

准二维受限体系中高分子链的动力学研究

谢冲墨^{1,2}, 卢宇源¹, 安立佳¹, 王振华¹, 王健³, 李明伦^{1,2}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所高分子科学与技术全国重点实验室, 长春 130022;

2. 中国科学技术大学应用化学与工程学院, 合肥 230026;

3. 沧州师范学院化学与化工学院, 沧州 061001)

摘要 拓扑约束对高分子链动力学行为的影响是凝聚态物理与软物质科学领域的核心科学问题之一. 本文通过构建具有规则/无规拓扑结构及刚性/柔性拓扑约束的准二维受限模型, 结合分子动力学模拟方法, 探究了拓扑约束的静态几何特征(间距、有序性)与动态涨落(柔性链阵列)对高分子链平衡态构象及非平衡态动力学行为的调控规律. 研究表明: 在规则刚性点阵约束下, 测试链的扩散系数(D)与松弛时间(τ_R)和链长(N)之间满足经典标度关系 $D \sim N^{-1.5}$ 和 $\tau_R \sim N^3$, 其静态尺寸与点阵间距无关, 与理论预测高度吻合; 在小间距条件下, 无规刚性点阵中的高分子链动力学行为与规则点阵体系几乎等效, 表明平衡态拓扑涨落未显著改变有效约束管径的均匀性, 这一发现修正了 Muthukumar 随机介质模型的预期; 柔性链阵列的动态涨落(如构象重排)可引发“动态约束增强效应”, 测试链的短时内部运动与长时整体扩散发生解耦, 其整链松弛时间较刚性约束体系提升约3倍, 其本质源于拓扑摩擦的额外贡献; 在恒速拉伸过程中, 测试链受力呈现显著“过冲”现象, 且整链摩擦系数随拉伸速率非线性增加, 直接证实了拓扑摩擦对高分子链非线性力学响应的核心作用. 本文研究结果为深入理解复杂受限体系的动力学规律及指导高分子材料动态性能优化提供了理论依据.

关键词 准二维受限体系; 拓扑约束; 分子动力学; 拓扑摩擦; 管子模型

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250247

Study on the Dynamics of Polymer Chains in Quasi-two-dimensional Confined Systems

XIE Chongmo^{1,2}, LU Yuyuan¹, AN Lijia¹, WANG Zhenhua^{1*}, WANG Jian^{3*}, LI Minglun^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Cangzhou Normal University, Cangzhou 061001, China)

Abstract The influence of topological constraints on the dynamic behavior of polymer chains constitutes a core scientific challenge in condensed matter physics and soft matter science. Herein, we employed molecular dynamics simulations to systematically investigate how static geometric features and dynamic flexibility of topological

收稿日期: 2025-09-05. 网络首发日期: 2025-10-15.

联系人简介: 王振华, 男, 博士, 副研究员, 主要从事高分子溶液和熔体动力学方面的研究. E-mail: zhwang@ciac.ac.cn

王健, 男, 博士, 副教授, 主要从事嵌段共聚物合成与模拟计算方面的研究. E-mail: wangjian3790@126.com

李明伦, 男, 博士, 研究员, 主要从事聚电解质及带电生物大分子的理论及计算模拟方面的研究. E-mail: mlli@ciac.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22341304, 22303100)和国家重点研发计划项目(批准号: 2020YFA0713601, 2023YFA1008800)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22341304, 22303100) and the National Key Research and Development Program of China (Nos.2020YFA0713601, 2023YFA1008800).

constraints regulate the equilibrium conformations and non-equilibrium dynamics of polymer chains within quasi-two-dimensional confinement models, encompassing both regular/disordered topological structures and rigid/flexible topological constraints. Under regular rigid lattice confinement, the diffusion coefficient (D) and relaxation time (τ_R) vs. the chain length (N) of the test chain adhere to the classical scaling relationships $D \sim N^{-1.5}$ and $\tau_R \sim N^3$ with static dimensions independent of the lattice spacing—a result in excellent agreement with theoretical predictions. For small spacing regimes, the dynamic behavior of polymer chains in disordered rigid lattices is nearly equivalent to that in regular lattice systems, indicating that equilibrium topological fluctuations do not significantly alter the uniformity of the effective confinement tube diameter. This finding revises the expectations of Muthukumar's random medium model. Conformational rearrangements of flexible chains induce a “dynamic constraint enhancement effect”: short-time internal motions and long-time overall diffusion of the test chain become decoupled, with the whole-chain relaxation time increasing by approximately 3-fold compared to rigid constraint systems. This effect arises from the additional contribution of topological friction. During constant-velocity stretching, the force on the test chain exhibits a significant overshoot phenomenon, and the whole-chain friction coefficient increases nonlinearly with stretching rate, directly confirming the critical role of topological friction in the nonlinear mechanical response of polymer chains. This work offers insights to deepen the understanding of dynamic laws in complex confined systems and may guide the optimization of polymer material dynamic properties.

Keywords Quasi-two-dimensional confined system; Topological constraint; Molecular dynamics; Topological friction; Tube model

高分子链在复杂环境中的动力学行为是连接分子结构与宏观材料性能的桥梁,其本质在于拓扑约束与链段运动的多尺度耦合^[1-7]. 这一问题的复杂性不仅体现在分子运动时间尺度跨越十几个数量级(从皮秒级的局部振动到秒级的整体扩散),更源于拓扑约束(如链间缠结、空间限域)对动力学行为的非线性响应^[5-7]. 阐明拓扑约束的物理本质及其对动力学的影响规律不仅可以推动高分子物理理论的深化,而且能为功能高分子材料(如超分子凝胶、纳米复合材料)的设计与应用提供指导^[8-12]. 事实上,自高分子学科建立以来,理论模型的研究始终围绕拓扑约束的简化与描述展开. Rouse 模型^[13]首次将高分子链抽象为珠-簧链系统,通过解耦链段运动成功预测了单链及非缠结体系的动力学行为(如扩散与松弛时间标度),但其完全忽略链间不可穿越性的假设,使其无法解释长链缠结体系的黏弹性行为.

为突破这一局限, de Gennes 基于凝胶网络中高分子链的运动特征,提出了“蛇行(Reptation)”模型,认为链的运动被限制在由周围链形成的虚拟“管道”内,只能沿管道轴向做蛇行运动. 该模型首次引入拓扑约束的几何描述,给出了缠结体系中松弛时间(τ)与链长(N)的三次方标度关系($\tau \propto N^3$),为后续理论发展奠定了基础^[14]. Doi 与 Edwards^[15-19]进一步发展了“管子模型(Tube Model)”,通过引入“管道直径”和“轮廓长度涨落”等参量或效应,系统建立了缠结高分子的线性黏弹性理论,成功解释了动态模量平台区及末端松弛行为等典型实验现象^[20-24]. 随着实验技术(如中子散射和单分子荧光)与分子模拟的发展,经典管子模型的核心假设逐渐暴露出局限性^[25-28].

一方面,经典管子模型假定管道对链的横向约束为谐振子势,且管道直径为常数^[15-19]. 但 Schweizer 等^[29,30]基于动态平均场理论的研究表明,横向约束势呈现显著的非谐振特性,其强度随链段间距的增大呈指数衰减; Larson 等^[31]通过分子动力学模拟进一步发现,管道直径并非固定值,而是随观测时间尺度的增加逐渐增大(即“管子软化”现象),这直接挑战了模型对约束强度的描述.

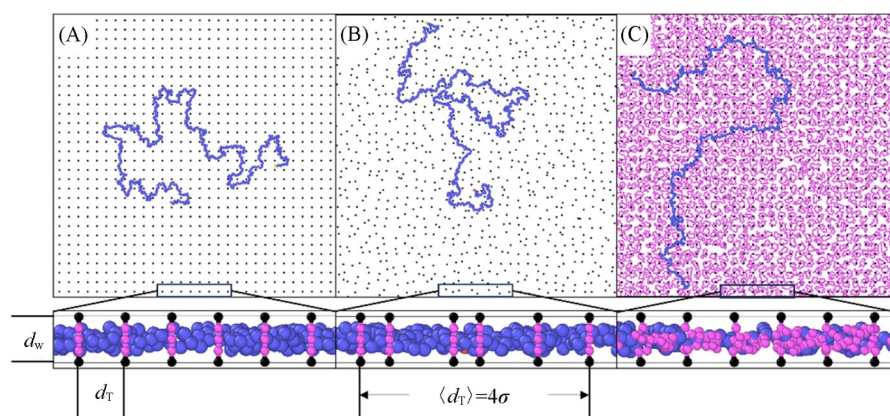
另一方面,管子模型假设链沿平行管道轴向的运动无势垒^[15-19]. 本课题组与美国加州理工学院王振纲(Zhen-Gang Wang)教授团队合作,基于 de Gennes 经典凝胶网络模型的模拟研究表明:在二维周期点阵约束下,空间障碍不仅引入了传统的 Rouse 摩擦(黏性效应),还通过拓扑相互作用产生了额外的拓扑摩擦;同时,拉伸状态下高分子链的拓扑力存在显著的“过冲行为”,暗示局部拓扑约束的动态演化可能对整体动力学产生重要影响^[32]. 与传统的 Rouse 摩擦不同,这里的拓扑摩擦是指在高分子熔体中,除 Rouse 摩擦之外,高分子链因其不可贯穿性所形成的复杂拓扑约束而导致的额外摩擦,是链间多体缠结相互作用的动态体现,具有显著的时空异质性. 这些结果均与经典管子模型的光滑管道假设相

矛盾, 揭示了拓扑约束的动力学本质尚未被充分理解. 值得注意的是, 前期工作^[32]中对“拓扑力”的定义依赖于特定的模型参数, 难以量化拓扑摩擦对动力学的贡献权重, 其物理本质仍需更严谨的模拟计算与理论分析.

本文通过构建3种具有不同拓扑特征的准二维受限模型, 采用分子动力学模拟, 系统研究了测试链在平衡态(如均方末端距、链段取向关联)与非平衡态(如应力松弛、拉伸响应)下的动力学行为. 通过对比约束强度和障碍的对称性对测试链运动模式(如Rouse模态、蛇行扩散)的影响, 发现了拓扑约束的几何特征与拓扑摩擦效应的内在关联, 为完善缠结高分子流体动力学分子理论提供了新的物理图像.

1 模型与方法

为系统研究拓扑约束的几何特征与动态性质对高分子链动力学的影响, 本文构建了3种具有明确对比性的准二维受限模型(Scheme 1), 具体设计如下:



Scheme 1 Schematic of the quasi-two-dimensional confined systems

(A) Periodic obstacles model with rigid chains arranged in a 2D lattice; (B) random obstacles model with rigid chains at random positions with average spacing $\langle d_r \rangle = 4\sigma$; (C) chain obstacles model with flexible chains of length $N_{\text{obs}} = 17$ replacing rigid obstacles in the periodic lattice.

(1) 规则点阵模型[Periodic Obstacles Model, Scheme 1(A)]: 该模型中, 受限环境由末端固定的刚性高分子链构成周期性排列的点阵. 刚性链的取向垂直于受限平面, 其空间分布满足二维周期性, 点阵间距(d_r , 相邻点阵中心的距离)作为核心调控参数, 取值为 $d_r = 3\sigma, 4\sigma, 5\sigma, 6\sigma$ (σ 为Lennard-Jones势能^[33]的尺寸单位), 以实现拓扑约束强度的定量调控.

(2) 无规点阵模型[Random Obstacles Model, Scheme 1(B)]: 为探究点阵有序性的影响, 无规点阵模型采用与规则点阵等数目的刚性链, 但点阵中心位置在二维平面内随机分布. 为确保与规则点阵的可比性, 其平均点阵间距($\langle d_r \rangle$)固定为 4σ (与规则点阵中 $d_r = 4\sigma$ 的体系粒子密度一致).

(3) 柔性链阵列模型[Flexible Obstacles Model, Scheme 1(C)]: 为引入动态拓扑约束(即点阵自身的构象涨落), 该模型将规则点阵中的刚性链替换为末端固定的柔性高分子链. 柔性链的结构与测试链一致, 其自身的热运动可模拟真实体系中“动态障碍物”对测试链的影响.

所有模型的三维尺寸统一设置为 $4R_{g0} \times 4R_{g0} \times d_w$, 其中 R_{g0} 为最长测试链($N=500$)在平衡态的均方根回转半径(确保测试链运动不受边界效应干扰); d_w ($d_w = 4\sigma$)为垂直于二维平面(z 方向)的受限间距, 通过墙势实现准二维约束. 测试链的链长(N)设置为50, 100, 200, 300, 400和500, 以覆盖从非缠结到弱缠结, 再到强缠结的动力学区域. 柔性链阵列的链长固定为 $N_{\text{obs}} = 17$. 所有链的单体质量统一设置为 $m=1$ (约化单位).

测试链与柔性链阵列模型均采用经典的Kremer-Grest珠-簧模型^[33], 该模型已被广泛验证可准确描述高分子链的平衡态与动力学性质^[24,34,35]. 模型中, 每条高分子链由 N 个球形单体组成, 单体之间的非

键相互作用通过 Lennard-Jones (LJ) 势能 [$U_{\text{LJ}}(r_{ij})$] 来描述:

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中: σ 和 ε 分别为尺寸单位和能量单位, $\sigma=1$, $\varepsilon=1$; 截断距离 $r_c=2^{1/6}\sigma$ (仅考虑排斥相互作用, 避免非物理吸引导致的链聚集). 键连相互作用通过有限伸长非线性弹性 (FENE) 势能来描述:

$$U_{\text{FENE}}(r_{ij}) = -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right] \quad (2)$$

式中: k 为弹簧强度, $k=30\varepsilon/\sigma^2$; R_0 为最大键长, $R_0=1.5\sigma$, 以确保链的可伸展性与分子模拟中的数值稳定性. 为了模拟准二维的受限体系, 在 z 方向 (垂直于点阵平面) 引入平板墙势, 限制测试链与点阵链在准二维空间中运动, 平板墙势形式为

$$U_{\text{wall}}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (r < r_c) \quad (3)$$

式中: r 为链单体与墙之间 (在 z 方向) 的距离. 确保体系严格限制在厚度为 $d_w=4\sigma$ 的准二维空间中. 刚性点阵的“粒子”或柔性链阵列的单体均通过式 (1) 的 LJ 势与测试链单体相互作用 (排斥体积效应), 无额外化学键作用.

本文采用 Langevin 动力学模拟, 通过热浴维持体系温度 $T=1.0\varepsilon/k_B$ (k_B 为玻尔兹曼常数), 摩擦系数为 $\zeta=0.1\tau^{-1}$ [τ 为时间单位, $\tau=\sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$]. 平衡态模拟的时间步长为 $\Delta t=0.01\tau$, 非平衡态拉伸过程采用 $\Delta t=0.005\tau$ 以提高精度. 所有体系在数据采集前均进行充分平衡: 首先进行 $2 \times 10^8\tau$ 的预平衡 (确保链构象达到平衡态), 随后进行 $8 \times 10^8\tau$ 的动力学模拟, 每 $5 \times 10^5\tau$ 记录一次构象数据. 为消除统计误差, 每个体系独立运行 20 个平行样本, 最终结果为 20 个样本的系综平均.

通过以下物理量表征测试链的平衡态与动力学性质: (1) 平衡态结构: 均方末端距 $\langle R_e^2 \rangle$ 和均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$; (2) 动力学性质: 均方位移 (MSD)、扩散系数 D (由 MSD 的长时线性区斜率计算); (3) 拓扑约束效应: 通过对比不同点阵模型中测试链的 D 与 d_T 及 N 的标度关系, 量化拓扑摩擦对链动力学的抑制作用. 所有分子动力学模拟均基于 LAMMPS 平台完成.

2 结果与讨论

2.1 规则点阵模型

规则点阵模型通过精确调控点阵间距可为研究拓扑约束强度对高分子链动力学的影响提供基准体系. 图 1 示出了不同链长 N 的测试链在准二维规则点阵中的平衡态尺寸 (均方末端距 $\langle R_e^2 \rangle$ 和均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$). 结果表明, 当链长固定时, $\langle R_e^2 \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle$ 不随点阵间距 d_T ($3\sigma \sim 6\sigma$) 变化, 说明拓扑约束强度的改变不影响链的平衡态构象; 而当 d_T 固定时, 尺寸与链长的标度关系为 $R_g = \langle R_g^2 \rangle^{1/2} \sim N^{3/4}$ 和 $R_e = \langle R_e^2 \rangle^{1/2} \sim N^{3/4}$, 与二维自回避行走 (SAW) 链的理论预测一致^[1], 表明受限体系中测试链仍保持理想的无规线团特征.

进一步通过均方位移和末端矢量自相关函数分析了高分子链的动力学行为. 二维体系扩散系数由 MSD 的长时线性区斜率计算 ($\text{MSD}_{t \rightarrow \infty} = 4Dt$), 松弛时间 (τ_R) 由末端矢量自相关函数衰减至 $1/e$ 处的时间定义. 为消除链长差异的影响, 本文引入约化扩散系

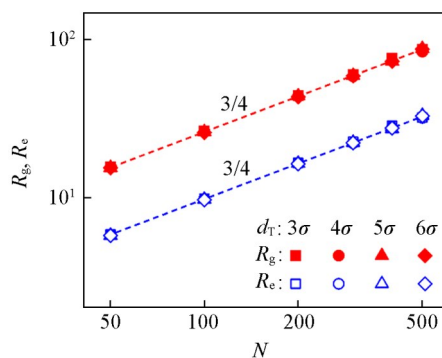


Fig. 1 Equilibrium size of polymer chains in periodic obstacles model with varying d_T . Mean square end-to-end distance $\langle R_e^2 \rangle$ and mean square radius of gyration $\langle R_g^2 \rangle$ as functions of chain length (N).

数(D^* , $D^* \equiv D/D_{N=50}$)和约化松弛时间(τ_R^* , $\tau_R^* \equiv \tau_R/\tau_{R, N=50}$). 对于非缠结体系, 经典Rouse模型预测, 高分子链的扩散系数和松弛时间分别满足: $D = k_B T / (N\zeta) \sim N^{-1}$ 和 $\tau \sim R^2 / D \sim N^2$. 对于缠结高分子体系, 管子模型预测高分子链的扩散系数和松弛时间分别满足 $D = k_B T N_e / (N^2 \zeta) \sim N^{-2}$ 和 $\tau \sim \tau_e (N/N_e)^3 \sim N^3$. 由图2(A)和(B)可见, 规则点阵中 $D^* \sim N^{-1.5}$ 且 $\tau_R^* \sim N^3$, 这与经典理论预测的缠结高分子体系的标度关系一致. 此处 $N^{-1.5}$ 源于准二维受限条件, 即 $D \sim R^2 / \tau_R \sim N^{3/2} / N^3 \sim N^{-1.5}$.

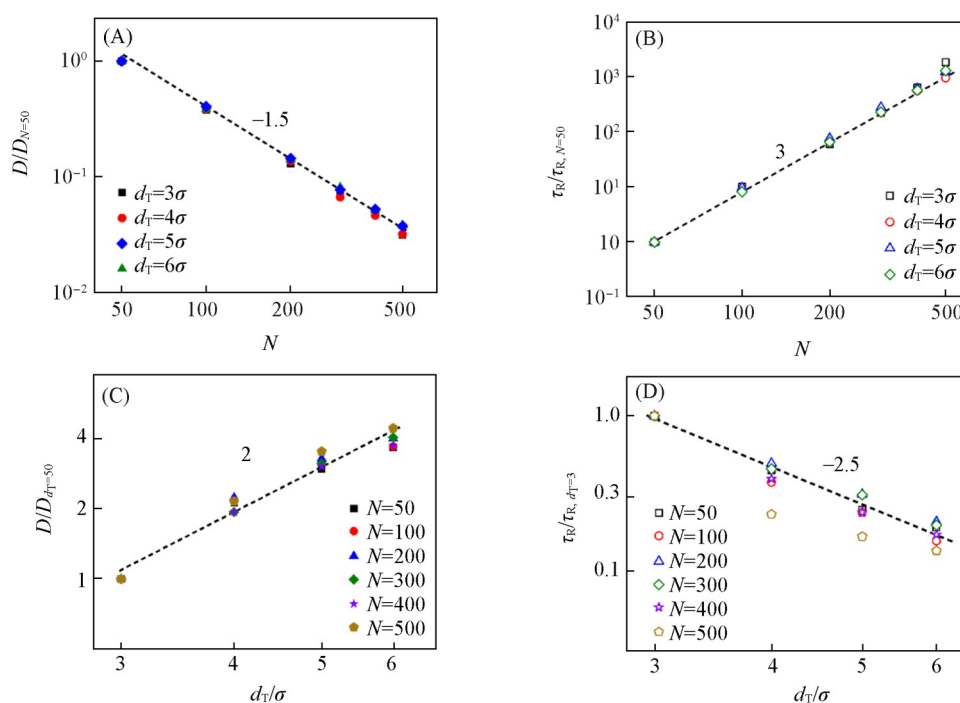


Fig. 2 Dependence of normalized dynamics on chain length and lattice spacing in the periodic obstacles model

(A) Reduced diffusion coefficient $D^* \equiv D/D_{N=50}$ vs. N ; (B) reduced relaxation time $\tau_R^* \equiv \tau_R/\tau_{R, N=50}$ vs. N ; (C) diffusion coefficient D vs. lattice spacing d_T ; (D) relaxation time τ_R vs. d_T .

图2(C)和(D)示出了点阵间距对动力学的影响. 可见, 扩散系数随 d_T 增大而增加 ($D \propto d_T^2$), 松弛时间随 d_T 增大而减小 ($\tau_R \propto d_T^{-2.5}$). 这一结果表明, 点阵间距越小(约束越强), 管道等效摩擦越强, 导致扩散变慢、松弛变缓, 表明 d_T 确实是调控拓扑约束的关键参数.

2.2 无规点阵模型

Muthukumar 等^[36-39]的 Monte Carlo 模拟表明, 随机介质中的高分子链可能因“笼效应”而表现出反常动力学行为(如 $D \sim N^{-2.9}$, $\tau_R \sim N^{4.0}$), 与规则周期介质截然不同. 为验证这一现象是否在准二维体系中存在, 本文构建了平均间距 $\langle d_T \rangle = 4\sigma$ 的无规点阵模型(与规则点阵 $d_T = 4\sigma$ 的障碍物密度相同). 平衡态性质模拟结果显示[图3(A)], 无规点阵中测试链的尺寸与链长仍满足 $R_g \sim N^{3/4}$, 且与规则点阵的绝对尺寸几乎重合, 表明点阵无序性不改变链的平衡态构象. 在动力学行为方面, 当链长 $N > 100$ 时, 无规点阵的扩散系数稍微高于规则点阵[图3(B)], 且两者的标度关系几乎相同 ($D \sim N^{-1.5}$); 更重要的是, 松弛时间也基本一致[图3(C)], 均满足 $\tau_R \sim N^3$.

上述结果与 Muthukumar 等的差异源于约束尺度和障碍物体积分数的不同: 一方面, Muthukumar 模型中随机介质的“笼尺寸”与链尺寸相当, 导致整条链被局域化; 而本模型中, 链尺寸(如 $N=500$ 时, $R_g \approx 33\sigma$) 远大于点阵单体间距 ($\langle d_T \rangle = 4\sigma$), “笼子”仅限制局部链段, 整链跨越多个“笼子”. 另一方面, Muthukumar 等^[36-39]在障碍物体积分数为 0.4~0.5 的体系中发现上述反常动力学行为. 而本模型中随机障碍点阵的体积较小, 测试链并未表现出反常动力学行为, 这与 Muthukumar 等的结果并不冲突(随着障碍物体积分数趋近于 0, Muthukumar 随机介质模型中的反常动力学消失). 因此, 在准二维无规点阵

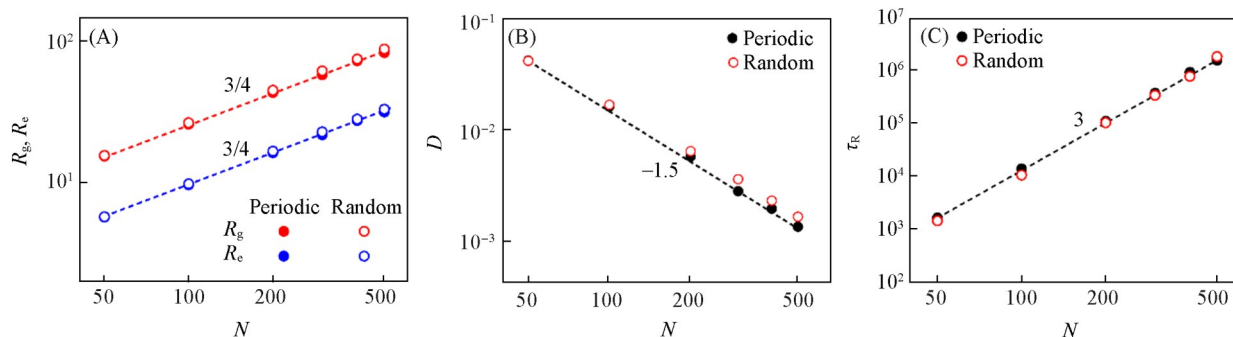


Fig. 3 Comparison of equilibrium dimensions and dynamic properties between periodic obstacles model ($d_t=4\sigma$) and random obstacles model ($\langle d_t \rangle=4\sigma$)

(A) Radius of gyration R_g, R_e vs. N ; (B) diffusion coefficient D vs. N ; (C) relaxation time τ_R vs. N .

中, 无序性几乎不影响高分子链的平衡态动力学性质, 仅轻微影响高分子链扩散的绝对速率, 可能源于高分子更偏向于呆在笼子较大的区域, 从而导致摩擦力稍小(几乎不可分辨). 值得指出的是, 这也是在平衡态条件下, 熔体中高分子链的局部涨落导致的管径涨落在较大的时间尺度上不会影响高分子链的动力学标度率, 即将高分子链所在的虚拟管道等效为均匀管道的原因.

2.3 柔性链阵列模型

由图4(A)可见, 与刚性点阵相比, 柔性链阵列中测试链的尺寸增大, 表现出溶胀效应. 动力学分析显示[图4(B)和(C)], 柔性链阵列中测试链的扩散系数和松弛时间与链长的标度关系仍为 $D \sim N^{-1.5}$ 和 $\tau_R \sim N^3$, 与刚性点阵及管子模型(二维)的理论预测一致^[10]. 这表明, 在平衡态条件下, 尽管障碍由刚性变为柔性, 拓扑约束对动力学的主导作用机制(如 Reptation 运动)未发生改变, 标度律作为普适性规律得以保留. 然而, 关键的差异体现在动力学参数的绝对数值上: 由图4(B)可见, 柔性链阵列与刚性点阵的扩散系数(D)几乎重合; 但松弛时间(τ_R)却显著增大, 根据测试链长的不同($N=50$ 至 $N=500$), 柔性链阵列中的 τ_R 约为刚性点阵的 2.3~4.3 倍[图4(C)和(D)]. 这一“扩散系数相近而松弛时间显著增大”

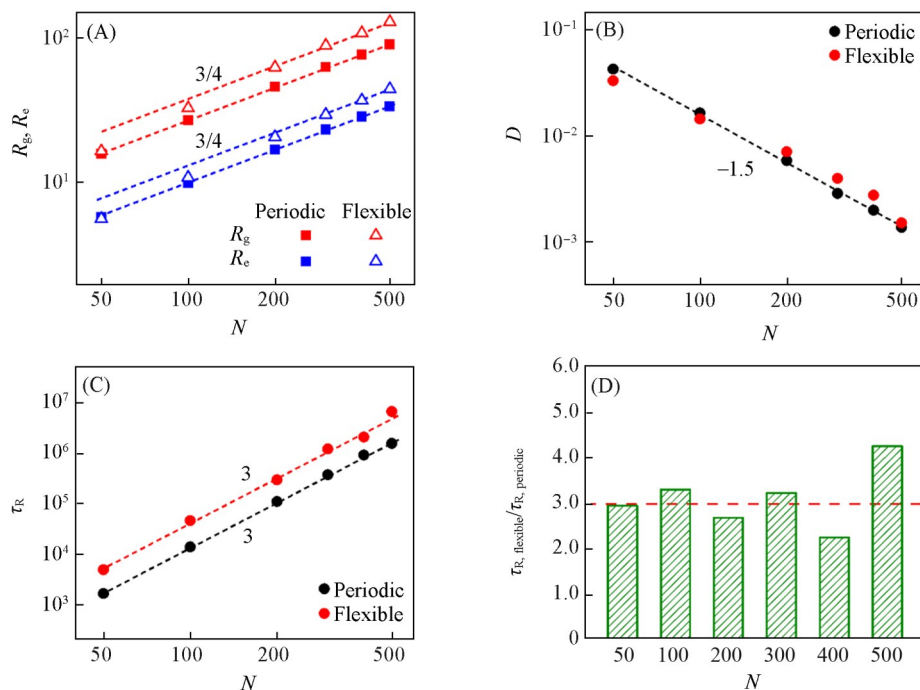


Fig. 4 Effect of flexible obstacles on chain dynamics ($d_t=4\sigma$)

(A) R_g and R_e vs. N ; (B) D vs. N ; (C) τ_R vs. N ; (D) comparison of relaxation times between rigid periodic obstacles and flexible chain obstacles with $N_{\text{obs}}=17$.

的矛盾现象揭示了动态拓扑约束对动力学影响的多尺度特性. 鉴于此, 利用本课题组先前提出的“动态拓扑摩擦增强效应”来解释这一现象^[30]. 在刚性点阵中, 障碍是静态的, 测试链感受到的拓扑约束源于固定的空间位阻, 等效于“静态管道”; 而在柔性链阵列中, 障碍链自身的热运动(如链段振动、构象翻转)会与测试链的运动产生动态耦合: 松弛时间 τ_R 主要反映测试链内部构象重排(如链段取向、局部弯曲)的动力学, 依赖于中短时间尺度(τ 量级)的拓扑约束. 柔性链阵列在测试链运动时发生动态重排, 可能与测试链形成瞬时的“动态缠结”, 导致测试链在调整局部构象时需要克服额外的拓扑能垒, 即“动态拓扑摩擦”增大. 这种摩擦对高频、局域的内部运动影响更加显著, 因此 τ_R 显著延长. 扩散系数反映测试链的整体迁移能力, 依赖于长时间尺度(远大于障碍链的松弛时间)的拓扑约束平均效应. 尽管柔性链阵列在短时尺度上动态涨落, 表现出异质性; 但在长时尺度下, 其平均效应表现为黏性效应, 测试链的整体 Reptation 路径所受的平均约束强度相近, 因此长时扩散系数趋于一致. 这种动态拓扑约束导致测试链“短时内部运动受阻、长时整体扩散不受限”的解耦现象, 揭示了柔性链阵列对拓扑摩擦的调控具有明确的时间尺度依赖性. 在准二维受限体系中, 障碍的动态重排能力使其成为调控短时拓扑摩擦(进而影响材料的黏弹响应及介电损耗等高频性质)的关键参数, 为设计具有特定动态功能的高分子材料(如阻尼材料、刺激响应性凝胶等)提供了新的物理视角.

2.4 非平衡态动力学

为进一步揭示拓扑约束的本质, 对上述3种点阵中的测试链进行了恒速拉伸(拉伸速率 $v_p=0.01\sim 0.25\sigma/\tau$), 通过末端虚拟单体的受力(f)表征非平衡动力学响应. 拉伸流程为: 在测试链一端引入虚拟单体[仅与末端单体通过谐振子(Harmonic)势作用, 虚拟弹簧强度系数 $K=10\varepsilon/\sigma^2$], 施加恒定拉伸速度牵引虚拟单体, 记录受力 $f(t)$. 需要指出的是, 在模拟过程中, 采用LAMMPS中的fix move命令实现对测试链的拉伸, 如果对测试链末端单体直接施加恒定速率, 速率较大时易发生链断裂的情况. 因此, 本文采用“虚拟单体”的策略, 在链末端与虚拟单体之间通过谐振子势连接, 从而有效避免了链断裂的情况. 规则点阵的拉伸结果显示[图5(A)]: $f(t)$ 随时间先快速上升至峰值(过冲), 再下降至稳态; 点阵间距越小(约束越强), 峰值力与稳态力越大, 过冲现象越显著. 这与Rouse模型(无拓扑约束, 无过冲)形成鲜明对比, 证实拓扑约束导致了额外的“拓扑力”. 需要指出的是, 通过移除准二维受限体系中

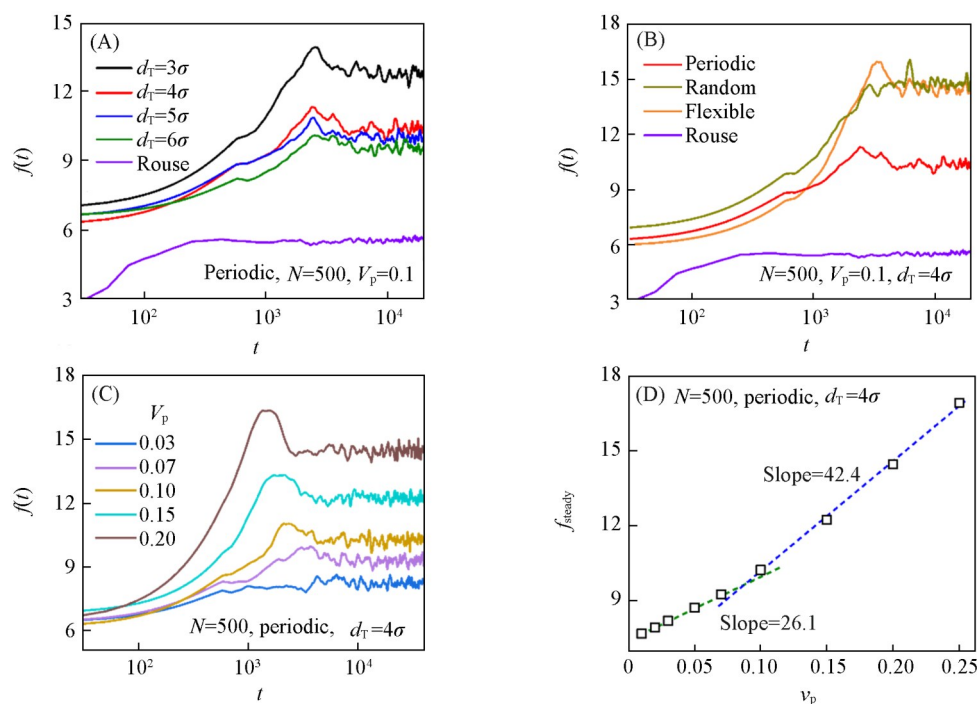


Fig. 5 Non-equilibrium tensile force of polymer chains under constant velocity stretching

(A) $f(t)$ vs. t for periodic obstacles with different d_T ; (B) $f(t)$ for periodic, random, and flexible obstacles ($N=500$, $v_p=0.1\sigma/\tau$); (C) $f(t)$ for flexible obstacles with different v_p ; (D) steady-state force (f_{steady}) vs. v_p for flexible obstacles ($N=500$).

的障碍点阵,即可获得图5(A)中Rouse链对应的受力响应曲线.无规点阵与柔性链阵列的对比[图5(B)]表明,柔性链阵列的稳态力最大,再次验证其拓扑约束最强,为“拓扑摩擦”的存在性提供了直接非平衡态证据.

拉伸速率对受力的影响如图5(C)和(D)所示:随 v_p 增大,峰值力与稳态力均增加;稳态力 f_{steady} 与 v_p 的线性依赖关系呈现分段特性[图5(D)]:低速区 $f_{\text{steady}} \sim 26.1v_p$,高速区 $f_{\text{steady}} \sim 42.4v_p$.根据斯托克斯关系($f_{\text{steady}} \propto \zeta v_p$, ζ 为摩擦系数),两段斜率对应不同的摩擦系数,表明拓扑摩擦具有速率依赖性这是拓扑约束区别于普通黏性摩擦的核心特征,为探索“拓扑摩擦”的特征规律提供了分子水平的直接证据.

3 结 论

通过构建具有规则/无规拓扑结构及刚性/柔性拓扑约束的准二维受限模型,结合分子动力学模拟,系统探究了拓扑约束的静态几何特征(如间距、有序性)与动态涨落(如柔性链阵列)对高分子链平衡态构象及非平衡态动力学行为的调控机制.主要研究结果如下:(1)在规则刚性点阵约束下,测试链的静态尺寸与点阵间距无关,其扩散系数和松弛时间满足经典标度关系: $D \sim N^{-1.5}$ 和 $\tau_R \sim N^3$,与理论预测一致,验证了规则拓扑约束下高分子动力学的普适性规律.(2)在障碍物间距较小时,无规刚性点阵中测试链的扩散与松弛行为与规则刚性点阵几乎一致,表明平衡态下高分子熔体的拓扑涨落未显著改变有效约束管径的均匀性.这一结果不同于Muthukumar等随机介质模型的预测,提示在高密度约束条件下,静态无序性对高分子动力学的影响可通过“平均化”近似等效为规则约束.(3)与刚性点阵相比,柔性链阵列的动态涨落(如构象重排、链段运动)导致测试链的动力学行为发生显著变化:短时内部运动(如链段松弛)与长时整体扩散解耦合,且整链松弛时间大幅增加(较刚性约束体系提升约3倍).这一“动态约束增强效应”源于柔性链阵列与测试链的协同效应,其物理本质为拓扑摩擦的贡献.(4)在恒速牵引末端的拉伸实验中,测试链的受力-时间曲线呈现明显的“过冲”现象,且整链摩擦系数随拉伸速率增大而非线性增加.这表明测试链在运动过程中受到的摩擦阻力不仅包含Rouse模型中的链段摩擦,还存在源于拓扑缠结的附加摩擦(拓扑摩擦),其贡献随动力学条件(如拉伸速率)动态演化,直接影响高分子链的非线性力学响应.本文揭示了拓扑约束的静态几何参数(间距、有序性)与动态涨落(柔性链阵列)对高分子链动力学的协同调控机制,明确了动态拓扑摩擦在多尺度动力学行为中的核心作用.这些结果为理解复杂受限体系(如半柔性高分子网络、细胞内生物大分子拥挤环境)的动力学普适性规律提供了分子水平的物理图像,同时为高分子材料的动态性能调控(如黏弹谱设计、阻尼特性优化)提供了理论参考.未来工作将进一步拓展至三维体系,探究动态拓扑约束的标度规律及其与非线性流变行为的定量关联.

参 考 文 献

- [1] Rubinstein M., Colby R. H., *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, 2003, 361—403
- [2] Behbahani A. F., Schmid F., *Macromolecules*, 2025, 58(1), 767—786
- [3] Ma L. C., Ruan Y. J., Wang Z. H., Lu Y. Y., An L. J., *Chinese J. Polym. Sci.*, 2024, 42(11), 1811—1823
- [4] Taketomi H., Hosono N., Uemura T., *Macromolecules*, 2024, 57(1), 217—225
- [5] Yang Y. H., Xu Q. Y., Jin T. C., Wang X. P., Napolitano S., Zuo B., *Macromolecules*, 2023, 56(15), 5924—5931
- [6] Wang S. Q., Ravindranath S., Boukany P., Olechnowicz M., Quirk R. P., Halasa A., Mays J., *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97(18), 187801
- [7] Cao J., Likhtman A. E., *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108(2), 028302
- [8] Xue X. L., Wang X., Ye C. H., Gao M. N., Li P., Yu K. Q., Chen G. H., *Chem. Res. Chinese Universities*, 2024, 40(6), 1298—1310
- [9] Zhang J. J., Lv L. N., Zhu H. R., Zhang Y., Xu X. D., Long L. X., Fu W., *Chem. Res. Chinese Universities*, 2024, 40(6), 1201—1211
- [10] Hou H. P., Tang S. S., Wang W., Liu M., Liang A. X., Xie B. T., Yi Y., Luo A. Q., *Chem. Res. Chinese Universities*, 2023, 39(6), 976—984
- [11] Chen J. J., Zhang R. D., Chen Y., *Chem. J. Chinese Universities*, 2024, 45(7), 20240148(陈俊杰, 张瑞丹, 陈越. 高等学校化学学报, 2024, 45(7), 20240148)
- [12] Bai R., Li S. W., Chen Q., Sun Z. Y., Xu W. S., *Chem. J. Chinese Universities*, 2024, 45(6), 20240013(白蓉, 李尚伟, 陈全, 孙昭艳, 徐文生. 高等学校化学学报, 2024, 45(6), 20240013)
- [13] Rouse P. E. Jr., *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(7), 1272—1280



- [14] de Gennes P. G., *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55(2), 572—579
- [15] Doi M., Edwards S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, New York, **1986**, 188—216
- [16] Doi M., Edwards S. F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1978**, 74, 1789—1801
- [17] Doi M., Edwards S. F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1978**, 74, 1802—1817
- [18] Doi M., Edwards S. F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1978**, 74, 1818—1832
- [19] Doi M., Edwards S. F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1979**, 75, 38—54
- [20] Watanabe H., *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 24(9), 1253—1403
- [21] McLeish T. C. B., *Adv. Phys.*, **2002**, 51(6), 1379—1527
- [22] Milner S. T., McLeish T. C. B., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81(3), 725—728
- [23] Graham R. S., Likhtman A. E., McLeish T. C. B., Milner S. T., *J. Rheol.*, **2003**, 47(5), 1171—1200
- [24] Everaers R., Sukumaran S. K., Grest G. S., Svaneborg C., Sivasubramanian A., Kremer K., *Science*, **2004**, 303(5659), 823—826
- [25] Boukany P. E., Wang S. Q., Wang X., *Macromolecules*, **2009**, 42(16), 6261—6269
- [26] Huang Q., Hengeller L., Alvarez N. J., Hassager O., *Macromolecules* **2015**, 48(12), 4158—4163
- [27] Nielsen J. K., Hassager O., Rasmussen H. K., McKinley G. H., *J. Rheol.*, **2009**, 53(6), 1327—1346
- [28] Archer L. A., *J. Rheol.*, **1999**, 43(6), 1555—1571
- [29] Sussman D. M., Schweizer K. S., *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 109(16), 168306
- [30] Sussman D. M., Schweizer K. S., *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139(23), 234904
- [31] Zhou Q., Larson R. G., *Macromolecules*, **2006**, 39(19), 6737—6743
- [32] Ahmad K., Omar Y. L., An L. J., Wang Z. G., *arXiv: 2207.05351*, **2022**, 1—8
- [33] Kremer K., Grest G. S., *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92(8), 5057—5086
- [34] Halverson J. D., Grest G. S., Grosberg A. Y., Kremer K., *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 108(3), 038301
- [35] Everaers R., Karimi-Varzaneh H. A., Fleck F., Hojdis N., Svaneborg C., *Macromolecules*, **2020**, 53(6), 1901—1916
- [36] Baumgärtner A., Muthukumar M., *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87(5), 3082—3088
- [37] Muthukumar M., *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, 131—133(2), 654—666
- [38] Muthukumar M., Baumgaertner A., *Macromolecules*, **2002**, 22(4), 1941—1946
- [39] Muthukumar M., Baumgaertner A., *Macromolecules*, **2002**, 22(4), 1937—1941

(Ed.: W, K, M)