

# 高分子在受限稀溶液中的结构和动力学性质

何彦东, 尤莉艳, 王晓琳, 吕中元, 李泽生  
(吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130021)

**摘要** 利用平衡态及非平衡态耗散粒子动力学模拟方法, 分别研究了平衡态和流场作用下受限高分子在稀溶液中的链结构和动力学. 采用没有滑移和密度涨落的边界条件模拟纳米管道环境, 进而研究了高分子回转半径和扩散系数对受限强度及高分子与溶剂间相互作用的依赖关系. 在非平衡态模拟中, 分别考虑了 Poiseuille 和 Couette 两种流场. 研究发现, 在这两种流场作用下, 高分子都随着溶剂与高分子排斥作用的降低而向管道中心迁移. 在强流场下, 在 Poiseuille 流场中高分子密度呈现出双峰分布, 而在 Couette 流场中则呈现为单峰分布.

**关键词** 耗散粒子动力学; 受限高分子; 稀溶液; Poiseuille 流场; Couette 流场

**中图分类号** O631      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2009)01-0191-05

随着微纳米流技术的发展, 高分子在受限稀溶液中的链结构和动力学已经越来越多地受到关注. 其应用背景包括印刷套色板、润滑油和石油再利用, 也关系到大分子在纳米管道中的运输, 例如 DNA 排序<sup>[1]</sup>、基因治疗中 DNA 通过微毛细管<sup>[2~7]</sup>及芯片实验技术的应用<sup>[8,9]</sup>等. 在这些强限制空间下, 管壁的影响更加突出, 同时流体动力学性质也不同于在非受限溶液中的情况. 这又会因高分子和墙壁的相互作用、墙壁的粗糙程度以及流场的存在而变得复杂. 因此高分子在受限稀溶液中的链结构及动力学的研究是非常重要的.

目前已经可以制备几十纳米甚至更小的微流和纳米流设备<sup>[8,10,11]</sup>, 实验发现, 高分子链向远离墙壁的方向迁移, 并且排空层(Depletion layer)厚度随着剪切速率的增加而增加<sup>[1,12]</sup>. Ma 和 Graham<sup>[13]</sup>借助珠簧哑铃模型发现粒子远离管壁向管道中心迁移, 并把这种现象归因于高分子和墙的流体动力学相互作用. Jendrejack 等<sup>[14]</sup>利用布朗动力学模拟了 Poiseuille 流场下高分子密度分布, 发现在管道中间出现局部最小值, 且最小值随着流速的增加而降低. Berk Usta 等<sup>[15,16]</sup>采用格子波耳兹曼方法, 发现高分子密度在管道中为双峰分布, 但随着限制强度的增加, 高分子向管壁迁移, 与 Jendrejack 等<sup>[14]</sup>的观点不同.

耗散粒子动力学(Dissipative Particle Dynamics, DPD)是一种适合研究介观尺度流体行为的模拟方法. 本文采用消除滑移和密度涨落的 DPD 方法研究高分子在受限稀溶液中的链结构和动力学, 并考虑了不同流场环境的影响.

## 1 方法与模型

### 1.1 DPD 方法

DPD 是由 Hoogerbrugge 和 Koelman<sup>[17]</sup>在 20 世纪 90 年代提出的一种基于动量守恒和 Gallilean 不变的介观模拟方法, 并逐渐演变到目前的形式<sup>[18~20]</sup>. 在 DPD 中, 所有粒子的运动遵循牛顿运动方程:

$$d\vec{r}_i/dt = \vec{v}_i, \quad d\vec{v}_i/dt = \vec{f}_i$$

粒子间的相互作用由成对的保守力、耗散力和随机力组成. 保守力是一个“软”力, 随着粒子间距离的增加而单调递减, 其作用形式如下:

收稿日期: 2008-06-11.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20490220, 20774036)和霍英东教育基金会(批准号: 114018)资助.

联系人简介: 吕中元, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子物理方向的研究. E-mail: luzhy@jlu.edu.cn

$$\vec{F}_{ij}^C = \alpha_{ij}(1 - r_{ij})\vec{e}_{ij}$$

式中,  $\alpha_{ij}$  为粒子  $i$  和  $j$  之间的最大排斥力为

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j, \quad r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|, \quad \vec{e}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$$

耗散力和随机力的作用形式为

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\vec{e}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})\vec{e}_{ij}, \quad \vec{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij})\theta_{ij}\vec{e}_{ij}$$

式中,  $w^D$  和  $w^R$  是两个依赖于  $r$  的权重函数.  $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$ ,  $\theta_{ij}$  是满足高斯分布和单位方差 (Unit variance) 的随机数,  $\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0$ , 并且

$$\langle \theta_{ij}(t)\theta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})\delta(t - t')$$

这个关系保证了不同作用粒子对在不同时刻的随机力是互不依赖, 互相独立的, 其对称关系  $\theta_{ij} = \theta_{ji}$  又保证了体系动量的守恒. 耗散力和随机力的权重函数符合下列关系:

$$w^D(r_{ij}) = [w^R(r_{ij})]^2, \quad \sigma^2 = 2\gamma k_B T^{[19]}$$

在模拟中, 设高分子链为珠簧模型, 键力为  $F_{ij}^s = -kr_{ij}$  ( $k = 10$ ). 粒子质量、粒子间相互作用截断半径  $r_c$  和温度  $k_B T$  选为体系的单位, 为方便起见, 均设为 1.

## 1.2 消除滑移和密度涨落的边界条件

由于 DPD“软”的作用势, 所以难以构建合理固体表面模型. 我们参考了 Pivkin 和 Karniadakis<sup>[21]</sup> 提出的消除滑移的固体边界条件方法. 在二维 DPD 模拟中, 两层 DPD 粒子被固定, 构成墙, 这些粒子分布在常规晶格点阵中, 粒子间的距离等于  $\rho_w^{-1/3}$ , 其中  $\rho_w = 3$  是固体墙粒子密度, 通过调节流体粒子和固体墙粒子间的有效相互作用参数  $\alpha_{wf}$  可以消除滑移, 在二维情况下,  $\alpha_{wf} = 10.8$ . 同时施加向后反弹条件使流体粒子不能穿过墙, 但由于这种方法在墙附近产生了粒子损耗及密度涨落, 进一步采用自洽算法<sup>[22,23]</sup>, 基于密度变化更新流体粒子与墙粒子的相互作用, 消除了密度涨落. 在模拟中  $X$  方向有周期边界条件, 并且长度足够大以避免有限尺寸效应的影响. 上下固体墙平行于  $X$  轴, 距离变化范围在  $H = 5 \sim 30$  之间. 对  $50 \times 30$  模拟箱中的 Poiseuille 流体进行模拟, 作用在流体上的外力等于 0.02 (DPD 单位). 速度、温度和密度分布如图 1 所示. 可见, 在这个表面模型中, 我们实现了消除滑移及密度涨落的边界条件.

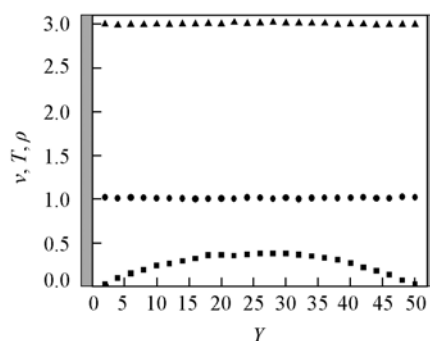


Fig. 1 Velocity, temperature and density profiles in the pressure driven flow

The driving force  $f = 0.05$  in the  $L_x = 50$ ,  $L_y = 30$ . The gray domains are the walls modelled by freezing DPD particles. ■  $v$ : Velocity; ●  $T$ : temperature; ▲  $\rho$ : density.

## 2 结果与讨论

### 2.1 平衡性质

高分子链在稀溶液中的平衡结构可以由其均方回转半径表征, 其动力学可以由沿着墙(或管壁)的扩散系数表征<sup>[24,25]</sup>, 根据爱因斯坦关系可以计算二维受限的扩散系数为

$$2D_{//}t = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \{R_{cm,x}(t + t_0) - R_{cm,x}(t_0)\}^2 \rangle$$

式中  $R_{cm,x}(t + t_0)$  是链质心在  $t + t_0$  时刻沿  $X$  轴方向的坐标. 为了对比  $R_g$  与  $N$  的标度关系在受限与非受限情况下的异同, 我们首先模拟得到非受限下  $R_g$  与  $N$  的关系, 如表 1 所示. 可见, 选用的模拟箱尺寸对链静态标度性质几乎没有影响, 满足关系  $R_g \sim N^{0.76}$ , 这与 Flory 指数在二维时  $\nu = 0.75$  相一致. 进一步利用 DPD 研究受限二维高分子稀溶液, 其溶液浓度小于 0.022, 溶剂与高分子间相互作用为

Table 1  $R_g$  for different chain lengths in different systems

$N$	$R_g @ 20r_c$	$R_g @ 30r_c$	$R_g @ 40r_c$	$R_g @ 50r_c$
20	1.68	1.69	1.68	1.71
30	2.24	2.30	2.28	2.33
40	2.90	2.83	2.87	2.85
50	3.34	3.42	3.32	3.39

$\alpha_{sp} = 25$ .

$R_g \sim N^{0.75}$  关系见图 2, 表明  $H > 10$  的限制没有影响高分子静态标度性质. 为了更好地揭示受限强度和分子链尺寸对扩散的影响, 进一步计算了平行于墙方向的扩散系数  $D_{//}$ . 图 3 给出两种不同限制强度下扩散系数对链长的依赖关系. 从图 3 可以看出, 扩散系数  $D_{//}$  无论是在强限制 ( $H = 5$ ) 还是中等限制 ( $H = 30$ ) 下, 均随着链长增加而降低, 对于  $H = 30$  标度指数为  $-2.08$ , 对于  $H = 5$  标度指数为  $-3.34$ , 而且分子链在强限制下比在中等限制下扩散得更慢, 表明强限制下的扩散系数更依赖于链长.

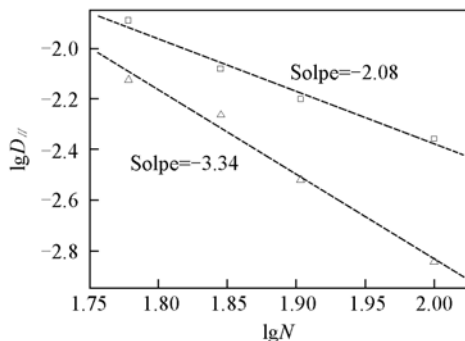


Fig. 3 Diffusion coefficient  $D_{//}$  vs. chain length  $N$

The moderate confinement corresponds to  $H = 30$  ( $\square$ ), strong confinement  $H = 5$  ( $\triangle$ ). The dash lines represent the fit of the data points to a power law with the exponents of  $-2.08$  and  $-3.34$ , respectively.

由图 4 给出限制强度与高分子的动力学的关系. 以链长  $N = 100$  为例, 选择溶剂与高分子的相互作用等于高分子与高分子相互作用. 图 4 表明, 扩散系数随着限制强度的减弱而增加, 反映了高分子与墙之间的相互作用限制了分子链的运动. 在中等限制 ( $H = 30$ ) 下,  $N = 100$  的高分子链的扩散系数  $D_{//} = 1.77 \times 10^{-2}$ , 比  $H \leq 20$  (图 4) 时大一个数量级. 当限制由弱变强时, 平行于墙的回转半径和垂直于墙的回转半径的差别也逐渐突显出来.

图 5 给出了强限制 ( $H = 5$ ) 下, 高分子链在沿着墙的方向被明显拉长,  $R_{gX} > R_{gY}$  [26].

同时, 我们也观察到高分子与溶剂之间的相互作用也影响着高分子链的构象. 当溶剂和高分子间相互作用分别为  $\alpha_p = 15, 20, 25, 30$  时,  $R_g$  随高分子与溶剂之间相互作用的增强而逐渐降低, 其值依次为 11.86, 9.96, 7.17, 2.82. 这种变化趋势和非限制下的趋势相似, 同样存在一个塌缩转变.

## 2.2 Poiseuille 流场下的性质

在 Poiseuille 流场下, 每个粒子都被施加一个外力, 取值范围从 0 到 0.07, 以保证体系温度保持恒定. 外场强度不同对高分子链质心密度分布影响很大. 由图 6(A) 可见, 在相同的限制 ( $H = 30$ ) 和溶剂环境下, 平衡态高分子质心密度分布只有一个单峰, 高分子倾向于分布在管道中间; 当外力逐渐增加, 高分子链质心密度分布明显出现远离中心的两个峰, 且管壁附近的高分子密度降低. 这种双峰的出现

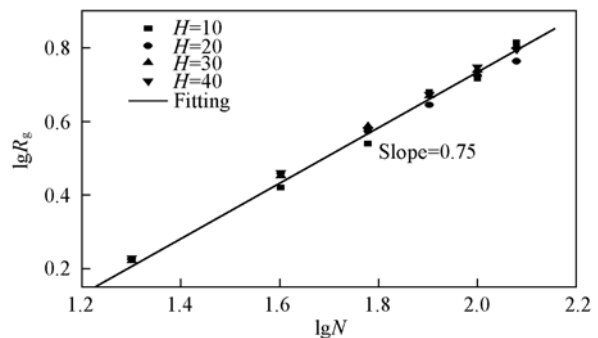


Fig. 2 Average radius of gyration of the polymer chain as a function of chain length  $N$  with different confinement strengths

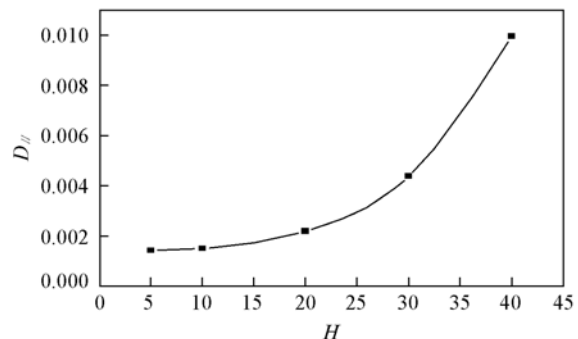


Fig. 4 Dependence of diffusion coefficient  $D_{//}$  on  $H$

Chain length:  $N = 100$ ; the interaction between solvent and polymer  $\alpha_{sp} = 25$ .

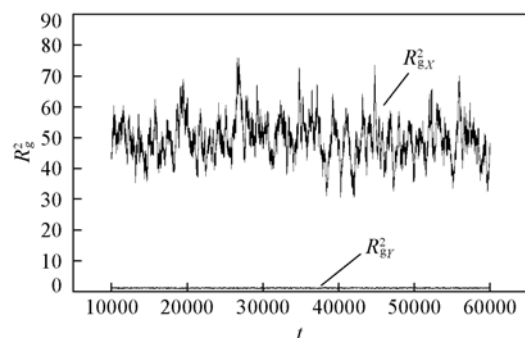


Fig. 5 Time evolution of the square radius of gyration of polymer with  $N = 100$  along  $X$  axis  $R_{gX}^2$ , and along  $Y$  axis  $R_{gY}^2$  in the case of strong confinement with  $H = 5$

是由于分子链向管壁迁移与向中心迁移相互竞争的结果<sup>[27]</sup>. 向管壁迁移是因为运动梯度指向管壁, 向中心迁移的动力来源于墙诱导的流体动力学相互作用, 与 Jendrejack 等<sup>[14]</sup>的结果一致. 我们进一步考虑了高分子与溶剂相互作用的变化对分子链迁移的影响[图 6(B)]. 当两者相互作用较小时, 高分子链更多地分布在管道中心, 这是由于链被溶胀的同时, 管壁诱导的流体动力学相互作用使其向远离管壁的方向移动. 当高分子与溶剂之间的相互作用与其自身相互作用相等时, 布朗流动<sup>[14]</sup>的作用逐渐显现出来, 与管壁诱导的流体动力学相互作用达到一个平衡, 使其密度分布出现双峰. 高分子与溶剂间相互作用继续增加时, 布朗流动起主要作用, 尖峰逐渐消失, 高分子链向靠近管壁的方向移动.

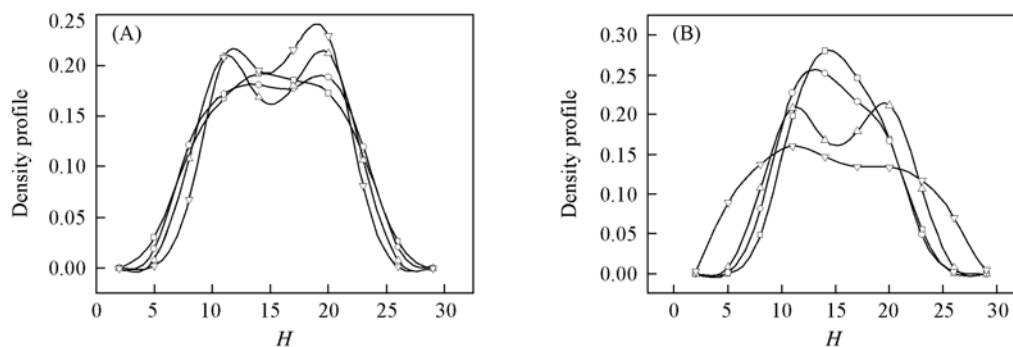


Fig. 6 Chain center of mass density profiles for chain with  $N=100$  at a moderate confinement ( $H=30$ )

(A) Symbols correspond to  $f=0$ (□),  $f=0.03$ (◇),  $f=0.05$ (△),  $f=0.07$ (▽). (B) The force added on each particle is  $f=0.05$ .  $\alpha_{sp}=15$ (□),  $20$ (○),  $25$ (△),  $30$ (▽).

### 2.3 Couette 流场下的性质

利用简单剪切<sup>[28]</sup>, 使上下两层墙以相同且平行于  $X$  轴的速度向相反的方向运动, 速度从 0.0 变化到 1.0, 可以产生直线速度分布的 Couette 流. 首先在相同限制和溶剂环境下, 改变剪切速率, 观察其对高分子质心密度分布的影响[图 7(A)]. 由图 7(A)可见, 无论剪切速率多大, 只在管道中心发现一个单峰, 和 Poiseuille 流场下的结果形成鲜明对比. 随着剪切速率增大, 峰高及墙附近的排空层厚度均增加. 说明简单剪切使高分子向管道中心迁移, 主要可以归因于均一剪切流下管壁诱导流体动力学的作用. 同时, 溶剂与高分子间相互作用的变化, 也对高分子迁移有很大的影响.

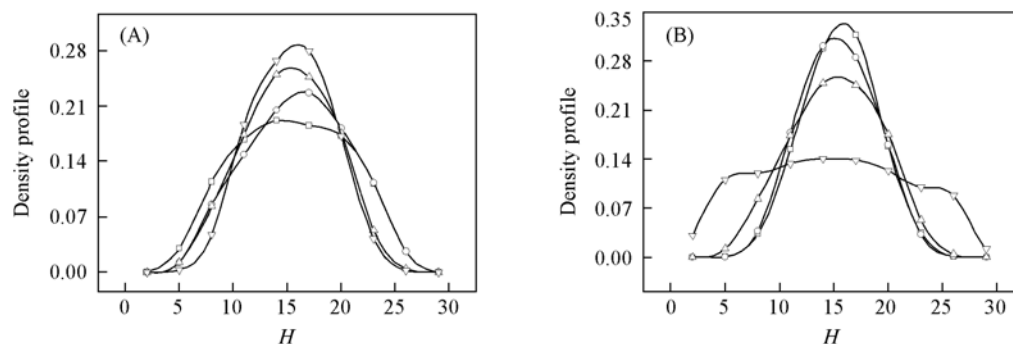


Fig. 7 Chain center of mass density profiles for chain with  $N=100$  at a moderate confinement ( $H=30$ )

(A)  $\gamma=0$ (□),  $0.1$ (○),  $0.5$ (△),  $1.0$ (▽); (B)  $\alpha_{sp}=15$ (□),  $20$ (○),  $25$ (△),  $30$ (▽).

当高分子与溶剂间作用力较小时, 高分子能更充分地 与溶剂混合, 从而管壁诱导的流体动力学相互作用会带动高分子向管道中心迁移. 当相互作用力逐渐增大时, 流体动力学相互作用逐渐减弱, 所以高分子不易向管道中心迁移, 而是更均一地分布在管道中. 同时, Couette 流中高分子向墙运动的趋势不明显, 所以没有 Poiseuille 流场下的双峰[图 7(B)].

### 参 考 文 献

- [1] Fang L., Hu H., Larson R. G. J. Rheol. [J], 2005, **49**: 127—138
- [2] Nykypanchuk D., Strey H. H., Hoagland D. A. Science [J], 2002, **297**: 987—990
- [3] Maier B., Rädler J. O. Phys. Rev. Lett. [J], 1999, **82**: 1911—1914

- [ 4 ] Reisner W. , Morton K. J. , Riehn R. , *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J] , 2005 , **94** : 196101(1)—196101(4)
- [ 5 ] Tegenfeldt J. O. , Prinz C. , Cao H. , *et al.* . Proc. Nat. Acad. Sci. [J] , 2004 , **101** : 10979—10983
- [ 6 ] Riehn R. , Lu M. , Wang Y. M. , *et al.* . Proc. Nat. Acad. Sci. [J] , 2005 , **102** : 10012—10016
- [ 7 ] Doyle P. S. , Bibette J. , Bancaud A. , *et al.* . Science[J] , 2002 , **295** : 2237—2240
- [ 8 ] Han J. , Graighead H. G. . Science[J] , 2000 , **288** : 1026—1029
- [ 9 ] Hu G. , Gao Y. , Sherman P. M. , *et al.* . Microfluid Nanofluid[J] , 2005 , **1** : 346—355
- [ 10 ] Gorman B. R. , Wikswo J. P. . Microfluid Nanofluid[J] , 2008 , **4** : 273—285
- [ 11 ] Balducci A. , Mao P. , Han J. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2006 , **39** : 6273—6281
- [ 12 ] Chen Y. L. , Graham M. D. , de Pablo J. J. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2005 , **38** : 6680—6687
- [ 13 ] Ma H. , Graham M. D. . Phys. Fluids[J] , 2005 , **17** : 083103-1—13
- [ 14 ] Jendrejack R. M. , Schwartz D. C. , de Pablo J. J. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 2004 , **120** : 2513—2529
- [ 15 ] Berk Usta O. , Ladd A. J. C. , Butler J. E. . J. Chem. Phys. [J] , 2005 , **122** : 094902-1—11
- [ 16 ] Berk Usta O. , Butler J. E. , Ladd A. J. C. . Phys. Fluids[J] , 2006 , **18** : 031703-1—4
- [ 17 ] Hoogerbrugge P. J. , Koelman J. M. V. A. . Europhys. Lett. [J] , 1992 , **19** : 155—160
- [ 18 ] Schlijper A. G. , Hoogerbrugge P. J. , Manke C. W. . J. Rheol. [J] , 1995 , **39** : 567—579
- [ 19 ] Español P. . Phys. Rev. E[J] , 1995 , **52** : 1734—1742
- [ 20 ] Groot R. D. , Warren P. B. . J. Chem. Phys. [J] , 1997 , **107** : 4423—4435
- [ 21 ] Pivkin I. V. , Karniadakis G. E. . J. Comput. Phys. [J] , 2005 , **207** : 114—128
- [ 22 ] Qian H. J. , Chen L. J. , Lu Z. Y. , *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J] , 2007 , **99** : 068301-1—4
- [ 23 ] Pivkin I. V. , Karniadakis G. E. . Phys. Rev. Lett. [J] , 2006 , **96** : 206001-1—4
- [ 24 ] Allen M. P. , Tildesley D. J. . Computer Simulations of Liquids[M] , Oxford: Oxford Science, 1987
- [ 25 ] Lu Z. Y. , Hentschke R. . Phys. Rev. E[J] , 2002 , **65** : 041807-1—5
- [ 26 ] Hernández-Ortiz J. P. , Ma H. B. , de Pablo J. J. , *et al.* . Phys. Fluids[J] , 2006 , **18** : 123101-1—12
- [ 27 ] Hernández-Ortiz J. P. , de Pablo J. J. , Graham M. D. . Phys. Rev. Lett. [J] , 2007 , **98** : 140602-1—4
- [ 28 ] LIU Wei(刘伟) , QIAN Hu-Jun(钱虎军) , LÜ Zhong-Yuan(吕中元) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2007 , **28**(3) , 548—551

## Structure and Dynamics of Confined Polymer Chain in Dilute Solution

HE Yan-Dong, YOU Li-Yan, WANG Xiao-Lin, LÜ Zhong-Yuan\* , LI Ze-Sheng

(State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130021, China)

**Abstract** The structure and dynamics of confined single polymer chain in dilute solution, either in equilibrium or subjected to different flow fields, are investigated by means of dissipative particle dynamics simulations. The no-slip boundary condition without density fluctuation near the wall is taken into account to mimic the environment of a nanochannel. The dependence of the radius of gyration and the diffusion of the chain on the strength of the confinement and the solvent quality is studied. In non-equilibrium systems, both the Couette flow and the Poiseuille flow acting on a dilute polymer solution are investigated. The effect of the interaction between polymer and solvent under these two flow conditions are found to be the same: the polymer migrates to the center of the channel when the interaction was reduced. With increasing the flow strength, there are two peaks with a dip in the center of the polymer density profile in the Poiseuille flow and only one peak in the center in the Couette flow, which are in agreement with the previous investigations.

**Keywords** Dissipative particle dynamics; Confined polymer; Dilute solution; Poiseuille flow; Couette flow  
(Ed.: W, Z)