakis 等提出的可适应性边界条件方法(adaptive boundary condition),基于流体粒子密度变化更新流体粒子与通道壁粒子的相互作用,消除密度涨落^[44].

通过这样的方法构建的 DPD 微通道模型,可以很好地实现消除微通道壁滑移和密度涨落的边界条件. 然后,再给流体粒子加以流动驱动力 $\vec{F}_{ex}$, 这样 DPD 流体就可以用于描述真实流体力学作用了. 由于串联管道中流量处处相等,因此求流量时可以选择流速稳定的截面. 本文中选择了微通道中间的一个截面,该截面处流速皆为正方向,没有回流. 我们在 3 种不同的细管径条件下($r = 1.75, 2.00, 2.25$)统计得到的微通道流体体系的流量与外加流场驱动作用力关系如图 2 所示. 显然,在细管道管径相同时,流量 J 与外加流体流场驱动作用力 F_{ex} 大小近似呈线性关系;而细管道管

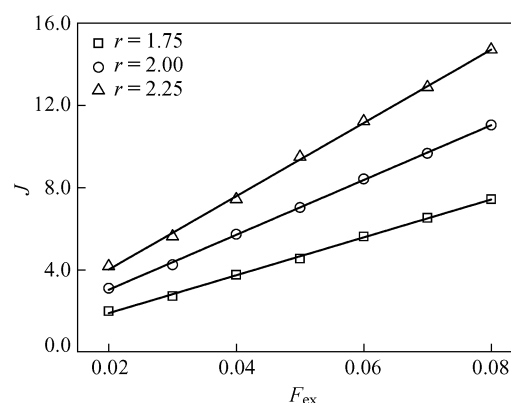


Fig. 2 Functional dependence of the fluid flux, J , on the external body force, F_{ex} , at several different narrow channel diameters obtained from simulations

径越大,相同的流体流场驱动力引发的流量 J 就越大. 在接下来对高分子链迁移穿过微通道过程的模拟研究中,我们采用细管道 $r = 1.75$ 的管径条件.

1.2.2 高分子链粗粒化模型的构建

我们在模拟时共有 3 种不同类型的 DPD 粒子,分别为:流体粒子(S)、微通道墙壁粒子(W)和构成高分子链的粒子(P). 其中,墙壁粒子被固定在初始位置处,并对高分子链和流体粒子施加反弹条件以防止这 2 种粒子穿过微通道墙壁. 粒子间的相互作用参数均为 $a_{ij} = 25.00$,表示不同粒子相互之间没有相对明显的排斥或吸引作用. 对于全柔性高分子链,我们采用珠簧链模型(bead-spring model),相邻粒子间由弹簧键连接,弹性力为 $\vec{F}_{ij}^s = k_s(r_{ij} - r_{eq})\hat{r}_{ij}$. 在模拟时,我们设定弹性系数为 $k_s = 80.00$,平衡键长为 $r_{eq} = 0.86$. 我们通过 DPD 模拟统计了全柔性高分子链的均方回转半径与高分子链长的关系,如图 3 所示,拟合可得 $R_g \sim N^{0.57 \pm 0.02}$,即高分子链在溶液中呈无规线团状态,这也证实了在我们设定的参数条件下,高分子链处于良溶剂环境中^[45].

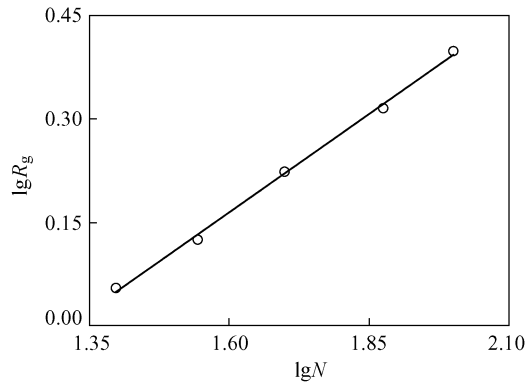


Fig. 3 The mean square radius of gyration of polymer as a function of chain length obtained from the simulations

此外,我们还研究了高分子链刚性对高分子链迁移穿过微通道过程的影响. 高分子链刚性是高分子链保持刚直的特性. 在本文中,为了模拟高分子链的链刚性,我们采用蠕虫状链(worm-like chain)模型. 蠕虫状链模型是描述刚性高分子链的代表模型之一,在该模型中采用了一个十分重要的描述高分子链构象的参数——持久长度 λ_p ,其定义为无限长高分子链的末端距在分子链初始方向上投影的平均值. 持久长度 λ_p 可以看作是高分子链保持某个给定方向的倾向,也可以是高

分子链的刚性尺度, λ_p 越大,高分子链的刚性越强. 借鉴 Symeonidis 等^[46]以及 Moeendarbary 课题组^[47]的相关工作,我们采用了 Marko-Siggia 弹性模型作用力^[48]描述蠕虫状高分子链模型相邻粒子间的作用,即:

$$\vec{F}_{ij}^{\text{WLC}} = -\frac{k_b T}{4\lambda_p} \left[\left(1 - \frac{r_{ij}}{L_{sp}} \right)^{-2} + \frac{4r_{ij}}{L_{sp}} - 1 \right] \hat{r}_{ij} \quad (7)$$

在这里, λ_p 描述的是有效持久长度 (effective persistence length), L_{sp} 为键伸展的最大长度. 同时,通过把 Marko-Siggia 弹性模型作用力引入到耗散粒子动力学模拟方法中, Symeonidis 等研究了 λ -噬菌体 DNA 单链在剪切场下的链运动行为^[46], Moeendarbary 等则利用此方法模拟了 DNA 链在受限条件下的链迁移行为^[47]. 在他们的模拟中,选取的有效持久长度 λ_p 均为 0.106. 参考此数值的选取,我们在模拟高分子链刚性对链迁移过程的影响时所选取的有效持久长度分别为 $\lambda_p = 0.05, 0.07, 0.14, 0.33$ 以及 1.00.

2 结果与讨论

2.1 流场驱动高分子链迁移穿过微通道的过程

在进行 DPD 模拟时,首先我们让高分子链在没有流场的情况下充分松弛;接着,固定高分子链位置而在流体粒子上外加作用力 $\vec{F}_{ex}$ 产生流场;待流场稳定后,释放高分子链使其在流场作用下迁移穿过微通道.

在不加流场驱动力或流场驱动力很小时,高分子链会产生微小形变,但不足以克服势垒 $\Delta G = k_b T$. 高分子链可能会逐渐靠近细管道入口,但很难通过细管道. 当流场流量大于临界值 J_c 时,高分子链在流场的驱动作用下会产生类似流场形状的形变 (affine deformation model)^[23],即高分子链沿流场方向被逐渐拉长以适应细管道的尺寸,并最终穿过细管道. 通过 DPD 模拟观察到的高分子链成功迁移穿过细管道的过程,如图 4 所示. 从这些高分子链在不同模拟时刻的轨迹我们发现流场驱动高分子链迁移穿过微通道的过程大致可以分为 3 个步骤:(1) 高分子链在流场作用下漂移并靠近微通道入口(图 4(a));(2) 高分子链逐渐调整自身构象克服势垒,并部分进入微通道(图 4(b)~4(d));(3) 高分子链成功穿过微通道(图 4(e)).

分析高分子链的链尺寸随时间的变化关系,可以给我们一个更直接的手段来跟踪高分子链在

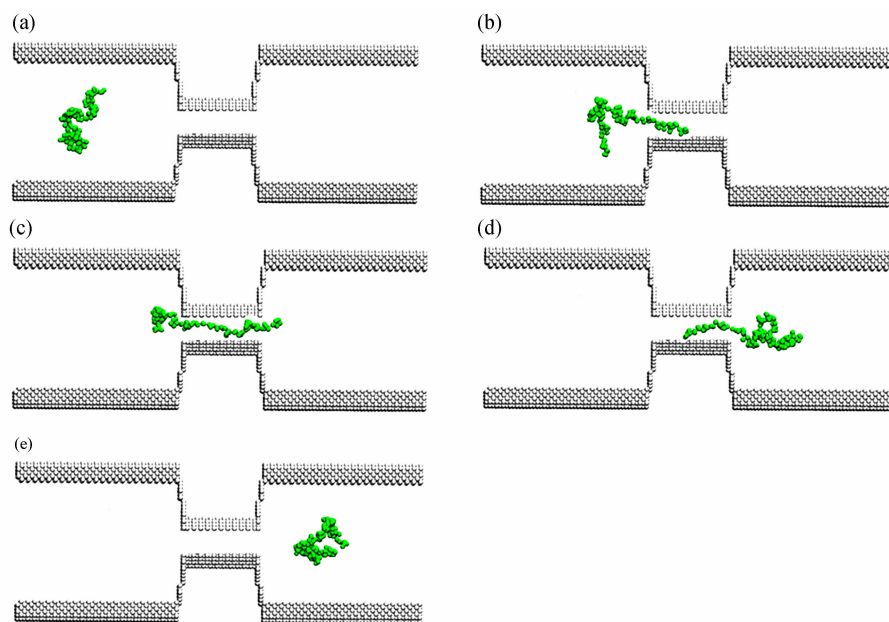


Fig. 4 Sequential snapshots of the translocation of polymer ($N = 150$) through the microchannel in the simulation at $t = 0$ (a), 252 (b), 332 (c), 384 (d) and 530 (e)

迁移过程中的链构象变化. 所以, 在流场驱动高分子链迁移穿过微通道的 DPD 模拟过程中, 我们统计得到了高分子链的均方回转半径随时间的衍化关系, 如图 5 所示. 通过分析高分子链在流场方向上的均方回转半径 $R_{g,z}(t)$, 可以证实高分子链在迁移靠近并进入细管道时被逐渐拉伸. 当高分子链的大部分链段处在细管道中间时, 高分子链几乎完全处于拉伸状态, 此时 $R_{g,z}(t)$ 达到最大值, 且 $R_g(t)$ 几乎完全由 $R_{g,z}(t)$ 值构成. 接下来, 随着高分子链一端从细管道出口处离开时, $R_{g,z}(t)$ 迅速降低, $R_{g,z}(t)$ 对 $R_g(t)$ 的贡献也逐渐减小, 表明此时高分子链在其他两个方向也有一定的伸展. 由于我们在模拟时采用的细管道管径较粗, 高分子链有可能以完全伸展的方式迁移穿过微通道, 亦有可能以多链折叠的方式迁移穿过微通道, 这与我们以前的模拟结果一致^[32].

接下来, 为了更好地观察并明确在高分子链迁移过程中, 高分子链是在进入细管道之前构象就已经发生转变还是在进入细管道之后才发生形变, 我们统计了高分子链在流场方向上的均方回转半径 $R_{g,z}(t)$ 随高分子链在平行管道方向质心位置的变化关系, 如图 6 所示. 但我们发现二者之间的变化关系并没有明显的特征来确定高分子链构象到底是在进入细管道之前还是在进入细管道之后发生了形变. 接下来, 我们又统计了高分子链在平行管道方向 (沿流场方向) 的质心变化随模

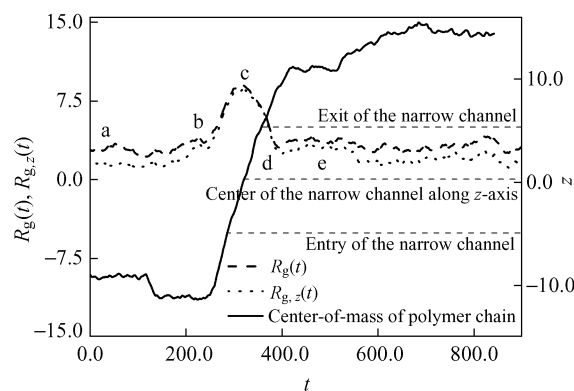


Fig. 5 The variations of the mean-squared radius of gyration of polymer and the center-of-mass of polymer along the flow direction to the middle plane of the narrow channel during the translocation

拟时间的演化关系, 如图 5 所示. 当高分子链在平行管道方向的质心位于细管道内时, $R_{g,z}(t)$ 会迅速增加, 并在高分子链在平行管道方向的质心接近细管道中心位置时, $R_{g,z}(t)$ 达到最大值. 之后, 随着高分子链段逐渐穿过细管道, $R_{g,z}(t)$ 逐渐减小, 直至整条高分子链完全通过细管道达到一平台值. 在这里, 需要说明的是, 高分子链在 b 位置处就已进入细管道, 但此时高分子链在平行管道方向的质心并未进入到细管道中.

2.2 流场驱动高分子链迁移穿过微通道过程与高分子链刚性及流量的关系

为了更深入地理解高分子链迁移穿过微通道

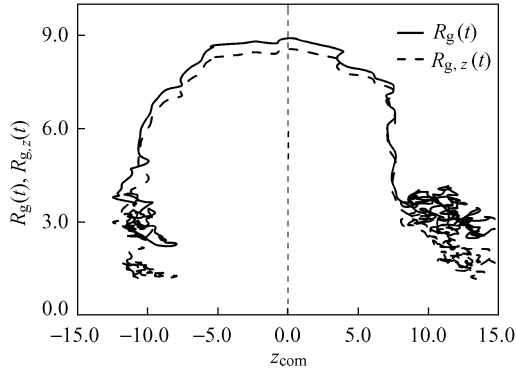


Fig. 6 Functional dependence of the mean-squared radius of gyration of polymer with respect to the distance from the position of center-of-mass of polymer along the flow direction to the middle plane of the narrow channel.

的过程,我们统计并分析了高分子链刚性 λ_p 及流场流量 J 对高分子链迁移穿过微通道的平均所需时间 τ 的影响. 在这里,高分子链穿过微通道所需的迁移时间 τ 被定义为从高分子链上某一个粒子或链段首先进入细管道开始,到高分子链全部通过细管道所需的模拟时间. 此外,还需要说明的是,由于高分子链在微通道中所受的流场驱动作用力 f_{hyd} 与流量 J 大小近似成正比,而 f_{hyd} 与高分子链进入细管道部分的长度关系较为复杂. 简单起见,我们在这里近似地通过流量 J 的大小来表示高分子链在流场中所受流场驱动力 f_{hyd} 的大小,统计并分析了 τ 在不同流量 J 时的一般性规律.

首先,在同一流体流场驱动作用力 F_{ex} 下,我们观察了不同刚性的高分子链在迁移过程中所需的平均时间 τ . 在这里,我们固定细管道的半径 $r = 1.75$,流量 $J = 3.11$,通过模拟结果统计得到的高分子链平均迁移时间 τ 与高分子链刚性的关系如图 7 所示. 从图 7 可以发现,随着 $1/\lambda_p$ 的逐渐增加, τ 不断减小;但当 $1/\lambda_p > 7.00$ 时, τ 则不再明显降低,并逐渐趋向于一平台值. 我们知道,持久长度 λ_p 越大,高分子链的刚性越强. 而 $1/\lambda_p$ 越大,高分子链平均迁移时间越小. 因此,在同一流体流场驱动作用力下,高分子链的链刚性越强,其迁移穿过微通道的时间越长.

接下来,在固定高分子链的链长 $N = 150$,我们模拟分析了在不同流量 J 驱动下高分子链迁移穿过微通道的迁移过程. 通过模拟发现当流量 J 较小时,高分子链很难穿过微通道. 故我们测量了在较大流量 J 时,高分子链穿过微通道所需的迁移时间 τ ,如图 8 所示. 通过拟合,当 $1/\lambda_p = 1.0$

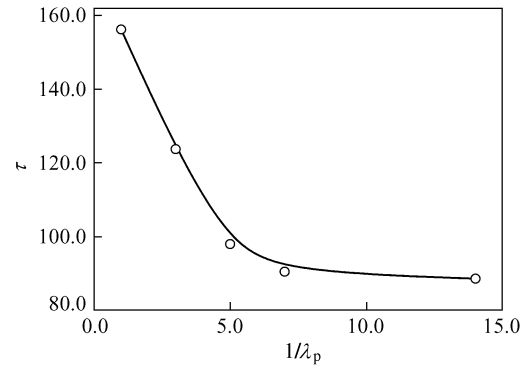


Fig. 7 Functional dependence of the average translocation time, τ , with respect to the chain rigidity of polymers

时,得到高分子链的迁移时间 τ 与流量 J 之间满足 $\tau \sim J^{-0.79}$ 的关系;当 $1/\lambda_p = 7.0$ 时,二者满足 $\tau \sim J^{-0.85}$;而当 $1/\lambda_p = 14.0$ 时,得到 $\tau \sim J^{-0.80}$. 在以前的工作中,关于 τ 与外力或外场大小的标度关系亦曾有所报道,例如,Loebl 等^[14]通过模拟发现 τ 与外场 κ 满足 $\tau \sim \kappa^{-1}$ 的标度关系;Das 等^[35]通过 MC 模拟得到了高分子链迁移时间 τ 与外力作用 F 满足 $\tau \sim F^{-0.95}$ 的标度关系.

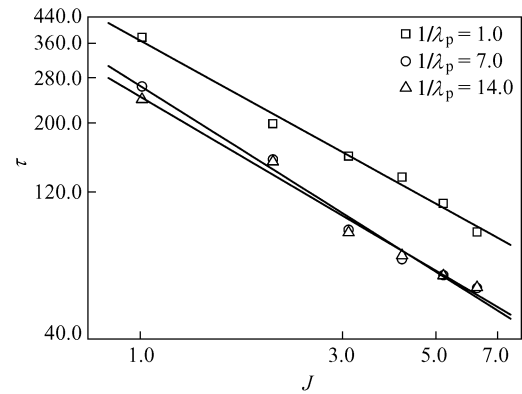


Fig. 8 Responses of the average polymer translocation time, τ , according to changes of fluid flux, J

对于高分子链迁移穿过微通道或者微孔这一过程,作者通过对大量的理论与模拟研究工作的分析,认为在迁移过程中,由不同模型得到不同的标度关系的确存在,且高分子链迁移穿过微通道所需时间与模拟方法、外力场类型、微通道长度、以及是否考虑流体力学作用等多种因素都存在着复杂的关系. 对于我们的模拟而言,高分子链迁移穿过微通道的驱动力源于流体的流动及流体力学作用. 由于流场驱动的特殊性,对于较长的高分子链,在细管道出口处附近确实存在高分子链聚集的现象,图 5 所描述的高分子链在

流场方向上的均方回转半径 $R_{g,z}(t)$ 在位置 d 附近处出现的小波谷, 以及我们之前对高分子链迁移穿过微通道模拟的动态过程^[32] 可以证实这一点. 而对于 Loeb 或 Das 等的模拟结果^[14,35], 由于他们采用直接在高分子链末端施加拉力或者借助电场力牵引高分子链穿过微通道, 我们所用的模拟方法和施加驱动力的方式均不同, 因此, 对由不同模型得到的标度关系不再进行对比分析.

3 结论

本文借助消除通道壁滑移和密度涨落的耗散粒子动力学方法来模拟真实流体动力学作用, 观察了高分子链在流场驱动作用下迁移穿过微通道时的链构象变化和动力学行为, 并研究了高分子

链刚性和流量大小对高分子链迁移穿过微通道所需时间的影响. 在足够大的流场驱动作用下, 高分子链沿着流场方向逐渐被拉伸, 从而使其能够穿过管径小于其自身尺寸的微通道. 通过耗散粒子动力学模拟, 发现高分子链迁移过程经历了: (1) 在流场作用下漂移并靠近微通道入口; (2) 逐渐调整自身构象并部分进入微通道; (3) 成功穿过微通道等 3 个步骤. 同时, 通过引入蠕虫状高分子链模型研究了高分子链刚性对高分子链迁移穿过微通道的影响. 发现高分子链的刚性越强, 其迁移穿过微通道所需的时间越长. 我们的模拟结果证实了可以通过流场驱动来控制高分子链迁移穿过微通道, 将有助于更好的理解 DNA 等生物分子迁移穿过微通道这一重要的生物现象.

REFERENCES

- Kasianowicz J J, Brandin E, Branton D, Deamer D W. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1996, 93: 13770 ~ 13773
- Han J, Turner S W, Craighead H G. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 1688 ~ 1691
- Meller A, Nivon L, Branton D. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 3435 ~ 3438
- Sauer-Budge A F, Nyamwanda J A, Lubensky D K, Branton D. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 238101
- Storm A, Storm C, Chen J, Zandbergen H, Joanny J, Dekker C. *Nano Lett*, 2005, 5: 1193 ~ 1197
- Dekker C. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2: 209 ~ 215
- Sung W, Park P J. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 783 ~ 786
- Muthukumar M. *J Chem Phys*, 1999, 111: 10371 ~ 10374
- Wong C T A, Muthukumar M. *J Chem Phys*, 2008, 128: 154903
- Panja D, Barkema G T. *Biophys J*, 2008, 94: 1630 ~ 1637
- Chuang J, Kantor Y, Kardar M. *Phys Rev E*, 2001, 65: 011802
- Muthukumar M. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 3188 ~ 3191
- Slonkina E, Kolomeisky A B. *J Chem Phys*, 2003, 118: 7112 ~ 7118
- Loeb H C, Randel R, Goodwin S P, Matthai C C. *Phys Rev E*, 2003, 67: 041913
- Milchev A, Binder K, Bhattacharya A. *J Chem Phys*, 2004, 121: 6042 ~ 6051
- Matysiak S, Montesi A, Pasquali M, Kolomeisky A B, Clementi C. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 118103
- Muthukumar M, Kong C Y. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 5273 ~ 5278
- Huopaniemi I, Luo K F, Ala-Nissila T, Ying S C. *Phys Rev E*, 2007, 75: 061912
- Luo K F, Ala-Nissila T, Ying S C, Bhattacharya A. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 148102
- Luo K F, Ala-Nissila T, Ying S C, Bhattacharya A. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 058101
- Panwar A S, Muthukumar M. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 18563 ~ 18570
- Yang Z Y, Li S B, Zhang L X, Rehman A, Liang H J. *J Chem Phys*, 2010, 133: 154903
- Daoudil S, Brochard F. *Macromolecules*, 1978, 11: 751 ~ 758
- Brochard F, de Gennes P G. *J Chem Phys*, 1977, 67: 52
- Sakaue T, Raphael E, de Gennes P G, Brochard-Wyart F. *Europhys Lett*, 2005, 72: 83 ~ 88
- Gay C, de Gennes P G, Raphael E, Brochard-Wyart F. *Macromolecules*, 1996, 29: 8379 ~ 8382
- Beguin L, Grassl B, Brochard-Wyart F, Rakiba M, Duval H. *Soft Matter*, 2011, 7: 96 ~ 103
- Jin F, Wu C. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 237801
- Ge H, Jin F, Wu C. *Macromolecules*, 2009, 42: 4400 ~ 4402
- Bernaschi M, Melchionna S, Succi S, Fyta M, Kaxiras E. *Nano Lett*, 2008, 8: 1115 ~ 1119
- He Y D, Qian H J, Lu Z Y, Li Z S. *Polymer*, 2007, 48: 3601 ~ 360
- Guo J Y, Li X J, Liu Y, Liang H J. *J Chem Phys*, 2011, 134: 134906

- 33 Markesteijn A P, Usta O B, Ali I, Balazsac A C, Yeomans J M. *Soft Matter*, 2009, 5: 4575 ~ 4579
- 34 Nikoubashman A, Likos C N. *J Chem Phys*, 2010, 133: 074901
- 35 Das A K, Hong P. *Polymer*, 2010, 51: 2244 ~ 2254
- 36 Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. *Europhys Lett*, 1992, 19: 155 ~ 160
- 37 Bai Zhiqiang(白志强), Xia Yuzheng(夏宇正), Shi Shuxian(石淑先), Guo Hongxia(郭洪霞). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2011, (5): 530 ~ 536
- 38 Li X J, Guo J Y, Liu Y, Liang H J. *J Chem Phys*, 2009, 130: 074908
- 39 Li Zhanwei(李占伟), Jia Xiaoxi(贾晓溪), Zhang Jing(张静), Sun Zhaoyan(孙昭艳), Lü Zhongyuan(吕中元). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2011, (9): 973 ~ 984
- 40 He P T, Li, X J, Kou D Z, Deng M G, Liang H J. *J Chem Phys*, 2010, 132: 204905
- 41 He P T, Li, X J, Deng M G, Chen T, Liang H J. *Soft Matter*, 2010, 6: 1539 ~ 1546
- 42 Feng J, Ge X T, Shang Y Z, Zhou L H, Liu H L, Hu Y. *Fluid Phase Equilib*, 2011, 302: 26 ~ 31
- 43 Pivkin I V, Karniadakis G E. *J Comput Phys*, 2005, 207: 114 ~ 128
- 44 Pivkin I V, Karniadakis G E. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 206001
- 45 de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. New York: Cornell University Press, 1979. 43 ~ 46
- 46 Symeonidis V, Karniadakis G E, Caswell B. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 076001
- 47 Moeendarbary E, Ng T Y, Pan H, Lam K Y. *Microfluid Nanofluid*, 2010, 8: 243 ~ 254
- 48 Marko J F, Siggia E D. *Macromolecules*, 1995, 28: 8759 ~ 8770

DISSIPATIVE PARTICLE DYNAMICS SIMULATIONS OF FLUID-DRIVEN POLYMER CHAINS THROUGH A MICROCHANNEL

GUO Jiayi, LI Xuejin, LIANG Haojun

(CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The dynamics of fluid-driven translocation of polymers chains through a microchannel is investigated by dissipative particle dynamics (DPD) approach. Unlike implicit solvent models, this approach naturally preserves many-body energetic and hydrodynamic interactions by incorporating explicit solvent particles in this approach. An externally applied body force is exerted on each solvent particle to generate a Poiseuille flow in the microchannel, which drives the polymer chain across the narrow channel. The DPD simulations show that the polymer chain undergoes “affine-deformation”, and three stages can be identified during the translocations: (1) the polymer chain initially drifts along the flow direction; (2) the polymer chain approaches the entrance of the narrow channel by undergoing a continuous conformational deformation to make its size match the pore size of the narrow channel, and part of polymer chain enter into the pore mouth of the narrow channel; (3) the polymer chain rapidly travels through the narrow channel to fulfill complete translocation. The results also show that the average translocation time steadily decreases with the increase of fluid flux. In addition, the results also demonstrate that chain rigidity exerts a considerable influence on the dynamics of polymer chain translocations, and the average translocation time steadily increases when the polymer becomes more rigid. These findings in this study may be helpful in understanding the dynamic behaviors of fluid-driven polymer and/or DNA molecules during the translocation processes.

Keywords Polymer chain translocation, Fluid-driven, Hydrodynamic interactions, Dissipative particle dynamics