物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

受限液晶系统的理论新进展

梁琴 陈征宇

Recent theoretical development in confined liquid-crystal polymers

Liang Qin Jeff Z. Y. Chen

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 174201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.174201
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.174201
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

大变焦范围电调谐液晶变焦透镜的研究
Liquid crystal lens with large-range electrically controllable variable focal length
物理学报.2015, 64(18): 184212 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.184212

基于液晶和DSP的强光局部选通智能网络摄像系统研究
Study on the partial gating smart network camera for controlling strong light intensity based on DSP and liquid crystal
物理学报.2013, 62(21): 214210 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.214210

楔形盒染料掺杂胆甾相液晶激光器研究
Investigation of the laser action in a dye-doped cholesteric liquid crystal wedge cell
物理学报.2013, 62(4): 044219 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.044219

四光束干涉单次曝光构造含平面缺陷三维周期性微纳结构
Fabricating three-dimensional periodic micro-structure with planar defects via a single exposure
物理学报.2012, 61(17): 174211 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.174211

专题: 软物质研究进展

编者按 在物理学研究的早期历史上, 很多享誉世界的大科学家如爱因斯坦、朗缪尔、弗洛里等, 都对软物质物理的发展做出过开创性贡献. 自 de Gennes 1991 年正式提出“软物质”概念以来, 软物质物理学发展更为迅猛, 不仅极大地丰富了物理学的研究对象, 还对物理学基础研究, 尤其是与复杂体系、非平衡现象 (如生命现象) 密切相关的物理学提出了重大挑战. 作为物理学与数学、化学、生物学、工程等学科的重要交叉点, 软物质物理的研究无疑对推动多学科的交集协同发展有着极其重要的作用.

2005 年, 著名学术期刊《Science》在创刊 125 周年之际提出了 125 个世界性科学前沿问题, 其中 13 个直接与软物质交叉学科有关. 其中包括“自组织的发展程度”更是被列入前 25 个最重要的世界性课题中的第 18 位, “玻璃化转变和玻璃的本质”也被认为是最具有挑战性的基础物理问题以及当今凝聚态物理的一个重大研究前沿. 2007 年, 美国物理学会凝聚态物理委员会 (CMMP 2010 Committee) 发布报告《凝聚态与材料物理: 我们身边的科学》, 列出未来十年物理学面临的六个重大课题, 其中四个直接与软物质和生命系统相关. 2013 年, 以 John Hemminger 教授为首的委员会在给能源部的一份报告中写到: “对物质宏观行为至关重要的功能的结构叠加, 往往不是起源于原子或纳米量级, 而是发生在介观尺度 …… 我们已准备好揭开并控制介观尺度功能的复杂性. ”在这个尺度上, 经典的微观科学 (连续) 与现代的纳观科学 (量子) 产生了碰撞, 这将对未来几十年的研究产生深远影响, 而软物质的结构特征正好体现在该尺度上.

由于迷人的物理性质, 以及巨大的实用价值、社会需求, 软物质研究已经成为当代物理学乃至整个物质科学的重要组成部分, 其基础性、复杂性、新奇性将为物质科学的发展注入源源不断的活力. 软物质研究对材料、能源、环境、医药健康等人类面对的重大问题也有着深远的影响, 对我国的国计民生具有重大的战略价值.

本刊组织的“软物质研究进展”专题, 在第 17 期和 18 期分两部分就软物质研究中的发展现状和最新的研究成果进行总结与回顾. 从软物质中的理性连续介质、生物膜泡的理论研究, 到胶体及颗粒多相材料; 从高分子物理相关研究, 到超分子凝胶与介观结构的结构与性能的关系; 从“纳米原子”到“巨型分子”、干活性物质的动力学理论, 到受限液晶系统的理论新进展, 都做了深入浅出的总结与分析. 在低维材料与相关性能方面, 本专题包括了准一维、二维受限空间到生物以及材料表面、蛋白纤维的组装动力学、管腔结构软组织的三维形貌失稳、水的奇异性质与液-液相变、微观尺度下的水、仿生多尺度超浸润界面材料等体系. 在相关实验技术方面, 本专题着重介绍了仿生微流控的发展与应用、场诱导智能软物质材料研究进展、高分子薄膜表征技术、弹性蛋白力学特性的单分子力谱研究、单分子操控技术以及摄像显微技术在实验软物质物理中的应用. 生物物理与生物医学是软物质物理研究的重要分支, 为此, 本专题涵盖了 DNA 及 DNA 分子计算、细菌运动中的物理生物学、癌细胞信号网络动力学研究、蛋白质结构预测、癌细胞体外实验模型及成型技术现状和展望等.

鉴于软物质研究的交叉学科的特点与体系的多样性与复杂性, 本专题只能对该领域一些重点方向的最新进展进行介绍, 帮助读者了解该领域的特点与概貌, 以期抛砖引玉, 为推动对软物质研究的进一步深入尽微薄之力.

(客座编辑: 中国科学院理论物理所研究所 欧阳钟灿;
新加坡国立大学物理系, 厦门大学物理科学与技术学院 刘向阳)

专题: 软物质研究进展

受限液晶系统的理论新进展*

梁琴[1)†] 陈征宇[2)]

1) (湘潭大学数学与计算科学学院, 湘潭 411105)

2) (滑铁卢大学天体物理学院, 滑铁卢 N2L 3G1, 加拿大)

(2016 年 6 月 3 日收到; 2016 年 7 月 7 日收到修改稿)

受限液晶体系是软物质领域里一类基本的问题, 理论方法是研究该问题的一种重要的手段. 本综述简要回顾了液晶体系理论的发展历程, 介绍了 Onsager 模型、Maier-Saupe 模型、Landau-de Gennes 展开、Frank 弹性模型和高分子液晶的自洽场模. 近几十年, 使用这些理论模型, 辅以适合的边界条件, 已有大量的针对受限液晶体系的理论研究. 本文重点介绍了受限体系最近 20—30 年的主要进展, 包括狭缝中液晶体系的实验与理论进展、限制在二维平面中封闭曲线内液晶体系的指向行为、限制在三维球面上刚性分子的缺陷结构的研究进展, 在此基础上指出了学科中尚未解决的前沿问题及与实际应用有关的重大问题.

关键词: 液晶, 受限体系, Onsager 模型, 自洽场

PACS: 42.70.Df, 61.25.H–, 61.30.Pq **DOI:** 10.7498/aps.65.174201

1 引 言

液晶是软物质的一种, 是介于液体和晶体的一种中间态, 其特殊的能形成液晶相的物理性质使其在当今的科技产品中发挥了极大作用, 例如, 现在广泛使用的液晶显示器便是利用液晶在电场下指向的 Fréedericksz 转变而设计的. 那么, 什么是液晶相呢? 我们可以在宏观上用一个小实验来展示液晶的一些相行为. 想象你手中有大量的铅笔 (大多数的液晶分子都是带有一定刚性的长分子) 和一个空盒子, 每根铅笔好比一条超大的刚性分子, 而空盒子则是这些刚性分子所处的物理空间. 首先, 将少量铅笔放入空盒中, 前后左右摇动几次 (摇动的动作相当于给液晶体系一些额外的热能). 可以观察到, 当铅笔数目较少 (或者铅笔数密度较小) 时, 盒中铅笔无论位置还是指向都是杂乱无章的 (无序的, 见图 1 (a)); 往盒子里继续加入铅笔直到盒中铅笔开始彼此接触 (中等密度), 并保持对盒子的轻微摇晃, 我们发现, 当密度超过一定值时, 虽然盒中铅笔的位置仍然有些混乱, 但铅笔的指向开始有了大致一致的方向 (即位置无序, 指向有序). 一方面, 由于位置的无序性是气体和液体的一种内在特征, 在上述体系中, 当铅笔的密度处于中等时, 铅笔的位置无序性让当前体系有液体的特征; 另一方面, 分子的有序性 (比如, 位置有序) 是晶体的特征, 在当前实验体系中, 又出现了指向的有序性, 某种程度上又具有固体的特征. 所以, 总的来说, 该实验体系是介于液体和晶体之间的一种新状态, 称之为 "向列液晶态"(图 1 (b)). 事实上, 在生命体系中存在着大量的液晶态物质, 例如, 很多蛋白质和细胞膜就是液晶, 其他的液晶的典型例子还有肥皂水、洗涤剂, 以及烟草花叶病病毒等.

一般地, 人们根据液晶产生的条件将液晶分成热致液晶、溶致液晶和金属溶致液晶. 热致液晶和溶致液晶都是由有机分子构成, 热致液晶是通过改变温度形成液晶相, 而溶致液晶则是通过温度和溶

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11301444)、高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20134301120001) 和加拿大自然科学与工程委员会资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liangqin1997@xtu.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

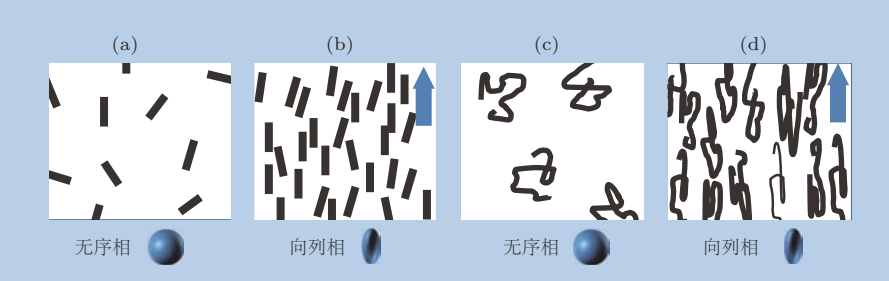


图 1 示意图 钢棒分子的 (a) 指向无序态和 (b) 指向有序态; 半刚性分子的 (c) 指向无序态和 (d) 指向有序态; 每个结构下面的小图为其指向分布密度函数

Fig. 1. Illustrations for (a) orientationally isotropic state and (b) orientationally ordered state in rods, as well as (c) orientationally isotropic state and (d) orientationally ordered state in wormlike polymers. The orientational distribution function is shown at the bottom of every illustration.

剂中液晶分子的浓度的变化形成液晶相. 金属溶致液晶由有机和无机分子构成, 其液晶态相变不仅依赖于温度和浓度, 同时也依赖于其有机-无机的组分比.

从前面的介绍可以看出, 只要是分子形成指向有序的结构, 我们都称其为液晶相, 因此, 只要是各向异性的粒子, 都有可能形成液晶相. 值得注意的是, 现实世界中的高分子, 绝大多数都是带有一定刚性的分子, 从而也可能自组装成液晶相, 所以, 液晶相是一类普遍存在的结构. 另外, 当液晶被限制在某个特定的区域内时, 边界的存在可能对体系的结构产生重大影响, 我们称这样的体系为受限液晶体系. 受限液晶体系在自然界中广泛存在, 比如囊泡 [1]、球形病毒 [2−4] 等, 人们还会刻意利用受限体系的特殊性质来构造新型材料, 比如限制在球面上的液晶体系能形成带有缺陷的有序结构, 这样的球状胶粒可以作为界观尺度上的“分子”, 用来构造新型材料 [5−7]. 另外, 液晶溶液在边界附近的浸润效应能导致液晶在管道内的虹吸现象, 从而实验中会使用纳米级管道来提取 DNA [8−10] 或者病原体 [11]. 总而言之, 受限液晶体系普遍存在, 又与实际应用息息相关, 针对这一领域的理论研究显得极为重要.

受限液晶体系作为一种“表面-体积比”较大的液晶体系, 相比非受限体系, 其液晶分子会形成特殊的指向分布, 对外场的变化也更为敏感, 这些性质使其成为光电应用 (液晶显示) 中不可或缺的主体材料 [12]. Crawford 和 Zumer [13] 的著作中对于早期关于受限体系的实验及理论结果进行了汇总, 重点讲述了聚合物分散液晶对应的工作, 如下列举其中一些重要的结果.

二三十年前, 对于受限液晶体系的大量理论研究基本上都是基于 Frank 弹性模型展开的. 该模型对应的能量如 (2) 式所示. 在 1969 年, Dubois-Violette 和 Parodi [14] 就利用 Frank 弹性模型研究了液晶胶粒中 (球形受限区域) 的分子指向分布, 并计算了双极胶粒和径向对称胶粒在外电场的作用下的指向分布变化. 他们的理论结果也在同期的实验中 [15] 得到验证. 1972 年, Berreman [16,17] 首次使用弹性模型来研究液晶在沟槽表面的锚泊能, 即当液晶与带沟槽的板接触时, 沟槽的方向对液晶在沟槽表面的指向的影响, Berreman 假设液晶的指向只在与板垂直的方向上有变化. 其后, Fukuda 等 [18] 去掉此假设, 考虑方位角的扭曲, 得到新的沟槽表面锚泊能表达式. 锚泊能最简单的应用便是使用沟槽对液晶的指向进行引导.

20 世纪 70 年代, 针对柱形区域内液晶分子的指向分布, Cladis 和 Kleman [19] 使用弹性模型和垂直边界条件, 研究了封闭的有限长圆柱内液晶分子的指向分布. 他们得到一种新的含有点缺陷的结构, 该结构比早期预测带有线缺陷的“截面内放射”结构能量更低, 此类点缺陷在随后的工作中得到更详细的研究 [20−22].

1974 年, Candau 等 [23] 首次通过实验检测了手性液晶胶粒中分子的指向分布, 并分析了其在磁场作用下的光学模式的变化, Press 和 Arrott [24] 针对该体系利用弹性理论解释了实验中的现象. 随后, 圆柱内手性分子的指向分布的实验也相继展开 [25−27].

20 世纪 80 年代初, 针对液晶受限体系, 出现了一些更为基本的理论分析. 1983 年, Volovik 和 Lavrentovich [28] 着手于缺陷本身, 从理论和实验上

研究了随着边界条件的改变, 边界附近缺陷 (奇点) 的产生、消亡以及变化的过程.

1991 年, Kralj 等 [29] 利用 Landau-de Gennes 自由能计算了球形区域内液晶的指向, 球外为高分子聚合物, 通过高分子聚合物与液晶分子的相互作用力来控制边界条件, 研究了相互作用力、球半径及温度与液晶有序结构之间的关系. 同期, 也有对圆柱内液晶分子的理论或实验的更详尽的工作 [30−33], 理论工作主要基于 Landau-de Gennes 或 Frank 模型. Allender 等 [32] 通过实验测量了圆柱内 Frank 模型的表面弹性常数的大小.

2 液晶理论模型的发展

液晶理论模型主要包含两类: 唯象模型和基于分子的模型, 唯象模型以 Oseen-Frank 自由能模型和 Landau-de Gennes 模型为代表, 基于分子的模型以 Onsager 模型、Maier-Saupe 模型以及各自对应的自洽场模型为代表. 唯象模型的能量形式比较简单, 计算量小, 但其参数的物理意义不明确, 难以和实验结果直接比较; 基于分子的模型形式相对复杂, 计算量大, 但模型中的参数和变量都有明确的物理意义, 方便和实验结果进行对比. 这里我们简单介绍这几种模型, 并利用 Onsager 模型来大致阐述液晶相形成的原因. 在此之前, 我们先引入一些与液晶相关的知识, 包括液晶相、液晶的单双轴性和指向序参量.

2.1 液晶基础知识

2.1.1 指向序参量

在向列相中, 液晶展现出全局的指向有序性, 虽然大多数分子的指向仍有一定程度的扰动, 但从整体看来, 它们都大致指向一个公共的方向 (如图 1 (b) 蓝色箭头所示), 一般将 $\boldsymbol{n}$ 称为指向矢. 从前面的描述我们知道, 指向是否有序决定了是否形成了液晶相, 因此必须引入一些量化的指标 (序参量) 来度量指向的有序性, 最常用的序参量是其指向的二阶对称迹零张量 (矩阵), 对于单轴液晶向列相, 用一个标量序参量就可以刻画指向的有序性 [16], 该序参量可以定义为与指向有关的二次勒让德 (Legendre) 多项式的平均值:

$$S = \langle \mathrm{P}_2(\cos\theta)\rangle = \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle, \qquad (1)$$

其中 θ 是液晶分子主轴与局部指向矢 $\boldsymbol{n}$ 之间的夹角, 尖括号则表示关于所有分子求平均. 这样定义的序参量能很方便地度量液晶的指向的有序性. 例如, 对于完全无序分布的样本, $S = 0$; 而对于一个全部朝一个方向完美排列的样本, $S = 1$. 当物理参数 (温度或密度) 变化的时候, 序参量 S 的变化也能很好地反映液晶状态的变化.

2.1.2 相 (结构)

相特指物质的某种特定的物理结构, 通常也称为物质的微观结构, 比如水有固态、液态和气态. 本文中所研究的液晶体系形成的相指具有某种空间密度分布和指向密度分布的微观结构. 对于硬棒分子体系, 常见的相有无序相、向列相、近晶相等. 数学上, 这些结构可以用分子的密度 (空间和指向) 分布 $\rho(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u})$(这里 $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u}$ 分别是位置和指向) 来区分, 也可以通过特定定义的序参量来区分, 如下我们给出这几种相的特点.

1) 无序相 (isotropic): 无序相是空间位置和指向都无序 (服从均匀分布) 的结构. 热致液晶在高温或者溶致液晶在低密度时容易形成无序相.

2) 向列相 (nematic): 向列相是指空间位置无序、指向有序 (所有分子的指向接近平行) 的结构.

3) 近晶相 (smectic): 近晶相是空间和指向都有序的一种微观结构. 与晶体类似, 近晶相的空间排列有序, 故而称为近晶相, 该相是由液晶棒状分子聚集一起, 形成一层一层的周期结构, 层与层之间有一定间隙, 每一层分子的长轴方向相互平行.

2.1.3 单轴、双轴液晶

液晶的单轴或双轴性特指液晶指向分布的一些性质. 假设在空间某一点处, 设液晶分子最可能的指向 (概率最大的方向) 为 $\boldsymbol{n}$, 则若其指向概率分布围绕 $\boldsymbol{n}$ 有圆对称性, 则称这样的液晶分布为单轴分布, 否则则为双轴, 所谓圆对称性可以理解为分子指向某方向 $\boldsymbol{u}$ 的概率只与 $\boldsymbol{n}, \boldsymbol{u}$ 的夹角有关.

2.2 Onsager 模型

近期, 从理论上理解不同分子在不同环境下所构成的液晶相的特性在软凝聚态物理领域是一个热门的研究课题. 对于刚性分子体系, 最基础的理论可以追溯到 1949 年 L. Onsager 的一篇文章 [35], 该文章可称得上是人类理解液晶相变的里程碑. 我们通过两条刚性分子之间的相互作用力来展示

Onsager 的思想. 读者可以拿两只铅笔, 每只手捏住每根铅笔的中点跟着我们做实验 (见图 2). 假设铅笔的直径和长度分别是 d 和 L, 固定一支铅笔移动另一支, 并保持两支铅笔的主轴成角度 γ. 可以观察到, 移动铅笔的中心不能进入的空间 (排除体积) 是一个厚度为 $2d$ 的柱体, 该柱体的底面是一个边长为 L, 内角为 γ 的菱形, 这里我们忽略两个端点的细节对排除体积做的微小的贡献. 这样, 排除体积能写成 $2dL^2\sin\gamma + O\left(d^2L\right)$, 此处我们暂不关注端点的细节, 所以扔掉后面的端点项 $O\left(d^2L\right)$. 这也主要是因为绝大多数的铅笔都是 $d \ll L$ 的长细棒, 第一项远大于端点项. 这样, 从堆积的角度来看, 当硬棒分子开始彼此接触的时候, 角度 γ 越小甚至平行的排列其排除体积越小, 这使得我们能在固定的空间里放入更多的分子, 所以当分子密度增加时, 分子之间更倾向于形成小角度的布局.

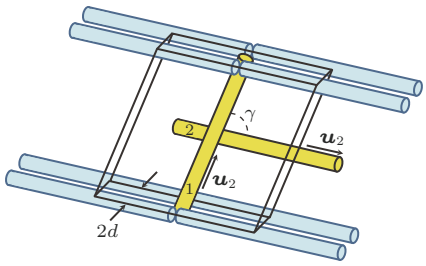


图 2 排体积相互作用力示意图 其中标号为 1, 2 的两条分子所成夹角为 γ, 固定分子 1 然后保持夹角移动分子 2, 可见, 为了保证分子 2 不与分子 1 发生重叠, 分子 2 的中心不能进入图中黑色长方体所示的区域

Fig. 2. Illustration demonstrating the excluded-volume interaction between two rods, labeled 1 and 2, with fixed relative angle. Assume that rod 1 is fixed and allow rod 2 to move in space. The center of rod 2 traces out a parallelepiped represented by the solid black lines.

那么, 为什么硬棒分子体系不会总是展现出近平行排列的微观结构呢? 这就要转到物理中的另一个重要概念——熵, 熵是自然界中对于无序性的一种度量. 在孤立体系, 例如, 不受外在影响的封闭空间中的分子体系里, 物质一般保持无序态即熵最大的形态. 这也是热动力学中的一个基本假设, 即熵最大化原理. 在本文考虑的液晶体系里, 除了位置的无序性, 熵最大化原理也使得硬棒分子的相对指向也要尽量地无序化. 因此, 如果没有类似 Onsager 的排体积作用力, 硬棒分子体系的指向分布也会总倾向于无序.

综上所述, 在液晶体系中会出现两种势力的竞争: 一方面, 排体积势驱使分子全部指向同一个方向; 而另一方面, 熵最大化原理又使得分子的指向尽可能地无序. 两者竞争的结果是: 当密度较小时, 每条分子都能有足够的空间, 彼此接触较少, 因而熵的作用明显, 因此分子不论在位置还是指向上都是无序的; 当分子密度慢慢增加到中等密度时, 排体积势开始显现其重要性, 相比指向的完全无序, 分子有个大致指向的结构能使分子更有效地排列以节约空间. 可以说, 当分子密度增加时, Onsager 排体积势驱使体系出现了一个从无序相到向列相的相变.

值得注意的是, 排斥体积 $2dL^2\sin\gamma$ 的角度依赖性正是我们理解液晶相的关键所在. 作为对比, 两个球状分子之间也有排斥体积, 但是该排斥体积与角度无关, 这也解释了人们为什么不太可能在小分子体系里发现液晶相. 其实, 不单是长的硬棒分子的排斥体积与指向有关, 其他形状的粒子或分子, 比如红细胞, 可以看成是碟状分子, 它们的排体积势也与指向有关, 因而在其高密度溶液中也能形成向列液晶相.

2.3 Maier-Saupe 平均场理论发展

不同于 Onsager 理论, Maier-Saupe 理论认为分子之间的范德瓦尔斯作用才是液晶相形成的基础, 而且范德瓦尔斯作用力与分子的相对取向有关, 这种各向异性的吸引力使得相邻分子的平行排列更稳定. 其后, 他们又将这种吸引力做平均得到对应的自洽平均场理论, 该理论预测的热致液晶的无序向列相变结果与实验相符合 [36]. 其能量涉及方程 (1) 所定义的 S, 相比 Onsager 理论, Maier-Suape 理论更适用于小分子液晶.

2.4 McMillan 模型

在 Maier-Saupe 的原始模型中, 仅考虑了分子指向的分布, 因此只能研究指向的有序性, 即只能研究向列相. McMillan 模型 [34] 在此基础上在能量中加入和空间有关的部分, 用来研究近晶相 smectic-A, 简单来说, McMillan 模型中, 中心在 z, 指向为 θ (与概率最大指向 $\boldsymbol{n}$ 的夹角) 的单个分子所受的势能为

$$V_1(z,\cos\theta) = -V_0[\eta+\sigma\alpha\cos(2\pi z/d)]\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta-\frac{1}{2}\right),$$

其中V_0, α, d为与系统有关的常数; 而η, σ则是通过自洽待定的常数. 上式中最后一项即Maier-Saupe模型使用的势函数.

2.5 Landau-de Gennes展开

Landau理论是统计物理中研究传统相变的常用理论, 该理论把系统的自由能密度在相变点附近展开成序参数及空间微分的幂级数. Pierre Gilles de Gennes首次将Landau理论运用到液晶的相变研究中, 给出了一种关于液晶的序参量的展开公式(Landau-de Gennes theory [16]), Pierre Gilles de Gennes本人也因为相关工作获得了1991年的诺贝尔物理学奖.

2.6 Frank弹性模型

Frank弹性模型(或者称为向量场模型)将整个液晶所构成的材料看成是连续的有弹性的介质, 忽略了所有分子的细节, 简而通过一个与空间$\boldsymbol{r}$有关的指向矢函数$\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$的导数来表示该液晶介质的形变. Frank弹性模型的自由能公式包含了各向异性介质中的三种弹性形变: 1) 展曲形变, 即沿着与指向垂直的方向出现弯曲的形变; 2) 扭曲形变, 即相邻分子不是平行排列, 而是被迫相交成一定夹角; 3) 弯曲形变, 沿着分子的指向逐步弯曲的形变. 这三种形变都会导致能量惩罚 [16].

$$F_{\mathrm{b}}=\frac{1}{3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\big(K_1(\nabla\cdot\boldsymbol{n})^2+K_2(\boldsymbol{n}\cdot\nabla\times\boldsymbol{n})^2 +K_3(\boldsymbol{n}\times\nabla\times\boldsymbol{n})^2\big), \tag{2}$$

其中三项分别对应展曲、扭曲和弯曲形变的能量; K_1, K_2, K_3为对应的弹性常数. 当体系涉及表面时, 必须引入与表面相关的表面能:

$$F_{\mathrm{s}}=K_{\mathrm{s}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{S}\cdot(\boldsymbol{n}\nabla\cdot\boldsymbol{n}+\boldsymbol{n}\times\nabla\times\boldsymbol{n}).$$

而在边界的特殊性上也会引入特殊的要求, 比如指向与表面相切等. 此外, 在电场或磁场中, 由于电场或磁场的存在, 在模型中必须加入新的能量, 此处不详述.

2.7 液晶聚合物自洽场模型

自洽场理论(SCFT)是一种平均场近似, 首次在1960年由Edwards [37]提出, 其本质思想是将高分子之间的多体相互作用力转化为外场的作用力. 该理论最初被应用在柔性高分子聚合物(均聚物、共聚物等)体系中, 目前已经取得了巨大成功 [38−40]. 基于原始的Onsager理论, Khokhlov和Semenov首次将自洽场理论应用到液晶中, 提出了高分子聚合物的液晶理论, 并用其分析了半柔性分子的"无序-向列"相变 [41,42]. 其后, 为了更精确地研究高分子聚合物的液晶相变行为, 在自洽场的基本框架下, 科研工作者们在二维和三维体系中以标准蠕虫链(半刚性分子模型)为分子链模型进行了一系列的数值模拟 [43−47].

3 最近二三十年的研究进展

以Frank自由能模型和Landau-de Gennes模型为代表的唯象模型和以Onsager和Maier-Saupe及其相应的自洽场理论为代表的分子尺度的模型早在三十年前就已经被提出, 但限于当时计算机的计算性能, 主要的研究围绕在理论上的定性分析或对简单问题的求解上, 无法求解真实的物理体系, 因此, 这些理论的指导作用并没有得到很好的挖掘. 近几十年, 随着计算机技术的高速发展和对应算法的提出, 人们逐渐可以精确求解实际三维问题所对应的分子级别的模型; 与此同时, 随着实验技术的发展, 人们可以在实验中通过各种方法观测高分子形成的界观结构. 因此, 理论所得结果与实验中的现象能进行很好的比较, 彼此相互促进, 成为液晶体系研究中不可缺少的手段.

前面提到, 受限液晶体系是在实际生活或生产以及生命中常见的体系, 已有不少工作对其进行理论和实验上的研究, 下面我们详述在该领域内研究进展得比较好的几个热门问题: 1) 限制在狭缝体系中的液晶; 2) 限制在二维有界平面中的液晶体系; 3) 限制在球面上的液晶体系.

3.1 液晶的表面浸润现象

表面浸润现象是指当液体与固体接触时, 液体的附着层将沿固体表面延伸的一种现象, 该现象的产生与液体和固体的性质有关. 浸润问题的研究在生产中有广泛的应用, 如浮游选矿法就是用浸润现象来选矿的.

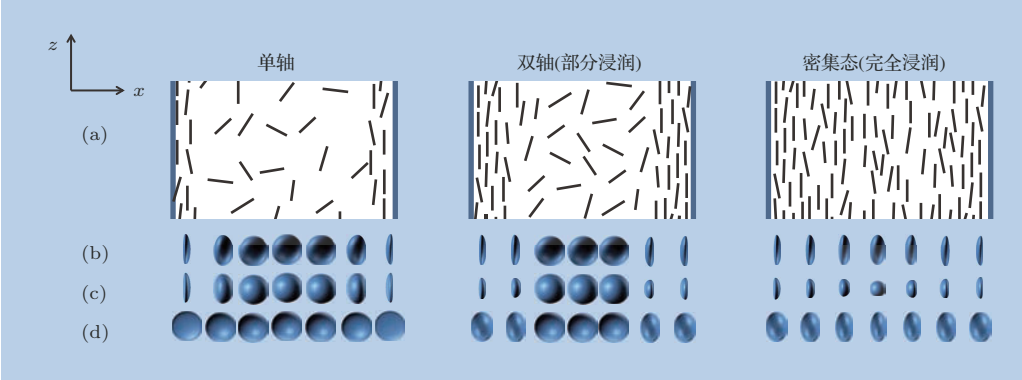


图 3 表面浸润示意图, 该图为以 Onsager 作用力为相互作用力, 使用蠕虫链的自洽场模型计算得到的结果 (a) 为三种结构的示意图; (b), (c), (d) 分别为沿 y 轴, z 轴和 x 轴观察指向分布函数所得的视图; 综合上述图可见, 单轴相的表面及内部, 分子的指向分布都关于 x 轴对称; 双轴结构中, 两个表面附近, 分子的指向沿着 z 轴方向形成了向列结构, 而内部仍为无序结构; 加大密度到凝聚态时, 狭缝的内部也形成了向列相

Fig. 3. Illustrations of surface wetting transition predicted from SCFT of wormlike polymers interacting with each other by the Onsager interaction. In plot (a), we illustrate the uniaxial state where the orientational distribution is symmetric about the x-axis, the biaxial state where the two surface layers display nematic ordering along the z-axis but the middle portion still stays at an isotropic state, and the condensed phase where the middle portion forms a nematic state with a nematic director in z, similar to a bulk nematic phase. In plots (b), (c), and (d), the distribution function is projected in three different perspectives, seen from the y-axis, z-axis, and x-axis.

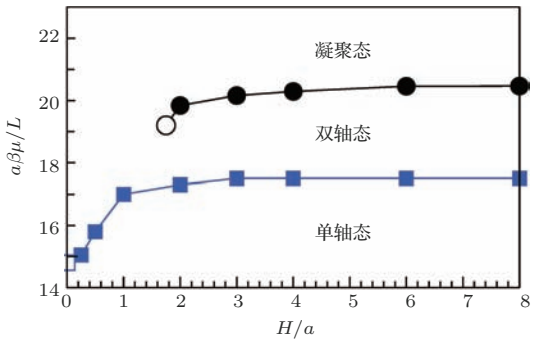


图 4 狭缝中液晶体系相图 其中 H 为狭缝宽度, a 为分子的库恩统计长度, $\alpha\beta\mu/L$ 为约化的化学势; 实心标记为文献 [57, 58] 中自洽场方法得到的数值结果, 实线为一阶相变边界, 空心标记表示临界点 (本图源于文献 [58])

Fig. 4. Phase diagram for wormlike chains confined between walls separated by distance H, in terms of the reduced chemical potential $\alpha\beta\mu/L$. Filled symbols represent the numerical solutions to SCFT reported in [57, 58], based on which solid curves (first-order phase boundaries) areprojected. Open symbols represent critical points. The figure is reproduced from Ref. [58].

当液晶溶液被限制在两块夹板中间或一侧时, 由于液晶分子的各向异性, 会产生表面浸润. 图 3 展示了宽度为 H 的狭缝中液晶溶液浓度增加时, 部分浸润和全局浸润现象的产生. 具体来讲, 当浓度远低于无序向列相变点时, 整个体系处于无序状态, 对于在边界壁上没有特殊锚定要求的溶致液晶来说, 此时分子的指向分布关于墙壁的法向是旋转对称的 (单轴体系), 而在边界附近, 会形成一层指向有序的分子薄层 (分子倾向于与界面平行分布), 我们称之为边界层. 对于刚性棒分子, 该边界层的厚度大概是分子长度 L 的几倍, 而对于半刚性分子, 其厚度约为分子持续长度 a 的若干倍. 当分子密度增加时, 一方面, 边界层的厚度增加, 另一方面, 边界层内部开始出现类-向列结构, 即大多数分子指向与壁平行的一个特定方向 (在图 3 中, 我们设其为 z 方向), 这时, 指向关于 x 轴的旋转对称性被破坏, 形成双轴结构, 而整个体系的中间部分仍为无序相. 当增加密度到溶液的无序-向列相变点时, 夹板中间的体系呈现全局的指向有序的向列相. 在快达到相变点之前, 边界层厚度会迅速增加, 直到变成全局浸润状态.

上面描述的以化学势作为控制参数的受限溶致液晶 [48] 的边界层转变现象, 最开始是在热致型液晶中被研究. 利用热致液晶的 Landau-de Gennes 理论, 文献 [49—52] 认为, 在一边受限 (单面墙) 的情况下, 体系能够出现多种不同的界面层现象, 这些界面的分子指向和浸润情况取决于边界的锚定情况. 实际上, 这种边界层效应以及与之相关的指向有序性在液晶溶液中非常普遍, 其后的科研工作者在不同的体系中利用不同的理论方法, 逐步完善了对液晶边界层现象的理解. 比如, 利用自洽场模型, Chen 和 Cui [53] 发现边界层现象和相关相变在溶致型蠕虫链高分子溶液中也存在; 直接使用 Onsager 刚性棒 (蠕虫链的刚性趋于无穷大的一

种极限情况) 模型, Shundyak 和 van Roij [54] 得出, 当刚性棒与软墙 (硬墙上覆盖一层很薄的软分子) 接触时, 也能产生浸润现象或不浸润现象, 这些现象的产生与软分子对液晶分子的排斥或相吸有关; 其次, 利用 Mayer-Saupe 的方法, Emelyanenk 等 [55] 近期也研究了液晶的边界层行为, 研究结果和实验结果相符合. 除了这些使用平均场理论的计算, 使用刚性棒的蒙特卡罗模拟的方法, Dijkstra 等 [56] 也证实了这种浸润现象的存在以及由此导致的毛细现象的产生.

对于液晶溶液的浸润现象, 大多数的工作都是基于刚性棒展开的. 当考虑半刚性的蠕虫链时, 由于刚性的可调性, 浸润现象变得更加丰富. Chen 等 [57,58] 基于 Onsager 相互作用力, 用蠕虫链的自洽场模型对半刚性高分子的界面层效应进行了模拟. 他们的研究发现, 当壁宽 H 与分子持续长度 a 的比值 H/a 较小时, 系统可能会出现三种不同的指向有序结构 (单轴、双轴和凝聚态). 一种结构到另一种结构的相变大多数情况下是一级相变. 图 4 为他们的模拟所得到的相图, 可注意到, 每条相与相的分界线的左端点都用空心记号标志出来, 比如, 双轴-凝聚态分界线的左端点为空心圆, 表示该点左端的区域为连续变化的区域, 不能分辨是何种结构.

近期的针对狭缝中的半刚性分子的蒙特卡罗模拟 [59−61] 也同样预测了这些边界层结构以及结构之间的转变. Ivanov 等在文献 [60] 中给出的相图与图 4 基本一致, 最主要的区别是, 在 Ivanov 等的模拟结果中, 单轴双轴的相变为连续相变, 而在 Chen 等的模拟中, 该相变主要是一级相变.

当我们将图 3 的结果与 van Roij 等 [62,63] 的刚性棒结果比较时, 也能发现类似的关于单轴-双轴相变的区别. van Roij 等的工作所用的模型为 Zwanzig 模型 [64] 的一种推广. 他们的相图与图 3 有很多相似之处, 但在他们的结果中, 单轴-双轴相变是二级相变并且该相变与 H/a 的比值无关 [65−67].

3.2 二维平面受限液晶体系

如果在上述狭缝体系的上下两端再加上两块板形成一个二维封闭体系时, 液晶溶液除了在边界附近形成边界层以外, 在体系内部还会形成另外的一些有趣的结构 (可见图 4 和图 5). 这就是本节将要讨论的二维平面的受限液晶体系, 当然, 这里的受限区域可以是任何连通的二维区域, 比如正方形、长方形、圆等.

实验中, 这样的受限体系的相行为可以通过设计更宏观的“液晶分子”, 构造易观测的体系来研究. 液晶分子可以认为是长棒型物体, 人们用比分子大很多的长棒型粒子就可以模拟二维平面里的受限液晶体系, 比如很多铅笔平铺放到一个大盒子中, 或者培养皿中平放很多小钢针, 这些都是肉眼可观测的体系. 比如, 研究人员在实验室中将细金属丝 [68,69] 或肌动蛋白纤维 [70] 放入容器中, 通过改变金属丝的长度和密度, 从而研究该受限体系的相行为. 在方形区域, 也有研究组 [71] 通过交叉偏振成像技术对真正分子尺度的液晶溶液进行观测, 也检测到多种指向有序的结构.

理论上, 这样二维的受限体系的研究也不少. 比如, 在文献 [72, 73] 中, 蒙特卡罗模拟和密度泛函理论被运用到边界为圆的二维受限液晶体系中, 他们都采用了指向自由的边界条件. Galanis 等 [69] 的计算使用了唯象的 Frank 弹性模型 [74], 其中引入了一种边界锚定的能量, 该能量使得分子在边界附近更趋向于平行边界排列. 文献 [75] 同样使用了类似的边界锚定能, 只是他们使用的模型为 Landau-de Gennes 自由能模型, 并且其边界为正方形.

事实上, 利用 Onsager 理论, 我们可以很容易地解释这种受限体系中边界附近相切的现象. 当分子比较短时, 因为分子不能穿过边界, 即边界所处的空间为液晶分子的排斥体积, 这与一条分子与其他液晶分子之间的关系类似, 所以可以认为边界为一连串首尾相连的液晶分子组成, 从前面小节的 Onsager 理论, 分子与分子之间倾向于平行排列, 所以, 分子与边界也自然地倾向于平行排列. 文献 [76] 利用 Onsager 模型, 对圆形和方形边界受限的体系进行了模拟, 所得结果与 Soares 等 [70] 用肌动蛋白纤维所做的实验结果相符合, 图 5 (b) 和图 6 (b) 所示的两张图片为 Soares 等所得结果. 对于方形和圆形边界, 文献 [76] 中的图 1 和图 2 分别给出了一系列可能的结构 (可见本文中的图 4 和图 5), 其中分别与图 5 (b) 和图 6 (b) 对应的结构示意图为图 5 (a) 和图 6 (a). 该理论计算与实验的比较是基于一个前提, 即假设分子与分子之间、分子与边界之间的相互作用都是体积排斥力, 虽然在实验体系中, 分子之间可能有弱吸引力.

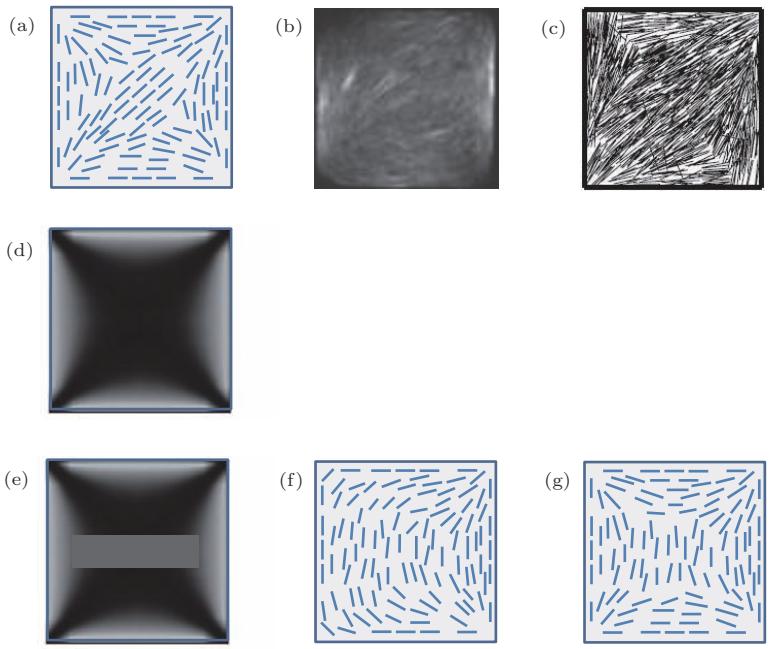


图 5 文献 [76] 通过自洽场模拟得到的结果与实验的对比 (a) 理论结果的示意图; (b) 将肌动蛋白纤维限制在方形区域得到的结构 (文献 [70]); (c) 将细钢针限制在方形区域得到的图片 (文献 [68]); (d) 对文献 [52] 中图 2 所示的交叉偏振成像图去噪后得到的图片的预测图; (e) 是 (f) 和 (g) 所示的两种结构可能对应的交叉偏振成像图

Fig. 5. Comparison of the structure found from solving SCFT[76] with experimental observations. Plot (a) is a schematic representationof the theoretically determined structure. Plot (b) is the orientational texture found in confining actin filaments in a square cell (Ref. [70]). Plot (c) is a picture taken on confined steel wires in a square box (Ref. [65]). Plot (d) is the predicted crossed-polarizer filtered image, whichis almost identical to the image shown in Fig. 2. of Ref. [52]. Plot (e) shows a possible polarizer-filtered image of the suggested structures illustrated in (f) and (g).

上述工作中, 实验结果与理论结果有很多相似之处, 同时也有一些细微的差别. 实验中不可能做成真正的二维平面体系. Soares 等 [70] 的肌动蛋白纤维实验是通过逐步降低容器的高度来逼近二维体系. 相比之下, 文献 [68] 的细棒实验更接近理想的二维平面体系, 图 5 (c) 和图 6 (c) 就取自文献 [68]. 该体系的细棒之间的相互作用力为体积排斥力, 他们的实验观测到了无序为主的结构和向列相为主的结构, 这两种结构有明显的密度临界点 n^*/A (n^* 为临界分子数, A 为区域面积). 这个细棒实验与 Onsager 的理论结果最主要的不同在于, 实验得到的临界密度 n^*L^2/A 略高于 Onsager 的理论结果. 首先, 通过 Onsager 模型可证, 全空间的无序-向列的临界密度为 $3\pi/2$ [47]. 而使用蒙特卡罗方法对硬棒体系进行模拟 [77,78] 得到的临界密度也略高于 $3\pi/2$, 这可能是由于 Onsager 模型本质上是二阶的维里展开, 在二维平面中, 维里展开的更高阶的项对自由能 F 的贡献不容忽视. 因此, 为了更精确的描述二维体系, 就必须对 Onsager 模型进行修正.

近期, Tsakonas 的研究组 [71] 通过交叉偏振成像技术研究了近二维平面里的方形区域内真正的液晶分子的指向有序性. 为了方便对比, 我们在图 4 (d) 附上文献 [76] 中的方形结构的指向序参量图, 这张用 Onsager 模型计算得到的序参量图, 与通过交叉偏振成像得到的图 (文献 [71] 中图 2 的第一张图片) 几乎一模一样. 另外, Tsakonas 等还发现了另一种结构, 该结构的交叉偏振成像图看起来像图 4 (e), Tsakonas 的研究组以及后来的 Luo 等 [75] 的理论研究都认为这样的偏振成像图对应的结构应该是图 5 (f) 所示结构; 然而, Chen 等 [76] 提出, 其他的结构, 比如图 5 (g) 所示的结构也可能得到类似偏振图像. 不过, 无论是图 5 (f) 还是图 5 (g) 所示结构, 都没有在基于 Onsager 模型的理论计算中 [57] 检测到.

前面我们讲到, 二维受限 (硬边界) 体系自然边界条件为相切边界条件, 即边界附近的分子的主要方向与受限边界平行 [79,53]. 在理论计算中, 也有使用其他边界条件的工作, 比方说, Luo 等 [75] 使用指向张量的 Landau-de Gennes 自由能模型计算了方

形区域内液晶分子的指向有序行为. 他们使用的是一种比较柔和的边界能罚函数来控制边界条件, 使得边界附近基本满足自由边界条件, 在他们的模型中, 边界附近允许非平行的情况出现, 但是会导致边界能的增加. 例如, 在方形区域内, 对于以体积排斥力为主要相互作用力的体系来说, 比如利用Onsager模型得到的结构都是在边界附近指向倾向于与边界相切, 这样, 分子在正方形的四个角就会出现对角线状的指向分布, 如图5 (a)所示的O_2结构.

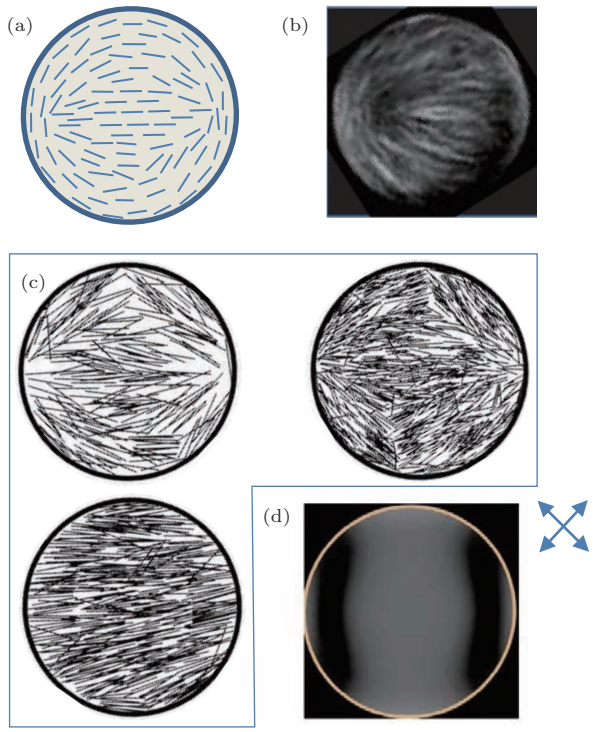


图6 文献[76]通过自洽场模拟得到的结果与实验的对比 (a) 理论结果的示意图; (b) 将肌动蛋白纤维限制在圆形区域得到的结构 (文献[70]); (c) 将细钢针限制在圆形区域得到的一系列图片 (文献[68]); (d) 对应的可能的交叉偏振成像图 (这些图片都取自文献[57])

Fig. 6. Comparison between the structure found in Ref. [76] with experimental observations. Plot (a) is the same schematic illustration shown in Fig. 5. Plot (b) is the texture observed in a picture taken on actin filaments confined in a circular well (reproduced from Fig. 2. of Ref. [67] with author's permission). Plot (c) contains a series of pictures taken on confined steel wires in a square box (reproduced from Fig. 4 of Ref. [68] with author's permission). Plot (d) is the predicted crossed-polarizer filtered image. The figure is reproduced from Ref. [57].

2009年, de las Heras等[73]利用密度泛函理论构造了自由能泛函, 数值上研究了二维圆形区域里圆端分子 (长方形分子的两端盖上半圆) 的指向分布, 他们使用的边界条件是指向自由边界条件, 其自由能模型包含两部分, 一是熵, 一是相互作用势, 所用的熵与Onsager模型中的熵相同, 而使用的排体积作用力和Onsager模型相似. 对于全空间无受限的问题, 这种模型得到无序-有序密度临界点略低于Onsager模型的理论临界点$3\pi/2$, 当然也就低于前面提到的用蒙特卡罗模拟[77,78,80]或钢针实验[68]得到的临界值, 这可能是由于其使用的分子不是长细分子, 而是长径比相对较小的分子 (前面Onsager模型介绍中提到的端点效应发挥作用). 用这种模型得到的无序到有序的相变点类似文献[76]中描述的无序到有序结构O_2的相变点. 同时, 当边界圆半径与分子直径的比值R/D比较小时, 他们还发现了一种新的"均匀结构", 即在整个圆形区域里几乎都是向列相. 这在前面提到的自然边界条件中是很难达到的.

另外一种很常用又相对来说比较简单地研究受限二维体系的方法就是Frank自由能模型. Galanis等[68]就用Frank自由能模型研究了圆内液晶分子的指向分布, 他们加入了特殊的边界锚定能来模拟自然边界条件, 得到的序参量图类似图6 (b), 这些理论分析也解释了他们在实验中观测到的现象.

3.3 限制在球面上的液晶分子指向场缺陷结构

上一节讲述了二维平面中受限体系的液晶结构, 如果将平面推广到三维空间中的曲面, 液晶分子的指向分布会产生更丰富也更复杂的结构, 这些结构在生产生活中也有广泛的应用. 对于封闭曲面体系, 研究的最多的是球面, 本节我们将详述当刚性分子被限制在球面上时, 会有怎样的新结构出现.

在二维无边界平面中, 刚性均聚物分子能形成空间上均匀的、没有奇点的液晶向列相, 但是当这些刚性的分子被限制在球表面上时, 由于球面几何上的限制, 它们无法形成类似的均匀的向列相. 此时, 体系会展现出无论在空间密度上还是指向上都有缺陷[81](分别称为位错和向错) 的新结构, 实验上也多次检测到了这些缺陷结构[5,6,82–86]. 这样, 表面带有缺陷结构的球体能形成一个多价的球状胶粒. 试验中可以通过多种方法来得到这种胶粒, 比如, 在微米级的球体外覆盖一层各向异性的

粒子[83], 或者将硬球浸入到向列溶液中[87], 又或者利用液晶溶液生成乳胶水滴. 这些球状胶粒可以看作是界观尺度的“分子”, 如何使用这些“分子”来设计高级的材料的实际应用研究也在逐步开展中[5−7].

迄今, 已经有诸多理论方法[82,87−95]被运用到上述体系中, 以便理解球面上的含刚性分子的二维液晶溶液在球面上形成的缺陷结构. 图7给出了该体系中可能出现的一些结构. 单参数的Frank弹性模型、Landau-de Gennes自由能模型以及Lebwohl-Lasher的格子向列相球壳模型等理论研究都预测了四面体奇点结构[82,87−89], 这种结构的四个奇点正好一一落在标准正四面体的四个顶点上(可参见图7 (a)和图7 (b)). 相比之下, 对于该受限体系, 使用蒙特卡罗模拟的工作得到的结构就丰富得多. Bates给出的模拟结果中的一种结构既像网球表面走线的纹理又像Splay结构; Shin 等以及Bates也提出了一种被称为切转(cut-and-rotate)结构的新结构, 这种结构模式有点像将一个完整的Splay结构(见图7 (f))用经过南北两极的平面切开, 然后将其中的半个球旋转一定角度所得到的结构. 此外, 通过蒙特卡罗模拟, Dhakal等[92]也获得了类似四面体的结构, 但仅仅是在体系非常接近“无序-向列”相变点时能得到.

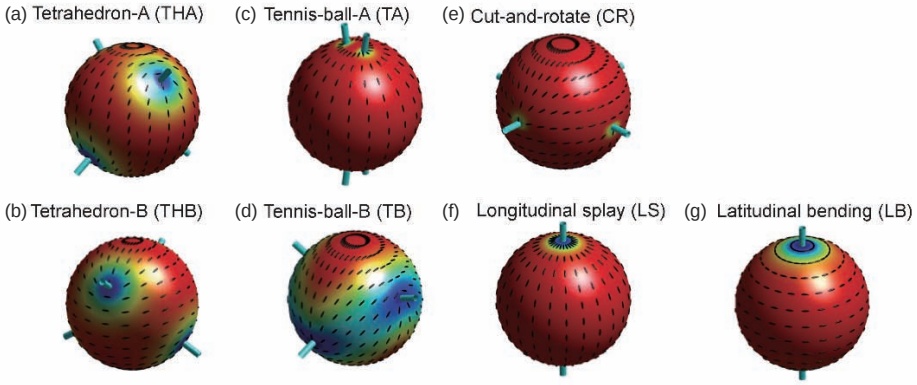


图7 文献[95]给出的基于自洽场模型的稳态和亚稳态 (a) A类四面体结构 (THA); (b) B类四面体结构 (THB); (c) A类网球结构 (TA); (d) B类网球结构 (TB); (e) 旋切结构 (CR); (f) 发散结构 (LS); (g) 弯曲结构 (LB), 图中所示颜色为序参量从大(红)到小(蓝), 其中每个奇点位置被小圆柱标注

Fig. 7. Stable and metastable conformations[95] found based on SCFT: (a) Tetrahedron-A (THA); (b) tetrahedron-B (THB); (c) tennis-ball-A (TA); (d) tennis-ball-B (TB); (e) cut-and-rotate (CR); (f) longitudinal splay (LS); (g) latitudinal bending (LB). Every structure is illustrated by two methods. On the left, a three-dimensional illustration is made according to the local orientational-ordering field; on the right, an expanded two-dimensional plot is displayed. Low to high values of S are shown by blue to red colors. Defect locations are specified by blue sticks. Black arcs indicate the nematic director locally.

相比Landau-de Gennes模型和Frank弹性模型这类使用唯象参数的模型, 分子尺度的模型的优点是其参数能找到对应的物理意义, 方便和实验结果进行比较. Zhang等[93,94]和Liang等[95]分别通过求解Onsager模型和基于Onsager理论的自洽场模型, 研究了长度为L的刚性分子在半径为R的球面上的缺陷行为, 其考虑的参数覆盖了广泛的密度和L/R比值范围. 这些方法能获得真正的同时具有位错和向错的缺陷, 而类似Frank弹性能的模型只能得到仅具有向错的缺陷.

针对这样的二维球面问题, 2014年, Liang等[95]使用特殊的数值算法, 得到了基于自洽场模型的相图, 该相图对于球面液晶体系的相行为进行了全面的描绘, 涵盖了近期使用蒙特卡罗方法对于类似体系得到的结果[90−92]. 图7给出了一些代表性的稳定或亚稳的向列缺陷结构, 每个缺陷的位置用一个小圆柱标注. 总的来说, 当L/R比较小的时候, 发现两种结构可能会稳定: 旋切结构(图7 (e)中的CR结构)和A类网球结构(图7 (c)中的TA结构). 2012年, Dhakal等[92]通过蒙特卡罗模拟研究了热致液晶在球面上的缺陷行为, 热致液晶的特点是无序到有序的相变是通过温度的降低导致的, 在珠珠分子模型和Weeks-Chandler-Anderson相互作用力下, 他们发现, 当降低体温度时, 该受限体系的结构从无序变到近标准四面体结构, 然后再逐步演化类似TA的结构, 最后变成CR结构, 这样

的过程正好与Liang等在L/R比较小时, 通过增加分子密度所经历的变化完全相同, 而在他们研究的溶致体系里, 无序-有序相变正是由于密度的改变引发的.

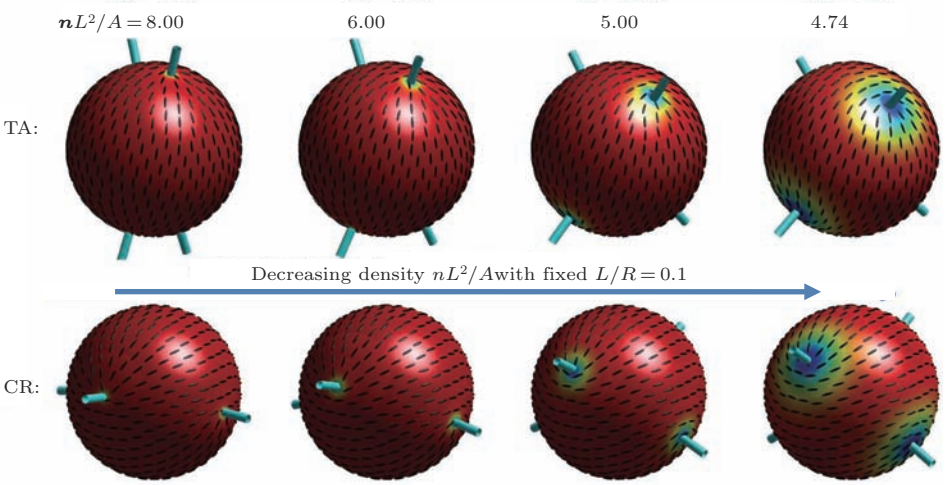


图8 TA和CR结构渐变到四面体结构的过程 最后一列的两种结构的奇点几乎构成标准正四面体, 此时, 系统非常接近有序无序相变点 (此图取自文献 [95])

Fig. 8. Evolution of the TA and CR states. The defect locations on the last column form the four corners of a tetrahedron; this is the case when the systemis approximately at the isotropic-nematic transition point. The figure is reproduced from Ref. [95].

另外, Liang等[95]还发现, 大量唯象理论[82,87−89]预测的标准四面体结构能在无序-有序相变点附近得到. 固定L/R的比值, 通过降低密度, TA和CR结构能逐步的演变成标准四面体结构 (见图8). 2012年, Sec等[96]使用Oseen-Frank弹性模型也得到类似结果. 在曲面上, 可以假设没有扭曲形变, 且Oseen-Frank模型中展曲形变和弯曲形变的参数分别记为$K1$和$K3$, 实际的物理参数, 比如分子的长径比、溶致体系的密度或者热致体系的温度等信息都隐藏在$K1$和$K2$中. Sec等发现, 当改变$K3/K1$时, 体系的缺陷结构会经历类似图8的演化过程. 我们可以通过定性的分析来理解此时Onsager模型和Oseen-Frank模型结果的一致性. 在液晶体系中, 高密度会导致指向强有序的向列结构, 为了节约空间, 此时弯曲模量会远大于展曲模量 ($K3/K1$较大); 而降低密度接近有序-无序相变点时, 弯曲和展曲形变相对来说都比较容易, 即$K1$和$K3$大小处于同一量级. 实际上, 根据Landau-de Gennes模型[16], 在无序-有序相变点附近, $K1/K3$约等于1, 同时, 使用$K1 = K3$的Oseen-Frank模型, 文献[88,97]得到的结构正好是标准四面体结构. 总的来说, 改变Onsager模型中的密度可类比于改变Oseen-Frank模型中的$K1/K3$. 至于Onsager模型中的参数与Oseen-Frank模型中参数目前还没有建立更准确的对应关系, 有部分工作[98,99]特别地针对向列相情况做过相关比较. 这两种模型一个本质的差别是, Onsager模型 (或其他分子级别的模型) 采用了指向的分布密度函数 (一般认为是连续的), 即给出空间固定点指向所有方向的概率, 当概率分布趋向均匀时, 会出现缺陷或无序结构; 而Frank模型仅仅使用空间固定点的概率最大的指向 (单位长度的指向矢$\boldsymbol{n}$), 无法描述当概率分布逐步均匀化到形成缺陷 (通常是无序态) 的过程.

4 学科前沿问题

从前面的多种模型对于不同问题的比较可以看出, 相比唯象模型, 分子级别的模型有更高的精度, 其参数有明确的物理意义, 能和实验进行对比, 且通过分子模型能得到更多液晶体系的信息, 从而方便人们进行理论分析. 其中基于蠕虫链的自洽场理论模型能模拟不同刚性的分子体系, 对于实际的、非绝对刚性的液晶的相行为的研究来说, 是一套非常有利的理论工具. 虽然分子级别的模型计算量大, 但随着计算机技术的发展, 使利用自洽场模型求解实际三维问题成为可能. 未来几年, 如下的

几个问题将成为受限液晶体系中关心的问题.

4.1 限制在球面上的半刚性液晶体系的指向和缺陷行为

如果限制在球面上的液晶分子是半刚性的、长链分子, 而不是前面讨论的刚性的较短分子, 那么这样的体系又会有什么现象出现呢? 如果仍有缺陷结构, 缺陷结构是否会不一样, 与分子的刚性又有怎样的联系? 这样的体系所对应的实际问题涉及到软物质的其他领域, 比如, 生物中的超长分子 (比如DNA) 环绕在曲面上时, 会形成怎样的结构 [100−106]. 2011 年, Zhang 和 Chen [106] 通过蒙特卡罗模拟计算了一条长分子围绕在球面上的情况, 他们发现, 缺陷结构仍会出现, 但缺陷的结构与多条短硬分子的情况有较大的差别. 蠕虫链自洽场模型通过调节其刚性的参数能很方便地涵盖从柔性到刚性的所有分子, 因此, 对当前提到的半刚性分子球面受限问题是一套非常理想的工具.

4.2 限制在两个嵌套的非同心球面之间的液晶体系

实验中, 通过降低温度, Lopez 等 [6] 和 Liang 等 [107] 发现限制在球壳中的液晶会连续地从四个奇点聚集在一起的结构渐变成四个奇点均匀分布在一个大圆上的 CR 结构 (见图 7 (e)). 很明显, 四个奇点聚集在一起的结构是由球壳的厚度不均匀性导致的, 文献 [96] 和 [108] 通过 Frank 自由能模型曾研究过此问题. 那么, 使用自洽场模型, 也许能更好地处理这样的不对称球壳的奇点问题 (对于薄球壳问题, 我们可以将球壳的厚度以权重的形式加入到模型中, 从而将原本的三维问题转化成二维的球面问题).

4.3 其他曲面上液晶分子结构的自洽场模拟

以往的工作大多是讨论的球面上的结构, 如果将这样的问题推广的其他封闭曲面, 又会产生怎样的新结果? 这样的实际问题给自洽场的模型和计算增加了新的难度, 首当其冲的是, 对于此类在曲面有指向的系统, 如何正确地刻画其指向变量. 使用蠕虫链模型, Lin 等 [109] 研究了超长高分子在柱面和椭球面的环绕情况, 他们的模型使用了 Lagrange 乘子来实现曲面的限制. 这样的难点也同样存在于 Frank 自由能模型中, 针对指向矢 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 的空间变化, 其 Frank 自由能函数引入了 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 的导数 (梯度) 的平方项, 这里的导数可有两种类型的导数, 一是传统的全导数, 另一种是不包含平面法线上分量的协变导数. 在曲面圆环上, 使用包含不同导数模式的 Frank 模型会得到不同的物理结果 [110−112]. 两种处理方式的本质区别在于局部曲率能量惩罚, 这种惩罚使得分子尽量沿着小曲率的方式排列. 近期, Liang 等 [113] 给出了任意曲面上基于蠕虫链的自洽场模型, 考虑了两种导数的不同之处, 他们的模型中有一项 $L\lambda\kappa^2/2$ (L 为分子长度, κ 是局部自发曲率, λ 为分子的刚柔性) 清楚地给出了由于曲面的自发曲率导致的曲率能量惩罚, 这其实也解释了 Frank 自由能中原本物理意义并不是特别清晰的两种形变: 沿曲面的弯曲和曲面上的旋转. 对于环面, 对应的自洽场模型会包含四个参数: L/λ, $L/R1$, $R1/R2$, nL^2/A 其中 $R1$ 和 $R2$ 分别是圆环中心所成主轴对应圆的半径和描述环的粗细的半径. 另外, 还可以考虑软泡表面液晶分子的指向结构, 虽然软泡拓扑形状和球面一样, 但由于其的表面自发曲率不是常数 (球面上每一点的自发曲率相同), 如 Nguyen 等 [1] 所指出的, 在预测可变形的囊泡表面结构上, 两种不同的导数会导致本质的区别.

4.4 二维平面受限体系

对于二维平面受限体系, 前面主要研究的是方形和圆形区域内刚性分子的分布, 仍有许多问题尚未解决.

4.4.1 使用蠕虫链模型

实际上, 相比理想的刚性棒, 肌动蛋白纤维更像一条半刚性的高分子. 那么, 前面二维平面受限体系空间和指向的有序性理论针对半刚性分子的推广也是人们感兴趣的话题, 因为当刚性降低时分子更容易弯曲, 从而可能出现其他不同的物理结构.

4.4.2 边界条件的研究

为了获得图 5 (f) 所示的结构, 实验中使用的热致液晶体系是否和文献 [76] 中使用的溶致型液晶有本质区别, 这样的区别是否是由边界条件引起的呢? 另外, 与空间排斥边界条件不同的文献 [75] 中使用的软边界条件, 是否是图 5 (f) 所示结构出现的根源? 另外一个感兴趣的问题是, 圆形区域内受限

体系的交叉偏振成像又会出现怎样的图象? 根据方形区域内的交叉偏振图像 (图 5 (d)), 文献 [76] 预测也可能为图 5 (g) 所示的结构.

4.4.3 吸引力的引入

这是围绕文献 [76] 所考虑的使用 Onsager 模型的溶致液晶体系所展开的话题, Khokhlov 和 Semenov [114] 曾经提到, 在分子之间的相互作用力中加入吸引力, 能够和热致液晶中的温度建立联系, 近期, Wu 等 [115] 也在自由能模型中考虑了相关问题. 那么, 如何加入与空间和指向都有关的吸引力呢?

4.5 三维受限体系中液晶分子的指向分布

对于三维受限体系, 如果使用的不是长细的棒状分子, 而是使用其他形状的分子模型, 比如长短和粗细可比的柱状分子模型、香蕉型分子模型, 可能会获得更多的新结构. 比如在狭缝中, 对于长方体型分子, Varga 等 [116,117] 利用 Onsager 模型得到了层状相. 此时, 同样我们可以不仅仅使用均聚物液晶, 而是用带一定刚性的嵌段共聚物, 比如刚柔两嵌段共聚物, 或者刚性不一致的嵌段共聚物, 则这样的分子体系能在三维空间中形成更多丰富的结构, 比如 Gyroid 结构、螺旋相等, 其奇点的分布也会更复杂.

5 与实际需求结合的重大问题

5.1 限制在管内或球内的液晶体系

对限制在管内、球内或其他曲面内的液晶体系的理论研究, 能帮助理解生命中的很多实际问题, 比如限制在方形或圆形长管内的半刚性分子. 实验中, 人们利用纳米级细管对 DNA 分子的虹吸 (毛细) 现象来提取 DNA 分子, 以便读取 DNA 分子上的信息 [8−10]. 而限制在球内的体系则可对应球形病毒分子, 球形病毒分子的外部衣壳类似球面, 而衣壳内部包装着蛋白质 (RNA). 实验发现, 蛋白质在衣壳内部环绕形成指向有序的结构 [2−4], 然而分子在衣壳内部具体的排列则很难观察到. 事实上, 病毒内部的基因组及相关蛋白分子的排列结构对病毒的包装、入侵等功能具有非常重要的意义. 使用基于蠕虫链的自洽场模型, 对管道内或球内半刚性高分子的行为的研究, 在理论上对生命中的现象进行分析和预测, 这对我们当前考虑的受限液晶体系来说是一个意义非凡的课题.

6 未来 5—10 年学科发展趋势

现实世界中的高分子, 绝大多数是带有一定刚性的分子, 某种程度上类似液晶分子, 且都是被限制在某个特定的空间, 惟一的区别在于是否边界的存在对体系的结构会产生重大影响. 因此, 本文所描述的受限液晶体系问题是非常贴近真实世界中软物质体系的前沿课题, 并且利用受限体系能发展新的生产或实验技术、制造新材料. 在未来几十年, 受限液晶体系领域的研究将越来越受到重视, 并保持其在软物质领域里的活跃性和先进性, 针对该类问题提出的普适性方法也会得到更好的发展.

唯象理论 (Frank, Landau-deGennes 等) 和基于分子尺度的理论 (Onsager 理论、基于蠕虫链分子模型的自洽场理论、蒙特卡罗模拟) 是研究液晶或其他软物质的两种基本途径, 其中基于蠕虫链的自洽场理论模型能模拟不同刚性的分子体系, 对于实际的、非绝对刚性的液晶的相行为的研究来说, 是一套非常有利的理论工具. 虽然分子级别的模型计算量大, 但最近 20 多年, 随着计算机的广泛应用和性能的迅速提升, 以及对分子尺度理论的不断充实完善, 使得利用自洽场模型求解实际三维问题成为可能. 可以预见, 未来 5—10 年, 使用分子级别的模型来解决液晶的各类受限问题将成为一种发展趋势.

以基于蠕虫链分子模型的自洽场理论为代表的受限液晶体系的最新研究进展, 已经具备了解决材料、生命科学等领域中相关实际问题的能力, 为相关现象的解释、分析和预测提供了强大的理论支持. 未来 5—10 年, 我国应积极推动利用分子级别的模型从数值模拟的角度来研究受限液晶体系内的多样结构, 一方面完善和推广分子级别的模型, 针对实际的分子体系, 建立更为贴切的物理模型, 另一方面发展解决相关模型的数值算法, 形成一套完整的直接通过计算机来解决材料、生产制造、生命科学中的实际问题的方法.

7 结 语

液晶作为物质的一种特殊而又普遍的形态, 从十九世纪末发现以来, 已经在生产生活中得到广泛

的运用, 而在生命体系中, 也存在大量的液晶, 液晶分子所构成的指向有序结构对电场、磁场、密度、温度、分子本身长度及刚性的敏感性, 使其相比普通晶体或液体具有更大的调控空间, 对其结构的研究因而也更复杂. 本文所讨论的受限的液晶体系, 由于边界的引入, 分子的指向结构变得更加多样化, 而且, 实际中的体系都是在有限的空间中, 因此, 本文所研究的问题是软物质中非常具有普适性的问题. 使用理论分析或数值计算的方法研究液晶的有序结构不失为一种低成本、可重复、易分析的可行的重要手段. 本文从液晶的理论发展历程出发, 介绍了受限液晶体系近几十年关注的主要问题, 主要阐述了基于分子模型的理论方法, 提出了未来该学科发展的方向及与实际需求结合的重大问题.

参考文献

[1] Nguyen T S, Geng J, Selinger R L B, Selinger J V 2013 *Soft Matter* **9** 8314

[2] Cheng L, Sun J, Zhang K, Mou Z, Huang X, Ji G, Sun F, Zhang J, Zhu P 2011 *National Acad Sciences* **108** 1373

[3] Yang C, Ji G, Liu H, Zhang K, Liu G, Sun F, Zhu P, Cheng L 2012 *National Acad Sciences* **109** 6118

[4] Sun F, Wang X, Xu F, Liu J, Gao B, Liu Y, Zhai Y, Ma J, Zhang K, Baker T 2013 *Biophys J* **104** 414a

[5] Li F, Yoo W C, Beernink M B, Stein A 2009 *J. Amer. Chem. Soc.* **131** 18548

[6] Lopez-Leon T, Koning V, Devaiah K B S, Vitelli V, Fernandez-Nieves A 2011 *Nat.Phys.* **7** 391

[7] Liang H L, Noh J, Zentel R, Rudquist P, Lagerwall J P 2013 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 371

[8] Reisner W, Pedersen J N, Austin R H 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 106601

[9] Scalia G, von Bühler C, Hägele C, Roth S, Giesselmann F, Lagerwall J P 2008 *Soft Matter* **4** 570

[10] Zakri C, Poulin P 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 4095

[11] Gu L, Elkin T, Jiang X, Li H, Lin Y, Qu L, Tzeng T R J, Joseph R, Sun Y P 2005 *Chem. Commun.* **8** 74

[12] John L 1994 *Technological Applications of Dispersions* **52** 349(CRC Press)

[13] Crawford G P, Zumer S 1996 *Liquid Crystals in Complex Geometries: Formed by Polymer and Porous Networks* (CRC Press)

[14] Dubois-Violette E, Parodi O 1969 *Le Journal de Physique Colloques* **30** C4

[15] Meyer R B 1969 *Phys. Rev. Lett.* **22** 918

[16] de Gennes P G, Prost J 1995 *The Physics of Liquid Crystals* (New York: Oxford University Press)

[17] Berreman D W 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 1683

[18] Fukuda J I, Yoneya M, Yokoyama H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 187803

[19] Cladis P, Kleman M 1972 *J. Phys.* **33** 591

[20] Meyer R B 1973 *Philos. Mag.* **27** 405

[21] Saupe A 1973 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21** 211

[22] Williams C, Piera'nski P, Cladis P 1972 *Phys. Rev. Lett.* **29** 90

[23] Candau S, Le Roy P, Debeauvais F 1973 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23** 283

[24] Press M, Arrott A 1974 *Phys. Rev. Lett.* **33** 403

[25] Cladis P 1974 *Philos. Mag.* **29** 641

[26] Cladis P, White A, Brinkman W 1979 *J. Phys.* **40** 325

[27] Melzer D, Nabarro F 1977 *Philos. Mag.* **35** 901

[28] Volovik G, Lavrentovich O 1983 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **85** 1997

[29] Kralj S, Zumer S, Allender D W 1991 *Phys. Rev. A* **43** 2943

[30] Crawford G, Stannarius R, Doane J 1991 *Phys. Rev. A* **44** 2558

[31] Kralj S, Zumer S 1993 *Liq. Cryst.* **15** 521

[32] Allender D W, Crawford G, Doane J 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 1442

[33] Crawford G, Ondris-Crawford R, Zumer S, Doane J 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1838

[34] McMillan W L 1971 *Phys. Rev. A* **4** 1238

[35] Onsager L 1949 *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51** 627

[36] Maier W, Saupe A 2014 *Zeitschrift Fur Naturforschung A* **13** 564

[37] Edwards S F 1965 *Proc. Phys. Soc.* **85** 613

[38] Matsen M W, Schick M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2660

[39] Ceniceros H D, Fredrickson G H 2004 *Mult. Mod. Simul.* **2** 452

[40] Jiang K, Huang Y, Zhang P 2010 *J. Comp. Phys.* **229** 7796

[41] Khokhlov A, Semenov A 1982 *Physica A* **112** 605

[42] Odijk T 1986 *Macromolecules* **19** 2313

[43] Lasher G 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 4141

[44] Kayser R, Ravech'e H 1978 *Phys. Rev. A* **17** 2067

[45] Lekkerkerker H N W, Coulon P, van der Haegen R, Deblieck R 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 3427

[46] Chen Z Y 1993 *Macromolecules* **26** 3419

[47] Chen Z Y 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 93

[48] Leferink O P, Reinink A, van den Pol E, Petukhov A, Vroege G, Lekkerkerker H 2013 *Eur. Phys. J. Special Topics* **222** 3053

[49] Sheng P 1976 *Phys. Rev. Lett.* **37** 1059

[50] Sheng P 1982 *Phys. Rev. A* **26** 1610

[51] Sluckin T J, Poniewierski A 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2907

[52] Sen A K, Sullivan D E 1987 *Phys. Rev. A* **35** 1391

[53] Chen Z Y, Cui S M 1995 *Phys. Rev. E* **52** 3876

[54] Shundyak K, van Roij R 2006 *Europhys. Lett.* **74** 1039

[55] Emelyanenko A V, Aya S, Sasaki Y, Araoka F, Ema K, Ishikawa K, Takezoe H 2011 *Phys. Rev. E* **84** 041701

[56] Dijkstra M, Roij R V, Evans R 2001 *Phys. Rev. E* **63** 051703

[57] Chen J Z Y, Sullivan D E, Yuan X 2005 *Europhys. Lett.* **72** 89

[58] Chen J Z Y, Sullivan D E, Yuan X 2007 *Macromolecules* **40** 1187

[59] Ivanov V A, Rodionova A S, An E A, Martemyanova J A, Stukan M R, Müller M, Paul W, Binder K 2011 *Phys. Rev. E* **84** 041810

[60] Ivanov V A, Rodionova A S, Martemyanova J A, Stukan M R, Mller M, Paul W, Binder K 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 234903

[61] Ivanov V A, Rodionova A S, Martemyanova J A, Stukan M R, Mller M, Paul W, Binder K 2014 *Macromolecules* **47** 1206

[62] van Roij, R, Dijkstra, M, Evans, R 2000 *Europhys. Lett.* **49** 350

[63] van Roij R A, Dijkstra M, Evans R 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7689

[64] Zwanzig R 1963 *J. Chem. Phys.* **39** 1714

[65] Chrzanowska A, Teixeira P I C, Ehrentraut H, Cleaver D J 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 4715

[66] Chrzanowska A 2003 *J. Comp. Phys.* **191** 265

[67] de las Heras D, Velasco E, Mederos L 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4949

[68] Galanis J, Harries D, Sackett D L, Losert W, Nossal R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 028002

[69] Galanis J, Nossal R, Losert W, Harries D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 168001

[70] Soares e Silva M, Alvarado J, Nguyen J, Georgoulia N, Mulder B M, Koenderink G H 2011 *Soft Matter* **7** 10631

[71] Tsakonas C, Davidson A, Brown C, Mottram N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 111913

[72] Dzubiella J, Schmidt M, Löwen H 2000 *Phys. Rev. E* **62** 5081

[73] de las Heras D, Velasco E, Mederos L 2009 *Phys. Rev. E* **79** 061703

[74] Frank F C 1958 *Discuss. Faraday Soc.* **25** 19

[75] Luo C, Majumdar A, Erban R 2012 *Phys. Rev. E* **85** 061702

[76] Chen J Z Y 2013 *Soft Matter* **9** 10921

[77] Frenkel D, Eppenga R 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1776

[78] Lagomarsino M C, Dogterom M, Dijkstra M 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 3535

[79] Poniewierski A, Holyst R 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3721

[80] Bates M A, Frenkel D 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 10034

[81] Wang X J 1996 *Liq. Cry. Dis.* **11** 1 (in Chinese) [王新久 1996 液晶与显示 **11** 1]

[82] Lubensky T C, Prost J 1992 *J. Phys. II (France)* **2** 371

[83] Nelson D R 2002 *Defects and Geometry in Condensed Matter Physics* (Cambridge: Cambridge University Press) p392

[84] Arsenault A, Fournier-Bidoz S, Hatton B, Miguez H, Tetreault N, Vekris E, Wong S, Ming Yang S, Kitaev V, Ozin G A 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 781

[85] Bowick M J, Giomi L 2009 *Adv. Phys.* **58** 449

[86] Fern'andez-Nieves A, Vitelli V, Utada A S, Link D R, M'arquez M, Nelson D R, Weitz D A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 157801

[87] Huber M, Stark H 2005 *Europhys. Lett.* **69** 135

[88] Nelson D R 2002 *Nano Lett.* **2** 1125

[89] Ska ej G, Zannoni C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 197802

[90] Shin H, Bowick M, Xing X 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 037802

[91] Bates M A 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 104707

[92] Dhakal S, Solis F J, Olvera de la Cruz M 2012 *Phys. Rev. E* **86** 011709

[93] Zhang W Y, Jiang Y, Chen J Z Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 057801

[94] Zhang W Y, Jiang Y, Chen J Z Y 2012 *Phys. Rev. E* **85** 061710

[95] Liang Q, Ye S, Zhang P, Chen J Z Y 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 244901

[96] Sec D, Lopez-Leon T, Nobili M, Blanc C, Fernandez-Nieves A, Ravnik M, Žumer S 2012 *Phys. Rev. E* **86** 020705

[97] Vitelli V, Nelson D R 2006 *Phys. Rev. E* **74** 021711

[98] Straley J P 1973 *Phys. Rev. A* **8** 2181

[99] Sato T, Teramoto A 1996 *Macromolecules* **29** 4107

[100] Akinchina A, Linse P 2002 *Macromolecules* **35** 5183

[101] Stoll S, Chodanowski P 2002 *Macromolecules* **35** 9556

[102] Spakowitz A J, Wang Z G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 166102

[103] Bruinsma R F 2006 *Eur. Phys. J. E* **19** 303

[104] Kusner I, Srebnik S 2007 *Macromolecules* **40** 6432

[105] Morrison G, Thirumalai D 2009 *Phys. Rev. E* **79** 011924

[106] Zhang W Y, Chen J Z Y 2011 *EPL* **94** 43001

[107] Liang H L, Schymura S, Rudquist P, Lagerwall J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 247801

[108] Koning V, Lopez-Leon T, Fernandez-Nieves A, Vitelli V 2013 *Soft Matter* **9** 4993

[109] Lin C H, Tsai Y C, Hu C K 2007 *Phys. Rev. E* **75** 031903

[110] Evans R M 1995 *J. Phys. II* **5** 507

[111] Selinger R L B, Konya A, Travesset A, Selinger J V 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 13989

[112] Li Y, Miao H, Ma H, Chen J Z Y 2014 *RSC Adv.* **4** 27471

[113] Liang Q, Li J, Zhang P, Chen J Z Y 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 244910

[114] Khokhlov A, Semenov A 1985 *J. Stat Phys.* **38** 161

[115] Wu L, Muller E A, Jackson G 2014 *Macromolecules* **47** 1482

[116] Varga S, Mart'tnez-Rat'tn Y, Velasco E 2010 *Eur. Phys. J. E* **32** 89

[117] Varga S, Mart'tnez-Rat'tn Y, Velasco E 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 075104

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Recent theoretical development in confined liquid-crystal polymers*

Liang Qin[1)†] Jeff Z. Y. Chen[2)]

1) (*Faculty of Mathematics and Computational Science, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

2) (*Department of Physics and Astronomy, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada*)

(Received 3 June 2016; revised manuscript received 7 July 2016)

Abstract

Liquid-crystal polymers in confined system is a fundamental issue in soft matter. Theoretical method plays an important role in studying these systems. The intention of this work is to give a thorough review of the theoretical methodologies used in tackling confined liquid crystals. At first, some basic concept of liquid crystal, such as a vital order parameter for orientation, phases of liquid crystal, the uniaxial and biaxial of liquid crystal, are presented. After that, a brief review of the development of liquid-crystal theories, which include the Onsager model, the Maier-Saupe model, the McMillan model, the Landau-de Gennes expansion, the Frank elastic model and the self-consistent field model for liquid-crystal polymers, are given. All these theories have their own advantages and disadvantages. For example, the phenomenological Frank elastic model is the most widely used model due to its simplicity. In contrast, parameters in the self-consistent field model are physically meaningful, however, it is rather complicated. During recent decades, with these theories and suitable boundary treatment, plenty confined liquid crystal systems are investigated. In this review, we focus on three kinds of confined systems: 1) the surface wetting behavior in slits; 2) the two-dimensional liquid crystals confined by a boundary line and 3) defects in the orientational field of rigid rods on spherical surface. At the end of this review, we give a list of frontier issues and an outlook for the coming ten years.

Keywords: liquid crystal, confined system, Onsager model, self-consistent model

PACS: 42.70.Df, 61.25.H–, 61.30.Pq **DOI:** 10.7498/aps.65.174201

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11301444), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20134301120001), and the Natural Science and Engineering Council of Canada.

† Corresponding author. E-mail: liangqin1997@xtu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

超分子凝胶与介观结构

林乃波　林友辉　黄巧玲　刘向阳

Supramolecular gels and mesoscopic structure

Lin Nai-Bo　Lin You-Hui　Huang Qiao-Ling　Liu Xiang-Yang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 174702 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.174702
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.174702
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

中层大气静力稳定性减弱趋势 ------历史火箭探空数据分析
Decreasing trend of the middle atmospheric static stability in historical data from rocketsonde network
物理学报.2015, 64(16): 169201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.169201

光散射聚集速率测定中T矩阵方法的应用
The use of T-matrix method for determining coagulation rate of colloidal particles in light scattering measurement
物理学报.2013, 62(13): 134704　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.134704

专题: 软物质研究进展

超分子凝胶与介观结构*

林乃波[1)2)] 林友辉[1)] 黄巧玲[1)] 刘向阳[2)1)†]

1) (厦门大学材料学院, 物理科学与技术学院, 生物仿生及软物质研究院, 福建省柔性功能材料重点实验室, 厦门 361005)

2) (新加坡国立大学物理系, 新加坡 117542)

(2016 年 4 月 22 日收到; 2016 年 5 月 26 日收到修改稿)

从介观结构角度综述了超分子凝胶晶体网络结构的形成机理、结构特性对宏观性能的影响以及超分子凝胶的设计与调控, 系统总结了超分子凝胶的表征方法. 超分子凝胶的性能由层级结构决定, 介观结构可大幅提高材料的宏观性能, 其结构与性能可以通过四个因素相关联: 拓扑结构, 相关长度, 对称性/有序性和晶体网络间的结合力. 基于对超分子凝胶的介观概念更深、更新的理解, 该类材料的研究和开发将被推向新的阶段.

关键词: 超分子凝胶, 介观结构, 晶体网络, 组装

PACS: 47.57.–s, 83.80.Kn, 92.60.hc, 91.55.Qr **DOI:** 10.7498/aps.65.174702

1 引 言

在材料科学与工程的总体发展战略中, “性能”始终是关注的重点[1]. 如图 1 所示材料的结构和性能就像是道家的两个基本元素: “阴”和“阳”. 一方面, 材料的结构决定其性能; 而另一方面, 材料的优异的性能归因于其特定的结构. 也就是说, 材料的特殊性质可以通过对材料的特定结构的构建来实现.

美国加州大学尔湾分校 (UC Irvine) 的 John Hemminger 教授为首的 40 多位顶级科学家, 在给美国能源部“从量子化到连续介质: 介观科学的机遇”的白皮书中指出: “软物质宏观行为的性能, 明显来源于介观尺度结构, 而非原子或纳观尺度结构[2]. ”这就明确地界定出介观结构在影响软物质宏观性能方面的作用. 超分子凝胶是软物质的典型代表. 对材料在介观尺度的构建或调控来设计并构建具有特定功能的超分子凝胶是本综述关注的核心. 将结合材料性能与结构的关系以及形成动力学的知识, 探讨对超分子凝胶在介观尺度的设计和控制.

凝胶是指胶体粒子或分子在一定条件下互相连接, 形成空间网状结构, 结构空隙中充满了作为分散介质的一种特殊的分散体系. 凝胶的分类方法很多, 通常是依据其来源、媒介、分子的构成、形成三维网络结构的交联方式等进行分类[5]. 根据其来源不同, 凝胶可以分为天然凝胶和人工合成凝胶, 大部分天然凝胶都是一些糖类或蛋白衍生物 (如琼脂、淀粉、胶原质、白明胶) 与溶剂水形成的水凝胶. 根据网络结构间媒介的不同, 凝胶可以分为有机凝胶、水凝胶、气凝胶或干凝胶. 根据分子构成的不同, 凝胶可以分为小分子凝胶和大分子凝胶. 根据交联方式, 凝胶可以分为化学凝胶和超分子凝胶. 化学凝胶通过强的化学键交联形成, 整个网络结构既不能被溶解, 也不能发生热转变. 因此, 化学凝胶通常是不可逆的, 其结构只能在一定的条件下 (如添加或移除溶剂) 膨胀或收缩. 不同于化

* 111 计划 (批准号: B16029)、国家自然科学基金 (批准号: 21404087, U1405226 21401154)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA06Z228)、福建省科技厅项目 (批准号: 2014H6022, 2015J05109)、广东省自然科学基金 (批准号: 2015A030310007, 2014A030310005)、中组部千人计划项目和厦门大学校长基金 (批准号: 20720160088, 20720150218, 20720140528) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: phyliuxy@nus.edu.sg

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

学凝胶, 超分子凝胶一般由相对低分子量的有机分子(小分子超分子凝胶)或聚合物(大分子超分子凝胶)组成, 这些分子通过非共价相互作用自组装形成含有大量溶剂的超分子网络[6−8] (图2).

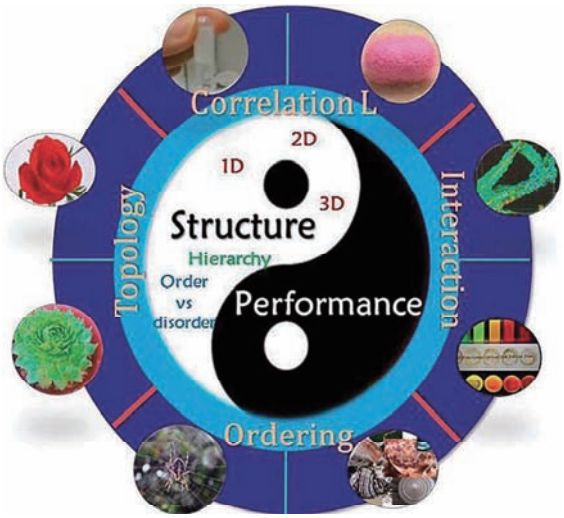


图1 材料研究中的"阴", "阳"鱼 材料的结构与性能的关系可以视为道教的阴、阳两面: 一方面, 材料的结构决定了其性能; 另一方面, 材料的特殊性能往往取决于其特殊的结构. 这一联系可通过4个参数来描述: 拓扑结构、相关长度、相互作用和有序度[3,4]

Fig. 1. "Yin" and "Yang" fish of materials research: the structure and performance of materials can be considered as the basic two elements of "Yin" and "Yang" in Taoism. On the one hand, the structure of materials determines the performance. On the other hand, the outstanding performance of materials is the reflection of some specific structures. More specifically, such a connection can be described in some way by the four factors: topology, correlation length, interaction and ordering[3,4].

超分子凝胶的多级结构常被分为一级结构、二级结构和三级结构[4,9]. 一级结构凝胶因子之间通过分子识别在一维、二维或三维方向上各向异性聚集, 尺度一般在埃到十纳米内, 但并没有明确上限. 二级结构分子凝胶中聚集体的形貌, 如各种聚集体的网络等, 尺度一般在几到几百纳米之间. 三级结构指聚集体的网络的进一步聚集通过相互作用形成的结构, 尺度一般在几十纳米到微米水平之间. 同样, 二、三级结构尺度也没有明确上限. 在超分子凝胶体系中, 并非所有层级的结构都能显现. 一级结构一定能显现, 而二级或三级结构, 可能在不同条件下才能显现.

尽管没有例证并仍然存在争议, 由小分子凝胶因子转化为超分子凝胶的历史可以追溯到十四世纪[10]. 1841年, Lipowitz[11]第一次正式报道了大家所熟知的锂尿酸盐水凝胶体系. 1891年, 发现了如今仍被广泛使用的凝胶因子1,3:2,4-二-O-亚苄基-D-山梨糖醇[12]. 虽然这些超分子凝胶早已被发现, 但是一直没有受到应有的重视. 直到二十世纪中叶, 随着结构表征仪器开发及小分子合成技术取得了重大进步, 实验室可以合成及表征各种复杂的凝胶因子, 科学家们才真正开始研究各种不同的复杂的凝胶[5,7,13]. 近年来, 许多科学家致力于新型超分子凝胶的合成与制备, 如具有响应性超分子凝胶、主客体超分子凝胶、氢键组装超分子凝胶和有机无机杂化超分子凝胶等.

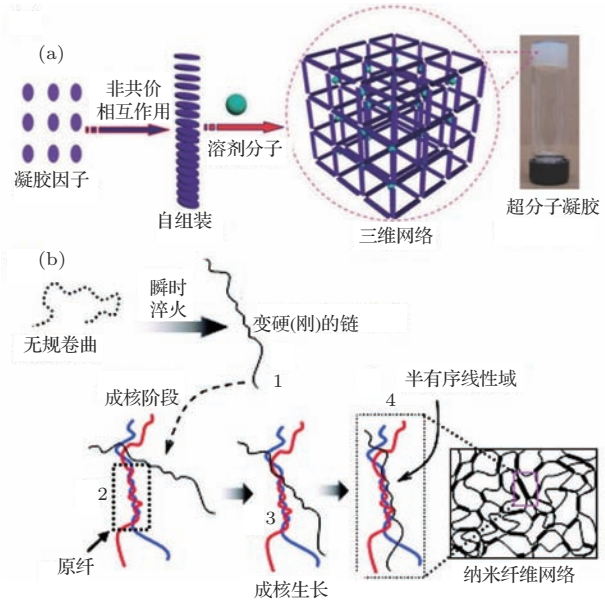


图2 超分子凝胶的形成示意图 (a) 小分子超分子凝胶形成的自组装模型[7] (小分子超分子凝胶形成的成核模型由下面着重介绍[34]); (b) 大分子超分子凝胶形成的成核模型[8]

Fig. 2. Illustration of the formation of supramolecular gels: (a) The assembly model for the formation of small-molecule supramolecular gels[7]; the formation can be described by the nucleation model[3,4]; (b) the nucleation model for the formation of macromolecule supramolecular gels[8].

决定超分子凝胶材料宏观性能的不仅是组成它的分子, 更大程度上取决于这些分子经过自组装后所形成材料的介观结构. 典型的超分子凝胶的介观结构为包括晶体网络在内的介观多级网络结构. 因为这些超分子凝胶通过多种较弱且可逆的相互作用而联系在一起, 它们的状态是可逆的, 可通过温度变化、声波作用、氧化作用、酸碱度变化、外加分子添加剂和光辐射等对超分凝胶介观结构的调控, 从而实现对其宏观性能与功能化的控制[4,6,14].

研究超分子凝胶, 不仅可以在理论上帮助人们了解不同尺度下凝胶的基本结构及组装形式, 而且有助于探索其在生物医药、印刷、石油工业、可穿戴式设备、润肤剂、催化剂载体、纳米材料制备、艺术作品保护, 甚至是防止液体化学品泄漏等方面的应用. 例如, 由于超分子凝胶具有尺寸均匀的纳米孔隙纤维网络及结构上的多样性, 它可以作为模板来可控合成各种具有一定尺寸和形状的纳米粒子. 又如, 超分子凝胶由于其独特的网络结构可以作为一个有效的药物载体, 并以可控的方式释放药物. 由于独特的多级自组装结构和结构多样性, 超分子凝胶已经逐渐发展成为一类具有广阔应用前景的智能/功能性软物质材料.

2 超分子凝胶介观网络及其结构形成的原理

2.1 超分子凝胶的多结构特征

超分子凝胶是由一种结晶体、部分结晶体、无定形分子聚集体网络按照二维或者三维方式连接形成的介观网络, 并分散在有机或水相中形成的多相体系.

超分子凝胶的多级结构决定了其宏观性质. 超分子凝胶兼有理想固体的弹性属性和牛顿流体的黏性属性 (图 3 (a)). 复数模量 G^* 通常用来描述超分子凝胶的流变性能 [15,16]. G' 表示储能模量 (描述弹性), 主要由网络的层级结构来决定 [17−19], G'' 表示损耗模量 (描述黏度), 主要由流体相来决定 (图 3 (a)). 固体状的超分子凝胶则具有较高的 G', 而流体状的超分子凝胶一般具有较高的 G''. 通常把流体状的超分子凝胶转变成类固体的现象称为凝胶化. 在 G', G'' 时间 (t) 曲线中, 常把 G' 与 G'' 的交叉点 ($t'_{\rm g}$) 定义为凝胶点 (图 3 (b)). 或者也可把 G' 骤然增加的点定义为凝胶点 ($t_{\rm g}$), G' 的变化可归因于网络形成, 同时也表示流体/液相凝胶化的产生 [18−20].

从拓扑学角度看, 超分子凝胶网络可以被描述成一系列“节点”被一些“连线”连在一起, 连接可以是物理的或者非物理的连接 [21]. 超分子凝胶的性质不仅由单个节点决定, 也由节点间组成方式决定. 超分子的网结构决定了超分子的流变性质等各种性质. “节点”的类型如表 1 所示, (A) 尖端分叉; (B) 侧面分叉; (C) 分子链间融合. 尖端分叉和 I 型侧分枝一般发生在小分子凝胶网络中, II 型分子链间融合通常发生在聚合物大分子凝胶中.

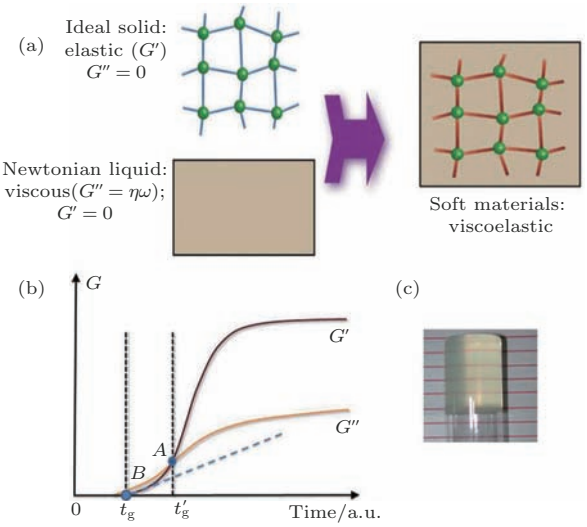


图 3 (a) 凝胶的形成及其流变学性能; (b) 凝胶点的定义 $t'_{\rm g}$ 和 $t_{\rm g}$; (c) 系统产生半透明不流动液体 [16]

Fig. 3. (a) Schematic illustration of the formation of supramolecular gels and the rheological properties; (b) definition of the gelling point $t'_{\rm g}$ and $t_{\rm g}$; (c) a translucent and stagnant liquid [16].

表 1 典型纤维分支类型总结

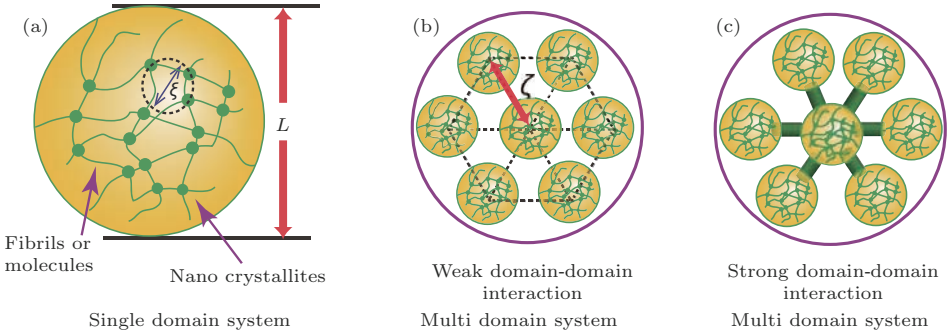
Table 1. Summary of some typical fiber branching [4].

分支类型	结构示意图	显微镜照片
尖端分叉 (A)	(a)[22] Fibers, Nodes, ξ, Cayley tree like network	(b)[23]
I 型侧面分叉 (B)	(c) Joint	(d)[23]
II 型分子链间融合 (C)	(e) Crystallite, Amorphous chain	(f)[24]

一般情况下, 超分子凝胶由部分结晶的网络结构组成, 一组相关微晶组成单域网络 (图 4 (a)), 多组单域网络组装高层次的网络, 即“域网络”(图 4 (b)) [23]. 介观材料的性能主要是由

域和晶体网络以及不同层次网络的协同共同决定的[23,25,26]. 图4 (b)和图4 (c)解释了两个典型的多级结构, 图4 (b)为域-域作用力弱或零, 图4 (c)为作用力强或无限大的多域网络.

超分子凝胶包含晶体网络和液体两个组分, 兼有理想固体的弹性和牛顿流体的黏性. 相关长度ξ是网格大小的平均值, 它是超分子凝胶流变性能的一个主要决定因素(图4 c). 例如, 凯莱树的纤维基本长度(纤维的两个相邻支点之间的距离)与相关长度ξ成比例. 在一般情况下, G'开始阶段随环状网络的相关长度ξ增加而急剧降低, 或随连接点密度增加而急剧地增加, 包含多个单网络结构的凝胶符合幂函数 $G' \sim \xi^p$ ($p = 0.5$—1.7取决于网络的类型) (图4 (d))[24,27,28].



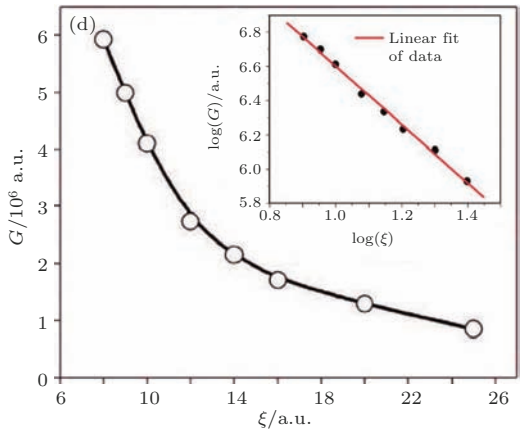


图4 凝胶多级网络示意图 (a) 单个域晶体网络, ξ为相关长度, L为所研究材料的大小; (b) 弱域域相互作用多域晶体网络; (c) 强域域相互作用多域网络; (d) 包含多个单网络结构的凝胶符合幂函数$G' \sim \xi^p$ ($p = 0.5$—1.7取决于网络的类型)[24,27,28]

Fig. 4. Illumination of the hierarchical network of gels: (a) "Single" crystal network, where ξ is the correlation length and L is the size of the materials under investigation; (b) multi-domain crystal network with weak domain-domain interactions; (c) multi-domain crystal network with strong domain-domain interactions; (d) the power law $G' \sim \xi^p$ ($p = 0.5$–1.7, depending on the type of networks) holds for gels consisting of single networks[24,27,28].

2.2 超分子凝胶介观网络的分形特征

超分子凝胶中的纤维网络一般具有凯莱分形树的典型特征, 在d维空间里, 可被分形为Hausdorff-Besicovitch维度, 用D_f表示. 自分支纤维的平均长度基本上是微米以上, 这导致了采用普通多散射法测量这种类型的网络的分维D_f困难[29]. 许多有效的方法可以用来原位测量超分子分形生长纤维网络, 并已经广泛用于研究凝胶的分形特征[17,18]. 分形结构是自相似的, 两点密度密度相关函数和它们的基本几何性质独立于长度[29−31]. 这种图案的回转半径与粒子或链段数有关. 它包含

$$N \sim R^{D_\mathrm{f}}. \tag{1}$$

均匀对象$D_\mathrm{f} = d$, 而对于更开放的结构, 密度随离中心的距离而减小$D_\mathrm{f} < d$. 考虑到纤维网络的形成是由成核和生长控制的[16−19,23,32], 基于著名的Avrami方程, 可建立新方法描述成核和生长[30]. 它的形式是

$$\ln[1 - X_\mathrm{cr}] = -k_0 t^d, \tag{2}$$

其中, k_0 为常数, t 是时间, d 表示系统中块晶生长的维度. D 等于 1, 2 和 3 分别为一维 (或棒状)、二维 (或板状) 和三维 (或球形) 的生长. 结晶度 $X_{\rm cr}$ 等于 $\varphi(t)/\varphi(\infty)$, $\varphi(t)$ 和 $\varphi(\infty)$ 是结晶物质在时间 t 和 $t\to\infty$ 的体积分数. 在分形生长的情况下, d 可被分形维度 $D_{\rm f}$ 替换. 因为纤维网络的增长只有在胶凝化过程发生, t 应该被 $(t-t_{\rm g})$ 替代, 其中 $t_{\rm g}$ 为凝胶化时间. 因此, 用于纤维网络的分形生长 Avrami 方程如下 [18,19]:

$$\ln[1-X_{\rm cr}]=-k\cdot(t-t_{\rm g})^{D_{\rm f}}. \tag{3}$$

实时监测的流变变化已被证明是一种简单、准确的方法去监测纤维网络的形成 [17,18,33,34].

2.3 超分子凝胶介观网络的形成动力学

正如已讨论的, 在一个材料中的网络结构是非常重要的, 它影响了材料的宏观性质. 因此, 了解小分子凝胶网络形成机理以及控制策略, 可以控制介观结构, 并获得更好的宏观性能.

值得注意的是, 在超分子凝胶中稳定可逆介观网络的形成过程中, 结晶或部分结晶起了重要作用. 结晶导致的介观网络形成是由动力学选择造成的.

结晶成核过程是介观网络形成的基础. 新成核物质局限在一个小区域内变动 [35−37], 这些区域被不同数量的原子或分子以聚集体的形式所占据, 当这些聚集体与外界环境母相达到平衡时, 将这样的聚集体称为临界核, 比这个临界核尺寸更大和更小的聚集体则分别称之为超核和亚核. 只有超核才能继续自发的生长并最终达到宏观尺寸.

要形成晶体必须克服成核势垒, 成核势垒是由于在界面 (表面) 上新形成的相和环境母相中的粒子的自由能不同所引起的, 这种自由能差会导致在过饱和环境母相中产生以下两种相反的效应:

1) 由于结晶相是一个更稳定的相, 所以从环境母相中产生新相会减少整个体系的吉布斯自由能;

2) 新形成的结晶相随着尺寸的增大, 界面 (表面) 面积也会随之增大, 同样的, 界面 (表面) 自由能 γ 也会随之增大, 整个体系的吉布斯自由能也会增大.

考虑这两种相反效应的叠加, 可以很好地理解成核势垒; 当聚集体的分子数量达到临界值 n^* 或临界核心的曲率半径达到临界值 $r_{\rm c}$ 时, 体系的吉布斯自由能称为成核势垒 ΔG^* [35−37].

$$\Delta G^*=\frac{16\pi\gamma^3}{3(\rho_{\rm c}\Delta\mu)},\quad r_{\rm c}=\frac{2\gamma}{\rho_{\rm c}\Delta\mu}. \tag{4}$$

(4) 式中, $\rho_{\rm c}$ 是核心的微粒数量密度, γ 是表面自由能密度, ΔG^* 和 $r_{\rm c}$ 分别是成核势垒以及核心的临界尺寸. 成核势垒是形成稳定的晶相时体系需要克服的吉布斯自由能能垒.

如果体系中各个位置的成核机率是一致的, 这样的成核过程则称为均相成核 [38,39]. 然而, 在大部分情况下, 由于成核势垒较大, 均相成核很难发生 (图 5). 虽然均相成核很难发生, 但是在自然界中, 有简单的方式可跨越成核势垒. 其中, 最常见的跨过均相成核势垒的方式有以下两种: 1) 异相成核, 即指吸附在衬底晶种表面而形成晶核的过程; 2) 多步 (两步) 成核, 相比于均相成核, 多步成核分几次成核, 每次成核的势垒均小于均相成核势垒. 我们可以定义 $\Delta G^*_{\rm homo}$ 是均相成核势垒, 而 $\Delta G^*_{\rm mis}(\Delta G^*_{\rm homo}\geqslant\Delta G^*_{\rm mis})$ 则是晶体在衬底上异相成核势垒.

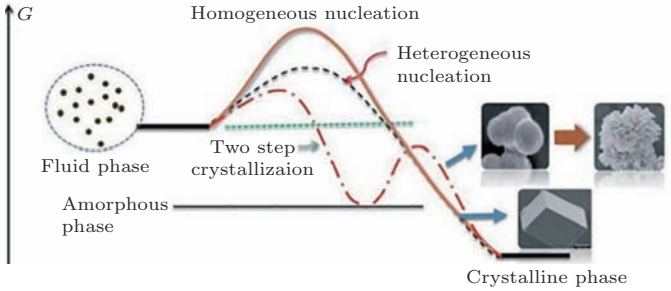


图 5 均相成核、衬底上异相成核和多步结晶自由焓变化图, 插图为不同过程的产物 均相成核的高能垒可被几个低能垒替代, 这加快了成核的动力学过程 [40]

Fig. 5. The free enthalpy landscape for the nucleation on a substrate or the multiple step crystallization, where an intermediate phase is inserted. The high energy barrier of homogeneous nucleation is replaced by one or several much lower energy barriers. This speeds up the kinetic process of nucleation [40].

2.4 超分子凝胶介观网络中纤维的尖端分叉的形成

如图6所示, 纤维网络以最初的分叉点与辐状臂形成于三维网络形成过程中, 辐状臂经常会分叉形成凯莱树形结构[41].

这种分叉往往由纤维结晶的异化造成. 考虑到这个事实与凯莱树纤维网络的结构特征, 网络的形成可被表示为: 最初成核-生长-分叉-生长-分叉(图7). 显然, 形成凯莱树的关键一步是所生长的纳米纤维在尖端的分叉. 不同于树状的分叉, 纤维的子分支与其本体纤维的晶体取向不可能完全一致. 因此, 分叉行为被认为是晶体的无序(或非晶体学对称)分叉.

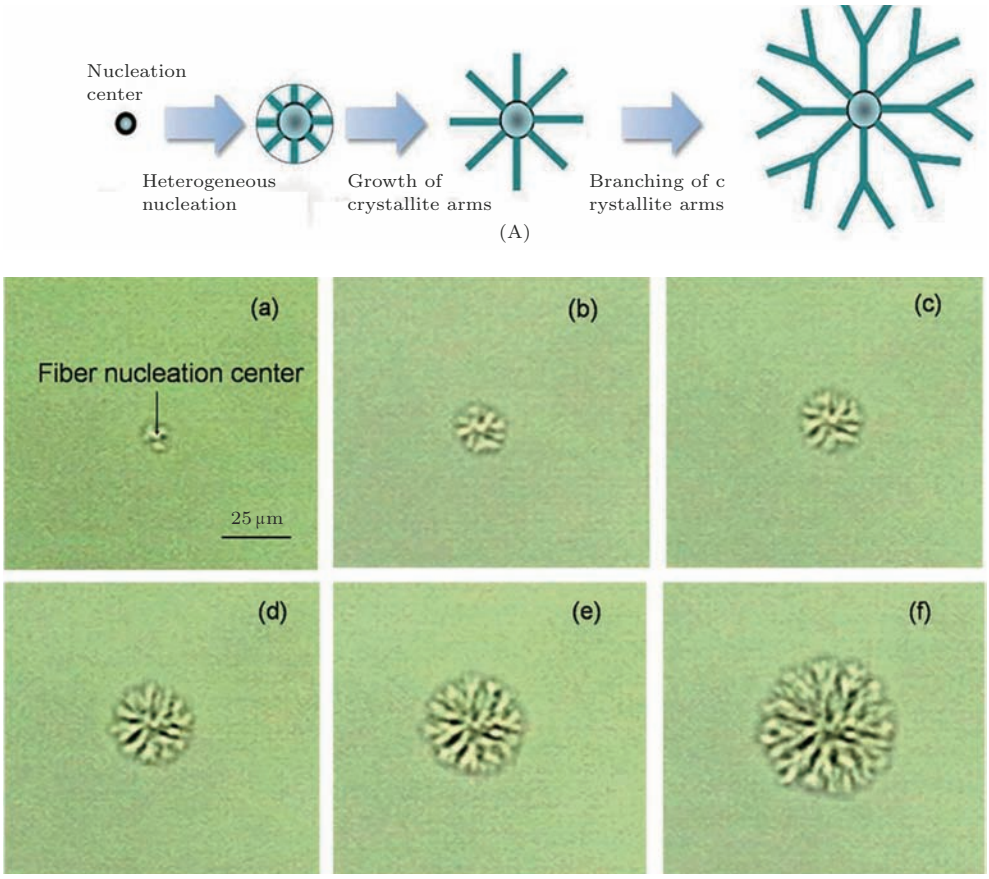


图6 (A) 通过成核、生长和纤维晶体支化形成晶体纤维网络的示意图[23]; (B) 光学显微镜观察N-月桂酰基-L-谷氨酸二正丁基酰胺(GP-1)纤维网形成过程[42]: (a) 纤维的初级成核从一个成核中心开始; (b)—(f) 生长和支化过程, 其中两个相邻的照片之间的时间间隔是0.2 s (溶剂为1, 2-丙二醇)

Fig. 6. (A) Schematic illustration of crystalline fiber network formation through the nucleation, growth and branching of fiber crystallites[23]; (B) optical microscopic observation of N-lauroyl-L-glutamic acid di-n-butylamide (GP-1) fiber network formation[42]: the primary nucleation of the fibers initiate from a nucleation center (a); the growth and branching process is shown by (b)–(f), in which the time interval between two neighboring photos is 0.2 s (solvent is 1,2-propanediol).

2.4.1 超分子凝胶介观网络中纤维侧面分叉的形成

在低的过饱和状态下, 自由能势垒$\Delta G^*_{\rm mis}$值较大, 无分叉的单根纤维最先形成. 当过饱和度增加($\Delta G^*_{\rm mis}$减少)时, 纤维的分叉从侧面开始, 因为这些晶面上生长进行最缓慢, 可以获得最大的有效表面过饱和度. 随着过饱和度的进一步提高, 纤维生长尖端的$\Delta G^*_{\rm mis}$值很低, 有利于分叉行为的进行.

2.5 超分子凝胶介观网络中纤维/聚合物的侧边融合的形成

纤维侧枝也可通过聚合物链的侧基结合实现. 这种分叉行为通常在聚合物凝胶中观察到. 基于电

子扫描显微镜图像和分子动力学 (MD) 模拟提出纤维的分叉行为分四步进行 [8]: 第一步, 由于淬火后分子间的氢键作用, 纤维聚合物链变强; 第二步, 具有弹性的聚合物链变刚性, 这促进成核点在最初以自身外延方向的成核; 第三步, 最初形成的成核点作为即将作用的加强链段的基质, 此过程使纳米纤维变粗; 第四步, 已存在成核点的外延生长使纤维变长 [8,43,44].

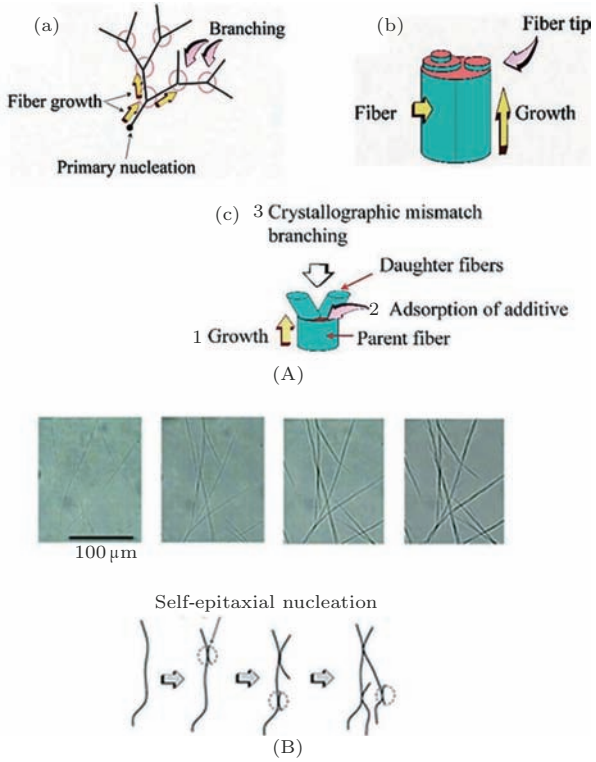


图 7 (A) (a), (b) 末端支化和凯莱树形网络的形成示意图 [16]; (B) (c), (d) I 型结晶纤维侧分支, 原位观察 I 型纤维侧分支 [42]

Fig. 7. (A) (a), (b) Schematic illustration of the tip branching and the formation of Cayley tree-like networks [16]; (B) (c), (d) type I side branching of crystalline fibers, and in situ observation of the type I side branching of fibers [42].

3 超分子结构分析

超分子材料具有多个结构层次特征. 各种表征方法都可以提供凝胶结构在不同尺度上的详细信息. 然而, 从单一的表征方法获得的信息通常是不足以揭示超凝胶结构特性, 应该采用互补的多种手段建立一个综合性的凝胶结构表征数据, 以表征纤维形态、分子堆积和分子间相互作用等. 常用的表征手段包括: 流变学方法、光谱学方法、显微镜方法和衍射方法等 [7].

3.1 流变学方法

凝胶的宏观性质主要取决于凝胶的多级结构, 在一定程度上也受二级结构的影响. 凝胶的流变学性质及其随时间的变化可用流变仪测定, 流变学测量是观察超分子内部结构变化的窗口. 凝胶体系在宏观上看是一种没有流动性的半固态物质, 研究凝胶形成过程的流变学性能变化, 可以测得介观结构的形成, 比较得出凝胶强度的强与弱, 并分析出影响这些性能的因素, 从而推测出凝胶结构. 所得的数据常用于不同结构的凝胶因子之间的比较以及根据给定凝胶的强度和弹性来评测其潜在的实际应用价值.

具体说, 流变可以提供关于凝胶中网络结构类型的信息, 例如交联的类型和强度. 可用的方式有多种, 包括平行板式、同轴圆筒式、锥板式等, 但都需要先把一薄层凝胶平铺于静止部件和移动部件之间. 通过测量材料对振荡应力的响应, 可以得到几个变量, 其中最常用的包括 G^* (复数模量), G' (储存模量或称弹性模量) 和 G'' (损耗模量或称黏性模量). 通过这些变量与振荡频率、施加的应力、温度、凝胶因子的浓度等做图, 可以得到凝胶体系的一些特性 [45,46]. 但是, 流变学方法只能提供凝胶体系在宏观方面的某些信息, 但却无法给出凝胶因子自组织 (一级结构) 方面的信息. 为了能够设计合成新型的凝胶因子, 我们需要知道凝胶因子是怎样通过分子识别和自组装来形成凝胶的, 因此我们需要一些其他的技术手段来获得分子凝胶一级结构方面的信息.

结晶度可以从材料的弹性来获得. 根据爱因斯坦方程, 在一个系统中, 悬浮颗粒的体积分数与其比黏度 $\eta_{\rm sp}$ 有关 [47].

$$\eta_{\rm sp} \approx F\varphi, \tag{5}$$

其中

$$\eta_{\rm sp} = (\eta^* - \eta)/\eta^0. \tag{6}$$

因此, 结晶度可以由下式得到 [48]:

$$\begin{aligned} X_{\rm cr} &= \varphi(t)/\varphi(\infty) = \eta_{\rm sp}(t)/\eta_{\rm sp}(\infty) \\ &= (\eta^*(t) - \eta)/(\eta^*(\infty) - \eta) \\ &= (G^*(t) - G^*(0))/(G^*_{\rm max} - G^*(0)), \end{aligned} \tag{7}$$

其中 η^* 和 η_0 分别是系统黏度和溶剂黏度的复数; F 是颗粒形状决定的因素. 黏弹性模量 G^* 可以

从流变学测量得到. 根据方程(5)和(6), 通过$\ln[-\ln(1-X_{\rm cr})]$对$(t-t_{\rm g})$绘图, 可以得到一直线, 斜率等于$D_{\rm f}$. 此法已成功地用于量化在溶剂异硬脂醇中N-月桂酰基-L-谷氨酸二正丁基酰胺(GP-1)纤维网形成的动力学[19]. 结果与动态光散射得到的结果一样, 但是得到的散射数据更少. 基于Avrami方程, 流变变化也已用于通过研究正烷烃中5α-cholestan-3β-yl *N*-(2-naphthyl) carbamate凝胶化的动力学, 以及乙酸乙酯中3β-cholesteryl *N*-(2-naphthyl) carbamate凝胶化的动力学[49,50]. 结果与小角中子散射、荧光和圆二色所得到的结果一致. 然而, 与其他方法相比, 流变方法可以同时揭示弹性材料在早期的小聚集体, 以及后期的较大的聚集体. 使用流变数据, Lam等[51]推导出了12-羟基硬脂酸纤维(HSA)在矿物油中的分形维数关于冷却速率的方程. 在低冷却速率(即小于5 °C—7 °C每分钟), 在分形维数为0.95和1.05之间, 长纤维可以形成. 快速冷却时(即大于5 °C—7 °C每分钟), 即分形维数在1.15和1.32之间, 短支纤维可以形成. 这意味着在较高的冷却速率下, 纤维较少线性化, 而更容易支化.

3.2 显微镜方法

扫描探针显微镜(包括AFM, STM等)是具有较高分辨率的技术, 虽然也具备在潮湿条件下对凝胶样品进行原位成像的潜在能力, 但为了易于成像, 一般也要先制成干燥样品.

电子显微镜技术(包括扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM))的分辨率可以高达0.2 nm, 因此它可以提供凝胶中聚集体形貌方面的有用信息. 但在标准操作条件下(高真空), SEM和TEM都需要先把样品绝对干燥, 这样就不可避免地引入人为因素. 干凝胶的形态结构并不一定代表湿凝胶的形态结构, 因为干燥过程中可能会出现纤维损伤或次级组件[52]. 为了减少结构变化的可能性, 可以用冷冻断裂/刻蚀扫描显微和冷冻透射电镜技术用来研究湿凝胶的结构. 如图8, 通过SEM和AFM技术, 干凝胶的纤维状结构可以清楚地展现. 最近, 低温技术被应用于凝胶体系, 可以对凝胶的本征状态进行纳米级别的成像(cryo-TEM). 在低温成像时, 需要先把凝胶样品在液态乙烷中瞬时冷冻成玻璃状物质, 这样就可以用电子显微镜直观地看到溶剂中的分子组装体.

利用显微镜技术, 我们可以直接观察到给定凝胶体系的微米或纳米结构. 偏光显微镜(POM)技术虽然分辨率相对较低(理论上最高分辨率只有0.2 μm), 但由于其不需要对凝胶样品进行预处理, 所以也常用来观测凝胶原位的聚集结构. POM可以不用通过冷干技术提供湿凝胶的纤维结构, 可将湿凝胶密封的玻璃毛细管里, 加入硅油, 获得湿凝胶的POM图像[54]. 另外, 消光图案还可以提供聚集体有序度方面的信息[9].

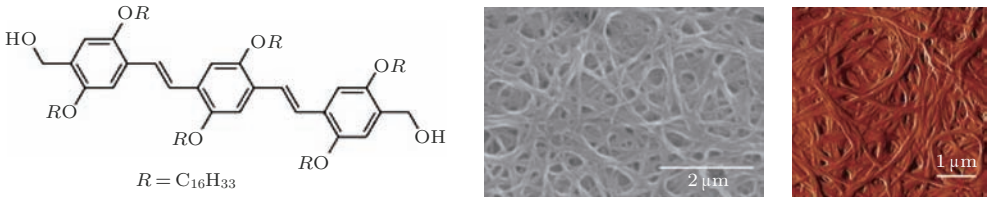


图8 分子式及其SEM和AFM照片[53]

Fig. 8. Molecular formula, SEM and AFM[53].

3.3 衍射和散射方法

X-射线粉末衍射(XRD)对于解释凝胶体系中的分子排列结构很有帮助. 其中最有用的信息就是最大晶面间距也就是晶体结构中的最长重复距离可以通过XRD手段得到. 通过晶面间距与分子尺度的比较, 可以确定分子是以完全伸展或是弯曲构型亦或是部分互穿重叠的构型堆积在一起. 通过一组相关最大晶面间距之间的比例关系可以区分层状堆积(1, 1/2, 1/3)和六方堆积$(1, 1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{3})$. 另外, 相关分子的晶体结构也可以反映凝胶中分子的堆积方式, 理想的情况是得到凝胶因子分子自身的各种可能的多形体的晶体结构. 比较凝胶与各种晶体的XRD谱图, 最相近的晶体堆积结构可视为凝胶的分子堆积模型[9]. 单晶X射线衍射结晶学可以解析晶体结构, 但是培养出适合做衍射的凝胶单晶并不是一件容易的事情.

小角散射技术(SAS), 包括X射线小角散射技术(SAXS)和中子小角散射技术(SANS)是提供凝胶结构信息的有力手段. 它们可用于测量纳、介观结构, 晶粒形状、大小、取向及有序度以及结晶度等[55−58]. 相比传统的X射线源, SAS一般采用同步辐射源具有高强度, 可对凝胶进行更好的表征, 分辨率可与TEM相近[59−61]. SAS是一种基于模型的方法, 涉及大量的数学运算, 但许多拟合程序都适用. 在获得某一种凝胶的SAS数据后, 需要选择一个合适的模型(例如, 刚性杆、管、带或圆柱), 然后, 在优化各项拟合参数(例如大小、持续长度等)后, 比较模拟的和实验的SAS数据, 从而验证所选择的模型的正确性.

SAXS是一种根据颗粒平均尺寸和形状来分析颗粒体系结构的方法. 图9为形状因子P与散射矢量长度$\boldsymbol{q}$的双对数关系. $\boldsymbol{q}=4\pi\sin(\theta)/\lambda$, 其中$2\theta$为观察角, λ为入射X射线波长, $\boldsymbol{q}$的单位是长度的倒数. 颗粒的形状因子P是个干涉花样的强度, 其振荡的方式与颗粒的形状相关. $\boldsymbol{q}$的不同次方对应不同形状和尺寸的物质, 图中红色曲线代表片状颗粒, 绿色曲线代表柱状颗粒, 蓝色曲线代表球状颗粒. $\boldsymbol{q}$在不同范围内可以表征颗粒的不同参数: $\boldsymbol{q}$较小时(淡黄色区域), 可表征颗粒的大小(旋转半径); $\boldsymbol{q}$适中时(棕色区域), 可表征形貌(截面结构); $\boldsymbol{q}$较大时(蓝色区域), 可表征面积(体比表面). 通常X-射线采用透射模式穿过样品, 处于光束中的颗粒就会发出它的信号, 测试的角度范围为0.1°—10°. 可分析固体或液体, 其中包含有固态、液态甚至是气态畴区(即所谓的颗粒), 在不破坏凝胶结构的情况下对其结构进行精确分析, 而且所需样品量少. 测试的颗粒尺寸范围为1—100 nm, 测试溶液的浓度范围在0.1 wt%—99.9 wt%. 因高原子序数的材料构成的颗粒在较轻元素构成的溶剂中有更高的对比度, 探测下限也小, 所以应尽量避免使用含重元素的溶剂因为其对X射线的高吸收度[62].

SANS是一种利用低散射角处弹性中子散射研究不同物质内部介观尺度(1至数百纳米)结构的实验技术. 中子小角散射在许多方面与X射线小角散射类似. 相对于SAXS, 中子小角散射的技术优势在于其对轻元素的敏感、对同位素的标识以及对磁矩的强散射. SANS测试依靠氢和氘的中子散射不同, 因此需要氘代凝胶溶剂和凝胶本身, 氘代化很重要, 但是也很困难.

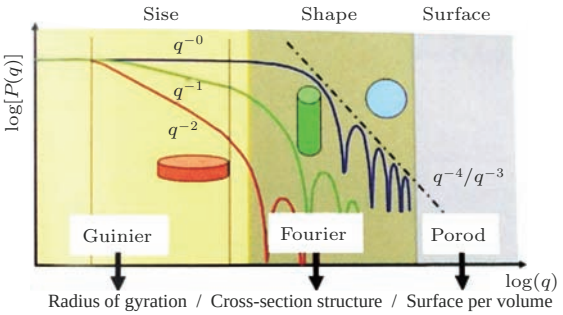


图9 形状因子P与散射矢量长度$\boldsymbol{q}$的双对数关系[62]

Fig. 9. Double logarithmic chart of shape factor P and scattering vector length $\boldsymbol{q}$[62].

3.4 谱学方法

各种各样的谱学技术已经被广泛应用于分子凝胶体系, 包括红外光谱(FTIR), 紫外光谱(UV)、荧光光谱(PL)、核磁共振波谱(NMR)和圆二色谱(CD)等, 这些谱学方法都可以提供凝胶体系中分子自组织方面的信息[63,64]. 由于很多谱学技术都具有温度敏感性, 因此它们也可以用来确定凝胶体系的相转变温度$T_{\rm g}$. 但是, 由于谱学技术检测的一般是凝胶体系一级或二级结构的变化, 而流变学技术检测的是三级结构的变化, 因此由其测得的凝胶相变温度与流变学方法测得的数值经常存在一定的差异. 此外, 谱学法可以用来检测凝胶过程中的聚集现象的物理性质, 如考察影响凝胶过程的分子间相互作用.

NMR可探测超分子凝胶单个原子核的环境, 用于研究超分子凝胶的结构、网络结构形成动力学、聚集体和相互作用.

CD光谱的原理依据左和右偏振光吸收差异, 因此, 只限制在对手性凝胶剂或液体研究. CD光谱研究立体异构手性超分子的分子内和分子间相互作用最方便的方法之一. CD光谱仪是非常敏感的, 无损伤和可快速测试的仪器[65].

3.5 动态光散射

动态光散射(DLS)是种可以测试悬浮液, 聚合物溶液和超分子体系中的小颗粒的粒径分布和大小、结构形成、小颗粒相互作用的技术, 也可用于探测复杂流体, 如聚合物浓溶液的行为. DLS的工作原理: 布朗运动的速度依赖于粒子的大小和粒子所在介质(例如溶液: 水, 有机溶剂等)的黏度, 粒子越小, 介质黏度越小, 布朗运动越快, 并通过扩

散系数的流体动力模型导致粒径的表征[66]. 流变学方法类似, 通过观测光散射随时间的变化情况, DLS还能应用于测量凝胶的生长动力学, 以及分形维数[67]. 该法不仅具有不干扰不破坏体系原有状态的优点, 对于多分散体系还能提供质点大小分布的信息. 动态光散射是研究与质点运动相关联的散射光强涨落过程, 故亦可用于测定非球形质点的转动扩散系数, 研究分子的构象变化、分子链的柔性、胶团的球-棒转变, 尤其在相变系统中, 更显示出其优越性[68].

4 结构与宏观性能的关系

在材料科学与工程领域中, 性能始终是关注的中心. 如引言所叙, 人们能通过构筑材料的特定结构获取材料的特定性能. 由于介观结构是决定软物质宏观性能的关键, 从介观角度设计并制备所需性能的软物质是核心, 其原理可通过材料创新三角形表示 (图10)[69]. 具体可通过如下步骤进行: 首先, 建立结构和性能之间关系, 以及材料的形成动力学; 然后, 据此控制材料的结构获得特定性能.

图10 材料创新三角形, 基于对材料的结构性能间的关系及材料的形成动力学的理解来构建柔性功能材料[40]

Fig. 10. Materials innovation triangle. The elegant engineering of materials based on a thorough understanding of the correlation between the structure and the performance of materials and the formation kinetics[40].

网络存在于很多超分子凝胶中, 许多人只关心超分子凝胶特性, 而忽略了结晶网络的作用, 因此对它的形成过程及与材料性能的相互关系的认识缺乏, 使其在材料科学领域引起了很多的“疑问”. 相邻纤维网络间的“连线”对于具有多级结构的超分子凝胶是十分重要的[70,71], 多域网络材料的机械强度和稳定性是由纤维网络中的域间或节点间的“连线”, 或者不同层次网络的协同所决定的[37].

决定介观材料的晶体和/或域网络因素总结如下.

1) 拓扑结构: 节点的拓扑结构说明节点相互连接的方式. 换句话说, 它决定了网络形成与否和网络的紧密程度如何[46].

2) 相关长度: 两个物理或热力学相关点之间的平均距离. 对于纤维的晶体网络, 指的是两个网络的相邻点之间的平均距离[72].

3) 结构单元的有序性和对称性. 在许多例子中, 晶体网络中的微晶是各向异性的. 这些晶体的对称相关性和有序性决定了材料的性能[3]. 例如, 丝纤维和生物矿物的粗糙度强烈依赖于其晶体的有序.

4) 连接或相互作用的强度. 网络的稳定性直接依赖于相邻结构单元的连接或相互作用的强度. 这些连接可以是物理性的, 或者化学性连接/键合, 或者零连接[3,72].

对于弱域域相互作用多域网络, 其流变性能不仅由单个晶体网络的性能决定, 也由它们之间的相互作用共同确定. 把$G'_{\rm fiber}$定义为单个网络的储能模量, $G'_{\rm domain}$定义为多域网络的储能模量. 类似于单纤维网络, $G'_{\rm domain}$与多域纤维网络的相关长度ζ遵循幂函数$G'_{\rm domain} \sim -\zeta^{-r}$.

对于强域域相互作用多域网络, G'和机械性能是由多级网络结构协同决定的. 当平均域大小减小到纤维/晶体网络的大小, G'和机械性能将仅由晶体网络决定(图11). 经过热力学驱动力或将空间限制控制, 这样的变化是可以发生的. 超分子凝胶的域网络结构相比单个晶体网络要弱得多. 一旦多级结构转换为单级结构(即单纤维/晶体网络), G'和/或机械性能将急剧变化[25,73].

如图12, 家蚕蚕丝纤维由大量30 nm左右的纳米原纤组成[52]. 蜘蛛丝也有与此相似的多级介观结构. 如斑络新妇(Nephilapilipes)蜘蛛丝由大量35 nm左右的纳米原纤组成圆柱体[74]. 丝纤维可以溶解在水中形成水凝胶, 蜘蛛丝和蚕丝凝胶是由β微晶和非晶肽链自组装成分子网络纳米原纤, 由纳米原纤进一步组成原纤网络[74,75]. 丝凝胶对应于一个蛋白质分子晶体网络, 而丝原纤对应于域网络. 无论蚕丝还是蜘蛛丝凝胶, 它们的力学强度是由分子晶体网络和域(纳米纤维)网络共同决定的[3,76].

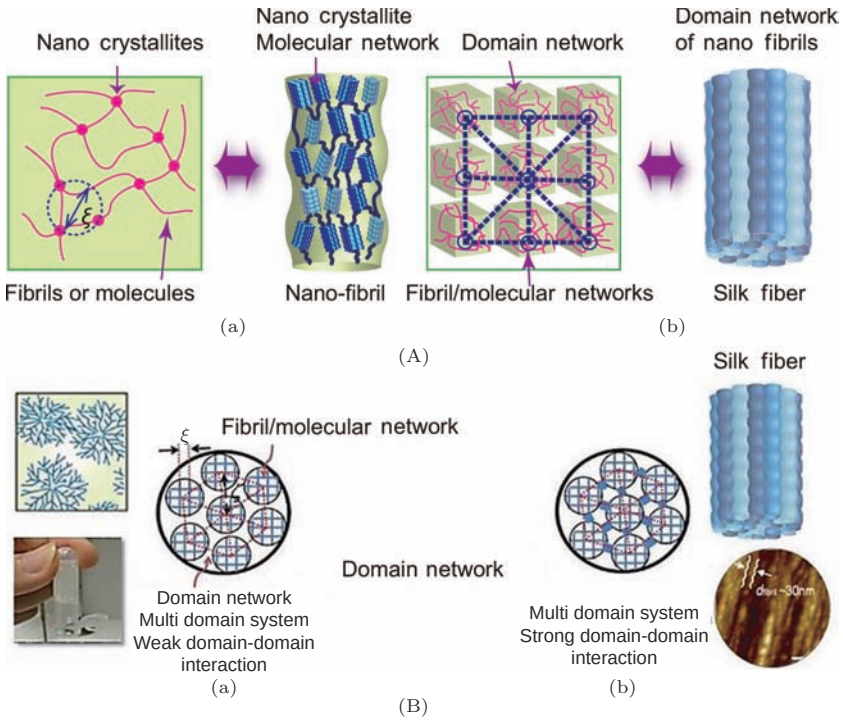


图 11 (A) 比较柔性材料和丝纤维的多级网络结构[4], (a) 为“单个”结晶网络和丝中的纳米原纤维, (b) 为多域纤维网络和纤维束; (B) 三种典型多级结构, (a) 为域-域相互作用很弱或为零的多域结构; (b) 为域-域相互作用很强多的域结构

Fig. 11. (A) Comparison between the hierarchical network of soft materials and the silk fibre[4]: (a) “single” crystal network and nano-fibril in silk; (b) multidomain fibre network and fibril bundle. (B) Schematic illustration of three typical hierarchical structures: (a) a multi-domain system, in which the domain-domain interaction is weak or zero; (b) a multi-domain system, in which the domain-domain interaction is strong or infinite.

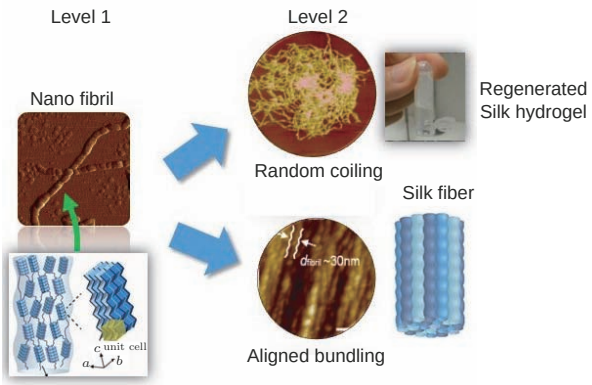


图 12 蚕丝和蜘蛛丝纤维与再生丝水凝胶多级结构

Fig. 12. Multi-level structures of silk and spider silk fibers, and their regenerated silk hydrogels.

5 超分子凝胶的设计与调控

近些年来, 伴随着超分子化学和分子自组装的发展, 超分子凝胶体系越来越引起人们的关注. 科学家开始尝试着设计合成这样的分子体系, 并探究它们的自组装特性. 尽管目前仍然没有“通用的”方法来设计新型凝胶因子的分子结构, 但是随着人们对凝胶化过程的逐步理解和各种不同类型的凝胶因子取得重大进展, 人们可以逐渐根据它们结构的性质和与液体相关的性质来构成一个复杂的结构数据库, 进而来辅助设计新的凝胶分子[77]. 其中, 我们着重强调分子间的作用力和溶剂影响在凝胶设计的重要性.

构筑超分子凝胶的驱动力有很多, 常见的有π—π 共轭相互作用、主客体作用、氢键、范德瓦耳斯力、金属配位作用和离子间相互作用. 因此, 为了促进凝胶形成, 所设计的凝胶剂结构应能加强分子间的相互作用. 例如, 为了使得芘二酰亚胺的π—π堆积作用更稳固, 人们通过引入脲基之间的氢键, 来增加分子间的相互作用. 正如预期一致, 实验证实这一策略有助于凝胶转变[78]. Dastidar 等[77]还通过晶体工程方法深入地研究过分子间相互作用的重要性. 另一方面, 研究人员发现溶剂对凝胶过程的改变具有重要影响, 美国乔治敦大学的 Richard G. Weiss 教授和加拿大圭尔夫大学 M. A. Rogers 教授最近发表了一篇重要综述, 详细阐述了溶剂对凝胶形成的影响[79].

为了对凝胶网络进行微纳米构筑, 我们可通过控制热力学驱动力, 添加分叉促进剂, 引入超声波等形式来调节网络节点的形成以及网格的大小, 以此实现网络构筑及微纳米结构的调控.

5.1 热力学驱动力调控

过饱和 (结晶的热力学驱动力) 是控制纤维分支的主要参数. 过饱和不仅影响成核速率, 而且减少 (在较高的过饱和) 和增加 (在较低的过饱和) 核相和基质 (纤维) 间结构匹配从而影响纤维分支. 凝胶浓度一定, 温度不同或相同, 浓度变化都会形成不同的过饱和. 除了过饱和, 冷却速率也是描述热动力驱动的主要因素. 高冷却速率 (在很短的时间积累过饱和) 导致了更薄和密集的分支纤维 (图 13 (B) *A*, *B*). 证实了分子凝胶如琼脂糖凝胶的网络形成可通过成核控制 [16,19,20,23,46,80–83].

5.2 溶剂调控

在一个凝胶系统中, 溶剂占据了绝大部分体积, 显然溶剂也是影响凝胶性质不可忽略的因素. 凝胶超分子与溶剂性质之间的关系很重要, 但是有关溶剂对超分子凝胶体系的影响规律还不十分明确. 由于溶剂参数能在一定程度上直接或间接反映溶剂与凝胶因子的作用, 所以有研究者从溶剂参数角度来研究溶剂-凝胶因子作用的影响. 超分子凝胶形成的关键在于溶剂-凝胶因子作用和凝胶因子凝胶因子作用需满足合适的平衡条件 (它们之间没有太大竞争), 使凝胶因子达到某一溶解-析出平衡状态. 目前, 这种利用溶度参数研究溶剂影响凝胶性质的方法主要用于氢键型超分子凝胶的研究. 一般而言, 如果一超分子凝胶在一溶剂中有较低的溶解度, 并且较难结晶, 由于动力学控制, 往会形成网络结构, 进而成凝胶. Hanabusa 研究组 [84] 报道了不同溶剂下的最低凝胶化浓度和溶剂的溶解度参数之间的关系. Makarevic 等 [85] 研究了各种不同醇类溶剂下的最低凝胶化浓度值与溶剂介电常数之间的关系. 一般来说, 溶剂氢键结合能力对氢键型超分子凝胶性质影响比其他分子间的作用力更为显著: 溶剂的氢键结合能力越强, 越容易与凝胶因子形成氢键, 凝胶的稳定性就越差 [86]. 这些研究证实了溶剂在成胶过程的重要性, 但是没有提出相关模型来帮助人们了解溶剂与成胶的关系. 所以系统研究溶剂极性等参数对凝胶的影响将有助于我

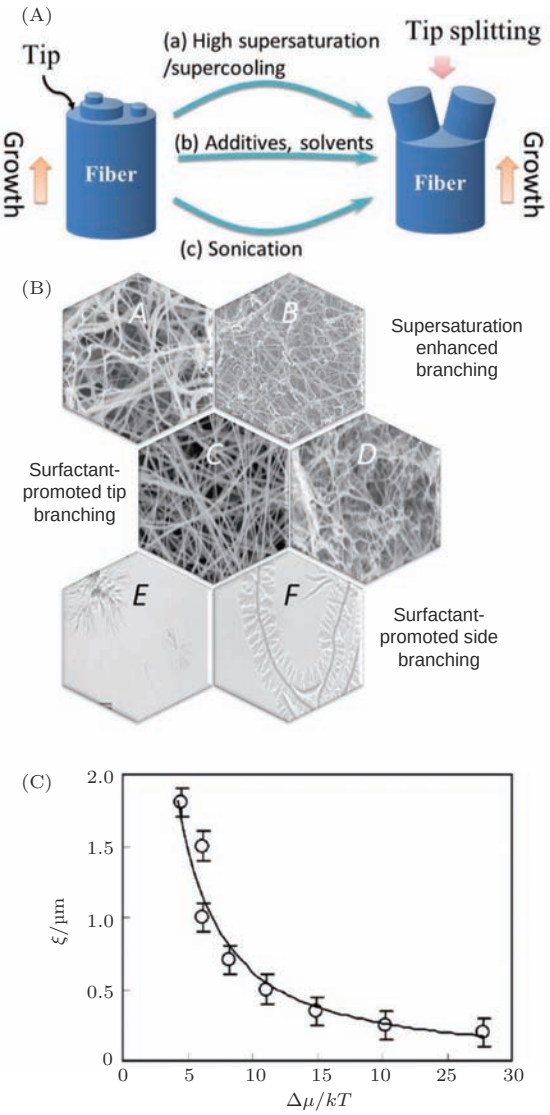


图 13 (A) 通过刺激增强的生长和扩散模式的纤维生长及分支示意图; (B) SEM 图像: 热动力驱动力导致的增强针尖分支 (*B* 的驱动力高于 *A* 的驱动力); 表面活性剂增强纤维针尖分支 (*C* 无表面活性剂和 *D* 有吐温 80 的羊毛甾醇 HAS 纤维); 表面活性剂增强的侧分支: 丙二醇中合成的 GP-1 纤维, *E* 没有表面活性剂, *F* 有司盘 20; (C) 纤维网络的相关长度与过饱和效应的关系图; 小分子有机凝胶因子 N-月桂酰基-L-谷氨酸二正丁基酰胺在异硬脂醇溶剂中 [46,83]

Fig. 13. (A) Illustration of fiber growth and branching through the birth-and-spread mode; branching can be enhanced with stimuli; (B) SEM images: enhanced tip branching by raising the thermodynamic driving force (the driving force of *B* is higher than that of *A*); surfactant-promoted fiber tip branching (HSA fibers formed in lanosterol *C* without a surfactant and *D* with Tween 80); enhanced side branching by surfactant: GP-1 fibers formed in propylene glycol, *E* without surfactant, *F* with increasing concentration of span 20. (C) The effect of supersaturation on the correlation length of fiber networks. A small-molecule organic gelator, N-lauroyl-L-glutamic acid di-n-butylamide, grown from an isostearyl alcohol solution is used [46,83].

们对超分子凝胶体系的设计和对凝胶过程有新的认识.

5.3 化学引发调控

化学刺激是指杂质或特制的添加剂加入. 为了通过晶体错配, 合适的添加剂应强烈地吸附在生长纤维的表面以中断成核阶段, 或与生长纤维表面的结构匹配. 调节时需要考虑下述三点:

1) 大分子具有相对刚性的基本结构, 基于能量和熵的考虑, 具有一定刚性的大分子很容易吸附在界面上 [87,88];

2) 添加剂和基质间的强的相互作用导致表面上较强的吸附 [87−92], 由于晶体表面高度有序和刚硬, 为了获得最大的相互作用力, 添加剂分子通过调整他们的位置获得固体分子晶体表面的最佳相互作用;

3) 打断了底层晶体层生长的吸附剂, 其排斥来自于空间、静电、有磁/无磁、亲水/非亲水的物质, 可以通过将一些功能性的组分附加在添加剂分子的骨架上来实现.

这些大分子已经被证明是有效的, 比如满足以上描述的分子结构的聚合物. 除了聚合物之外, 表面活性剂也是一种拥有面间吸附能力的常用的化学试剂. 正是由于这种双亲性, 表面活性剂才可以在两种不同极性的物质直接进行吸附, 使得物质中的表面张力和自由能力减小. 因此, 表面活性剂也是一种适用的吸附剂.

(a) 聚合物添加剂

特制的添加剂, 特别是聚合物添加剂, 可被用来作为分支结构的催化剂, 以便纤维三维网状结构形成. 少量的乙烯/醋酸乙烯共聚物 (EVACP) 通过分支结构的促进, 使得 L-DHL(lanosta-8, 24-dien-3β-ol : 24, 25-dihydrolanosterol 56 : 44) 在溶剂二-(2-乙基己基) 酯中形成了 3D 晶体网状结构. 当不添加这种聚合物添加剂时, L-DHL 结晶成了没有分支结构的短纤维膏状物. 这种聚合物引起的分支结构的促进作用使得 L-DHL 的顶端表面上产生了强烈的吸附作用, 正是这种作用导致了不协调的结晶现象.

(b) 表面活性剂

使用不同的表面活性剂来增强纤维的尖端和侧分支结构. 比如在异硬脂醇中, 少量的吐温 80 增加了 GP-1 的顶端分支结构. 没有了表面活性剂, 在低饱和度的 GP-1 中生成了拥有少量分支结构的细长型纤维 (图 13 (B) *C*). GP-1 纤维的分支长度减少了 2.5 μm 到 400 nm (图 13 (B) *D*). 这种表面活性剂对在苯甲基苯酸盐中生成的羊毛甾醇纤维的分支结构产生了相似的影响. 司盘 20 增强了 GP-1 纤维在丙二醇中的侧分支结构, 这就使得纤维结构由球状变成了梳状和刷状 (图 13 (B) *E*, *F*).

5.4 外场刺激调控

在众多的外部物理刺激因素中, 光 [93] 和电场 [94,95] 被成功地用于转变涉及凝胶、胶束、囊泡, 以及膜的分子的聚集形态. 然而, 要开发出一种能控制分子/晶体网络间的层次结构的方法, 仍然是个挑战. 超声在声化学领域被看成是一个强有力的刺激因素 [96,97], 由于其不同的物理和化学作用, 如空化、激动、声流、扩散和长期的机械破碎, 可用来控制晶体纤维网络的形成 [5,98−102]. 在超分子凝胶制备过程中, 超声存在两个相反的影响. 一方面, 自组装三维互联纳米晶体纤维网络结构, 可通过超声实现 [103]. 超声波的空化作用及其化学效应可以诱导一些分子的聚集, 从而促进凝胶化过程, 可使得正在转变过程中的非凝胶溶液或弱凝胶迅速转变成强凝胶, 且储能模量提升 3 个量级, 凝胶化性能提升 4 倍. 其中的主要原因是超声波能促进成核, 因此促进了成胶. 另一方面, 在过度的冗长的超声的使用, 由于超声作用的机械效应, 破坏了凝胶中的介观网络结构, 从而抑制凝胶化过程 [104], 分子溶胶 (或其他材料) 受损或者完全被毁坏 [105].

除了超声刺激以外, 电、磁在原则上也能刺激类似的转变 [106,107]. 这些技术令人们可从迄今被认为是“无用”的材料中, 来生产具有显著地宏观性能改观的自支撑超分子凝胶, 而无需使用化学刺激.

6 超分子材料的杂化与功能化

6.1 分子改性功能化凝胶

近年来, 将凝胶因子通过改性合成功能化改性凝胶成为人们关注的热点. 功能分子的引入不仅能够改善超分子材料的物理机械性能, 还可以赋予超分子凝胶新的功能, 进而拓宽其应用范围 (如环境响应材料、人工智能材料、生物医用材料、分子器

件等领域). 例如, 为了赋予凝胶特定的刺激响应性质 (如对光、pH、磁的响应等), 人们可以通过分子修饰或掺杂等方法将超分子凝胶功能化. 以光响应凝胶为例, 通过采取分子识别与组装的方式将光响应性基团如偶氮-苯、碳-碳双键等引入到凝胶因子中, 该功能化凝胶因子所得到的超分子凝胶就具有光响应的性质. 在光照条件下, 与未功能化的凝胶因子相比, 功能化凝胶因子大多数会发生结构改变, 进而影响甚至破坏凝胶原有的自组装结构. 因此, 功能化改性凝胶的响应过程通常伴随着凝胶到溶胶或溶液的相转变过程 [109]. 例如, ALS 型凝胶因子, 棒状的 ALS 的分子比他们在弯曲形态下更容易成胶 (图 14) [108]. 因此, 在光照射条件下, 反式异构体的偶氮苯 ALS 可以转变得到不能形成凝胶的顺式异构体 [108].

6.2 介观功能化组装功能化超分子凝胶

介观材料研究中, 近期提出“介观功能化组装”的概念 [22]: 通过材料功能化组装, 将功能化分子、量子点等通过分子识别统一组装在软材料的介观网络结构中, 使之既保持原有性质, 又添加额外性能 (图 15). 在这过程中, 功能材料中的功能性纳米材料/分子可以被称为“组件”, 而功能性材料周围的材料可被认为是“基体”. “组件”材料和“基体”

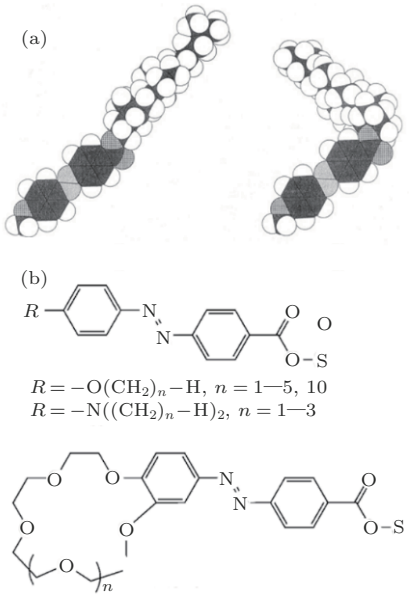


图 14 (a) 不同形态的 ALS 分子; (b) 两种典型的偶氮苯功能化的凝胶因子 [108]

Fig. 14. (a) Different forms of ALS molecule; (b) two typical azobenzene functionalized gelators [108].

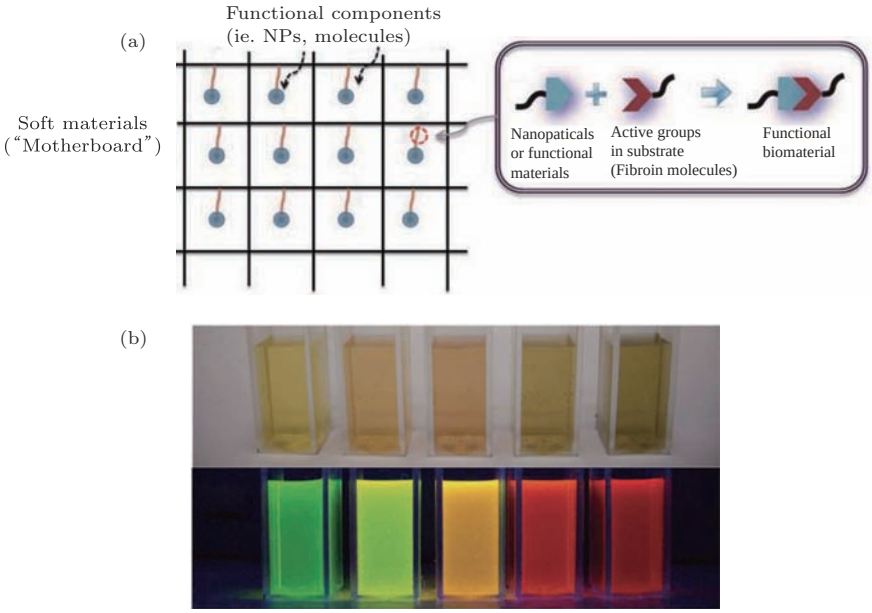


图 15 (a) “柔性材料介观功能化组装”的原理与方针: 1) 探讨柔性材料的微纳米结构, 为设计可嵌入的功能分子及纳米材料提供依据; 2) 设计功能分子或材料组件, 使之具有与柔性材料分子相识别与作用的基团, 及与柔性材料的介观空间容纳及物理环境相适配的尺寸与性质; 3) 寻找功能组装最有效的方式; (b) 量子点 [112]

Fig. 15. (a) Principles and guidelines of “mesoscopic functional assembly of soft material”: 1) investigation of the micro/nano structures of soft materials for the design of embeddable functional molecules and nanomaterials; 2) design of functional molecules or material components, so that it has the recognition and interaction groups to soft materials, and the size and properties to match the accommodable mesoscopic space and physical environment of soft materials; 3) find the most effective way to functionally assemble; (b) quantum dots [112].

材料在介观尺度的组装, 协同效应是关键. 在此背景下, 需要重点考虑到下面两个关键技术: 1) 分子识别; 2) 结构组装. 可在超分子凝胶分子上设计可识别基团, 与功能性的材料识别或反应. 此外, 超分子凝胶的特殊结构应能容纳功能材料, 为介观组装提供空间[110,111]. 可以将药物分子诱导组装成超分子组装缓释药物, 降低药物进入机体的吸收速率, 从而起到更加的治疗效果. 还有一些功能性杂化超分子组装于网络内, 使之能进行分子筛选, 药物输运.

7 结论与展望

由无定形分子聚集体、结晶体或部分结晶体按一维、二维或三维结构排列可形成特殊的超分子凝胶, 这些特殊的结构特征赋予其独特的性质和功能[113]. 超分子也可以与一些药物、生物因子等自组装形成三维网络结构并将相关的因子困在稳定的三维网络中, 这种特殊的网络结构及功能基团赋予超分子凝胶特殊的性质, 如高弹性、记忆功能、良好的生物相容性, 以及对外界刺激的快速响应, 包括对pH、光、电、磁、温度、超声、化学试剂等的响应[114]. 这些性质使超分子凝胶受到越来越多的关注, 并被广泛作为弹性体、自适应、自修复、响应刺激材料应用于催化、分离、药物传输、基因传输、组织工程、生物成像、组织工程、创口愈合、人造皮肤、柔性生物光电器件、光动力治疗、海洋原油污染处理等[7,113,115,116].

从基础研究方面而言, 目前对超分子凝胶材料的介观结构的认识还处于初步的探索性阶段, 充分研究超分子凝胶材料的制备-介观结构-性质-功能的关系, 有助于人们优化和设计超分子材料, 探索其在各个领域的应用, 并推动超分子凝胶材料的快速发展. 现在超分子凝胶材料已经对许多领域产生了重大的影响, 因此从应用研究方面而言, 发展适用于实际情况下的材料是当下的迫切需求, 进一步的研究有助于推动我国相关领域的发展, 并对社会经济发展做出重大贡献.

参考文献

[1] Li J L, Liu X Y 2013 *Soft Fibrillar Materials: Fabrication and Applications* (Vol. 1) (Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) p163

[2] Hemminger J 2012 *From Quanta to the Continuum: Opportunities for Mesoscale Science* (Vol. 1) (U.S. Department of Energy: Basic Energy Sciences Advisory Committee)

[3] Xu G, Gong L, Yang Z, Liu X 2014 *Soft Matter.* **10** 2116

[4] Lin N, Liu X Y 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 7881

[5] Sangeetha N M, Maitra U 2005 *Chem. Soc. Rev.* **34** 821

[6] Foster J A, Steed J W 2010 *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 6718

[7] Yu G, Yan X, Han C, Huang F 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 6697

[8] Xiong J Y, Liu X Y, Li J L, Vallon M W 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 5558

[9] Estroff L A, Hamilton A D 2004 *Chem. Rev.* **104** 1201

[10] Garlaschelli L, Ramaccini F, Delia Sala S 1991 *Nature* **353** 507

[11] Lipowitz A 1841 *Justus Liebigs Ann. Chem.* **38** 348

[12] Lin N, Toh G W, Feng Y, Liu X Y, Xu H 2014 *J. Mater. Chem. B* **2** 2136

[13] Seiffert S, Anthamatten M 2015 *Supramolecular Polymer Networks and Gels* (Vol. 268) (Switzerland: Springer) p1

[14] Nguyen A T, Huang Q L, Yang Z, Lin N, Xu G, Liu X Y 2015 *Small* **11** 1039

[15] Li J L, Liu X Y 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 15467

[16] Liu X Y, Sawant P D, Tan W B, Noor I, Pramesti C, Chen B 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 15055

[17] Liu X Y, Sawant P D 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3518

[18] Liu X Y, Sawant P D 2002 *Chem. Phys. Chem.* **3** 374

[19] Liu X Y, Sawant P D 2002 *Adv. Mater.* **14** 421

[20] Sawant P D, Liu X Y 2002 *Chem. Mater.* **14** 3793

[21] Albert R, Barabási A L 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 47

[22] Yu R, Lin N, Yu W D, Liu X Y 2015 *Cryst. Eng. Comm.* **17** 7986

[23] Li J L, Liu X Y 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 3196

[24] Xiong J Y, Liu X Y, Li J L, Vallon M W 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 5558

[25] Yuan B, Li J L, Liu X Y, Ma Y Q, Xu H Y 2011 *Chem. Commun.* **47** 2793

[26] Yuan B, Li J L, Liu X Y, Ma Y Q, Wang Y J 2012 *Soft Matter.* **8** 5187

[27] Li J L, Liu X Y, Wang R Y, Xiong J Y 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 24231

[28] Shi J H, Liu X Y, Li J L, Strom C S, Xu H Y 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 4549

[29] Vandewalle N, Ausloos M 1997 *Phys. Rev. E* **55** 94

[30] Avrami M 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 1103

[31] Witten Jr T, Sander L M 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400

[32] Wang R, Liu X Y, Xiong J, Li J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7275

[33] Strom C, Liu X Y, Wang M 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 9638

[34] Liu X Y, Strom C 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 4408

[35] Diao Y Y, Liu X Y 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1354

[36] Liu X 2000 *Langmuir* **16** 7337

[37] Liu X Y 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 11550

[38] Liu X Y 2001 *Generic Mechanism of Heterogeneous Nucleation and Molecular Interfacial Effects* (Vol. 1) (Amsterdam: Elsevier) p42

[39] Zhang K Q, Liu X Y 2004 *Nature* **429** 739

[40] Yu R, Lin N, Yu W D, Liu X Y 2015 *Cryst. Eng. Comm.* **17** 7986

[41] Vandewalle N, Ausloos M 1997 *Phys. Rev. E* **55** 94

[42] Liu X Y, 2005 *Low Molecular Mass Gelators: Design, Self-Assembly, Function* (Vol. 256) (Berlin: Springer) p1

[43] Xiong J Y, Narayanan J, Liu X Y, Chong T K, Chen S B, Chung T S 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 5638

[44] Xiong J, Liu X, Li J, Narayanan J, Wang R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 083106

[45] Wang L J, Zhang L H 2007 *Synthetic Technol. Appl.* **22** 43 (in Chinese) [王立君, 张丽华 2007 合成技术及应用 **22** 43]

[46] Tang S, Liu X Y, Strom C S 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2252

[47] Hiemenz P C, Rajagopalan R 1997 *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded* (Vol. 14) (New York: CRC Press)

[48] Lin X Y, Creuzet F, Arribart H 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 7272

[49] Huang X, Terech P, Raghavan S R, Weiss R G 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 4336

[50] Huang X, Raghavan S R, Terech P, Weiss R G 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 15341

[51] Lam R, Quaroni L, Pedersen T, Rogers M A 2010 *Soft Matt.* **6** 404

[52] Terech P, Wade R 1988 *J. Colloid Interface Sci.* **125** 542

[53] George S J, Ajayaghosh A 2005 *Chemistry* **11** 3217

[54] Abdallah D J, Weiss R G 2000 *Langmuir* **16** 352

[55] Sakurai K, Ono Y, Jung J H, Okamoto S, Sakurai S, Shinkai S 2001 *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* **2** 108

[56] Sakurai K, Jeong Y, Koumoto K, Friggeri A, Gronwald O, Sakurai S, Okamoto S, Inoue K, Shinkai S 2003 *Langmuir* **19** 8211

[57] Jeong Y, Hanabusa K, Masunaga H, Akiba I, Miyoshi K, Sakurai S, Sakurai K 2005 *Langmuir* **21** 586

[58] Takeno H, Mochizuki T, Yoshiba K, Kondo S, Dobashi T 2009 *Gels: Structures, Properties, and Functions* (Vol. 136) (Berlin: Springer) pp47–53

[59] Wilder E A, Hall C K, Spontak R J 2003 *J. Colloid Interface Sci.* **267** 509

[60] Wilder E A, Braunfeld M B, Jinnai H, Hall C K, Agard D A, Spontak R J 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 11633

[61] Xu D H, Wang Z G, Douglas J F 2008 *Macromolecules* **41** 815

[62] Schnablegger H, Singh Y 2013 *The SAXS Guide* (Vol. 1) (Austria: Anton Paar GmbH)

[63] Weiss R G, Terech P 2006 *Molecular Gels: Materials with Self-assembled Fibrillar Networks* (Vol. 1) (Dordrecht: Springer) p1

[64] Bouas-Laurent H, Desvergne J P 2006 *Optical Spectroscopic Methods as Tools to Investigate Gel Structures* (Vol. 1) (Amsteldam: Springer) p363

[65] Kotova O, Daly R, dos Santos C M, Boese M, Kruger P E, Boland J J, Gunnlaugsson T 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 7208

[66] Brown W 1993 *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications* (Vol. 49) (New York: Oxford University Press)

[67] Liao X, Chen G, Liu X, Chen W, Chen F, Jiang M 2010 *Angew. Chem.* **122** 4511

[68] Feng Y D, Chen D B, Huang, G L 1991 *Polym. Mater. Sci. Eng.* **3** 1 (in Chinese) [冯雨丁, 陈德本, 黄光琳 1991 高分子材料科学与工程 **3** 1]

[69] Li J L, Liu X Y 2013 *Soft Fibrillar Materials: Fabrication and Applications* (Vol. 1) (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

[70] Chernov A A 1984 *Modern Crystallography* (Vol. 3) (New York: Springer) p1

[71] Mutaftschiev B 1993 *Handbook of Crystal Growth* (Vol. (Amsterdam: North Holland) p189

[72] Carretti E, Bonini M, Dei L, Berrie B H, Angelova L V, Baglioni P, Weiss R G 2010 *Acc. Chem. Res.* **43** 751

[73] Yuan B, Liu X Y, Li J L, Xu H Y 2011 *Soft Matter.* **7** 1708

[74] Du N, Yang Z, Liu X Y, Li Y, Xu H Y 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 772

[75] Wu X, Liu X Y, Du N, Xu G, Li B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 093703

[76] Nguyen A T, Huang Q L, Yang Z, Lin N, Xu G, Liu X Y 2015 *Small* **11** 1013

[77] Dastidar P 2008 *Chem. Soc. Rev.* **37** 2699

[78] Würthner F, Hanke B, Lysetska M, Lambright G, Harms G S 2005 *Org. Lett.* **7** 967

[79] Lan Y, Corradini M G, Weiss R G, Raghavan S R, Rogers M A 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 6035

[80] Schenning A P, Benneker F B, Geurts H P, Liu X Y, Nolte R J 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 8549

[81] Liu X Y, Sawant P D 2002 *Angew. Chem. Int. Ed.* **114** 3793

[82] Zhan C, Wang J, Yuan J, Gong H, Liu Y, Liu M 2003 *Langmuir* **19** 9440

[83] Li J L, Liu X Y, Strom C S, Xiong J Y 2006 *Adv. Mater.* **18** 2574

[84] Hanabusa K, Matsumoto M, Kimura M, Kakehi A, Shirai H 2000 *J. Colloid Interface Sci.* **224** 231

[85] Makarević J, Jokić M, Perić B, Tomišić V, Kojić-Prodić B, Žinić M 2001 *Chemistry* **7** 3328

[86] Zhao C X, Wang H T, Li M 2014 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **30** 2197 (in Chinese) [赵呈孝, 王海涛, 李敏 2014 物理化学学报 **30** 2197]

[87] Liu X Y 1994 *Phys. Rev. E* **49** 583

[88] Liu X Y, Bennema P 1993 *Phys. Rev. E* **48** 2006

[89] Liu X Y, Bennema P, Meijer L A, Couto M S 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 53

[90] Liu X Y 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2810

[91] Liu X Y 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 1373

[92] Liu X Y 1997 *J. Cryst. Growth* **174** 380

[93] Murata K, Aoki M, Suzuki T, Harada T, Kawabata H, Komori T, Ohseto F, Ueda K, Shinkai S 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 6664

[94] Tsuchiya K, Orihara Y, Kondo Y, Yoshino N, Ohkubo T, Sakai H, Abe M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 12282

[95] Wang L, Jiang Y, Lin Y, Pang J, Liu X Y 2016 *Carbohydr. Polym.* **142** 293
[96] Wu Z L, Ondruschka B, Cravotto G 2008 *Environ. Sci. Technol.* **42** 8083
[97] Mojtahedi M M, Javadpour M, Abaee M S 2008 *Ultrason. Sonochem.* **15** 828
[98] Sanchez C, Arribart H, Guille M M G 2005 *Nat. Mater.* **4** 277
[99] Atwood J L, Steed J W 2004 *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry* (Vol. 1) (Boca Raton: CRC Press)
[100] Naota T, Koori H 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 9324
[101] Isozaki K, Takaya H, Naota T 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 2855
[102] Wu J, Yi T, Shu T, Yu M, Zhou Z, Xu M, Zhou Y, Zhang H, Han J, Li F, Huang C 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 1063
[103] Wang R Y, Liu X Y, Li J L 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 3286
[104] Paulusse J M J, van Beek D J M, Sijbesma R P 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 2392
[105] Liu J, He P, Yan J, Fang X, Peng J, Liu K, Fang Y 2008 *Adv. Mater.* **20** 2508
[106] Perez O E, Pilosof A M 2004 *Food Res. Int.* **37** 102
[107] Dubey N, Letourneau P, Tranquillo R 2001 *Biomaterials* **22** 1065
[108] Murata K, Aoki M, Suzuki T, Harada T, Kawabata H, Komori T, Ohseto F, Ueda K, Shinkai S 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 6664
[109] Maeda H 2008 *Chemistry* **14** 11274
[110] Lin N, Hu F, Sun Y, Wu C, Xu H, Liu X Y 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 5284
[111] Lin N, Liu X Y, Diao Y Y, Xu H, Chen C, Ouyang X, Yang H, Ji W 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 361
[112] Lin N, Meng Z, Toh G W, Zhen Y, Diao Y, Xu H, Liu X Y 2015 *Small* **11** 1205
[113] Rossow T, Seiffert S, 2015 *Supramolecular Polymer Networks: Preparation, Properties, and Potential* (Vol. 268) (Berlin: Springer-Verlag) p1
[114] Sun Z F, Huang Q Y, He T, Li Z Y, Zhang Y, Yi L Z 2014 *Chem. Phys. Chem.* **15** 2421
[115] Dong R J, Pang Y, Su Y, Zhu X Y 2015 *Biomater. Sci.* **3** 937
[116] Ma X, Zhao Y 2015 *Chem. Rev.* **115** 7794

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Supramolecular gels and mesoscopic structure*

Lin Nai-Bo[1)2)] Lin You-Hui[1)] Huang Qiao-Ling[1)] Liu Xiang-Yang[2)1)†]

1) (*Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, Fujian Provincial Key Laboratory for Soft Functional Materials Research, College of Materials, College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

2) (*Department of Physics, National University of Singapore, 117542 Singapore*)

(Received 22 April 2016; revised manuscript received 26 May 2016)

Abstract

From the perspective of mesoscale, the formation mechanism of crystal network structure of supramolecular gel, the influence of structure on macroscopic properties, and the design and control of supramolecular gels are reviewed. Crystal network is a key character of the hierarchical structure of the gel, the formations of the basic and multi-level crystal networks are based on the crystal nucleation and growth. The engineering and controlling of the gel structure can be implemented by various stimuli, such as additives, sonication, seeding, and thermodynamic driving force, which leads to a controllable performance of the gel. In addition, the methods of characterizing supramolecular gels are systematically summarized, such as, rheology, atomic force microscope, scanning tunnel microscope, scanning electron microscope, transmission electron microscope, polarizing optical microscope, X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering, small-angle neutron scattering, nuclear magnetic resonance spectroscopy, dynamic light scattering etc. Supramolecular gel performance is determined by the hierarchy mesoscopic structures, which can significantly improve the properties of the material. Four factors can be correlated to the structure and performance of material: topology, correlation length, symmetry/ordering, and strength of association of crystal networks. According to the more in-depth understanding of mesoscopic supramolecular gels, the research and development of such a material will be pushed to a new stage.

Keywords: supramolecular gels, mesoscopic structure, crystal network, assembly

PACS: 47.57.–s, 83.80.Kn, 92.60.hc, 91.55.Qr **DOI:** 10.7498/aps.65.174702

* Project supported by the 111 Project (Grant No. B16029), National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21404087, U1405226, 21401154), the National High Technology Research and Development Program, China (Grant No. 2011AA06Z228) Fujian Provincial Department of Science and Technology, China (Grant Nos. 2014H6022, 2015J05109), Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2015A030310007, 2014A030310005), 1000 Talents Program, and President Foundation from Xiamen University, China (Grant Nos. 20720160088, 20720150218, 20720140528).

† Corresponding author. E-mail: phyliuxy@nus.edu.sg

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

胶体在基础物理研究中的应用

张天辉　曹镜声　梁颖　刘向阳

Colloids in the study of fundamental physics

Zhang Tian-Hui　Cao Jing-Sheng　Liang Ying　Liu Xiang-Yang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 176401 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.176401
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.176401
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

冷却速率对温敏聚N-异丙基丙烯酰胺胶体结晶过程的影响
Effect of cooling rate on crystallization process of thermo-sensitive poly-N-isopropylacrylamide colloid
物理学报.2016, 65(10): 106403　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.106403

哈斯勒合金Ni-Fe-Mn-In的马氏体相变与磁特性研究
Martensitic transformation and magnetic features in Ni-Fe-Mn-In Heusler alloy
物理学报.2015, 64(6): 066402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.066402

气泡成核过程的格子Boltzmann方法模拟
Numerical investigation of bubble nucleation process using the lattice Boltzmann method
物理学报.2013, 62(17): 176401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176401

高温高压下过渡金属Ru的结构相变
Structural phase transition of Ru at high pressure and temperature
物理学报.2013, 62(17): 176402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176402

Erdös Rényi随机网络上爆炸渗流模型相变性质的数值模拟研究
Numerical simulations of the phase transition property of the explosive percolation model on Erdös Rényi random network
物理学报.2013, 62(4): 046401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.046401

专题: 软物质研究进展

胶体在基础物理研究中的应用*

张天辉[1)†] 曹镜声[1)] 梁颖[1)] 刘向阳[2)‡]

1) (苏州大学软凝聚态物理及交叉研究中心, 物理光电能源学部, 苏州 215006)

2) (厦门大学生物仿生及软物质研究院, 厦门 361005)

(2016 年 5 月 27 日收到; 2016 年 8 月 1 日收到修改稿)

胶体颗粒在溶液中展现出丰富的类原子相行为. 因此胶体体系被广泛用作研究相变过程的实验模型体系. 在过去二三十年中, 利用胶体体系, 人们对结晶、成核、玻璃化转变和缺陷等基础物理现象做了大量的深入研究, 并取得了丰富的成果. 这些成果极大地拓展和完善了人们对各种相变现象的了解. 本文对最近相关的研究进展和研究成果做了回顾和总结, 对正在兴起的研究方向做了介绍, 对未来可能的发展方向和面临的挑战做了简述.

关键词: 胶体, 相变, 成核, 自组装

PACS: 64.70.pv, 64.75.Xc, 82.60.Nh **DOI:** 10.7498/aps.65.176401

1 引 言

胶体 (colloid) 泛指由一种分散相和一种连续相混合形成的体系. 其中分散相也称胶体颗粒, 可以是固态、液态或气态. 典型胶体颗粒的尺寸范围在 1 nm—10 μm 间. 连续相也可以是固态、液态或气态, 比如空气和空气中的水滴、尘埃颗粒构成的云、雾、霾等都是胶体体系. 因其连续相为空气, 所以称气溶胶. 这类胶体与气候相关, 直接影响到人类的生存环境和农业生产. 另外胶体也广泛存在于食品、清洁用品等领域. 日常生活中常见的胶体有许多, 如牛奶、冰激凌、果冻, 牙膏、洗涤剂等. 胶体科学的发展很大程度上是由这些实际应用所推动.

2 发展历程

从人类制造陶器开始, 到后来制墨 (水)、造纸 (浆), 胶体在人类生产生活中出现并应用, 已有千年以上的历史. 但作为自然科学的一个分支, 胶体科学的研究开始于 19 世纪. 最初的胶体研究被纳入化学研究的范畴. 研究的重点是胶体体系在各种物理和化学条件下的稳定、团聚、变性等问题. 随着分子运动论的出现和显微镜的应用, 人们开始从单粒子层次上观察和理解胶体体系的各种现象和过程, 物理学家也开始从物理的角度、用物理的方法研究胶体. 此时, 胶体开始成为物理学中的一个研究范畴. 物理学领域研究胶体最有代表性的工作是爱因斯坦以分子运动论为基础, 推导了胶体颗粒在溶液中布朗 (Brownian) 运动的扩散系数与温度, 颗粒半径和黏滞系数间的关系. 该理论在实验上被证实后, 又反过来支持了分子运动论. 20 世纪 80 年代, 随着纳米科技的兴起和发展, 利用微纳米单元通过自组装构建新型功能材料, 成为材料科学研究中的热点. 微纳米材料的发展和需求促进了微纳米胶体颗粒的合成和制备. 而胶体颗粒合成技术的发展和提升, 又进一步推动了以胶体颗粒自组装为基础的各种应用. 比如胶体颗粒自组装形成晶体结构后, 可用另一种介质填充其中的空隙, 形成两种不同折射率介质在空间周期性交替分布的结构. 光在其中传播时, 因散射光之间的相互干涉, 会导致特

* 国家自然科学基金 (批准号: 11374218) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangtianhui@suda.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liuxy@xmu.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

定频率范围内的光无法通过, 从而形成光传播的禁带. 利用该原理制备的各种光纤, 可以传输光和光信号; 也可以用来形成光路, 代替电子器件中的电路. 用光信号替代电流信号, 可制备传输速度更快、效率更高的元器件和计算机. 另外被光子晶体反射后的光, 通过干涉可在晶体表面形成条纹结构, 使得晶体材料看上去具有特定的颜色. 这种颜色是因材料的物理结构导致的, 因此称为结构色. 自然界很多鸟类的羽毛和昆虫的外壳表面呈现出的彩色都是结构色. 结构色的特点是色泽不会褪化; 而且改变光子晶体的晶格常数或晶格类型, 可改变光子晶体禁带的频率范围, 因而可以改变结构色的颜色. 以此原理为基础的仿生结构色在纺织工业领域有着巨大的潜在应用价值.

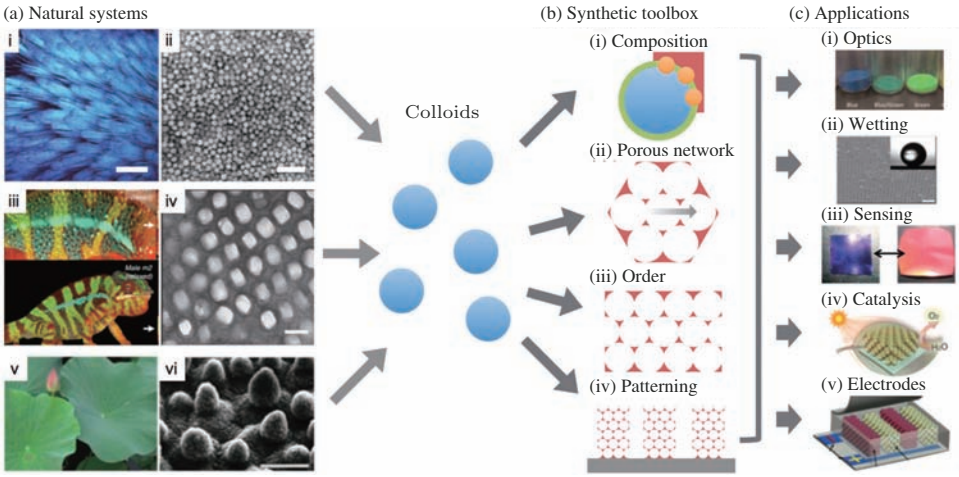


图 1 胶体自组装和仿生材料 [1]

Fig. 1. Colloidal self-assembly and biomimetic materials [1].

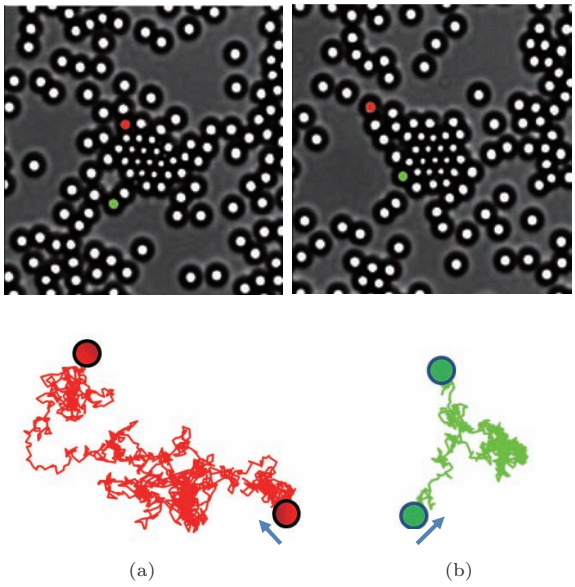


图 2 胶体颗粒的运动和观察 (a), (b) 胶体体系的结晶成核过程, 数字成像结合粒子追踪技术, 可以记录还原胶体颗粒在动力学过程中位置和轨迹; 图中展示了红、绿两个胶体颗粒的轨迹

Fig. 2. Tracking colloidal particles. (a), (b) Crystal nucleation in a colloidal system. Facilitated with high-speed camera and particle tracking technics, the motion of individual particles can be followed and studied. The red and green curves present the tracks of red and green particles respectively.

以胶体晶体为模板, 在晶体缝隙中填充其他介质后固化, 再侵蚀掉胶体颗粒后留下的网络结构, 可用来制作多孔材料, 制备各种仿生材料 (图 1 [1]). 多孔材料因其渗透性好的特点, 可以用来制作特殊的分离过滤装置; 多孔材料内表面积大的特点, 可以用来做催化材料, 提高在其内部进行的化学反应速度; 多孔材料也是良好的绝热、隔音材料. 在光伏产业中, 提高太阳能电池的光转换效率是技术上需要克服的一项主要挑战. 最新的研究结果发现纳米胶体颗粒自组装形成阵列结构, 由于纳米胶体颗粒的量子点效应和光与晶格阵列的相互作用, 可以提高光能量的吸收转换率.

除制备新型功能材料外, 从 20 世纪 80 年代开始, 胶体体系开始被用来研究基础物理问题. 胶体颗粒尺寸小、质量轻, 热涨落起着重要作用. 悬浮在溶液中的胶体颗粒因热涨落而做无规则布朗热运动 (Brownian motion), 具有和溶剂分子相同的真实热力学温度. 在外场 (如重力场) 中, 胶体颗粒数密度满足玻尔兹曼 (Boltzmann) 分布: $\sim \exp(-U/k_{\rm B}T)$ (U 为胶体颗粒在外场中的势能值). 在溶液中, 胶体颗粒还展现出类原子的集体行为: 随体积分数 (胶体颗粒总体积占整个溶液体积

的比例) 的变化, 胶体颗粒可形成气、液、固等热力学平衡相; 改变条件, 可诱发相变[2]. 所有这些特点显示, 溶液中的胶体颗粒在行为上类似“大原子”. 和真实原子相比, 胶体颗粒在尺寸上要大得多, 可通过普通光学显微镜直接观察; 而且运动也比原子要慢很多, 利用数码成像设备可实时记录追踪单个胶体颗粒的运动轨迹. 因此利用胶体体系与原子体系的类似性, 可实现从单粒子层次上观察相变这类物理现象的微观动力学过程 (图 2).

胶体体系作为模型体系, 为研究基础物理现象提供了一个有效的实验手段. 在本文中, 我们对过去几十年中胶体体系取得的有关相变等基础物理的研究成果做了全面回顾, 对相关研究的重点和难点进行总结, 对将来可能的发展方向提出了建议.

3 胶体实验体系

实验观测是物理科学的基本研究手段. 从原子层次上观察了解各种物理现象的基本规律是凝聚态物理中的一个难题. 主要困难在于原子尺寸小, 运动快, 实验上缺乏直接观察其动态过程的有效手段. 在计算机发明后, 科研人员开始尝试用计算机模拟原子体系的物理过程. 比如半个世纪以前, Gilmer 和 Bennema[3,4] 开始尝试用计算机模拟晶体生长过程, 并得到了非常有意义的结果. 借助于分子动力学模拟, 人们从单分子层次上成功观察到了水的结晶成核过程[5]. 作为一种重要的研究手段, 计算机模拟在过去的几十年中极大拓展了人们对结晶成核[6,7] 和晶体生长[8] 等基本物理过程的认识. 受限于计算机本身的运算速度, 目前计算机模拟的物理过程时间尺度通常不超过 10^{-7} s; 但在真实的原子体系, 成核过程一般在秒量级[9]. 其次使用最先进的高性能计算机, 能模拟几百万个粒子的体系; 但实际研究中普通研究人员可利用的计算机资源, 通常都只能模拟几百到几千个粒子的体系. 为了消除有限尺寸对模拟结果的影响, 周期性边界条件是最常用的技术手段[10]. 但这种人为的周期性会严重影响具有长程空间关联体系的模拟结果, 造成人为假相. 而且在计算机模拟过程中, 为了减少计算量、缩短机时, 通常都会对粒子间的相互作用力做截断, 即设定一个截断距离, 当粒子间距大于该距离时, 就认为彼此没有相互作用. 这种截断处理在长程相互作用主导的体系中, 会影响模拟结果的可靠性[10].

相比之下, 实验胶体体系所包含的胶体颗粒数目足以满足研究宏观物理性质的要求. 而且实验现象是真实相互作用力控制下的结果, 不存在力的截断误差. 同时, 热力学体系的相行为和粒子间相互作用力性质密切相关: 比如在长程吸引力体系, 会有气-液相变发生; 而在短程吸引力体系, 则不存在气-液相变[2]. 胶体体系的一个优点就是胶体颗粒间的相互作用力可调: 从纯硬球相互作用到吸引或排斥相互作用, 从短程到长程相互作用, 从各向同性到各向异性相互作用, 都可根据研究需要进行调节, 因而可以用来模拟各种不同的热力学体系.

荧光 PMMA (polymethylmethacrylate) 胶体颗粒与 CHB (cyclohexyl bromide) 和 cis-decalin 混合液形成的体系, 是目前实验中广泛应用的一种胶体体系. 通过激光共聚焦扫描显微镜可对该体系在各种条件下形成的结构进行三维扫描重构. 该体系的一个重要特点是 CHB 和 cis-decalin 折射率和介电常数都和 PMMA 胶体颗粒接近, 这不仅有助于清晰成像, 还可以有效减弱范德瓦尔斯力的影响. 同时通过调整 CHB 和 cis-decalin 的混合比例, 使得溶液密度和胶体颗粒密度一致, 消除重力的影响, 因此是一个十分理想的实验模型体系[11−13]. PMMA 胶体颗粒在 CHB 和 cis-decalin 混合液中因吸附离子而带电, 所以胶体颗粒间有长程库仑排斥力; 当溶液中胶体颗粒体积分数足够高时, 可形成 Wigner 晶体 (图 3 (a)). 在库仑排斥力的基础上, 在溶液中加入非吸附性聚合物, 可在胶体颗粒间诱导一种短程排空吸引力 (depletion attraction). 排空力吸引强度 U 由聚合物在溶液中的有效回旋半径和有效体积分数决定: $U/k_{\rm B}T = -0.5\phi_{\rm p}(2+3/\xi)$, 这里 $\phi_{\rm p}$ 是聚合物在溶液中的有效体积分数; $\xi = r_{\rm g}/r_{\rm c}$, $r_{\rm g}$ 和 $r_{\rm c}$ 分别为聚合物在溶液中的有效回旋半径和胶体球的半径[11,14,15] (图 3 (b)). 长程库仑排斥力和短程排空吸引力组合, 形成竞争相互作用力体系. 这种体系的特点是相分离的结果不形成单一连续的宏观相, 而是形成团簇、柱状、片层等具有一定有限特征尺度的结构 (图 3 (c)). 这种相变也常被称作微相分离.

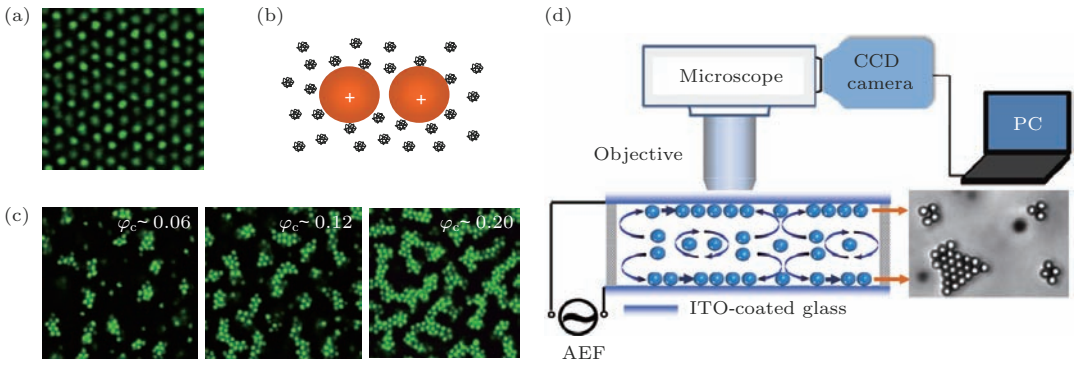


图 3 胶体实验体系 (a) 在长程库仑排斥力体系, 胶体颗粒可形成 Wigner 晶体; (b) 通过引入非吸附性聚合物, 可在胶体颗粒间诱导短程排空吸引力; (c) 短程排空吸引力和长程库仑排斥力相结合, 可形成两种竞争相互作用力同时作用的体系, 在这种体系中, 通过微相分离可形成有限大小的处于热力学平衡态的团簇结构, 在高体积分数时, 通常形成亚稳态的凝胶 (gel) 结构 [11]; (d) 电场调控下的二维胶体体系, 为研究结晶和晶体生长提供了一个很好的实验体系. 在该体系中, 相变过程可通过电场强度和频率的调节进行可逆控制 [16]

Fig. 3. Experimental colloidal systems. (a) Wigner crystal in colloids with long-range repulsive interaction; (b) deplete attraction induced by non-absorbing polymers; (c) systems with competing long-range repulsion and short-range attraction can form finite clusters in equilibrium. Gelation occurs frequently in high volume fractions [11]; (d) two-dimensional colloidal systems controlled by electric field offers an useful tool for studying crystallization [16].

在不引入排空吸引力, 并屏蔽长程库仑排斥力后, 胶体颗粒间的相互作用蜕化为硬球势. Pusey 等 [17] 最早利用类似的硬球胶体体系从实验上验证了硬球体系可以发生结晶相变的理论预测. 以此体系为基础, 结合电场, 研究人员深入广泛研究了各种条件下的结晶 [12,13]、玻璃化转变 [18] 和胶体自组装等 [19] 现象.

激光共聚焦扫描显微镜是目前三维胶体体系的主要观察手段. 受限于成像模式, 激光共聚焦扫描显微镜难以对大范围内的动力学过程进行实时观测和记录. 相比之下, 可通过高速相机记录二维胶体体系的相变过程; 再结合粒子追踪技术, 可分析晶核的形成及其结构的动态演化. 图 3 (d) 展示了一种二维胶体体系的实验装置. 在该体系, 胶体颗粒在电场诱导的液流作用下, 被输运到电极表面, 形成二维体系 [16]. 此时胶体颗粒间的主要相互作用力为电偶-电偶排斥力和电流体效应引起长程吸引力. 电偶-电偶排斥力主要由电场强度决定: 电场越强, 电偶-电偶排斥力越强. 而长程吸引力不仅取决于电场强度, 还和电场频率相关: 频率越低, 吸引力越强. 在电场强度保持恒定的情况下, 降低频率, 吸引力增强; 当吸引力强于排斥力时, 胶体颗粒开始聚集, 发生液-固相变. 该体系的优点是相变的发生和控制可逆. 利用该体系, 科研人员研究了结晶成核 [20]、缺陷 [21] 和晶体生长 [22] 等过程, 为全面理解晶体的形成提供了丰富的信息. 此外, 热敏 NIPA (N-isopropylacrylamide) 胶体颗粒形成的二维胶体体系, 也是目前实验上广泛应用的一种实验模型体系. 该体系的特点是胶体球的体积随温度升高而收缩, 因此可通过温度控制体系的有效体积分数, 诱导结晶或晶体熔化. 利用该体系, 研究人员在晶体熔化 [23,24]、玻璃化转变等 [25,26] 领域开展了大量研究工作.

4 最近二三十年的研究进展

4.1 结晶成核

结晶是从过饱和或过冷液体中形成晶体的液-固转变过程, 是典型的一级相变. 晶体材料是现代工业和信息技术的基础. 高品质无缺陷晶体是许多技术应用的关键. 因此控制晶体生长, 减少缺陷的产生至关重要. 要实现对晶体生长的有效控制, 全面深入了解结晶过程中的各种基本物理过程和物理机理是前提条件. 液-固相变是由于外界条件的变化, 比如温度降低、溶质浓度增加后, 使得晶体具有比液体更低的化学势, 此时液态成为热力学上的不稳定态, 倾向于向固态结构转化, 以减小系统化学势. 成核 (nucleation) 是液-固相变的起始过程. 通过成核, 形成最初的晶核. 稳定的晶核形成后, 通过生长发展成晶体. 初始晶核的数目和质量决定了晶体的结构和性质. 因此在成核阶段对晶核的形成实施干预和控制有着实际应用价值. 目前有关成核过程的理论, 影响最大、应用最广泛的是经典成核理论 (classic nucleation theory, CNT) [27−29].

根据经典成核理论, 当n个生长单元由液态转变成晶态时, 系统体自由能的变化为$-n\Delta\mu$. 这里$\Delta\mu=\mu_i^{\rm ambient}-\mu_{\rm crystal}$是液、固两相化学势差, 其中$\mu_i^{\rm ambient}$为液态的化学势, $\mu_{\rm crystal}$为固态的化学势. 随着晶核的形成, 一个液-固界面开始出现. 位于晶核表面的生长单元, 其成键的近邻粒子数比晶核内部的单元要少, 所以会有界面能(表面张力)存在. 随着晶核长大, 晶核表面面积增加, 界面能也相应增加, 进而引起系统自由能的增加. 所以晶核的形成是体自由能降低和界面(自由)能增加相互竞争的一个过程: 晶核的形成利于体自由能降低, 而表面自由能的最小化趋势则倾向于减小界面、限制晶核生长. 形成一个晶核导致的系统自由能的变化ΔG可表述为

$$\Delta G=-n\Delta\mu+\Phi_n, \tag{1}$$

其中n是晶核包含的生长单元的数目; Φ_n代表晶核的界面自由能. 经典成核理论假定晶核具有和稳定晶体一样的结构, 而且外形上可以用半径为R的球描述. 因此方程(1)可表述为

$$\Delta G=-\frac{4\pi}{3}R^3\rho_{\rm c}\Delta\mu+4\pi R^2\gamma, \tag{2}$$

这里$\rho_{\rm c}$是晶核内的粒子数密度, γ是晶体单位表面具有的界面能. ΔG在$R=R_{\rm c}$时达到最大值ΔG^*. ΔG^*具体值可通过解微分方程$0={\rm d}(\Delta G)/{\rm d}R$得到, 其具体表述为

$$\Delta G^*=\frac{16\pi\gamma^3}{3(\rho_{\rm c}\Delta\mu)^2},\quad R_{\rm c}=\frac{2\gamma}{\rho_{\rm c}\Delta\mu}, \tag{3}$$

$R_{\rm c}$是与ΔG^*相对应的晶核半径. 在经典成核理论中$R_{\rm c}$和ΔG^*被分别称作临界尺寸和成核势垒. 成核势垒是形成稳定晶核需要克服的能量势垒, 它是表面自由能和体自由能竞争的结果(图4). 在晶核生长的初期, 由于尺寸小, 晶核中的大部分生长单元位于晶核表面, 所以表面自由能占据主导. 此时, 随着晶核的生长, 系统的自由能增加, 晶核在热力学上是不稳定的, 其生长或解体是热力学随机事件. 随着晶核的长大, 体单元数目所占比重逐渐增加, 方程(2)中的第一项(体自由能部分)的比重随之增加. 当晶核达到临界尺寸时, 总自由能也达到极大. 成功越过临界尺寸后, 晶核中的体自由能成为主导: 随着晶核的生长, 自由能逐渐降低, 晶核成为热力学上的稳定结构.

经典成核理论有关成核势垒和临界尺寸的预测, 成功解释了过冷及过饱和现象的物理本质. 但实验上一直缺少对经典成核理论的直接验证. 2004年, 利用胶体体系, 刘向阳教授领导的实验小组在单粒子层次上观测了成核过程[20]. 在该研究中, 通过对比实验获得的亚临界核尺寸分布和经典成核理论的预测, 发现实验结果和经典成核理论相当符合. 实验测量得到的成核率J与成核驱动力σ间的关系也与理论结果一致, 满足线性关系: $\ln(J)\sim 1/\ln(1+\sigma)$.

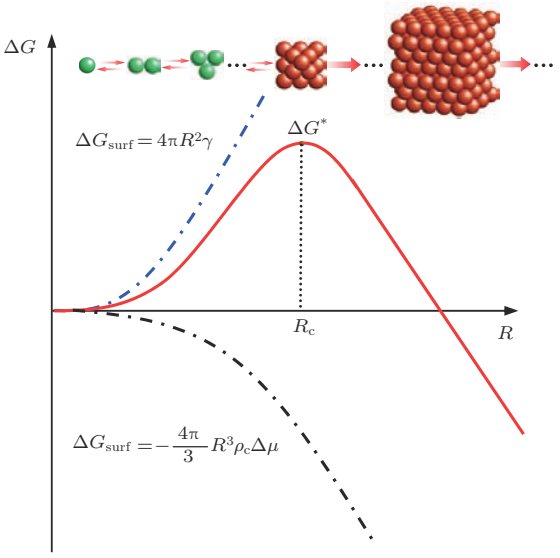


图4 经典成核理论 成核是一个体自由能减少和表面自由能增加两种趋势相互竞争的过程, 成核势垒和临界尺寸的存在正是这一竞争的结果[16]

Fig. 4. Classical nucleation theory. Nucleation is a dynamical process controlled by the decrease of bulk free energy and the increase of surface free energy, giving rise to the energy barrier for nucleation[16].

在经典成核理论广泛应用的同时, 越来越多的实验结果出现了与经典成核理论预测的偏离. 比如实验上测得的成核率比经典成核理论的预测值要低很多[30,31]; 而且实验发现, 在蛋白质结晶过程中, 随过饱和度的增加, 成核率并没有如经典成核理论预测的那样持续上升, 而是在达到一个极值后开始减小[32−35]. 这些结果表明, 经典成核理论本身存在一定的局限. 研究发现, 经典成核理论的局限源于它的基本物理假设. 经典成核理论是在以下几个基本假设的基础上建立的[36]:

1) 晶核内部的密度和结构与稳定宏观晶体完全一样, 晶核物理性质, 如界面张力, 与晶核尺寸和外形无关;

2) 晶核外形始终保持界面面积最小的球形;

3) 晶核通过吸附单体逐渐生长, 不考虑多粒子团簇的吸附和融合;

4) 不考虑亚临界核尺寸分布达到稳定静态分布前所经历非稳态过程.

这些假设简化了成核过程, 使得建立一个解析的数学模型成为可能, 但也使得经典成核理论的实际应用受到限制.

4.2 非球形晶核

利用激光共聚焦扫描显微镜, Gasser 等[37] 在胶体体系中对晶核的结构和形状进行了观测, 发现晶核常常具有近椭球外形. 在蛋白质分子结晶过程中, 也观察到了非球形晶核的存在[38]. 非球形晶核的存在是导致实验观测偏离经典成核理论的一个可能原因: 非球形晶核具有更大的表面, 因而其表面能也相应要比球形晶核高. 更大的表面为晶核单位时间内接收更多生长单元提供了便利, 动力学上可以促进晶核更快的生长[39]. 除了动力学上的原因, 胶体颗粒间的相互作用力性质也对晶核的外形有影响. 比如在具有短程吸引长程排斥的体系中, 由于长程排斥力的作用, 线性生长可以有效降低生长单元接近生长晶核的势垒[11,40]. 这些实验结果表明, 成核是一个热力学和生长动力学相互作用的一个过程, 实际的生长过程与简化的理论模型间存在偏离.

4.3 多步成核过程

经典成核理论假设晶核形成之初便具有稳定的晶体结构. 但 Kawasaki 和 Tanaka[41] 发现, 晶核的初始结构也可能是一种亚稳态的结构, 在后续生长过程中逐步过渡到稳定结构. Ten Wolde 和 Frenkel 在模拟中也发现, 具有短程吸引力的蛋白质体系, 成核第一步形成的是高密无序的液态结构, 随后从这些高密无序结构中再形成有序的晶体结构. 这一过程目前被称为两步 (two-step) 成核过程[7]. 类似的成核机理, 在生物矿化过程早有发现[42,43]. 研究认为, 在生物矿化过程中, 无定形亚稳态结构的出现对控制晶体尺寸和外形起着重要作用[44−46]. 虽然理论和模拟对非经典成核过程的研究已有很多结果. 但许多基本问题依然没有解决, 如有序结构是如何从亚稳无定形结构中产生的? 是否也存在一个成核过程?

为深入了解非经典成核过程的基本物理机理, Zhang 和 Liu 利用二维胶体体系, 对多步非经典成核过程做了详细观测[47]. 研究发现 (图 5) 在亚稳无定形结构形成并生长到一定尺寸后, 其内部通过涨落开始形成一些局部的有序结构. 这些局部有序结构是不稳定的, 形成后又很快解体; 但随着无定形结构的生长, 这些局部有序结构的平均尺寸也逐渐增大, 并最终形成一个大的稳定的晶体结构. 这一实验观测表明, 亚稳无定形结构内部形成晶核的过程, 也是一个典型的成核过程: 晶核需要达到一个临界尺寸才能稳定存在. 该研究结果对多步成核机理的理解是一个重要的补充和完善.

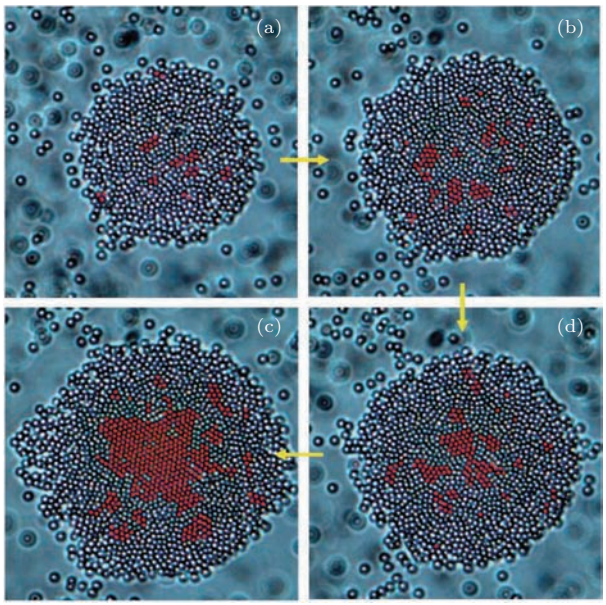


图 5 多步成核, (a)—(d) 代表了一个多步成核过程, 红色标出了有序结构区域 (a) 无序的液态结构首先形成; (b), (c) 局部不稳定的有序结构开始出现; (d) 稳定的有序结构形成[16,47]

Fig. 5. Multi-step nucleation, (a)–(d) present a multi-step nucleation process. Crystal-like ordered particles are highlighted by red: (a) The initial amorphous nuclei; (b), (c) metastable ordered local structures are created by fluctuation; (d) a stable crystalline core is formed[16,47].

4.4 Ostwald 原理

多步非经典成核过程在动力学上与 Ostwald 原理相符合. Ostwald 原理认为结晶相变过程中, 首先形成的结构应该是自由能与初始液相最为接近的某种亚稳态结构[48,49]; Ostwald 原理的另外一种表述为: 最先形成的应该是成核势垒最低的某种亚稳态结构[50]. 这些亚稳态结构和稳定的晶体结构相比, 具有更低的成核势垒, 因此动力学上会比稳定的晶体结构形成得更快. Ostwald 原理为理解经历亚稳态结构的多步成核过程提供了一个合理的理论解释. 但根据该理论模型, 难以建立一个可

替代经典成核模型中有关成核势垒和临界核尺寸的定量描述. 困难在于多步成核过程中, 亚稳态结构的出现使得成核驱动力在不同的阶段是不同的; 如何确定形成晶核的有效成核势垒, 理论上还是一个有待确定的问题. 而且实验也发现, 经典成核过程和多步成核过程在同一实验体系都是可能的物理过程. 那么在实际成核过程中, 是什么物理机理决定成核路径的选择是一个需要进一步深入了解的基础性问题.

4.5 晶体生长动力学

稳定晶核形成后, 结晶进入生长阶段, 直到形成宏观晶体. 晶体生长通过晶体表面不断吸附周围的生长单元形成新的晶面而不断推进. 生长过程中, 动力学过程, 如晶面二维晶核和台阶的形成、生长单元在晶面上扩散到达扭结点 (kink site) 等, 对晶型、晶体表面形貌起着决定性作用 [20,51−59]. 在长期的研究过程中, 此类动力学过程一直无法通过实验进行观测. 最近, 实验上开始把胶体体系引入到晶体生长过程的研究, 发现胶体晶体表面的各种动力学过程可以很好地用原子体系中的相应理论模型描述 (图 6 (a)) [60]. 这为利用胶体体系研究晶体生长过程提供了很好的支持. 在薄膜材料的生长过程中, 材料表面平整度会严重影响材料的光电性质, 所以对材料表面形貌的形成及其物理机理的研究一直广受关注. 高温条件下, 因原子有足够动能克服台阶边界势垒 (Ehrlich-Schwoebel barrier), 可以从顶层台阶向下扩散, 填补凹陷区域, 形成平整晶面. 但在低温条件下, 原子无法克服台阶边界处的势垒, 层与层之间的扩散被抑制, 导致生长面粗糙不平 [61,62]. 令人不解的是, 在生长面粗糙度随温度降低逐渐增加到一定程度后, 进一步降低温度, 生长表面会突然变得相对平整 [63]. 为解释低温下平整晶面的形成原因, 理论上提出了 downward funneling (DF) 机理 [64]. 该机理认为在外延生长中, 吸附在顶层的原子可以借助其沉降过程中获取的剩余动能克服台阶边界势垒, 扩散到下层. 但 van Dijken 等 [65] 通过模拟发现, 原子在向生长面扩散的过程中, 因其和生长面突起部分原子间的相互吸引, 会被优先吸附在突起的顶层. 这一效果会

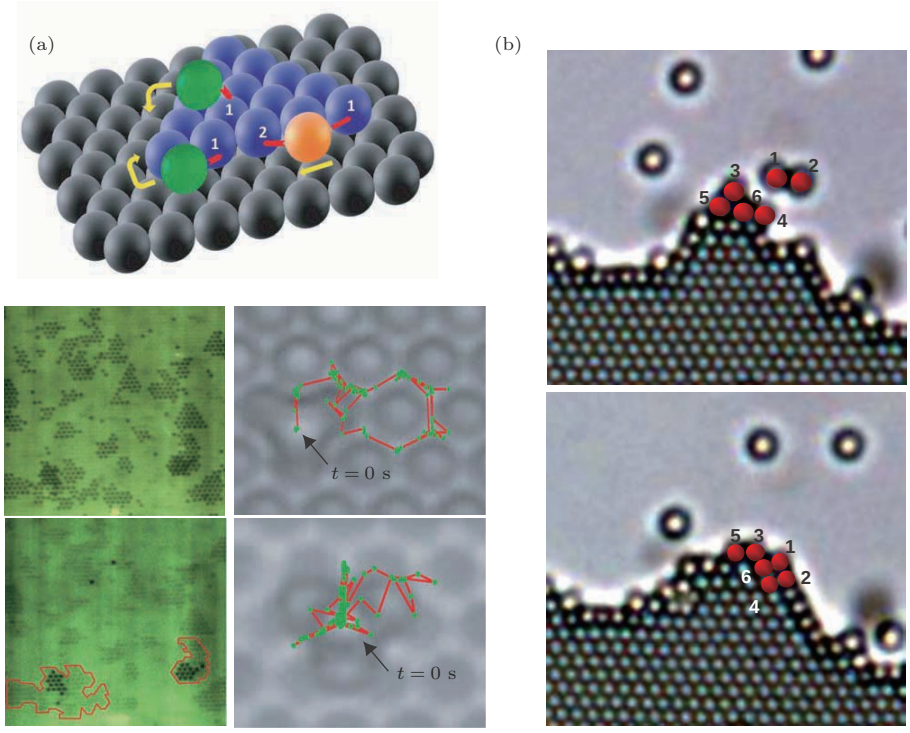


图 6 胶体体系的晶体生长 (a) 在胶体体系, 晶面上的粒子扩散、台阶生长等过程遵循和原子体系类似的规律 [60]; (b) 胶体颗粒间吸引力的加速作用, 可一定程度上克服台阶边界势垒, 加强粒子在台阶间的输运, 减小生长晶面的粗糙度 [22]

Fig. 6. Crystal growth observed in colloidal systems. (a) In colloidal systems, the dynamical processes such as diffusion and step growth follow the similar principles as that in atomic systems [60]; (b) the attraction between step particles and the incoming particles can facilitate the particle transport between layers and reduce the roughness of crystal surface [22].

很大程度上抵消了DF效应, 加剧生长面的粗糙度[66]. 在DF效应被抵消后, 如何理解低温下平整晶面的形成, 再次成为一个问题. 通过观察胶体晶体的生长过程, 我们发现在胶体颗粒向晶体生长前沿趋近的过程中, 由于胶体颗粒间的长程吸引力, 有一个明显的被加速过程[22]. 借助加速过程中获取的动能, 被吸附的粒子可以很容易从顶层扩散到生长面的凹陷区域. 由于被加速粒子和台阶面的撞击, 部分上层晶面的粒子也会被带入凹陷底部, 这些过程都有助于减小生长面的粗糙度, 促进了平整晶面的形成(图6 (b))[22].

4.6 缺陷的性质

晶体生长过程中, 会有空穴、位错等各种缺陷形成. 缺陷的存在及其在晶体中的扩散, 对晶体的力学特性、光电特性等都有直接影响[67]. 了解缺陷的扩散及其相互作用, 对理解晶体材料的特性有很大帮助[68]. 在二维胶体体系, Pertsinidis 等[69]发现单空穴和双空穴都可做长程扩散. 扩散过程中, 双空穴可以分解成两个位错, 加快扩散过程(图7 (a), (b)). 而在Zhang和Liu[21]的研究中, 由于胶体颗粒间的强相互吸引作用, 单空穴无法在晶体中扩散, 双空穴和三空穴可以在晶体中扩散; 双空穴和三空穴都有两种空间构型(图7 (c)—(e)). 双空穴的两种空间构型分别具有两重对称性(D_2)和三重对称性(D_3), 其出现的相对概率分别为0.47 ± 0.01和0.53 ± 0.01. 由此推断出, 两种构型间的自由能差约为$0.12k_{\rm B}T$. 类似地, 三空穴也有两种可能的构型, 其中三重对称性的构型也比两重对称性的构型更为稳定. 通过在两种不同构型间的转换, 双空穴在晶体内可进行长程扩散. 而三空穴只能在不同构型间进行局部转换, 无法形成长程扩散. 对比以上实验结果可以发现, 缺陷的行为和结构与粒子间的相互作用力性质有密切关联.

4.7 玻璃化转变

玻璃在物理学上是一种结构类似液体(长程无序)、而力学性质类似固体(具有一定的强度和固定的形状)、不能流动的物质. 目前普遍的共识认为玻璃是热力学上的一种亚稳态结构, 是在快速冷却过程中形成的. 关于玻璃的内部结构及其形成的动

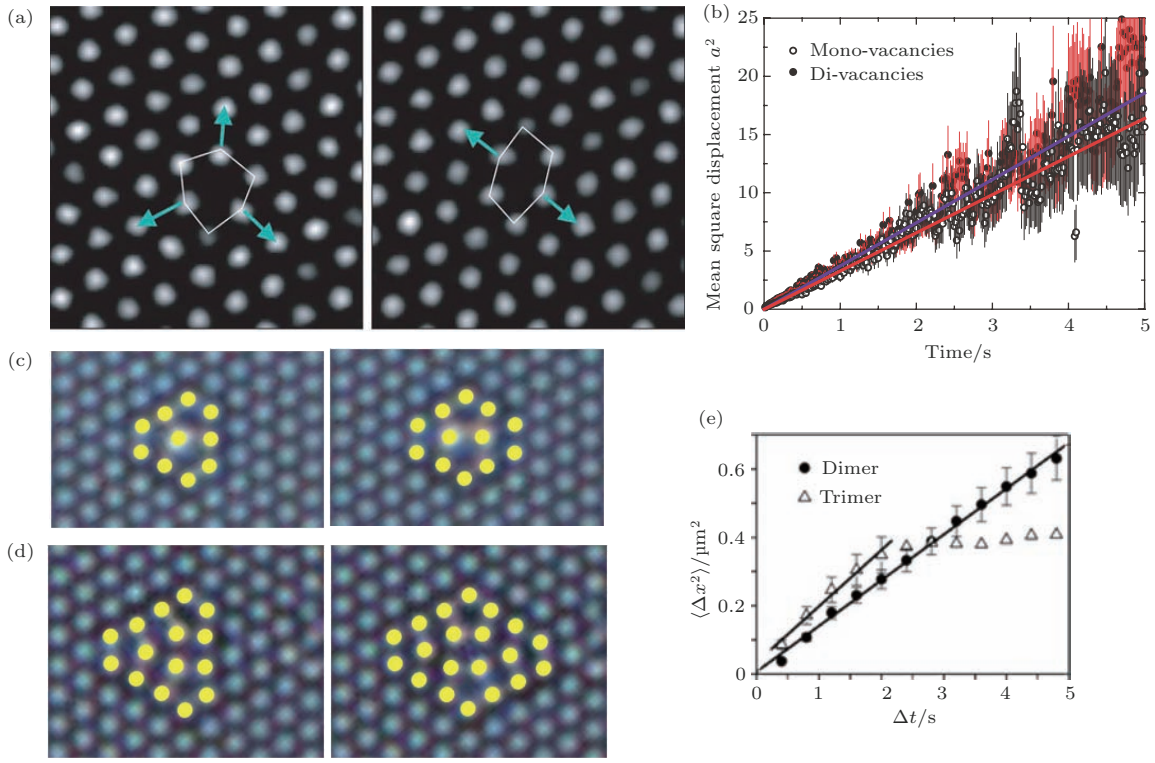


图7 晶体缺陷 (a), (b) 在排斥力体系, 双空穴缺陷要比单空穴缺陷扩散的快[69]; (c)—(e) 吸引力体系的双空穴缺陷和三空穴缺陷[21], 在吸引力体系, 三空穴缺陷只能在局部扩散, 双空穴缺陷能够进行长程扩散

Fig. 7. Crystal defects. (a), (b) Defects in repulsive colloidal systems. The di-vacancies diffuse faster than mono-vacancies. Reproduced with permission from Ref. [69]; (c)–(e) di-vacancies and tri-vacancies in attractive colloids[21].

力学过程一直是物理学上的一个难题. 2003年, 《Science》将理解玻璃本质列为125个尚未解决的重大科学问题之一. 20世纪80年代, Lindsay等[70], Pusey和van Megen[17]先后在高体积分数的胶体体系得到了胶体玻璃: 胶体颗粒的空间排列是无序、各向同性的; 胶体颗粒的长程扩散被抑制, 其动力学过程非常缓慢; 胶体溶液变得非常黏稠. 这些特征都表明胶体中类玻璃态的存在.

胶体玻璃中一个重要的观察结果是动力学不均匀性和粒子运动的协同效应(图8(a)). 在趋近玻璃态的胶体体系中, 胶体颗粒的运动表现出局部的协同: 一群彼此相邻的粒子作为一个整体同时发生移动, 完成相互间的位置调整. 随着向玻璃态的趋近, 参与协同运动的粒子数增加, 完成一次协同移动所需时间也增加[71]. 在高体积分数的玻璃态下, 所有粒子都被其近邻粒子禁锢在一个小的空间内. 任何一个粒子要发生位移, 必须要求其周围的近邻粒子同时发生移动, 为其提供空间. 所以协同运动是玻璃态进行微观结构演化的一种有效途径. 在过冷液体内部, 实验发现, 动力学过程在空间存在不均匀性: 某些区域的动力学过程要比其他区域快[72]. 这表明过冷液体内部不同区域弛豫过程存在差异. 胶体玻璃中观察到的粒子协同运动可以从微观上解释过冷液体中的动力学不均匀性.

在典型的晶体中, 平移对称性的存在使得晶格的本征振动模式为各种频率和波长的平面波. 当晶体中出现缺陷或局部无序时, 平移对称性被破坏, 晶格振动会出现局域化特征, 振动模式在局部会出现混杂; 态密度分布在高频端会出现Boson峰(图8(b)). 这些都是固体物理中理论上的预测, 但有序和无序结构中振动模式的直接测量在原子体系难以实现. 而在胶体体系, 单粒子的位移和轨迹是可以直接观察记录的. 有了所有粒子在平衡位置附近的振动轨迹, 就可以计算各种可能的振动模式及其态密度分布(图8(c)). 测量胶体玻璃中的振动模式, 不但有助于了解玻璃态的热力学性质, 还可以验证固体理论中的基本结论. 最近几年, 测量胶体玻璃中的振动模式成为实验上的一个热点. 在二维胶体玻璃中, 实验成功观察到了Boson峰[25,73,74]的存在. 在低频端, 振动出现了准局域化的特征, 而在高频端, 振动的局域化特征非常强. 这些直观的信息都为深入了解原子体系的玻璃态提供了新的视角.

综上所述, 在相变领域, 利用胶体体系的研究取得了诸多成果, 很大程度上完善了我们对结晶过程的认识. 在这些研究的基础上, 利用胶体体系可对以下问题做进一步深入研究: 1) 经典成核过程和多步成核过程在胶体体系都有相关实验验证, 那么是什么物理机理决定了成核路径的选择? 2) 在晶

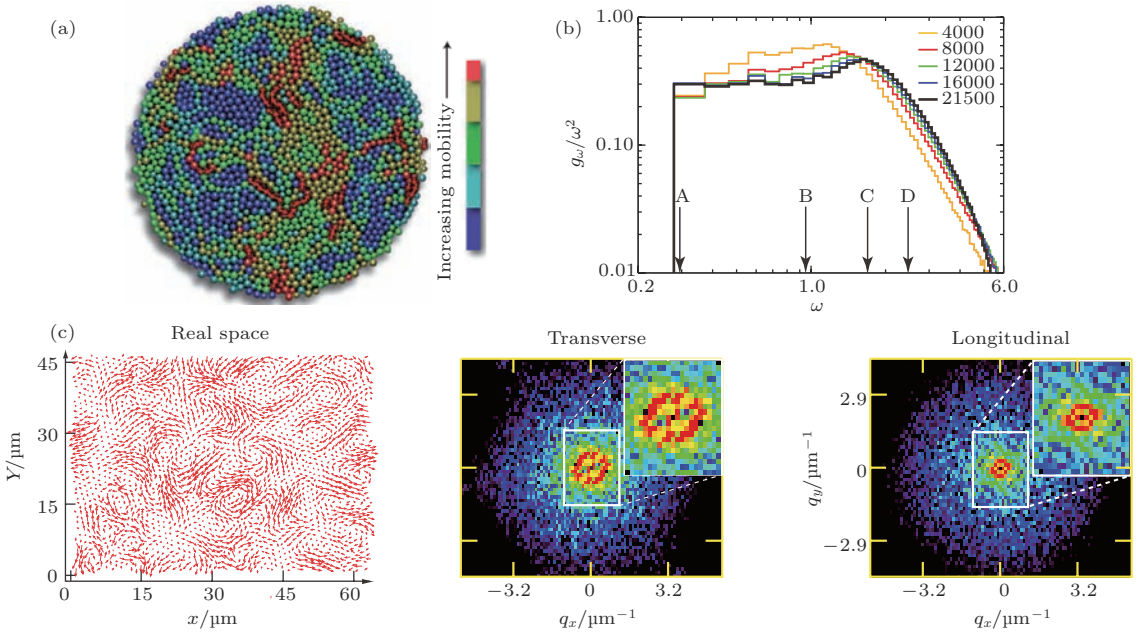


图8 胶体玻璃 (a) 胶体玻璃中的动力学不均匀性[75]; (b) 胶体玻璃中的振动模式的分布, 在低能区表现为Debye分布, 在高能区出现Boson峰[73]; (c) 振动模式在实空间的分布以及纵波和横波的态密度分布[73]

Fig. 8. Colloidal glass: (a) Dynamical heterogeneity in colloidal glass. Reproduced with permission from Ref. [75]; (b) distribution of vibration modes; (c) vibration modes in real space[73].

核的生长阶段, 除了通过吸附单体进行生长外, 晶核的融合也是一种重要的生长方式, 在晶核的融合过程中, 不同晶核如何调整各自的取向是一个重要的动力学过程; 理论上有两种可能的机理, 一种是晶核发生转动, 使得晶向一致, 然后融合, 这种机理称为定向吸附 (oriented attachment) [76,77], 还有一种可能的机理是晶核接触后, 由于取向不一致会形成缺陷, 缺陷通过扩散移出晶核后完成晶核融合, 这一机理目前还没有相关正式观察, 需实验验证; 3) 在有衬底或杂质的情况下, 会发生异相成核, 异相成核是非常普遍的现象, 虽然理论上已有诸多模型, 但实验上的直接观测很少, 相关的动力学过程也了解不多, 利用胶体体系, 可系统观测相关过程.

5 学科前沿问题

胶体作为一种实验模拟体系, 从20世纪80年代开始, 被广泛应用于研究相变、晶体生长、固体热力学性质等基础物理问题的研究. 因其可在单粒子层次上进行观测的优势, 胶体体系的研究提供了大量直观信息, 极大地拓展了我们对相关物理现象的认知. 过去二三十年的研究成果, 展示了胶体体系作为一种实验模拟体系在研究凝聚态物理基础问题上的优势和有效性. 随着实验技术的提高和完善, 在可预见的未来胶体体系在基础物理研究领域还有很大的发展空间.

目前普遍使用的胶体体系以各向同性球形颗粒为主. 这种体系形成的晶体结构比较单一. 而在原子体系, 除单元素晶体外, 多元素构成的晶体, 如NaCl晶体等, 由于多种原子的存在, 不同原子间的相互作用也不尽相同. 正是这种相互作用的多样性, 形成了多样的晶体结构. 制备相互作用形式多样、各向异性的胶体体系, 用以模拟研究各种复合晶体的结晶过程, 是近来开始引起关注的一个前沿课题. 其中最简单的策略就是把两种大小不同、分别带不同种电荷的胶体颗粒混在一起. 利用这种方法, 实验上成功形成了多种离子型晶体 [13]. 最近实验上还实现了Janus粒子的合成. Janus球形粒子拥有性质截然相反的两个半球面, 使得粒子间相互作用不再各向同性, 具有很强的方向选择性, 可形成kagome晶体结构 [79]. 而非球形颗粒, 由于其外形的各向异性, 相互作用也呈各向异性. 目前实验室已发展的非球形颗粒, 有椭球形 [80]、立方形 [70]、杆状 [81]. 这类非球形颗粒在构筑多样晶体结构上提供了更多的可能性 (图9). 目前对非球形颗粒体系相变行为的研究, 多以理论和计算机模拟为主. 实验上对非球形颗粒体系的相变动力学过程的研究还不多.

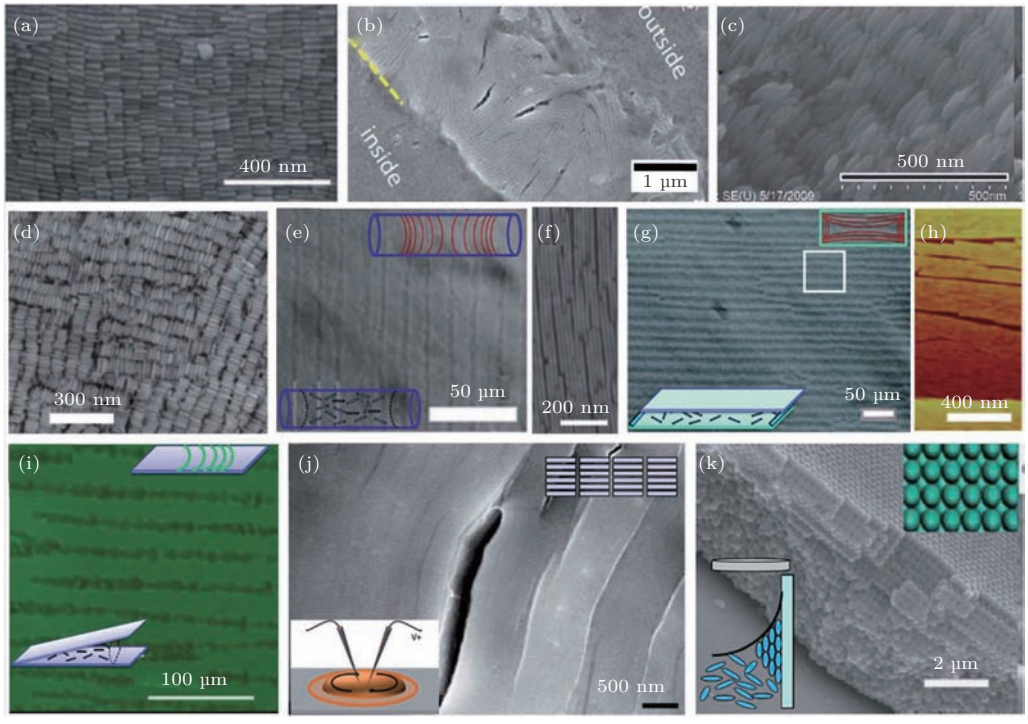


图9 非球形胶体颗粒的自组装 [78]

Fig. 9. Self-assembly of non-spherical colloidal particles [78].

在胶体颗粒表面链接DNA单链片段, 利用互补DNA单链间的特异相互作用, 引导胶体颗粒进行自组装, 形成各种复杂的有序结构, 是新近发展起来的一种方法[82−84]. 理论上对可能的各种结构及控制方法已有预测. 但实验上DNA单链间的相互作用的强弱及可逆性对温度比较敏感, 而且DNA链本身比较柔软, 容易发生缠绕. 如何解决这些技术上的困难是未来需要进一步探索的课题.

以结晶相变为代表的一级相变过程是经典的平衡相变. 在平衡相变中, 热涨落和粒子间的相互作用是主导因素. 最近研究人员开始在实验室中设计各种具有自驱动能力的胶体颗粒. 在自驱动的胶体体系, 单个胶体颗粒在某种驱动力的推动下持续运动, 热涨落可被忽略. 驱动力提供并补充胶体颗粒在运动和碰撞中的能量损失. 胶体颗粒的行为由驱动力和胶体颗粒间的相互作用主导. 当体系中胶体颗粒数密度足够高时, 颗粒间彼此影响, 相互协调, 形成一定的聚集态和集体运动模式. 在自驱动体系, 由于在个体尺度持续的能量输入和耗散环境, 破坏了体系的平衡态条件(比如, 能量守恒, 能量均分, 细致平衡等), 是典型的非平衡体系. 自然界发生的各种自组织过程基本都是非平衡过程. 因此利用可控自驱动胶体体系研究非平衡自组织过程, 不仅具有重要的基础理论价值, 其拓展更具有现实的科学意义. 同时自驱动胶体体系的自组织行为与自然界中鱼群或鸟群在集体运动过程中时散时聚, 形成各种集体运动模式的现象, 有着许多共同点: 物理上可以把这类群体中的个体看作是能自驱动的颗粒, 其自组织行为可用统计物理的方法来研究[85,86]. 最近实验上已发展出几种不同的自驱动胶体体系(图10), 并开展了初步的研究[87−89]. 将来随着实验技术的完善, 利用自驱动胶体体系, 研究非平衡态下的自组织行为, 将是一个非常活跃的前沿研究领域.

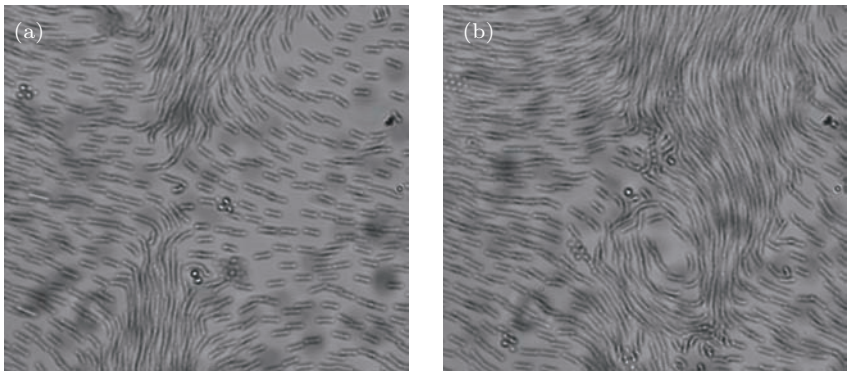


图10 自驱动胶体颗粒的自组织行为 (a) 自驱动胶体颗粒在高密度情况下, 会形成局部聚集结构, 做高速集体运动; (b) 漩涡结构也是自驱动体系中一种常见的结构; (a) 和 (b) 间的时间间隔约为0.5 s

Fig. 10. Self-organization of self-propelled particles: (a) Collective motion; (b) vortex.

6 与实际需求结合的重大问题

研究基础物理问题, 理解掌握基本物理规律, 最终目的是希望能利用规律控制物理过程. 研究相变的一个目的是希望能控制相变过程, 控制材料生长. 除了控制相变发生的热力学条件外, 利用外场, 如电场、磁场、温度场等控制相变动力学过程, 是一个重要课题. 具体到胶体体系, 了解各种因素对结晶过程的影响, 除在基础物理研究中的科学意义外, 其本身还有重大实际应用价值: 了解相变基本规律, 利用外场控制, 结合胶体颗粒的形状控制、相互作用力控制, 形成各种复杂多样的微纳米层次上的结构, 发展各种功能性纳米材料, 是一个与实际需求直接相关的重大问题.

7 未来5—10年学科发展趋势

利用胶体研究基础物理问题未来几年可预见的发展有以下几个趋势.

1) 发展各种具有复杂外形和复杂相互作用的胶体体系, 研究更复杂的相变行为, 获取更为丰富的晶体结构. 除模仿各种自然界的晶体结构外, 也可通过外形或相互作用力的控制, 发展一些新的晶体结构. 其中最具有吸引力的是获得一些准晶结构.

2) 完善发展各种控制手段. 外场控制是目前研究中常用的方法. 设计各种复杂的外场与胶体外形、物理特性控制相结合, 获取更复杂的晶体结构.

3) 发展自驱动胶体体系, 研究非平衡自组织行为. 这一领域刚开始发展, 正成为研究中的一个热点. 目前国内几个研究小组正相续开展这方面的工作. 实验、理论和模拟相结合是该研究领域的一个重要特点.

4) 胶体颗粒与各种有机分子混合体系的相变和自组装行为的研究.

随着研究的深入和实验技术手段的完善和提高, 相信在研究发展过程中会有新的研究方向和发展趋势出现. 这也是科学发展的规律和科学研究工作的魅力所在.

参考文献

[1] Phillips K R, England G T, Sunny S, Shirman E, Shirman T, Vogel N, Aizenberg J 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 281

[2] Anderson V J, Lekkerkerker H N W 2002 *Nature* **416** 811

[3] Gilmer G H, Bennema P1972 *J. Cryst. Growth* **13–14** 148

[4] Gilmer G H, Bennema P 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 1347

[5] Matsumoto M, Saito S, Ohmine I 2002 *Nature* **416** 409

[6] Auer S, Frenkel D 2001 *Nature* **413** 711

[7] ten Wolde P R, Frenkel D 1997 *Science* **277** 1975

[8] Auer S, Frenkel D 2001 *Nature* **409** 1020

[9] Anwar J, Zahn D 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 1996

[10] Frenkel D, Smit B 1996 *Understanding Molecular Simulaton* (London: Academic Press)

[11] Zhang T H, Klok J, Hans Tromp R, Groenewold J, Kegel W K 2012 *Soft Matter* **8** 667

[12] Yethiraj A, van Blaaderen A 2003 *Nature* **421** 513

[13] Leunissen M E, Christova C G, Hynninen A P, Royall C P, Campbell A I, Imhof A, Dijkstra M, van Roij R, van Blaaderen A 2005 *Nature* **437** 235

[14] Lekkerkerker H N W, Poon W C K, Pusey P N, Stroobants A, Warren P B 1992 *Europhys. Lett.* **20** 559

[15] A sakura S, Oosawa F 1958 *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **33** 183

[16] Zhang T H, Liu X Y 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 2324

[17] Pusey P N, van Megen W 1986 *Nature* **320** 340

[18] Pusey P N, Zaccarelli E, Valeriani C, Sanz E, Poon W C, Cates M E 2009 *Philosophical Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences* **367** 4993

[19] Vutukuri H R, Demirörs A F, Peng B, van Oostrum P D J, Imhof A, van Blaaderen A 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 11249

[20] Zhang K Q, Liu X Y 2004 *Nature* **429** 739

[21] Zhang T H, Liu X Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 261914

[22] Zhang T H, Liu X Y 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 1342

[23] Peng Y, Wang Z, Alsayed A M, Yodh A G, Han Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 205703

[24] Wang Z, Wang F, Peng Y, Han Y 2015 *Nat. Commun.* 6

[25] Chen K, Ellenbroek W G, Zhang Z, Chen D T N, Yunker P J, Henkes S, Brito C, Dauchot O, van Saarloos W, Liu A J, Yodh A G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 025501

[26] Zhang Z, Yunker P J, Habdas P, Yodh A G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 208303

[27] Volmer M, Weber A 1925 *Z. Phys. Chem.* **119** 277

[28] Becker R, Döring W 1935 *Ann. Phys. Lpz* **24** 719

[29] Frenkel J 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 538

[30] Mostafa A S, Richard A D 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 1517

[31] Galkin O, Vekilov P G 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 156

[32] Harland J L, van Megen W 1997 *Phys. Rev. E* **55** 3054

[33] Thomas P 1999 *J. Phys.: Condens. Matter.* **11** R323

[34] Galkin O, Vekilov P G 2000 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **97** 6277

[35] Pusey P N 1991 *Colloidal Suspensions (in Liquids, Freezing and the Glass Transition Vol.II)* (North Holland) pp763–931

[36] Kashchiev D 2000 *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Oxford: Butterworth-Heinemann)

[37] Gasser U, Weeks E R, Schofield A, Pusey P N, Weitz D A 2001 *Science* **292** 258

[38] Yau S-T, Vekilov P G 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 1080

[39] de Yoreo J J, Vekilov P G 2003 *Rev. Mineral. Geochem.* **54** 58

[40] Sciortino F, Tartaglia P, Zaccarelli E 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 21942

[41] Kawasaki T, Tanaka H 2010 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **107** 14036

[42] Beniash E, Aizenberg J, Addadi L, Weiner S 1997 *Proc. R. Soc. London Ser. B* **264** 461

[43] Weiss I M, Tuross N, Addadi L, Weiner S 2002 *J. Exp. Zool.* **293** 478

[44] Addadi L, Raz S, Weiner S 2003 *Adv. Mater.* **15** 959

[45] Addadi L, Weiner S 1992 *Angew. Chem. Int. Ed.* **31** 153

[46] Wolf S E, Lieberwirth I, Natalio F, Bardeau J F, Delorme N, Emmerling F, Barrea R, Kappl M, Marin F 2012 *Faraday Discuss* **159** 433

[47] Zhang T H, Liu X Y 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 13520

[48] Ostwald W 1897 *Z. Phys. Chem.* **22** 289

[49] Threlfall T 2003 *Org. Proc. Res. Dev.* **7** 1017

[50] Stranski I N, Totomanow D 1933 *Z. Phys. Chem.* **163** 399

[51] Liu X Y, Bennema P, van der Eerden J P 1992 *Nature* **356** 778

[52] Liu X Y, van Hoof P, Bennema P 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 109

[53] Liu X Y, Boek E S, Briels W J, Bennema P 1995 *Nature* **374** 342

[54] Liu X Y, Lim S W 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 888

[55] Liu X Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3539

[56] Liu X Y 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 1628

[57] Liu X Y 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2810

[58] Liu X Y 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 1870

[59] Liu X Y, Strom C S 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 4408
[60] Ganapathy R, Buckley M R, Gerbode S J, Cohen I 2010 *Science* **327** 445
[61] Ehrlich G, Hudda F G 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 1039
[62] Schwoebel R L 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 614
[63] Kunkel R, Poelsema B, Verheij L K, Comsa G 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 733
[64] Caspersen K J, Stoldt C R, Layson A R, Bartelt M C, Thiel P A, Evans J W 2001 *Phys. Rev. B* **63** 085401
[65] van Dijken S, Jorritsma L C, Poelsema B 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4038
[66] Yu J, Amar J G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 286103
[67] Hashimoto A, Suenaga K, Gloter A, Urita K, Iijima S 2004 *Nature* **430** 870
[68] Lee G D, Wang C Z, Yoon E, Hwang N M, Kim D Y, Ho K M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 205501
[69] Pertsinidis A, Ling X S 2001 *Nature* **413** 147
[70] Rossi L, Sacanna S, Irvine W T M, Chaikin P M, Pine D J, Philipse A P 2011 *Soft Matter* **7** 4139
[71] Weeks E R, Crocker J C, Levitt A C, Schofield A, Weitz D A 2000 *Science* **287** 627
[72] Ediger M D 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 99
[73] Kaya D, Green N L, Maloney C E, Islam M F 2010 *Science* **329** 656
[74] Ghosh A, Chikkadi V K, Schall P, Kurchan J, Bonn D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 248305
[75] Keys A S, Abate A R, Glotzer S C, Durian D J 2007 *Nat. Phys.* **3** 260
[76] Penn R L, Banfield J F 1998 *Science* **281** 969
[77] Li D, Nielsen M H, Lee J R I, Frandsen C, Banfield J F, de Yoreo J J 2012 *Science* **336** 1014
[78] Dugyala V R, Daware S V, Basavaraj M G 2013 *Soft Matter* **9** 6711
[79] Chen Q, Bae S C, Granick S 2011 *Nature* **469** 381
[80] Zheng Z, Ni R, Wang F, Dijkstra M, Wang Y, Han Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 3829
[81] Liu B, Besseling T H, Hermes M, Demirörs A F, Imhof A, van Blaaderen A 2014 *Nat. Commun.* **5** 3092
[82] Vo T, Venkatasubramanian V, Kumar S, Srinivasan B, Pal S, Zhang Y, Gang O 2015 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **112** 4982
[83] Jacobs W M, Reinhardt A, Frenkel D 2015 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **112** 6313
[84] Wang Y, Wang Y, Zheng X, Ducrot E, Yodh J S, Weck M, Pine D J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7253
[85] Vicsek T, Zafeiris A 2012 *Phys. Rep.* **517** 71
[86] Shi X Q, Ma Y Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 3013
[87] Liu R, Sen A 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20064
[88] Gibbs J G, Kothari S, Saintillan D, Zhao Y P 2011 *Nano Lett.* **11** 2543
[89] Bricard A, Caussin J B, Desreumaux N, Dauchot O, Bartolo D 2013 *Nature* **503** 95

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Colloids in the study of fundamental physics*

Zhang Tian-Hui[1)†] Cao Jing-Sheng[1)] Liang Ying[1)] Liu Xiang-Yang[2)‡]

1) (*Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research; College of Physics, Optoelectronics and Energy Physics, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

2) (*Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

(Received 27 May 2016; revised manuscript received 1 August 2016)

Abstract

Colloidal particles in solution exhibit rich phase behaviors and behavior like "big-atom". In the past decades, as modelling systems, colloids have been widely employed in the study of nucleation, crystallization, glass transition and melting. A number of advances have been achieved. These advances to a large extent extend and complete the understanding of various phase transitions. Recently, a number of active fields are emerging with colloidal model systems. In this review, the advances and the emerging fields are summarized. At the end, the potential directions and the challenges for future studies are suggested.

Keywords: colloid, phase transition, nucleation, self-assembly

PACS: 64.70.pv, 64.75.Xc, 82.60.Nh **DOI:** 10.7498/aps.65.176401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374218).

† Corresponding author. E-mail: zhangtianhui@suda.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liuxy@xmu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

液态水中的多种局域结构

杨成　周昕

Multiple types of local structure in liquid water

Yang Cheng　Zhou Xin

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 176501 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.176501
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.176501
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

铜钨合金高温高压性质的第一性原理研究
Properties of $Cu_{1-x}W_x$ alloys at high pressure and high temperature from first-principles calculations
物理学报.2014, 63(20): 206501　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.206501

高压下TiC的弹性、电子结构及热力学性质的第一性原理计算
First-principle calculations of elastic, electronic and thermodynamic properties of TiC under high pressure
物理学报.2012, 61(18): 186501　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.186501

专题: 软物质研究进展

液态水中的多种局域结构

杨成 周昕†

(中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

(2016 年 4 月 18 日收到; 2016 年 5 月 19 日收到修改稿)

对于液态水中的微观结构到底是均匀的还是由多种结构混合而成, 这一问题的争论已经持续了一个多世纪. 随着多种水的非晶体的发现以及计算机技术的进步, 混合模型逐渐得到更多的关注. 本文首先介绍在模拟和实验上验证液态水中存在多种微观结构的最新进展; 然后使用主成分分析方法研究液态水的拉曼谱和四面体序分布, 发现它们可以通过两个基本的函数线性叠加而得到, 对应液态水中存在两种微观结构; 最后介绍了使用二元溶液理论来解释水的一些热力学性质的工作, 以及水的液液相变理论的进展.

关键词: 液态水, 多种微观结构, 混合模型

PACS: 65.20.–w, 65.20.De, 65.20.Jk **DOI:** 10.7498/aps.65.176501

1 引 言

在水中, 由于每个水分子上电荷分布不均匀, 氧原子和来自于其他水分子的氢原子会相互吸引, 从而使得水分子和水分子之间会形成氢键 [1]. 在通常情况下, 一个水分子可以和周围的分子形成四个氢键, 两个供体氢键 (提供氢原子) 和两个受体氢键 (接收氢原子). 中心分子通过氢键连接的这四个水分子组成了第一壳层. 这个壳层的分子会形成一个四面体结构, 每个分子 (氧原子的位置) 是四面体的一个顶点. 在水的晶格结构中, 每个分子的第一壳层形成的四面体结构是正四面体结构, 而在液态中水分子的四面体结构会发生一定程度的扭曲. 在理解液态水的各种热力学性质中 [2–4], 水分子的局域结构占据着非常关键的地位. 人们对水分子微观结构的认识也经历了很长时间的发展 [5]. 一种观点认为水分子的微观结构是连续的均匀的变化; 而另一种观点则认为液态水是由多种微观结构混合在一起而形成的 (混合模型), 不同结构的比例会随着外界条件的变化而变化 [6]. 由于多种水的非晶结构的发现 [7–11], 使得水的混合模型得到越来越多的重视. 在水的混合模型中, 主要的假设是水分子所处的微观结构有两种不同的形式. 其中一种微观结构是水分子近邻所形成的四面体结构比较有序, 接近于冰的结构; 另一种微观结构是水分子的近邻形成的四面体结构比较无序, 氢键发生扭曲, 相应的局域密度也会增大 [12,13]. 随着技术的进步, 特别是计算机模拟技术的飞速发展, 在研究液态水的微观结构方面出现了很多重要的成果. 本文分别对模拟、实验以及理论上关于液态水中存在多种微观结构以及水的溶液理论方面的一些最新进展进行了简单的介绍, 并使用主成分分析方法分析了液态水中的多种局域结构.

文章的结构安排如下: 在第二节中主要介绍了一些模拟和实验上关于水中存在多种微观结构的证据, 以及我们对水的拉曼谱和四面体序参量上的分布做主成分分析的结果, 在考虑的温区内拉曼谱和四面体分布都可以通过两种基本谱和分布叠加而成; 在第三节中是关于混合模型的热力学理论, 以及对水的性质的解释和液液相变理论等内容; 最后在第四节中做了简单的总结和讨论.

† 通信作者. E-mail: xzhou@ucas.ac.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

2 多种微观结构

对于水的微观结构的认识历程在参考文献[6]中有非常详细的叙述. 我们先简单地回顾一下其大致过程: 在十九世纪末, Röntgen[14]为了解释水的奇异性质首先提出在液态水中存在两种不同的成分, 其比例随温度而变化. 但当时在实验中并未直接观测到这样的成分. 随着三维网络结构在冰中的发现, Bernal[15]提出在液态水中存在随机四面体网络结构, 并认为这种网络结构是均匀的. 这种观点一直是对水的结构认识的主流, 直到多种水的非晶体的发现以及计算机模拟技术在水的研究中的广泛应用, 混合模型又得到了大家的关注[16]. 下面我们将介绍一些模拟和实验中关于水中存在多种微观结构的最新进展, 以及我们使用主成分分析方法处理一些实验和模拟数据的结果.

2.1 模拟结果

计算机模拟已经发展为与理论和实验相并重的研究方法, 并在处理一些比较复杂和极端的问题时显示出了不可替代的优越性. 分子模拟是通过计算机直接产生系统的微观构象, 然后再通过一些适当的分析方法从这些构象提取出系统的各种信息. 随着计算机技术的发展与各种优秀算法的应用, 计算机模拟的结果也逐渐变得越来越可靠.

水的微观结构研究依赖于合适的序参量的选取. Poole和他的合作者引入水分子的第五个近邻分子的径向分布函数$g_5(r)$[17]作为序参量, 研究了在不同条件下ST2水模型[18]的微观结构[16]. 当水分子的微观结构比较有序时, 其第五个近邻会处在第二壳层上; 而当水分子的微观结构发生扭曲时, 第五个近邻的位置就会靠近中心分子. 图1 (a)是将温度固定在$T = 245$ K、不同密度下的$g_5(r)$. 从图中可以看到, 系统密度从0.88 g/cm^{3}到1.02 g/cm^{3}的变化过程中, $g_5(r)$的峰值会明显地向r比较小的方向移动, 并且密度在0.94 g/cm^{3}左右时, $g_5(r)$会出现明显的双峰特征. 在$r = 0.35$ nm左右时, 有个比较明显的等消光点(isosbestic point). 图1 (b)中展示的是固定系统的密度为0.96 g/cm^3、不同温度时的$g_5(r)$. 从图中可以看到, 在低温下$g_5(r)$是呈现双峰特征的, 随着温度的升高, r值较大的峰不断减小, 最后变为单峰. 图1 (c)是在$T = 245$ K, $\rho = 0.96$ g/cm^{3}时的系统构象的快照. 不同的颜色代表不同的分子种类,

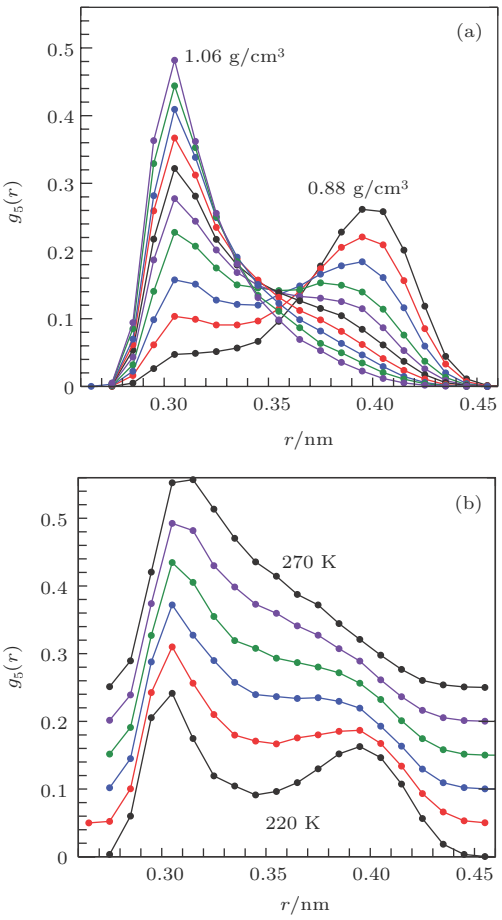


图1 (a) 在$T = 245$ K时不同密度上的$g_5(r)$; (b) $\rho = 0.96$ g/cm^{3}不同温度上的$g_5(5)$; (c) 在$T = 245$ K, $\rho = 0.96$ g/cm^{3}时, 系统构象的快照 (图片来源于参考文献[16])

Fig. 1. (a) The $g_5(r)$ at different ρ values when the temperature is 245 K; (b) the $g_5(r)$ at different temperatures when the density is 0.96 g/cm^3; (c) the snapshot of liquid water at $T = 245$ K, $\rho = 0.96$ g/cm^3 ((a), (b) and (c) are taken from Ref. [16]).

r_5 大于 0.35 nm 的分子为蓝色, r_5 小于 0.35 nm 的分子为红色. 从图中可以看到, 在液态水中水分子的局域结构在某些条件下可以清晰地分离出两种不同的形式来.

Shiratani 和 Sasai [19,20] 定义了局域结构指标 $I(i)$ 用来刻画水分子的近邻两个壳层之间间隔的大小. 考虑某个水分子 i, 将其周围的水分子按到中心分子的距离 r_i 进行排序: $r_1 < r_2 < r_3 < \cdots < r_{n(i)} < r_{n(i)+1}$. 其中 $n(i)$ 是到中心分子距离小于 3.7 Å 的分子个数. 引入记号 $\Delta(j,i) = r_{j+1} - r_j$ 表示相邻两个分子之间的径向距离, 以及 $\overline{\Delta(i)}$ 表示将 $\Delta(j,i)$ 对所有近邻分子 j 进行求平均. 则 $I(i)$ 的表达式可写为

$$I(i) = \frac{1}{n(i)} \sum_{j=1}^{n(i)} [\Delta(j,i) - \overline{\Delta(i)}]^2. \qquad (1)$$

当 $I(i)$ 比较大时壳层之间间隙比较大, 分子的微观结构比较有序; 当 I 值比较小时壳层之间的间隙不明显, 分子的微观结构比较无序. 文献 [21—24] 用局域结构指标研究了在水的固有结构中水分子的壳层结构. 图 2 (a) 中表示的是常压下 TIP4P/2005 模型 [25,26] 的实际结构中水分子局域结构指标在不同温度时的分布. 在温度比较低时, 系统的分布比较宽, 随着温度的不断升高, 分布逐渐变窄, 并且分布向 $I(i)$ 值较小的一侧移动. 这表明在温度升高的过程中水分子的微观结构也变得越来越无序. 但是从图中并不能明显地看出系统中的水分子有两种不同的微观结构, 因为分布的形状更接近单峰分布. 不过这有可能是由于系统中存在热涨落的因素, 掩盖了水分子的这两种微观结构的差异. 图 2 (b) 中表示的是将采集到的样本做能量最小化, 去掉系统的热涨落后 [27], 然后再计算系统在 $I(i)$ 上的分布情况. 从图中可以看到, 在所有温度点上的分布都呈双峰分布. 随着温度升高, 左侧分布不断变大, 而右侧分布不断变小, 这些结果与文献 [24] 中的结果是一致的.

清晰的双峰分布表明液态水中的分子的微观结构是不均匀的, 是由至少两种不同种类的微观结构混合在一起而形成的. 可以从分布的最小值处将水分子分为两种成分, 其中 I 值较小的部分对应于高密度液体 (HDL), I 值较大部分对应低密度液体 (LDL). 图 3 表示这两种成分随温度的变化情况, 不同的颜色代表不同的成分. 随着温度的升高, 高密度成分不断增加, 低密度成分不断减少. 这与文献 [23] 中的结果是一致的.

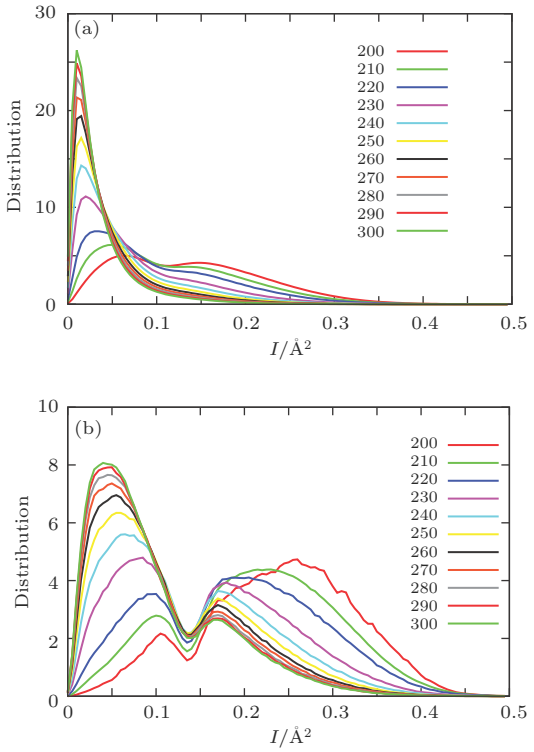


图 2 (a) 实际结构中, TIP4P/2005 水模型在局域结构指标上的分布; (b) 在固有结构中局域结构指标的分布

Fig. 2. (a) The distributions of local structure index in real structure at different temperatures; (b) the corresponding distributions in inherent structure.

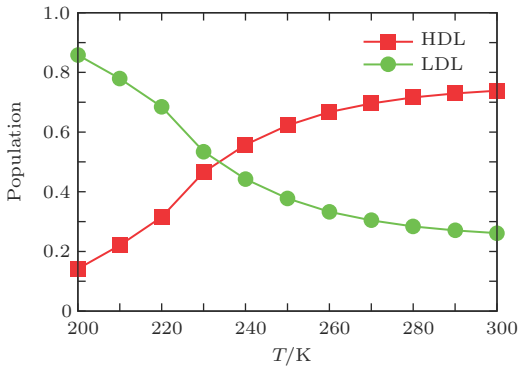


图 3 以固有结构中的 I 的分布的最小值为分界线, 计算两种成分所占的比例随温度的变化

Fig. 3. The concentrations of different species change with temperature.

2.2 实验结果

Paolantoni 等 [28] 测量了液态水在不同温度下的拉曼谱, 结果示于图 4 (a) 中. 从图中可以看到, 拉曼谱在所有温度下都出现了双峰的特征. 随着温度的升高, 频率较小的峰不断降低, 而频率较大的

峰值则不断升高. 并且在3355 cm^{-1}处存在一个等消光点, 这是液态水中的分子存在两种微观结构的重要特征. 利用van't Hoff方法[12,29,30]和Green-Lacey-Sceas方法[31]可以计算出水分子两种微观结构之间的能量差, 如图4 (b)所示, 不同方法得到的能量差是比较接近的.

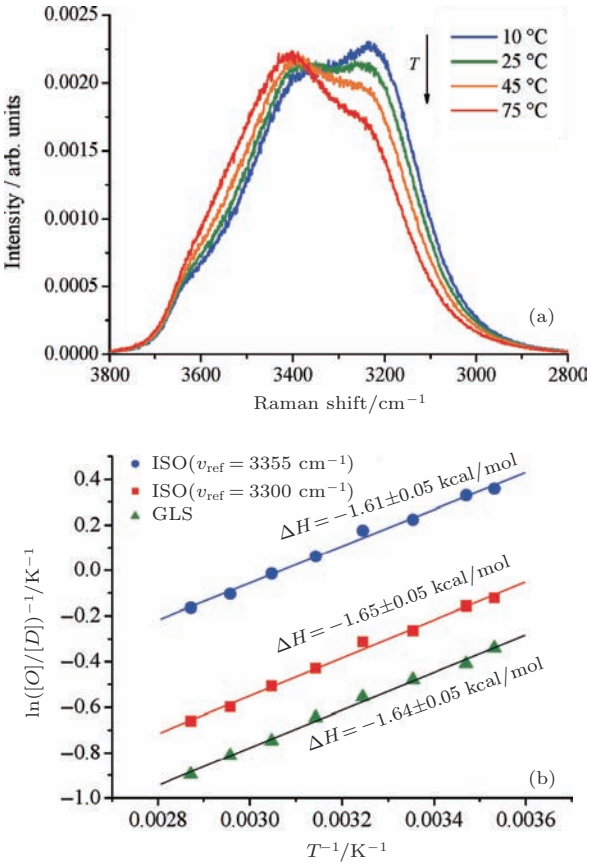


图4 (a) 不同温度下的拉曼谱; (b) 不同成分之间的比例 ((a) 和 (b) 来源于文献[28])

Fig. 4. (a) The raman spectra at different temperatures; (b) the ratios between different species change with temperature ((a) and (b) are taken from Ref. [28]).

当用一定频率的X射线照射水样本时, 水分子中的电子会从基态上被激发到非占据态, 从而得到系统的X射线吸收谱. 一段时间后, 处在占据态中的电子又有可能跃迁回基态上, 这个过程会释放出光子, 从而得到系统的X射线发射谱. 吸收谱和发射谱都可以反映出水分子的微观结构. Nilsson 和 Pettersson在通过X射线探索水分子的微观结构方面做了很多优秀的工作[13,32−35]. 文献[32]中比较了水的气态、液态、冰以及非晶的X射线发射谱之间的异同, 发现水的气态和晶体的$1b_1$区域都只有一个峰, 而液态的$1b_1$区域则分裂成了两个峰, 分别记为$1b_1'$和$1b_1''$. 并且$1b_1'$接近晶体$1b_1$的位置, 而$1b_1''$则更接近气态$1b_1$的位置. 这表明液态水中的分子明显的存在两种微观结构. 从对称性上看其中一种的结构接近晶体, 另一种的结构则更接近气体. 非晶态的结果与液态水的结果相似.

2.3 主成分分析

实验和模拟的一些数据经过适当的方法处理之后往往可以更清晰地反映出系统的某些特征. 主成分分析方法就是一种非常有用的处理数据的方法[36], 其可以从一组变量中构造出线性无关的变量, 这些新的变量就被称之为主成分. 数据在新变量上的分布越宽 (对应的本征值越大) 则这个新变量对于描述数据的特征就显得越重要. 我们对不同温度下液态水的拉曼谱和四面体序参量进行了主成分分析. 以拉曼谱为例, 先将每个温度t的拉曼谱$I(v;t)$写成一个矢量:

$$I(\nu;t)=\Big(I(\nu_1;t),\ldots,I(\nu_n;t)\Big)^{\mathrm{T}}=\boldsymbol{I}_t,$$

其分量是每个波数ν_i下的拉曼强度, 上标T表示矩阵的转置, 这样得到一组n维矢量点$(\boldsymbol{I}_{t_1},\ldots,\boldsymbol{I}_{t_m})$, 并构成一个$n\times m$的矩阵, $p_j^i=I(\nu_i,t_j)$. 定义$\boldsymbol{\Sigma}$为这组矢量之间的$n\times n$维协方差矩阵, 则

$$\boldsymbol{\Sigma}_{kl}=\frac{1}{m}\sum_{j=1}^{m}(p_j^k-\bar{p}^k)(p_j^l-\bar{p}^l),$$

其中$\bar{p}^l=\dfrac{1}{m}\sum\limits_{j=1}^{m}p_j^l$是$m$个矢量的平均值. 求解协方差矩阵$\boldsymbol{\Sigma}$可得本征值为$\{\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n\}^{\mathrm{T}}$, 对应的本征矢为$\{\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2,\cdots,\boldsymbol{x}_n\}$, 其中$\boldsymbol{x}_i$是本征值$\lambda_i$对应的$n$维本征矢量, λ_i按从大到小排列. 可以证明所有数据点在$\boldsymbol{x}_\alpha$上的投影值的方差就是该维度所对应的本征值λ_α. 本征值越大则表示该维度越重要, 通常情况下在做展开的过程中只需要保留n_0个本征值较大的本征矢就可以了. 各温度点上的测量数据可以表示为

$$\boldsymbol{I}_t\approx\sum_{\alpha=1}^{n_0}c_t^{\alpha}\boldsymbol{x}_\alpha,$$

其中c_t^α是$\boldsymbol{I}_t$在$\boldsymbol{x}_\alpha$轴上的坐标.

我们将文献[28]中的拉曼谱按横轴分成均匀的1200个格子, 即$n=1200$, 每个格子上有对应的谱的强度. 则每个拉曼谱都对应于1200维空间中的一个点, 不同的温度下的拉曼谱对应不同的点.

如果液态水中真的存在两种微观结构, 则水的拉曼谱可以通过两个基本的谱线性叠加而成; 与此相对应的是这些高维空间中的点将排列成一条直线, 即只有一个明显非0的本征值λ_1, 其他$\lambda_\alpha \approx 0$, 对$\alpha > 1$. 我们对这些高维空间中的点做主成分分析, 将本征值按从大到小的顺序进行排列, 如图5 (a)所示, $\lambda_1 = 15.17$而$\lambda_2 = 0.1$. 由于本征值对应于数据在该变量上的分布的方差, 所以$\sqrt{\lambda_1/\lambda_2} \approx 12.3$表明数据在第一个变量上的分布宽度是第二个变量的12.3倍. 也就是说所有数据只用第一个变量就可以很好地描述了, 而第二个及其以后的变量都可以忽略. 我们将所有的数据点投影到第一个和第二个变量上, 如图5 (b)所示. 这些数据点在第一个变量上的分布宽度远大于第二个变量上的分布宽度, 所有数据的排列近似于一条直线. 所以这些点在高维空间中也近似排列成一条直线, 每个点的位置都可以用此直线上的两个端点线性叠加出来, 与此对应的是每个温度点上的拉曼谱可以分解为$I(\nu;t) = fI_1(\nu) + (1-f)I_2(\nu)$. 这是液态水中存在两种微观结构的一个证据.

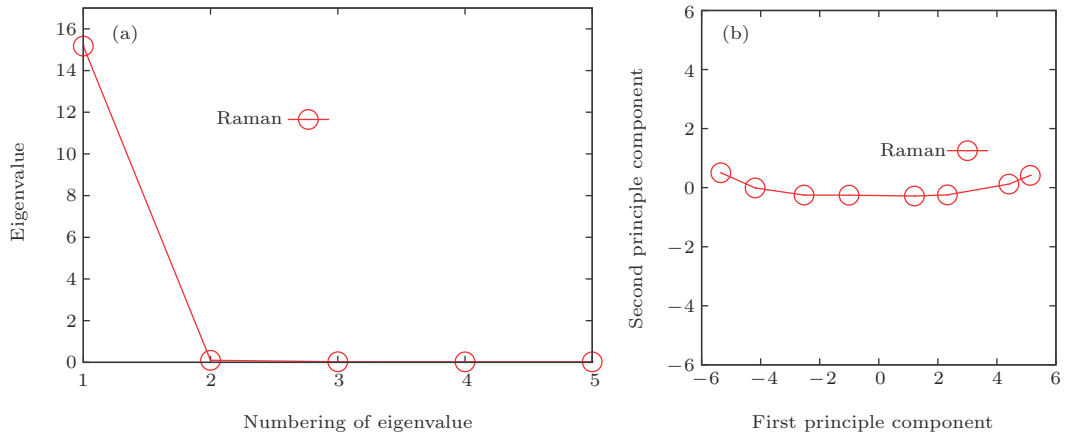


图5 (a) 对拉曼谱做主成分分析后的本征值λ_α; (b) 将不同温度t上的拉曼谱投影到第一和第二主成分上得到的c_t^1和c_t^2

Fig. 5. (a) The eigenvalues λ_α of principal component analysis; (b) the projections c_t^1 and c_t^2 of raman spectra.

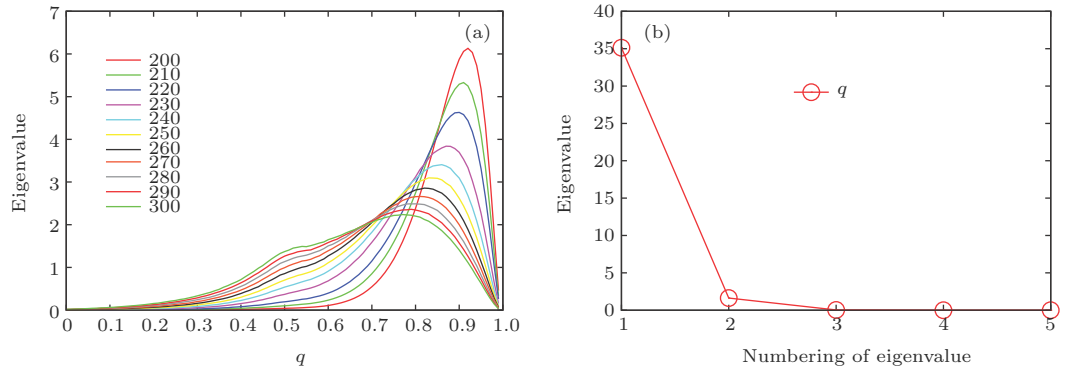


图6 (a) 不同温度下的四面体序参量的分布; (b) 主成分分析后的本征值

Fig. 6. (a) Distributions of tetrahedral order parameter at different temperatures; (b) eigenvalues of principal component analysis.

主成分分析除了可以对拉曼谱做分析外, 还可以用到通过分子模拟得到的各种分布上. 我们使用分子模拟软件LAMMPS[37], 在恒温恒压系综(NPT)下模拟TIP4P/2005[25]全原子水, 这个水模型和其他的经典水分子模型相比能更好地描述液态水的各种性质[26]. 水分子之间的Lennard-Jones相互作用的截断距离选为9.0 Å, 并在能量和压强上做了长程修正. 水分子的键长和键角用SHAKE算法进行固定. 系统包括216个水分子, 采用周期性边界条件, 积分步长是2 fs. 模拟的压强固定在一个大气压下, 系统的温度范围从200 K到300 K, 间隔10 K. 每个温度点上的模拟时间最短是100 ns,

在低温下最长模拟时间总和超过1000 ns. 由于水分子的第一壳层的四个分子组成了四面体结构. 在冰中这个四面体接近正四面体, 而在液态水中, 这个四面体会发生扭曲. 四面体序参量$q(i)$可以用来描述四面体的这种对称性[38]. $q(i)$定义为

$$q(i)=1-\frac{3}{8}\sum_{j}^{3}\sum_{k=j+1}^{4}\left(\cos(\psi_{jk})+\frac{1}{3}\right). \tag{2}$$

当$q(i)$值接近1时, 表明四面体的对称性比较高; 而当$q(i)$的值在0附近的时候, 表明四面体的对称性比较低. 图6 (a)为不同温度下水在四面体序参量上分布. 在低温时, 分布集中在q接近1处; 随着温度的升高, 分布逐渐变宽并向着q值较小的方向移动. 这表明在低温下水的微观结构比较有序, 而在高温下则比较无序. 对分布做主成分分析得到的本征值示于图6 (b)中, 可以看到也只有一个本征值比较大, 从第二个本征值开始都远远小于第一个本征值. 这说明这些分布在高维空间中对应的数据的本质上都是一维的, 即水在四面体q上的分布也可以分解为两个独立的分布.

3 混合模型

从前面的模拟、实验以及主成分分析的结果中, 我们可以看到液态水是由两种微观结构混合而成的. 其中一种微观结构有比较好的四面体对称性(密度较低), 与冰的结构比较接近; 另一种微观结构比较无序(密度较高), 从对称性上看与气态更接近一些. 这样的混合模型可以通过类比混合溶液理论得到系统的自由能, 从而可以进一步从理论上解释水的各种奇异性质.

3.1 溶液理论

混合模型的吉布斯自由能可以写为如下形式[16,39–41]:

$$\begin{aligned}G=&(1-c)\times G_{\rm l}+c\times G_{\rm h}+U\times c(1-c)\\&+RT\times[c\log c+(1-c)\log(1-c)],\end{aligned} \tag{3}$$

其中c代表处在高密度结构中的水分子数所占的比例, 其随温度T和压强P而变化; $G_{\rm h}$和$G_{\rm l}$分别表示体系处在纯的高密度结构和纯的低密度结构时的自由能; U是混合能量, R是气体常数. 去掉$U\times c(1-c)$项, G就退化为理想气体的混合自由能. 对公式进行整理可得:

$$\begin{aligned}G(c)=G-G_{\rm l}=&\Delta G\times c+U\times c(1-c)\\&+RT\times[c\log c+(1-c)\log(1-c)],\end{aligned} \tag{4}$$

其中$\Delta G=G_{\rm h}-G_{\rm l}=(\Delta E^0-T\Delta S^0+P\Delta V^0)$, 这里的$\Delta E^0$, ΔS^0和ΔV^0分别代表高密度结构与低密度结构的能量、熵和体积之差. 假设ΔE^0, ΔS^0, ΔV^0和U均不随温度和压强变化, 则只要能确定这四个参数, $G(c)$就可以被完全确定下来. 在通常的处理中, 水的性质可以分为普通部分和奇异部分. 普通部分的性质随温度和压强的变化规律与普通液体一致, 而奇异部分的性质则完全由c的改变引起. 如果把$G_{\rm l}$当成基态, 则$G(c)$就是体系相对基态的自由能, 体系的各种奇异性质就完全可以通过相对自由能$G(c)$计算出来. 模型中所需的参数可以通过对水所对应的不同的非晶的测量而得到[39,40]. 液态水在更低温度下会被冻住形成两种不同的非晶体, 分别是高密度的非晶(HDA)和低密度的非晶(LDA)[3,7–11,42]. 在文献[40]中确定的四个参数分别是:$\Delta E^0=1037$ J/mol, $\Delta S^0=4.225$ J/(mol·K), $\Delta V^0=-3.8$ cm^3/mol, $U=3824$ J/mol. 液态水的自由能确定后就可以用来计算各种奇异性质(完全由c的改变而引起的变化). 体系奇异部分体积的变化可直接用下列公式求得:

$$\Delta V(T,P)=\Delta V^0\times\Delta c(T,P). \tag{5}$$

又由于

$$\begin{aligned}G'(c)=&(\Delta E^0-T\Delta S+P\Delta V)+U\times(1-2c)\\&+RT\times\log\left(\frac{c}{1-c}\right)=0,\end{aligned} \tag{6}$$

所以可以求得

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_P=\frac{\Delta V^0}{2U-\dfrac{RT}{c(1-c)}}. \tag{7}$$

为了计算等压热容, 需要先计算体系的焓:

$$H(c)=G(c)+TS(c)=G(c)-T\left(\frac{\partial G(c)}{\partial T}\right)_P. \tag{8}$$

代入等压热容的计算公式中可得奇异部分的热容为

$$\begin{aligned}\Delta C_P=&\left(\frac{\partial H(c)}{\partial T}\right)_P\\=&(\Delta E^0+P\Delta V^0+U-2cU)\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_P.\end{aligned} \tag{9}$$

图 7 (a) 是通过方程 (5) 计算的水的奇异部分体积随温度的变化与实验结果的比较. 在温度较高时, 体积变化比较缓慢, 表明在高温下奇异部分对水的性质的影响比较小. 随着温度的不断降低, 奇异部分的体积迅速增大, 这是因为水中两种成分的比例在发生剧烈的改变, 从而使得水的性质由奇异部分主导. 图 7 (b) 是运用方程 (9) 计算的等压热容与实验的对比. 在温度较高时奇异部分的热容接近于 0, 表明这时奇异部分热容对整个体系的热容几乎没有贡献, 在低温下奇异部分热容会迅速增大并出现极大值. 从图中可以看到实验与理论计算的结果是比较吻合的.

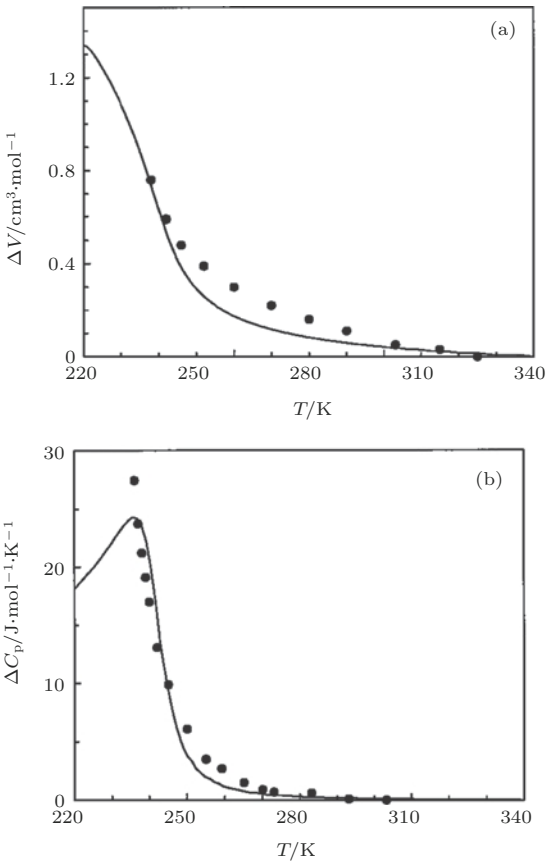


图 7 在一个大气压下由混合模型计算的水的热力学性质与实验结果的比较, 实线是理论值, 圆点是实验值 (a) 系统体积随温度的变化; (b) 等压热容随温度的变化 (图片 (a) 和 (b) 来源于文献 [40])

Fig. 7. Compare the thermal properties of mixing model with experimental results at atmospheric pressure. The solid lines are theoretical values and the circles are experimental results. (a) The volume of liquid water changes with temperature; (b) isobaric heat capacity as a function of temperature ((a) and (b) are taken from Ref.[40]).

在 2013 年, Russo 和 Tanaka [41] 定义了一个新的序参量 ζ, 并将 TIP4P/2005 水模型在 ζ 上的分布分解成了两个高斯函数, 分别代表有序和无序微观结构的分布. 在不同压强和温度下, 通过分解得到的有序微观结构的比例随温度的变化, 如图 8 (a) 中的各种符号所示. 然后利用方程 (6) 拟合出在 ΔG 中所需的各种参数, 拟合曲线在图 8 (a) 中用实线表示. 有了这些参数再加上水的普通部分的性质就可以进一步的拟合出水的密度和等温压缩系数等热力学性质随温度的变化. 模拟的结果和拟合的结果如图 8 (b) 所示, 两者之间符合得比较好.

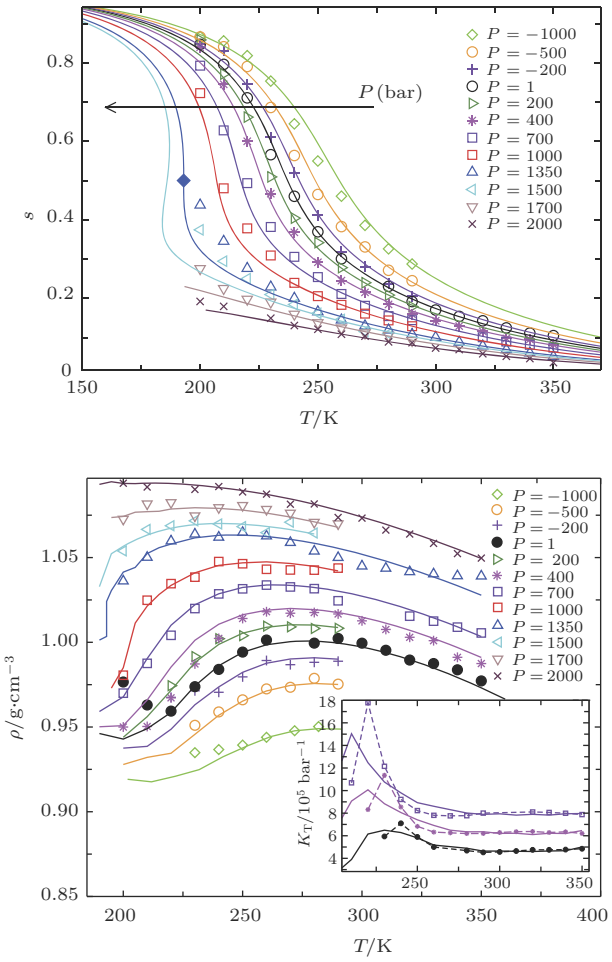


图 8 (a) 低密度态的比例随温度的变化; (b) 通过混合模型拟合的液态水的热力学性质与模拟结果的比较 ((a) 和 (b) 来源于文献 [41])

Fig. 8. (a) The concentration of low density liquid change with temperature; (b) compare the density of mixture model with simulation, the inset shows the comparison of isothermal compressibility between the mixture model and simulation ((a) and (b) are taken from Ref. [41]).

3.2 低温高压下的性质

水的混合模型外推到低温高压下会存在一个临界点, 这个临界点可以通过$G'(c)=0$, $G''(c)=0$, $G^{(3)}(c)=0$以及$G^{(4)}(c)>0$求得[43], 确定出的临界点的温度是$RT_c=U/2$. 这是水的第二个临界点, 与液态水在低温高压区的液液相变假设是一致的[3,42,44–54], 关于水的液-液相变的更多内容见近期的综述[4,55,56]. 在T-P平面上有的区域$G'(c)=0$存在两个解, c_1和c_2. 则这个区域是一阶共存区, 通过$G(c_1)=G(c_2)$可以确定一阶相变线. 如果$c_1<c_2$, 则系统处在c_1态时对应的亚稳态是液液相变中的低密度液态(LDL), 而c_2对应的亚稳态是液液相变中的高密度液态(HDL). 由$G''(c)=0$可以确定两条spinodal line. 当$G'(c)=0$只有一个解时, 系统处在连续相变区或者超临界区域, 可以通过$c=0.5$确定Widom line的位置. 图9是通过混合模型计算出的超冷水的相图. 实线E是高密度液态和低密度液态的共存线, 虚线H和L分别是高密度液态和低密度液态的spinodal line. 子图是放大后的结果, C_2是第二个临界点. 在相图上取温度等于178 K的直线, 分别与H, E和L相交. 计算这三个点的自由能曲面, 发现在H和L上的自由能曲面都只有一个极小值点和一个拐点, 表明其中一个亚稳态不再稳定. 而在E上的自由能曲面有两个极小值点, 且两个极小值点处的自由能相等, 这表明此时系统处在一阶相变线上.

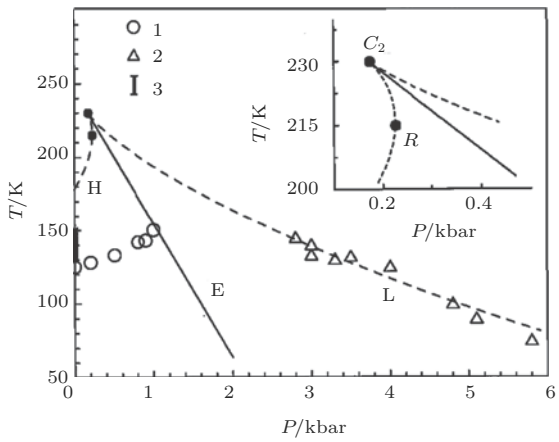


图9 由混合模型计算的液态水的相图, 并与实验中的结果[10,57]进行比较 (图片来源于文献[40])

Fig. 9. The phase diagram of liquid water obtained from mixing model was compared with the experimental results[10,57] (figure is taken from Ref. [40]).

理论计算表明, 水的第二个临界点的位置在均相成核线以下, 实验上体相水在这么低的温度下很难不结冰[52]. 所以目前大多通过计算机模拟来确定该临界点的位置. 计算机模拟可以用来探索极短时间内系统构象的变化, 从而避开了结冰的问题, 这对于探索水在均相成核线以下的行为是一个强有力的工具. 虽然目前计算机模拟还存在模型力场、系统尺寸和时间尺度等问题[42,58,59], 但在不同

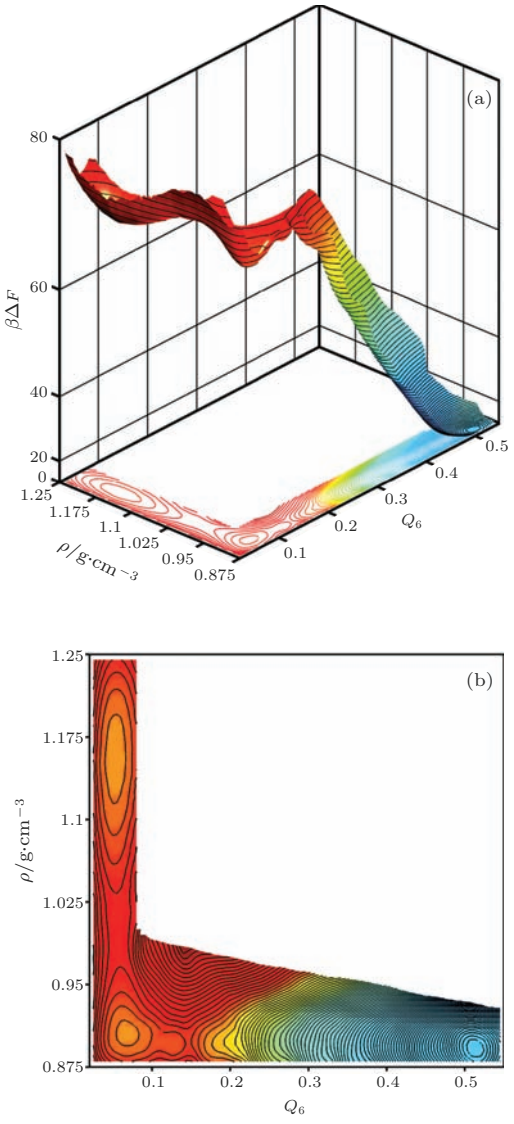


图10 ST2水模型在温度为228.6 K以及压强为2.4 kbar时在Q_6-ρ平面上的自由能曲面 (a) 高密度液态、低密度液态和Cubic Ice三个亚稳态形成了三个明显自由能阱; (b) 自由能曲面在序参量平面上的投影 (图片(a)和(b)来源于文献[60])

Fig. 10. Free energy surface of ST2 model at (228.6 K, 2.4 kbar) on the Q_6-ρ plane: (a) There are three basins on the free energy surface; (b) the contour line of free energy on the order parameters plane ((a) and (b) are taken from Ref.[60]).

的水模型、系统大小和时间尺度上的结果对于理解液态水在低温高压下的结构变化提供了非常有价值的信息[48,49,51,60,61]. 2014 年, Palmer[60] 使用 ST2 水模型, 并采用多种增强抽样的方法[62−64], 计算了在水的一阶相变区其自由能曲面的形状. 如图 10 (a) 所示, 在体系密度 ρ 和键方向序参量 Q_6[65−67] 组成二维序参量平面上, 自由能曲面存在明显的三个自由能阱. 其中两个亚稳态分别是 HDL 和 LDL, 各自的密度分别为 $\rho \approx 1.15$ g/cm^3 和 $\rho \approx 0.90$ g/cm^3, 稳定态 Ice Ic 处在 $\rho \approx 0.90$ g/cm^3 和 $Q_6 \approx 0.52$ 的位置. 图 10 (b) 是相应的自由能曲面在 Q_6-ρ 平面上的投影.

4 总结和讨论

本文介绍了关于液态水中存在多种微观结构的最新的一些进展. 在模拟上, 通过各种不同的水模型使用不同的序参量, 在适当的条件下都能观察到水中存在两种不同的结构; 在实验上, 通过对液态水的拉曼谱和 X 射线发射谱的分析, 也发现液态水是由两种微观结构混合而成. 其中一种微观结构更接近冰, 而另一种微观结构则更接近气体. 我们通过对水的拉曼谱以及模拟得到的四面体序参量的分布做主成分分析, 发现所有这些谱和分布在高维空间中对应的数据点本质上都是一维的. 这也就意味着这些谱和分布都可以用两个独立的函数进行分解. 这两个函数对应于液态水中的两种微观结构的谱和分布. 液态水的这种由两种微观结构的混合模型可以通过类比二元混合溶液得到系统的自由能, 并可以通过自由能进一步计算或者拟合出水的相图以及各种热力学性质等. 虽然有很多的模拟、实验和理论都支持液态水中存在两种微观结构, 但目前对于水分子在这两种微观结构之间的相互转变时都发生了些什么变化以及是如何发生的还不是很清楚, 这也是值得进一步研究和探讨的问题.

参考文献

[1] Arunan E, Desiraju G R, Klein R A, Sadlej J, Scheiner S, Alkorta I, Clary D C, Crabtree R H, Dannenberg J J, Hobza P, Kjaergaard H G, Legon A C, Mennucci B, Nesbitt D J 2011 *Pure Appl. Chem.* **83** 1619

[2] Water Structure and Science, Chaplin M http://www1.lsbu.ac.uk/water/ [2016-5-19]

[3] Debenedetti P G 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** R1669

[4] Nilsson A, Pettersson L G M 2015 *Nat. Commun.* **6** 8998

[5] Tanaka H 2012 *Eur. Phys. J. E* **35** 1

[6] Malenkov G 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 283101

[7] Mishima O, Calvert L D, Whalley E 1984 *Nature* **310** 393

[8] Mishima O, Calvert L D, Whalley E 1985 *Nature* **314** 76

[9] Handa Y P, Mishima O, Whalley E 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 2766

[10] Mishima O 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 5910

[11] Whalley E 1988 *Journal of The Less Common Metals* **140** 361

[12] Smith J D, Cappa C D, Wilson K R, Messer B M, Cohen R C, Saykally R J 2004 *Science* **306** 851

[13] Huang C C, Wikfeldt K T, Tokushima T, Nordlund D, Harada Y, Bergmann U, Niebuhr M, Weiss T M, Horikawa Y, Leetmaa M, Ljungberg M P, Takahashi O, Lenz A, Ojamae L, Lyubartsev A P, Shin S, Pettersson L G M, Nilsson A 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** 15214

[14] Röntgen W C 1891 *Ann. Phys. Chem. N.F.* **XLV** 91

[15] Bernal J D 1964 *Proc. R. Soc. Lond. A: Math. Phys. Sci.* **280** 299

[16] Cuthbertson M J, Poole P H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 115706

[17] Saika-Voivod I, Sciortino F, Poole P H 2000 *Phys. Rev. E* **63** 011202

[18] Stillinger F H, Rahman A 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 1545

[19] Shiratani E, Sasai M 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 7671

[20] Shiratani E, Sasai M 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 3264

[21] Appignanesi G A, Fris J A R, Sciortino F 2009 *Eur. Phys. J. E* **29** 305

[22] Accordino S R, Fris J A R, Sciortino F, Appignanesi G A 2011 *Eur. Phys. J. E* **34** 1

[23] Wikfeldt K T, Nilsson A, Pettersson L G M 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 19918

[24] Wikfeldt K T 2011 *Ph. D. Dissertation* (Stockholm University, Faculty of Science, Department of Physics)

[25] Abascal J L F, Vega C 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 234505

[26] Vega C, Abascal J L F 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 19663

[27] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259

[28] Paolantoni M, Lago N F, Albertí M, Lagana A 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 15100

[29] Smith J D, Cappa C D, Wilson K R, Cohen, R C, Geissler P L, Saykally R J 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 14171

[30] Vehring R, Schweiger G 1992 *Appl. Spectrosc.* **46** 25

[31] Green J L, Lacey A R, Sceats M G 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 3958

[32] Tokushima T, Harada Y, Takahashi O, Senba Y, Ohashi H, Pettersson L G M, Nilsson A, Shin S 2008 *Chem. Phys. Lett.* **460** 387

[33] Nilsson A, Huang C, Pettersson L G M 2012 *J. Mol. Liq.* **176** 2

[34] Nilsson A, Pettersson L G M 2011 *Chem. Phys.* **389** 1

[35] Tokushima T, Harada Y, Horikawa Y, Takahashi, O, Senba Y, Ohashi H, Pettersson L G M, Nilsson A, Shin S 2010 *J. Electron Spectrosc.* **177** 192
[36] Abdi H, Williams L J 2010 *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* **2** 433
[37] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator, Sandia http://lammps.sandia.gov/ [2016-5-19]
[38] Errington J R, Debenedetti P G 2001 *Nature* **409** 318
[39] Ponyatovskii E G, Sinand V V, Pozdnyakova T A 1994 *JETP Lett.* **60** 360
[40] Ponyatovsky E G, Sinitsyn V V, Pozdnyakova T A 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2413
[41] Russo J, Tanaka H 2014 *Nat. Commun.* **5** 3556
[42] Giovambattista N 2013 *Liquid Polymorphism* **152** 113
[43] Tanaka H 2000 *Europhys. Lett.* **50** 340
[44] Poole P H, Sciortino F, Essmann U, Stanley H E 1992 *Nature* **360** 324
[45] Liu D, Zhang Y, Chen C C, Mou C Y, Poole P H, Chen S H 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104** 9570
[46] Mallamace F, Branca C, Broccio M, Corsaro C, Mou C Y, Chen S H 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104** 18387
[47] Xu L, Kumar P, Buldyrev S V, Chen S H, Poole P H, Sciortino F, Stanley H E 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 16558
[48] Liu Y, Palmer J C, Panagiotopoulos A Z, Debenedetti P G 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 214505
[49] Yagasaki T, Matsumoto M, Tanaka H 2014 *Phys. Rev. E* **89** 020301
[50] Pallares G, Azouzi M E M, González M A, Aragones J L, Abascal J L F, Valeriani C, Caupin F 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111** 7936
[51] Poole P H, Bowles R K, Saika-Voivod I, Sciortino F 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 034505
[52] Sellberg J A, Huang C, McQueen T A, Loh N D, Laksmono H, Schlesinger D, Sierra R G, Nordlund D, Hampton C Y, Starodub D, Deponte D P, Beye M, Chen C, Martin A V, Barty A, Wikfeldt K T, Weiss T M, Caronna C, Feldkamp J, Skinner L B, Seibert M M, Messerscshmidt M, Williams G J, Boutet S, Pettersson L G M, Bogan M J, Nilsson A 2014 *Nature* **510** 381
[53] Kesselring T A, Franzese G, Buldyrev S V, Herrmann H J, Stanley H E 2012 *Sci. Res.* **2** 474
[54] Matsumoto M, Baba A, Ohmine I 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 134504
[55] Sun Z R, Sun G, Chen Y X, Xu L M 2014 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **57** 810
[56] Sun G, Xu L M 2016 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **46** 057005 (in Chinese) [孙刚, 徐莉梅 2016 中国科学: 物理学 力学 天文学 **46** 057005]
[57] Balagurov A M, Barkalov O I, Kolesnikov A I, Mironova, G M, Ponyatovsky E G, Sinitsyn V V, Fedotov V K 1991 *JETP Lett.* **53** 30
[58] Limmer D T, Chandler D 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 134503
[59] Limmer D T, Chandler D 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 214504
[60] Palmer J C, Martelli F, Liu Y, Car R, Panagiotopoulos A Z, Debenedetti P G 2014 *Nature* **510** 385
[61] Liu Y, Panagiotopoulos A Z, Debenedetti P G 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 104508
[62] Frenkel D, Smit B 2002 *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications* (2nd Ed.) (Academic Press) pp192–199
[63] Barducci A, Bussi G, Parrinello M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 020603
[64] Duane S, Kennedy A D, Pendleton B J, Roweth D 1987 *Phys. Lett. B* **195** 216
[65] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M 1983 *Phys. Rev. B* **28** 784
[66] Lechner W, Dellago C 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 114707
[67] Russo J, Tanaka H 2012 *Sci. Res.* **2** 505

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Multiple types of local structure in liquid water

Yang Cheng Zhou Xin†

(*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 18 April 2016; revised manuscript received 19 May 2016)

Abstract

Nowadays, although our understanding on liquid water have lots of progresses due to the development of experimental tools and computer simulation techniques, the molecular level structure of water, its heterogeneity, is still elusive. In the end of the nineteenth century, Röntgen proposed that the water is a mixture of two molecular complexes, which cannot be confirmed by experiments at that time. In the middle of the twentieth century, Bernal and his followers regarded the structure of liquid water as a random tetrahedral network, which was widely accepted by most scientists. With the development of computer science and the discovery of several amorphism, more and more attentions are paid on the mixture model of liquid water. In this paper, we firstly review some latest evidences about the multiple types of local structure in liquid water in both simulations and experiments. In all-atom simulation, the distributions of the local structure index obtained by minimizing the energy of samples are double peak at all temperatures. In experiment, the X-ray emission spectroscopy of liquid water at ambient pressure shows that there are two local structures in liquid water, one is order and ice-like, the other one is disorder and gas-like. Secondly, some results of our group on this topic are presented. We transformed the Raman spectra into the high-dimensional vectors and analyze the vectors with the principal component analysis method. The results show that all the end points of vectors are in a line in the high-dimensional space which implies that they can be obtained by linearly combining two basic points in that line. This means that the Raman spectra can be decomposed into two basic spectra. We also perform the same analysis on the distributions of tetrahedral order parameter in liquid water and obtained similar results. It is an obvious signal of the existence of multi-component in liquid water. Finally, we introduce the mixture model of liquid water which can be used to explain the thermodynamic properties of liquid water. In the mixture model, the form of the Gibbs free energy of liquid water is the same as the binary regular solution. The free energy is a function of the concentration of the disorder local structure. The anomalies of liquid water are directly caused by the change of concentration of the disorder local structure. In the low temperature and high pressure region, the mixture model has a critical point, which is consistent with the liquid-liquid phase transition theory.

Keywords: liquid water, multiple types of local structure, mixture model

PACS: 65.20.–w, 65.20.De, 65.20.Jk **DOI:** 10.7498/aps.65.176501

† Corresponding author. E-mail: xzhou@ucas.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

高分子薄膜表征技术

曾娴　杨朝晖　张晓华

Characterization tools for polymer thin films

Zeng Xian　Yang Zhao-Hui　Zhang Xiao-Hua

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 176801 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.176801
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.176801
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

用于1053 nm高功率脉冲激光的有序介孔减反射膜
Ordered mesoporous antireflective films for 1053 nm high power pulse laser
物理学报.2012, 61(20): 206802　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206802

射频功率对辉光聚合物薄膜结构与光学性质的影响
Influence of radio frequency power on the structure and optical properties of glow discharge polymer films
物理学报.2012, 61(10): 106804　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.106804

点缺陷对表面生长动力学标度行为的影响
The effects of point-defects on the dynamic scaling of growing surfaces
物理学报.2012, 61(8): 086801　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.086801

镶嵌正方晶格上Gauss模型的相图
The phase diagram of the Gauss model on a decorated square lattice
物理学报.2012, 61(8): 086802　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.086802

专题: 软物质研究进展

高分子薄膜表征技术*

曾娴[1)] 杨朝晖[1)2)†] 张晓华[1)2)‡]

1) (苏州大学, 软凝聚态物理及交叉研究中心, 苏州 215006)

2) (苏州大学, 物理与光电 · 能源学部, 苏州 215006)

(2016 年 5 月 20 日收到; 2016 年 7 月 6 日收到修改稿)

随着纳米技术在微电子、生物医药、能源等领域的快速发展, 如何在纳米尺度构筑性能稳定、性质均一的多功能纳米器件已成为纳米科技领域最具有挑战性的前沿技术之一. 具有广泛应用前景的高分子薄膜的制备、性质以及应用研究一直以来都受到学术界与工业界的高度关注对高分子薄膜的内部结构、表面形貌、机械性能、电化学性能等的检测一直是高分子领域的主要研究热点之一. 本文综述了高分子薄膜的测试方法, 包括原子力显微镜、电子显微镜、X 光散射、中子散射、椭圆偏振光等表征技术.

关键词: 高分子薄膜, 纳米, 表征技术

PACS: 68.35.bm, 68.35.Ct, 68.35.Rh **DOI:** 10.7498/aps.65.176801

1 引 言

高分子薄膜一般是指以高分子聚合物为原材料, 通过浇筑、拉伸、浸渍、旋涂或者沉积等手段制备获得的薄膜材料, 可广泛应用于水处理、电子显示 (有机发光器件)、分离提纯、表面涂层、黏结剂、微电子保护封装、机械润滑等领域.

为了提高器件的性能及使用效率, 功能材料通常需要进一步小型化甚至微型化. 因此高分子薄膜的厚度也从最初的微米级别逐渐缩小到纳米级别. 对于高分子材料而言, 当薄膜厚度处于几纳米至几百纳米范围时被统称作高分子薄膜材料. 研究表明, 当高分子薄膜材料的尺寸达到纳米尺度时, 会表现出与本体高分子材料截然不同的特性 [1,2]. 尤其是当高分子薄膜的厚度达到与该分子的尺寸 (2—50 nm) 相当时, 高分子薄膜的很多物理性质比如玻璃化转变温度、链段迁移率以及薄膜机械性能等都会发生很大的改变 [3−10]. 目前, 研究受限环境下高分子薄膜的物理特性已经引起了众多科研人员的兴趣. 而如何测量纳米尺度下高分子薄膜的物理特性也成为高分子薄膜领域的研究热点之一.

传统的线型非晶相高分子材料, 主要存在三种不同的物理状态: 玻璃态, 高弹态和黏流态. 坚硬的工程塑料常温时处于玻璃态, 其链段运动能力弱, 具有很高的机械强度与模量; 弹性橡胶室温时则处于高弹态, 此时链段运动能力增强, 具有记忆形变的特性; 而当温度高于熔融温度时, 高分子链段运动能力最强, 高分子呈黏流态, 具有与液体一样的流动特性. 决定高分子链段运动能力的强弱除了高分子本身的性质外, 温度以及其他外场 (如电场、剪切场等) 也是影响其运动能力的重要因素 [11,12].

本体高分子材料的物理性质主要包括高分子形态、机械性能、溶液流变性质、结晶、以及扩散运动特性等. 对于高分子薄膜而言, 研究受限环境下高分子链段的运动特性是目前高分子物理领域的重要课题之一. 众所周知, 玻璃化转变温度是衡量高分子链段运动能力的重要动力学参数之一. 高分子发生玻璃化转变时, 高分子材料的众多物理性质, 如热膨胀系数、热容、力学性质等都会发生明显

* 国家自然科学基金 (批准号: 21274103, 21204059) 和 2013 年江苏省 “创新团队计划” 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangzhaohui@suda.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhangxiaohua@suda.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

的改变, 而这些性质的变化将会直接影响高分子材料的加工性能与应用.

对于本体高分子材料, 人们可以通过测量发生玻璃化转变时物理参数的变化来获得高分子材料的玻璃化转变温度. 例如膨胀计法, 通过直接观察聚合物体积或比容随温度的变化来测量玻璃化转变温度. 测量折光指数、扩散系数、导热系数以及电离辐射透射率等与体积变化有关的物理量; 或者利用差热分析 (DTA) 和差示扫描量热 (DSC) 法测量聚合物的热容随温度的变化; 也可以利用静态或动态力学测定方法测量聚合物的动态模量和力学损耗随温度的变化; 此外还可以利用电磁性质变化的方法, 如通过测量聚合物的导电性和介电性在玻璃化转变时发生突变来获得玻璃化转变温度; 核磁共振 (NMR) 也是研究高分子运动的一个重要手段, 通过测量高分子中质子的NMR谱线随温度的变化, 可以反映玻璃化转变的过程. 实验中玻璃化转变温度往往不是一个固定的值, 会随测定方法和条件的不同而有所差别.

很多传统的测量本体高分子材料玻璃化转变温度及其相关动力学参数的方法并不适用于高分子薄膜体系, 这主要是因为高分子薄膜的厚度小, 通常在几纳米至几十纳米范围内, 高分子物质的量很少 (常在纳克级别), 受到常规仪器灵敏度的限制, 测量本体高分子材料物理性能的方法很难准确测量高分子薄膜的物理性能. 因此就需要新的更加灵敏的测量手段来检测薄膜内超微量高分子的性质.

随着表面分析技术和显微分析技术的发展, 包括原子力显微镜、椭圆偏振光、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、掠入射小角X光散射、掠入射广角X光散射、小角中子散射、中子反射、共振软X射线散射、固体核磁共振、近边X射线吸收光谱、扫描透射X射线显微镜、动态二次离子质谱分析等手段正在逐步应用到高分子薄膜体系中, 每种方法都有其特色和适用范围. 以下我们主要介绍几种表征高分子薄膜性质的方法, 并针对X射线技术、中子技术以及扫描探针显微镜技术等分别进行介绍.

2 表征测试方法

2.1 X射线分析技术

X-射线照射到薄膜表面, 通过收集透射、散射或反射光的信号来探测诸如薄膜厚度、密度、表面平整度以及界面粗糙度等信息. 入射的X光强度越高, 所获得的有用信号越强, 因此常常使用大功率的同步辐射光源. 目前, 中国上海已经建成的同步辐射光源 (Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF) 可以同时提供多条大功率X光通道, 并建立了相应的实验工作站. 国外比较著名的同步辐射光源还包括美国纽约布鲁克海尔文国家实验室 (Brookhaven National Laboratory, NSLS)、美国阿贡国家实验室 (Argonne National Laboratory), 美国国家标准技术研究院 (NIST)、欧洲同步辐射光源 (ESRF) 以及日本大型同步辐射中心等. 这些机构在生物大分子多维结构分析、先进材料结构精确表征、高分子聚合物晶体生长机理、相变、复杂表界面性质分析等科学前沿领域做出了重要的贡献.

目前用于表征高分子薄膜特性的X-射线分析技术包括以下几种.

2.1.1 掠入射小角X光散射 (grazing incidence small-angle X-ray scattering, GISAXS)

GISAXS可以用来测量聚合物薄膜表面结构的信息, 比如结构尺寸、形状、分布、周期和取向等. GISAXS兼具了小角X射线散射 (small-angle X-ray scattering, SAXS) 检测尺度和掠入射X射线衍射 (grazing incidence X-ray diffraction, GIXD) 对检测样品表面敏感的特性. Mark, Hendricks和Warren 在研究纤维素和胶体粉末时发现了小角X射线的散射现象. 由于聚合物样品对X射线有吸收, 为了获得比较好的信号强度, 所需的聚合物样品量较大, 聚合物薄膜样品无法获得较强的信号, 而最近发展的GISAXS解决了用SAXS技术表征聚合物薄膜结构的难题. X射线掠入射到样品表面, 入射光路中的样品量远大于X射线垂直入射时 (SAXS) 入射光路中样品的量, 从而大大提高了X射线的散射强度. 这种方式测量时其入射角很小, 几乎与样品表面平行 (掠入射角), 入射X射线穿透样品的深度随着入射角的增加而增加, 如图1所示.

GISAXS技术是一种较新的表征聚合物薄膜结构的方法, 通过调节小角X射线散射掠入射角的方法, 可以采集到薄膜厚度方向上的结构信息, 可获得3D复杂纳米结构的信息及其形成的动力学参数, 此技术因为无需更换样品, 非常适合“原位”观察和研究[13]. 掠角X射线小角散射技术不仅可以表征薄膜样品结构, 还可用于研究聚合物薄膜

样品的相转变. GISAXS是针对薄膜样品的SAXS, 由于衬底对X射线的多次反射, 多次散射效应使GISAXS的数据解析变得复杂. GISAXS给出的是入射光路中所有散射体的统计结果, 相对于其他表征聚合物薄膜样品纳米尺度结构的分析手段, 如SEM, TEM, AFM而言, GISAXS具有结果统计性好、测试快速、无损分析、制样简单、适用范围广等优点.

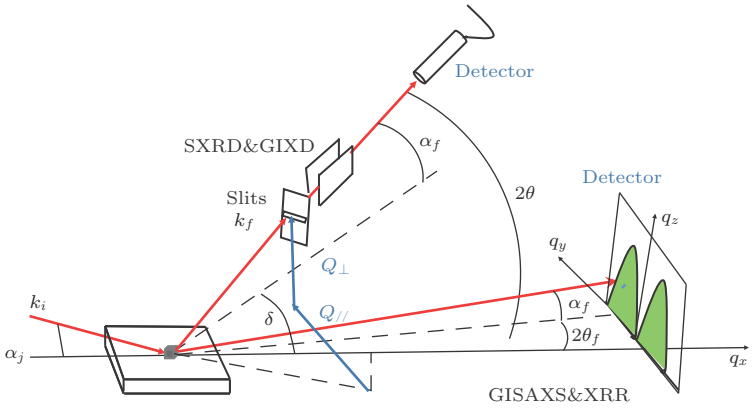


图1 掠入射X-光散射的光路示意图

Fig. 1. Schematic representation of grazing incidence X-ray scattering.

近年来, 人们利用GISAXS技术对聚合物薄膜体系进行了大量的研究工作. Matyjaszewski等[14]利用GISAXS技术分析了二嵌段共聚物PBA-b-PAN薄膜在厚度为1 μm到100 nm范围内表面形貌的变化, 得到了两个不同相区的周期性变化规律. Müller-Buschbaum等[15]也采用GISAXS技术研究了高分子聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 薄膜在去湿 (dewet) 过程中形成纳米孔道的动力学过程. GISAXS技术除了用于揭示高分子薄膜有序结构以外[16], 还可以用来表征高分子薄膜的相转变过程[17]以及去湿润行为.

我们利用掠角X-ray小角散射技术研究了嵌段共聚物薄膜样品的表面结构相转变, 并且对共聚物纳米结构形成的动力学过程进行了详细深入的研究, 解决了原位研究纳米结构形成动力学这一难题. 同时对复杂的GISAXS数据进行了分析, 新分析方法的建立大大拓宽了这种新表征技术的应用范围和可靠性. 我们课题组研究了热处理方式对聚苯乙烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯 (PS-b-PMMA) 自组装结构的影响, 研究结果表明低温热处理有利于垂直柱状自组装结构的形成 (图2), 在$Q_y = \pm 0.23$ nm^{-1}处的散射峰来自于垂直柱状的PMMA相形成的周期性结构, Q_y为垂直于入射光方向上的散射强度. 我们还利用改变GISAXS掠入射角的方法, 获得了薄膜厚度方向上的结构信息, 如图3所示, 随着掠入射角的增加, $Q_y = \pm 0.23$ nm^{-1}处的峰强度逐渐增加, 而$Q_y = \pm 0.26$ nm^{-1}处的峰强度逐渐减弱, 两个峰强度的比值也随着掠入射角的增强而降低, 结果表明周期为24 nm的类似球状的结构只存在于薄膜表面, 而周期为27 nm的柱状结构存在于薄膜的内部. Park等用GISAXS研究了聚苯乙烯-嵌段-聚异戊二烯高分子薄膜在受热时的相转变过程. Müller-Buschbaum等[18]则考察了不同厚度的高分子薄膜体系在受热或溶剂蒸汽处理时的去湿润行为, 详细地研究了高分子薄膜体系的稳定性.

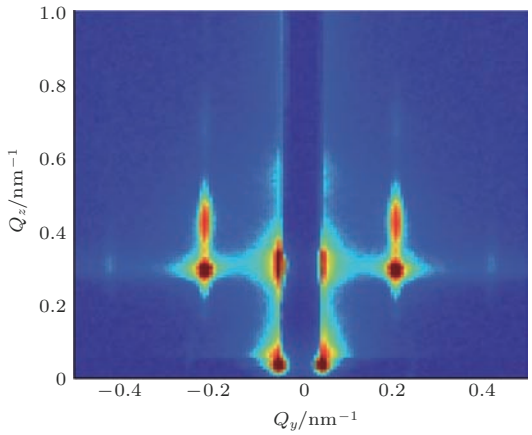


图2 嵌段共聚物PS-b-PMMA薄膜的GISAXS图案[16], 热处理温度为160 °C, 时间为6 h, 薄膜厚度为90 nm

Fig. 2. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS) detector images for PS-b-PMMA block copolymer film after annealing at 165 °C for 6 h with the thickness of ca. 90 nm. Reprinted with permission from Ref. [16], copyright 2014 Royal Society of Chemistry.

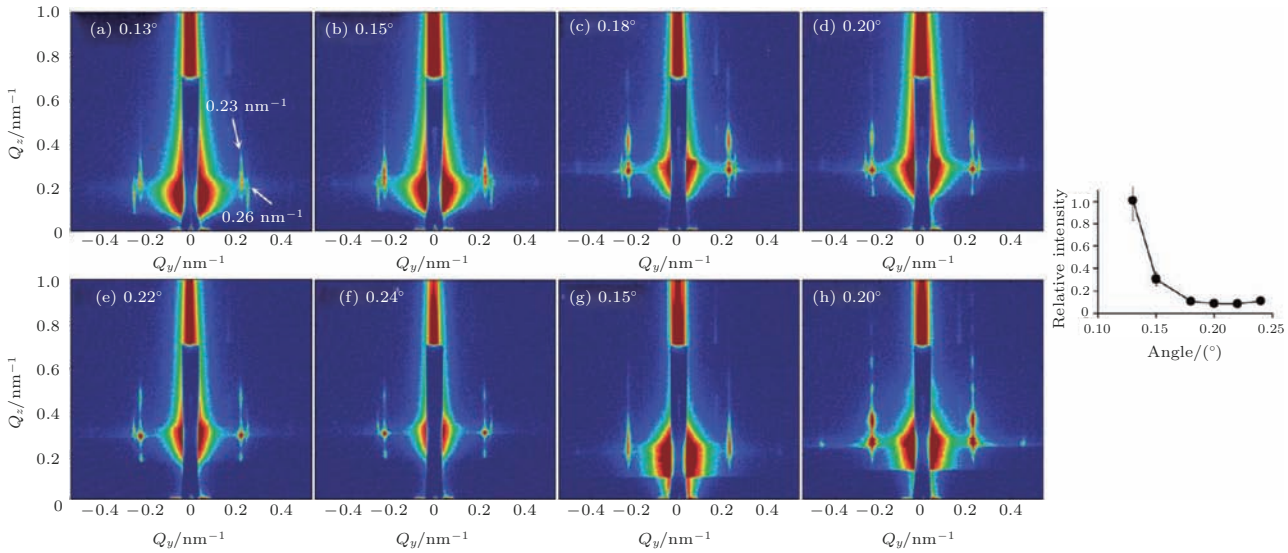


图 3 嵌段共聚物 PS-b-PMMA 薄膜的 GISAXS 图案 [13] (a)—(f) 热处理温度为 180 °C, 时间为 15 h, 薄膜厚度为 86 nm 样品的 GISAXS 图; (I) $Q_y = 0.26$ nm^{-1} 和 $Q_y = 0.23$ nm^{-1} 处峰强比值与掠入射角的关系曲线; (g), (h) 具有平行排列柱状自组装结构的 PS-b-PMMA 薄膜的 GISAXS 图案

Fig. 3. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS) detector images for cylinder-forming block-copolymer thin films: (a)–(f) for a film with $h_f = 86$ nm annealed at 180 °C for 15 h; the intensity ratio of peaks at $Q_y = 0.26$ nm^{-1} and $Q_y = 0.23$ nm^{-1} at different grazing-incidence angles is shown in (I); (g), (h) show a thin film with conventional parallel-cylinder morphology for comparison purposes. The weak peaks at $Q_y = 0.26$ nm^{-1} in (a)–(f) demonstrate the formation of a distinct surface morphology. Reprinted with permission from Ref. [13], copyright 2010 American Chemical Society.

2.1.2 掠入射广角X光散射(grazing incidence wide-angle X-ray scattering, GIWAXS)

GIWAXS与GISAXS的原理类似, 不同的是GIWAXS的2D检测器收集的是大散射角处的信号, 检测尺度小于GISAXS. GIWAXS可以用于研究聚合物薄膜样品的分子主链和侧链的排列、有序结构的取向分布; GIWAXS也可用于原位观察聚合物薄膜结构转变的动力学过程, 例如可用于研究聚合物薄膜样品在干燥、热处理、溶剂处理、剪切等过程对聚合物主链和侧链排列的影响 [19,20]. GIWAXS与GISAXS的联用技术解决了同步实时检测聚合物薄膜样品微观链结构和有序周期结构的难题, 为研究聚合物链排列与薄膜有序周期结构的关系提供了实验手段. 近年来GIWAXS技术广泛地应用于有机薄膜太阳能电池的结构分析. Kim等 [21] 利用GIWAXS技术研究了聚噻吩薄膜器件在退火过程中表面形貌的变化过程, 揭示了纳米尺寸相分离形貌与器件光电转化性能及其稳定性之间关系, 他们的研究工作对于设计与制备高性能有机太阳电池器件具有重要的指导意义. Verduzco等 [22] 利用GIWAXS/GISAXS联用技术研究了共轭聚合物晶体中链的排列方式(图4)以及共轭嵌段共聚物微相分离后形成的纳米结构 (图5).

2.1.3 X-射线反射 (X-ray reflectivity, XRR)

X-射线反射技术主要用于探测薄膜厚度、密度、表面平整度以及界面粗糙度等信息. Reiter [23] 借助X-射线反射技术跟踪聚苯乙烯薄膜受热时形成的孔洞尺寸的变化, 观察到了薄膜独特的动力学行为 [24], 他们发现高分子薄膜在低于其本体玻璃化转变温度时仍然可以观察到“去湿润”现象, 同时薄膜的“去湿润”速度要快于厚膜, 这说明在薄膜中高分子链段的运动速率更快. 这部分工作成为研究高分子薄膜独特动力学行为里程碑式的工作之一. 此外Decher等 [25] 还借助X-射线反射技术研究了金属纳米颗粒/高分子共混体系的有序超晶格结构, 揭示了组分与结构和界面性质的内在联系. 随着商业化小型X-光源的发展, X-射线反射已经成为常规的高分子薄膜的分析技术之一, 被广泛应用于表征薄膜厚度、密度、表面平整度以及界面粗糙度等.

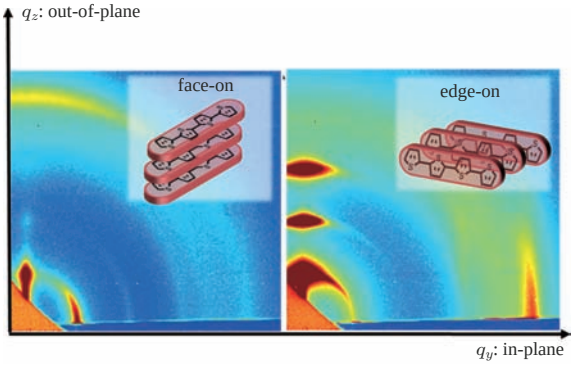


图 4 取向不同的 P3HT 晶体的 2D GIWAXS 图 [22]

Fig. 4. Schematics for face-on and edge-on orientation of P3HT crystallites and corresponding 2D GIWAXS. Reprinted with permission from Ref. [22], copyright 2015 American Chemical Society.

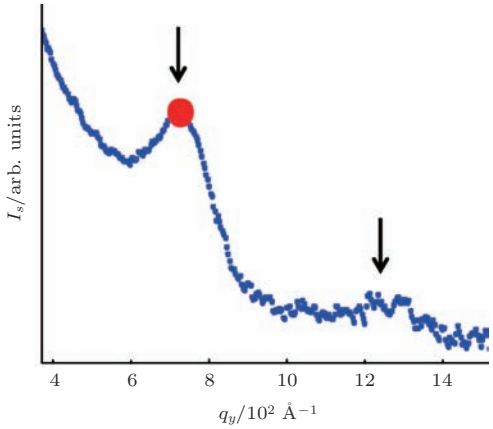


图 5 共轭嵌段共聚物的 GISAXS 图 [22]

Fig. 5. GISAXS analysis of conjugated block copolymer films. Reprinted with permission from Ref. [22], copyright 2015 American Chemical Society.

2.1.4 共振软X射线散射 (resonant(elastic) soft X-ray scattering, R-SoXS)

R-SoXS 是 X 射线吸收谱 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 和 X 射线散射联合运用的技术, 软 X 射线照射到样品表面, 激发样品中特定元素的内层电子, 导致内层电子向高能级跃迁, 当高能级的电子跃迁回基态时, 发射出与入射 X 射线能量相同的光子, 这一共振过程大大增强了散射单元的散射截面, X 射线散射可以给出空间周期性结构信息, 而 X 射线吸收可以给出散射单元的电子结构. 与 SAXS 技术类似, R-SoXS 是一种透射散射技术, 即 X 射线穿透整个样品, 可以给出样品平面方向上的结构信息. 聚合物的电子衬度较低, 一般的 TEM 和 SAXS 很难分辨出原子序数接近的元素, 而 R-SoXS 通过激发特定元素产生共振来增强散射单元的散射截面, 大大提高了检测灵敏度, 另外, 软 X 射线对样品的穿透能力弱, 最多可以穿透 100 个原子层, 非常适合研究聚合物薄膜样品的结构. 由于软 X 射线与聚合物薄膜中特定的元素产生共振, 增强散射单元的散射截面, 因此, R-SoXS 是一种非常灵敏的检测特定散射单元有序结构的表征技术, 在检测微量元素有序结构方面表现出独特的优势. 由于软 X 射线会被空气吸收, 因此 R-SoXS 需要在高真空环境下检测样品. Swaraj 等 [26] 利用该技术研究了有机太阳能器件中异质结的性质, 获得了聚芴共混薄膜中不同组分的形貌与分布信息 [24]. 此外 Ma 等 [27] 也利用 R-SoXS 研究了有机太阳能电池中高分子异质结的分子取向特性, 研究结果表明给体与受体材料分子的有序排列是获得高光电转化效率的关键. R-SoXS 技术广泛应用于分析电子衬度较低的、使用传统的 TEM 或 SAXS 技术难以分辨的高分子薄膜体系.

2.1.5 近边X射线的吸收光谱 (near-edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS)

NEXAFS 是一种 X 射线吸收光谱技术, X 射线照射到样品激发特定元素的内层电子, 使内层电子接近光致游离状态. 由于元素的特定结合能与内层电子结合能、分子结合能以及空电子态结构有关, 因此, NEXAFS 可以对特定元素以及所处的结合环境和极化状态进行检测, 可以用于检测聚合物薄膜体系中界面处分子的取向、高分子链段构象、共轭聚合物的分子取向、样品表面的化学组成 [28] 等. Lai 等 [29] 利用 NEXAFS 研究了聚苯胺/石墨烯复合超级电容器的表面与界面化学性质, 发现了影响超级电容材料电化学性质的主要因素. Gurau 等 [30] 利用该技术研究了具有光电转化性能的高分子聚噻吩薄膜中分子有序排列的行为以及影响其排列的各种因素, 对于进一步提高器件的光电转化效率具有一定的指导意义.

2.1.6 扫描透射X射线显微镜 (scanning transmission X-ray microscopy, STXM)

STXM 是一种 NEXAFS 的补充技术, 是 X 射线的透射技术, 结合了 X 射线光谱技术和成像技术, 采用聚焦的 X 射线对样品进行逐点扫描, 经过样品的 X 射线强度按照扫描位置逐点记录下来, 样品在 X 射线下的曝光时间短, 大大减少了 X 射线对样品的损伤, STXM 是最近发展起来的可用于研

究聚合物薄膜的重要技术之一. Meier 等[18] 利用 STXM 检测导电聚合物薄膜中残余的极微量溶剂, 获得了常规手段很难获得的重要信息, 研究结果对进一步提高导电聚合物薄膜的稳定性以及光电性能具有一定的意义. 此外 Morin 等[31] 利用该技术分析了高分子共混体系的界面性质与组成分布.

2.2 中子分析技术

中子分析技术的原理与 X-射线光谱技术基本一致, 不同的是中子分析技术中采用的光源是低能量的中子流. 而中子能量低的特性, 使其在研究聚合物薄膜结构和性能方面表现出了不可替代的优势. 传统的 X-射线能量很高, 对于暴露于 X-射线中的有机高分子样品损害很大, 在长时间照射或高温环境下很容易引起高分子链的断裂与降解, 因此不适合长时间和高温试验的要求. 与高能量的 X 射线相比, 中子流的能量往往较低, 聚合物薄膜样品可以长时间暴露在中子束中, 并可收集不同时间段的中子散射信号.

残余溶剂是产生聚合物薄膜内应力的主要原因之一, 中子分析技术是检测聚合物薄膜微量残余溶剂的有力工具. 我们利用聚合物薄膜内应力及残余溶剂实现了对嵌段共聚物自组装结构的调控, 为开发检测微弱应力的新技术提供了方向. 微弱应力及残余溶剂对材料性能的影响一直是物理学、化学和材料科学领域最具有挑战性的前沿课题之一, 对其研究有助于进一步提高材料的综合性能, 具有重要的研究意义. 我们的研究发现, 嵌段共聚物自组装结构的取向方向对微弱内膨胀应力具有非常敏感的响应, 该研究的两个重要发现为: 1) 受限环境下, 薄膜厚度的微小波动会诱导嵌段共聚物自组装结构取向的周期性转变, 在内膨胀应力以及模板的受限作用下, 聚合物薄膜厚度方向上形成了正弦波状的规则性周期结构, 这种薄膜厚度的微小起伏是水平和垂直取向自组装结构交替形成的主要原因, 这些研究结果有助于进一步加深对高分子链自组装的微观机理和物理本质的理解, 利用微弱内应力作用下薄膜表面形貌的变化规律, 可以定量检测聚合物薄膜体系的微弱内膨胀应力, 为开发和研制微弱应力传感器提供了新的思路和方向; 2) 非受限环境下, 微量残留溶剂是薄膜产生内应力的主要原因, 导致自组装纳米结构由水平向垂直取向转变, 我们精确测量了聚合物薄膜中微量残余溶剂的含量, 掌握了聚合物薄膜表面结构形态的变化规律, 绘制了嵌段共聚物薄膜表面纳米结构的相图, 为微电子领域新产品的研制和开发提供了重要的指导.

我们用柱状嵌段共聚物自组装结构取向的转变规律研究了高分子链微观位置的变化, 通过调控自组装结构的取向实现了三维复杂纳米结构的制备. 利用残留溶剂对聚合物表面张力的影响以及外场对自组装行为的控制, 实现了对三维复杂纳米图案的动态设计和调控, 大大简化了制备复杂纳米元器件的步骤. 并且, 可以把自组装结构取向的规律性转变为检测薄膜样品中微量残留溶剂的探针, 为开发和研制检测微量残留溶剂的新型仪器提供了新思路.

2.2.1 小角中子散射 (small-angle neutron scattering, SANS)

中子不带电、穿透力强、能量低、可鉴别同位素、对低原子序数的轻元素灵敏、具有磁矩等优点. 小角中子散射与小角 X 射线散射原理相同, 可检测的尺度范围也基本相同, 可探测几个到几百纳米尺度的结构信息, 可以从原子和分子尺度上研究聚合物薄膜的结构和动力学性质. SANS 在研究聚合物薄膜微结构方面有着独特的不可替代的优势, 随着长波长中子的使用和冷中子源的建立, 小角中子散射技术已成为研究聚合物薄膜十分重要的手段之一. 当中子束照射到样品上时, 样品中不同散射单元的散射截面不同, 从而产生散射, 散射截面是用来描述散射单元散射能力的物理量, 是中子波与核子相互作用的强度. X 射线与样品的电子相互作用时, 其散射强度与原子序数成正比, 原子序数小的元素散射强度低, 对原子序数接近的元素的分辨能力低, 而 X 射线与原子序数大的元素的相互作用太强, 导致 X 射线的穿透能力降低. 中子与散射单元相互作用时, 其散射截面并不随原子序数的增加而有规律地增大, 中子对样品的同位素成分非常敏感, 可以通过中子散射准确地分辨出轻元素和原子序数相邻的元素. 中子能量低的特性, 使其逐渐成为高分子薄膜领域中不可缺少的实验技术之一, 可以用于研究聚合物薄膜中纳米尺寸结构的大小、形状、分布及取向.

近年来, 随着小角中子技术的不断发展, 出现了一系列表征高分子薄膜纳米结构的小角中子技术. 超小角中子散射技术 (ultra-small-angle neutron scattering, USANS)、极小角中子散射技术 (very-small-angle neutron scattering, VSANS)

和旋转中子小角散射技术 (rotational small angle neutron scattering, RSANS) 被相继运用到高分子薄膜体系中. USANS 和 VSANS 技术进一步降低了小角中子散射的检测角度, 扩大了小角中子散射仪可检测的散射单元尺度的范围, 尤其是最近发展的 VSANS 技术, 不仅降低了小角中子散射技术可检测的散射角度, 还采用了在不同散射角度收集信号的方法, 增加了小角中子散射技术的检测范围, 同时运用两个检测器收集来自不同角度的散射中子, 实现了不同尺寸信息的同步采集, 这种改进使小角中子散射技术可检测的结构尺寸范围大大增加. RSANS 是一种新颖的小角中子散射技术, 通过改变样品和入射中子束间角度的方法, 实现对样品不同截面的扫描, 重组不同截面的扫描图可以获得高分子薄膜的纳米结构的 3D 散射图, 这种逐层扫描技术可以研究高分子薄膜复杂 3D 纳米结构的尺寸、形状以及取向, 还可以对结构形成动力学过程进行深入的研究 [32,33]. 该技术用于对三维纳米结构信息的原位采集和定量分析, 对理解高分子链自组装的微观机理和物理本质起着至关重要的作用.

我们运用这种新技术, 表征了嵌段共聚物自组装三维纳米结构的尺寸、形状以及取向, 同时对结构形成的动力学进行了深入的研究. 这种新型散射技术克服了传统的用 TEM 技术表征纳米结构的弊端, 不需要复杂的制样过程, 检测体积大, 能够给出统计结果, 数据可靠性强, 并且可以原位跟踪结构形成的动力学过程. 我们还利用中子反射技术和 RSANS 研究了残留溶剂和应力对纳米结构取向的影响. 转角中子小角散射和中子反射技术的联合运用是研究聚合物薄膜结构及其形成的动力学过程的有力工具.

我们课题组利用旋转中子小角散射技术研究了厚度为 141 nm 的氘代 PS-b-PMMA(dPS-b-PMMA) 薄膜的自组装结构 (图 6 所示), 在 $Q_x = 0.19\ \mathrm{nm}^{-1}$ 出现的微弱散射峰来自于垂直柱状结构, Q_x 为垂直于旋转轴方向上的散射强度, 而在 $Q_x = 0.16\ \mathrm{nm}^{-1}$ 处的两个强散射峰来自于平行状的柱状结构. 通过拟合, 还可以定量计算出不同取向自组装结构所占的比例. RSANS 这种散射技术克服了传统表征纳米结构的 TEM 技术的弊端, 制样简单, 检测体积大, 结果统计性好, 并且可以原位跟踪结构演变过程, 从而详细研究结构形成的动力学过程.

由于中子的穿透能力强, 可以把控制温度、湿度、压力、磁场强度等装置安装在中子光路中, 研究外加场或者特殊环境下高分子薄膜的结构和性能, 还可以将压力、湿度、温度等外场推延到极端情况, 探索极端条件下高分子薄膜表现出的物理现象. Schmidt-Rohr 等 [34] 利用 SNAS 技术定量分析了 Nafion 质子交换膜中平行排列的柱状水纳米通道的结构, 对于理解质子交换膜中水分子与离子的传输规律, 设计并提高其性能具有重要的指导意义. Russell 研究组 [35] 将 SNAS 技术用于分析高分子薄膜中的链段空间构象, 发现聚苯乙烯分子链与薄膜表面平行, 同时分子链的尺寸与本体状态下类似, 他们的研究工作对理解高分子薄膜的相行为具有重要意义. 此外 Muller-Buschbaum 等 [36] 还开发了掠入射小角中子散射技术 (GISANS), 研究了嵌段共聚物薄膜的相分离行为及纳米微结构.

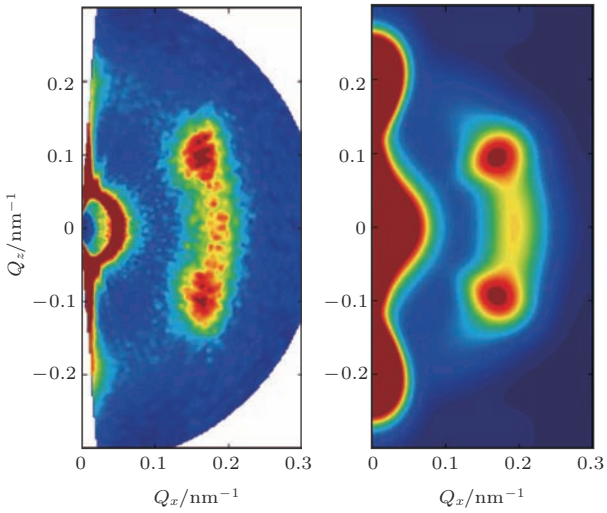


图 6 dPS-b-PMMA 薄膜的旋转中子小角散射 (左图) 和相应的拟合图 (右图) [32], 热处理温度为 147 °C, 处理时间为 15 h

Fig. 6. Rotational small-angle neutron scattering (SANS) data (left) and corresponding fit to the data (right) of a 141 nm flow coated and annealed dPS-b-PMMA film. The casting solvent (toluene) is not deuterated in these measurements and the film has been subject to a long thermal annealing process (15 h) at 147 °C. Reprinted with permission from Ref. [32], copyright 2008 American Chemical Society.

2.2.2 中子反射技术 (neutron reflectivity, NR)

中子反射技术是用于研究聚合物薄膜 (1—500 nm) 表面或者界面微观结构和性质的有力手段之一, 可用于研究薄膜表面和界面粗糙度、薄膜样品的残余溶剂量、薄膜样品不同深度处的

组分、3D 复杂纳米结构取向等. 利用已建立起来的中子反射数据拟合模型可以定量研究聚合物薄膜结构和性能. 我们课题组利用 NR 技术研究了 dPS-b-PMMA 薄膜厚度方向上的组成分布 (图 7), 结果显示, 在薄膜表面的自组装的柱状结构垂直于基板排列, 而这层垂直排列的柱状结构下面是平行排列的柱状结构. 中子反射技术不仅可探索聚合物薄膜的静态微观结构, 还可用于研究纳米结构转变的动力学机理. 因此, 中子反射技术在聚合物薄膜领域发挥着 X 射线无法取代的作用, 成为研究聚合物薄膜的重要手段之一. Kanaya [2] 和 Inoue 等 [7] 利用中子反射技术系统地研究了沉积在二氧化硅基底表面的聚苯乙烯薄膜玻璃化转变温度随薄膜厚度变化的规律. Tanaka 等 [37] 利用该技术分析了聚合物自支撑膜的内部结构, 该结构类似生物细胞膜的内部结构; 并系统地研究了与细胞膜相关的多种性能. Parnell 等 [38] 则利用中子反射技术研究了有机太阳能电池器件内薄膜界面处组分的组成与空间分布, 对于进一步提高太阳能电池的性能具有重要的指导意义.

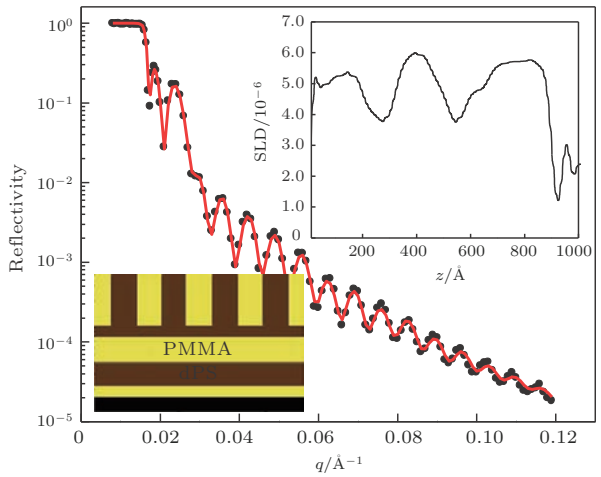


图 7 分子量为 M_n = 77.5 kg/mol 的 dPS-b-PMMA 的 NR 图 [33]

Fig. 7. Neutron reflectivity measurements on M_n = 77.5 kg/mol dPS-b-PMMA films. Reprinted with permission from Ref. [33], copyright 2015 Royal Society of Chemistry.

2.3 扫描探针显微镜技术 (scanning-probe microscopy)

扫描探针显微镜技术是用来分析与观测微观尺度样品的重要手段, 主要包括原子力显微镜和扫描隧道显微镜等. 其中原子力显微镜的发明实现了对非导体材料进行类似扫描探针式的检测. 与扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 不同的是, 原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 并非利用电子隧穿效应, 而是利用原子之间的接触、原子键合、范德瓦耳斯力或卡西米尔效应等来检测样品的表面特性 (图 8). AFM 采用一个微悬臂来检测微弱力, 对微弱力极敏感的微悬臂一端固定, 另一端有一尖细针尖. 扫描样品时, 针尖与样品表面轻轻接触, 由于针尖尖端原子与样品表面原子间存在极微弱的排斥力, 扫描时针尖和样品表面的排斥力保持恒定, 固定在微悬臂上的针尖随着样品的表面起伏在垂直于样品表面的方向上运动, 一束激光照射在微悬臂的末端, 其反射光的位置会随着悬臂摆动而产生偏移量, 记录反射激光光斑位置的检测器将偏移量转换成电信号, 这样测得了各扫描点处针尖的位置变化, 具有原子级的分辨率. 尖细探针固定在微悬臂上, 微悬臂可以放大探针与受测样品原子之间的作用力, 实现了对微小作用力的检测. AFM 不仅可以检测聚合物表面起伏变化, 还可以分辨出模量不同的微区结构, 可以用来检测聚合物薄膜样品表面纳米尺寸结构信息及表面粗糙度. 相对于电子显微镜, 原子力显微镜具有许多优点, 不同于电子显微镜一次成像只能提供 2D 图像, AFM 通过一次扫描可获得实空间的 3D 表面图; AFM 制样简单, 无需对样品进行特殊处理, 如镀碳膜等; 电子显微镜需要在高真空条件下操作, 而 AFM 对操作环境要求低, 在常压下和液体环境下都可以进行扫描, 还可以把控制温度的热台安装在 AFM 扫描台上, 研究外加热场对聚合物薄膜结构及其性能的影响; 此外 AFM 还可以通过测量悬臂的弯曲程度来检测针尖与样品间作用力的大小.

目前商业化的原子力显微镜主要有接触模式 (contact mode), 非接触模式 (non-contact mode) 和敲击模式 (tapping mode) 这 3 种操作模式.

接触模式是 AFM 最直接的成像模式之一. 在整个扫描成像过程中, 探针针尖与样品表面始终保持紧密接触, 由于针尖和样品间的排斥力的存在, 悬臂施加在针尖上的力较大 (10^{-10}—10^{-6} N), 可能会损坏样品, 对外力敏感的聚合物薄膜样品不宜选用接触模式来扫描样品. 非接触模式下, 悬臂和样品表面保持一定距离 (5—10 nm), 样品与针尖间的相互作用来自于范德瓦耳斯力, 其大小为 10^{-12} N, 不会破坏样品, 针尖不会被污染, 这种扫描模式适合于研究模量低的聚合物薄膜样品, 而这

种操作模式对环境要求相对较高, 在湿度较高的条件下扫描样品时, 样品表面积聚的水膜会在样品与针尖间形成细小毛细桥, 使针尖与样品表面吸附在一起, 增加了尖端与样品表面间的压力. 敲击模式介于接触模式和非接触模式之间, 悬臂在样品表面上方以一定频率振荡, 针尖周期性地短暂地敲击样品表面, 这种模式大大减小了针尖接触样品时所产生的侧向力, 成为检测聚合物薄膜最常用的模式.

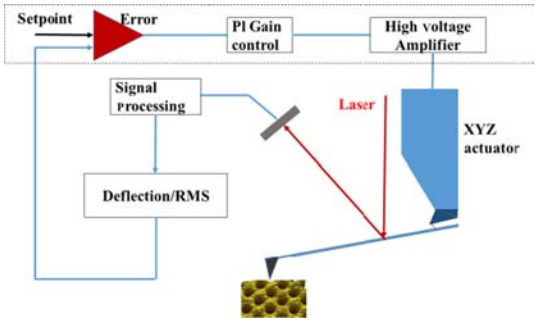


图 8 原子力显微镜原理示意图

Fig. 8. Schematic representation of atomic force microscope.

除了检测聚合物薄膜样品表面形貌外, AFM 还可以检测侧向力和探针-样品间距离的关系曲线. 侧向力显微镜 (lateral force microscopy, LFM) 是在原子力显微镜基础上发展起来的新技术之一, 其工作原理与接触模式原子力显微镜类似, 微悬臂扫描时, 针尖与样品表面的相互作用会导致悬臂摆动 (垂直与水平方向), 激光探测器用来探测垂直方向的偏移量, 给出聚合物薄膜样品表面的形貌信息, 聚合物薄膜样品的表面材料特性的不同, 摩擦系数也不同, 水平方向上探测到的信号会发生变化, 导致微悬臂左右扭曲的程度也不同, 微悬臂的扭转弯曲程度随表面摩擦力的增加而增加, 检测器根据激光束在四个象限中的强度差来检测微悬臂的扭转弯曲程度, 实现了对侧向力的检测. 在微悬臂接近和离开样品表面的过程中, 微悬臂和样品间会产生相对移动, 在这个过程中固定在微悬臂的探针也随着接近和脱离样品表面, 测量并记录此过程中探针所感受的力, 获得力曲线. 这一技术可以用来测量探针尖和聚合物薄膜样品表面间相互作用力, 利用力-距离的关系曲线可以研究聚合物薄膜的玻璃化转变、吸附分子层厚度、选定微区的化学和机械性质, 例如模量、黏附力、弹力等, 采用特定分子或基团修饰的探针, 还可以检测特定分子间的力或键的强度, 例如分子间的胶体力、疏水力、长程引力等. Kajiyama 课题组 [39] 和 Haugstad 等 [40] 用摩擦力显微镜 (FFM) 或 LFM 研究高分子薄膜的 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 关系, 发现高分子薄膜的 VTF 关系对温度的依赖性较本体体系弱, 高分子薄膜的自由表面活化能较本体低. Tsui 等 [41] 利用 AFM 黏附力测定法研究了高分子薄膜表面的动态力学过程, 获得高分子表面的 VTF 关系及其具有时间依赖性的弹性模量 (time-dependent elastic modulus).

除了以上分析方法以外, 我们课题组 [9] 还利用 AFM 精确测量高分子薄膜表面起伏的程度, 跟踪纪录了高分子薄膜在受热条件下的表面波动过程, 如图 9 所示, 利用表面张力波理论 (surface capillary wave) 推衍得到了高分子薄膜的链段运动的动力学重要参数 (黏度), 系统地研究了高分子薄膜黏度与薄膜厚度、温度以及分子量的关系, 证明了长期以来在学术界具有争议的 “层状模型理论”, 研究了表面自由层的性质. 该方法简单易行, 重现性好, 已被成功推广应用到更多的复杂体系, 如高分子/纳米颗粒复合薄膜体系, 多层高分子薄膜体系等.

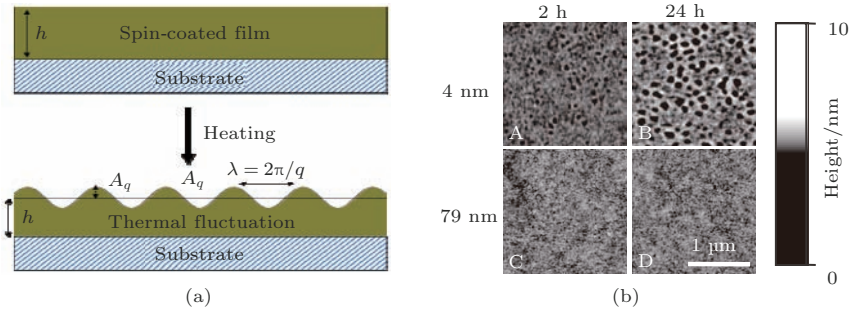


图 9 (a) 聚苯乙烯薄膜的表面形貌热演化示意图; (b) 与 (a) 对应的原子力显微镜照片 (引自文献 [9])

Fig. 9. (a) The thermal evolution diagram of the surface morphology of polystyrene ultrathin film; (b) the corresponding atomic force microscope images in Fig. 9 (a). Reprinted with permission from Ref. [9], copyright 2010 American Association for the Advancement of Science.

应力是诱导高分子薄膜不稳定的主要因素之一. 当应力大于维持高分子薄膜稳定的临界应力时, 高分子薄膜表面会形成具有特定波长和振幅的褶皱图案(wrinkle), 研究内应力作用下高分子薄膜的不稳定性, 建立微观结构和动力学的关联, 可以进一步加深对薄膜不稳定性的微观机理和物理本质的理解, 实现对高分子薄膜不稳定性的调控. 为了达到这一目的, 我们研究了高分子薄膜表面形貌在内应力作用下的响应. 我们通过实验手段研究了内应力作用下高分子薄膜不稳定的动力学过程, 应力作用下高分子薄膜不稳定过程分成三个阶段, 即早期、中期和晚期, 具有聚合物共混物体系的旋节相分离的演化特征, 我们称之为旋节起皱现象(spinodal wrinkling). 在第一个阶段, 即旋节不稳定过程的早期, 薄膜进入不稳定状态, 表面出现的不稳定结构的尺度很小, 在这一阶段波长基本不变, 振幅随时间增加. 随着热处理时间的延长, 薄膜内膨胀应力逐渐释放, 薄膜不稳定过程进入第二阶段, 即旋节不稳定过程的中期, 薄膜不稳定结构的波长增加较快. 在第三阶段, 即旋节不稳定过程的晚期, 此时, 薄膜表面不稳定结构的波长增加缓慢, 而正弦波的振幅基本保持不变. 这部分工作阐明内应力作用下薄膜不稳定图案的物理特征及演变规律, 揭示高分子薄膜不稳定导致的丰富现象的物理本质, 对研究应力作用下高分子链的物理行为具有重要的指导意义. 并且, 我们把这部分实验结果与现有的模拟结果做了定量比较, 实验观察和模拟结果符合得很好.

共混改性是实现高分子材料功能化和开发新材料的重要途径. 由于高分子链运动的复杂性和多样性, 高分子共混体系的液-液相分离会影响高分子的结晶行为, 而高分子结晶性能直接影响高分子材料的力学性能, 因此, 对共混体系高分子结晶行为的研究具有十分重要的应用价值. 我们利用AFM研究了聚烯烃共混物液-液相分离与结晶动力学相互作用, 研究中发现, 当液-液相分离和结晶这两种有序化过程同时发生时, 由自发旋节相分离诱导的密度涨落会极大地改变结晶动力学以及晶体形貌. 相分离时, 高分子链在向各自平衡组分运动的过程中会产生链段的定向和排列, 这种链段的定向和排列可以作为晶核形成的前期结构, 降低成核自由能, 加速晶核的形成, 这是一种新的聚合物结晶机理(液-液相分离诱导结晶机理). 在我们随后展开的研究工作中发现, 这一结晶理论不仅适用于本体体系, 还可以解释聚合物薄膜超薄膜体系的一些异常结晶现象以及剪切场下高分子的结晶行为, 为结晶理论和模拟提供了重要的实验证据.

2.4 其他高分子薄膜表征技术

2.4.1 椭圆偏振光技术(ellipsometry)

椭圆偏振光技术是一种功能强大的光学技术, 通常用来测量薄膜的厚度和介电性质(复数折射率或介电常数). 该技术通过测量光在反射或穿透样品时, 光学偏振性质的改变来测量薄膜的性质, 主要用于测量纳米级单层或多层膜的膜厚, 具有非破坏性和非接触的优点. Keddie等[3]利用椭圆偏振光系统地研究了高分子薄膜膜厚随温度的变化, 获得了高分子薄膜样品的玻璃化转变温度随薄膜厚度的变化规律. Keddie等[3]的研究结果表明, 高分子薄膜与其本体的玻璃化转变温度(T_g)相差较大. 在硅片表面上的聚苯乙烯(PS)薄膜, 当其厚度小于50 nm时, 其T_g与本体的T_g(100 °C)开始发生偏离, 当膜厚降低至只有20 nm时, 其T_g的偏离可达到20 °C. 基底与薄膜之间的相互作用力会明显影响高分子链段的运动能力. 具有吸引作用力的基底可以使沉积在上面的高分子薄膜的玻璃化转变温度升高, 而具有排斥作用的基底则会显著降低高分子薄膜的玻璃化转变温度. Fryer等[42,43]利用椭圆偏振光技术研究了高分子薄膜玻璃化转变温度与界面能和薄膜厚度的关系, Kawana等[44]则研究了支撑膜的玻璃化转变特性. 目前椭圆偏振光技术已经成为测量高分子薄膜厚度, 热扩散系数以及玻璃化转变温度最常用的手段之一.

2.4.2 布里渊光散射(Brillouin light scattering measurements, BLS)

布里渊散射是光波与声波在光纤中传播时相互作用而产生的散射, 通常利用受激布里渊散射研究材料的声学特性和弹性力学特性. Forrest等[4]用布里渊光散射的方法测量无支撑的聚苯乙烯薄膜的玻璃化转变温度, 实验结果表明无支撑的聚苯乙烯薄膜玻璃化转变温度要远低于聚苯乙烯的本体材料以及有支撑聚苯乙烯薄膜, 进一步阐述了基底对高分子薄膜链段运动的影响. Mattsson等[44]利用BLS技术定量研究了超薄高分子自站立膜的玻璃化转变过程, 探明了薄膜厚度、高分子分子量以及热历史对高分子薄膜玻璃化转变的影

响. Cheng [45] 和 Hartschuh 等 [46] 还利用 BLS 技术研究了高分子薄膜的弹性性能和力学模量等.

2.4.3 介电松弛谱 (dielectric relaxation spectroscopy)

介电松弛又名介电弛豫, 是电介质材料在外电场作用 (或移去) 后, 从瞬时建立的极化状态达到新的极化平衡态的过程. Fukao 等 [5] 和 Kwak 等 [48] 采用了介电松弛谱来研究聚合物薄膜的动力学行为, 提出了高分子薄膜"层状"结构模型的假设. Anastasiadis 等 [49] 利用介电谱研究了局限于 2 nm 空间内的高分子薄膜的链段动力学行为, 结果表明间隔层可以有效限制高分子链的 α-松弛. Rajendran 等 [50] 则利用介电松弛谱研究了增塑剂小分子对聚合物链段松弛的影响. Tress 等 [51] 也借助宽频介电松弛谱探讨了不同分子量聚合物薄膜的玻璃化转变行为.

2.4.4 变温荧光光谱 (temperature-dependent fluorescence spectroscopy, TDFS)

变温荧光光谱通过记录荧光光谱随温度的变化, 了解在升降温过程中物质发生的转变和运动. Ellison 和 Torkelson [6] 利用 TDFS 方法研究了高分子薄膜不同深度处的玻璃化转变温度. 用荧光探针在薄膜厚度方向上做标记, 可以测量位于高分子薄膜不同厚度处的物质迁移和输运特性, 测得了高分子薄膜不同厚度处的玻璃化转变温度. Flier 等 [52] 采用高温单分子荧光光谱技术分析了高分子薄膜中小分子荧光探针的热运动特性, 并以此为基础分析了高分子薄膜不同厚度区域链段密度以及链段运动能力. 此外, Kwak 等 [48] 还研究了不同温度下聚合物薄膜的荧光热传感行为.

2.4.5 差示扫描量热技术 (differential scanning calorimetry, DSC)

DSC 是在程序控制温度下测量目标物质和参比物的功率差与温度关系的一种技术. 它主要记录样品吸热或放热的速率, 可测定多种热力学和动力学参数, 例如比热容、反应热、转变热、相图、反应速率、结晶速率、高聚物结晶度、样品纯度等. 差示扫描量热技术最初被广泛应用于测量本体高分子材料的玻璃化转变温度, 但很难精确检测到高分子薄膜体系的微量热量变化. 随着纳米量热技术的发展, 最近科学家开发出了超灵敏的 DSC 技术. Yung 等 [53] 采用逐步扫描 (step-scan) DSC 技术, 成功测量了聚苯乙烯薄膜的绝对热容和玻璃化转变温度. Efremov 等 [54] 则使用超灵敏 DSC (ultrasensitive differential scanning calorimetry) 直接测量了厚度在 1—400 nm 范围内的聚合物薄膜的玻璃化转变温度. Madkour 等 [55] 采用比热谱 (specific heat spectroscopy) 技术, 测量了不同厚度的聚乙烯基吡啶薄膜的玻璃化转变温度, 发现当薄膜厚度减小到 7 nm 以下时, 由于表面自由层的存在, 玻璃化温度对薄膜厚度有很强的依赖性. 此外, Glor 等 [56] 还详细地研究了 DSC 升降温速率对高分子薄膜玻璃化转变温度的影响, 结果表明实验条件会影响对玻璃化温度的测量.

2.4.6 电子显微镜技术

2.4.6.1 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM)

以电子束为光源的透射电子显微镜突破了光学显微镜分辨率的极限, 可以观察到光学显微镜下无法看到的尺寸小于 200 nm 的精细结构, 甚至可以观察原子结构, 其分辨力可达 0.1—0.2 nm, 放大倍数为几万至几十万倍, 目前高性能的 TEM 的放大倍数可以达到 80—100 万倍.

透射电镜有两种常用的成像模式: 明场成像和暗场成像. 入射电子在样品原子库仑场的作用下发生弹性散射和非弹性散射, 散射截面 (scattering cross-section) 随着原子序数增加而增大. 对于明场成像, 样品上原子序数大、厚度大的地方对电子的散射角大, 通过的电子较少, 所成像的亮度较暗; 当电子射到原子序数小、厚度薄的地方时, 所成像的亮度高. 因此 TEM 的明场成像衬度来自样品的质量、密度和厚度差. 由于电子易散射及被物体吸收, 故穿透力低, 制备的样品要薄 (通常为 50—100 nm), TEM 是一种很好的观察高分子薄膜实空间结构的技术 [57]. 我们课题组采用 TEM 技术研究了纳米粒子对嵌段共聚物微相分离结构的影响 (图 10), 结果显示直径为 9 nm 的柱状结构的取向沿着纳米粒子的径向方向交替改变.

对于具有周期结构的样品, 电子束之间会发生相干而产成衍射, 弹性散射是电子衍射的基础, 衍射电子束所成的像为暗场像. 用 TEM 不仅可以观察到聚合物薄膜实空间的精细结构, 还可以给出具有周期结构样品的倒易空间的电子衍射图谱.

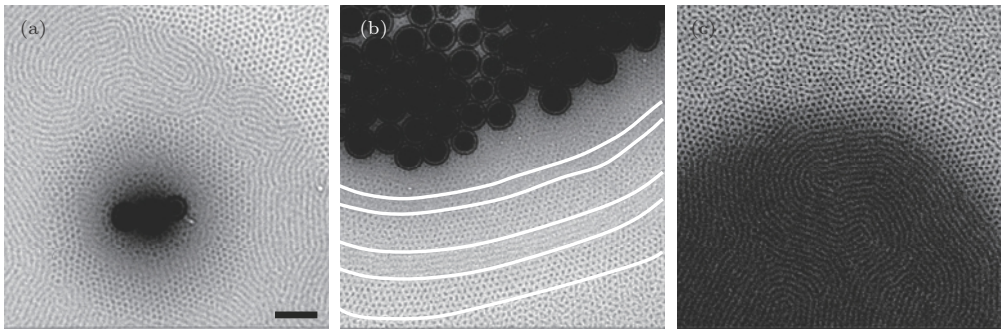


图 10 在 164 °C 下热处理 22 h 后的 PS-b-PMMA TEM 图, 其中的纳米粒子的直径为 150 nm (图中标尺为 200 nm)[57]
Fig. 10. TEM images of PS-b-PMMA block copolymer films with 150 nm silica particles after annealing at 164 °C for 22 h. The scale bar in (a) corresponds to 200 nm and also applies to (b) and (c). Reprinted with permission from Ref. [57], copyright 2009 American Chemical Society.

非弹性散射使入射电子散射的方向和能量发生改变, 导致 TEM 分辨率降低, 而能量过滤式透射电子显微镜 (energy-filtered transmission electron microscopy, EFTEM) 可以解决由于非弹性散射导致的分辨率降低的问题, EFTEM 通过光栅器 (slit) 把非弹性散射滤掉, 只允许特定的用于成像的散射电子通过, 此技术大大提高了 TEM 的分辨率. 还可以通过调节光栅器, 把弹性散射和大部分非弹性散射滤掉, 只允许损失特定能量的非弹性散射电子通过, 此方法可以对聚合物薄膜样品进行元素分析.

高分辨 TEM (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM or HREM) 是一种可以观察到原子尺寸的表征技术, 其分辨率可以达到 0.05 nm, 是在原子尺度上研究聚合物薄膜材料性能的强有力工具. 前面介绍的几种 TEM 技术主要用于观察聚合物薄膜 2D 平面结构, 无法对复杂 3D 纳米结构进行表征. 而透射电镜 TEM 的断层扫描技术 (transmission electron microtomography, TEMT), 通过改变样品和入射电子间角度的方法, 实现对样品不同截面的扫描, 通过重组不同截面的扫描图可以获得聚合物薄膜的 3D 结构图像 [58–60]. Brinkmann 和 Rannou [61] 借助 HRTEM 技术研究了聚噻吩薄膜中高分子链段堆积结构与分子量的依赖关系. Salammal 等 [62] 用 HRTEM 研究了退火对聚噻吩薄膜微观结构的影响.

2.4.6.2 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)

SEM 利用聚焦的高能电子束扫描样品表面, 电子束与样品表面原子相互作用, 激发出物理信息, 通过对这些物理信息的接收、放大和成像, 实现对样品表面微观形貌的观察. SEM 观察尺度介于透射电镜和光学显微镜之间, 放大倍数为 10—50 万倍, 其分辨率可以达到 1 nm. 用于 SEM 成像的物理信息主要是二次电子或者背散射电子, 影响二次电子像衬度的因素有表面凹凸引起的形貌衬度、原子序数差别引起的成分衬度以及电位差引起的电压衬度, 由于二次电子对原子序数的变化不敏感, 均匀性材料的电位差别不大, 因此二次电子像衬度主要来自于表面凹凸引起的形貌衬度; 影响背散射电子像衬度的主要因素有形貌衬度和成分衬度. Drummy 等 [63] 利用低电压扫描电镜技术研究了高分子薄膜的表面形貌. Royall 等 [64] 采用低真空条件下的环境扫描电镜技术 (environmental scanning electron microscopy) 研究了高分子溶液干燥成膜的过程.

2.4.7 固体核磁共振 (solid-state nuclear magnetic resonance, SSNMR)

NMR 属于吸收光谱, 研究强磁场中原子核对射频辐射的吸收, NMR 是测定有机化合物结构的有力工具之一, 核磁共振通过与其他仪器联合检测, 已鉴定了十几万种化合物. 固体核磁共振的研究对象是固态样品, 固体核磁共振技术分为静态与魔角旋转两类, 前者分辨率低, 后者通过样品管在与主核场 Bo 呈 54.7° 方向快速旋转, 达到与液体中分子快速运动类似的效果, 有效地将各种各向异性作用平均化, 即平均化偶极-偶极相互作用和化学位移各向异性等, 提高分辨率, 获得高分辨的固体核磁谱图. SSNMR 可以用于测量聚合物薄膜体系中纳米尺度聚集体的大小、纳米尺度相分离微区的分相动力学、微孔形成过程等. Marjanski 等 [65] 利用固态核磁共振技术分析了自组装高分子薄膜的

微相结构, Fukushima 等[66]利用该技术研究了有机太阳能电池中高分子薄膜的相分离行为.

3 结论与展望

具有广泛应用前景的高分子纳米级薄膜的制备、性能调控与应用研究一直以来都受到学术界与工业界的高度关注. 关于高分子薄膜的性质表征是高分子物理领域最为重要和活跃的课题之一. 未来人们仍将努力探索在微小的纳米尺度下高分子链段运动以及物质输运的规律, 寻找高分子薄膜玻璃化转变的影响因素, 深入探讨高分子薄膜链段运动及玻璃化转变的本质. 为了实现这些目标, 一方面需要在已有的分析表征手段上加以整合和改进, 尝试使用多种分析手段全面系统地考察高分子薄膜的性质, 另一方面需要从仪器的设计制造方面加以探索, 进一步提升仪器的灵敏度, 扩展仪器的应用范围, 建立并扩展已有的基于同步辐射光源的检测系统, 开发高灵敏、多功能的热分析仪以及其他表面分析技术.

关于高分子薄膜的性质表征, 以及链段运动特性的研究工作还将是高分子物理领域最为重要的课题之一. 人们仍将努力探索在微小的纳米尺度下高分子链段运动以及物质输运的规律, 寻找高分子薄膜玻璃化转变的影响因素, 深入探讨高分子薄膜链段运动及玻璃化转变的本质, 并以此为指导精确调控高分子薄膜纳米器件的性能. 为了实现这一目标, 一方面需要在已有的分析表征手段上加以整合和改进, 尝试使用多种分析手段全面系统地考察高分子薄膜的性质, 另一方面需要从仪器的设计制造方面加以探索, 进一步提升仪器的灵敏度, 扩展仪器的应用范围, 如建立并扩展已有的基于同步辐射光源的检测系统, 开发高灵敏、多功能的热分析仪以及其他表面分析技术. 同时还需要不断地建立和完善理论和实验模型, 结合必要的计算机模拟分析, 并综合已有的仪器实验测试结果, 全方位深入地探讨高分子薄膜体系中存在的几个本质性的难题.

参考文献

[1] Alcoutlabi M, McKennad G B 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 461

[2] Kanaya T 2013 *Glass Transition, Dynamics and Heterogeneity of Polymer Thin Films Advances in Polymer Science* (Berlin: Springer) pp29–63

[3] Keddie J L, Jones R A L, Cory R A 1994 *Euro. Phys. Lett.* **27** 59

[4] Forrest J A, Dalnoki-Veress K, Stevens J R, Dutcher J R 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2002

[5] Fukao K, Miyamoto Y 2000 *Phys. Rev. E* **61** 1743

[6] Ellison C J, Torkelson J M 2003 *Nat. Mater.* **2** 695

[7] Inoue R, Kanaya T, Nishida K, Tsukushi I, Shibata K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 056102

[8] Koh Y P, Mckenna G B, Simon S L 2006 *Polym. Phys.* **44** 3518

[9] Yang Z H, Fujii Y, Lee F K, Lam C H, Tsui O K C 2010 *Science* **328** 1676

[10] Napolitano S 2015 *Non-equilibrium Phenomena in Confined Soft Matter* (Switzerland: Springer) pp25–46

[11] Jiang H, Dou N N, Fan G Q, Yang Z H, Zhang X H 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 124903

[12] Shi H F, Jiang H, Fan G Q, Yang Z H, Zhang X H 2015 *RSC Adv.* **5** 60015

[13] Zhang X H, Yager K G, Fredin N J, Ro H W, Jones R L, Karim A, Douglas J F 2010 *ACS Nano* **4** 3653

[14] Tang C, Tracz A, Kruk M, Zhang R, Smilgies D M, Matyjaszewski K, Kowalewski T 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 6918

[15] Müller-Buschbaum P, Bauer E, Maurer E, Schlogl K, Roth S V, Gehrke R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 083114

[16] Zhang X, Yager K G, Douglas J F, Karim A 2014 *Soft Matter* **10** 3656

[17] Park S, Kwon K, Cho D, Lee B, Ree M, Chang T 2003 *Macromolecules* **36** 4662

[18] Meier R, Schindler M, Müller-Buschbaum P, Watts B 2011 *Phys. Rev. B* **84** 174205

[19] DeLongchamp D M, Kline R J, Fischer D A, Richter L J, Toney M F 2011 *Adv. Mater.* **23** 319

[20] Rogers J T, Schmidt K, Toney M F, Bazan G C, Kramer E 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 2884

[21] Kim B J, Miyamoto Y, Ma B, Frechet J M J 2009 *Adv. Func. Mater.* **19** 2273

[22] Smith K A, Lin Y H, Mok J W, Yager K G, Strzalka J, Nie W, Mohite A D, Verduzco R 2015 *Macromolecules* **48** 8346

[23] Reiter G 1994 *Macromolecules* **27** 3046

[24] Reiter G 1993 *Europhys. Lett.* **26** 579

[25] Schmitt J, Decher G, Dressick W J, Brandow S L, Geer R E, Shashidhar R, Calver J M 1997 *Adv. Mater.* **9** 61

[26] Swaraj S, Wang C, Yan HP, Watts B, Jan L N, McNeill C R, Ade H 2010 *Nano Lett.* **10** 2863

[27] Ma W, Tumbleston J R, Wang M, Gann E, Huang F, Ade H 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 864

[28] Tong M H, Cho S, Rogers J T, Schmidt K, Hsu B B Y, Moses D, Coffin R C, Kramer E J, Bazan G C, Heeger A J 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 3959

[29] Lai L F, Yang H P, Wang L, Teh B K, Zhong J Q, Chou H, Chen L W, Chen W, Shen Z X, Ruoff R S 2012 *ACS Nano* **6** 5941

[30] Gurau M C, Delongchamp D M, Vogel B M, Lin E K, Fischer D A, Sambasivan S, Richter L J 2007 *Langmuir* **2** 834

[31] Morin C, Ikeura-Sekiguchi H, Tyliszczak T, Cornelius R, Brash J L, Hitchcock A P, Scholl A, Nolting F, Appel G, Winesett 2001 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **121** 203

[32] Zhang X H, Berry B C, Yager K G, Kim S, Jones R L, Satija S, Pickel D L, Douglas J F, Karim A 2008 *ACS Nano* **2** 2331

[33] Zhang X H, Douglas J F, Satija S, Karim A 2015 *RSC Adv.* **5** 32307

[34] Schmidt-Rohr K, Chen Q 2008 *Nat. Mater.* **7** 75

[35] Jones R L, Kumar S K, Ho D L, Briber R M, Russell T P 1999 *Nature* **400** 146

[36] Muller-Buschbaum P, Gutmann J S, Cubitt R, Petry W 2004 *Phys. B* **350** 207

[37] Tanaka M, Sackmann E 2005 *Nature* **437** 656

[38] Parnell A J, Dunbar A D F, Pearson A J, Staniec P A, Dennison A J C, Hamamatsu H, Skoda M W A, Lidzey D G, Jones R A L 2010 *Adv. Mater.* **22** 2444

[39] Kajiyama T, Tanaka K, Satomi N, Takahara A 1998 *Macromolecules* **31** 5150

[40] Hammerschmidt J A, Gladfelter W L, Haugstad G 1999 *Macromolecules* **32** 3360

[41] Tsui O K C, Wang X P, Ho J Y L, Ng T K, Xiao X 2000 *Macromolecules* **33** 4198

[42] Fryer D S, Peters R D, Kim E J, Tomaszewski J E, de Pablo J J, Nealey P F, White C C, Wu W L 2001 *Macromolecules* **34** 5627

[43] Fryer D S, Nealey P F, de Pablo J J 2000 *Macromolecules* **33** 6439

[44] Kawana S, Jones R A L 2001 *Phys. Rev. E* **63** 021501

[45] Mattsson J, Forrest J A, Borjesson L 2000 *Phys. Rev. E* **62** 5187

[46] Cheng W, Sainidou R, Burgardt P, Stefanou N, Kiyanova A, Efremov M, Fytas G, Nealey P F 2007 *Macromolecules* **40** 7283

[47] Hartschuh R, Ding Y, Roh J H, Kisliuk A, Sokolov A P, Soles C L, Jones R L, Hu T J, Wu W L, Mahorowala A P 2004 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **42** 1106

[48] Kwak G, Fukao S, Fujiki M, Sakaguchi T, Masuda T 2006 *Chem. Mater.* **18** 2081

[49] Anastasiadis S H, Karatasos K, Vlachos G, Manias E, Giannelis E P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 915

[50] Rajendran S, Sivakumar M, Subadevi R 2004 *Mater. Lett.* **58** 641

[51] Tress M, Erber M, Mapesa E U, Huth H, Muller J, Serghei A, Schick C, Eichhorn K J, Volt B, Kremer F 2010 *Macromolecules* **43** 9937

[52] Flier B M, Baier M C, Huber J, Mullen K, Mecking S, Zumbusch A, Woll D 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 480

[53] Yung P K, Mckenna G B, Simon S L 2006 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **44** 3518

[54] Efremov M Y, Olson E A, Zhang M, Zhang Z, Allen L H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 085703

[55] Madkour S, Yin H, Fullbrandt M, Schonhals A 2015 *Soft Matter* **11** 7942

[56] Glor E C, Composto R J, Fakhraai Z 2015 *Macromolecules* **48** 6682

[57] Zhang X, Lacerda S H, Yager K G, Berry B C, Douglas J F, Jones R L, Karim A 2009 *ACS Nano* **3** 2115

[58] Jinnai H, Kajihara T, Watashiba H, Nishikawa Y, Spontak R J 2001 *Phys. Rev. E* **64** 010803

[59] Park H W, Jung J, Chang T, Matsunaga K, Jinnai H 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 46

[60] Niihara K, Sugimori H, Matsuwaki U, Hirato F, Morita H, Doi M, Masunaga H, Sasaki S, Jinnai H 2008 *Macromolecules* **41** 9318

[61] Brinkmann M, Rannou P 2009 *Macromolecules* **42** 1125

[62] Salammal S T, Mikayelyan E, Grigorian S, Pietsch U, Koenen N, Scherf U 2012 *Macromolecules* **45** 5575

[63] Drummy L F, Yang J, Martin D C 2004 *Ultramicroscopy* **99** 247

[64] Donald A M, He C B, Royall C P, Sferrazza M, Stelmashenko N A, Thiel B L 2000 *Colloids Surf. A* **174** 37

[65] Marjanski M, Srinivasarao M, Mirau P A 1998 *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **12** 113

[66] Fukushima T, Kimura H, Shimahara Y, Kaji H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 223301

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Characterization tools for polymer thin films*

Zeng Xian[1)] Yang Zhao-Hui[1)2)†] Zhang Xiao-Hua[1)2)‡]

1) (*Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research, Suzhou University, Suzhou 215006, China*)

2) (*College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

(Received 20 May 2016; revised manuscript received 6 July 2016)

Abstract

The nanotechnology has emerged as an effective tool to fabricate next-generation microelectronics, biologically responsive materials, and structured membranes. The self-assembly of nanoscale phases has extensively been studied in thin films because of their potential applications in sub-100 nm structures. The control of the ordering of nanaoscale patterns is critical for various technological applications. A variety of approaches such as topographical and chemical patterning have resulted in an enhancement in long-range orders of nanoscale patterns. The macroscopically large areas of nanoscale domains with single-crystal order in polymer thin films can be utilized to fabricate portable ultra-high density data storages, advanced sensors and ultra-light electronic devices. However, as pattern size decreases below 100 nm, there appear many new challenges such as the cost of patterning and the precise control of the line edge roughness and line width roughness. Precisely controlling nanostructure shapes and placements in material is a continuing challenge. Measurement platform to provide accurate and detailed information about nanostructure orientations and placements is a key to this challenge. In this review, we examine the recent progress of characterization tools in polymer thin films. We highlight our efforts to control surface pattern formations of polymer thin films and our use of statistically-useful scattering techniques and real-space imaging tools to quantify the order of nanoscale patterns. In some technological applications of biological membranes, such as chemical separations, drug delivery and sensors, the orientation distribution of nanostructures is often more important. The real-space imaging methods of characterizing the orientation distribution of nanostructures, such as cross-sectional electron microscopy measurements and depth profiling by alternating etch and surface imaging steps are readily performed on thin polymer films over large areas. However, these real-space imaging techniques are destructive measures of nanostructures in polymer thin films. Also it is challenging to in-situ measure the evolution of orientation of nanoscale patterns during processing by using these destructive real-space imaging techniques. Rotational small-angle neutron scattering and grazing-incidence small-angle X-ray scattering are effective and non-destructive measurement tools to measure the evolution of orientation distribution of nanoscale patterns during processing. In this rotational small angle neutron scattering method, the sample is rotated in the neuron beam. By accumulating the scattering density at each sample rotation angle, the three-dimensional Fourier space of the internal ordering in the nanostructured film can be mapped. By using this relatively new rotational small angle neutron scattering method and established models for nanoscale patterns, the full three-dimensional orientation distribution of nanoscale patterns can be obtained.

Keywords: polymer thin film, nanoscale, characterization

PACS: 68.35.bm, 68.35.Ct, 68.35.Rh **DOI:** 10.7498/aps.65.176801

* Project supported by the the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21274103, 21204059) and the Jiangsu Scientific and Technological Innovation Team (2013).

† Corresponding author. E-mail: yangzhaohui@suda.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhangxiaohua@suda.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

软物质系颗粒材料组成、微结构与传输性能之间关联建模综述

许文祥 孙洪广 陈文 陈惠苏

A review of correlative modeling for transport properties, microstructures, and compositions of granular materials in soft matter

Xu Wen-Xiang Sun Hong-Guang Chen Wen Chen Hui-Su

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, **65**, 178101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.178101
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178101
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

面心立方固溶体合金的团簇加连接原子几何模型及典型工业合金成分解析
Cluster-plus-glue-atom model of FCC solid solutions and composition explanation of typical industrial alloys
物理学报.2016, 65(3): 036101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.036101

基于 GaSb/CdS 薄膜热光伏电池的器件设计
Device design of GaSb/CdS thin film thermal photovoltaic solar cells
物理学报.2015, 64(9): 096102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.096102

液氮冲击中锑化铟焦平面探测器形变研究
Deformation modeling of InSb IRFPAs under liquid nitrogen shock
物理学报.2014, 63(15): 156101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.156101

纯铜 $[0\ 1\ \bar{1}]$ 倾侧型非共格 Σ_3 晶界结构稳定性分子动力学模拟研究
Molecular dynamics simulation on the struatural stability of $[0\ 1\ \bar{1}]$ tilt incoherent Σ_3 gain boundaries in pure copper
物理学报.2013, 62(15): 156102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.156102

具有形状记忆效应的新型智能阻尼材料及其热弹性力学性能研究
Research on the shape memory effect and thermalelasticity of a novel intellectual damping material
物理学报.2012, 61(16): 168102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.168102

专题: 软物质研究进展

软物质系颗粒材料组成、微结构与传输性能之间关联建模综述*

许文祥[1)†] 孙洪广[1)] 陈文[1)‡] 陈惠苏[2)]

1) (河海大学力学与材料学院, 软物质力学研究所, 南京 211100)

2) (东南大学材料科学与工程学院, 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189)

(2016 年 5 月 31 日收到; 2016 年 7 月 4 日收到修改稿)

作为一种典型的软物质体系, 颗粒材料的传输性能对相关工程材料在实际工程中应用的耐久性和服役寿命具有至关重要的影响. 材料的物理性能通常依赖于其微结构特征, 而颗粒材料微观结构的形成又直接与其成分结构密切相关. 因此, 清楚、准确地认识颗粒材料的组成、微结构与其传输性能之间的多尺度关联机理是提升颗粒材料力学性能和耐久性的保障. 本文综述了当前颗粒多相复合材料传输性能建模的研究现状, 着重介绍了颗粒材料传输性能建模涉及的三个主要方面: 颗粒材料组成结构的建模、材料内部孔相和界面微结构的定量表征、颗粒材料传输行为的建模方法. 并对复杂拓扑几何颗粒的构造、非球形粒子接触判据和随机堆积模型、界面厚度和孔隙率分布、界面体积分数、软化粒子 (包括孔隙和界面) 渗流以及颗粒多相复合材料有效扩散和反常扩散性能等领域的研究进展和前沿给予阐述, 总结和展望了颗粒多相复合材料多尺度力学行为建模有待拓展的研究方向.

关键词: 颗粒材料, 随机堆积, 渗流, 传输性能

PACS: 81.05.Rm, 61.43.Bn, 64.60.ah, 66.30.Dn **DOI:** 10.7498/aps.65.178101

1 引 言

颗粒材料是由大量不同尺度离散颗粒组成的复杂多相体系, 它普遍存在于自然界和工程实践中, 例如沙漠、泥石流、混凝土、陶瓷、玻璃、胶体、聚合物、纤维等复合材料体系. 提升颗粒材料在实际工程应用中的耐久性和服役寿命是当今力学、物理、材料、水利工程和土木工程等学科研究的热点问题和前沿领域. 根据现代材料科学的基本理论, 材料的物理性能与其组成、微结构之间存在内在紧密的关联, 充分地探析和掌握材料的组成和微结构信息是深入理解材料力学和传输性能的关键. 颗粒材料作为一种典型的非均质多相复合材料, 它的内部结构直接影响到侵袭性活性介质在其内部传输的速率和路径, 而颗粒材料微结构的形成同样依赖于其组成结构. 因此, 若想揭示因侵袭性活性介质传输导致颗粒材料过早的劣化本质, 必须清楚地认识和理解颗粒材料组成、微结构和传输性能之间的多尺度关联机理, 以便通过优化组成来调控材料的微结构, 达到改善颗粒材料传输行为的目的, 从而提高颗粒材料在实际工程应用中的耐久性和服役寿命.

20 世纪末, 在诺贝尔物理学奖获得者 de Gennes 等国际著名软物质学者的大力提倡下, 颗粒材料物理性能的研究引起了越来越多的关注. 经历近 30 年的研究发展, 对颗粒材料的试验、理论和数值研究已经成为当前力学、物理、材料、水利工

* 国家自然科学基金 (批准号: 11402076, 11572112, 11572111)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK20130841) 和中央高校基本业务费专项资金 (批准号: 2016B06314) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xuwenxiang@hhu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: chenwen@hhu.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

程和土木工程等学科的热门课题. 值得一提的是, 从2012年起, 我国国家自然科学基金委员会连续5年(2012—2016)将“软物质体系的物理问题: 1) 软物质微结构与相互作用, 2) 界面体系结构、功能特性及调控等作为我国自然科学研究的重点支持领域[1]. 对于试验研究, 人们主要运用宏观唯象试验、或与微细观试验相结合的方法对颗粒材料的物理性能进行观察, 提出了很多宝贵的经验公式, 并解决了大量的实际问题[2]. 尽管如此, 唯象试验的研究不仅需要花费大量的时间、人力和物力, 而且得到的试验结果往往因试验条件、环境条件、以及原材料组成等的变化而相对离散化, 可复制性不强. 此外, 随着研究尺度的进一步深入, 小尺度如微观层次的试验研究对样本的制作技术、测量的硬件配置以及操作技术等的要求都越来越高. 因此, 仅仅靠试验研究很难满足对颗粒材料探索与发展的需求. 在理论和数值研究方面, 近年来, 随着计算固体力学和计算材料学的迅猛发展, 颗粒材料计算力学作为材料科学在力学学科的一个前沿分支学科已经集聚了力学、材料、物理、水利工程、土木工程、计算机等多学科融合交叉的特点[3]. 颗粒材料计算力学主要采用理论和数值仿真技术研究颗粒材料的物理行为特征, 而且在颗粒介质的计算固体力学、材料力学、统计力学、细观力学等研究方面取得了突破性进展[4−7], 其中, 国内在近20年的发展历程中也涌现出了一批优秀的研究成果[8−12]. 然而, 近10年来出现的新的工程需求(如: 西部和近海地区混凝土结构长期处在氯盐侵蚀环境中)以及新的盐碱土壤灾害, 促使研究人员探索并揭示这些没有得到深刻认识而又关系国计民生的颗粒材料的传输行为, 而且这也关乎国家重大基础设施的安全和子孙后代赖以生存的基础. 这些科学问题和国家需求成为推动颗粒材料传输性能研究的源动力.

颗粒材料是复杂的多尺度离散介质, 其组成形式在某种程度上可以看成是由不同尺度的硬/软化粒子随机堆积结构, 其中涉及纳米尺度的硬化粒子自组装结构[13]、微观尺度的硬化粒子紧密堆积结构[14]、细-宏观尺度的颗粒松散堆积结构[15]以及作为软化粒子的离散孔隙或界面的随机堆积结构[16]. 不同尺度的粒子堆积形式具有不同的物理机理, 而且不同尺度结构之间又互相具有关联性. 一般而言, 微纳尺度的各向同性粒子的随机堆积形式满足布朗运动, 且颗粒运动学能很好地描述各向同性粒子的运动规律, 近30年是该理论发展的黄金期[17]. 但是, 颗粒材料中的离散粒子普遍呈现各向异性特征, 包括尺寸的各向异性、形状的各向异性、表面性能的各向异性(Janus particles)以及多种混合各向异性[18]. 尺寸和形状的各向异性特征给粒子自身带来较多的自由度, 必然引起复杂多样化的粒子堆积行为. 另外, 粒子间的空隙通常充满着界面、孔隙、或流体等介质, 这些界面、孔隙微结构形成的物理机理依赖于粒子的堆积行为, 而不同物理机理的界面、孔隙结构会在颗粒材料内部产生多样的传输通道, 直接影响侵袭性活性介质的传输速率. 因此, 对颗粒材料传输行为机理的研究, 首先需要探析颗粒材料中离散粒子的堆积行为, 其次要掌握在多样化的组成形式驱动下界面、孔隙微结构的演化规律.

本文结合作者在颗粒材料计算力学等相关研究中的积累, 对国内外颗粒多相材料组成结构、微结构和传输性能的理论和数值研究现状和发展趋势进行综述. 首先总结基于各向异性离散粒子随机堆积行为构建颗粒材料组成结构的研究现状, 着重分析形状各向异性粒子的构造、非球形粒子的接触检测和随机堆积方式的发展动态; 其次介绍在颗粒材料组成结构驱动下界面和孔隙微结构定量表征技术的研究现状, 以孔隙率分布和界面厚度、界面体积分数、软化粒子(如: 离散孔隙和界面)渗流为主要的微结构特征量进行阐述; 然后选择扩散行为作为传输性能的研究对象, 比较分析有效扩散和反常扩散这两类扩散行为的主要特点和建模方法; 最后, 对颗粒材料组成结构建模、微结构定量表征和传输行为建模等有待拓展的研究方向给出建议.

2 颗粒材料组成结构建模

利用离散颗粒随机堆积模型构建颗粒材料组成结构主要受三个基本条件控制: 1) 形状各向异性粒子的构造; 2) 形状各向异性粒子间的接触判据; 3) 粒子的随机堆积方式. 以下重点阐述这三个基本条件的发展历程.

2.1 形状各向异性粒子的构造

近年来, 在化学领域中, 随着合成技术的不断提高, 各种不同形状的各向异性胶体粒子已经被成功地合成, 比如二维椭圆、多边形、三维的椭球、柱

体、立方体等[18]. 对于这些较规则粒子几何形态的重构, 可以由代数或几何表达式实现, 例如, 可以分别通过二次曲线或二次曲面方程表示一般性椭圆或椭球的几何形态 (具有空间取向性和位置性的椭圆或椭球)[19,20]; 可以分别通过线性规划、voronoi tessellations 等方式表征具有空间取向性的多边形、多面体等[21,22]; 也可以利用空间点信息、棱信息和面信息组合方式描述规则凸多边形或多面体的几何形态[23−25]. 尽管前期的这些积累为揭示颗粒材料的组成结构发挥了巨大的推动作用, 但是随着研究的不断深入, 早期较规则颗粒形态的重构并不能满足人们日益对颗粒材料组成结构认识提高的需求, 对颗粒材料内部真实组成结构的模拟和重构是相关研究人员一直追求的目标和动力, 人们渴望探求如何表征颗粒材料内部纷繁复杂的颗粒几何形态. 目前, 对于非规则颗粒形态的重构方法主要有五种: 1) 数学级数展开方法; 2) 图像分析方法; 3) 球 (圆) 集合方法; 4) 规则粒子延拓方法; 5) Minkowski sum 方法.

1) 数学级数展开方法, 其基本思想主要是通过选取特定的级数来描述不规则粒子的几何形态、尺寸、物理特性等. 对于二维体系, 傅里叶级数 (Fourier series) 展开形式为构造多边形的几何形态提供了可能[26], 如 (1) 式所示.

$$R(\theta) = a_0 + \sum_{m=1}^{\infty} (a_{\rm m}\cos m\theta + b_{\rm m}\sin m\theta), \tag{1a}$$

$$R_0 = A_0^2 + \frac{1}{2}\sum_{m=1} A_{\rm m}^2, \tag{1b}$$

$$A_{\rm m}^2 = a_{\rm m}^2 + b_{\rm m}^2, \tag{1c}$$

$$A_0 = a_0, \tag{1d}$$

式中, $R(\theta)$ 是极角 θ 对应的极半径, R_0 是等效半径, A_m 是傅里叶级数振幅, A_0 为平均半径. Kwan 等[27] 在极坐标系中通过变换傅里叶级数方程实现了对任意形状的二维多边形构造, 如 (2) 式所示.

$$R(\theta) = A_0 + \sum_{m=1}^{M_0} A_{\rm m}\cos(m\theta + \alpha_{\rm m}), \tag{2}$$

式中, α_m 为多边形的相角, M_0 为多边形的边的数量. 然而, 三维体系的构造远比二维体系困难且复杂, 相关的研究非常少, 包括美国标准技术研究所 (NIST) 研究员 Garboczi[28−30]、捷克理工大学的 Rypl[31]、香港城市大学的 Zhou 等[32] 以及我们研究团队[33] 开展了初步的研究工作, 他们尝试着利用球谐函数 (spherical harmonic function) 展开形式构造接近真实集料颗粒的非凸形粒子几何形态, 如 (3) 式所示.

$$r(\beta,\varphi) = \sum_{s=0}^{\infty}\sum_{h=-s}^{s} a_{sh}{\rm Y}_s^h(\beta,\varphi), \tag{3}$$

式中, $r(\beta,\varphi)$ 是在球坐标系下沿着方向角 (β, φ) 从粒子中心到表面上点的径向距离, β 为天顶角, φ 为方位角, a_{sh} 是系数, ${\rm Y}_s^h(\beta,\varphi)$ 为具有 h 阶 s 度的球谐级数, 其值可以由伴随勒让德多项式表示[33]:

$${\rm Y}_s^h(\beta,\varphi) = \sqrt{\left(\frac{(2s+1)(s-h)!}{4\pi(s+h)!}\right)} \times {\rm P}_s^h(\cos(\beta))\,{\rm e}^{{\rm i}h\varphi}, \tag{4}$$

式中 ${\rm P}_s^h(x)$ 为伴随勒让德多项式. 对于 (3) 式和 (4) 式, 只要已知真实颗粒系数 a_{sh} 和在球坐标系中划定的 s 度, 即能在三维空间中确定组成该颗粒表面上点的几何信息. 图 1 为以真实砾石颗粒为例, 取不同的 s 度利用上述球谐函数构造的颗粒几何形态. 可以看到当 s=1 时颗粒表面纹理非常光滑细腻等价于完美的球形; 随着 s 度的增大, 颗粒表面纹理粗糙度增加, 形状也随之复杂; 当 $s \geqslant 5$ 时, 构造的粒子几何形态已经与真实卵石颗粒的表面纹理非常接近.

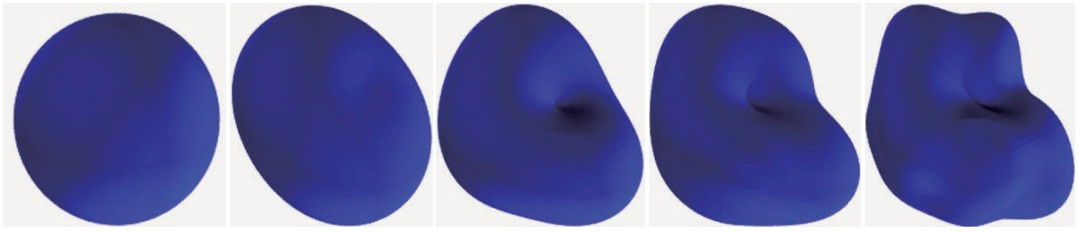


图 1 利用球谐函数展开形式构造真实砾石颗粒几何形态 (a) $s = 1$; (b) $s = 2$; (c) $s = 3$; (d) $s = 5$; (e) $s = 7$

Fig. 1. Reconstruction for geometric morphology of a gravel using spherical harmonic function: (a) $s = 1$; (b) $s = 2$; (c) $s = 3$; (d) $s = 5$; (e) $s = 7$.

尽管级数展开式可以较好地描述二维和三维不规则非凸形颗粒几何形态, 但是从以上公式可以看到构造粒子的几何形态需要已知级数的系数 (如 A_0 和 a_{sh}), 而该系数并不能直接得出, 通常需要借助图像扫描设备对实际颗粒进行图像分析来获取该系数数据. 因此, 为了便利地利用级数展开方法重构真实粒子几何形态, 研究人员需要在不久的将来结合图像分析建立不同真实颗粒表面系数的数据库.

2) 图像分析方法作为级数展开方法的一个很好的"合作伙伴", 其主要借助现有的商业成像设备和软件对不同尺度下的真实颗粒进行扫描重构, 利用二维或三维像素特征描述颗粒的几何形态 [34−36]. 正如上述, 随着研究尺度的进一步深入, 图像分析过程中对样本的制作、测量、人为的操作技术等的要求都非常苛刻. 直接采用像素重构往往局限于所用成像设备的分辨率; 结合级数展开在弥补图像精度固有缺陷的基础上实现真实粒子的重构, 这将成为重构复杂各向异性粒子的一个有效途径.

3) 球 (圆) 集合方法主要通过将球 (圆) 按一定排列方式组装一起, 球 (圆) 的组装原则既可以按照球 (圆) 之间不重叠也可以按照球 (圆) 之间重叠增长 (缩减) 模式组装, 组装的结果可近似地描述不规则颗粒的几何形态. 该方法由于操作简便, 在近 10 年里已经发展成为目前构造非规则几何粒子最常用的方法之一. 相关的研究报道也非常之多, 从早期 Nolan 和 Kavanagh [37] 利用二维重叠圆组装构造矩形、椭圆等二维粒子, 到近期不同的研究学者利用球集合方法构造纷繁复杂的不规则粒子 [38−42]. 但要较精确地组装一个各向异性粒子则需要大量的球 (圆) 单元, 这势必影响各向异性粒子随机堆积的效率, 而且球 (圆) 单元的组装模式因颗粒的形态特征一直还在不断地发展完善之中.

4) 规则粒子延拓方法则通过简单的粒子延拓构造复杂的颗粒, 延拓的方式主要依赖于规则粒子的形貌特征. 目前延拓式的重构仅限于规则多面体 (多边形) 延拓复杂的多面体 (多边形) [43−45]. 事实上, 延拓构造类似于球 (圆) 集合方法, 延拓的方式本质上属于简单粒子组装模式的一类.

5) 近几年, 利用 Minkowski sum 理论构造不规则颗粒已经受到了广泛关注. Minkowski sum 方法是将两个任意几何形态的颗粒在给定的坐标系中进行叠加求和形成一个新的几何粒子 [46−51], 如下式所示:

$$C \oplus B = \{\boldsymbol{X} + \boldsymbol{Y} | \boldsymbol{X} \in C, \quad \boldsymbol{Y} \in B\} \tag{5}$$

式中, C 和 B 分别表示两个任意的几何粒子, $\boldsymbol{X}$ 和 $\boldsymbol{Y}$ 分别表征 C 和 B 几何轮廓的点向量. 在几何上, 上述关系式可以通过一个几何体在另一个几何体表面上滚动且不改变几何体原有的空间取向和位置实现. 在 Minkowski sum 方法的几何实现过程中, 几何体 C 可采用简单的直线、圆盘、多边形、规则多面体等作为基本构造单元, 几何体 B 则可简化为球体作为扩展单元, 当扩展球 B 绕着几何体表面 C 滚动一圈, 即实现 C 和 B 的 Minkowski sum 构造一个新的不规则几何粒子, 如柱体、三维盘状体、板状体、超面体等, 这些新的构造粒子在空间中的取向和位置保持与 C 几何体一致. 图 2 展示了一个以二维五边形为基本单元、球为扩展单元通过 Minkowski sum 构造的三维不规则几何体. 需要指出的是, 采用 Minkowski sum 方法构造不规则颗粒取决于选取的基本构造单元 C, 当 C 的几何形态越复杂, 构造出颗粒的不规则度越高. 另外, 该理论在颗粒材料的模型化研究中也可以灵活地实现不规则颗粒周围界面几何形貌的构建, 这为理论和数值研究颗粒材料的界面性能提供了技术支持 [51]. 因此, 利用 Minkowski sum 方法构造颗粒的各向异性形态并探求颗粒材料的微结构性能将成为颗粒材料研究中一个重要的工具.

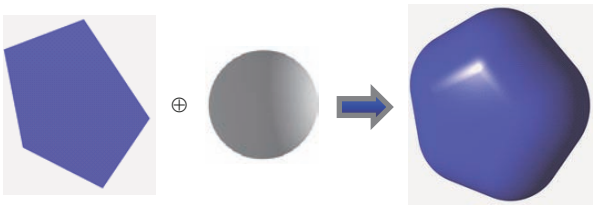


图 2 Minkowski sum 方法实现超五面几何体

Fig. 2. Realization of super-pentahedron using Minkowski sum method.

2.2 非球形粒子的接触判据

硬化粒子 (如: 沙子、石料、纤维、陶瓷颗粒、胶体颗粒等) 作为刚性颗粒, 它的堆积行为需要保证每个粒子之间不能发生任何重叠现象, 软化粒子 (如: 界面、孔、裂纹、软涂层等) 作为柔性颗粒, 它的堆积行为允许粒子之间发生相互重叠现象. 因此, 各向异性形状粒子间的接触判据对于不管是构造

硬化粒子的随机堆积行为还是建立软化粒子的随机堆积模型(界面网络、孔隙结构、裂纹网络、涂层结构等)来说都是一个基本且关键性的步骤, 而且粒子间接触判断的精度和效率直接影响构建颗粒材料组成结构的可靠性. 基于上述形状各向异性粒子的构造方式, 判断它们之间重叠的方法可以分为三类: 简单粒子集合法、图像识别法、数值算法.

简单粒子集合法是依据球(圆)集合和规则粒子延拓方法构造的各向异性粒子, 采用简单规则粒子间的接触判断来替代复杂几何粒子间的重叠判据. 例如, 通过球集合方法构造的不规则粒子, 即可以采用球体之间的重叠判断实现不规则粒子间重叠检测, 因为该不规则粒子本质上是由一定数量的球体组装而成(见文献[33]中图1所示). 虽然该方法操作起来非常简便, 但是一定数量的简单粒子组装不能精确地表征粒子的几何形貌, 而且当简单粒子的数量增多时会严重降低重叠检测的效率, 不宜进行大规模的粒子堆积模拟, 该方法受到组装粒子数量的限制.

图像识别法针对那些通过像素重构的不规则粒子, 采用图像软件提取粒子表面轮廓的像素, 利用组成颗粒像素之间的相交代替原始粒子之间的重叠判断. 常用的成像设备如CT扫描(X-Ray CT)、三维LS激光扫描(3D laser scanner), 原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)通过扫描可以获取粒子的表面轮廓, 但是不同的成像设备拥有不同的像素分辨率, 如: X-Ray CT的成像分辨率为5—50 μm[52], 3D LS的成像分辨率为100—500 μm[53], AFM的成像分辨率为0.05—0.1 μm[54], 这给图像成形以及像素接触分析都带来了一定的差异性. 所以采用图像分析方法只能粗略地检测粒子间的重叠, 原因在于像素点的分析主要受制于成像设备的像素分辨率精度, 而且图像分析所花费的人力和成本也是十分的昂贵. 需要指出的是, 随着数字图像技术的高速发展, 近年来, 利用数字图像技术结合微细观试验展开对颗粒材料微细观结构演变和损伤劣化过程的研究已经成为一种"时髦"的技术策略[55−57]; 正如上述, 数字图像处理也为观测材料内部组分介质的几何表象提供了一种更为直接的途径. 图3以混凝土材料为例, 给出了基于数字图像识别的集料颗粒在混凝土样本内部的空间分布和几何表象. 但这类方法面临的局限仍然在于操作过程中人为因素的干扰和分辨率相对不高等问题, 而对构建的任意复杂形状的颗粒组分如何有效地实现高质量的网格离散表征也是当前的研究热点之一.

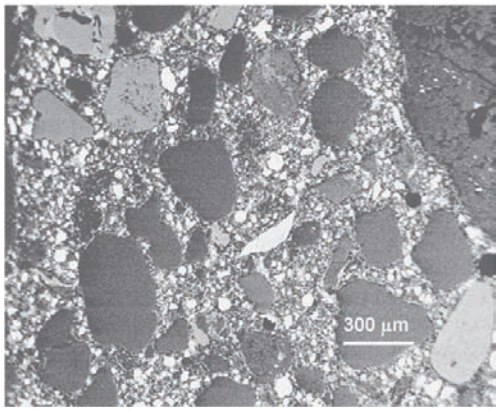


图3 混凝土材料样本截面数字图像分析结果[55]

Fig. 3. Results from digital image analysis of a concrete sampling section[55].

数值算法主要借助于代数、计算几何、计算机图形学等相关理论开发不规则粒子间接触判据. 与简单粒子集合法和图像识别法相比, 数值算法从数学的角度检测粒子间的接触, 毋庸置疑, 数值算法精度应比前两种方法更加精确. 然而, 目前国际上开发的数值算法主要研究对象为凸形粒子, 如椭球、柱体、凸面体等, 对于非凸形粒子间接触检测的数值算法非常少.

椭球体由于具有较宽范围的长径比, 已经被广泛地使用在软物质体系中(如从长纤维到扁片状红细胞的模拟)[4−6,18,19]. 对椭球体间接触判据的研究已经有近40年的历史, 早在1972年, Vieillard-Baron[58]试图通过直接计算椭球体之间的最邻近间距来识别两椭球的相对空间位置关系, 遗憾的是该数值算法仅适用于一定范围内的长径比椭球, 即当长径比$\kappa < 0.2$时, 该数值算法产生的误差就不容忽视[59]. 基于此, 1985年, Perram和Wertheim[60]改进了上述的数值算法, 通过预置"重叠势函数"的形式识别三维椭球体的接触, 直至今日, 该方法仍被国际上所采用. 后续的研究学者也相继开发了一系列的数值算法, 如: "相交"算法[61,62], "几何势"算法[63], "普法线"算法[64,65], "优化的几何势"算法等[66,67], 用于检测二维椭圆或三维椭球体间的接触. 这些数值算法的相似点在于利用代数的方法通过求解一元四次方程或一元六次方程获取两个椭圆或椭球间的交点(又称之为最低几何势点或接触点)用以判断粒子间是否重叠,

它们的不同之处是获取代数方程时所采用不同的几何方式. 虽然这些数值算法在满足各自适用性条件下都能很好地检测粒子间的重叠, 但是它们都无法避免在求解这些复杂的代数方程中所引起的精度和效率的缺陷. 我们已经在文献 [68] 中对这些数值算法的适用条件、计算精度和执行效率做了详细的分析. 另外, 为了避免求解这些复杂的代数方程带来的精度误差, Lee 等 [69] 介绍了一种简单的黄金分割搜寻策略遍历椭球表面, 以得到坐标系的原点到椭球面的最近距离. 但是该策略并不能完全遍历整个椭球体的表面, 忽略了椭球面的两个边缘区域, 而当椭球的长径比较大 (扁平形状) 或较小 (针状) 时, 椭球表面上离坐标系原点最近的那个点极有可能出现在椭球的边缘区域附近. 在此基础上, 我们提出了一种新的检测二维椭圆和三维椭球体重叠的数值算法 [68,70], 该算法既避免了求解复杂的数学方程, 又可以完全搜寻整个椭球面. 我们将该算法与上述算法进行了测试比较, 测试结果列于表 1. 从表 1 中可以看出该算法在执行精度和效率上要优于以往的数值算法, 具体的细节描述和参数定义请参见文献 [70]. 柱体间的接触判据相对较简单, 不管是通过 Minkowski sum 方法还是通过数学几何构造的柱体, 仅需要借助柱体轴线间的最邻近间距判断. 数学上, 轴线间的最邻近间距事实上即为空间中任意两条线段的最近距离, 这方面的计算已经有相当成熟的方法 [71].

表 1 三维椭球体重叠检测的数值算法测试 [70]

Table 1. Test for overlapping detection between ellipsoids [70].

Algorithm	Normalized distance	Average relative error/%	Average CPU time/ms
“普法线” 算法 [65]	3.93414×10^{-11}	7.715×10^{-10}	2.677
“优化的几何势” 算法 [67]	1.52608×10^{-17}	1.323×10^{-12}	1.633
Xu and Chen [70]	1.52612×10^{-17}	1.323×10^{-12}	1.210

凸面体间的重叠检测可能要追溯到 20 世纪 70 年代, 一些学者通过线段的参数方程形式直接计算组成凸边形每条线段之间的相交来衡量凸边形的相交问题 [72−74]. 如 (6) 和 (7) 式所示, 求解交点.

$$P(u) = P_u + (P_e - P_u)u, \tag{6}$$

$$Q(t_0) = Q_u + (Q_e - Q_u)t_0, \tag{7}$$

式中, P_u 和 P_e 为其中一个凸形粒子边长的两个顶点, Q_u 和 Q_e 为另外一个凸形粒子边长的两个顶点, u 和 t_0 为两条线段参数方程的参数. 设置 (6) 式 = (7) 式, 求解参数 u 和 t_0. 当 $0 \leqslant u \leqslant 1$, 且 $0 \leqslant t_0 \leqslant 1$ 时, 两条线段相交, 即两个凸形粒子重叠; 否则, 两个线段不相交, 则需要继续循环计算凸形粒子的下一条边与另外一个凸形粒子的各条边相交情况, 因此, 该算法的时间复杂度为 $O(n_1^2)$, 其中 n_1 为边的数量, 且该算法不适用于三维凸形粒子. Müller 等 [75] 利用三角划分的方式检测二维凸形粒子重叠, 其基本思想是将凸形粒子 A_i 的顶点 a_{i1}, a_{i2}, $\cdots$, a_{in} 按照一定方向 (逆时针方向) 排列, 并将凸形粒子 B_i 的任意一顶点 P 与 A_i 的相邻两顶点 a_ia_{i+1} 连接组成一个三角形, 由 (8) 式计算有向面积 $S_{\Delta Paiai+1}$. 如果 $S_{\Delta Paiai+1} > 0$, 则点 P 包含在凸形粒子 A_i 内; 如果 $S_{\Delta Paiai+1} = 0$, 则点 P 位于含在凸形粒子 A_i 边界上; 如果 $S_{\Delta Paiai+1} < 0$, 则点 P 位于凸形粒子 A_i 以外. 后来, 高政国和刘光廷 [44] 成功地将三角划分算法延伸到三维情况. 本质上, 三角划分算法是根据凸形粒子的顶点集合是否存在相交来检测粒子间的重叠. 然而顶点集合的判断却忽略了凸形粒子之间存在的边与边以及边与面相交时所带来的粒子重叠问题.

$$S_{\Delta Paiai+1} = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} x & y & 1 \\ x_i & y_i & 1 \\ x_{i+1} & y_{i+1} & 1 \end{vmatrix}. \tag{8}$$

对于三维凸面体的接触判据, 也相继出现了一批优秀的数值算法, 例如, 基于凸面体的点、棱、面信息逐步搜寻判断 [76,77], “公共面搜寻法” [78], “优化公共面搜寻法” [79] 等. 值得一提的是, 我们最近利用分离轴机理成功地识别了凸面体间的重叠问题 [80], 其基本思想为: 如果两个凸形粒子不发生重叠现象, 则在两个凸形粒子之间肯定存在一条轴, 使得两个凸形粒子在这条轴上的投影区域不重叠, 满足 (9) 式所示, 而且这条轴垂直于其中一个凸形粒子的一个面或边, 即该分离轴为其中一个面或边的法平面或法线.

$$\eta_{\min}^{(i)}(\boldsymbol{d}) > \eta_{\max}^{(j)}(\boldsymbol{d}) \quad 或 \quad \eta_{\max}^{(i)}(\boldsymbol{d}) < \eta_{\min}^{(j)}(\boldsymbol{d}), \quad (9)$$

式中, $\boldsymbol{d}$为分离轴的方向, 上标i和j分别代表两凸面体i和j, $\eta_{\max}$ 和$\eta_{\min}$分别为在分离轴方向上最大投影向量和最小投影向量, 详细操作细节可参考文献[80]. 随着计算机图形学的迅猛发展, 最近的10年是凸形粒子重叠判据发展的高峰期. 正如我们前期总结的那样, 上述这些优秀的数值算法在各自的适用范围内针对特定的各向异性粒子有其独特的优势, 同时也不可避免地存在相应的缺陷, 如执行对象的通用性、执行精度和执行效率的可靠性[68,70,80].

国内外对于非凸形粒子的接触判据主要集中在针对球集合方式和数字图像分析方法构造的粒子间接触判别上, 而数值算法却寥寥无几, 其中包括Garboczi等[81,82]最近开发的初级"extent overlap box"检测到优化的"extent overlap box"检测; Qian等[30]利用"Newton-Raphson"迭代方法检测非凸形粒子的重叠; 以及我们尝试利用分离轴机理结合三角划分的方法判断非凸形粒子间的接触问题[33]. 虽然以上非凸形粒子的接触判断数值算法在执行效率上还远未达到大规模数值模拟和计算的要求, 但是这些数值算法的出现为复杂非凸形粒子的接触判别提供了新的思路和参考, 在未来的研究过程中, 该领域应当是今后相关研究人员努力突破的方向.

2.3 粒子随机堆积方式

人类对粒子堆积行为的研究具有非常悠久的历史, 可以追溯到古希腊时期的阿基米德关于填充宇宙所需的沙粒数量的思考. 对于各向同性粒子而言, 最为开创性的工作应属于开普勒于1611年提出的球体最大堆积密度是六面体组成的紧密晶体结构密度的假设, 并且给出了这个最大的堆积密度为0.74[83]. 这一假设在漫长的历史长河中被不断地批判与论证, 2005年由Hales[84]通过高性能计算机进行大规模运算证实了该著名假设的正确性. 对于各向异性粒子, 早在1901年Hibert就提出了四面体的最紧密堆积问题, 尽管已有学者通过模拟显示了具有二聚体晶相结构的四面体堆积密度为0.85[25], 但该堆积密度是否是四面体的最紧密堆积形式仍然悬而未决. 另外, Ulam提出了一个著名的假设, 认为任何凸形粒子的堆积密度总是大于相同球体的最大堆积密度[85]. 对这一假设已经有许多学者努力尝试着给出自己的答案, 例如, Latham等[86]分别模拟正四面体和球体的松散堆积行为, 得到正四面体的松散堆积密度为0.416, 球体的松散堆积密度为0.586, 他们得出结论认为该假设不成立; Jaoshlivi等[87]通过实验发现正四面体的堆积密度为0.76, 而球体堆积密度为0.64, 验证了这个假设成立; 类似地, 也有一些学者通过数值模拟分别得到相悖的结论[13,88]. 该假设的证明本质上是对凸形粒子随机堆积行为的研究来获取粒子的堆积密度, 可以看到尽管目前学者们对这一假设的论证存在很大的分歧, 但对该工作的努力尝试都将会推动粒子随机堆积行为在颗粒材料计算力学中的发展.

在不同的物理条件下, 颗粒材料内部组成粒子的堆积方式是不一样的. 例如: 水泥基复合材料的在成型搅拌过程中粗集料、沙子、矿物掺合料等都以随机松散的状态堆积在一起, 然而, 在成型振动密实过程中这些颗粒在外界施加力的作用下相互运动达到一种随机紧密的填充状态. 事实上, 在自然界和工程实践中, 粒子随机堆积行为主要存在两种类别: 一是在未考虑任何力作用下的粒子静态堆积行为, 二是在考虑粒子受到相应作用力下的粒子随机动态堆积行为.

粒子随机静态堆积行为主要采用Monte Claro (MC)随机抽样机理, 按照一定的次序在给定的时间和空间区域内逐个分布粒子的空间位置, 一旦随机分布成功, 粒子则被固定在相应的空间位置中. 粒子的随机静态堆积执行效率很高, 但堆积密度比较低. 粒子随机静态堆积行为研究的历史比较悠久, 早在1978年, MacRitchie[89]总结了二维和三维简单凸形粒子随机静态堆积模型的研究. 随着计算机运算能力的不断提高, 近年来粒子随机静态堆积模型从低维领域向高维领域发展[90−92], 从单分散系向多分散系粒子发展[93,94], 从简单球形粒子、复杂的凸形粒子、再至非凸形粒子发展[27−33]. 图4展示了我们在各向异性多分散粒子随机静态堆积模型方面所取得的研究进展, 包括椭球体的随机有序堆积模型(图4(a))、球柱体随机有序堆积模型(图4(b))、凸面体随机有序堆积模型(图4(c))、四维超六面体随机有序堆积模型(图4(d))、非凸形粒子随机静态堆积模型(图4(e)). 这方面的研究发展状况也可以参见Torquato和Stillinger[95]的综述文章.

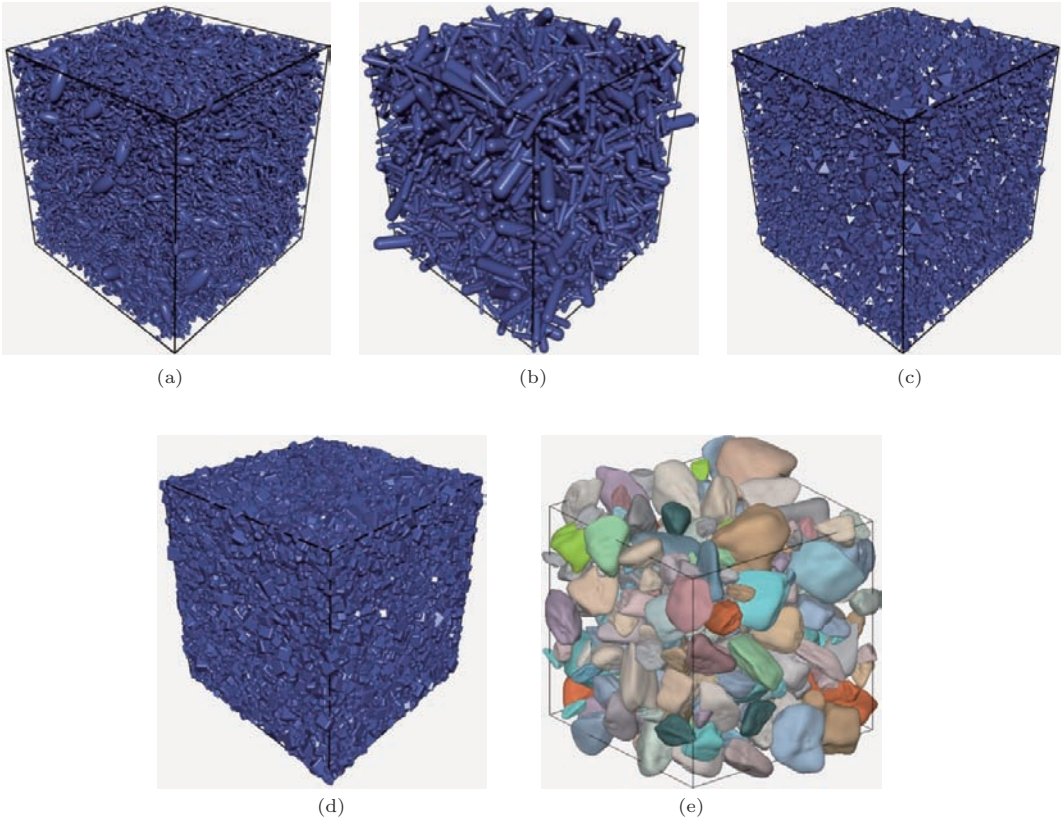


图 4 带有周期性边界条件的多分散各向异性粒子随机静态堆积模型的可视化 (a) 多分散椭球体; (b) 球柱体; (c) 凸面体; (d) 四维超六面体; (e) 非凸形粒子

Fig. 4. Visualization for random static packing models of polydisperse anisotropic particles with periodic boundary conditions: (a) Ellipsoids; (b) spherocylinders; (c) convex polyhedra; (d) 4-dimensional supercubes; (e) non-convex particles.

根据粒子间的作用机理, 粒子随机动态堆积行为可以分为基于力学机理的动态堆积模拟和基于物理机理(不考虑粒子或粒子间的作用力)的动态堆积模拟. 在力学机理下的粒子随机动态堆积行为主要考虑粒子在自重、粒子间相互作用力、外界施加的作用力等单一或耦合作用下发生运动、碰撞、耗散、直至整个粒子系统能量达到稳态. 该模式下最著名的粒子随机动态堆积方法当属1979 年 Cundall 和 Strack [96] 开发的离散元方法(discrete element method, DEM)用于模拟圆颗粒动态堆积行为. DEM 的核心策略是如何识别粒子间的接触并计算该接触力, 在此基础上通过经典牛顿第二运动定律计算粒子运动的速度和位移, 更新粒子运动后的位置矢量, 获取粒子系统在一定时域和空域内的运动状态. 经过近 35 年的发展, DEM 已经在不同工程领域内得到了广泛应用. 最近, Yu 等 [97,98] 以及 Weerasekara 等 [99] 系统地综述了 DEM 在化学工程及其矿物破碎工程中的理论和应用发展状况. 另外, DEM 也从最初的二维圆盘堆积结构的模拟到目前形状复杂的粒子模型的构建 [100−102], 而且作用力也从开始的线性形式深化到非线性作用等 [97,103]. 图 5 展示了我们利用 DEM 模拟单分散椭圆的随机堆积行为, 且堆积密度为 0.87. 尽管如此, DEM 的接触力理论发展比较缓慢, 目前还主要沿用 20 世纪 70 年代的 Hertz 接触理论 [104], 而该理论严格意义上只适用于各向同性的弹性体, 而对于那些各向异性粒子缺乏对应的接触力理论, 关于接触力理论的讨论可以参见文献 [17]; 此外, DEM 模拟粒子动态堆积效率和堆积密度并不是很高, 因此很难进行大规模粒子组成的结构统计分析. 需要指出的是, 尽管对 DEM 的研究仍有许多基础问题等待学者们去认真解决, 但这并不能掩盖 DEM 已经成为研究颗粒材料的一个强有力的工具.

一些学者借助分子动力学方法(molecular dynamic, MD)模拟了球体、椭球等的随机动态堆积行为 [105,106], 得到单分散椭球体紧密堆积结构且堆积密度为 0.74 (目前最高的堆积密度). 有趣的

是, Jaeger 等[42,107]最近通过 MD 方法探索粒子堆积密度的反问题, 试图建立堆积密度与复杂形状粒子的构造方式之间的联系. MD 方法实施的关键在于粒子间势函数的确立, 通过对势函数的换算来更新粒子的速度和位移. 各向同性球体以及简单的规则分子间的势函数已存在相应的经验和理论公式, 但是形状复杂各向异性粒子间势函数的发展较缓慢. 正如 Torquato 和 Jiao 所述[23], MD 方法并不一定适合于模拟凸面体的随机动态堆积行为是由于获取凸面体间势函数的困难性和复杂性. 他们在构造紧密网格的基础上提出了一种自适应收缩单元动态机理 (adaptive shrinking cell, ASC) 观察柏拉图粒子和阿基米德粒子的随机动态堆积行为[23,108]. 随后, Jin 等[109]也将该算法沿用至超四面体 (spherotetrahedron) 随机动态堆积模拟.

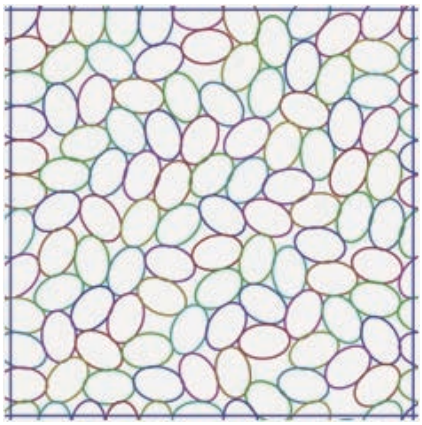


图 5 DEM 模拟周期边界条件下单分散椭圆随机紧密堆积结构

Fig. 5. Random closed packing of monodisperse ellipses with periodic boundary conditions using DEM.

对于物理机理下粒子动态堆积模拟主要依靠粒子间的物理几何关系产生粒子间的相对运动 (平移和旋转), 当系统中粒子间的相对重叠率达到预定的阈值时, 结构保持稳态. 相关的物理机理的动态堆积方法包括松弛迭代法 (relaxation iteration, RI)[110,111]、力学收缩法 (mechanical contraction, MC)[112−116]、voronoi 构造法[47−50,117]等. RI 方法的基本思想是通过控制球体间的重叠率来产生球体的相对平移运动, 同时有限区域结构产生相对松弛的扩展, 当整个系统中球体间的相对重叠率达到预定阈值时, 系统结构趋于稳定. 该方法的优势在于纯物理运动操作简便而且能使球体达到紧密堆积状态, 但目前 RI 方法仅被用于球体的随机动态堆积. 图 6 展示了我们利用 RI 方法模拟的单分散球体随机紧密堆积结构. 紧接着, Philipse 等[112,113]提出了 MC 方法模拟柱体和椭球体的随机动态堆积行为. MC 方法的本质是在 RI 方法的基础上引入各向异性粒子的旋转自由度, 提高各向异性粒子堆积密度. 最近, MC 方法被一些学者进一步地改进和提高球柱体的堆积密度并延伸至其他凸形粒子的随机堆积模拟[114−116]. 我们也尝试利用 MC 方法模拟了单分散球柱体的随机动态堆积行为, 如图 7 所示.

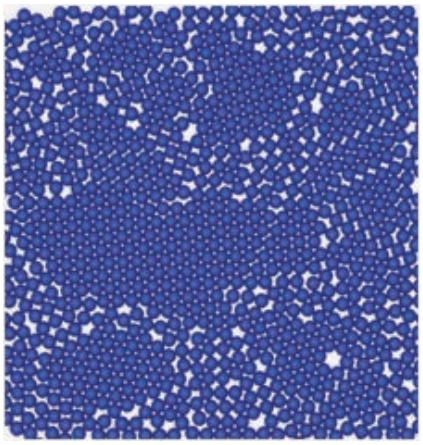


图 6 利用 RI 方法模拟单分散球体随机紧密堆积

Fig. 6. Random packing of monodisperse spheres using RI.

图 7 利用 MC 方法模拟单分散球柱体随机动态堆积行为

Fig. 7. Random dynamic packing of monodisperse spherocylinders using MC.

上述的粒子堆积方式都是针对离散粒子的操作, 除此之外还有一种经典的堆积方式, 即 voronoi 构造法, 其主要执行对象为连续粒子, 且粒子形状以二维凸多边形和三维凸多面体为主[47−50,117]. Voronoi 构造法的基本思想为: 首先在已知的空间中随机地或指定地产生一定数量的点 P_i (又称之为 voronoi 点), 这样对应于 voronoi 点 P_i 的 voronoi 单元可以被定义为由空间中满足一定条件的点

集W组成, 并且该条件是要保证W中的点满足到voronoi点P_i的最近, 即满足于$WP_i < WP_j$, $\forall i \neq j$; 实施的方法可以做两个相邻的voronoi点连线的中垂线, 直到这些中垂线相交构成凸多边形或凸多面体(即voronoi单元). 此方法所构造出来的凸多边形或凸多面体是连续相连达到紧密堆积状态, 但粒子的尺寸和方向很难控制.

纵观上述这些粒子的随机堆积方式, 都是以计算机模拟且主要围绕着单分散同类型凸形粒子为出发点展开研究, 对颗粒材料中尺寸、形状和多混合交织的各向异性特征的分析比较粗浅; 多分散、形状混合、特别是非凸形粒子的随机堆积行为的研究应是后续努力的方向. 值得一提的是, 最近Baule等[41]依靠平均场理论近似预测了轴对称凸形粒子的随机堆积密度; 以及Kallus[118]利用摄动分析方法理论计算了近似球形粒子的随机堆积密度. 可以看到研究者已经开始关注从理论分析的角度试图揭示非球形粒子随机堆积行为, 尽管上述两篇文献只是初步理论预测了轴对称和近似球形凸形粒子的随机堆积密度, 但这两篇开创性的理论工作拉开了理论分析非球形粒子随机堆积行为的序幕. 作者有理由相信理论分析复杂凸形粒子甚至非凸形粒子的随机堆积行为将是未来粒子随机堆积研究的热点问题.

3 界面和孔相微结构定量表征

唯象的试验研究已经证实作为弱形式(低刚度)的界面和孔隙广泛地存在于颗粒材料内部粒子之间, 这些弱形式的界面和孔隙成为侵蚀性活性介质在材料内部传输的主要"通道"[55,56,119−121]. 不同的界面和孔隙结构产生不同的传输路径和传输速率, 而粒子间的界面和孔隙特征受制于颗粒材料内部粒子的堆积形式. 虽然研究人员已经通过各种微细观试验观察到材料内部的界面和孔隙是一个复杂的网络结构分布在颗粒材料内部[55,56,121−123], 但是唯象的试验研究很难定量地表征由于粒子间相互作用引起的界面和孔隙微结构特征的演变. 在理论和数值研究中, 颗粒材料通常作为复合介质在微观尺度上可以考虑是由硬化颗粒介质堆积相、界面相、基体和孔相组成的多相复合材料[124], 对这些微观结构性能的理论和数值研究可以定量地描述颗粒材料的传输行为在微观结构下的演化机理, 同时也为实现对颗粒材料宏观劣化过程的理解、把握和预测起到桥梁作用. 目前, 关于界面和孔隙结构定量表征的研究已取得了丰富的研究成果, 以下针对影响颗粒材料传输行为关键的几个界面和孔隙微结构性能包括界面厚度、界面体积分数、界面渗流、孔隙率分布和孔隙渗流等做简要评述.

3.1 界面厚度和孔隙率分布

孔隙率分布与界面厚度是相互对应的, 通过孔隙率分布曲线确定粒子周围的界面厚度是研究人员常用的技术策略. 而获取孔隙率分布的前提是必须要建立颗粒材料内部的硬化粒子随机堆积结构, 然后通过截面分析或图像分析等方法提取硬化颗粒表面周围的孔隙率分布特征. 对各向同性粒子堆积结构的孔隙率分布和界面厚度的研究已经得到了广泛的关注, 早期不同的研究学者通过球形颗粒的随机静态堆积行为结合背散射图像分析或截面分析方法评估了球形粒子周围的孔隙率分布, 并得到不同的界面厚度: 30—50 μm[125], 15—20 μm即粒子的平均粒径[126], 10—30 μm即粒子的中值粒径[127], 20—56 μm即粒子的最大粒径[128]等. 此外, 还有一些利用图像分析与实验相结合的半定量方法来表征界面厚度. 例如, Labri[129]采用X-ray CT断层扫描分析界面厚度约为40 μm; Mindess[130]通过电子显微镜(SEM)和XRD方法研究发现界面厚度约为40—50 μm, 以及Chen等[131]对水化硅酸三钙(C_3S)表面氢氧化钙(CH)取向性和钙硅比(Ca/Si)沿着界面分布的结果得到界面厚度约为100—200 μm等. 可以看到这些研究成果丰富了人们对颗粒材料内部孔隙率分布和界面厚度的认识, 可是对于各向同性粒子周围的孔隙率分布和界面厚度的研究结果差异性较大. 近几年, 我们研究团队相继开展了关于形状和尺寸各向异性粒子包括椭球、凸面体周围孔隙率分布和界面厚度的研究[15,93,94,132], 通过构建单分散和多分散非球形粒子的随机静态堆积模型定量分析了颗粒材料的固相体积分数(即孔隙率 = 1− 固相体积分数)、比表面积、粒子间的平均间距(平均自由程)的分布, 发现粒子的形状和尺寸分布对孔隙率分布的影响不是很显著, 而且界面厚度近似为最大等效粒径的一半. 可以看出, 上述的孔隙率分布和界面厚度的理论和数值研究都是以粒子静态堆积结构的统计

分析为前提, 正如前述, 粒子的随机静态堆积行为产生的粒子堆积密度较低, 而一般的颗粒材料通常具有大体积比的内部粒子组成结构. 鉴于颗粒材料中粒子组成的高体积含量的特点, 对颗粒材料组成结构的合理模拟是对于分析孔隙率分布和界面厚度尤为重要. Stroven 等[133] 和 Yu 等[134] 已经开展了利用球形颗粒的 DEM 结合截面分析方法观察孔隙率分布. 但是关于大体积比的各向异性颗粒材料内部孔隙率分布和界面厚度研究的相关文献甚少, 因此建议有针对性地模拟大体积比各向异性颗粒材料组成结构并开展孔隙率分布和界面厚度的研究, 特别是基于各向异性粒子随机动态堆积行为的复杂凸形粒子、非凸形粒子周围孔隙率分布和界面厚度的数值和理论研究工作.

3.2 界面体积分数

在复合材料的微细观力学研究中, 各种理论预测机理 (见下述的材料扩散建模) 都已经证实了材料的有效传输和力学性能 (作为材料均质化宏观响应的平均值) 依赖于材料组成各相的体积分数和性能. 对于含有界面相的颗粒增强复合材料而言, 界面的体积分数作为关键的界面性能对颗粒增强复合材料的有效传输性能具有至关重要的影响. 大量的试验研究已经发现, 在颗粒随机堆积过程中, 由于粒子间相互作用通常会在颗粒表面周围形成一个相对高孔隙的界面区域[55,56,121−123,125−130], 而且在大体积比的颗粒材料内部, 相邻的颗粒表面周围界面区域通常会产生重叠现象, 如图 8 所示, 如此的交叠区域所占整个材料组成相的体积含量 (即界面体积分数) 很难利用常规的实验技术确定.

近 20 年来, 研究人员一直试图通过理论或数值方法来提取颗粒材料内部的界面体积分数. 在理论研究方面, 最具代表性的工作是 Lu 和 Torquato[135] 基于复合材料的统计几何理论提出了球形粒子最邻近表面分布函数, 该函数建立了硬化球形粒子表面周围等厚度外壳 (注意: 该壳层既可以是软壳层也可以是硬壳层) 体积分数的解析形式. Garboczi 和 Bentz[136] 将最邻近表面分布函数引入颗粒材料中并借助 hard core/soft shell 模型得到了多分散系球形粒子表面周围界面体积分数的理论近似模型. 在该模型中, 硬化球形颗粒作为 hard core 随机静态堆积在基体之中, 而且每个硬化粒子表面涂层一个等厚度的界面层作为 soft shell, 界面厚度的取值依赖于上一节的数值和理论分析, 而且 soft shell 之间以及 soft shell 与 hard core 之间可以相互重叠构成颗粒材料内部界面网络结构, 这就是著名的 hard core/soft shell 模型[137], 如图 9 所述. 但是该近似解只适用于各向同性球形粒子周围的界面体积分数. 在优化最邻近表面分布函数的基础上, 我们进一步地利用 hard core/soft shell 模型获取了多分散系的椭球[138]、凸面体[139,140] 以及球柱体[71] 周围界面体积分数的理论近似解, 结果揭示了这些粒子的几何特征对界面体积分数的作用机理. 我们最近给出了单分散任意凸形粒子周围界面体积分的广义理论模型, 如 (10) 式所示[141].

$$V_{\rm si} = (1-V_{\rm p})\left\{1-\exp\left[\frac{-6V_{\rm p}\lambda^3}{1-V_{\rm p}}\left(\frac{1}{sp\lambda^2}+\frac{1}{\lambda}\left(2+\frac{3V_{\rm p}}{sp^2(1-V_{\rm p})}\right)+\frac{4}{3}+\frac{4V_{\rm p}}{sp(1-V_{\rm p})}\right)\right]\right\}, \tag{10}$$

式中, $V_{\rm si}$ 和 $V_{\rm p}$ 分别为界面和粒子的体积分数; λ 称之为几何尺寸因子, 其值等于界面厚度 t 与粒子等效直径 $D_{\rm eq}$ 的比值 ($\lambda = t/D_{\rm eq}$); sp 为球形度用来统一描述任意凸形粒子的几何形状; 详细的描述可以参见文献[141]. 该模型的提出统一了以往分析界面体积分数的离散性, 避免每针对一种凸形粒子进行一次统计分析和研究的繁琐工作. 但是该广义理论机理是建立在凸形粒子基础上的分析, 它是否能延拓并适用于非凸形粒子还不知晓.

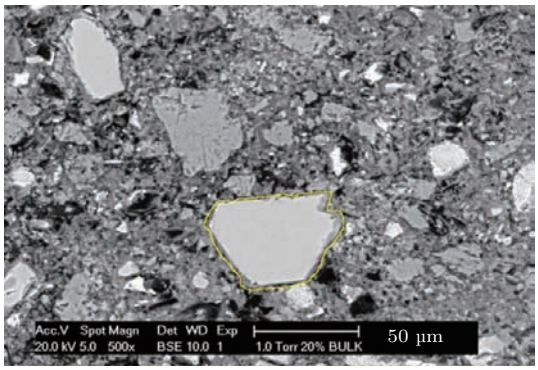


图 8 水泥基复合材料背散射电镜图片, 图中灰色二维粒子为集料, 在其周围黄色轮廓曲线标注为界面区域[56]

Fig. 8. Backscattered electron (BSE) image of cementitious composite materials, in which interfacial regions invariably locate in the vicinity of gray aggregates roughly marked by yellow curve[56].

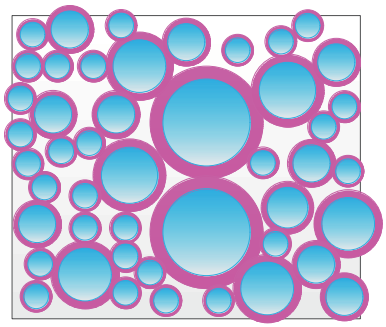


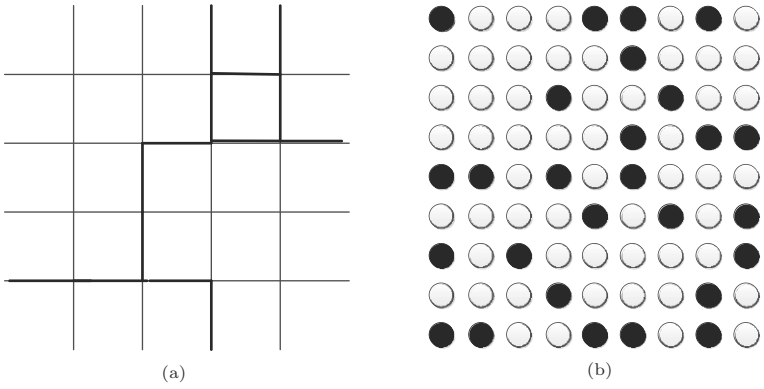
图 9 由球形粒子和界面组成的 hard core/soft shell 模型示意图, 图中淡蓝色圆为颗粒且淡紫色外壳为界面

Fig. 9. Schematic view of hard core/soft shell model composed of spherical particles and interfaces, where light blue circles and orchid shells represent hard particles and soft interfaces, respectively.

在数值研究方面, 学者们通常在构建 hard core/soft shell 模型的基础上通过一点概率函数评估粒子周围的界面体积分数, 并且取得了一些研究成果, 如: 各向同性粒子周围界面体积分数的数值研究结果证实了界面体积分数的理论近似解的可靠性 [136]; 对扁长形椭球体周围界面体积分数的数值评估暗示了粒子的形状各向异性特征能够降低界面的体积分数相对于各向同性粒子 [142]; 而一些学者对带有广义长径比的椭球粒子周围界面体积分数的数值研究却发现球形粒子周围界面体积分数最小 [138,143], 而且相似的发现也出现在凸面体周围界面体积分数的数值研究中, 即粒子形状的各向异性特征能够增大界面体积分数 [140]. 但是, 最近我们分别对单分散和多分散球柱体周围界面体积分数的理论和数值研究发现, 当球柱体的长径比为 0 (即退化为球体) 时, 界面体积分数达到最大值 [71], 这意味着对于球柱体而言, 球体过高估计了界面体积分数, 该结果却与我们前期对椭球体和凸面体的研究结果相悖. 需要指出的是, 以上这些不管是理论研究还是数值研究工作主要是围绕着凸形粒子的随机静态堆积结构展开, 而且这些数值结果都已经证实粒子的各向异性特征对界面体积分数具有重要的影响. 但是可以发现各向异性粒子形状效应的结果却似乎大相径庭. 究其原因, 我们认为一方面在于构建复杂凸形粒子系统 hard core/soft shell 模型的精度目前存在缺陷, 另一方面在于凸形粒子的几何形状的表征存在差异性和未能真正地理论解析复杂凸形粒子的最邻近表面分布函数. 因此, 对于复杂凸形粒子周围界面体积分数的理论和数值研究是学者们进一步需要解决的问题. 而且关于非凸形粒子周围界面体积分数以及粒子随机堆积方式演变下的界面体积分数差异性的研究迄今也尚未见诸文献.

3.3 软化粒子连续渗流

渗流 (percolation) 行为是一种常见的物理过程, 广泛地存在于材料、化学、生物、信息以及工程应用中, 它的存在对复合材料和多孔介质的传输和力学性能、岩石层的分形过程、疾病的传播、火灾的蔓延、金属中的导体-绝缘体转变、玻璃相变等具有至关重要的影响. 自 1957 年数学家 Broadent 和 Hammersley [144] 研究流体在无序多孔介质中流动时首次提出渗流概念以来, 经过半个多世纪的发展, 渗流行为按照渗流对象可以分为离散/网格渗流 (discrete/lattice percolation) 和连续渗流 (continuum percolation). 网格渗流又包括键渗流 (bond percolation) 和点渗流 (site percolation), 如图 10 所示. 在一个网格单元中, 键渗流过



(a) (b)

图 10 网格渗流的两种类型 (a) 键渗流; (b) 点渗流

Fig. 10. Two types of lattice percolation: (a) Bond percolation; (b) site percolation.

程就是通常所谓的流体在相互联通的网格通道中的流动, 如图 10 (a) 所示; 点渗流过程就是流体在相互联通网格通道之间交叉点处的流动, 如图 10 (b) 所示. 最近, Ziff 等 [145] 回顾并展望了网格渗流近 50 年的发展历程和面临的挑战. 尽管如此, 网格渗流却不能反映介质的各向异性特征包括形状、尺寸、分布等对渗流行为的影响.

连续渗流与网格渗流相比, 它具有两个显著特征: 1) 联通簇中的单元体并不局限于固定网格中的点或键, 它们可以被任意地放置在体系中, 而且单元体之间抑或不重叠抑或相互重叠, 也就是所谓的 hard particle 或 soft particle; 2) 可以反映单元体的各向异性特征 [146−148]. 因此连续渗流能较真实地反映实际的非均匀介质渗流现象. 事实上, 可以认为网格渗流模型是连续渗流模型中一种特殊情况. 正如前述, 通过试验测试和高分辨率图像处理方法已经观测到在颗粒材料中的孔相和界面是一个随机的复杂体系, 对孔隙和界面渗流行为的研究是一项非常艰巨的任务. 在理论和模型化研究中, 界面相和孔相通常可以当作为非均匀离散介质, 其中每个界面和孔被离散为软化壳 (soft shell) 或软化粒子 (soft particle), 利用这些软化粒子的随机堆积行为重构弱形式的界面和孔隙离散介质体系. 这样, 孔隙介质的各向异性特征关于渗流行为的影响能够很好地转化为对各向异性软化粒子连续渗流行为的研究.

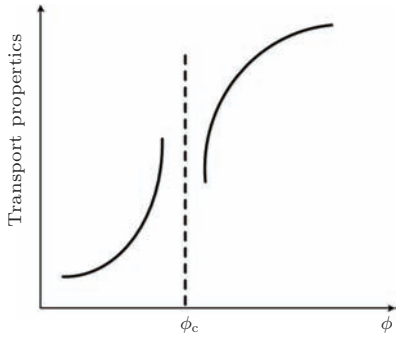


图 11 颗粒材料的传输性能在渗流阈值附近非线性变化示意图

Fig. 11. Schematic of nonlinear change in the transport properties of granular materials near the percolation threshold φ_c.

不管是对网格渗流还是对连续渗流的研究, 获取体系的渗流阈值才是研究渗流的关键所在, 因为它直接影响着材料结构的物理性能, 例如, 材料内部结构传输行为与孔隙渗流阈值之间是通常满足以下指数法则 [149−151]:

$$\text{Transport Properties} \propto |\phi - \phi_c|^{\pm e}, \tag{11}$$

式中, ϕ 为孔隙率, ϕ_c 为孔隙发生渗流时的临界体积分数 (即为渗流阈值), e 为相关长度指数. 图 11 显示了材料的传输性能在渗流阈值附近的非线性变化. 可以发现, 当界面或孔相结构达到渗流阈值的临界状态时, 材料结构的传输性能会发生突变, 渗流阈值作为渗流行为的关键性能已经受到广泛的关注.

目前研究渗流阈值的技术策略主要包括理论和数值模拟方法. 数学上, 连续渗流行为可以通过著名的 Ornstein-Zemike (OZ) 方程表示 [148], 换句话说, OZ 方程表征了两个软化粒子在空间向量 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 中的整个相关关系, 例如, 在空间向量 $\boldsymbol{r}_1$ 中的粒子直接影响着在空间向量 $\boldsymbol{r}_2$ 中的粒子, 这是一个短尺度相关关系并且能够使用一种类型的相关函数 $D_2(\boldsymbol{r})$ 表示这种短尺度的相关关系; 另外, 在空间向量 $\boldsymbol{r}_1$ 中的粒子首先直接影响着在空间向量 $\boldsymbol{r}_3$ 中的粒子, 然后再通过空间向量 $\boldsymbol{r}_3$ 中的粒子间接地影响空间向量 $\boldsymbol{r}_2$ 中的粒子, 对于这种间接影响机理一般需要通过对所有可能性的 $\boldsymbol{r}_3$ 进行加权的方式获取在空间向量 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 中的两个粒子间的相关关系. 基于此, Coniglio 等 [152] 利用 OZ 方程定义了一个双连通函数 $P_2(\boldsymbol{r})$:

$$P_2(\boldsymbol{r}) = D_2(\boldsymbol{r}) + N_V D_2(\boldsymbol{r}) \otimes P_2(\boldsymbol{r}), \tag{12}$$

式中, $D_2(\boldsymbol{r})$ 是直接连通函数, N_V 为体系内的粒子数量密度, $\otimes$ 表示的是卷积积分, 即

$$D_2(\boldsymbol{r}) \otimes P_2(\boldsymbol{r}) = \int D_2(\boldsymbol{r}) P_2(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{13}$$

两个函数卷积积分的傅里叶变换等于每个函数傅里叶变换的乘积. 这样, (12) 式两边同时实施傅里叶变换, 得:

$$\begin{aligned} \tilde{P}_2(w) &= \tilde{D}_2(w) + n\tilde{D}_2(w)\tilde{P}_2(w) \\ &= \frac{\tilde{D}_2(w)}{1 - N_V \tilde{D}_2(w)}. \end{aligned} \tag{14}$$

另一方面, 平均簇尺寸 S 与双连通函数 $P_2(\boldsymbol{r})$ 之间关系可以表达为

$$S = 1 + N_V \int P_2(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{15}$$

根据傅里叶变换, (15) 式又可以延伸为

$$S = 1 + N_V \tilde{P}_2(0) = \left[1 - N_V \tilde{D}_2(0)\right]^{-1}. \tag{16}$$

这样, 根据在渗流阈值附近平均簇簇尺寸 S 的发散性, (16) 式即可近似得到以粒子临界数量密度定义的体系中渗流阈值 $n_{\rm c}$:

$$n_{\rm c}=\left[\tilde{D}_2(0)\right]^{-1}=\left[\int D_2\left(\boldsymbol{r}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right]^{-1}. \tag{17}$$

临界数量密度 $n_{\rm c}$ 与临界体积分数 $\phi_{\rm c}$ 之间满足 [153−155]:

$$\varphi_{\rm c}=\begin{cases}1-\exp\left(-n_{\rm c}\left\langle V\right\rangle\right) & \text{soft particles},\\ n_{\rm c}\left\langle V\right\rangle, & \text{hard particles}.\end{cases} \tag{18}$$

以上即是通过数学近似计算法获取连续渗流模型中的渗流阈值的基本公式. 但是利用数学近似计算法观察连续渗流模型中的渗流阈值目前仅仅局限于球形软化粒子 [152]、二维椭圆形软化粒子 [155]、以及二维硬化柱状体系 [156]. 其原因在于还无法从数学的角度得到其他几何形状粒子间的直接连通函数 $D_2(\boldsymbol{r})$.

相对于复杂的数学近似计算方法, Monte Carlo 数值模拟已经被证实是一种更加有效的获取各向异性软化粒子渗流阈值的工具, 特别是针对三维各向异性软化粒子体系结构. Monte Carlo 数值模拟的本质是借助计算机模拟技术数值仿真随机体系结构, 通过统计分析获取随机体系结构内的渗流阈值. 对于二维软化粒子的连续渗流行为研究, 目前主要集中于二维圆盘、正方形、不同长径比的椭圆软化粒子, 表 2 列出了这些软化粒子渗流阈值的数值结果.

表 2 二维软化粒子的渗流阈值

Table 2. Percolation threshold of two-dimensional soft particles.

Literature	Soft particles	Percolation threshold
[157]	circles	0.676339
[158]	circles, squares	0.676348, 0.625540
[159]	squares	0.67
[160]	squares	0.6254
[161]	ellipses with $\kappa=2$	0.63
[155]	ellipses with $\kappa=5$, 10, 20	0.455, 0.301, 0.178

对于三维软化粒子的渗流行为的研究, 目前主要以球 [162,163]、椭球 [154,164]、块体 [160,165]、柱状软化粒子等 [149,166−168] 为研究对象. 此外, 还有一些将裂纹模拟为二维的软化粒子用以观察裂纹网络的渗流行为 [169−171], 很少考虑复杂的各向异性软化粒子的连续渗流行为.

对界面连续渗流行为的研究, 早期学者在 hard core/soft shell 模型基础上借助“燃烧算法”观察了多粒径的球形硬化粒子表面周围界面的连续渗流特征 [172]. 后来, 也有学者进一步评估了球形粒子的几何特征对界面渗流行为的影响以及该渗流特征对材料有效传输性能的响应机理 [173]. 然而关于非球形粒子表面周围的界面连续渗流行为的研究却寥寥无几. 在物理学领域中, 研究人员在硬化椭球体表面周围加一层非常薄的软壳 (其本质为软界面) 研究了硬化椭球体的连续渗流行为 [174,175]; 而且相似的研究最近也被应用于硬化柱体连续渗流行为 [176], 但遗憾的是, 他们的研究并不关注于软壳层即界面的作用而是侧重于硬化粒子的渗流行为. 目前, 对于复杂各向异性粒子表面周围界面连续渗流行为的研究非常少, 究其原因, 我们认为该数值研究主要受到两个方面因素的制约: 一是构造复杂各向异性粒子 hard core/soft shell 结构的困难; 二是精确高效地识别 hard core/soft shell 结构渗流簇的限制. 值得强调的是, 第一个因素不仅对复杂各向异性粒子表面周围界面渗流行为的研究是非常关键的, 而且也是建立三相颗粒材料结构单元的关键. 因此, 在未来的研究中, 该领域应当是相关研究人员重点突破的方向.

4 颗粒多相材料传输性能建模

颗粒材料的传输行为包括热传导、电传导、磁传导、介电和扩散行为等, 人类对这些传输行为的研究已经有相当长的历史. 从数学角度上, 尽管这些传输性能本质上代表了不同的物理行为, 但是它们拥有相似的特征和适用表达式. 本文以扩散行为作为分析和评述对象, 需要指出的是, 以下对扩散行为分析和研究的方法同样可以为其他相关传输性能的研究提供借鉴. 颗粒材料的扩散行为通常分为两类: 有效扩散行为和反常扩散行为. 以下对这两类扩散行为做简要评述.

4.1 有效扩散行为

1855 年, 生理学家菲克在研究气体的扩散时发现了后来以他的名字命名的 Fick 扩散定律 [177].

Fick定律认为单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积上的扩散物质流量(即扩散通量J)与该截面处的浓度梯度成正比, 一维情况下可以表述为

$$J=-D_{\rm eff}\frac{{\rm d}\varsigma}{{\rm d}x}, \tag{19}$$

式中, $D_{\rm eff}$为有效扩散系数, ς为扩散物质的体积浓度, ${\rm d}\varsigma/{\rm d}x$表示浓度梯度, 负号表示物质扩散方向与浓度梯度的方向相反, 即扩散物质由高浓度区域向低浓度区域扩散. (19)式说明物质扩散的驱动力取决于浓度梯度的大小. 根据扩散通量是否随时间发生变化, 扩散过程又可以分为稳态扩散和非稳态扩散两种. 稳态过程中任一点的浓度不随时间变化, 可以直接用(19)式来描述, 通常称之为Fick第一定律. 若扩散过程中扩散物质浓度在颗粒材料中是位置和时间的函数, 假定颗粒材料为均质各向同性介质, 而且扩散物质不与任何物质发生化学反应, 扩散系数恒定, 这样的非稳态扩散行为, 通常采用Fick 第二定律描述:

$$\frac{\partial\varsigma}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{\rm eff}\frac{{\rm d}\varsigma}{{\rm d}x}\right). \tag{20}$$

当$D_{\rm eff}$为常数时, (20)式可以简化为

$$\frac{\partial\varsigma}{\partial t}=D_{\rm eff}\frac{{\rm d}^2\varsigma}{{\rm d}x^2}. \tag{21}$$

从20世纪70年代以来, Fick定律已经在工程领域中得到了广泛的应用, 而且也相继出现了大量的改进与修正模型, 这方面的总结工作可以参见文献[178]. 但是这些模型大多是建立在各向同性且均匀介质的基础上, 很少涉及材料的各向异性特征和材料内部微结构的作用.

颗粒材料是典型的多相复合介质, 它的有效扩散行为同样拥有复合介质有效行为的特性: 1) 均质性, 即有效扩散系数是宏观扩散行为的均值平均化响应; 2) 物理性, 即有效扩散系数是纯物理性能, 不考虑各相内部的化学反应; 3) 不变性, 即有效扩散系数不考虑各相之间相互转化所引起的变化. 目前, 国际上基于非均质各向异性材料微结构信息的有效扩散行为研究包含理论预测方法和数值模拟方法.

理论预测方法主要依靠复合材料微细观力学理论, 建立非均质各向异性颗粒材料的微观结构性能与表征颗粒材料扩散行为的有效扩散系数之间联系, 通过复合材料理论公式预测含有微结构信息的有效扩散系数, 颗粒材料的有效扩散行为是多相复合材料有效性能研究的一个特例. 对于由简单的球形颗粒与基体组成的两相复合材料有效性能的研究已有100多年的历史, 最早可以追溯到1873年Maxwell研究复合材料的有效电导率和磁导率[179]. 在这100多年的发展历程中, 相继出现了很多著名的理论预测模型用于分析如此两相复合结构的有效扩散系数, 如: 串联模型、并联模型以及混联模型[180] (如(22)式所示), Hashin-Shtrikman bounds[181] (如(23)式所示), Mori-Tanaka模型[182] (如(24)式所示), 自洽机理[183]和广义自洽机理[184] (如(25)式所示), Maxwell-Wagner模型[185] (如(26)式所示), Maxwell-Garnett模型[186] (如(27)式所示), Archie-type指数法则[187] (如(28)式所示), 非线性近似机理[188] (如(29)式所示), 微分有效介质近似机理[189] (如(30)式所示), 相关函数近似机理[190]等.

1) 并联模型和串联模型:

$$D_{\rm eff}=\begin{cases}\dfrac{D_{\rm m}D_{\rm p}}{(1-V_{\rm p})D_{\rm p}+V_{\rm p}D_{\rm m}}, & \text{并联模型},\\ D_{\rm m}(1-V_{\rm p})+D_{\rm p}V_{\rm p}, & \text{串联模型}.\end{cases} \tag{22}$$

2) Hashin-Shtrikman bounds:

$$D_{\rm eff}=\begin{cases}D_{\rm p}+\dfrac{1-V_{\rm p}}{\dfrac{1}{D_{\rm m}-D_{\rm p}}+\dfrac{V_{\rm p}}{3D_{\rm p}}}, & \text{上限},\\ D_{\rm m}+\dfrac{V_{\rm p}}{\dfrac{1}{D_{\rm p}-D_{\rm m}}+\dfrac{1-V_{\rm p}}{3D_{\rm m}}}, & \text{下限}.\end{cases} \tag{23}$$

3) Mori-Tanaka机理:

$$D_{\rm eff}=D_{\rm m}+\frac{3V_{\rm p}(D_{\rm p}-D_{\rm m})D_{\rm m}}{3D_{\rm m}+(1-V_{\rm p})(D_{\rm p}-D_{\rm m})}. \tag{24}$$

4) 自洽机理:

$$V_{\rm m}\left[\frac{D_{\rm m}-D_{\rm eff}}{D_{\rm m}+2D_{\rm eff}}\right]+V_{\rm p}\left[\frac{D_{\rm p}-D_{\rm eff}}{D_{\rm p}+2D_{\rm eff}}\right]=0. \tag{25}$$

5) Maxewell-Wagner模型:

$$D_{\rm eff}=\frac{D_{\rm m}[2D_{\rm m}+D_{\rm p}-2V_{\rm p}(D_{\rm m}-D_{\rm p})]}{[2D_{\rm m}+D_{\rm p}+V_{\rm p}(D_{\rm m}-D_{\rm p})]}. \tag{26}$$

6) Maxwell-Garnett模型:

$$\frac{D_{\rm eff}-D_{\rm m}}{D_{\rm eff}+2D_{\rm m}}=V_{\rm p}\left[\frac{D_{\rm p}-D_{\rm m}}{D_{\rm p}+2D_{\rm m}}\right]. \tag{27}$$

7) Archie-type 指数法则:

$$D_{\rm eff} = D_{\rm m}\left(1 - V_{\rm p}\right)^{3/2}. \tag{28}$$

8) 非线性近似机理:

$$D_{\rm eff} = D_{\rm m}\exp\left(-\frac{1.5V_{\rm p}}{1 - V_{\rm p}}\right). \tag{29}$$

9) 微分有效介质:

$$\frac{(D_{\rm eff} - D_{\rm p})}{(D_{\rm m} - D_{\rm p})}\left(\frac{D_{\rm eff}}{D_{\rm m}}\right)^{-1/3} = 1 - V_{\rm p}. \tag{30}$$

式中, $D_{\rm eff}$ 是颗粒材料的有效扩散系数, $D_{\rm m}$ 和 $D_{\rm p}$ 分别为基体和粒子的扩散系数, $V_{\rm m}$ 和 $V_{\rm p}$ 分别为基体和粒子的体积分数. 可以看到以上这些模型所引入的材料微观结构参数非常有限, 仅以硬化球形颗粒和基体的体积分数为主.

对于考虑界面的三相复合材料, 最早可能要追溯到1956年, Kerner [191] 通过球形颗粒、界面和基体组成的三相模型研究了复合材料的有效物理性能. 1979年, Christensen 和 Lo [124] 利用广义自洽机理系统地观察了由硬化球体颗粒、硬化界面层和基体组成的三相复合材料有效传输性能. 该两项工作正式拉开了后续研究者对三相复合材料有效性能分析的序幕. 尽管如此, 在他们的研究中, 球形颗粒周围的界面仅仅被考虑作为硬化涂层, 未涉及界面微结构信息. 在以上两相复合结构有效性能模型的基础上, 其他研究者也进行不断地改进, 并提出相应的考虑硬化界面层存在的三相复合结构有效传输性能模型, 相关的研究进展可以参见 Wang 和 Pan [192] 和 Fu 等 [120] 的综述文章, 以及 Milton [193] 和 Torquato [147] 的书籍. 纵观这些改进的三相复合有效介质模型, 它们的出发点主要以考虑界面物理模型为主, 很少涉及界面微结构信息, 特别是柔性界面微结构性能. 例如, 在这些三相复合有效介质模型中通常将界面模型假定为线弹性模型 (the linear-spring model) [194]、界面应力模型 (interface stress model) [195]、界面功能梯度模型 (the functionally graded interface model) [196] 和中间相模型 (interphase model) [136]. 前两个物理模型认为界面作为零体积非完美地嵌入在材料中, 因此, 对于线弹性模型和界面应力模型而言, 三相复合结构本质上仅为两相材料. Duan 等 [197] 已经深入地阐述了这些界面模型的物理特性. 第三种界面物理模型指定球形颗粒周围界面物理性能随着界面厚度满足一定的分布规律 (如: 指数分布法则), 而且界面厚度的因素被完全考虑 [196]. 中间相模型考虑了占有一定体积比的界面相完美地嵌入在材料中, 作为硬化界面区域, 一些学者分别通过修正 Mori-Tanaka 和 Christensen-Lo 方法研究了含有球形颗粒周围界面层三相复合材料的有效性能 [198−200], 其中考察了界面厚度的影响. 此外, 作为柔性界面区域, Garboczi 等 [127,136] 以及 Dridi [201] 分别利用微分有效介质和广义有效介质理论观察了含有柔性界面层的三相复合结构有效扩散系数, 并探讨了球形集料周围界面厚度和界面体积分数对材料扩散行为的作用机理. 可以看到这些界面微结构特征对材料有效性能作用机理的研究基本多以球形集料为基础构建的三相复合结构. 值得一提的是, 我们最近以经典的 Eshelby 等效夹杂方法为基础搭建了单分散和多分散系椭球形颗粒周围柔性界面微观结构与颗粒增强复合材料有效传输和弹性性能的关联机理模型, 重点分析了非均质椭球颗粒周围柔性界面体积分数和厚度影响机理, 如图 12 所示 [202,203].

从图 12 (a) 中可以清楚地看到, 当界面厚度逐渐增大时柔性界面体积分数在不断地变大, 这意味着随着界面厚度的增加柔性界面区域将发生剧烈的交叉重叠并且逐渐占据更多的基体区域, 当界面厚度增长到一定的阈值时, 柔性界面相会形成渗流, 对应于图 12 (a) 中曲线水平稳定状态; 而产生的界面渗流“通道”将显著地改变活性介质在材料内部的传输速率和路径. 但遗憾的是, 直至目前为止, 界面渗流特性以及在如此特性驱动下颗粒增强复合材料有效传输性能的演变机理的研究还未引起学者们足够的重视, 这将是我们及相关研究学者在不久的将来需要重点关注的领域. 此外, 由于经典的 Eshelby 等效夹杂方法和复合材料力学理论模型都是以简单的球形颗粒和椭球形颗粒为基础的分析, 这些理论模型是否可以延伸并适用于复杂凸形乃至非凸形颗粒组成的复合材料结构有待进一步的探索.

数值模拟方法是以材料复杂的微观结构信息为基础结合一定的算法来预测材料有效扩散系数的方法, 现已成为一个热门的研究领域. 与理论预测模型相比, 数值模拟方法虽然计算时间长, 但能够引入的微观结构信息多, 适用于具有复杂结构的颗粒材料体系. 特别是对于当前理论预测方法未能

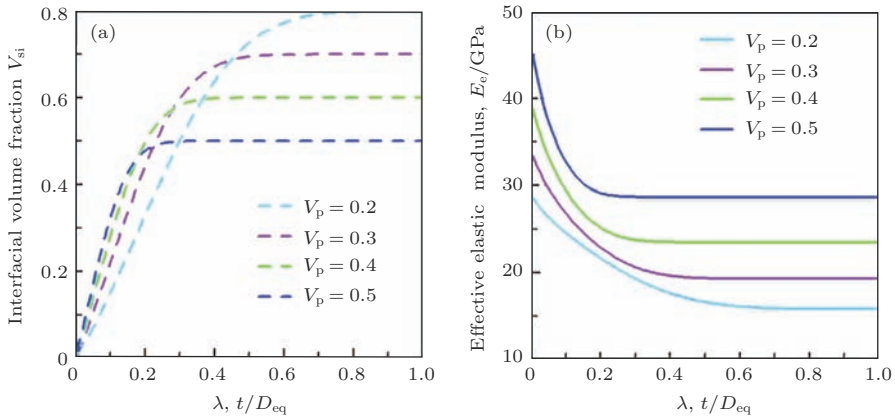


图 12 (a) 界面厚度 t 关于柔性界面体积分数 V_{si} 的影响; (b) 界面厚度 t 和界面体积分数 V_{si} 关于颗粒增强复合材料有效弹性模量的影响 [203]

Fig. 12. (a) The interfacial volume fraction V_{si} versus the interfacial thickness t and (b) the effective elastic modulus E_e versus the interfacial thickness t and the interfacial volume fraction V_{si} [203].

解决的含有复杂各向异性粒子的颗粒材料有效扩散行为的研究, 数值模拟方法具有鲜明的优势. 随着计算机性能的不断地提高, 数值模拟技术得到了长足的发展, 出现了很多优秀的数值模拟方法: 有限元法 [204]、有限差分法 [205]、离散元法 [206]、格构模型 [207]、随机游走算法 (图 13 所示) 等. 这些数值方法都是在重构颗粒材料微结构的基础上进行数值计算和物理统计, 针对特定的结构, 不同数值算法有其独特的优势, 同时也存在各自的缺陷. 但不管怎样, 只有对颗粒材料微结构理解的深入, 才能提高不同数值算法对颗粒材料有效扩散行为模拟的精度.

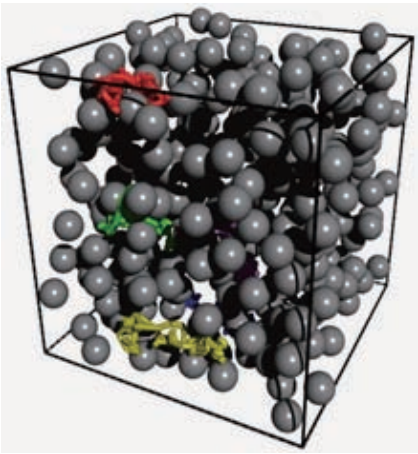


图 13 利用随机游走方法模拟含有球形粒子的颗粒两相复合材料有效扩散系数, 图中带颜色的曲线为不同随机行走者的行走路径

Fig. 13. Numerical simulation for diffusivity of two-phase granular composites of spherical particles using random walks, in which color curves are paths of different random walkers.

纵观这些理论和数值预测模型在颗粒材料有效传输性能中的研究发现, 它们本质上的差异在于对颗粒材料微观结构的认识, 即在不同的理论和数值模型中所引入的微观结构信息有所区别. 当对颗粒材料微观结构的认识提高以后, 理论和数值模型的发展和完善也就向前迈进了一步, 可以说颗粒材料有效扩散行为理论和数值预测模型的发展是建立在对颗粒材料微观结构认识的基础上, 而微观结构的认识离不开对材料组成的深入分析.

4.2 反常扩散行为

由于在微观尺度上颗粒材料的各向异性和非均匀性是固有属性, 描述有效扩散的 Fick 定律成立的均匀介质假设从根本上是不成立的, 而且上述的有效扩散行为无法反映材料内部扩散的历史依赖性和非局域性特征, 这时则需要运用反常扩散的相关理论来分析. 本质上, 颗粒材料中的反常扩散是由于材料结构的非均匀性或流场的复杂性造成的, 除此之外化学反应和生物活性的影响也能够使得扩散过程具有反常扩散特征 [208]. 反常扩散现象广泛存在, 并已被越来越多的室内和野外观测实验证实, 例如地下水溶质迁移、核废料扩散、烂尾矿渗漏、混凝土腐蚀、泥沙紊动扩散 [209] 等.

通常, 不符合 Fick 扩散定律的扩散过程都可以称为反常扩散. 从统计力学上来讲, 多数反常扩散可以通过粒子位移的二阶矩与时间的关系来刻画 $\langle r^2(tt)\rangle = 2D_{ae}tt^{\alpha}$, 当 $\alpha = 1$ 表示正常扩散; 当 $\alpha > 1$ 表示超扩散; 当 $\alpha < 1$ 表示次扩散. 反常扩散过程通常表现出尺度依赖性、历史依赖性、非局域

性、非高斯分布和拖尾特征, 因此其数学物理描述是一个难点问题. 当前反常扩散过程的描述方法有很多种, 包括分数阶导数扩散方程模型、连续时间随机行走模型、多速率质量迁移模型[210,211]等. 分数阶导数扩散模型主要利用分数阶导数项来描述反常扩散过程具有的历史依赖性和非局域性特征, 如溶质浓度的时间分数阶导数可表述为

$$\frac{\partial^{\alpha}u(tt)}{\partial tt^{\alpha}}=\frac{1}{\Gamma(n-\alpha)}\int_{0}^{tt}\frac{u^{(n)}(\tau)}{(tt-\tau)^{\alpha+1-n}}\mathrm{d}\tau,\quad n-1<\alpha\leqslant n. \tag{31}$$

颗粒材料中粒子扩散过程的记忆性通过卷积积分算子来表示, 其中阶数α表征记忆性的强弱. 分数阶导数扩散模型中, 时间分数阶导数越小代表粒子运动的记忆性越强.

分数阶导数扩散方程模型可以通过分数阶Fick定律推导得到. 从粒子随机运动的角度来看, Fick 定律假设在单位时间步长Δt内, 粒子只向左右相邻的位置跳跃Δx. 但大量的实验观测表明非均匀介质中粒子有一定的概率跳跃到更远的位置, 虽然这种概率要小于跳跃到相邻位置的概率[212]. 因此颗粒材料的反常扩散过程具有明显的非局域性特征, 而分数阶导数恰好可以表示这种跳跃的非局域性. 借助分数阶导数, Fick第一定律可以改写为

$$J(x,tt)=-k\nabla^{\gamma}u(x,tt),\quad 0<\gamma\leqslant 1. \tag{32}$$

如果考虑粒子随机运动的历史记忆性, 则Fick第一定律可以进一步改写为

$$J(x,tt)=\frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial tt^{1-\alpha}}(-k\nabla^{\gamma}u(x,tt)),\quad 0<\alpha,\ \ \gamma\leqslant 1. \tag{33}$$

由上述分数阶导数Fick第一定律可以得到分数阶导数扩散方程模型如下:

$$\frac{\partial^{\alpha}u(x,tt)}{\partial tt^{\alpha}}=k\frac{\partial^{1+\gamma}u(x,tt)}{\partial x^{1+\gamma}},\quad 0<\alpha,\ \ \gamma\leqslant 1. \tag{34}$$

点源条件下, 扩散过程的位移二阶矩可表述为

$$\left\langle x^{2}(tt)\right\rangle\propto tt^{2\alpha/(1+\gamma)},\quad 0<\alpha,\ \ \gamma\leqslant 1. \tag{35}$$

由此可以进一步分析扩散过程的特征和规律.

当前, 分数阶导数扩散模型是反常扩散研究的一个热点课题, 相关的学术论文数量急剧增加. 近年来, 为了描述更为复杂的反常扩散过程, 分数阶导数扩散模型的扩展形式逐渐引起了研究人员的兴趣. 例如, 已有研究一般假设介质结构是刚性的, 但是实际上随着含水率和溶质浓度等因素的变化, 介质的孔隙结构也随时间产生变化, 从而引起扩散行为的变化. 为了描述此类扩散行为, 研究人员提出了变导数分数阶扩散方程模型和分布阶扩散方程模型, 变导数模型通过分数阶求导阶数的变化来描述扩散行为随时间或空间的演化[213,214]; 而分布阶模型通过多个时间或空间尺度的扩散特征耦合来描述扩散行为的演化[215,216]. 分数阶导数扩散模型中, 由于分数阶导数项的引入使得模型的数值计算量非常大, 因此模型的数值算法开发和快速算法研究越来越受到重视. 同时, 针对反常扩散的多尺度特征并简化分数阶导数模型的计算量, 研究人员也提出了分形导数(有时也称为局部分数阶导数)的概念, 既能够描述某些扩散过程的尺度依赖特征也便于工程应用[217,218]. 分数阶导数扩散模型中参数的确定也是当前研究的热点内容, 分数阶导数与介质结构之间的定量关系和率定方法是其中的关键课题[219]. 如何刻画和建立分数阶反常扩散模型中指数α与材料微结构的非均质性特征之间定量联系将是反常扩散模型今后研究的重点问题, 对该问题的探索能更好地理解分数阶反常扩散模型的物理意义, 并恰当地解决实际工程问题[220].

5 结论及展望

综上, 迄今有关颗粒材料传输行为建模的研究, 国内外已有长足的进展, 逐渐突破了传统的本构理论和宏观研究思想方法的束缚, 从早期的视颗粒材料为连续介质的研究, 发展为按离散介质考虑; 从各向同性均匀化理论模型发展到视颗粒材料为多相非均匀各向异性离散介质. 最近20年, 离散介质力学正在或即将成为力学最为活跃的前沿方向之一. 本文的研究思路正是从离散介质力学的角度探析颗粒材料组成结构、微结构、传输性能之间的关联机理, 为相关研究人员的后续研究提供参考. 鉴于此, 本文简要地回顾了颗粒材料组成结构的三个方面内容: 复杂几何颗粒构造、非球形粒子接触判断、粒子随机堆积的研究进展状况; 分析了界面厚度和孔隙率分布、界面体积分数、界面和孔隙连续渗流等颗粒材料微结构信息的理论和数值研究特点; 以及阐述了颗粒材料有效扩散和反常扩

散行为的研究发展动态. 现有的颗粒材料微细观力学研究, 丰富和提升了对该类材料的传输行为响应和微结构以及组分发展演化之间的关联机理的认识.

我们认为, 以离散介质模型为代表的颗粒材料传输行为最新研究进展, 已经具备了解决地质灾害和工程领域中相关实际问题的能力, 为相关技术的提高和产业升级提供了可能和机遇. 特别是我国大型海工和水工结构以及地下工程结构在服役过程中面临着复杂的外界环境有害物质侵蚀, 其侵蚀速率和侵蚀路径直接关系到工程结构的服役寿命和耐久性, 而对有害物质在典型的离散颗粒材料结构工程中传输行为的研究, 为我国海洋强国战略和相关工程等领域的产业升级和发展提供了基础, 这应当是今后的重点发展方向. 在未来的研究中, 研究人员应积极推动两者的结合, 一方面应加强基础能力的建设, 开发诸如非规则各向异性颗粒材料的重构方法, 特别是针对真实的颗粒材料组成形态, 结合目前正在开展的图像分析与级数展开耦合分析方法, 建立相应的颗粒材料组成形态数据库. 在对颗粒材料内部的界面和孔隙拓扑性能的表征上, 以提高和完善微尺度试验方法为前提, 努力开发先进的理论和数值定量表征技术, 以便真实有效地再现颗粒材料内部界面和孔隙特征演变机理. 另一方面应面向颗粒材料传输行为的实际问题与工程需求, 诸如结构材料在有害物质中腐蚀劣化、海洋和水工程结构的耐久性机理分析、地质和土壤等的活性物质扩散行为、围绕重大海洋和水资源配置工程建设与安全需求, 今后应当在探索海工及水工水泥基材料和建基岩体材料的传输行为与界面和孔隙特征的演变规律的基础上, 揭示基建工程长期服役性能的演化机理, 分析严酷环境运行下的颗粒材料结构的耐久性并构建其全寿命期风险等级评价技术指标体系, 开发仿真模拟技术, 提出安全评价方法和安全保障技术; 以及定量表征分数阶反常扩散模型中指数与材料微结构非均质性特征之间的内在联系、分数阶导数扩散方程的快速算法开发和计算力学软件研发等重大战略需求问题.

鉴于颗粒材料结构在外部复杂荷载和环境作用下, 其内部组分和微结构的发展和演化规律导致其传输能力的演变是一个及其复杂、富有挑战性的研究课题, 当前有许多科学问题有待进一步探索和研究, 提出如下建议.

1) 复杂颗粒材料重构方面, 基于实际颗粒材料, 重构不同尺度下的粒子并建立粒子形貌数据库, 目前最有潜力的重构方法就是图像分析与数学级数相结合的方法. 研究难点是检测真实粒子特别是非凸形复杂形貌粒子间的接触, 以及构建非凸形粒子随机动态堆积结构. 这是一个多学科交叉的领域, 需要包括来自数学、计算机、物理、力学、材料等学科的研究人员之间相互合作.

2) 界面微结构信息提取方面, 作为弱形式的界面相是活性介质在颗粒材料内部传输的主要路径, 它的微结构特征很大程度上决定了活性介质在颗粒材料内部的传输能力. 界面微结构的形成依赖于其周围的相互作用的颗粒. 主要的研究难点在于精准和有效地提取复杂各向异性粒子周围的界面微结构信息. 研究内容主要包括理论和数值评估各向异性粒子周围的界面厚度、界面体积浓度以及界面渗流行为并获取界面渗流阈值等.

3) 孔相微结构表征方面, 活性介质在多孔介质体系中的传输速率和传输路径直接受制于各向异性孔隙结构的特征, 如孔结构的曲折度、孔相渗流行为、孔结构的分形特性. 这些微结构信息与孔隙结构的拓扑几何性能, 如孔的尺寸、几何形态等是密切相关的. 主要的研究难点在于可靠并有效地重构真实的孔隙结构以及缺乏对各向异性孔隙的复杂拓扑几何性能的分析. 主要研究内容包括构建各向异性或真实孔隙三维结构, 依据结构模型, 结合相关理论和数值方法分析孔隙拓扑几何性质, 并在此基础上研究孔相曲折度、孔隙渗流行为、孔相分形特征.

4) 颗粒材料有效传输行为方面, 颗粒材料有效传输行为的研究离不开对材料微结构的探析. 但是对于非轴对称的复杂颗粒夹杂体系, 传统的Eshelby张量和经典复合材料力学理论模型已不再适用, 如何建立复杂颗粒材料体系的微结构与有效物理性能之间的关联模型应当是未来研究的重点内容. 另外, 结合实际工程应用, 考虑颗粒材料在承受荷载、劣化状态和多场耦合作用下的其内部微结构演化、以及在此基础上对颗粒材料物理性能的定量分析, 也是后续研究的一个热点和难点的科学问题.

5) 颗粒材料反常扩散行为方面, 反常扩散过程的准确刻画离不开材料微观结构的精确描述. 当前材料结构参数与反常扩散模型参数之间的定量关

系仍处于探索阶段, 特定结构中反常扩散实验数据的描述能够定性地得到两者之间的联系, 但实际的颗粒材料结构多种多样, 如何开展系统研究从而得到普适性的定量关系是一项具有挑战性的工作. 一些学者试图建立颗粒级配与模型参数之间的关系, 但是即使同样的级配条件下扩散行为仍有一定差异. 利用介质结构的分形维数分析是另一种研究思路, 但由于相同分形维数不同分形结构条件下的扩散行为也不相同, 因此如何建立一种一般化的分形结构模型, 从而得到普适性的规律也是一个前沿的研究方向.

参考文献

[1] National Natural Science Foundation of China 2016 *Guideline for National Natural Science Foundation Project of China* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [国家自然科学基金委员会 2016 年度国家自然科学基金项目指南 (北京:科学出版社)]

[2] Ji S Y, Li P F, Chen X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 184703 (in Chinese) [季顺迎, 李鹏飞, 陈晓东 2012 物理学报 **61** 184703]

[3] Zhou Y H, Li X K 2014 *Proceedings of the 2nd Computational Mechanics of Granular Materials* Lanzhou, China, August 22–24, 2014 p1

[4] Torquato S, Stillinger F H 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2633

[5] Börzsönyi T, Stannarious R 2013 *Soft Matter* **9** 7401

[6] Baule A, Makse H A 2014 *Soft Matter* **10** 4423

[7] Chen E R, Klotsa D, Engel M, Damasceno P F, Glotzer S C 2014 *Phys. Rev. X* **4** 011024

[8] Li X K, Chu X H, Sheng D C 2007 *Int. J. Num. Methods Eng.* **72** 858

[9] Sun Q C, Cheng X H, Ji S Y, Jin F 2011 *Adv. Mech.* **41** 351 (in Chinese) [孙其诚, 程晓辉, 季顺迎, 金峰 2011 力学进展 **41** 351]

[10] Li J H, Ge W, Wang W, Yang N, Liu X, Wang L, He X, Wang X, Wang J, Kwauk M 2013 *From Multiscale Modeling to Meso-Science* (New York: Springer)

[11] Jiang M J, Liu F, Bolton M 2010 *Geomechanics and Geotechnics: From Micro to Macro* (Florida: CRC Press)

[12] Chen Q, Wang Q H, Zhao C, Zhang Q, Hou M Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 154502 (in Chinese) [陈琼, 王青花, 赵闯, 张祺, 厚美瑛 2015 物理学报 **64** 154502]

[13] Haji-Akbari A, Engel M, Keys A S, Zheng X Y, Petschek R G, Palffy-Muhoray P, Glotzer S C 2009 *Nature* **462** 773

[14] Peters I R, Majumdar S, Jaeger H M 2016 *Nature* **532** 7598

[15] Xu W X, Lü Z, Chen H S 2013 *Physica A* **392** 416

[16] Suvorov A P, Selvadurai A P S 2011 *Comput. Geotech.* **38** 721

[17] Sun Q C, Hou M Y, Jin F 2011 *Physics and Mechanics of Granular Matter* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [孙其诚, 厚美瑛, 金峰 2011 颗粒物质物理与力学 (北京: 科学出版社)]

[18] Dugyala V R, Daware S V, Basavaraj M G 2013 *Soft Matter* **9** 6711

[19] Xu W X, Chen H S, Lü Z 2010 *J. Wuhan Univer. Technol. Mater. Sci. Ed.* **25** 717

[20] Zhu D X, Chen S L 1984 *Analytical Geometry of Space* (Beijing: Beijing Normal University Press) p190 (in Chinese) [朱鼎勋, 陈绍菱 1984 空间解析几何学 (北京:北京师范大学出版社) 第 190 页]

[21] Zhang G Z 2007 *Linear Programming* (Wuhan: Wuhan University Press) (in Chinese) [张干宗 2007 线性规划 (武汉:武汉大学出版社)]

[22] Okabe A, Boots B, Sugihara K, Chiu S N, Kendall D G 2000 *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams* (New York: John Wiley & Sons Inc.) p43

[23] Torquato S, Jiao Y 2009 *Phys. Rev. E* **80** 041104

[24] Baker J, Kudrolli A 2010 *Phys. Rev. E* **82** 061304

[25] Chen E R, Engel M, Glotzer S C 2010 *Discrete Comput. Geom.* **44** 253

[26] Beddow J K 1984 *Particle Characterization in Technology, Volume II Morphological Analysis* (Florida: CRC Press) p25

[27] Wang Z M, Kwan A K H, Chan H C 1999 *Comput. Struct.* **70** 533

[28] Garboczi E J 2002 *Cem. Concr. Res.* **32** 1621

[29] Bullard J W, Garboczi E J 2013 *Powder Technol.* **249** 241

[30] Qian Z, Garboczi E J, Ye G, Schlangen E 2016 *Mater. Struct.* **49** 149

[31] Rypl D 2011 *Adv. Eng. Software* **41** 38

[32] Zhou B, Wang J F, Zhao B D 2015 *Geotech. Lett.* **5** 6

[33] Zhu Z G, Chen H S, Xu W X, Liu L 2014 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **22** 035008

[34] Jia X, Williams R A 2001 *Powder Technol.* **120** 175

[35] Wang L B, Frost J D, Lai J S 2004 *ASCE J. Comput. Civ. Eng.* **18** 28

[36] Erdoğan S T, Garboczi E J, Fowler D W 2007 *Powder Technol.* **177** 53

[37] Nolan G T, Kavanagh P E 1995 *Powder Technol.* **84** 199

[38] Garcia X, Latham J P, Xiang J, Harrison J P 2009 *Géotechnique* **59** 779

[39] Li S X, Zhao J, Lu P, Yu X 2010 *Chinese Sci. Bull.* **55** 114

[40] Bertei A, Chueh C C, Pharoah J G, Nicolella C 2014 *Powder Technol.* **253** 311

[41] Baule A, Mari R, Bo L, Portal L, Makse H A 2013 *Nat. Commun.* **4** 2194

[42] Roth L K, Jaeger H M 2016 *Soft Matter* **12** 1107

[43] Gao Z G, Liu G T 2003 *J. Tsinghua Univer. Sci. Tech.* **43** 710 (in Chinese) [高政国, 刘光延 2003 清华大学学报 (自然科学版) **43** 710]

[44] Liu G T, Gao Z G 2003 *J. Tsinghua Univer. Sci. Tech.* **43** 1120 (in Chinese) [刘光延, 高政国 2003 清华大学学报 (自然科学版) **43** 1120]

[45] Xu R, Yang X H, Yin A Y, Yang S F, Ye Y 2010 *J. Mech.* **26** 165

[46] Alonso-Marroquín F, Wang Y C 2009 *Granular Matter* **11** 317

[47] Galindo-Torres S A, Muñoz J D, Alonso-Marroquín F 2010 *Phys. Rev. E* **82** 056713

[48] Galindo-Torres S A, Pedroso D M 2010 *Phys. Rev. E* **81** 061303

[49] Mollon G, Zhao J 2013 *Granular Matter* **15** 95

[50] Boton M, Azéma E, Estrada N, Radjaï F, Lizcano A 2013 *Phys. Rev. E* **87** 032206

[51] Xu W X, Chen H S, Duan Q L, Chen W 2015 *Powder Technol.* **283** 455

[52] Wang L, Park J Y, Fu Y 2007 *Constr. Build. Mater.* **201** 338

[53] Latham J P, Munjiza A 2004 *Phil. Trans. R. Soc. A* **362** 1953

[54] Gélinas V, Vidal D 2010 *Powder Technol.* **203** 254

[55] Rangaraju P R, Olek J, Diamond S 2010 *Cem. Concr. Res.* **40** 1601

[56] Gao Y, Schutter G D, Ye G 2013 *Cem. Concr. Res.* **52** 149

[57] Chen S H, Li H C, Jiao Y 2015 *Phys. Rev. E* **92** 023301

[58] Vieillard-Baron J 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 4729

[59] Sherwood J D 1990 *J. Phys. A: Math. Gen.* **23** 2827

[60] Perram J W, Wertheim M S 1985 *J. Comput. Phys.* **58** 409

[61] Rothenburg L, Bathurst R J 1991 *Comput. Geotech.* **11** 315

[62] Ting J M 1992 *Comput. Geotech.* **13** 175

[63] Ng T T 1994 *Comput. Geotech.* **16** 153

[64] Lin X, Ng T T 1995 *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* **19** 653

[65] Lin X, Ng T T 1997 *Géotechnique* **47** 319

[66] Džiugys A, Peters B 2001 *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* **25** 1487

[67] Džiugys A, Peters B 2001 *Granular Matter* **3** 231

[68] Xu W X, Chen H S, Lü Z 2011 *Physica A* **390** 2452

[69] Lee Y, Yang C T, Chien C S 2003 *Int. J. Comput. Appl. Technol.* **17** 148

[70] Xu W X, Chen H S 2012 *Powder Technol.* **221** 296

[71] Xu W X, Wang H, Niu Y Z, Bai J T 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 014703

[72] O Rourke J, Chien C B, Olson T, Naddor D 1982 *Comput. Graph. Image Process.* **19** 384

[73] Hogue C 1998 *Eng. Comput.* **15** 374

[74] Han K, Feng Y T, Owen D R J 2006 *Int. J. Numer. Meth. Eng.* **66** 485

[75] Müller D, Liebling T M 1995 *Proceedings of the 2nd Contact Mechanics International Symposium* (Carry-le-Rouet, France) p369

[76] Wu J H 2008 *Adv. Eng. Software* **39** 15

[77] Jiang Q H, Yeung M R 2004 *Rock Mech. Rock Eng.* **37** 95

[78] Cundall P A 1988 *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* **25** 107

[79] Nezami E G, Hashash Y M A, Zhao D W, Ghaboussi J 2006 *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* **30** 783

[80] Xu W X, Chen H S, Liu L 2013 *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** 6678

[81] Garboczi E J, Bullard J W 2013 *Powder Technol.* **237** 191

[82] Thomas S, Lu Y, Garboczi E J 2016 *ASCE J. Comput. Civ. Eng.* **30** 04015027

[83] Kepler J 1966 *The Six-Cornered Snowflake* (Oxford: Oxford Clarendon Press)

[84] Hales T C 2005 *Ann. Math.* **162** 1065

[85] Gardner M 2001 *The Colossal Book of Mathematics: Classic Puzzles, Paradoxes, and Problems* (New York: W.W. Norton & Company)

[86] Latham J P, Lu Y, Munjiza A 2001 *Géotechnique* **51** 871

[87] Jaoshlivi A, Esakia A, Porrati M, Chaikin P M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 185501

[88] Conway J H, Torquato S 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103** 10612

[89] Macritchie F 1978 *Adv. Protein Chem.* **32** 283

[90] Torquato S, Uche O U, Stillinger F H 2006 *Phys. Rev. E* **74** 061308

[91] Jiao Y, Stillinger F H, Torquato S 2009 *Phys. Rev. E* **79** 041309

[92] Zhang G, Torquato S 2013 *Phys. Rev. E* **88** 053312

[93] Xu W X, Chen H S 2012 *Mater. Charact.* **66** 16

[94] Xu W X, Chen H S 2012 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **20** 075003

[95] Torquato S, Stillinger F H 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2633

[96] Cundall P A, Strack O D L 1979 *Géotech.* **29** 47

[97] Zhu H P, Zhou Z Y, Yang R Y, Yu A B 2007 *Chem. Eng. Sci.* **62** 3378

[98] Zhu H P, Zhou Z Y, Yang R Y, Yu A B 2008 *Chem. Eng. Sci.* **63** 5728

[99] Weerasekara N S, Powell M S, Cleary P W, Tavares L M, Evertsson M, Morrison R D, Quist J, Carvalho R M 2013 *Powder Technol.* **248** 3

[100] Dong K J, Wang C C, Yu A B 2015 *Chem. Eng. Sci.* **126** 500

[101] Zhao T, Dai F, Xu N W, Liu Y, Xu Y 2015 *Granular Matter* **17** 763

[102] Ji S Y, Fan L F, Liang S M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 104501 (in Chinese) [季顺迎, 樊利芳, 梁绍敏 2016 物理学报 **65** 104501]

[103] Sun Q C, Wang G Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4667 (in Chinese) [孙其诚, 王光谦 2008 物理学报 **57** 4667]

[104] Johnson K L 1985 *Contact Mechanics* (Cambridge: Cambridge University Press)

[105] Lubachevsky B D, Stillinger F H 1990 *J. Stat. Phys.* **60** 561

[106] Donev A, Cisse I, Sachs D, Variano E A, Stillinger F H, Connelly R, Torquato S, Chaikin P M 2004 *Science* **303** 990

[107] Miskin M Z, Jaeger H M 2014 *Soft Matter* **10** 3708

[108] Torquato S, Jiao Y 2009 *Nature* **460** 876

[109] Jin W W, Lu P, Li S X 2015 *Sci. Rep.* **5** 15640

[110] He D, Ekere N N, Cai L 1999 *Phys. Rev. E* **60** 7098

[111] He D, Ekere N N, Cai L 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **298** 209

[112] Williams S R, Philipse A P 2003 *Phys. Rev. E* **67** 051301

[113] Wouterse A, Williams S R, Philipse A P 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 406215

[114] Zhao J, Li S X, Zou R P, Yu A B 2012 *Soft Matter* **8** 1003

[115] Meng L Y, Li S X, Li P, Li T, Jin W W 2012 *Phys. Rev. E* **86** 061309

[116] Li S X, Lu P, Jin W W, Meng L Y 2013 *Soft Matter* **9** 9298

[117] Ibrahimbegovic A, Delaplace A 2003 *Comput. Struct.* **81** 1255

[118] Kallus Y 2016 *Soft Matter* **12** 4123

[119] Pabst W, Gregorová E 2014 *J. Euro. Ceram. Soc.* **34** 2757

[120] Fu S Y, Feng X Q, Lauke B, Mai Y W 2008 *Compos. Part B Eng.* **39** 933

[121] Xie Y T, Corr D J, Jin F, Zhou H, Shah S P 2016 *Cem. Concr. Compos.* **55** 223

[122] Scrivener K, Crumbie A K 2004 *Interf. Sci.* **12** 411

[123] Erdem S, Dawson A R, Thom N H 2012 *Cem. Concr. Res.* **42** 447

[124] Christensen R M, Lo K H 1979 *J. Mech. Phys. Solids* **27** 315

[125] Scrivener K L, Nemati K M 1996 *Cem. Concr. Res.* **26** 35

[126] Ollivier J P, Maso J C, Bourdette B 1995 *Adv. Cem. Based Mater.* **2** 30

[127] Garboczi E J, Bentz D P, Shane J D, Mason T O, Jennings H M 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 1137

[128] Zheng J J, Li C Q, Zhou X Z 2005 *ACI Mater. J.* **102** 265

[129] Labri J A 1991 *Ph. D. Dissertation* (Delft: Delft University of Technology)

[130] Mindess S 1988 *MRS Proceedings* (Pittsburgh, Pennsylvania) p3

[131] Chen Z Y, Older I 1987 *Cem. Concr. Res.* **17** 784

[132] Xu W X, Chen H S 2013 *Comput. Struct.* **114** 35

[133] Stroeven P, Guo Z Q 2006 *Image Anal. Stereol.* **25** 75

[134] Yu A B, Standish N 1991 *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** 1372

[135] Lu B L, Torquato S 1992 *Phys. Rev. A* **45** 5530

[136] Garboczi E J, Bentz D P 1997 *Adv. Cem. Based Mater.* **6** 99

[137] Torquato S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 5079

[138] Xu W X, Chen H S 2013 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 015005

[139] Xu W X, Chen H S, Chen W, Zhu Z G 2013 *Powder Technol.* **249** 513

[140] Xu W X, Chen W, Chen H S 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 034704

[141] Xu W X, Duan Q L, Ma H F, Chen W, Chen H S 2015 *Sci. Rep.* **5** 16003

[142] Zheng J J, Guo Z Q, Pan X D, Stroeven P, Sluys L J 2012 *Mag. Concr. Res.* **63** 473

[143] Bentz D P, Hwang J T G, Hagwood C, Garboczi E J, Snyder K A, Buendfeld N, Scrivener K L 1994 *Materials Research Society. Microstructure of Cement-Based Systems/Bonding and Interfaces in Cementitious Materials, Symposia* Boston, USA, November 28–December 1, 1994 p437

[144] Broadbent S, Hammersley J 1957 *Proc. Camb. Philos. Soc.* **53** 629

[145] Araújo N, Grassberger P, Kahng B, Schrenk K J, Ziff R M 2014 *Eur. Phys. J. Special Topics* **223** 2307

[146] Stauffer D, Aharony A 1991 *Introduction to Percolation Theory* (London: Taylor and Francis)

[147] Torquato S 2002 *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties* (New York: Springer-Verlag)

[148] Sahimi M 2003 *Heterogeneous Materials Volume I Morphology, and Linear Transport and Optical Properties* (New York: Springer-Verlag)

[149] Balberg I, Binenbaum N, Wagner N 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1465

[150] Bonnet P, Sireude D, Garnier B, Chauvet O 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 201910

[151] Nan C W, Shen Y, Ma J 2010 *Ann. Rev. Mater. Res.* **40** 131

[152] Coniglio A, de Angelis U, Forlani A 1977 *J. Phys. A: Math. Gen.* **10** 1123

[153] Balberg I 1986 *Phys. Rev. B* **33** 3618

[154] Garboczi E J, Snyder K A, Douglas J F, Thorpe M F 1995 *Phys. Rev. E* **52** 819

[155] Yi Y B, Sastry A M 2002 *Phys. Rev. E* **66** 066130

[156] Bug A L R, Safran S A, Webman I 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 1412

[157] Quintanilla J, Torquato S, Ziff R M 2000 *J. Phys. A Math. Gen.* **33** L399

[158] Mertens S, Moore C 2012 *Phys. Rev. E* **86** 061109

[159] Pike G E, Seager C H 1974 *Phys. Rev. B* **10** 1421

[160] Baker D R, Paul G, Sreenivasan S, Stanley H E 2002 *Phys. Rev. E* **66** 046136

[161] Xia W, Thorpe M F 1988 *Phys. Rev. A* **38** 2650

[162] Newman M E J, Ziff R M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4104

[163] Rintoul M D, Torquato S 1997 *J. Phys. A Math. Gen.* **30** L585

[164] Yi Y B, Sastry A M 2004 *Proc. R. Soc. Lond. A* **460** 2353

[165] Saar M O, Manga M 2002 *Phys. Rev. E* **65** 056131

[166] Kyrylyuk A V, van der Schoot P 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** 8221

[167] Otten R H J, van der Schoot P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 225704

[168] Schilling T, Miller M A, van der Schoot P 2015 *EPL* **111** 56004

[169] Mourzenko V V, Thovert J F, Alder P M 2005 *Phys. Rev. E* **72** 036103

[170] Mourzenko V V, Thovert J F, Alder P M 2011 *Phys. Rev. E* **84** 036307

[171] Yi Y B, Tawerghi E 2009 *Phys. Rev. E* **79** 041134

[172] Bentz D P, Garboczi E J 1991 *Cem. Concr. Res.* **21** 325

[173] Zheng J J, Zhou X Z 2007 *ASCE J. Mater. Civ. Eng.* **19** 784

[174] Akagawa S, Odagaki T 2007 *Phys. Rev. E* **76** 051402

[175] Ambrosetti G, Johner N, Grimaldi C, Danani A, Ryser P 2008 *Phys. Rev. E* **78** 061126

[176] Nigro B, Grimaldi C, Ryser P, Chatterjee A P 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 015701

[177] Fick A 1855 *Phil. Mag.* **10** 30
[178] Zhang J J 2013 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Hohai University) (in Chinese) [张建军 2013 博士学位论文 (南京:河海大学)]
[179] Maxwell J R 1873 *A Treatise on Electricity and Magnetism* (Oxford: Clarendon Press)
[180] Tiedje E W, Guo P 2014 *J. Mater. Sci.* **49** 5586
[181] Hashin Z, Shtrikman S 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 3125
[182] Mori T, Tanaka K 1973 *Acta Metall.* **21** 571
[183] Hill R 1965 *J. Mech. Phys. Solids* **13** 213
[184] Miloh T, Benveniste Y 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 789
[185] McLachlan D S, Blazkiewicz M B, Newnham R E 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 2187
[186] Mallet P, Guerin C A, Sentenac A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014205
[187] Chueh C C, Bertei A, Pharoah J G, Nicolella C 2014 *Int. J. Heat Mass Tran.* **71** 183
[188] Jeffrey D J 1973 *Proc. R. Soc. Lond. A* **335** 355
[189] Norris A N, Sheng P, Callegari A J 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 1990
[190] Torquato S, Rintoul M D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4067
[191] Kerner E H 1956 *Proc. Phys. Soc. B* **69** 808
[192] Wang M, Pan N 2008 *Mater. Sci. Eng. R* **63** 1
[193] Milton G W 2001 *The Theory of Composites* (Cambridge: Cambridge University Press)
[194] Hashin Z 1990 *Mech. Mater.* **8** 333
[195] Duan H L, Wang J, Huang Z P, Karihaloo B L 2005 *J. Mech. Phys. Solids* **53** 1574
[196] Lutz M P, Zimmerman R W 2005 *Int. J. Solids Struct.* **42** 429
[197] Duan H L, Yi X, Huang Z P, Wang J 2007 *Mech. Mater.* **39** 81
[198] Yang C C 1998 *Cem. Concr. Res.* **28** 727
[199] Li G, Zhao Y, Pang S S, Li Y 1999 *Cem. Concr. Res.* **29** 1455
[200] Lee K M, Park J H 2008 *Cem. Concr. Res.* **38** 396
[201] Dridi W 2013 *Mater. Struct.* **46** 313
[202] Xu W X, Chen H S, Chen W, Jiang L H 2014 *Soft Matter* **10** 627
[203] Xu W X, Ma H F, Ji S Y, Chen H S 2016 *Compos. Sci. Technol.* **129** 10
[204] Zhou C S, Li K F, Ma F 2014 *Comput. Struct.* **139** 33
[205] Abyaneh D S, Wong H S, Buenfeld N R 2013 *Comput. Mater. Sci.* **78** 63
[206] Remond S, Pizette P 2014 *Cem. Concr. Res.* **58** 169
[207] Liu L, Shen D J, Chen H S, Xu W X 2014 *Comput. Struct.* **144** 40
[208] Sun H G, Chan A L, Chen W, Zhang Y 2015 *Sci. China G: Phys. Mech. Astron.* **45** 104702 (in Chinese) [孙洪广, 常爱莲, 陈文, 张勇 2015 中国科学 G: 物理学 力学 天文学 **45** 104702]
[209] Sun H G, Chen D, Zhang Y, Chen L 2015 *J. Hydrol.* **521** 196
[210] Haggerty R, Gorelick S M 1995 *Water Resour. Res.* **31** 2383
[211] Berkowitz B, Emmanuel S, Scher H 2008 *Water Resour. Res.* **44** W03402
[212] Schumer R, Benson D A, Meerschaert M M, Wheatcraft S W 2001 *J. Contam. Hydrol.* **48** 69
[213] Sun H G, Chen W, Chen Y Q 2009 *Physica A* **388** 4586
[214] Sun H G, Zhang Y, Chen W, Reeves D M 2014 *J. Contam. Hydrol.* **157** 47
[215] Sokolov I M, Chechkin A V, Klafter J 2004 *Acta Phys. Pol. B* **35** 1323
[216] Meerschaert M M, Zhang Y, Baeumer B 2008 *Geophys. Res. Lett.* **35** L17403
[217] Chen W 2006 *Chaos Soliton. Fract.* **28** 923
[218] Sun H G, Meerschaert M M, Zhang Y, Zhu J T, Chen W 2013 *Adv. Water Res.* **52** 292
[219] Wei H, Chen W, Sun H G 2014 *CMES Comp. Model. Eng. Sci.* **100** 85
[220] Chen W, Sun H G, Li X C 2010 *Fractional Derivative Modeling of Mechanical and Engineering Problems* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [陈文, 孙洪广, 李西成 2010 力学与工程问题的分数阶导数建模 (北京: 科学出版社)]

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

A review of correlative modeling for transport properties, microstructures, and compositions of granular materials in soft matter*

Xu Wen-Xiang[1)†] Sun Hong-Guang[1)] Chen Wen[1)‡] Chen Hui-Su[2)]

1) (*Institute of Soft Matter Mechanics, College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China*)

2) (*Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China*)

(Received 31 May 2016; revised manuscript received 4 July 2016)

Abstract

The transport property of granular material that is a typical of soft matter, plays a significant role in durability and service life in a relevant practical engineering structure. Physical properties of material is generally dependent on its microstructure. Meanwhile, the formation of microstructure is directly related to compositions of granular material. Understanding the intrinsic mechanisms of composition, microstructure, and transport property are of great importance for improving mechanical properties and durability of granular material. In this article, we review the new progress of modeling transport properties of granular multiphase materials. We focus on the three main aspects involving the simulations for geometrical models of composition structures, the quantitative characterizations for microstructures of pore and interface phases, and the theoretical and numerical strategies for transport properties of granular multiphase materials. In the first aspect, in-depth reviews of realizing complex morphologies of geometrical particles, detecting the overlap between adjacent non-spherical particles, and packing randomly non-spherical particles are presented. In the second aspect, we emphasize the development progress of the interfacial thickness and porosity distribution, the interfacial volume fraction, and the continuum percolation of soft particles such as compliant interfaces and discrete pores. In the final aspect, the modeling the transport properties and the frontier issues of the effective diffusion and anomalous diffusion in granular multiphase materials are elucidated. Finally, some conclusions and perspectives for future studies are provided.

Keywords: granular materials, random packing, percolation, transport properties

PACS: 81.05.Rm, 61.43.Bn, 64.60.ah, 66.30.Dn **DOI:** 10.7498/aps.65.178101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11402076, 11572112, 11572111), the Natural Science Foundation for Jiangsu Province, China (Grant No. BK20130841), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2016B06314).

† Corresponding author. E-mail: xuwenxiang@hhu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: chenwen@hhu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

变换热学: 热超构材料及其应用

沈翔瀛　黄吉平

Transformation thermotics: thermal metamaterials and their applications

Shen Xiang-Ying　Huang Ji-Ping

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 178103 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.178103
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178103
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于电阻型频率选择表面的宽带雷达超材料吸波体设计
Design and fabrication of broadband radar metamaterial absorber based on the resistor FSS
物理学报.2015, 64(21): 218102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.218102

基于开口椭圆环的高效超宽带极化旋转超表面
High-efficiency ultra-wideband polarization conversion metasurfaces based on split elliptical ring resonators
物理学报.2015, 64(17): 178101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.178101

基于编码超表面的太赫兹宽频段雷达散射截面缩减的研究
A coding metasurfaces used for wideband radar cross section reduction in terahertz frequencies
物理学报.2015, 64(15): 158101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.158101

基于超材料的偏振不敏感太赫兹宽带吸波体设计
Design of a polarization-insensitive and broadband terahertz absorber using metamaterials
物理学报.2014, 63(17): 178103　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.178103

基于科赫分形的新型超材料双频吸收器
Study on a novel dual-band metamaterial absorber by using fractal Koch curves
物理学报.2014, 63(11): 118102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118102

专题: 软物质研究进展

变换热学: 热超构材料及其应用*

沈翔瀛 黄吉平†

(复旦大学物理系, 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(2016 年 5 月 26 日收到; 2016 年 7 月 4 日收到修改稿)

热输运是自然界中最普遍的现象之一, 如何高效操控热流在工业等领域有着巨大的应用价值. 尽管主导热传导过程的扩散方程与波动方程迥异, 但是, 自 2008 年和 2012 年起, 已有研究人员成功地将变换理论推广到宏观热传导领域. 自此之后, 多种具有特异性质的新型热材料在变换热学的理论框架下被设计出来, 并同时获得实验验证. 本文介绍该领域的研究进展, 并同时介绍在热超构材料实验中软物质材料所起的关键作用.

关键词: 变换热学, 热超构材料, 软物质材料

PACS: 81.05.Xj, 74.25.fc, 44.90.+c **DOI:** 10.7498/aps.65.178103

1 引 言

热能是世界上最普遍的能量形式之一, 也是最常被忽视的能量. 由于大多数能量形式耗散后得到热能, 因此它也常被看作是一种废能并且难以利用. 然而随着人类科技和工业文明的日益发展, 非可再生资源以惊人的速度即将被消耗殆尽, 人类已经面临资源枯竭的窘境. 因此如何高效地利用之前所认为的废能——热能, 成为科学研究的一个重要目标和课题. 超构材料 (metamaterial) [1] 通过将自然材料排布出一定的结构从而实现奇特的非自然的材料功能, 可能成为解决一些传统传热问题的关键方法.

热传递有三种方式: 热传导、热对流和热辐射. 本文主要讨论热传导. 由于热传导是一个扩散过程, 这就导致热能往往很难被收集和利用. 这种性质也大大限制了热电材料和太阳能电池的效率. 另一方面, 如何让热能更快速地转移走而不是积累并造成对工业器件的损坏, 如芯片的过热冷却方法等, 也是一个具有重大意义的研究方向. 那么, 能否随心所欲地操控热流也就变得非常的迫切和重要. 正如同光超构材料可以控制光的传播, 在本文中我们将展示通过变换热学方法来设计不同的热超构材料, 以便用于控制热流. 变换热学的基础是坐标变换. 文中将会详细地给出利用不同的变换设计各类不同功能的热超构材料: 热隐身衣 (可以引导热流绕过被隐身的物体); 热聚集器 (可以将热流聚集在某一特定区域中); 热旋转器 (可以将热流旋转一个特定的角度); 热透镜 (可以将热流汇聚到较小的区域里). 这些特异材料的实验手段和方法也将在文中给出.

作为常识, 不同的材料具有不同的热性质已被大众广泛接受. 热导率低的材料被应用于保温, 实现冬暖夏凉的目的. 然而这些使用数千年的传统材料在面对日益增长的对热流控制的渴求时显得力不从心. 在芯片冷却中我们需要热能够快速地耗散, 在太阳能电池和热电材料中我们又希望热能快速聚集来提高能量转换的效率. 因此需要寻找超越传统材料的新型材料来满足人们对热流控制的要求, 这就使得超构材料应运而生. 这种材料由基础的普通自然材料通过一系列特殊的方式组合而成, 它们可以实现自然材料所不具有的特殊性质, 而这种性质的本质来源于材料的特殊结构而非其本身的物理性质. 当然, 由于热传递的复杂性和扩散性

* 国家自然科学基金 (批准号: 11222544) 和上海市科学技术委员会 (批准号: 16ZR1445100) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jphuang@fudan.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

(例如热传导), 使得材料的制备变得比较困难.

幸运的是, 在2006年, Pendry课题组[2]和Leonhardt课题组[3]分别设计出了光学隐身衣. 一个物体之所以可见, 在于光线到达物体后发生的散射可以被生物的视觉系统感知. 这种隐身衣可以扭曲接近被隐身物体的光线, 让它们绕行从而产生一种物体并不存在的幻像. 这样一个划时代的设计很快引起了学界的重视和兴趣. 隐身衣的设计暗示了一种全新的超构材料[4−8]设计理念. 本质上, 该理论的核心被归纳为变换光学. 麦克斯韦方程组的高度对称性保证了光的波动方程在坐标变换下保持形式的不变性[9−15]. 这一性质是后续一系列变换理论的基础. 因其方程的不变性, 我们可以通过设计各向异性的材料来引导光的传播. 变换光学被迅速地推广到了其他波动方程主导的物理学领域如: 微波[16]、声波[17−25]、地震波[26−28]、水的表面波[29]、甚至物质波[30−33]. 很明显, 这种推广是相对容易的, 因为它们都满足波动方程. 数学上讲, 波动方程属于双曲型微分方程, 而扩散方程是抛物型微分方程. 这种天然的区别就导致变换理论在相关领域的推广存在困难性.

2008年, 基于前人的工作, 文献[34−37]建立了稳态的变换热学理论并在理论上第一次提出了热隐身衣. 2012年, Guenneau等[38]建立了非稳态的热变换理论, 使得该领域受到科学界广泛的关注并被一些公众媒体如BBC报道. 在此基础上, 大量新型热超构材料被提出[35−47]. 本文将介绍这8年来变换热学的蓬勃发展, 其中包括大量的理论设计和实验验证. 在热超构材料实验中, 软物质材料被广泛地应用. 它们可以作为填充物调节材料的热导率, 减少接触热阻; 也可以作为保护膜防止金属样品的氧化; 以及对抗热对流耗散. 更重要的是, 软物质覆盖的金属样品能够被红外热成像仪拍摄成像, 进而通过实验观测来验证理论设计的合理性. 一些最新的进展[48−53]为古老的热输运注入了新的血液和活力.

2 变换热学及热超构材料

2.1 变换热学理论

热传递具有三种形式: 对流、传导和辐射. 其中辐射是微波, 天然符合变换光学理论的要求, 而对流方程比较复杂, 在固体材料中起到的作用也相对较弱. 因此变换热学理论仅考虑热传导过程. 出于一般性考虑, 根据傅里叶定律, 一个在各向异性介质中的热传导方程具有如下的形式

$$\rho c\frac{\partial T}{\partial t}=\nabla\cdot(\kappa\cdot\nabla T)\,, \tag{1}$$

式中, ρ是材料的质量密度, c是比热, T是温度, t是时间, 而κ是材料的热导率. 在一个n维曲线系统里有协变基$g_1,g_2,\cdots,g_n$, 那么方程(1)可以写成如下的分量形式:

$$\rho c\frac{\partial T}{\partial t}=\partial_{\rm i}\kappa^{ij}\partial_j T+\Gamma^i_{ik}\kappa^{kj}\partial_j T, \tag{2}$$

式中Γ^i_{ik}是克里斯托弗记号, 它被定义为对应于x^i的g_k微分的第i个逆变量分量; κ^{ij}是给定坐标系统下热导率张量中的第ij个逆变量分量. 此处我们使用爱因斯坦求 和方法消去了符号$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}$.

在引入度规张量$\boldsymbol{G}$ ($\boldsymbol{G}$的分量被定义为$g_{ij}=g_{\rm i}\cdot g_j$)后方程(2)可以被继续简化, 克里斯托弗记号可以表示为

$$\Gamma^i_{ik}=\frac{1}{2}g^{il}\partial_k g_{il}=\frac{1}{\sqrt{g}}\partial_k\sqrt{g}, \tag{3}$$

这里, g是矩阵$[\boldsymbol{g}_{ij}]$的行列式. 据此我们可以得到方程(1)的更简化版的分量形式:

$$\sqrt{g}\rho c\frac{\partial T}{\partial t}=\partial_{\rm i}\sqrt{g}k^{ij}\partial_j T. \tag{4}$$

对于各向同性的热导率, 有

$$\kappa^{ij}=\kappa g^{ij}, \tag{5}$$

此处g^{ij}是矩阵$[\boldsymbol{g}^{ij}]=[g^i\cdot g^j]=[g_{ij}]^{-1}$的第$ig$个分量. 那么(4)式可写作:

$$\sqrt{g}\rho c\frac{\partial T}{\partial t}=\partial_{\rm i}\sqrt{g}\kappa g^{ij}\partial_j T. \tag{6}$$

另一方面, 在一个笛卡尔坐标系描述的空间中, 我们可以直接写出方程(1)的分量式:

$$\tilde{\rho}\tilde{c}\frac{\partial T}{\partial t}=\partial_{\rm i}\tilde{\kappa}^{ij}\partial_j T. \tag{7}$$

上述方程与(1)式相比其形式是相同的. 这证明热传导方程可以在坐标变换下实现方程形式的不变. 对比方程(6)和(7), 可以得到我们需要的热导率张量的矩阵形式:

$$[\tilde{\kappa}^{ij}]=\sqrt{g}\kappa g^{ij}. \tag{8}$$

这里需要注意, 为了能够得到相同的方程形式来满足变换理论的条件, 质量密度和比热的乘积$\tilde{\rho}\tilde{c}$需要满足关系

$$\tilde{\rho}\tilde{c}=\sqrt{g}\rho c. \tag{9}$$

由于逆变基 $[g^1, g^2]$ 在笛卡尔坐标系统下的矩阵形式就是曲线系统中的雅克比矩阵 $\boldsymbol{J}$, 那么度规张量 $\boldsymbol{G}$ 的矩阵形式就是: $[g^{ij}] = \boldsymbol{J}\boldsymbol{J}^{\mathrm{T}}$ 和 $[g_{ij}] = \boldsymbol{J}^{-\mathrm{T}}\boldsymbol{J}^{-1}$, 注意此处 $\boldsymbol{J}^{\mathrm{T}}$ 代表雅可比矩阵的转置. 那么行列式可以写为: $g = \det(\boldsymbol{J}^{-\mathrm{T}}\boldsymbol{J}^{-1}) = \det^2(\boldsymbol{J}^{-1}) = \det^{-2}(\boldsymbol{J})$. 综上, 在坐标变换下, 热传导方程若想保持其方程的形式不变, 热导率需要变换为

$$[\tilde{\kappa}^{ij}] = \frac{\boldsymbol{J}\kappa\boldsymbol{J}^{\mathrm{T}}}{\det(\boldsymbol{J})}. \tag{10}$$

由以上讨论可知, 即使是抛物型偏微分方程热传导或扩散方程在坐标变换下仍可保持形式不变, 这是变换热学最重要的前提. 值得注意的是变换改变了热导率张量. 这种改变在数学上的体现在雅克比矩阵 $\boldsymbol{J}$ 的引入, 而 $\boldsymbol{J}$ 恰恰是刻画坐标变换的数学工具. 这个理论允许人们通过调节非匀质的各向异性热导率来设计出具有特异热性质的热超构材料.

下面我们给出基于变换热学来设计热超构材料的方法论. 整个过程大致可以分为三步. 首先, 根据不同的需要, 设计出一个适合的坐标变换. 以二维极坐标为例, 一个坐标变换可以表示为

$$\begin{cases} r' = f(r, \theta), \\ \theta' = g(r, \theta). \end{cases} \tag{11}$$

第二步, 根据 (10) 式计算出新的热导率张量. 最后, 通过模拟或者实验的方法来验证具有新热导率的热超构材料是否能够按照预期来实现设计好的功能. 这三个步骤可以指导人们利用变换理论设计形形色色的新材料, 包括隐身衣、聚集器、反转器、旋转器和热透镜.

2.2 热超构材料

利用梯度材料实现电磁波隐身衣的方法在学界受到了广泛关注 [54]. 一些研究其散射截面 [55] 及其二维情况甚至推广到其他物理场如电导领域的工作随之产生 [56–58]. 尽管不同于波动方程, 在 2008 年, Fan 等 [34] 和 Guenneau 等 [38] 依然成功地将 Pendry 的电磁波隐身衣和变换理论推广到了热学领域.

热传导是介质内无宏观运动时的传热现象, 其在固体、液体和气体中均可发生, 但严格而言, 只有在固体中才是纯粹的热传导. 当存在热梯度时, 热能会自发地从高温端流向低温端. 为了设计的简单起见, 由于自然状态中静态的热场分布往往比较重要, 我们在设计热超构材料时经常会考虑静态无热源的传导过程. 在此框架下, 方程 (1) 可以简化为拉普拉斯方程的形式:

$$0 = \nabla \cdot (\kappa \cdot \nabla T). \tag{12}$$

在隐身衣的影响下, 大多数的热超构材料是在二维极坐标下设计完成的. 这主要有两点原因: 一方面二维系统无论在理论计算和模拟或实验验证上都比较简单易行; 另一方面二维极坐标拓展到三维柱坐标或球坐标系统非常容易. 因此, 在后面讨论几种主要超构材料的过程中, 只讨论静态热传导的二维极坐标的情况, 三维情况和非稳态只需做简单的延伸即可得到.

光学隐身衣其实在具体操作上存在很大的问题. 基于波动方程的变换理论在实现上需要考虑频率. 目前实验中制造出来的超构材料往往对应于某个单一或狭窄的频段. 因此, 光学隐身仍然任重而道远. 相反, 基于热传导方程的热超构材料不存在频率的问题. 这种特殊性使得基于变换热学理论设计出来的材料有更强的适用性, 在足够宽泛的边界条件中, 热超构材料都可以表现良好. 这就使得上述材料在生产生活中可以更快地得到应用, 并具有更广阔的适应范围和价值.

2.2.1 热隐身衣

热隐身衣是光学隐身衣在热力学上的一个推广. Fan 和 Guenneau 两个课题组分别建立了稳态和非稳态的变换热学理论, 而此理论的一个直接应用就是设计并制造热隐身衣. 相较于传统隐身装置, 热隐身衣有两个特点. 第一, 在其隐身区域 ($r < R_1$) 区域温度梯度为 0; 第二, 无论隐身区域中放置一个怎样的物体, 它都不会对外场的温度分布产生丝毫的影响. 换言之, 一个观测者是无法通过隐身衣外的温度分布来探知隐身衣内的物体为何物. 参照光学隐身衣的变换, 我们也可以依其写出变换式:

$$\begin{cases} r' = R_1 + r(R_2 - R_1)/R_2, \\ \theta' = \theta. \end{cases} \tag{13}$$

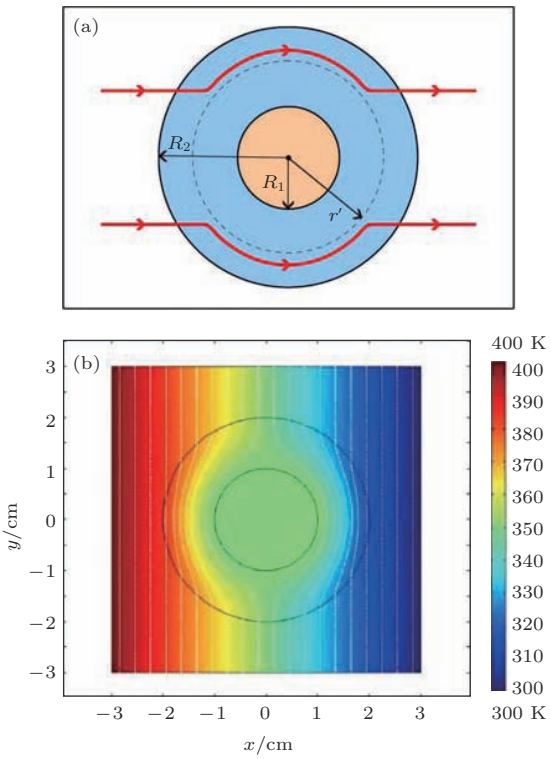


图 1 (a) 热隐身衣的示意图 参数取值: $R_1 = 1$ cm, $R_2 = 2$ cm; (b) 在高温 400 K、低温 300 K、上下边界为热绝缘时隐身隐身衣在热场中的温度分布

Fig. 1. (a) A schematic diagram of thermal cloak, where the parameters, $R_1 = 1$ cm, $R_2 = 2$ cm; (b) the temperature profile of the thermal cloak when the heat diffuses from a temperature of 400 K to 300 K.

(13) 式将一个圆形区域 $(r < R_2)$ 压缩为一个环形区域 $(R_1 < r < R_2)$. 根据上面的讨论, 我们可以计算出复合坐标变换 $(x, y) \to (r, \theta) \to (r', \theta') \to (x', y')$ 的雅克比矩阵

$$\begin{aligned}\boldsymbol{J}_{xx'} &= \boldsymbol{J}_{xr}\boldsymbol{J}_{rr}\boldsymbol{J}_{r'x} \\ &= \boldsymbol{R}(\theta)\,\mathrm{diag}\,(1, r)\,\mathrm{diag}\left(f'^{-1}, 1\right)\mathrm{diag}\,(1, 1/r')\,R\,(\theta') \\ &= \boldsymbol{R}(\theta)\,\mathrm{diag}\left(f'^{-1}, r/r'\right)R\,(\theta'), \end{aligned} \tag{14}$$

其中 $\boldsymbol{R}(\theta)$ 和 $\boldsymbol{R}(\theta')$ 是旋转矩阵,

$$\begin{aligned}\boldsymbol{J}_{xr} &= \partial(r, \theta)/\partial(x, y), \\ \boldsymbol{J}_{rr'} &= \partial(r', \theta')/\partial(r, \theta), \\ \boldsymbol{J}_{r'x'} &= \partial(x', y')/\partial(r', \theta'). \end{aligned}$$

鉴于我们选用的是圆形的模型,

$$f' = (R_2(\theta) - R_1(\theta))/R_2(\theta),$$

切旋转矩阵 $\boldsymbol{R}(\theta)$ 和 $\boldsymbol{R}(\theta')$ 是单位模量, 记 $\det(\boldsymbol{J}_{xx'}) = f'^{-1}r/r'$.

那么, 考虑到 $\boldsymbol{R}(\theta)^{-1} = \boldsymbol{R}(\theta)^{\mathrm{T}}$, 以及 $\theta = \theta'$, 可以通过把这些因素代入方程 (10) 计算出变换矩阵 $\boldsymbol{T}$ 来给出我们需要的材料参数:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{T}^{-1} &= \frac{\boldsymbol{J}\kappa\boldsymbol{J}^{\mathrm{T}}}{\det(\boldsymbol{J})} = \boldsymbol{J}_{xx}^{-\mathrm{T}}\boldsymbol{J}_{xx'}^{-1}\det(\boldsymbol{J}_{xx'}) \\ &= \boldsymbol{R}(\theta')^{-\mathrm{T}}\,\mathrm{diag}(f', r'/r) \\ &\quad \times \boldsymbol{R}(\theta')^{-1}\,\mathrm{diag}(f', r'/r)\boldsymbol{R}(\theta')^{-1}f'^{-1}r/r' \\ &= \boldsymbol{R}(\theta')\,\mathrm{diag}(f'r/r', f'^{-1}r'/r)\boldsymbol{R}(\theta')^{-1}. \end{aligned} \tag{15}$$

因此, 变换后的环状隐身衣里的热导率就可以表示为

$$\kappa' = \kappa\boldsymbol{T}^{-1} = \boldsymbol{R}(\theta')\,\mathrm{diag}(\kappa'_{r'}, \kappa'_{\theta'})\boldsymbol{R}(\theta')^{\mathrm{T}}. \tag{16}$$

出于简化的目的, 假设背景的热导率为 1 W/mK, 我们最终可以得到矩阵的特征值:

$$\begin{aligned}\kappa'_{r'} &= \frac{r' - R_1}{r'}, \\ \kappa'_{\theta'} &= \frac{r'}{r' - R_1}. \end{aligned} \tag{17}$$

(17) 式是极坐标下的热导率, 对于笛卡尔坐标系统, 我们还需要让 (17) 式乘以旋转矩阵 $\boldsymbol{R}(\theta)$ 和 $\boldsymbol{R}(\theta')$, 最终可得热导率张量:

$$\begin{pmatrix} \kappa'_{r'}\cos^2\theta + \kappa'_{\theta'}\sin^2\theta & \kappa'_{r'}\sin\theta\cos\theta - \kappa'_{\theta'}\sin\theta\cos\theta \\ \kappa'_{r'}\sin\theta\cos\theta - \kappa'_{\theta'}\sin\theta\cos\theta & \kappa'_{r'}\sin^2\theta + \kappa'_{\theta'}\cos^2\theta \end{pmatrix}. \tag{18}$$

以上就是我们建造热隐身衣防护热流所需要的参数. 如图 1 所示, 据此设计出的热隐身衣可以被模拟验证 (模拟使用了商业多物理场耦合有限元分析软件 COMSOL). 很明显, 热隐身衣的存在不会改变外场的温度分布. 由于各向异性在内径附近角坐标方向的无限高热导率和径向方向零热导率成功地使热流避开了被保护的物体, 让隐身区域内部的温度梯度为零.

2.2.2 热聚集器

热隐身衣的特殊性质和变换理论激发了对于其他拥有特殊性质的热超构材料的研究. 下面我们将介绍基于变换热学理论衍生出来的一系列热超构材料. 比如子热聚集器: 此类材料可以在不影响外场温度分布的情况下, 使得某一区域的热梯度急

剧提高; 而热旋转器可以根据要求将热流扭转某一特定角度. 所有这些有趣的性质都来源于理论提供的设计非线性非匀质材料的极大自由度. 所有的方法论也是从热隐身衣的成功中总结出来的.

回顾一下热隐身衣, 它可以让热流扭曲避开中间区域从而保证了隐身衣内部没有温度梯度. 如果我们想要通过类似的结构让中间区域的温度梯度不降反生, 是否就是一个热聚集装置了呢? 受此影响, 在2012年法国人Guenneau首次提出了热聚集器的概念[38]. 这种装置可以作为一种非侵入式的热器件服务于热电效应, 从而提高能量的转化效率.

如图2所示, 考虑一个有三个环 $R_1 < R_2 < R_3$ 的圆状模型, 存在如下的坐标变换 (我们仅仅列出径向的变换因为 $\theta' = \theta$):

$$\begin{cases} r' = \dfrac{R_1}{R_2} r \quad (0 \leqslant r \leqslant R_2), \\ r' = \dfrac{R_3 - R_1}{R_3 - R_2} r + \dfrac{R_1 - R_2}{R_3 - R_2} R_3 \\ \qquad (R_2 \leqslant r \leqslant R_3). \end{cases} \tag{19}$$

上面的变换将 $r < R_2$ 的区域压缩到 $r < R_1$ 的区域, 然后将 $R_2 < r < R_3$ 的区域拉伸到 $R_1 < r < R_3$. 在整个变换空间中, 拉伸和压缩互相抵偿, 从而导致原空间和变换空间的一致. 因此, 热聚集器由两部分组成. 可以通过使用上一小节的方法来计算变换矩阵 $\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{T}^{-1} = \boldsymbol{J}_{xx'}^{-1} \boldsymbol{J}_{xx'}^{-\mathrm{T}} \det(\boldsymbol{J}_{xx'}) = R(\theta') \boldsymbol{J}_{\theta\theta'}^{-1} \boldsymbol{J}_{\theta\theta'}^{-\mathrm{T}} R(-\theta')$. 然后就可以计算出热聚集器的参数:

$$\begin{aligned} &\kappa'_{r'} = 1, \quad \kappa'_{\theta'} = 1 \quad (0 \leqslant r' \leqslant R_2), \\ &\kappa'_{r'} = \frac{r' + R_3 \dfrac{R_2 - R_1}{R_3 - R_2}}{r'}, \\ &\kappa'_{\theta'} = \frac{r'}{r' + R_3 \dfrac{R_2 - R_1}{R_3 - R_2}} \\ &\qquad (R_2 \leqslant r' \leqslant R_3). \end{aligned} \tag{20}$$

上面给出的热导率不会被消去或出现无穷大的奇点. 类似与热隐身衣中的处理, 我们利用有限元模拟来给出聚集器在热场中的表现. 在图2中, 可以看到, 中间区域的温度梯度被提高了, 这是因为中间区域的空间受到了挤压. 梯度提高的程度由几何参数即三个同心圆的半径决定. 此外, 由于压缩和拉伸抵消, 热导率矩阵的行列式与背景一样, 因此该超构材料和热隐身衣一样对外场温度分布不会造成影响. 因此热聚集器看起来也是隐形的.

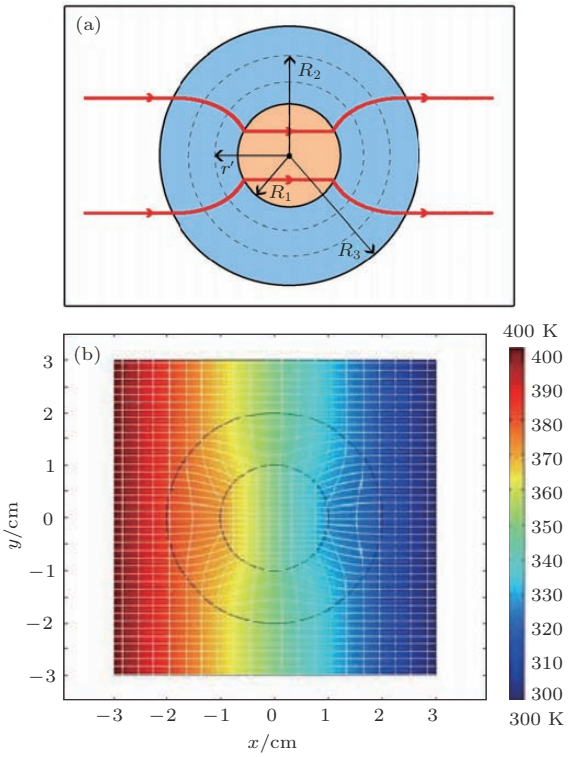


图2 (a) 热聚集器的示意图, 此处参数取值 $R_1 = 1$ cm, $R_2 = 1.5$ cm, $R_3 = 2$ cm; (b) 在高温400 K、低温300 K, 上下边界为热绝缘时聚集器在热场中的温度分布

Fig. 2. (a) A schematic diagram of thermal concentrator, where the parameters: $R_1 = 1$ cm, $R_2 = 1.5$ cm, $R_3 = 2$ cm; (b) the temperature profile of the thermal concentrator when the heat diffuses from a temperature of 400 K to 300 K.

2.2.3 热旋转器

在2013年, Guenneau课题组[41]通过有限元方法分析柱体扩散问题时提出了另一种具有特异功能的新型热超构材料, 它可以让热流旋转一个特定的角度, 因此被称为热旋转器. 实现方法仍然是由几何变换开始, 然后得到热导率张量. 在热旋转器的一系列模拟中, 存在表观的负热导率现象. 换言之, 热可能从低温端流向高温端. 假如在材料的中心区域放置一个物体, 那么在外面的观测者看来, 整个内部空间就像旋转了一个特定角度, 从而导致了一类海市蜃楼般的现象 (关于热幻像将在后面的章节中给予更详细的讨论). 根据设计热隐身衣和聚集器的经验, 想要让变换区域保守就必须要求 $\det(\boldsymbol{J}) = 1$(此时质量密度和比热的乘积不变). 这将极大地简化瞬时状态下系统对热流的控制, 并且如热隐身衣和热聚集器一样不会对外场产生影

响. 该器件与前面两个超构材料一样是一个环状结构.

现在来看看热旋转的变换:

对于 $r < R_1$ 的环内区域

$$\begin{cases} r' = r, \\ \theta' = \theta + \theta_0; \end{cases} \tag{21}$$

对于 $r > R_2$ 的环外区域不发生坐标变换.

对于 $R_1 < r < R_2$ 的环区域

$$\begin{cases} r' = r, \\ \theta' = \theta + \theta_0 \dfrac{f(R_2) - f(r)}{f(R_2) - f(R_1)}. \end{cases} \tag{22}$$

这一系列变换是让热流从外部进入环状区域 $(R_1 < r < R_2)$ 后在其中慢慢地转向, 最终扩散到内环时旋转一个角度 θ_0.

有了坐标变换式, 下一步就是着手计算变换矩阵, 并求出热超构材料的热导率张量. 由于制作的需要, 我们最好将其在笛卡尔坐标系中的张量也写出来. 最后, 基于材料参数, 通过实验手段和模拟我们就可以创造出这种热旋转装置. 通过之前的经验式可得变换矩阵 $\boldsymbol{T}^{-1} = \boldsymbol{J}_{xx'}^{-1}\boldsymbol{J}_{xx'}^{-\mathrm{T}} \det(\boldsymbol{J}_{xx'}) = \boldsymbol{R}(\theta')\boldsymbol{J}_{\theta\theta'}^{-1}\boldsymbol{J}_{\theta\theta'}^{-\mathrm{T}}\boldsymbol{R}(-\theta')$. 其精确解如下:

$$\boldsymbol{T}^{-1} = \begin{pmatrix} (\boldsymbol{T}^{-1})_{11} & (\boldsymbol{T}^{-1})_{12} \\ (\boldsymbol{T}^{-1})_{21} & (\boldsymbol{T}^{-1})_{22} \end{pmatrix}, \tag{23}$$

其中:

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{T}^{-1})_{11} &= 1 - 2t\cos(\theta')\sin(\theta') + t^2\cos^2(\theta'), \\ (\boldsymbol{T}^{-1})_{22} &= 1 + 2t\cos(\theta')\sin(\theta') + t^2\sin^2(\theta'), \\ (\boldsymbol{T}^{-1})_{12} &= (\boldsymbol{T}^{-1})_{21} \\ &= t^2\cos(\theta') - t(\cos^2(\theta') - \sin^2(\theta')), \end{aligned} \tag{24}$$

此处 $t = \theta_0 r/(R_2 - R_1)$.

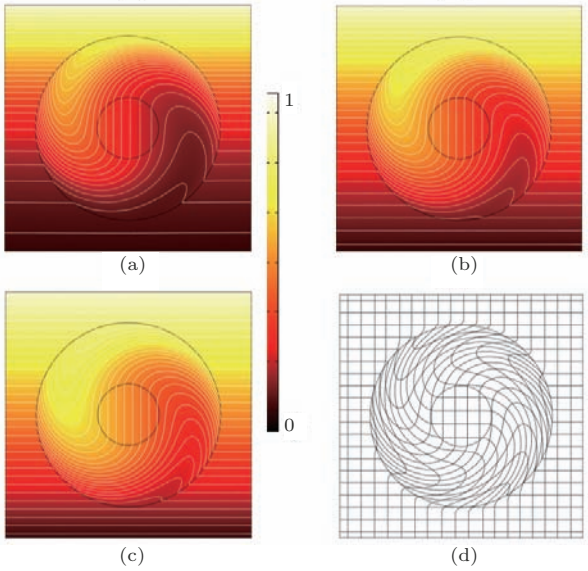


图 3 热聚集器在热场中的温度分布 图中热源放在模拟图中的上方, 热流随着时间流逝不断向下方的冷端扩散; 图中温度被归一化为 0—1; (a) $t = 0.005$ s 时的温度分布; (b) $t = 0.01$ s; (c) $t = 0.1$ s; 图中的旋转角度为 $\theta_0 = \pi/2$; (d) 在 $t > 0.1$ s 的稳态后, 由等温线和热流线围成的网格, 这个网格形象地刻画出了空间的扭曲情况; 在模拟中使用的参数为: $R_1 = 1 \times 10^{-4}$ m 和 $R_2 = 3 \times 10^{-4}$ m[41]

Fig. 3. Temperature distribution for a heat source located on the top, which diffuses heat in a medium containing a rotator for different time: (a) $t = 0.05$ s; (b) $t = 0.01$ s; (c) $t = 0.1$ s. The rotation angle is $\theta_0 = \pi/2$; (d) the mesh formed by heat flux streamlines and isothermal lines in the long time regime, $t \geqslant 0.1$ s, illustrates the deformation of the transformed thermal space. Parameters: $R_1 = 1 \times 10^{-4}$ m and $R_2 = 3 \times 10^{-4}$ m[41].

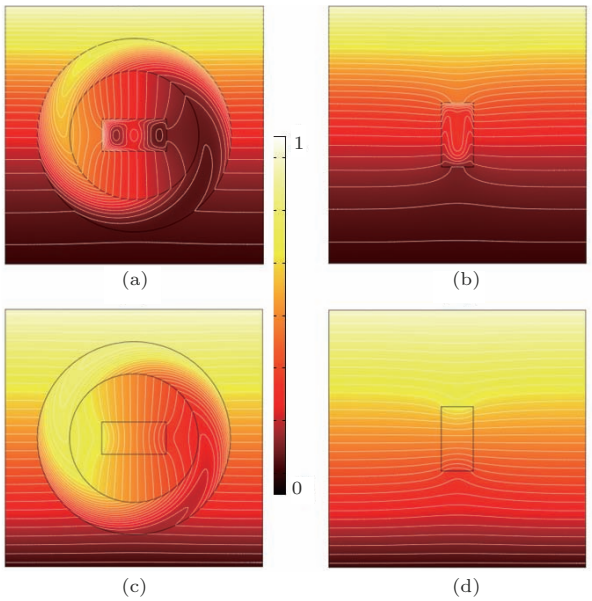


图 4 一个物体被放入了热旋转器的中心部分, 热源仍然在模拟模型的上方, 此图展示了不同时间的温度场分布 (a), (b) $t = 0.005$ s; (c), (d) $t = 0.1$ s. 旋转角度为 $\theta_0 = \pi/2$, 中间矩形物体的热导率是背景的 1/%, 在 (b) 和 (d) 中它被旋转了 $\pi/2$. 通过比较 (a), (c) 与 (b), (d), 可以发现旋转器外的温度分布几乎一模一样; 参数选取: $R_1 = 2 \times 10^{-4}$ m; $R_2 = 3 \times 10^{-4}$ m[41]

Fig. 4. Temperature distribution for a heat source located on the top, which diffuses heat in a medium containing a rotator for different time: (a), (b) $t = 0.005$ s; (c), (d) $t = 0.1$ s. The rotation angle is $\theta_0 = \pi/2$. The rectangular object has a diffusivity one hundred times smaller than that of the surrounding medium, and it is rotated by an angle of $\pi/2$ in (b) and (d) when compared to (a) and (c). The temperature distribution outside the rotator is the same in both (a) and (b), or in both (c) and (d). Parameters: $R_1 = 1 \times 10^{-4}$ m and $R_2 = 3 \times 10^{-4}$ m[41].

将上面的各向异性热导率输入COMSOL的模型程序经过有限元模拟得出热旋转器在热场中的表现. 图3展示了旋转角度为π/2的情况, 图中温度范围被归一化为0—1. 通过观察白色的等温线可以明显地发现在器件内部相比于外部, 热流的方向被旋转了正好π/2. 这一现象同时也造成了表观的负热导率, 因为热流明显从较低的温度端流向了较高的温度. 这种表观负热导率在旋转过程中被明显地增强: 热交换在非稳态过程中被加强了. 更为重要的是热流在环状区域内被非常平滑地旋转了, 同时由于对外场没有影响, 热旋转器相对于外界的观察者来说也是隐形的. 当一个物体被放置于环内区域时且$\theta_0 = \pi/2$, 图4展示出对于外界观测者热流的表现如同物体本身被旋转了π/2. 这种现象实际上是一种类热幻像, 一个本来水平放置的物体表现出来的温度分布如同被旋转了一个角度. 通过几何变换和材料特性间的等价关系, 我们可以计算出热旋转器对热场的相应. Guenneau等据此还进一步改进了旋转器, 使其在于热源很近时也能工作, 并且在短时间内大大加强了表观负热导率效应. 可见热旋转器具有改变热流方向的能力.

3 热超构材料的理论设计和实验制备

很显然, 仅在理论上设计这些超构材料是不够的, 因为对于材料科学, 应用始终是最重要的环节. 由于我们在第2节中提到的材料参数均是非匀质且各向异性, 这在自然界中是不可能找到的. 因此必须要通过其他手段来实现这些需要的材料性质. 幸运的是, 有效媒质理论为我们实现基于变换热学理论的超构材料提供了一个强有力的工具. 此理论方法可以通过使用多种匀质的且各向同性的材料排列成一些特定的几何结构来拟合出原本各向异性的复杂热导率.

从我们之前的讨论可以看出, 热隐身衣的参数在实验中非常难以实现. 幸运的是, 在软物质材料研究中, 通过各种材料属性的近似手段, 已经发展出了一套行之有效且非常利于操作的有效媒质近似理论. 这种理论其实根植于材料属性的近似思想, 比如一组电路中多个电阻串联时它的电导率可以看作是一个电阻的阻值等效出来的结果. 那么, 同样在实现一些自然界不存在的材料性质时, 可以用相同的手段, 也就是把一个整体材料的性质分布(如热隐身衣)看作是多个次结构组分等效出来的性质. 这样得到的材料就可以具有各向异性的分布, 这一分布与结构、材料的几何形状、多种材料不同的物理性质、不同材料的组分等等因素有关.

3.1 有效媒质近似理论: 两种介质混合

3.1.1 对称微结构

现在来考虑有两种介质混合的材料. 首先假设一个混合物中包含两种纳米大小或微米大小的颗粒1和2, 且两种颗粒均为随机掺杂见图5. 两种颗粒1和2的热导率分别为κ_1和κ_2. 那么这种由两种组分的混合物的等效热导率为κ_ε, 可以表示为

$$P_1\frac{\kappa_1-\kappa_\varepsilon}{\kappa_1+2\kappa_\varepsilon}+P_2\frac{\kappa_2-\kappa_\varepsilon}{\kappa_2+2\kappa_\varepsilon}=0, \tag{25}$$

这里P_1和P_2表示颗粒1和2的体积分数, 且$P_1+P_2=1$. 对方程(25), 假如将1和2的指标互换, 方程依然成立. 因此该方程是微观对称的, 实际上也是介电质系统里的布拉格曼有效媒质近似理论在热学中的副本[59]. 把$\kappa_2=0$代入方程可以得到

$$\kappa_\varepsilon=\begin{cases}\dfrac{3}{2}\kappa_1\left(P-P_\varepsilon\right), & P_1>P_\mathrm{c},\\ 0, & P_1<P_\mathrm{c},\end{cases} \tag{26}$$

这里$P_\mathrm{c}=1/3$正是逾渗阈值.

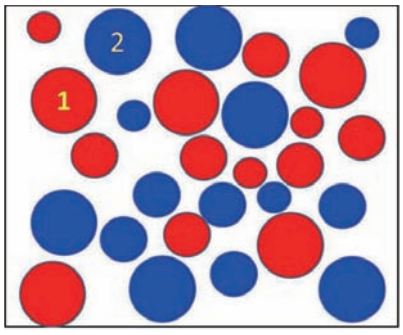


图5 微观对称结构的模型图: 一种混合物由颗粒1(红色)和颗粒2(蓝色)随机掺杂组成, 颗粒的大小并不相同

Fig. 5. Schematic graph showing a model symmetrical microstructure: a two component composite where particles 1 (in red) and 2 (in blue) are randomly distributed in the whole system. The size of particles are different, so that they could fill in the whole composite.

将双组分混合物推广到多组分是非常容易的. 假设每一个组分都有一个对应的热导率κ_i, 那么拥有N种颗粒组分的混合物其等效热导率κ_ε满足如下关系:

$$\sum_{i=1}^{N}P_i\frac{\kappa_i-\kappa_\varepsilon}{\kappa_i+2\kappa_\varepsilon}=0, \tag{27}$$

这里 P_i 是第 i 个组分的体积分数, 且 $\sum_i^N P_i = 1$.

3.1.2 非对称微结构

我们继续考虑一类由两种组分组成的混合物如图 6 所示. 这种混合物由纳米尺度或微米尺度球形颗粒 1 随机分布在基底中组成. 颗粒 1 和基底的热导率分别为 κ_1 和 κ_0. 两种组分的混合物具有等效热导率 κ_ε, 且满足关系:

$$\frac{\kappa_\varepsilon - \kappa_0}{\kappa_\varepsilon + 2\kappa_0} = P_1 \frac{\kappa_1 - \kappa_0}{\kappa_1 + 2\kappa_0}, \tag{28}$$

此处 P_1 表示颗粒 1 的体积分数. 在方程 (28) 中, 假如我们将 1 和 2 颠倒, 方程会发生改变. 因此这个方程也被称为非对称的微观有效媒质方程. 如图 6 所示, (28) 式实际上就是将电学里的麦克斯韦-加内特有效媒质近似理论借鉴到了热学领域. 此近似方程不能用来预测结构的逾渗阈值.

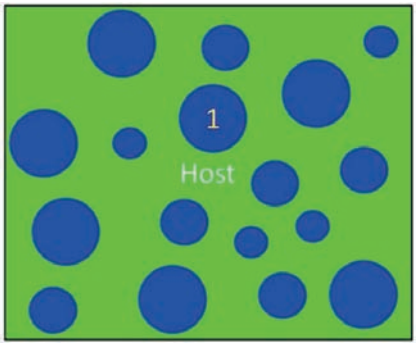


图 6 微观非对称结构的模型图: 一种混合物由颗粒 1(蓝色) 和基底 (绿色) 随机掺杂组成, 颗粒的大小并不相同

Fig. 6. Schematic graph showing a model non-symmetrical microstructure: a two component composite where particles 1 (in blue) are randomly distributed in a host (in green). The size of particles 1 may also be different.

同样地, (28) 式可以非常容易地从两种组分推广到 $N+1$ 种组分的混合物. 其中包含 N 种填充颗粒和一个基底. 每一种颗粒的热导率为 κ_i, 基底仍为 κ_0. 那么 $N+1$ 成分的混合物其等效热导率符合如下关系:

$$\frac{\kappa_\varepsilon - \kappa_0}{\kappa_\varepsilon + 2\kappa_0} = \sum_{i=1}^{N} \left(P_{\mathrm{i}} \frac{\kappa_i - \kappa_0}{\kappa_i + 2\kappa_0} \right), \tag{29}$$

这里的 P_i 是第 i 种颗粒的体积分数.

3.2 基于有效媒质理论的双场隐身衣

根据前面提到的 Li 等 [36] 的工作, 他们提出了使用纳米材料基于有效媒质理论来设计隐身衣, 希望通过使用两种材料的混合来完美地拟合出由坐标变换产生的各向异性参数. 在这个设计里, 热导率 κ_m 的非球形纳米颗粒被散布在热导率为 κ_i 的均匀介质上, 如图 7 所示. 混合物的等效热导率由上节介绍的布拉格曼形状相关的有效媒质近似理论得出 [60–62].

考虑到纳米颗粒在混合物交界面上的热阻抗, 一个外面有一层厚度为 δ, 热导率为 κ_{s} 镀层的纳米颗粒, 其热导率可以写为

$$\kappa'_m = \frac{\kappa_m}{1 + \dfrac{R_{Bd}}{r_{\mathrm{a}}}\kappa_m}, \tag{30}$$

且

$$R_{\mathrm{Bd}} = \lim_{\delta\to 0, \kappa_{\mathrm{s}}\to 0} (\delta/\kappa_{\mathrm{s}}). \tag{31}$$

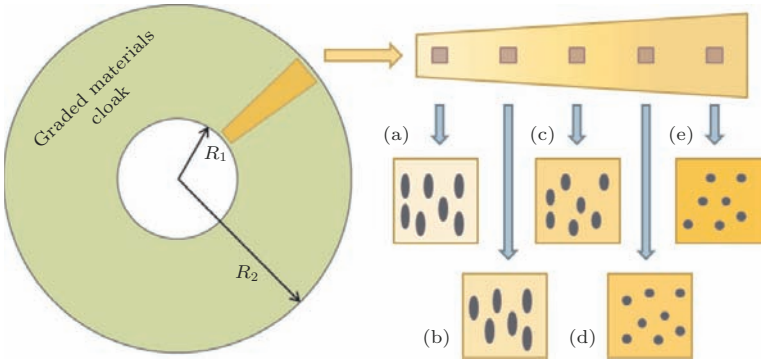


图 7 双场隐身衣的结构设计图 此种隐身衣在热场和直流电场中均能发挥隐身作用, 非球形的纳米颗粒被沿径向镶嵌在各向同性的匀质基底上, 且颗粒具有不同的形状和体积分数 [36]

Fig. 7. Schematic diagram of a designed bi-functional cloak with both thermal cloaking andelectrical cloaking. The nonspherical nanoparticles are decorated along the radius of the cloak with various shape aspects and volume fractions [36].

上面方程里 κ_m 是原来那个纳米颗粒的热导率, r_a 是颗粒的平均半径. R_{Bd} 的值依赖于我们选取何种材料[63,64]. 交界面上的热阻由微观颗粒的纵横比决定. 当然, 如果纵横比够大, 方程(30)会发生剧烈的变化, 这一点也可以被近似理论计算阐明.

由于纳米颗粒的表面热阻, 整个混合体系的等效热导率可以由理论给出:

$$P\frac{\kappa'_m-\kappa_{r,t}}{\kappa_{r,t}+\Gamma_{r,t}(\kappa'_m-\kappa_{r,t})}+(1-P)\frac{\kappa'_i-\kappa_{r,t}}{\kappa_{r,t}+\Gamma_{r,t}(\kappa'_i-\kappa_{r,t})}=0, \tag{32}$$

(32)式中, P 是非球状纳米颗粒的体积分数. Γ_r 和 Γ_t 分别是沿着径向和切向的颗粒几何形状因子.

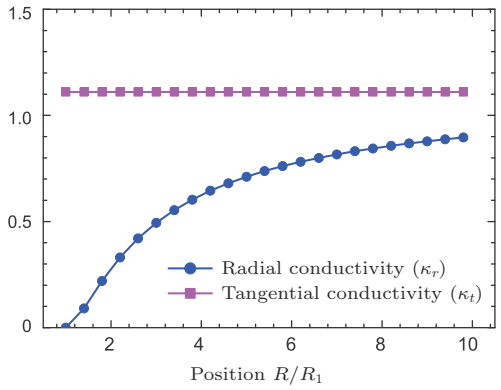


图8 在隐身隐身衣壳层中的等效电导率和热导率的值, 参数为 $R_1:R_2=1:10$[36]

Fig. 8. The normalized values of the effective electrical and thermal conductivities at different positions in the cloaking shell. Parameters: $R_1:R_2=1:10$[36].

为了能够在解方程(32)时得到 $\Gamma_{r,t}$ 和 P 的相同结果, 他们选择参数 $\kappa'_m=n_1\kappa_0\kappa'_i=n_2\kappa_0$, 这里 n_1 和 n_2 是比例因子. 这意味着纳米颗粒等效热导率 κ'_m 和表面热阻必须和原始未变换空间中的比值一样. 根据方程(30), 可以将形状因子计算出来. 在这个工作里, 径向的形状因子一直比1/3要大, 这代表混合物中的纳米颗粒是一个扁椭球, 且它的三个主轴满足关系 $c<b=a$. 另一方面, 形状因子 Γ_r 和 Γ_t 都是纵横比 γ 的方程, 且 $\gamma=a/c$[65].

$$\Gamma_r(\gamma)=\frac{\gamma}{\gamma-1}-\frac{\gamma\sec^{-1}\sqrt{\gamma}}{(\gamma-1)^{3/2}}, \tag{33}$$

$$\Gamma_t(\gamma)=\frac{1}{2}\left[\frac{\gamma\sec^{-1}\sqrt{\gamma}}{(\gamma-1)^{3/2}}-\frac{1}{\gamma-1}\right], \tag{34}$$

这里几何形状因子还满足关系 $\Gamma_r+2\Gamma_t=1$[65]. 对于奇点, 当 $\gamma=1$ 时表示的是球的情况, 那么, 用来制作隐身衣壳层的、在混合物中掺杂的纳米颗粒形状就可以确定下来了. 接下来通过调整由形状因子决定的纳米颗粒的形状和体积分数, 就可以把它们嵌入到基底中从而实现各向异性非均匀的材料性质. 在图8中展示了在隐身衣参数 $R_1:R_2=1:10$ 时, 理论计算的等效电、热导率和位置的关系.

为了能满足理论要求的热导率, 选取了 $R_1:R_2=1:3$ 的情况. 利用不同形状和体积分数的非球纳米颗粒, 可以尽可能接近地拟合出任意给定的各向异性热导率(见图9).

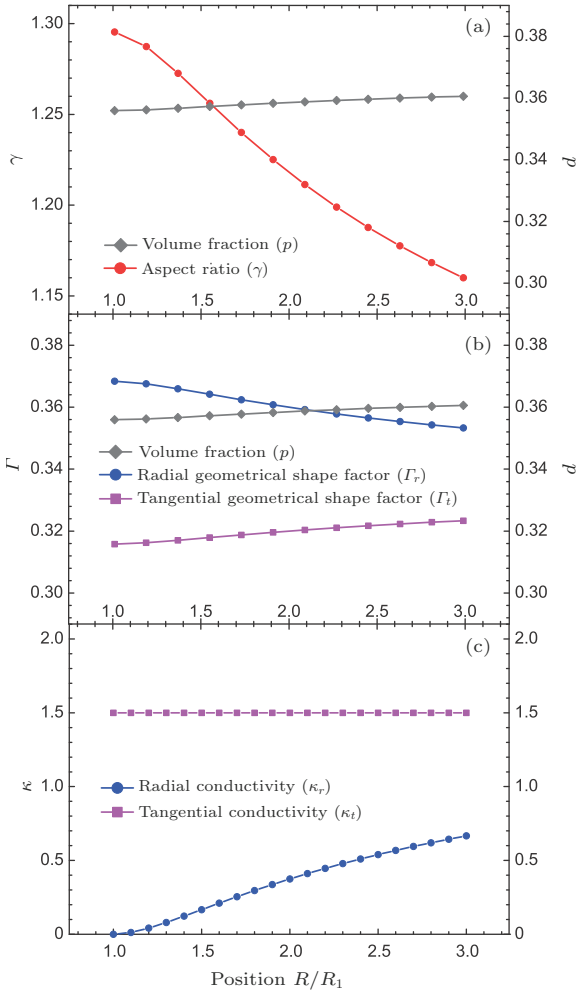


图9 当参数取 $R_1:R_2=1:3$ 时, 计算出来的结果是一个 R/R_1 的函数 (a) 非球形纳米颗粒形状纵横比和体积分数的关系; (b) 纳米颗粒径向和切向的几何形状因子及体积分数的关系; (c) 等效的电导率和热导率的值[36]

Fig. 9. The calculated results of parameters for a cloak with $R_1:R_2=1:3$ as functions of R/R_1. (a) The shape aspect ratio and volume fraction of the nonspherical nanoparticles; (b) the radial and tangential part of geometrical shape factors, and the volume fraction of the nonspherical nanoparticles; (c) the normalized values of the effective electrical and thermal conductivities[36].

3.3 稳态热超构材料的实验实现

自从基于变换理论的热超构材料提出后, 它极端各向异性的热导率一直都给实验的实现带来了巨大的挑战. 在本小节里, 我们继续探讨稳态热传导下的各种超构材料如何实现.

受到上述这些简化方法的影响, Han 等[42] 发展出了基于稳态变换热学理论的热隐身衣的实现方法. 这种方法只采用了均匀的、无奇点的自然界中广泛存在的传导材料. 由这种材料制成的热隐身衣也具有上述性质而且是各向异性的, 且可以是任意的几何尺寸, 这与以往报道的热隐身衣原理均不相同.

该设计与热传导方程在坐标变换下的形式不变性. 一个完美的热隐身衣参数可见方程 (17). 很明显, 热导率是一个与空间参量有关的变量, 并且在 r 等于内径时存在奇点, 这一切都使得在工程上制造这样的热器件非常困难. 因此, 人们是否能够使用有限的热导率为常数的材料近似地组成一个接近热隐身衣表现的热材料呢? 答案是肯定的. 我们发现在完美的热导率张量里提及的径向和切向两部分存在一个非常有趣的关系, 由此可以发展出一套实现热隐身衣的方法. 根据 (17) 式可以发现 $\kappa'_{r'}\kappa'_{\theta'}=1$, 且 $0\leqslant\kappa'_{r'}=1/\kappa'_{\theta'}\leqslant(b-a)/a$, 此处 b 和 a 分别是热隐身衣的外径和内径. 我们记为: $\kappa'_{r'}=1/\kappa'_{\theta'}=C$, 此处 C 是一个常数, 且满足关系 $0\leqslant C\leqslant(b-a)/a$, 根据这几点就能够用均匀材料制造出没有奇点的热隐身衣. 图 10 展示了四种热隐身衣的温度分布. 其中图 10 (a) 展示了一个完美的热隐身衣. 而图 10 (b)—(d) 则展示了 C 取 0.1, 0.2 和 0.3 时的匀质热隐身衣. 如图所示, 即使是匀质的热隐身衣也能将热流偏转, 使其绕开被保护区域并防止热流进入内圈. 很明显, 这种设计极大地简化了参数, 而且也可以和完美热隐身衣一样起到热隐身效果.

在图 10 中我们可以看出, 当 C 很小时, 热流被限制在热隐身衣内部一个很狭窄的区间内. 当然, 在 C 很大的情况下, 热流可能会进入到隐身区域内部. 因此参数 C 决不能超过某一个特定的值. 根据上述讨论设计均匀化的热隐身衣最首要的问题是找到 C 的阈值. 下面将给出一个严谨的理论分析来找出这个值. 首先在柱坐标系统里热传导方程

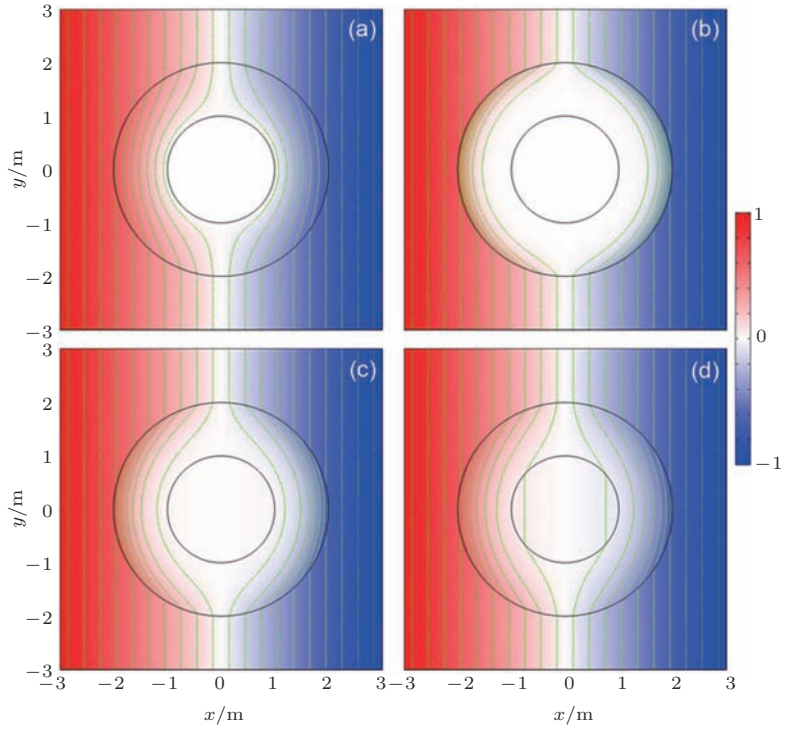


图 10 热隐身衣在热场中的温度分布 (a) 理想的隐身衣参数; (b) $\kappa'_{r'}=0.1$, $\kappa'_{\theta'}=10$; (c) $\kappa'_{r'}=0.2$, $\kappa'_{\theta'}=5$; (d) $\kappa'_{r'}=0.3$, $\kappa'_{\theta'}=3.3$; 绿线代表等温线; 参数为 $R_1=1$ m, $R_2=2$ m[42]

Fig. 10. Temperature profile for a thermal cloak: (a) Ideal conductivity; (b) $\kappa'_{r'}=0.1$ and $\kappa'_{\theta'}=10$; (c) $\kappa'_{r'}=0.2$ and $\kappa'_{\theta'}=5$; (d) $\kappa'_{r'}=0.3$ and $\kappa'_{\theta'}=3.3$. Isothermal lines are represented in green. Parameters: $R_1=1$ m and $R_2=2$ m[42].

写作:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{l^2}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2}=0. \tag{35}$$

在方程(35)中隐形区域内和背景中$l=1$, 在隐身衣区域$l=\sqrt{\kappa'_{\theta'}/\kappa'_{r'}}$. 考虑到对称性可以得到关系$T(x,y)\to T(x,-y)$, 那么温度在三个区域中的分布可以分别写成下式:

$$\begin{aligned}
T_{\rm i} &= \sum_{n=1}^{\infty} A_{2n-1} r^{2n-1}\cos(2n-1)\theta,\\
&\quad \text{(invisible region)},\\
T_{\rm c} &= \sum_{n=1}^{\infty}\left[B_{2n-1}r^{(2n-1)l}+2C_{2n-1}r^{-(2n-1)l}\right]\\
&\quad \times\cos(2n-1)\theta \quad \text{(cloak region)},\\
T_{\rm b} &= \sum_{n=1}^{\infty}\left[D_{2n-1}r^{2n-1}+E_{2n-1}r^{-2n+1}\right]\\
&\quad \times\cos(2n-1)\theta \ \text{(background region)}.
\end{aligned} \tag{36}$$

由于温度分布和热通量分量在交界面上是连续的, 故可以得到

$$\begin{cases} T_{\rm i}|_{r=a}=T_{\rm c}|_{r=a}\,,\\ T_{\rm c}|_{r=b}=T_{\rm b}|_{r=a}\,, \end{cases} \tag{37}$$

$$\begin{cases} \nabla T_{\rm i}|_{r=a}=\kappa'_{r'}\nabla T_{\rm c}|_{r=a}\,,\\ \nabla T_{\rm b}|_{r=b}=\kappa'_{r'}\nabla T_{\rm c}|_{r=b}\,. \end{cases} \tag{38}$$

将边界条件考虑进去, $T(x=\pm x_0)=\mp T_0$, 其中T_0是一个常数, 最终可得

$$\begin{aligned}
T_{\rm i} &= -\frac{T_0}{x_0}\left(\frac{a}{b}\right)^{l-1} r\cos\theta,\\
T_{\rm c} &= -\frac{T_0}{x_0}\left(\frac{r}{b}\right)^{l-1} r\cos\theta,\\
T_{\rm b} &= -\frac{T_0}{x_0} r\cos\theta.
\end{aligned} \tag{39}$$

如此, 三个不同区域内的温度分布就全部如上式般被呈现出来. 很明显, 当$l=1$时, 会导致$T_{\rm i}=T_{\rm c}=T_{\rm b}$, 就如同普通的空间一样. 如要设计均匀化的热隐身衣, 参数如下: $l=\sqrt{\kappa'_{\theta'}/\kappa'_{r'}}=1/C$和$T_{\rm i}/T_{\rm b}=(a/b)^{l-1}$及$T_{\rm c}/T_{\rm b}=(r/b)^{l-1}$. 当$l$足够大, 会使得$T_{\rm i}/T_{\rm b}\to 0$, 造成几乎没有热流流入内圈的情况, 所以要让参数C使参数l足够大, 这样就能实验制造热隐身衣了. 相应的模拟结果展示在图11中, 可以看出按照这种参数设计出来的热隐身衣表现良好.

我们还需要更多的稳态热隐身衣的实现建议和实验验证, 热隐身衣是否能够实现隐身功能也亟需制造出一个真正的热器件来检验. 为此, 在2012年, Narayana和Sato[39]利用两种不同热导率的材料创造出了真正意义上的第一个热隐身衣实物.

正如之前所指出的, 多层同心圆般交替放置的层状结构可以用来实现压缩变换. 设想一种混合物是由两种交替的层状材料A和B组成. 在其垂直方向, 两种交替热导率会产生压缩效果, 而在切向方向则是拉伸. 因此, 尽管我们用的一直是各向同性的均匀材料, 整个混合物的等效热导率却变得各向异性, 而热流也会如期望般绕开被隐形物体. 当此效果被实现后, 它可以启发人们有目的地设计一些特殊的热流扩散路径. 如图12所示, Narayana和Sato[39]设计了一种同心层状的结构. 两种热导率分别为$\kappa_{\rm A}$和$\kappa_{\rm B}$的普通材料A和B组合产生了各向异性的热隐身衣.

对于背景材料而言, 他们使用了5%的琼脂水合物, 其热导率$\kappa_h\sim 0.56$ W/mK. 由于需要保证器件不对外场分布产生影响[66], 基底材料的热阻抗需要和两种材料通过有效媒质理论计算出来的热阻值匹配.

如图12所示, 他们设计的柱状超构材料由40层0.36 mm厚的热导率为$\kappa_{\rm A}=0.13$ W/mK的天然橡胶膜和0.38 mm厚的热导率为$\kappa_{\rm B}=2.6$ W/mK的含镍硅脂膜交替排列而成. 柱体内径a为0.8 cm, 外径b为2.7 cm. 整个热隐身衣材料长度为5 cm, 被放置在一个琼脂板上. 他们也使用了两种其他材料作为对照组. 第一种对比材料是一个空心铜柱. 另一个种是聚亚安酯. 这两种材料一种是热导材料, 另一种是绝热材料. 这两种材料也和样品一起被放置在琼脂板上. 在实验中两侧的温度控制在41 °C和0 °C. 根据尺寸, 相当于外界提供了一个温度差($\nabla T=5.1$ K/cm). 实验结果测到的实际温度分布如图13所示.

很明显, 热隐身衣还是不会扭曲外场的温度分布, 而铜板和聚亚安酯的存在就能扭曲外场的温度分布. 铜环的高热导率可以成功地让热流绕过中心区域, 根据测量, 在$r<a$区域, 温度梯度仅为0.25 K/cm (是外加梯度的5%). 作为对比的另一个材料聚亚安酯中心的热梯度约为3.5 K/cm (是外加梯度的70%). 模拟显示, 热隐身衣内部不会有温度梯度. 根据实验结果测量, 内部的温度梯度约等于0.38 K/cm(外加梯度的7%). 可见热隐身衣对热流的屏蔽效果堪比铜环.

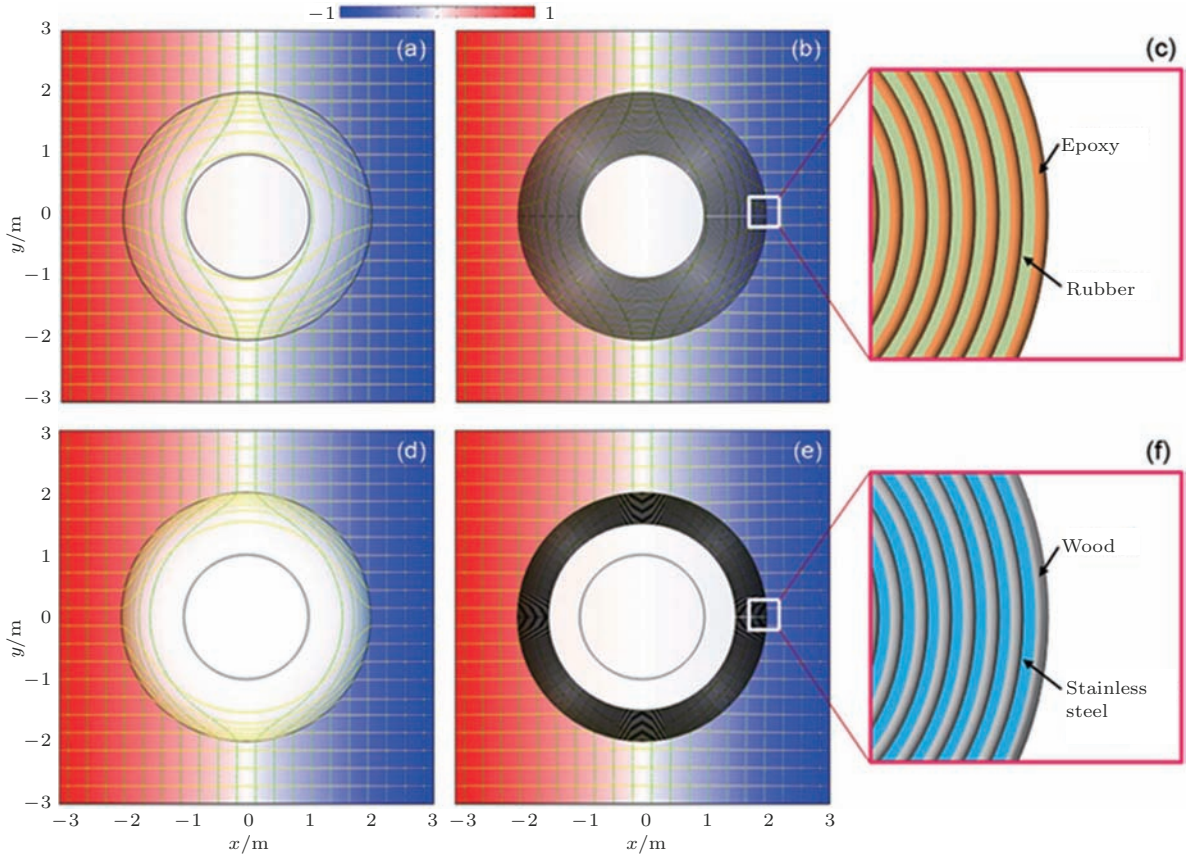


图 11 热隐身衣的温度分布 (a) $C = 0.25$; (b) 多层材料组合来实现 (a) 中的热隐身衣; (c) 多层结构的放大图; (d) $C = 0.1$; (e) 组合实现 (d) 图中的热隐身衣; (f) 用来展示 (e) 图中的多层隐身衣的; 热流线和等温线由黄色和绿色的线分别表示; 参数为 $R_1 = 1$ m, $R_2 = 2$ m [42]

Fig. 11. Temperature profile for a thermal cloak: (a) $C = 0.25$; (b) the multilayered composition realization for the cloak in (a); (c) a close-up view of the multilayered cloak in (b), showing the constitutive materials available in nature; (d) $C = 0.1$; (e) the multilayered composition realization for the cloak in (d); (f) a close-up view of the multilayered cloak in (e) showing the constitutive materials. Thermal flux and isothermal lines are represented in yellow and green, respectively. Parameters: $R_1 = 1$ m and $R_2 = 2$ m [42].

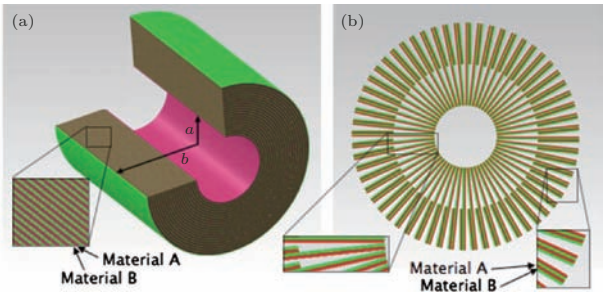


图 12 (a) 各向异性的热隐身衣的如何通过两种材料交替同心排列构成; (b) 一张多层热聚集器的剖面图 [39]

Fig. 12. (a) A sketch to show how to fabricate an anisotropic thermal cloak; (b) cross-sectional schematic graph of a multilayered thermal concentrator [39].

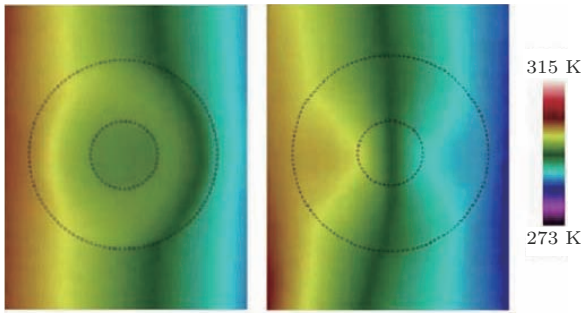


图 13 在实验实地测量中得到的热隐身衣和热聚集器温度分布结果图 [39]

Fig. 13. Experimentally measured temperature map for the reported thermal cloak and concentrator [39].

此外, 该课题组还利用相同的两种材料通过一种特殊的排布 (见图 12 (b)) 制造了一个热聚集器. 在设计中, 不同于压缩变换的径向堆叠, 拉伸变换是通过在切向上交替排列堆叠 4 层和 2 层的 A, B 材料来实现. 他们提供了外加温度梯度, 并测量了热聚集器的温度分布. 在图 13 中热聚集器将整个环中的热流压缩到了一个很小的区域, 当内部的能量密度被极大提高的同时, 外场仍然能够保持均

匀. 可以非常清楚地发现, 与热隐身衣情况截然相反, 外圈的热流线向内弯折. 这可以提高内部的温度梯度, 同时不会对外面造成影响. 最后实验结果显示, 热聚集器的存在可以将 $r < a$ 区域内的热梯度提高 44%.

3.4 非稳态热隐身衣的实验表现

Guenneau 等 [38] 尝试给出一种行之有效的方法来制造非稳态的热隐身衣. 他们的设计和文献 [39] 静态热隐身衣类似, 但是在在细节上更为复杂一些. 他们想通过使用大量均匀的热扩散系数为常数的层状材料来组合出一个广域的隐身衣. 为了达到这个目的, 整个设计被分成两步: 第一步, 标准化和同质化热导率, 并且得到各向异性但均匀的热扩散系数 $K_{\rm hom} = \kappa_{\rm hom}/\rho c$, 这一方法减化了数值计算, 当用多层隐身衣去近似得到理想隐身衣时, 将用到 M 层匀质同心环; 第二步, 利用上面的方法, 需用匀质化的 N 层, 其具有更细的各向同性的薄层去近似每一层 i, $i = 1, 2, \cdots, M$. 这意味着将有总数为 NM 之多的各向同性的薄层. 当然这个数字可能会很大, 使用的参数为 $N = 2$ 和 $M = 10$. 一个相应的数学论证可以在薛定谔和声波方程中找到 [31], 他们详细地描述了匀质化的过程和方法. 首先, 这样一个设计需要用到材料的扩散系数.

当然, 在整个同质化过程中一个径向变化或与 r 相关的行列式是一个主要问题. 于是, 可利用数学技巧推导出一个各向异性热导率的变体 κ'':

$$\kappa''_r = \left(\frac{R_2}{R_2 - R_1}\right)\left(\frac{r' - R_1}{r'}\right)^2,$$
$$\kappa''_\theta = \frac{R_2}{R_2 - R_1}. \tag{40}$$

这个近似是通过让 $\kappa'_{r'}$ 和 $\kappa'_{\theta'}$ 乘上径向变化的行列式得到的. 这样, 就可以只用方程 (40) 作为热隐身衣的参数, 从而成功地将质量和热容项的行列式去除掉. 当然, 这样的一步简化得到的参数是基于以下近似:

$$\nabla\cdot(\kappa''\nabla T) = \det(\boldsymbol{J})\,\nabla\cdot(\kappa'\nabla T) + \kappa'\nabla\cdot(\det(\boldsymbol{J})\,\nabla T). \tag{41}$$

这个近似只有在扰动 $\kappa'\nabla\cdot(\det(\boldsymbol{J})\nabla T)$ 足够小的时候才成立. 这个条件在热隐身衣的外部边界是不具备的, 这就造成了热隐身衣和背景之间因材料扩散系数不同而产生的界面热阻. 当然, 我们将在后面看到尽管如此, 隐身衣内部的热保护作用仍然有效.

下一个需要面对和解决的问题就是热隐身衣内部存在的各向异性热导率. 如果热隐身衣由两种各向同性且均匀的厚度分别为 $d_{\rm A}$ 和 $d_{\rm B}$, 热导率为 $\kappa_{\rm A}$ 和 $\kappa_{\rm B}$, 密度为 $\rho_{\rm A}$ 和 $\rho_{\rm B}$, 密度为 $c_{\rm A}$ 和 $c_{\rm B}$ 的薄层交替排列组成的话, 这种混合物的等效材料参数即为

$$\frac{1}{\kappa_r} = \frac{1}{1+\eta}\left(\frac{1}{\kappa_{\rm A}} + \frac{1}{\kappa_{\rm B}}\right), \quad \kappa_\theta = \frac{\kappa_{\rm A} + \kappa_{\rm B}}{1+\eta},$$
$$\langle\rho c\rangle = \frac{\rho_{\rm A}c_{\rm A} + \eta\rho_{\rm B}c_{\rm B}}{1+\eta}. \tag{42}$$

它们分别被描述为一个调和函数和两个几何平均, 此处 $\eta = d_{\rm B}/d_{\rm A}$ 是 A 薄层和 B 薄层的厚度之比, 且 $d_{\rm A} + d_{\rm B} = 1$. 可以用商业模拟软件 COMSOL 通过有限元模拟来检测这一近似设计得到的热隐身效果, 见图 14. 根据模拟结果, 我们可以看出利用两种不同种类的各向同性均匀的同心圆排布的薄层材料, 可以比较好地得到各向异性非均匀的隐身衣效果.

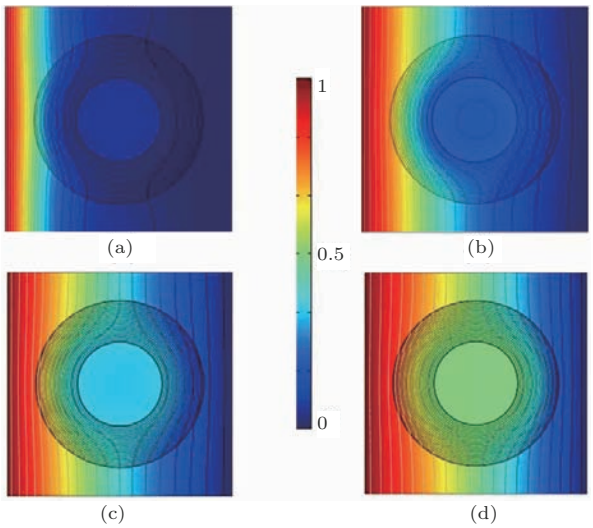


图 14 热流在上从多层结构隐身衣的左侧流向右侧, 该结构由 20 层各向同性且同一厚度的薄层组成 在 (a) $t = 0.001$ s, (b) $t = 0.005$ s, (c) $t = 0.02$ s, 以及 (d) $t = 0.05$ s 时的分布如图所示, 图中的灰色线代表等温线, 且温度被归一化; 模拟参数为 $R_1 = 1.5\times10^{-4}$ m, $R_2 = 3\times10^{-4}$ m [38]

Fig. 14. Diffusion of heat from the left toward a multilayered cloak, which consists of 20 homogeneous layers of equal thickness, at time (a) $t = 0.001$ s, (b) $t = 0.005$ s, (c) t =0.02 s, and (d) $t = 0.05$ s. The mesh is formed by heat flux streamlines and isothermal lines. Parameters: $R_1 = 1.5\times10^{-4}$ m and $R_2 = 3\times10^{-4}$ m [38].

为了能够验证上述理论, Schittney 等[40]在2013年发布了他们的非稳态热传导隐身衣实验结果. 受到之前理论工作以及一些相应的实验方法的启发, 他们选择10个等厚度的环, 通过交替不同热导率薄层的排布来近似出从 R_2 到 R_1 逐渐降低的径向材料参数. 每一环的热导率 κ_i ($i = 1$—10 是从热隐身衣内部到外部排列) 由方程 (41) 定义, 据此可以很好地去拟合方程 (39) 给出的材料参数. 在 $R_1 < r < R_2$ 范围内, 单位为 W/mK, 每一层的热导率分别为: $\kappa_1 = 0.15$, $\kappa_2 = 394.0$, $\kappa_3 = 2.91$, $\kappa_4 = 390.0$, $\kappa_5 = 11.26$, $\kappa_6 = 382.7$, $\kappa_7 = 19.02$, $\kappa_8 = 375.0$, $\kappa_9 = 26.38$, $\kappa_{10} = 367.6$. 根据方程 (39) 和 (41) ρc 不再乘以 det, 因此不具有径向分布, 也就是说可以被视为常数. 为了能够尽可能贴近以上的参数, 要求背景热导率为 $\kappa_0 = 85$ W/(Km). 他们通过一对环来拟合贴近各向异性的材料参数, 为了能够使得近似足够精确, 环与环之间的距离需要相比于温度梯度亦即热扩散尺度而言足够小.

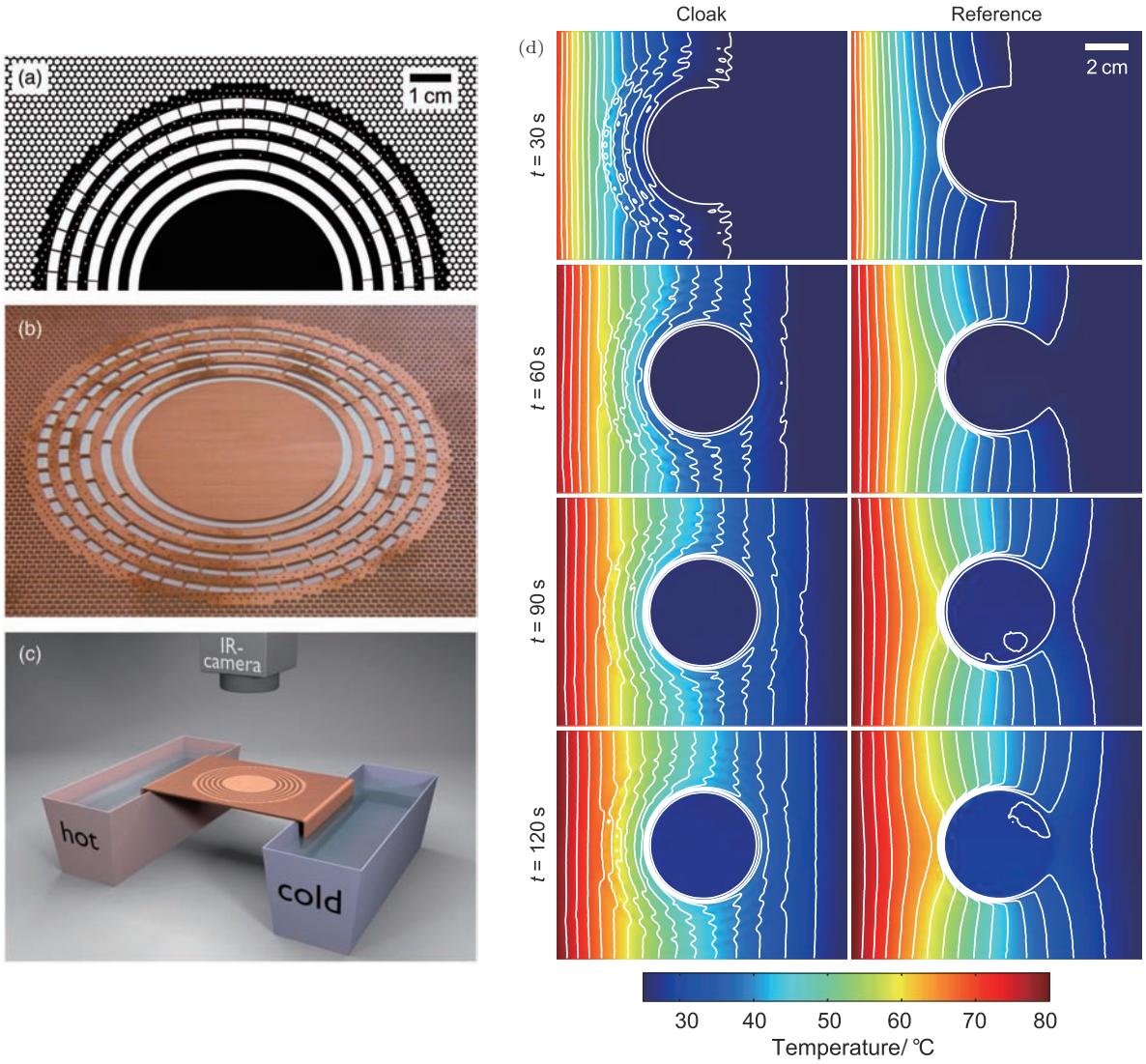


图 15 非稳态热隐身衣的实验装置和实验结果图 实验样品是由一整块铜板在上面打好洞然后在洞里填充 PDMS 制成的; (c) 实验的设计样品被弯成一个 U 形放入冷热水槽热浴, 然后温度分布由上方的红外热成像仪拍摄; (d) 非稳态热传导在热浴后各个时刻的温度分布, 左侧为热隐身衣结构, 右侧是一块铜板作为对照组; 通过实验结果可见热隐身衣可以有效地使隐身区域与外界热传导隔绝, 形成一个无热梯度且比外界温度低许多的热隐身区域, 而且不会对外场产生影响; 理论与实验结果符合得相当好[40].

Fig. 15. (a)–(c) The experiment installation of Schittny's group. They fill PDMS into the hole drilled in a copper plate and a infrared camera is used to measure the heat distribution of the device; (d) the experiment results of unsteady state heat flow cloak and a copper case as reference are presented [40].

为了利用两种材料得到上述不同的热导率, 他们设计了几种混合结构: 通过在铜板上钻洞并且向洞中注入软物质聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 利用两种材料所占的体积分数来调和出符合要求的热导率. 铜板的热导率为$\kappa_{\rm Cu} = 394$ W/(Km), 填充物PDMS的热导率为$\kappa_{\rm PDMS} = 0.15$ W/(Km), 前者比后者大了将近三个数量级. 另一个重要参数即质量密度和比热容的乘积, 铜板和PDMS的值分别为: $\rho c = 3.4$ MJ/Km^3 和$\rho c = 1.4$ MJ/Km^3.

根据之前的介绍, 尺度对热超构材料没有影响. 考虑到这一点, 图15 (a)—(c) 给出了在室温环境下的非稳态热传导隐身衣的实验装置图. 在实验中, 整个装置的尺度被限定为$R_1 = 2.5$ cm, $R_2 = 5$ cm, 每一个环的的厚度为2.5 mm. 为了测量非稳态的温度数据, 他们采用了传统的热红外摄像机 (FLIR A320). 依照基尔霍夫定律, 能够得到近似100%吸收等同于辐射的效应至关重要. PDMS的存在可以有效地消除铜板表面的反射现象, 从而利于摄像机成像. 此外一层100 μm厚的PDMS薄膜也可以对抗热耗散效果. 在热传导过程中, 由于外界空气的存在, 不可避免地会有热对流和辐射效应出现, 这就会让传热在实际上比理论复杂. 为了克服这些问题实验中装置的厚度被定为2 mm, 这极大地提高了整个体系的热容, 从而极大地减少了对流和辐射耗散对实验结果的影响. 图15 (d) 给出了完整非稳态热隐身衣的实验结果和作为对照组的铜板在不同时间节点上的结果. 实验中$t = 0$是装置刚开始进行热浴的时刻.

通过观察实验结果, 很明显可以看出热隐身衣的中间区域在整个实验过程中都比外面的环境温度要低. 热隐身衣的存在可以保护中间的隐身区域免于被外界热流影响. 一个无温度梯度的区域可以通过这种混合结构生成. 总而言之, 实验结果和理论计算符合得相当好. Sato和Schittny 等的工作, 给予变换热学理论以实验上的支持.

3.5 双层热隐身衣

双层结构的热隐身衣如图16所示. 这种热隐身衣仅有两层各向同性的材料组成, 这无疑是简化到极致的热隐身衣设计[67]. 双层热隐身衣由一个内层 ($a < r < b$) 和外层 ($b < r < c$) 组成, 两层的热导率分别设为κ_2和κ_3, 背景的热导率为κ_0. 这种设计仅仅用到了自然界中最基本的材料, 通过简单的排布就能实现我们渴望已久的热隐身效果. 这无疑是一个非常巨大的进步.

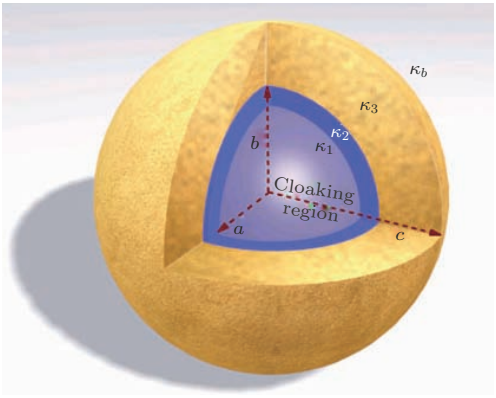


图16 双层结构热隐身衣的3D展示图, 整个样品完全由自然材料组成[67]

Fig. 16. Schematic illustration of the 3D bilayer thermal cloak with naturally available materials[67].

双层热隐身衣从第一性原理出发, 通过直接解稳态热传导方程得到令外场不扭曲、内部无梯度的解. 这种方法的得到的热隐身衣鲁棒性极强, 同时大大减少了实验设计的难度. 之后许多实验均是基于双层热隐身衣设计的, 而且这种从第一性原理出发的方法打开了变换热学的思路, 也促进了更多简化热超构材料的设计, 并且为实现特殊功能操控热流增加了自由度. 对于稳态的无热源的热扩散情况, 如前面提及的主方程满足拉普拉斯方程的形式. 通过解这个方程, 我们可以给出在空间各处的温度分布, 这一分布可以表达为

$$T_{\rm i} = \sum_{m=1}^{\infty} \left[A_m^i r^m + B_m^i r^{-m-1}\right] {\rm P}_m(\cos\theta), \quad (43)$$

此处A_m^i和B_m^i ($i = 1, 2, 3, 4$) 均为常数, 且可以由边界条件惟一确定; ${\rm P}_m(\cos\theta)$为勒让德函数, 且m为解得阶数, $T_{\rm i}$代表了不同区域里的温度分布: $i = 1$, 是隐身区域 ($r < a$), $i = 2$代表了内层热隐身衣; $i = 3$, 是外层热隐身衣; 而$i = 4$是背景环境 ($r > c$).

假设一个温度分布具有沿着z方向的均匀的温度梯度t_0. 在远场$r \to \infty$, T_4将趋向于$-t_0 r\cos\theta$, 因此我们只考虑$m = 1$的情况. 又因为在中心位置$r \to 0$, T_1应该是收敛而非发散的, 可以得到$B_1^1 = 0$. 考虑到温度场和热流分量在边界上是连续的, 可以得到边界条件如下:

$$\begin{cases} T_{\rm i}\,|_{r=a,b,c} = T_{i+1}\,|_{r=a,b,c}\,, \\ \kappa_{\rm i}\dfrac{\partial T_{\rm i}}{\partial r}\,\Big|_{r=a,b,c} = \kappa_{i+1}\dfrac{\partial T_{i+1}}{\partial r}\,|_{r=a,b,c}\,, \end{cases} \tag{44}$$

式中, $\kappa_4 = \kappa_0$ 且 κ_1 是内部物体的热导率. 假设内层是一个非常完美的绝热材料, 即 $\kappa_2 = 0$, 这使得外场无法穿透这一绝热层达到隐形区域. 那么对于热隐身衣来说, 内部隐形区隔热内部无梯度的第一个特性就算达到了, 剩下还有一个任务就是需消除外场的扭曲. 把方程 (44) 代入方程 (43) 由于 B_1^4 被设为 0, 可以得到

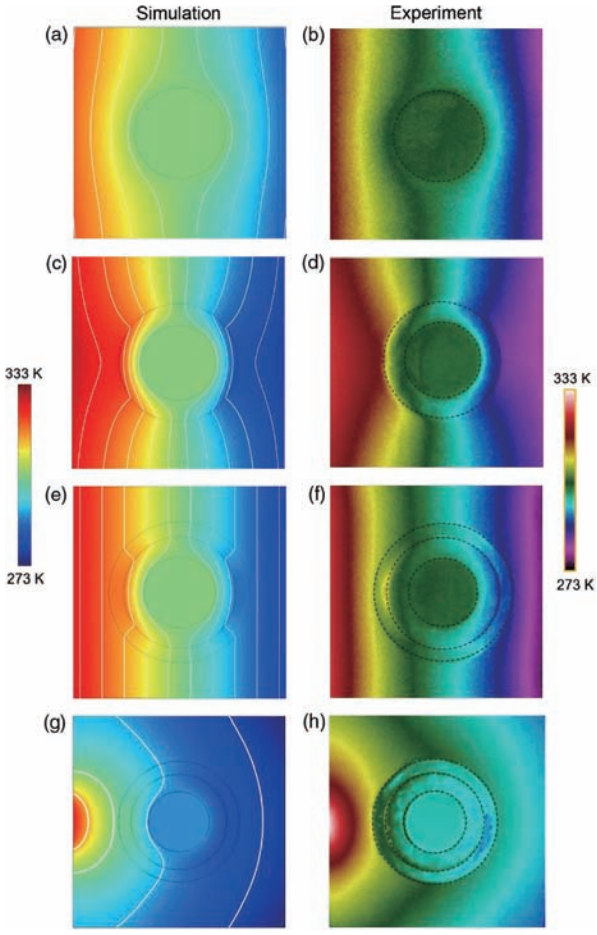


图 17 模拟得到的稳态温度分布和实验得到的测量结果图 (a), (b) 被隐形物体直接放在热场中的分布; (c), (d) 在物体外只放上内层; (e), (f) 双层热隐身衣的效果参数 $a = 6$, $b = 9.5$, 以及 $c = 12$ mm; (g), (h) 双层热隐身衣在点热源中的表现 [67]

Fig. 17. Simulated and measured temperature distributions for the steady state. (a), (b) The reference structure of the object inside; (c), (d) the reference structure of inner layer; (e), (f) the proposed bilayer cloak with$a = 6$, $b = 9.5$, and $c = 12$ mm; (g), (h) the proposed bilayer thermal cloak in the presence of a point heat source, emitting cylindrical heat fronts. Isothermal lines are also represented with white color in the panel [67].

$$\kappa_3 = \frac{2c^3 + b^3}{2(c^3 - b^3)}\kappa_0. \tag{45}$$

很明显, 只要方程 (45) 一旦成立, 那么双层热隐身衣就能根据这个参数被制造出来. 上面的方程表明, 只要知道了三个参数中 κ_3, κ_0, c/b 的两个, 第三个就能够被惟一确定下来. 如果 κ_3 和 κ_0 给定, c 与 b 的比例就可以得到, 这说明人们可以通过直接调节双层结构的几何尺度来实现热隐身效果而非改变采用的材料.

与此类似, 我们还可以推导出二维情况下的双层结构热隐身衣的参数, 其表达式为 $\kappa_3 = \kappa_0(c^2 + b^2)/(c^2 - b^2)$.

二维双层热隐身衣可以由有限元模拟和实验来验证其在热场中的表现. 如图 17 所示, 我们可以发现如同传统隐身衣一样, 被遮蔽的区域不存在温度梯度, 同时外场也不会被隐身区域内部的物体影响而产生扭曲. 实际制作出来的样品表现也非常之好, 这种结构在实现热传导隐身功能上具有重大的意义: 它从第一性原理而非变换热学角度出发以非常简单的两种自然材料实现了热隐身衣.

3.6 热超构材料实验中的软物质材料

通过理论部分的介绍, 可以知道在变换空间中热导率的值取决于雅可比矩阵 $\boldsymbol{J}$, 亦即热导率可以写成个一个各向异性的二阶张量. 但在自然界中存在的几乎所有材料, 其热导率多均匀且各向同性的. 因此实验中, 依据有效媒质理论, 人们会用两种或多种各向同性的不同材料通过一定的结构来构建出等效各向异性的热导率材料. 在实验中, 广泛的使用 PDMS 这种软物质材料作为实验中的基本素材来制备实验装置, 主要由于以下几点原因.

1) 对于两种不同的固体材料, 即使表面再光滑, 在接触时也会产生接触热阻, 如图 18 所示, 在固体和固体接触的界面会存在很多空隙, 空隙中存在着空气. 众所周知, 空气是热的不良导体, 热导率几乎接近于零, 这样一来, 会造成两个固体接触界面的温度不连续, 从而造成能量的大量损失, 给实验带来不必要的误差和困难. 然而, 若用软物质材料就可以很好地解决这个问题, 如图 18 (b) 所示, 由于软物质材料和固体界面能够充分接触, 也就不存在空气产生热阻的问题, 温度在不同的界面之间是连续的. 也正因此, 人们会选择软物质材料来制备实验样品.

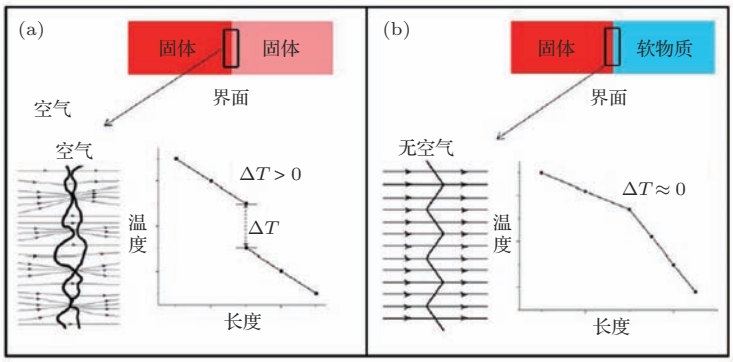


图 18 接触热阻示意图 (a) 固固界面间存在接触热阻, 这使得界面间温度不连续; (b) 固体与软物质界面接触后, 界面间的接触热阻可以忽略, 保证了界面间温度的连续

Fig. 18. A sketch showing the thermal contact resistance: (a) There exist thermal contact resistances between the solid-solid interfaces, where the temperature distribution is not continuous; (b) the interfaces are filled with soft matters, and the temperature distribution there holds continuity.

2) 软物质材料通常有比较低的热导率, 依据有效媒质近似理论, 实验中往往通过在高热导率材料上填充低热导率材料来调配出实验需要的参数. 基于第一点讨论, 由于软物质材料一方面可以降低接触热阻, 另一方面作为天然的热绝缘材料可以作为填充材料来降低整个系统的热导率, 从而得到预期的试验参数.

3) 软物质材料可以作为一层保护膜覆盖整个样品, 一方面可以保护金属样品表面免于被空气氧化, 保证了实验参数不会因为金属氧化而发生改变; 另一方面这层软物质保护膜可以有效地对抗实验中由空气对流带来的热耗散, 有助于提高实验测量的精度, 帮助控制实验变量.

4) 由于热超构材料的观测和实验验证往往需要红外热成像仪进行拍摄, 如果样品使用金属, 金属表面会产生反射, 导致热摄像仪无法拍摄出样品表面的热分布图. 当软物质材料覆盖样品后, 会杜绝反射的发生, 从而使得实验测量变得可行. 在实验中, 为了保证能够拍摄到温度分布结果, 所有样品表面都需要使用软物质材料进行包膜处理.

4 非线性变换热学

最近, Li 等[68,69] 考虑了更为普适的热传导过程, 即热导率会随着温度发生变化. 从而, 发展出了一套非常有趣的新型变换热学理论——温度相关的非线性变换热学. 利用这一新的理论工具, 人们可以设计出原有变换热学无法实现的新型热超构材料. 这一过程丰富了热超构材料的设计, 且这种自耦合的新型变换方法还可以被推广到其他领域, 诸如声学、电磁学和光学等. 下面我们将详细介绍非线性变换热学的细节.

4.1 非线性变换热学理论

首先考虑稳态无热源热传导中的广义傅里叶定律:

$$\nabla \cdot [\kappa(T) \cdot \nabla T] = 0. \tag{46}$$

此方程中最值得注意的一点是张量 $\kappa(T)$, 它是温度 T 的函数. 我们需要知道方程 (46) 是否在坐标变换下仍然具有方程形式的不变形. 只有如此, 才能够继续得到新的变换空间中的热导率张量 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}(T)$.

在一个 n 维曲线坐标空间中具有协变基 $(g_1, g_2, \cdots, g_n)$, 那么方程 (46) 的分量形式可以写为

$$\partial_{\mathrm{i}} \kappa^{ij}(T) \partial_j T + \Gamma^i_{ik} \kappa^{kj}(T) \partial_j T = 0, \tag{47}$$

上式中 Γ^i_{ik} 是克里斯托弗符号, 被定义为坐标 x^i 的微分 g_k 中第 i 个逆变分量; κ^{ij} 是给定空间热导率张量中的第 ij 个逆变分量. 此处采用了爱因斯坦求和约定, 使得累加符号 $\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n}$ 被约去.

方程 (47) 在引入度规张量 $\boldsymbol{G}$ 后可以被进一步简化. $\boldsymbol{G}$ 的分量被定义为 $g_{ij} = g_{\mathrm{i}} \cdot g_j$. 克里斯托弗符号可以表示为

$$\Gamma^i_{ik} = \frac{1}{2} g^{il} \partial_k g_{il} = \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_k \sqrt{g}, \tag{48}$$

此处 g 是矩阵 $\boldsymbol{g}_{ij}$ 的行列式. 现在得到了方程 (46) 的分量形式:

$$\partial_{\mathrm{i}}\sqrt{g}\kappa^{ij}(T)\partial_j T = 0. \tag{49}$$

在曲线坐标系统中, 逆变基 $(g^1, g^2, \cdots, g^n)$ 的矩阵形式就是从物理空间变换到曲线空间的雅克比矩阵 $\boldsymbol{J}$. 于是可以得到

$$\begin{aligned}\sqrt{g} &= \sqrt{\det\left(\boldsymbol{J}^{-\mathrm{T}}\boldsymbol{J}^{-1}\right)} \\ &= \det(\boldsymbol{J}^{-1}) = \overset{-1}{\det}(\boldsymbol{J}),\end{aligned} \tag{50}$$

式中上标 T 代表矩阵的转置. 当变量从曲线坐标系笛卡尔坐标系 x^i 变化到笛卡尔坐标空间 x'^i 后, 方程 (49) 会变成

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial x^i}\frac{\kappa^{ij}(\boldsymbol{T})}{\det(\boldsymbol{J})}\frac{\partial T}{\partial x^j} \\ =&\frac{\partial}{\partial x'^k}\frac{\partial x'^k}{\partial x^i}\frac{\kappa^{ij}(\boldsymbol{T})}{\det(\boldsymbol{J})}\frac{\partial x'^l}{\partial x^j}\frac{\partial T}{\partial x'^l} \\ =&\frac{\partial}{\partial x'^k}\frac{\boldsymbol{J}_{\mathrm{i}}^k k^{ij}(T)\boldsymbol{J}_j^l}{\det(\boldsymbol{J})}\frac{\partial T}{\partial x'^l} = 0.\end{aligned} \tag{51}$$

可以从上面的式子看出两点: 第一, 在坐标变换下, 方程形式仍然保持不变; 第二, 就是我们想要得到的物理空间中的热导率张量 $\tilde{\kappa}(T)$ 和温度不相关的经典变换热学得到的新坐标空间中的热导率张量具有相同的形式:

$$\tilde{\kappa}(T) = \frac{\boldsymbol{J}\boldsymbol{\kappa}(T)\boldsymbol{J}^t}{\det(\boldsymbol{J})}, \tag{52}$$

其中 $\tilde{\kappa}(T)$ 和 $\kappa(T)$ 就是热导率的矩阵形式.

现在温度相关变换热学的有效变换理论已经被证明, 我们可以寻求利用这种温度相关性来为设计新材料服务. 然而, 该变换本身可以如我们预期那样改变热传导过程吗? 因此下一步需要考虑是否可以得到一个等价于如方程 (52) 所描述的温度相关的热导率那样的温度相关的变换. 如此我们就可以将方程 (52) 改写为

$$\tilde{\boldsymbol{\kappa}}(T) = \frac{\tilde{\boldsymbol{J}}(T)\kappa_0\tilde{\boldsymbol{J}}^t(T)}{\det\left[\tilde{\boldsymbol{J}}(T)\right]}, \tag{53}$$

其中 κ_0 是与温度无关的背景热导率. 详细证明请参阅文献 [68] 的补充材料.

综上, 到这一步为止, 我们基本完成了非线性温度相关的变换热学理论铺垫. 最为重要的结论就是方程 (52), 这方程表明热导率和温度的相关性可以通过温度相关的变换引入. 这个推论将直接导致下一节介绍的开关热隐身衣和宏观热二极管.

4.2 开关热隐身衣及宏观热二极管

传统的热隐身衣可以保护中间区域免受外部的热流热通量影响, 且可以保证该区域稳定在一个恒定的温度值, 同时内部物体的存在也不会对外场的温度分布产生扰动, 如图 19 所示. 为了实现隐身效果, 考虑到极坐标, 我们需要在径向进行一个简单的压缩变换. 鉴于热隐身衣在前文已经讨论过多次, 在此直接给出热隐身衣的变换公式:

$$r' = r\frac{R_2 - R_1}{R_2} + R_1. \tag{54}$$

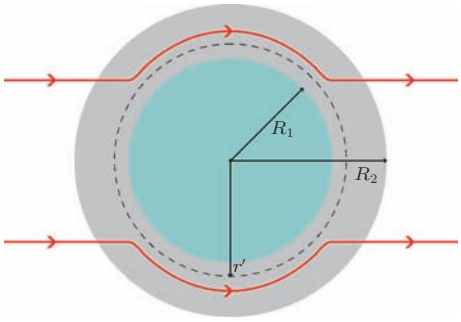


图 19 热隐身衣示意图, 其参数为 R_1 和 R_2, 红色的箭头代表热流及其传递方向, 热隐身衣的存在不会影响 R_2 之外的空间, 热流也无法进入 R_1 以内的区域 [68]

Fig. 19. Schematic graph depicting a thermal cloak between radius R_1 and R_2. The red lines with arrows denote the flow of heat: the cloak does not disturb the heat flow at a region with a radius larger than R_2; the heat flux cannot enter a central region with a radius smaller than R_1 [68].

为了能够实现对不同方向流过热流的不同响应, 从而制造宏观热二极管, 我们需要两种不同的热隐身衣: 一种在高温下可以展现隐身功能 (A 型隐身衣), 在低温下变为普通的背景材料; 第二种是在低温下出现隐身功能 (B 型隐身衣), 在高温下成为普通背景材料. 这两种具有开关功能的热隐身衣所具有的开关功能需要由外场温度的变化而被自动激活. 为了能够达到此目的, 一个办法是根据上面提到的内容对方程 (54) 进行改变:

$$r' = r\frac{R_2 - \tilde{R}_1(T)}{R_2} + \tilde{R}_1(T). \tag{55}$$

可见上式和方程 (54) 具有相同的形式, 区别在于 R_1 被替换为了 $\tilde{R}_1(T)$. 这里 A 型开关热隐身衣有 $\tilde{R}_1(T) = R_1\left[1 - \left(1 + \mathrm{e}^{\beta(T-T_{\mathrm{C}})}\right)^{-1}\right]$, 而对于 B 型 $\tilde{R}_1(T) = R_1/\left(1 + \mathrm{e}^{\beta(T-T_{\mathrm{C}})}\right)$. 此处 T_{C} 是开关隐身衣的相变点, 在其附近决定了热隐身衣的开和关;

β是一个缩放因子, 用来调节相变的趋近速度, 在文中被设为$2.5K^{-1}$.

迄今, 为了在隐身装置中实现开关功能, 我们需要得到热导率的张量. 在极坐标系中, 开关热隐身衣的张量写作 diag$[\tilde{\boldsymbol{\kappa}}_r(T), \tilde{\boldsymbol{\kappa}}_\theta(T)]$, 其中:

$$\tilde{\boldsymbol{\kappa}}_r(T) = \kappa_0 \frac{r' - \tilde{R}_1(T)}{r'},$$
$$\tilde{\boldsymbol{\kappa}}_\theta(T) = \kappa_0 \frac{r'}{r' - \tilde{R}_1(T)}, \tag{56}$$

κ_0 表示温度无关的背景材料的热导率.

接下来, 我们用COMSOL进行有限元模拟. 一个内径为1 cm, 外径为2 cm的热隐身衣被放在一个8×7 cm^{2}的模拟环境中, 如图20所示. 热流从左边界的高温区$T_{\rm H}$流向右侧的低温区域, 其温度被设定为$T_{\rm L}$. 同时, 模拟环境的上下边界条件为热绝缘.

A型热隐身衣的结果如图20 (a)和图20 (b)所示. 在图中, 处于高温环境下(T = 340—360 K), 我们可以观察到热隐身衣可以把内径内的物体隐藏起来并实现隐身功能. 然而, 在环境温度下降到足够低以后(T = 300—320 K), 此时隐身功能被关闭, 这意味着热隐身衣外部的温度场将会因为内部物体的存在而被扭曲, 就如同热隐身衣根本不存在一样. 由于A, B两型热隐身衣中存在反对称性质, 可以看出B型开关热隐身衣在低温环境下产生隐身衣作用, 在高温下等同于背景材料.

像方程(56)那样的热导率既不均匀又非常的各向异性, 而且还是温度相关的, 这使得实验实现非常困难. 实际上, 为了造出这样的材料, 我们可以通过简单地重复交替排布两种各向同性均匀、但必须温度相关的材料薄层来实现. 两种薄层的厚度分别为d_1和d_2, 热导率为$\kappa_{\rm a}$何$\kappa_{\rm b}$. 为了简化计算,

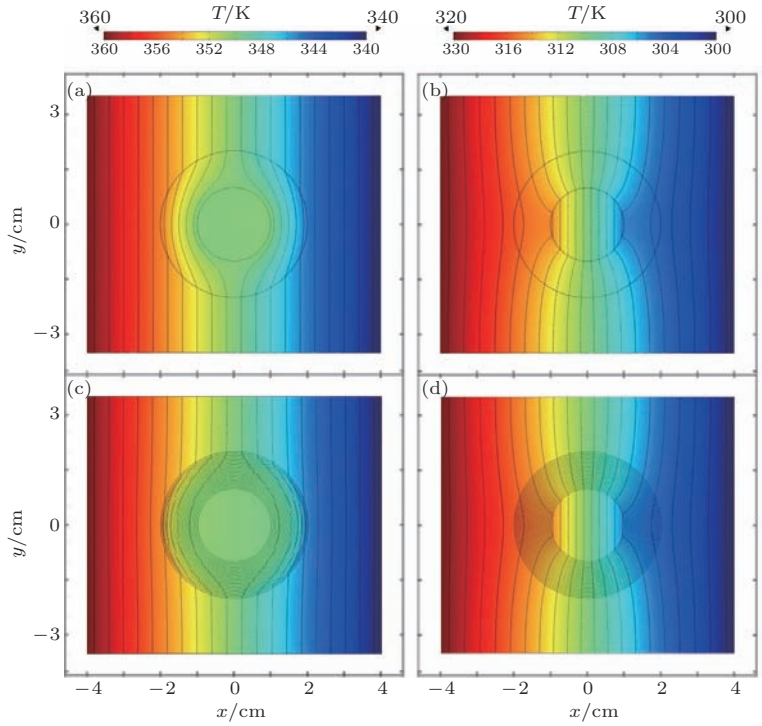


图20 二维有限元模拟得到的开关热隐身衣 (a), (c) 当温度大于340 K时开启热隐身功能; (b), (d) 温度低于320 K; 不同的颜色代表了温度分布, 黑色的线条代表等温线; 热流仍然从左向右传播, 上下边界为热绝缘; (a) 和 (b) 展示了热导率为方程(56), (c) 和 (d) 展示了通过两个薄层交替10次得到的结果; 薄层的热导率$\kappa_1(T)$和$\kappa_2(T)$由有效媒质理论得到; 在 (a)—(d) 中, 一个热导率为0.01 W/mK的物体放在热隐身衣内部; 参数如下: $\kappa_0 = 1$ W/mK, $\kappa_{\rm a} = 0.1$ W/mK, $\kappa_{\rm b} = 10$ W/mK; $R_1 = 1$ cm, $R_2 = 2$ cm; $T_{\rm C} = 330$ K [68]

Fig. 20. Switchable thermal cloaks obtained by two-dimensional finite-element simulations: (a), (c) Switch on for the temperature above 340 K and (b), (d) switch off for the temperature below 320 K. The color surface denotes the distribution of temperature, where isothermal lines are indicated; heat diffuses from left to right; the upper and lower boundaries are the thermal insulation; (a) and (b) show the results of thermal conductivities calculated according to Eq. (56); (c) and (d) show the results of ten alternating layers of two sublayers, with $\kappa_1(T)$and $\kappa_2(T)$ given by Eq. (57) (EMT). In (a)–(d), an object with thermal conductivity 0.01 W/mK is set in the central regionwith radius R_1. Parameters: $\kappa_{\rm a} = 0.1$ W/mK, $\kappa_{\rm b} = 10$ W/mK, $R_1 = 1$ cm and $R_2 = 2$ cm, and $T_{\rm c} = 330$ K [68].

在本文中取 $d_1 = d_2$. 根据之前提到的有效媒质理论, 对于传统热隐身衣两种交替薄层的热导率和背景材料需要满足关系 $\kappa_a\kappa_b \approx \kappa_0^2$. 为了能够赋予传统隐身衣以随温度的开关功能, 一些相应的类似于之前我们对 $\tilde{R}_1(T)$ 进行的数学操作必须施加在 κ_a 和 κ_b 上. 因此我们可以得到温度相关的薄层热导率 $\kappa_1(T)$ 和 $\kappa_2(T)$:

$$\kappa_1(T) = \kappa_a + \frac{\kappa_0 - \kappa_a}{1 + e^{\beta(T-T_C)}},$$
$$\kappa_2(T) = \kappa_b + \frac{\kappa_b - \kappa_0}{1 + e^{\beta(T-T_c)}}. \quad (57)$$

(57) 式当 T 远大于 T_C 时, $\kappa_1(T) \to \kappa_a$, $\kappa_2(T) \to \kappa_b$; 当温度 T 远小于 T_C 时, $\kappa_1(T) \to \kappa_0$, $\kappa_2(T) \to \kappa_0$. 也就是说: 在高温情况下热隐身效果被激活, 在低温情况下隐身衣变成了和背景相同的材料. 方程 (57) 为我们实验上实现 (56) 的理论预测提供了非常方便且实际的指导. 接下来, 我们将多层交替结构实现 A 型开关热隐身衣的模拟结果展示在图 20 (c) 和图 20 (d) 中. 可见有效媒质理论和理论预测结果非常接近, 证明此方法的可行性. 通过同样的方法, 也可以实现 B 型隐身衣.

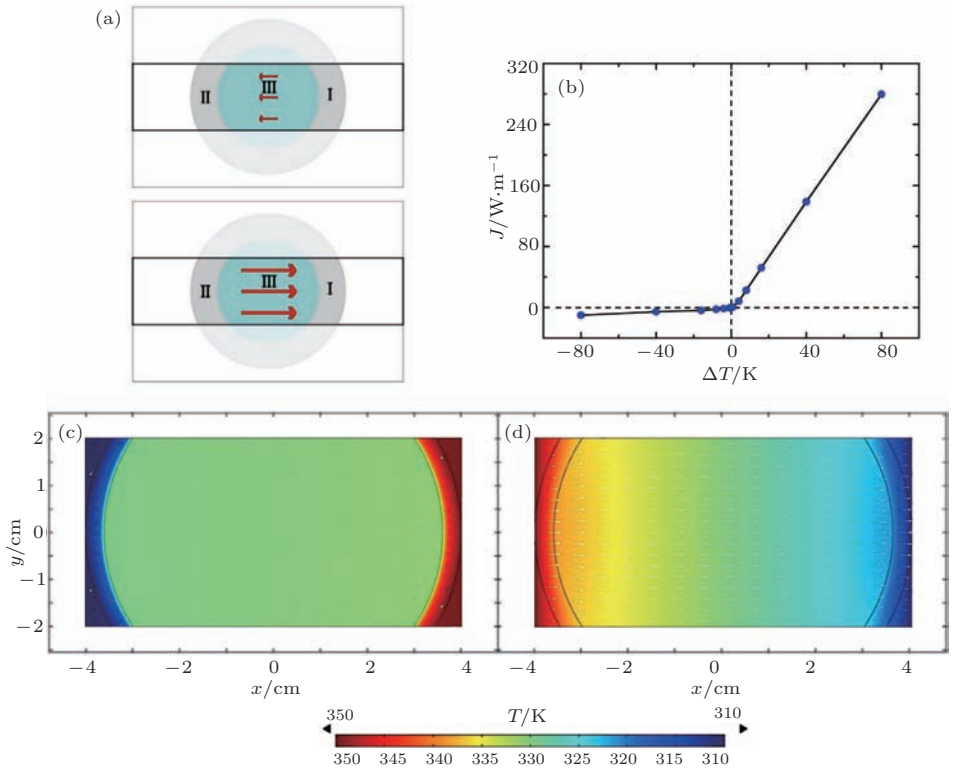


图 21 (a) 热二极管的示意图, 一个由黑色实线标出的矩形代表二极管区域, 外部的模糊区域代表了一个完整的热隐身衣设计, 但是在二极管中这些区域并不存在; I, II, III 三个区域在图中分别标出; 箭头指向代表了热流的方向, 而长度代表了热流大小; 热流从右侧到左侧比从右到左的要少很多; (b) 热流 J 和温度差的数据点图; (c) 和 (d) 是热二极管的二维有限元模拟图, (c) 为绝热情况, (d) 为热导通的情况, 颜色是温度值, 白色的箭头代表热流方向, 长度代表热流量; 上下边界同样是热绝缘, 中间区域热导率为 10 W/mK; 其他参数: $\kappa_0 = 1$ W/mK, $R_1 = 3.6$ cm, $R_2 = 4$ cm, 且 $T_C = 330$ K [68]

Fig. 21. (a) Sketch of a thermal diode, which is the rectangular area enclosed by the solid black lines. The blurred area outside is a reference and actually does not exist in the design. I, II, and III represent three regions, respectively. Here, the arrows indicate the direction of heat flow; the length of the arrows represents the amount of heat flux: the heat flux transferred from right to left (upper panel, the insulating case) is much smaller than that from left to right (lower panel, the conducting case); (b) heat current J versus temperature bias ΔT; (c), (d) thermal diode obtained by two-dimensional finite-element simulations: (c) the insulating case and (d) the conducting case. The color surface denotes the distribution of temperature; the white arrows represent the direction of heat flow; the length of the white arrows indicates the amount of heat flux; the upper and lower boundaries are the thermal insulation. Thermal conductivities are calculated according to Eq. (3); an object with thermal conductivity 10 W/mK is set in the central region with radius R_1. Parameters: $\kappa_0 = 1$ W/mK, $R_1 = 3.6$ cm, $R_2 = 4$ cm, and $T_c = 330$ K [68].

上面关于开关热学隐身的讨论可以帮助我们设计一种宏观热二极管. 如图21, 二极管装置包含三个区域: I, II和III. 区域I和II中分别放置A型热隐身衣和B型热隐身衣的一部分, 而III区域就是一个普通的热良导体. 与整个系统相比, 热隐身衣效果在二极管中依然存在, 但并非完美. 仍然会有少量的热流在绝缘状态下通过中间区域. 然而整个热隐身衣的被截断为A型和B型两部分, 这两部分的不对称性以及材料热导率对温度的不同响应造成了当热流从不同方向传过来时, 系统会有截然不同的热分布. 变换理论在此过程中扮演了非常重要的角色: 正是由于引入了各向异性的结构, 这种结构将热通量引导至边界从而极大地增加绝热时的热流屏蔽效果.

有限元模拟结果显示如图21中所示, 宏观热二极管允许我们在热流从左流向右侧, 而当热流试图反方向即高温在右侧时, 这块材料会限制热流大小, 展现出热绝缘的性质. 这意味着热二极管可以通过在区域I和II中放置A型和B型开关隐身衣来实现. 此外, 对于不同的温度差, 我们计算了沿$x = 0$方向的全部x分量积分得到的热流密度J, 见图21 (b). 该装置展现出了非常明显的整流效果, 根据目前的参数设置整流比甚至可以达到30左右.

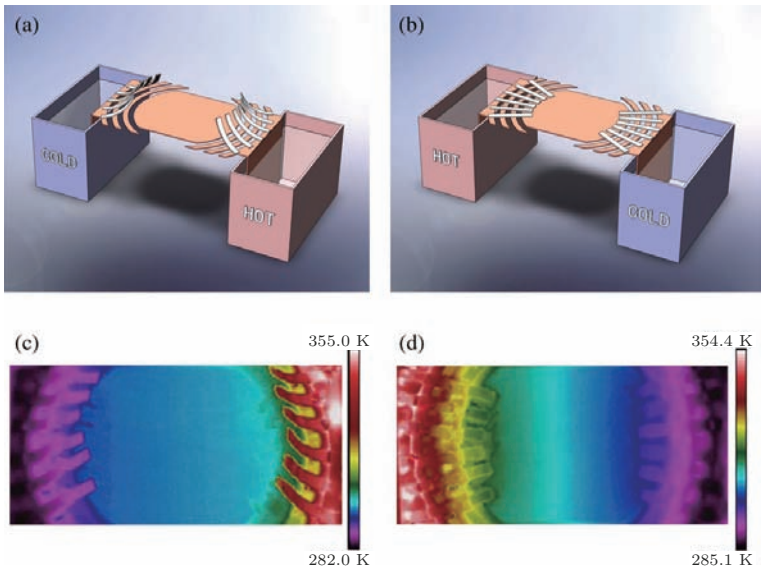


图22 宏观热二极管的设计图 (a) 绝热情况; (b) 导通情况, 两种铜制的通信层状结构被放置在发泡塑料板上, 为了能够更清晰, 发泡塑料板在图中并未展示, 二极管的左右两侧被浸入在水中来提供稳定的温度; (a) 当左侧为冷水, 右侧为热水时, SMA和铜双金属片将翘起来从而阻止热流流入内部区域, (b) 当两个容器调换为止后, 双金属片将会展平, 那么热流就会右左侧传向右侧; (c), (d) 实验上测量出宏观热二极管的温度分布, (c) 绝热, (d) 导通[68]

Fig. 22. (a), (b) Scheme of experimental demonstration of the macroscopic thermal diode: (a) insulating case and (b) conducting case. Both the copper-made concentric layered structure and the central copper plate (both displayed in orange) are placed on an EPS plate which, for the sake of clarity, is not shown. The left and right sides of the diode are stuck in water to promote constant temperature boundary conditions. (a) When cold water is filled in the left container (light blue) and hot water in the right container (pale red), the bimetallic strips of SMA and copper (white) warp up and the device blocks heat from right to left. (b) When the two containers swap their locations, the bimetallic strips (white) flatten and the device conducts heat from left to right. (c), (d) Experimentally measured temperature distribution of the device: (c) insulating case and (d) conducting case[68].

为了能够实现这种宏观热二极管, 我们同样也采用了有效媒质理论. 如之前讨论, 开关热隐身衣可以通过交替排列两种薄层得到. 薄层的热导率需要对温度非常敏感并且要在相变点即T_C左右发生剧烈的数值改变. 诚然这种现象可以在一些特定的相变材料中找到. 然而, 相变材料在操作中可能会遇到非常多的限制和不便. 因此在超构材料精神的启发下 (通过传统材料进行特定结构组配来实现新颖的功能), 我们尝试用具有恒定常数热导率的材料来实现宏观热导率, 方法就是利用结构上的相变来代替求助于材料物理性质的相变来启动开关隐身效果. 根据设计要求, 器件的几何结构在温度变化时需要非常迅速地相应变化. 幸运的是, 我们发现形状记忆合金SMA可以提供我们想要的

形状变化. 如图 22 所示, 首先利用铜和发泡塑料泡沫薄层交替组成了热隐身衣的切片. 在相变温度附近, SMA 薄片将会发生形变, 这种形变可以驱动黏贴在 SMA 上的铜片接通或者断开与铜片的连接. 这种连接和断开状态可以被等效地看作是局部热导率的相变. 因此, 温度相关的热学材料就可以通过均匀的各向同性材料来实现. 同时, 因为宏观热二极管是开关热隐身衣的一部分, 因此一整块这样的材料可以通过相同的方法来实现. 实验结果在图 22 中展示. 在绝热情况下, 热流几乎无法进入内部区域. 相反在图 22 (d) 的中间区域存在非常明显的热梯度. 同温度分布是水平的, 因此根据傅里叶定律, 我们可以认为当热导率相同时, 温度梯度大的情况其热流密度大.

综上, 一个具有整流作用的宏观热二极管被制造出来. 一个这样的二极管在热保护、热耗散、甚至热幻像等方面有非常多的潜在应用, 比如高效率的冰箱、太阳能元件、节能建筑或者军事伪装. 因此, 利用温度相关的热变换理论来构造具有非线性效应的材料, 可以制造人们需要的可以多向整流的宏观热超构材料. 由于变换理论的广阔应用范围, 本文中提到的开关隐身衣和整流二极管还可能被推广到地震波、声波、电磁波甚至物质波等其他领域.

4.3 非稳态非线性变换理论

之前建立的稳态温度相关变换理论, 只考虑了稳态的热传导情况. 下面我们将把该理论拓展到非稳态热传导领域. 考虑到无热原的 n 维广义傅里叶定律, 可以得到瞬时热传导方程:

$$\frac{\partial \rho c(T) T}{\partial t} = \nabla \cdot [\boldsymbol{\kappa}(T) \cdot \nabla T], \tag{58}$$

式中 ρ 是质量密度, c 是比热容, $\boldsymbol{\kappa}(T)$ 是依赖于温度的热导率张量. 将乘积 $\rho c(T)$ 视为一个整体并认为它是温度相关的. 通过将方程 (58) 在曲线坐标系统 $(x^i, i = 1, 2, \cdots, n)$ 表示为对应的变换, 可以得到需要的热导率在形式上和稳态的情况一致:

$$\tilde{\boldsymbol{\kappa}}(T) = \frac{\boldsymbol{J}\boldsymbol{\kappa}(T)\boldsymbol{J}^{\mathrm{T}}}{\det(\boldsymbol{J})}. \tag{59}$$

另一个对于瞬时超构材料额外的要求是密度和比热容的乘积需要再乘上雅克比矩阵行列式的倒数:

$$\tilde{\rho}\tilde{c}(T) = \frac{\rho c(T)}{\det(\boldsymbol{J})}. \tag{60}$$

这一要求使得在 $\tilde{\rho}$ 和 $\tilde{c}$ 中至少有一个是径向位置相关的函数, 这就大大增加了设计和实验实现的难度. 之后我们会展示一种简单的方法来处理这个问题.

在稳态非线性热材料的研究中 $\tilde{\kappa}(T)$ 可以表示为

$$\tilde{\boldsymbol{\kappa}}(T) = \frac{\tilde{\boldsymbol{J}}(T)\boldsymbol{\kappa}_0\tilde{\boldsymbol{J}}(T)^{\mathrm{T}}}{\det\left[\tilde{\boldsymbol{J}}(T)\right]}. \tag{61}$$

在 (61) 中 $\tilde{\boldsymbol{J}}(T)$ 是与温度相关的坐标变换对应的雅克比矩阵, 而 κ_0 是一个恒定的不依赖温度的热导率. 类似地, 也可以得到:

$$\tilde{\rho}\tilde{c}(T) = \frac{\rho_0 c_0}{\det\left[\tilde{\boldsymbol{J}}(T)\right]}, \tag{62}$$

其中 ρ_0 和 c_0 分别是温度相关的质量密度和比热容. 基于上面的表达式, 可以制造一个在不同温度下表现完全不同的热超构材料. 我们将以开关热聚集器为例展示非稳态非线性变换热学理论.

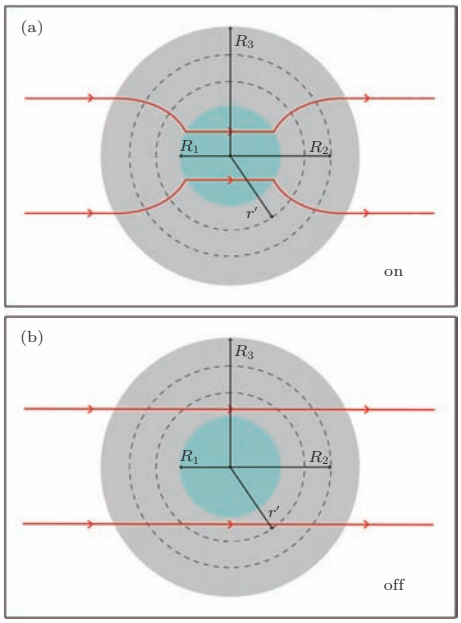


图 23 开关热聚集器的示意图 (a) 和 (b) 分别代表热聚集功能的开启和关闭; 红色箭头代表热流, R_1 和 R_3 代表内径和外径 [69]

Fig. 23. Schematic graphs of a switchable thermal concentrator when the concentrating effect is switched (a) on or (b) off. The red lines with arrows represent the flow of heat. R_1 and R_3 denote the interior radius and exterior radius, respectively. R_2 and r' are also indicated [69].

开关热聚集器的原理如图 23 所示. 所有的讨论仍在极坐标范畴下进行. 器件是一个灰色的环, 有内径 R_1 和外径 R_3. 聚集器可以提高内部区域的

温度梯度, 且不会对外场的温度分布造成任何影响. 具体的热聚集器变换可以参考前面的章节, 以及方程 (19) 和 (20). 根植于之前的理念, 瞬时非线性变换热学赋予了传统热聚集器在不同温度下具有开启热聚集功能和关闭热聚集变为普通材料的功能. 具体来说, 材料可以被设计为在温度低于特定值 $T_{\rm C}$ 时是传统的热聚集器, 而当温度高于此值时变成和背景热导率相同的材料.

开关功能可以通过修饰方程 (20) 得到. 要注意一个等价变换 $r'=r$ 和 $\theta'=\theta$ 不会对温度分布和热流造成影响. 把方程 (20) 中的 R_2 替换成 R_1, 我们可以精确地得到一个等价映射. 因此可以构建一个方程 $R^*(T)$, 它可以在温度低于 $T_{\rm C}$ 时取 R_1 值, 而当温度上升到 $T_{\rm C}$ 之上后, 取值变为 R_2. 这样的一个 $R^*(T)$ 具有如下形式:

$$R^*(T)=R_1+\frac{(R_2-R_1)}{1+{\rm e}^{\beta(T-T_{\rm C})}}, \tag{63}$$

式中 β 是缩放因子, 用来控制参数对温度的灵敏性. 那么可以实现开关热聚集器的新变换, 定义为 $r'=F(r,T)$, $\theta'=\theta$.

$$\begin{aligned} &F(r,T)\\ &=\begin{cases} r\dfrac{R_1}{R^*(T)}, & r'<R_1,\\ r\dfrac{R_3-R_1}{R_3-R^*(T)}+R_3\dfrac{R_1-R^*(T)}{R_3-R^*(T)}, & \\ \qquad R_1\leqslant r'\leqslant R_3, & \end{cases} \end{aligned} \tag{64}$$

接下来, 一个希望得到的器材在极坐标下的热导率分布, 结果如下:

对于 $r'<R_1$,

$$\begin{cases} \tilde{\kappa}_r(T)=\kappa_0,\\ \tilde{\kappa}_\theta(T)=\kappa_0; \end{cases} \tag{65}$$

对于 $R_1\leqslant r'\leqslant R_3$,

$$\begin{cases} \tilde{\kappa}_r(T)=\kappa_0\left[1+\dfrac{R_3}{r'}\dfrac{R^*(T)-R_1}{R_3-R^*(T)}\right],\\ \tilde{\kappa}_\theta(T)=\kappa_0\left[1+\dfrac{R_3}{r'}\dfrac{R^*(T)-R_1}{R_3-R^*(T)}\right]^{-1}. \end{cases} \tag{66}$$

瞬时的温度相关变换理论不仅仅要求热导率做出变化, 还要求质量密度和热容的乘积也要按照方程 (61) 进行变换. 对于开关热聚集器而言, 这个乘积可以用下式进行表示:

$$\frac{\rho_0 c_0}{\det\left[\tilde{J}(T)\right]}=\begin{cases} \left[\dfrac{R^*(T)}{R_1}\right]^2, & r'<R_1,\\ \left[1+\dfrac{R_3}{r'}\dfrac{R^*(T)-R_1}{R_3-R^*(T)}\right]\left[\dfrac{R_3-R^*(T)}{R_3-R_1}\right]^2, & \\ \qquad R_1\leqslant r'\leqslant R_3. & \end{cases} \tag{67}$$

需要注意到, 尽管热导率在内部区域是不变的, 密度和热容的乘积还是需要做出调整. 这个事实带来了额外的困难. 为了克服质量密度和热容乘积带来的新问题, 我们提出一种近似方法来让 $\tilde{\rho}\tilde{c}(T)=\rho c$. 不同于广泛应用于非稳态热隐身衣中的方法, 我们建议对传统的变换热聚集器不做任何修正. 原因在于当聚集器中的 $R^*(T)$ 接近 R_2 时, $\det^{-1}\left[\tilde{\boldsymbol{J}}(T)\right]$ 在整个区域中的平均值为 1:

$$\begin{aligned} &\frac{\int_0^{R_3}\det{}^{-1}\left[\tilde{\boldsymbol{J}}(T)\right]2\pi r'{\rm d}r'}{\pi R_3^2}\\ &=\frac{1}{\pi R_3^2}\left[\int_0^{R_1}\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 2\pi r'{\rm d}r'\right.\\ &\quad+\int_{R_1}^{R_3}\left(1+\frac{R_3}{r'}\frac{R_2-R_1}{R_3-R_2}\right)\\ &\quad\left.\times\left(\frac{R_3-R_2}{R_3-R_2}\right)^2 2\pi r'{\rm d}r'\right]=1. \end{aligned} \tag{68}$$

另外, 当聚集功能关闭后 $R^*(T)$ 接近 R_1, 在空间各点中 $\det^{-1}\left[\tilde{\boldsymbol{J}}(T)\right]=1$. 因此热容和质量密度的乘积不需要有任何的修正.

最后, 我们来看非稳态开关热聚集器在二维有限元模拟中的表现. 为了将温度归一化, 所有长度、温度、热导率和时间的单位被分别定义为: $L_x/8$ (L 是模拟环境的宽度和高度), 初始温度值, 背景热导率 κ_0 和 $L_x^2\rho c/64\kappa_0$. 模拟图如图 24 所示. 可以发现如理论预测, 开关热聚集器的设计效果在理论模拟中表现良好.

可见非线性温度相关变换热学具有非常强大的功能, 通过设计不同的温度相关变换, 可以在不同温度下令热超构材料具有完全不同的功能. 这是之前变换理论不可能具有的功能. 除此之外, 除了自场耦合以外, 该理论对多场耦合和多场调控具有很强的指导作用. 鉴于变换理论在物理学各个领域都有涉及, 此理论具有非常广泛的推广和应用前景. 希望非线性的变换理论能够在其他不同领域激起更多的想法和新颖的设计.

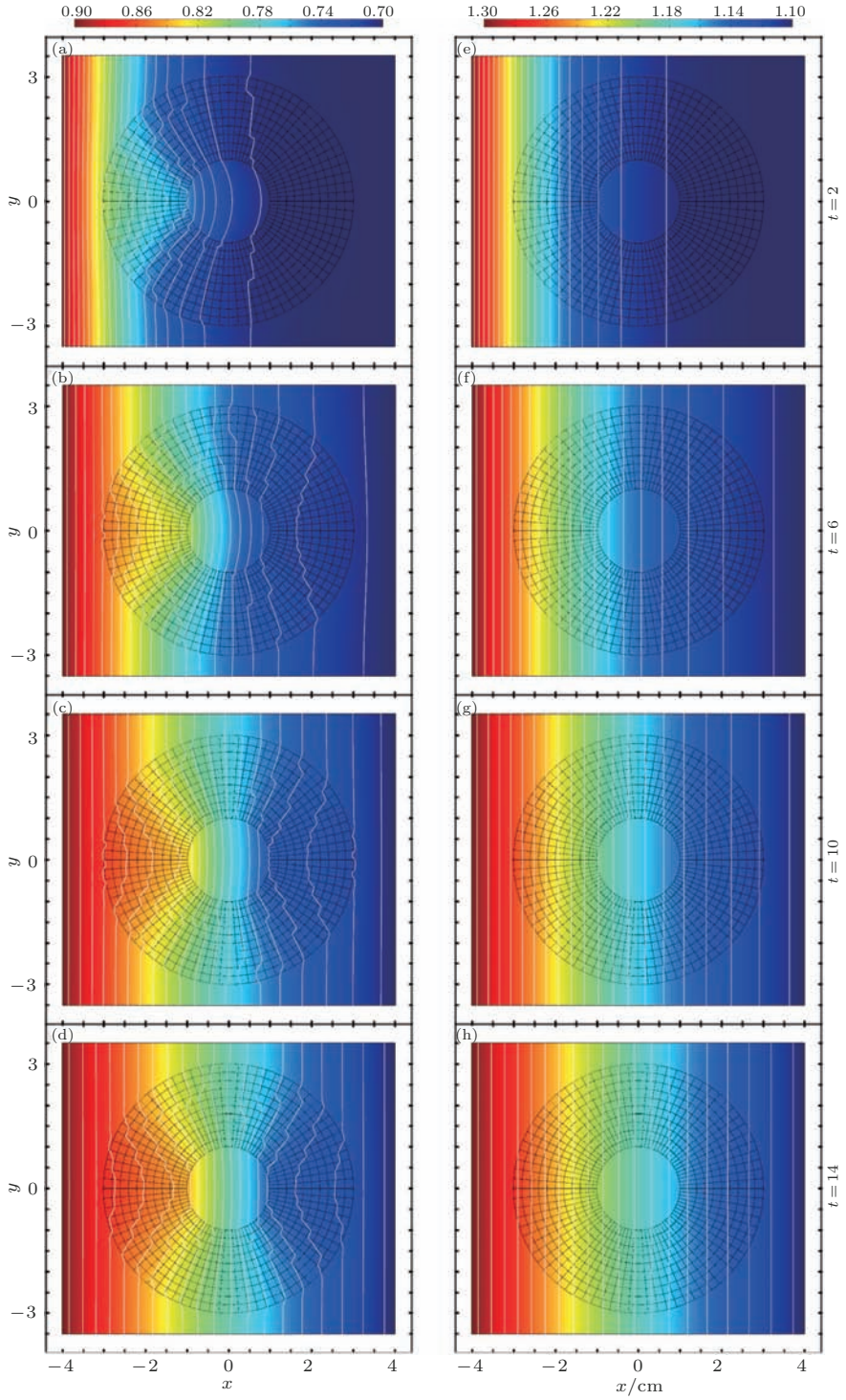


图 24 开关热聚集器的有限元模拟结果 所有的物理量都被归一化, 热流从左流向右侧, 两边的温度被锁定, 而上下边界为热绝缘, 相变温度被设为 1, 期间在温度低于 0.9 时表现如同热聚集器 (e)—(h), 当温度大于 1.1 时整体变为和背景热导率相同的材料; 颜色代表温度分布, 白色的线是等温线; 我们选取了不同时间下的温度分布截图, 其中 (a), (e) $t = 2$; (b), (f) $t = 6$; (c), (g) $t = 10$; (d), (h) $t = 14$ [69]

Fig. 24. Results of the finite-element simulations for the switchable concentrator. All the physical quantities adopted are nondimensionalized, as listed in the text. Heat conducts from left to right throughout the time and the temperatures on two lateral boundaries are fixed. Upper and lower boundaries are thermally insulated. The critical temperature Tc is set to be 1. (a)–(d) The device functions as a concentrator at temperature below 0.9 and (e)–(h) the device is turned to be the same as the background when the temperature is higher than 1.1. The temperature distribution is denoted by the rainbow color surfaces, while the isothermal lines are indicated by the white lines. We take the snapshots of temperature distributions at time (a), (e) $t = 2$; (b), (f) $t = 6$; (c), (g) $t = 10$; and (d), (h) $t = 14$ [69].

5 结 论

变换热学为随心所欲地控制热流提供了一种理论方法, 此外, 它为扩散系统带来了坐标变换理论. 回顾当前热超构材料的发展, 可以看出传统的热超构材料 (热隐身衣、热聚集器、热旋转器) 通常由容易获取的廉价材料组成, 在材料内部实现热流操控的同时, 不会对外场的热传导产生影响. 这一性质可以让这些材料作为非侵入式的热流调节元件, 服务于大型热传导器件的内部. 而该领域最新的进展——非线性热超构材料可以用来设计并制成宏观热二极管和随温度变化可改变自身功能的智能材料. 利用该原理设计的热二极管具有非常可观的整流比, 有望成为热学计算机的基础元件, 例如: 将热学计算机与传统电子计算机杂化, 可以"变废为宝", 利用热能进行计算从而提高现有计算机的效率, 并减少能量损耗. 诚然, 变换热学的发展历史还非常短暂, 接下来, 我们认为它可能会在以下四个方向取得新的发展.

1) 与变换光学相关的方向

自2006年以来, 变换光学发展出了很多新的和重要的推论. 因此, 非常多的具有新颖电磁波超构材料被设计出来甚至实验上得以实现. 其中, 电磁波隐身衣、聚集器、旋转器等在热学中都有了对应的副本. 另一方面, 基于变换光学, 更多的根植于波动本质符合波动方程描述的电磁波器件比如超散射体等也应运而生. 像这种器件在热传导中并没有相似的设计, 这主要是由于热传导的主导方程式——扩散方程. 然而, 这些电磁场设备能够激发更多的热场中的新颖材料设计, 比如, 电磁场中的超散射体可能帮助科研工作者设计一种热超级吸收器用来收集热能. 在变换光学理论的影响下, 还有很多具有新颖功能的其他物理场中的超构材料可以被引入热传导领域并发展为具有特殊功能的热超构材料.

2) 与热传导相关的方向

当然, 在实验上非常有必要通过各种不同的结构实现理论上提出的几种热超构材料, 并进一步在各个领域应用它们去随心所欲地控制热流. 那么为了将来的研究, 缩小基础研究和实际应用之间的鸿沟需要被提上日程. 除此之外, 在此还要多提及一下我们之前讨论的全部器材都是被放置在外场中, 且都是不考虑热源存在的. 我们也许可以将热源纳入考量, 设计一种新的超结构材料将热源包裹, 制成一种超级热收集器. 这种器件可以完全保存热源耗散出来的热能, 从而让热源保持恒温, 或者将这些热能无损地应用到其他需要热能的地方. 这看起来难以置信, 但很有可能实现. 这是因为坐标变换为材料设计提供了巨大的自由度. 我们甚至可以将一个换装区域拉伸到无穷远处, 从而使得耗散的热能永远也无法离开这个区域. 很明显, 这种超级热能收集器具有非常多的潜在应用, 比如石油的油管输送等.

3) 与三种热传递方式相关的方向

众所周知, 热传递有三种方式, 即: 热传导、热对流以及热辐射. 宽泛地讲, 在固体中热传导占据主导作用, 尽管热辐射和对流是不可避免的, 但热对流的相对影响非常有限. 即便如此, 就算在固体中为了精确控制热流, 我们也需要考虑到至少两种热传递方式的共同作用. 幸运的是, 由于热辐射是通过电磁波的形式发散的, 这可以被纳入变换光学的控制领域. 那么, 为了能够更好地控制固体中的热流, 有必要将变换光学和变换热学结合起来. 在液体和气体中, 热对流是主要的热传递形式, 当然其他两种方式仍然伴随存在. 为此, 人们需要建立热对流方程所满足的变换流体理论, 并设计相应的超构器件. 然后再与之前提到的热传导 (变换热学) 材料和热辐射 (变换光学) 材料结合起来. 很明显, 这会遭遇非常多的困难和挑战. 另一方面, 值得一提的是除了在固体, 液体和气体中的热传导作用, 热还能够通过热辐射在真空中传递. 在这种情况下, 我们可以利用变换光学理论来设计对应的热超构材料. 然而, 考虑到热辐射的形式, 此处存在一个巨大的挑战, 那就是如何制造一个能够在全频域下都能工作的电磁波材料. 在这方面, 仍需要更多的研究和理论来克服.

4) 与组成材料性质相关的方向

热超构材料是通过将不同材料组分以特殊结构组配的新型材料. 对于材料组分, 很有必要将现在的线性响应推广到非线性响应. 更进一步地讲, 人们还应该研究宏观热传导机理和微观热传导机理之间的异同, 从而设计全尺度应用的材料. 同时, 一些新产生的微观热材料也将影响人们对宏观热传导的理解, 并激发更多的研究. 这类探索在芯片降温和太阳能收集上有非常巨大的潜在应用价值.

总而言之, 传统的变换热学理论和温度相关的非线性变换热学理论以及在其指导下设计的热超构材料可以在经济、民生、军事等领域产生更多的具有奇异功能的新颖材料.

参考文献

[1] Veselago V G 1968 *Physics-USPEKHI* **10** 509
[2] Leonhardt U 2006 *Science* **312** 1777
[3] Pendry J B, Schurig D, Smith D R 2006 *Science* **312** 1780
[4] Alitalo P, Tretyakov S 2009 *Mater. Today* **12** 22
[5] Padilla W J, Basov D N, Smith D R 2006 *Mater. Today* **9** 28
[6] Zhao Q, Zhou J, Zhang F L, Lippens D 2009 *Mater. Today* **12** 60
[7] Wood J 2008 *Mater. Today* **11** 40
[8] Jiang W X, Chin J Y, Cui T J 2009 *Mater. Today* **12** 26
[9] Lax M, Nelson D F 1976 *Phys. Rev. B* **13** 1777
[10] Leonhardt U, Philbin T G 2009 *Prog. Opt.* **53** 69
[11] Schurig D, Pendry J B, Smith D R 2006 *Opt. Express* **14** 9794
[12] Milton G W, Briane M, Willis J R 2006 *New J. Phys.* **8** 248
[13] Shalaev V M 2008 *Science* **322** 384
[14] Chen H Y, Chan C T, Sheng P 2010 *Nature Mater.* **9** 387
[15] Pendry J B, Maier S A 2012 *Science* **337** 549
[16] Schurig D, Mock J J, Justice B J, Cummer S A, Pendry J B, Starr A F, Smith D R 2006 *Science* **314** 977
[17] Chen H Y, Chan C T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 183518
[18] Cummer S A, Schurig D 2007 *New J. Phys.* **9** 45
[19] Norris A N 2008 *Proc. R. Soc. Lond. A: Math. Phys. Sci.* **464** 2411
[20] Farhat M, Enoch S, Guenneau S, Movchan A B 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 134501
[21] Liu B, Huang J P 2009 *Euro. Phys. J. Appl. Phys.* **48** 093901
[22] Brun M, Guenneau S, Movchan A B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 061903
[23] Su Q, Liu B, Huang J P 2011 *Front. Phys.* **6** 65
[24] Zhang S, Xia C G, Fang N 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 024301
[25] Parnell W J, Norris A N, Shearer T 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 171907
[26] Farhat M, Guenneau S, Enoch S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 024301
[27] Milton G W, Nicorovici N A P 2006 *Proc. R. Soc. Lond. A, Math. Phys. Sci.* **462** 3027
[28] Stenger N, Wilhelm M, Wegener M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 014301
[29] Chen H Y, Yang J, Zi J, Chan C T 2009 *EPL* **85** 24004
[30] Zhang S, Genov D A, Sun C, Zhang X 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 123002
[31] Greenleaf A, Kurylev Y, Lassas M, Uhlmann G 2008 *New J. Phys.* **10** 115024
[32] Diatta A, Guenneau S 2011 *J. Opt.* **13** 024012
[33] Greenleaf A, Kurylev Y, Lassas M, Leonhardt U, Uhlmann G 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 10169
[34] Fan C Z, Gao Y, Huang J P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 25190767
[35] Chen T Y, Weng C N, Chen J S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 114103
[36] Li J Y, Gao Y, Huang J P 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 074504
[37] Yu G X, Lin Y F, Zhang G Q 2011 *Front. Phys.* **6** 70
[38] Guenneau S, Amra C, Veynante D 2012 *Opt. Express* **20** 8207
[39] Narayana S, Sato Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 214303
[40] Schittny R, Kadic M, Guenneau S, Wegener M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 195901
[41] Guenneau S, Amra C 2013 *Opt. Express* **21** 6578
[42] Han T C, Yuan T, Li B W, Qiu C W 2013 *Sci. Rep.* **3** 1593
[43] Guo Y, Jacob Z 2013 *Opt. Express* **21** 15014
[44] Narayana S, Savo S, Sato Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 201904
[45] Ma Y G, Lan L, Jiang W, Sun F, He S L 2013 *Npg. Asia Mater.* **5** e73
[46] He X, Wu L Z 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 211912
[47] Gao Y, Huang J P 2013 *EPL* **104** 44001
[48] Ball P 2012 *Nature Mater.* **11** 666
[49] Shen X Y, Huang J P 2014 *Int. J. Heat Mass Trans.* **78** 1
[50] Shen X Y, Chen Y X, Huang J P 2016 *Commun. Theor. Phys.* **65** 375
[51] Chen Y X, Shen X Y, Huang J P 2015 *Euro. Phys. J. Appl. Phys.* **70** 20901
[52] Zhu N Q, Shen X Y, Huang J P 2015 *AIP Adv.* **5** 053401
[53] Han T C, Bai X, Thong T L J, Li B W, Qiu C W 2014 *Adv. Mater.* **26** 1731
[54] Chen H S, Wu B I, Zhang B, Kong J A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 063903
[55] Ruan Z C, Yan M, Neff C W, Qiu M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 113903
[56] Yan M, Ruan Z C, Qiu M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 233901
[57] Greenleaf A, Lassas M, Uhlmann G 2003 *Physiol. Meas.* **24** 413
[58] Huang J P, Yu K W 2006 *Phys. Rep.* **431** 87
[59] Xia T K, Hui P M, Stroud D 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 2736
[60] You C Y, Shin S C, Kim S Y 1997 *Phys. Rev. B* **55** 5953
[61] Shi L H, Gao L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 195121
[62] Nan C W, Birringer R, Clarke D R, Gleiter H 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 6692
[63] Gao L, Zhou X F, Ding Y L 2007 *Chem. Phys. Lett.* **434** 297
[64] Mackay T G, Lakhtakia A 2005 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **7** 669
[65] Landau L D, Lifshitz E M 1984 *Electrodynamics of Continuous Media* (city Amsterdam: Elsevier)

[66] Zhang M, Che Z H, Chen J H, Zhao H Z, Yang L, Zhong Z Y, Lu J H 2010 *J. Chem. Eng. Data* **56** 859
[67] Han T C, Gao D L, Thong T L J, Li B W, Qiu C W 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 054302
[68] Li Y, Shen X Y, Wu Z H, Huang J Y, Chen Y X, Ni Y S, Huang J P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 195503
[69] Li Y, Shen X Y, Huang J P, Ni Y S 2016 *Phys. Lett. A* **380** 1641

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Transformation thermotics: thermal metamaterials and their applications*

Shen Xiang-Ying Huang Ji-Ping†

(*Department of Physics and State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(Received 26 May 2016; revised manuscript received 4 July 2016)

Abstract

Heat transportation is one of the most ubiquitous phenomenon in the mother nature. Manipulating heat flow at will is of tremendous value in industry, civil life and even military. It would be a common sense that in different materials thermal properties are different. According to this knowledge people may design thermal materials to control heat conduction. One of the most common and successful example is blanket, which has been invented for thousands of years to keep us warm in cold days and keep icecream cool in summer. However, those great inventions are not powerful enough to manipulate heat flow at will. So there are still a lot of demands for designing the so-called metamaterials which have special properties that should not exist in nature.

In 2006, Leonhardt and Pendry's research group (Pendry, Schurig and Smith) independently proposed a type of optical metamaterial which is also called invisible cloak. This device is well known for bending light around an object to make it invisible. Such a significant progress soon enlightened a lot of scientists in different aspects since it offers a powerful approach to design metamaterials. The principle of invisible cloak, which is concluded as transformation optics has been applied to light waves, acoustic, seismic, elastic waves, hydrodynamics and even matter waves as they all satisfy with wave equation.

Although the conduction equation which governs the process of heat conduction is totally different from wave equation, from 2008 to 2012, Fan's group and Guenneau's group established the theoretical system of transformation thermotics. Since then, many thermal metamaterials with novel thermal properties have been figured out. Therefore, a boom in transformation thermotics and thermal metamaterials has begun.

In this article, we will introduce some most recent achievements in this field, including novel thermal devices, simplified experimental method, macro thermal diode based on temperature dependent transformation thermotics, and the important role that soft matters play in the experimental confirmations of thermal metamaterials.

These works pave the developments in transformation mapping theory and can surely inspire more designs of thermal metamaterials. What is more, some approaches proposed in this article provide more flexibility in controlling heat flow, and it may also be useful in other fields that are sensitive to temperature gradient, such as the Seebeck effect and many other domains where transformation theory is valid.

Keywords: transformation thermotics, thermal metamaterial, soft matter

PACS: 81.05.Xj, 74.25.fc, 44.90.+c **DOI:** 10.7498/aps.65.178103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11222544), and the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 16ZR1445100).

† Corresponding author. E-mail: jphuang@fudan.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

DNA及基于DNA链替换反应的分子计算

肖石燕　梁好均

DNA and DNA computation based on toehold-mediated strand-displacement reactions

Xiao Shi-Yan　Liang Hao-Jun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 178106 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.178106
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178106
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于虚拟开车环境的自闭症儿童脑电样本熵
Sample entropy of electroencephalogram for children with autism based on virtual driving game
物理学报.2016, 65(10): 108701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.108701

基于频率切片小波变换和支持向量机的癫痫脑电信号自动检测
Automatic seizure detection of electroencephalogram signals based on frequency slice wavelet transform and SVM
物理学报.2016, 65(3): 038703　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.038703

基于AdaBoost算法的癫痫脑电信号识别
Recognition of epilepsy electroencephalography based on AdaBoost algorithm
物理学报.2015, 64(12): 128701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.128701

基于自适应模板法的脑电信号转移熵分析
Transfer entropy analysis of electroencephalogram based on adaptive template method
物理学报.2015, 64(8): 088701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.088701

改进的相对转移熵的癫痫脑电分析
Analysis on relative transfer of entropy based on improved epileptic EEG
物理学报.2014, 63(21): 218701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.218701

专题: 软物质研究进展

DNA及基于DNA链替换反应的分子计算*

肖石燕[1)] 梁好均[1)2)†]

1) (中国科学院软物质化学重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

2) (合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(2016年5月26日收到; 2016年6月15日收到修改稿)

DNA是生物遗传信息的载体, 同时也是一种理想的生物相容材料. 单链黏性末端(toehold)协助的链替换反应是DNA常温纳米技术的基础. 利用DNA的碱基互补特性和碱基序列的可编程性, 人们可以基于DNA链替换反应构建分子机器并对其运转进行精确调控, 实现各种复杂分子计算. 本文回顾了近年来DNA结构和力学性质方面的研究进展, 探讨DNA链替换反应的微观理解, 介绍DNA分子计算领域的最新成果, 以及它在DNA恒温自组装等方面的应用.

关键词: DNA力学性质, 链替换反应, 分子计算, 自组装

PACS: 81.16.Fg, 87.85.–d, 87.10.Tf, 87.14.gk **DOI:** 10.7498/aps.65.178106

1 引 言

脱氧核糖核酸(deoxyribonucleic acid, DNA)是生物遗传信息的载体, 它是由腺嘌呤(adenine, A)、胸腺嘧啶(thymine, T)、胞嘧啶(cytosine, C)、鸟嘌呤(guanine, G)四种碱基通过氢键互补配对, 以脱氧核糖(五碳糖)为骨架形成的双螺旋生物大分子(图1). 这些碱基沿着DNA长链所排列而成的序列, 可组成遗传密码, 指导蛋白质的合成. DNA的骨架由脱氧核糖和磷酸基团通过磷酸二酯键相连构成并排列在外侧, 配对的碱基则通过π—π作用堆叠在分子内部.

目前, 人们对DNA结构的认识主要基于X射线晶体衍射数据. B-DNA通常被认为是生理环境中存在的最普遍的DNA构型. 标准B-DNA的横截面宽度为2 nm, 一个螺旋周期为3.4 nm, 包含10.5个碱基对; 两条反平行单链形成两个沟槽: 大沟宽度约2.2 nm, 小沟宽度约1.2 nm. 与离子等其他分子作用时, 大小沟槽的结合位点和结合强度存在显著的差异. 与DNA作用的特异性蛋白, 可以通过大小沟槽与特定序列的DNA片段结合, 从而完成相应的生理功能. 除B-DNA外, A-DNA和Z-DNA是另外两种较为常见的构型.

显然, DNA具有精细的内部结构. 同时, 作为一种生物大分子, 长链DNA又是一种高分子. 当DNA链长超过1000个碱基对(bp)时, 人们采用蠕虫链模型(worm-like chain, WLC)来描述DNA[1]. 正常生理条件下, DNA持久长度的测量值约为50 nm, 即150 bp的长度. 当DNA足够长, 我们可以忽略碱基序列, 而视其为结构均一的大分子; 不过在真实的生理条件中, DNA生物功能的完成往往与其短链尺度上的结构和柔顺性相关. 这对DNA物理性质的描述提出了挑战, 因此, 我们需要谨慎考虑WLC模型在这个尺度上是否适用. 研究DNA的物理性质, 不仅可以加深我们对DNA认识, 同时也为其在生物化学领域中的应用打下基础.

DNA的碱基互补特性, 使其功能不只局限于作为遗传物质, 同时也是一种理想的生物相容材料. 在DNA双链上保留一定长度的单链结合位

* 国家自然科学基金(批准号: 91427304, 21434007, 21574122, 51573175, 21404098)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB821500)资助资助课题.

† 通信作者. E-mail: hjliang@ustc.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

点 (toehold 端, 即黏性末端), 即可以与具有互补端的 DNA 双链相结合, 从而启动分支迁移反应. 基于 DNA 碱基互补配对特性, Seeman 于 1982 年提出将经特殊设计的 DNA 序列通过自组装构建纳米器件 [2], 为复杂 DNA 纳米器件的设计和构造提供了思路. 经过数十年的努力, 人们已经可以构建各种复杂的纳米结构, 为 DNA 纳米器件的进一步应用打下了基础. 与此同时, Mirkin 等将具有黏性末端的 DNA 接枝到金纳米粒子表面 [3,4], 并通过连接链 (linker) 将两种不同的金纳米粒子连接在一起, 从而实现 DNA 修饰的金纳米粒子的聚集反应. 最近几年, 人们基于这种方法构造了金纳米粒子的三维有序结构, 取得可控有序组装的突破 [5].

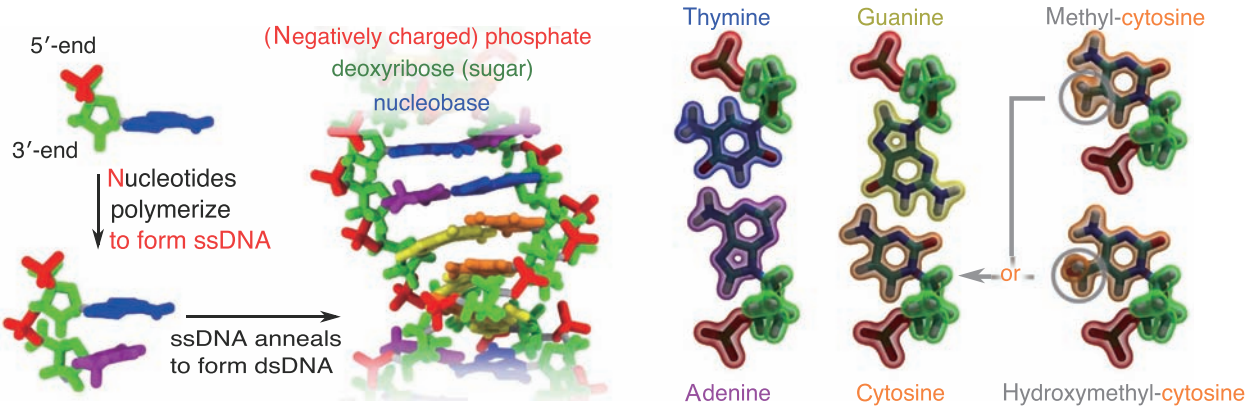


图 1 碱基、核苷酸、单链和双链 DNA 结构图 [6]

Fig. 1. Chemical model of DNA [6].

早期的 DNA 纳米器件构造是将长、短链 DNA 严格退火实现的. 在细胞生理环境中, 生物大分子是在恒温条件下组装形成纳米器件, 完成生物功能, 并能针对细胞或者外部环境调整其组装过程和组装结构. 鉴于恒温 DNA 纳米技术在生物医学和生物纳米材料领域中的重要意义, 近年来, DNA 在特定环境中的恒温自组装受到了广泛的关注. DNA 恒温自组装的基础是 toehold 调控的链替换反应. Toehold 在反应中的作用是为 DNA 链分支迁移反应提供立足点. Toehold 协助的链替换反应使人们能够在恒温条件下构建 DNA 分子机器和复杂 DNA 反应网络, 从而实现特定的计算功能.

在本文中, 我们回顾了 DNA 物理性质、DNA 链替换反应以及 DNA 分子计算等方面的发展历程, 介绍了本领域的重要研究方向和主要问题, 并探讨未来的可能发展趋势.

2 DNA 的结构和力学性质

2.1 DNA 的结构和力学性质

长度只有十几至几十个碱基对的 DNA, 其自身构象的柔顺性和构象转变, 以及 DNA 和蛋白质相互作用是核小体内 DNA-组蛋白作用的关键. 因此, DNA 自身结构和构象转变受到了科学家们的广泛关注 [6]. 近年来 Olson 和 Zhurkin [7] 和 Orozco 等 [8] 采用全原子分子动力学 (MD) 方法对溶液环境中 DNA 弯曲和构象转变做了大量的研究工作. 尤其需要提到的是, 北京大学孙育杰、苏晓东和哈佛大学谢晓亮等通过单分子全内反射荧光显微镜实验表明两个不同的 DNA 结合蛋白可以影响各自对 DNA 的结合能力, 而且其变化随着两个蛋白之间 DNA 链的长度同时增强或变弱, 呈现周期性变化, 这个周期大约是 10 个碱基对, 正好是 DNA 的一个双螺旋周期, 并且这种效应的大小会随着两个蛋白之间的距离增加而衰减. 他们证明这种效应是由蛋白质结合到 DNA 上导致的 DNA 双螺旋的构象变化即 DNA 的别构效应引起的 [9]. Yin 等 [10] 通过实验结合理论研究了双链 DNA 错配碱基打开闭合的过程, 并发现其打开的时间寿命为 10 ms. 这些研究工作大大加深了我们对 DNA 结构和构象转变的认识.

描述 DNA 长链特征最重要的参量是持久长度. 细胞环境中带正电的金属离子, 比如 Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} 等, 会在 DNA 分子周围形成致密的反离子层. 鉴于离子环境对 DNA 刚性的重要影响, 不同离子环境和离子浓度中 DNA 的持久长度是人

们关注的重要问题. 通过光散射[11−13]、流动双折射[14,15]、光镊[16] 等手段, 人们发现当NaCl 浓度小于生理浓度(约0.1 M)时, 随着浓度的降低(到约1.0 mM), DNA持久长度从50 nm左右增加到100 nm左右, 各种研究方法测量得到的持久长度和离子强度的关联性都比较一致. 当离子浓度较高, 尤其是当离子浓度高于0.1 M NaCl时, 部分实验数据表明离子浓度的增加对DNA持久长度影响非常微弱[17−19]; 而另外一些结果[11−15,17] 则表明在大约1.0 M NaCl浓度中, DNA持久长度降低到30 nm左右. 前面的实验结果与Odijk, Skolnick和Fixman(OSF)的理论[20,21] 一致, 即当一价离子浓度高于0.05 M左右时, DNA持久长度与离子浓度关联极为微弱. 而后面的实验数据很好地符合了Manning的理论预测[22]. 不论在实验和理论上, DNA持久长度在高离子浓度下的分歧暴露出人们对DNA 物理性质理解的不足: 静电排斥作用和碱基对之间的π—π 堆叠作用是如何决定DNA刚性. 在OSF理论中, 认为DNA骨架的静电排斥作用会因为环境中的离子屏蔽而被减弱, 因此, DNA刚性主要由碱基对间的π—π作用决定, 静电作用在其中的贡献很小. Manning 的理论则正好相反, 通过计算中性DNA “null isomer”模型的持久长度, 他提出在生理环境下, π—π堆叠作用仅仅贡献DNA整体持久长度的约14%. 人们也尝试从实验上去回答这个问题, 但是很遗憾, 实验结果进一步加大了人们在这个问题上的分歧.

此外, 人们尝试采用多尺度分子动力学模拟(见图2)研究了DNA刚性的来源. Manning的DNA “null isomer”模型为人们理解DNA刚性提供了很好的研究思路, 即通过DNA中性化模型分离静电作用, 从而有针对性地研究静电排斥作用对DNA结构和力学性质的影响. 2002年, Olson和Manning[23] 通过12个碱基对长度的全原子分子动力学模拟发现, 如果将双链DNA 一侧的六个磷酸基团电荷减少, 会导致DNA自发弯向中性一侧(弯曲角度达到7°—11°). 同时发现, 甲基磷酸基团将会显著地影响DNA的大小沟结构. 2008 年美国密苏里大学Tan和Chen采用“tightly bound ion”理论研究了离子-DNA作用对DNA弯曲的影响[24]. 他们发现DNA弯曲能和弯曲取向与金属离子的价态、离子半径和浓度密切相关. 2014 年, 中国科学技术大学梁好均课题组[25] 采用全原子动力学模拟, 发现DNA中性化对DNA构象柔顺性的影响具有序列依赖性. 武汉大学谭志杰课题组 [26−28] 研究了一价和多价金属离子对单链核酸结构和持久长度的影响, 发现离子价态对链塌缩的显著影响; 并通过全原子分子动力学和Monte Carlo方法研究发现6个碱基长度的短链DNA有显著的弯曲和拉伸柔顺性. 2011年, 来自美国北卡大学教堂山分校的Savelyev和马里兰大学Papoian 采用分子重整化群粗粒化方法(MRG-CG)建立了DNA 的粗粒化模型[29], 通过分子动力学模拟计算正常DNA和中性DNA分子的持久长度, 他们声称正常DNA和中性DNA的持久长度相差约17 nm, 即静电作用对持久长度的贡献约为 35%[30]. 这个研究结论与OSF和Manning的理论预测都存在较大的差异. 鉴于粗粒化DNA模型对DNA分子结构细节的忽略, 尤其是对DNA序列差异性描述不够充分[31], 采用全原子方法在更长的时间尺度和更大的空间尺度上对这个问题进行研究依然非常必要.

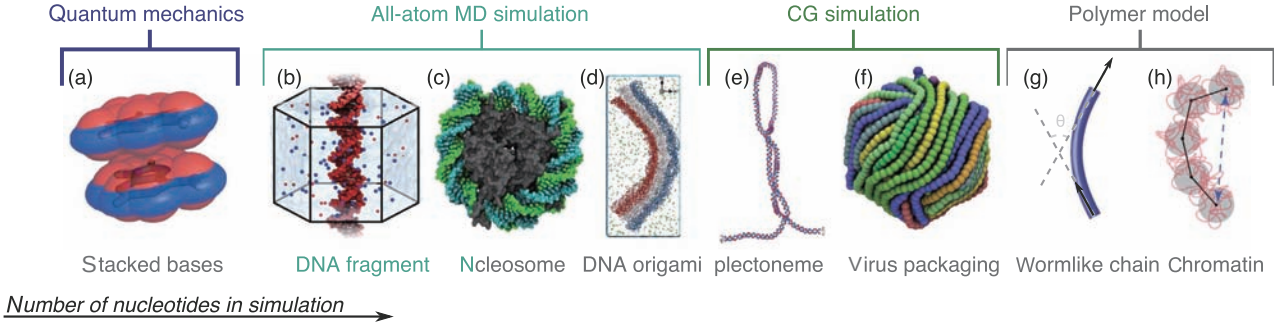


图2 多尺度DNA分子模拟方法[6]

Fig. 2. Nucleic acid systems that represent the range of scales amenable to various computational and theoretical methods[6].

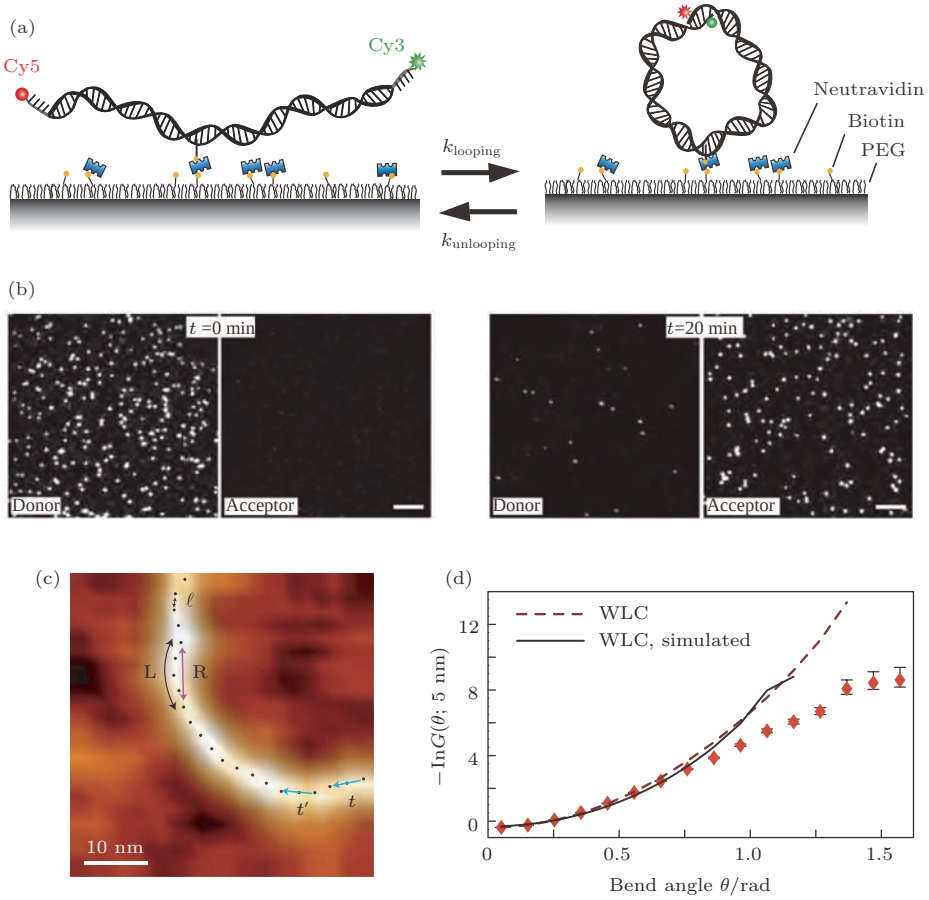


图 3 (a) 使用生物素将被能量共振转移供体 (Cy3) 和受体 (Cy5) 分子修饰的 DNA 分子连接在表面上; 实验初始时, 处于缓冲液中的系统没有金属离子存在以保证 DNA 处于打开状态, 即 (b) 左图; 然后加入浓度为 1 M 的 NaCl 溶液, (b) 右图为 20 min 时的供体和受体荧光图; 比例尺为 5 mm; (c) DNA 的原子力显微镜 (AFM) 高清扫描图; (d) DNA 弯曲角度与其概率分布对数取负做图, 红点为实验结果, 虚线为 WLC 理论结果, 黑色实线为 WLC 模型对应的模拟原子力显微镜 (AFM) 结果; (a) 和 (b) 为 Vafabakhsh 和 Ha 的实验结果 [46], (c) 和 (d) 为 Wiggins 等的实验结果 [44]

Fig. 3. (a) DNA molecules labeled using Donor (Cy3) and acceptor (Cy5) were immobilized on the surface via biotin-neutravidin interaction; (b) fluorescence images representing donor and acceptor channels are shown before (left panels) and 20 min after adding high salt (1 M NaCl) buffer (right panels), scale bar, 5 mm; (c) high-resolution AFM images of DNA chain; (d) negative logarithm of the observed probability distribution function. (a) and (b) are the experimental results taken from the studies of Vafabakhs and Ha[46], (c) and (d) are the experimental studies performed by Wiggins *et al.* [44].

2.2 短链DNA刚性及其理论模型

从高分子物理的角度, 对由 N 个长度为 l_0 的链段组成的大分子, Kratky-Prorod (KP) 模型 [32] 认为其能量可以用

$$E_{\mathrm{KP}} = \frac{B}{l_0}\sum_{i=1}^{N-1}(1-\boldsymbol{t}_i\cdot\boldsymbol{t}_{i+1}) = \frac{B}{l_0}\sum_{i=1}^{N-1}(1-\cos\theta_i)$$

表示, 其中 $B = l_{\mathrm{P}}k_{\mathrm{B}}T$ 为弹性模量, $\boldsymbol{t}_i$ 为第 i 个链段的取向, l_{p} 为持久长度, k_{B} 为玻尔兹曼常数, T 为温度, θ_i 为相邻链段夹角. 如果 $l_0\to 0$, $N\to\infty$, 且 DNA 线长度为 $L = Nl_0$, 则有

$$E_{\mathrm{WLC}} = \frac{B}{2}\int_0^L (\mathrm{d}\boldsymbol{t}/\mathrm{d}s)^2\mathrm{d}s.$$

WLC 模型虽然没有考虑 DNA 的复杂结构, 却很好地描述了长链 DNA 分子的性质. 但是, WLC 模型能否适用于长度小于 100 bp 的 DNA 链段, 最近引起了人们的关注和争议 [33,34]. 2005 年前后, Cloutier 和 Widom [35,36] 在长约 100 bp 的双链 DNA 片段成环反应实验研究中发现, 其首尾相连成环的速率是 WLC 模型预测值的 3—5 倍. 为了解释这个出乎意料的现象, 人们开始寻找可能的理论

和实验证据. 人们首先研究DNA纽结(kink)结构在其中的可能作用. 早在1975年, Crick和Klug[37]就提出, 短链DNA成环时, DNA的弯曲并不是均匀的, 而可能发生kink从而大大降低成环能; 而后在核小体的晶体结构中也确认了kink结构的存在[38−40]. 因此人们尝试在理论上引入kink从而解释短链DNA的柔顺性. 他们建议, 如果在DNA链段碱基堆叠强度较弱的部分, 碱基对在保持配对的情况下以一定的可能性发生kink[41], 局部单链(bubble)[42]或者碱基对发生破缺而打开(opening)[43], 从而导致短链DNA表现出更强的柔性. 在WLC模型中, DNA链段之间的弹性能是基于弹簧势, 即

$$E_{\mathrm{WLC}} = \frac{1}{2} k_{\mathrm{B}} T (l_P / l) \theta_i^2 .$$

Wiggins等[44]提出更柔的势能函数, 即$E_{\mathrm{LSEC}}(\theta) = \alpha |\theta| k_{\mathrm{B}} T$, 来描述DNA链段之间的弯曲, 并建立了LSEC模型. 其中α为调控参数, 如果链段长度设为$l = 2.5$ nm, 则$\alpha = 6.8$. 2014年, Cao等[45]将WLC模型推广至C-WLC模型以期望描述DNA在短链尺度上的柔性.

WLC模型是否适用于短链DNA的争论依然在继续. Wiggins等[44]采用AFM研究短链DNA弯曲的实验数据表明, DNA自发大角度弯曲远超WLC的预测(图3(b)). 2012年, Vafabakhsh和Ha[46]将长度小于100 bp的DNA短链中部固定在芯片表面上, 然后使用单分子荧光共振能量转移(smFRET)研究其成环的速率. 研究结果再一次证明了DNA在短链尺度上不同寻常的柔性[46](图3(a)). 同时, 也有学者尝试通过实验证明WLC模型在描述短链DNA柔顺性的可行性. Du等[47]尝试从技术角度否认Cloutier和Widom的短链DNA成环实验结论. Mastroianni等[48]通过大量的X-射线小角散射实验以期望证明WLC模型在短链尺度上同样适用, 并宣称其结果证明WLC模型可以描述链长为$1/3l_{\mathrm{p}}$到$2/3l_{\mathrm{p}}$的DNA的构象涨落. 2007年, Mazur[49]采用MD模拟计算了短链DNA自发弯曲角度分布, 宣称短链DNA的模拟数据是完全支持WLC模型的, 而不支持Wiggins等关于短链DNA的AFM实验数据[44]以及为解释AFM数据提出的SEC模型[41]. 但作者同时也表示, DNA分子力场有可能导致数据不够准确[49]. 2014年, Mazur[50]采用AFM测量了长度短至1个螺旋周期的DNA弯曲, AFM数据表明WLC模型完全适用于长度大于3个螺旋周期(即10.5 nm)的DNA.

3 DNA链替换反应

3.1 DNA链替换反应的基本原理

单链DNA通过碱基互补配对形成双链DNA分子. 利用DNA链间这种特殊的相互作用, DNA在生物体内能够有效进行遗传信息的储存和复制[51]. 同时作为一种生物相容材料, 由于其精确的碱基互补配对、可预测和热可逆碱基相互作用、相对简单的化学合成和修饰以及序列可编程等特性, DNA分子被广泛地用于DNA纳米结构和纳米器件的构建、生物传感、药物输送等.

基于DNA碱基互补配对的特异性, Seeman[2]于1982年提出将经特定设计的DNA序列通过自组装构建纳米器件. 基于这种想法, 人们通过合理设计, 将长短链DNA严格退火, 从而构建一维、二维[52,53]和三维复杂纳米结构和纳米器件[54−58].

在细胞生理环境中, 生物大分子是在恒温条件下组装形成纳米器件, 并能针对细胞或者外部环境调整其组装过程和组装结构. 鉴于恒温DNA纳米技术在生物医学和生物纳米材料领域中的重要意义, 近年来, DNA在特定环境中的恒温自组装受到了广泛的关注[59,60].

DNA恒温自组装的基础是toehold调控的链替换反应[61]. toehold调控的链替换反应的具体过程如图4.

图4(a)是双链DNA图示方法; 图4(b)是toehold协助的DNA分支迁移和链替换过程图. Toehold协助的链替换反应类似于化学反应中的置换反应, 反应物为具有toehold黏性末端t^*的t^*-x^*链与链x组成的双链复合物complex-1和单链t-x. 具体反应过程为: 单链t-x作为侵入链(invading strand), 其toehold黏性末端t与complex-1的t^*结合; 然后, 启动侵入链的x链段分支迁移反应逐步替换complex-1的结合链x; 最终的生成物为t-x与t^*-x^*结合形成的新复合结构complex-2以及单链x. Toehold在反应中的作用是为DNA链分支迁移反应提供立足点从而促进反应顺利进行. 因此, toehold端的长度在一定程度上决定了DNA链替换反应速率. 随着toehold长度增

长, 反应速率加快; 当toehold端达到6个碱基时, 溶液DNA 链替换反应速率达到极大值. 通过改变toehold长度和序列, 反应速率的差异可以达到10^6 倍.

为了更有效地调控DNA链替换反应, 2009年, 美国加州理工学院的Zhang和Winfree[62] 引入了toehold exchange反应方案. 它的具体反应方案如图5.

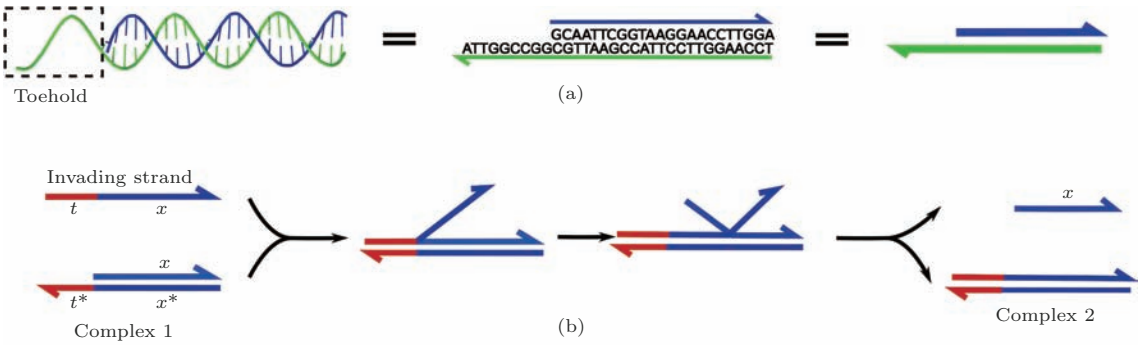


图4 (a) DNA双链结构表示法; (b) toehold协助的链替换反应过程图

Fig. 4. (a) Graphical representation of double strand DNA with a toehold; (b) the process of toehold-mediated strand displacement.

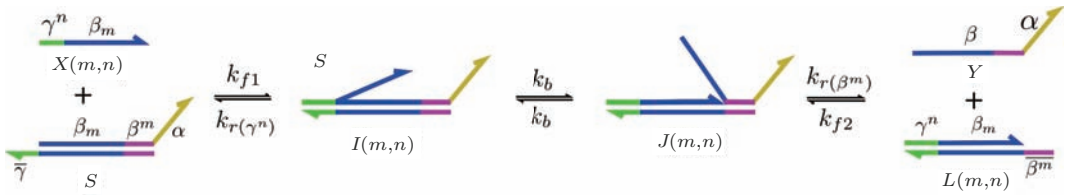


图5 Toehold exchange反应原理示意图

Fig. 5. The principle of DNA toehold exchange reaction.

图5是toehold exchange反应原理示意图. Toehold exchange反应与图4所示的链替换反应方案的差异在于侵入链X在完全结合复合链S后, 原来与S结合的Y链还有一部分链段(β^m)结合在S上, 但因β^m序列较短, 序列间结合强度较小, 在环境热扰动下会自动脱落. 相比于单纯的toehold协助的链替换反应, toehold exchange反应有两个很明显的优势: 1) toehold exchange反应会在产物$L(m,n)$上产生新的toehold黏性末端$\overline{\beta^m}$, 作为下一步链替换反应的toehold, 从而为复杂反应网络的构建提供可能; 2) toehold exchange方案弱化了链替换反应动力学与热力学之间的关联. 对图4中的反应, 反应动力学与热力学之间有很强的关联, 即侵入链toehold末端结合能越强, 反应越快. 但是在toehold exchange反应中, 同时增强暴露和隐藏的toehold端(分别为γ^n和β^m)的结合强度可以加速正逆反应的速率, 但是整体反应的热力学趋势却变化很小. 这就为DNA链替换反应网络和自组装反应过程调控提供了更多的方式. 为定量地描述toehold exchange反应, Zhang和Winfree建立了链替换反应的三步反应模型, 在稳态假设基础上, 推导得到了toehold exchange双分子反应(BM)模型的反应速率:

$$k(\beta^m,\beta_m,\gamma^n) \equiv \frac{k_{r(\beta^m)}k_fk_b}{k_{r(\gamma^n)}k_{r(\beta^m)}+k_{r(\gamma^n)}k_b+k_{r(\beta^m)}k_b}.$$

但是这个速率常数公式与实际实验测量值之间有比较大的差异. 这是因为, 1) BM反应模型中并没有考虑到toehold exchange反应存在中间态; 2) 模型要求反应物$X(m,n)$和S的浓度必须足够小, 即

$$[C] < C_{\rm crit} = \frac{0.1}{k_f} \times \frac{k_{r(\gamma^n)}k_{r(\beta^m)}+k_{r(\gamma^n)}k_b+k_{r(\beta^m)}k_b}{k_{r(\beta^m)}+k_{\rm b}}.$$

上式中的各参数为toehold exchange反应各步骤的反应常数, 具体可见图5, 其中 $k_{f_1}=k_{f_2}=k_f$.

3.2 DNA链替换反应的微观理解和速率调控

DNA链替换反应是DNA常温组装技术的基础, 并已经被大量应用于DNA纳米器件的构建[61]. 但是, 目前人们对DNA链替换反应的微观物理机理缺乏了解, 并难以精确调控其反应速率[63]. DNA链替换反应速率的精确调控是复杂反应网络设计和广泛应用的基础和关键[64]. DNA的结构和功能与溶液环境密切相关. 在考虑温度效应下, 溶剂-DNA 相互作用对DNA分子结构和杂交的影响, 以及溶剂分子在DNA结合和链替换过程中的参与机理尚未得到深入研究. 通常, 人们认为DNA链替换反应的分支迁移过程是一个随机的无规行走. 研究表明, DNA链替换反应的分支迁移过程的每一步行走都要跨越一定的能垒 $\Delta G_{\rm s}$, 并具有序列相关性[63]; 而不是通常人们所设想的随机无规行走. 但到目前为止, 在理论和实验上都没有获得精确的 $\Delta G_{\rm s}$ 数值.

在反应速率调控方面, 牛津大学Turberfield等[65]在toehold和分支迁移链段之间引入空白链段(spacer)以及在分支迁移链段引入错配[66]的方式来调节DNA链替换反应速率. 加拿大滑铁卢大学Liu等[67,68]通过在溶液中加入醇类等有机小分子来调节DNA beacon的杂交速率. 他们发现, 有机小分子使DNA熔融温度 T_m 下降, 同时加快DNA杂交过程. 华中科技大学夏帆等发现醇类可以促进DNA的链替换反应[69]. 当把DNA接枝到芯片表面时, 可以通过控制芯片表面DNA的接枝密度、表面曲率、调节DNA自身链长度、溶液pH值和离子浓度等方式调控DNA链替换反应速率[70]. 另一方面, 科学家们尝试通过理论和模拟的手段研究DNA链替换反应的微观机理. Zhang和Winfree[62]以及Yurke和Mills[71]对DNA链替换反应过程速率的早期讨论并未涉及反应的微观机理, Srinivas和Winfree于2013年提出了IEL 模型(intuitive energy landscape model), 以期望从最基本的DNA结合能数据计算得到DNA链替换反应速率[63]. DNA链替换反应速率的理论计算依赖于人们对DNA结合能的准确计算. 目前, 人们最常用的DNA结构预测和结合能计算软件是NUPACK[72]. 除此之外, SantaLucia等在2000 年和2004年针对不同相邻序列结合能、发卡结构、错配以及环状(loop) DNA 结构等情况提出了完整的热力学参数[73,74]. Pyshyi和Ivanova[75]以及Protozanova等[76]分别对碱基堆叠作用能和双链DNA中间单链断裂位点(nick site)提出了自己的解决方案.

DNA粗粒化模型的发展[77]也为人们研究DNA杂化过程的微观机理提供了可能. 2009 年, de Pablo等采用3SPN模型[78,79]研究DNA杂化过程发现, 双链的杂化过程与DNA碱基序列相关[80]. 对重复序列DNA链, 只要有连续四个碱基发生配对, 就可以通过“slithering” 机理完成杂化; 对随机序列DNA链, 杂化过程遵循更为严格的机理, 两条互补单链要么完全配对, 要么以单链存在, 即两条单链DNA某片段碰撞结合从而使整个DNA链段迅速完成杂化. 采用相同的模型, 天津大学何学浩课题组研究了受限条件下双链DNA 的螺旋解开和恢复的过程, 他们发现受限越强, 熔融温度越高[81]. 2013年, Ouldridge 等采用oxDNA[82,83]讨论了DNA杂化动力学过程[84]. 他们发现, 两条单链DNA的部分互补碱基随机结合配对之后, 通过“拉链”(zippering)方式完成其他部分杂化. 杂化反应的启动需要2—3个碱基完成互补配对以抵抗热力学扰动. 模拟结果揭示, 如果初始结合位点不在双链完全结合时的对应位置, DNA将通过“pseudoknot”和“inchworm” internal displacement两种方式最终实现双链完全互补. 模拟结果同时解释了DNA 杂化速率的序列差异. 基于oxDNA模型, 人们研究了DNA发卡的形成[85], DNA镊子[83], 四臂DNA的形成[86]以及其他DNA分子机器的运行机理[87].

4 DNA分子计算和DNA恒温自组装

4.1 DNA计算和复杂反应网络的设计和实现

DNA具有绝大多数生物分子所不具备的碱基互补特性和序列可设计性, 使其可以被用来设计各种复杂的分子机器和反应网络以实现特定的功能, 比如信号放大和DNA计算等, 从而为“智能”药物设计提供一种可能的解决方案. DNA计算最早由美国南加州大学Adleman教授提出, 他于1994年利用DNA计算方法解决了著名的数学难题——“七顶点哈密尔顿路径”[88]. 借助于限制性内切和连接酶[89,90], 或者DNA发卡结构[91−93] 等,

人们成功构建了类似于电子计算机的逻辑运算元件. 2000 年, Yurke 等[61] 提出了 toehold 引导的 DNA 链替换反应. 他们采用三条链, 构建了 DNA 镊子, 利用链替换反应并在燃料链的驱动下, 使镊子“闭合”和“打开”, 成功实现了 DNA 分子机器的运行. 加州理工学院的 Zhang 等[94] 基于 toehold exchange 反应建立了第一个 DNA 催化反应体系. 2006 年, Seelig 等[95] 基于链替换反应构建了 OR, AND 和 NOT 逻辑门, 并实现了信号放大和反馈, Seelig 等的工作表明了采用 DNA 构建大型逻辑运算模块的可能性. 2007 年, Zhang 等[94] 基于链替换反应构建了分子机器反应网络. 2011 年, Qian 和 Winfree[96] 采用可逆链替换反应设计了一种新的逻辑门, 可以压制信号从而过滤噪音. 在此基础上, 他们采用 130 条 DNA 链构建了极为复杂的逻辑电路并实现了四位二进制数的开方运算. 同年, 他们利用 DNA 实现了神经网络计算[97]. 该研究组还利用 DNA 反应设计了模拟生物化学体系的转录振荡系统[98]; 并在理论上论证了 DNA 模拟复杂化学反应网络的可能性[64]. 2015 年, 湖南大学和美国弗罗里达大学谭蔚泓课题组借助于酶和 DNA 分子机器模拟了生物体适应性免疫反应过程[99].

DNA 序列的可编程性使人们可以利用 DNA 链替换反应设计基元反应, 并作为程序语句用于构建复杂反应网络 (类似于“程序”) 实现特定的功能. 2010 年, Soloveichik 等[64] 从理论上论证了利用 DNA 构建化学基元反应的可能性 (图 6 (b)). 2013 年, Chen 等[100] 基于 DNA 链替换反应, 设计了 A + B → C, A + B → C + B, A + B → C + 2B 等基元反应, 并在此基础上设计并实现了由三个基

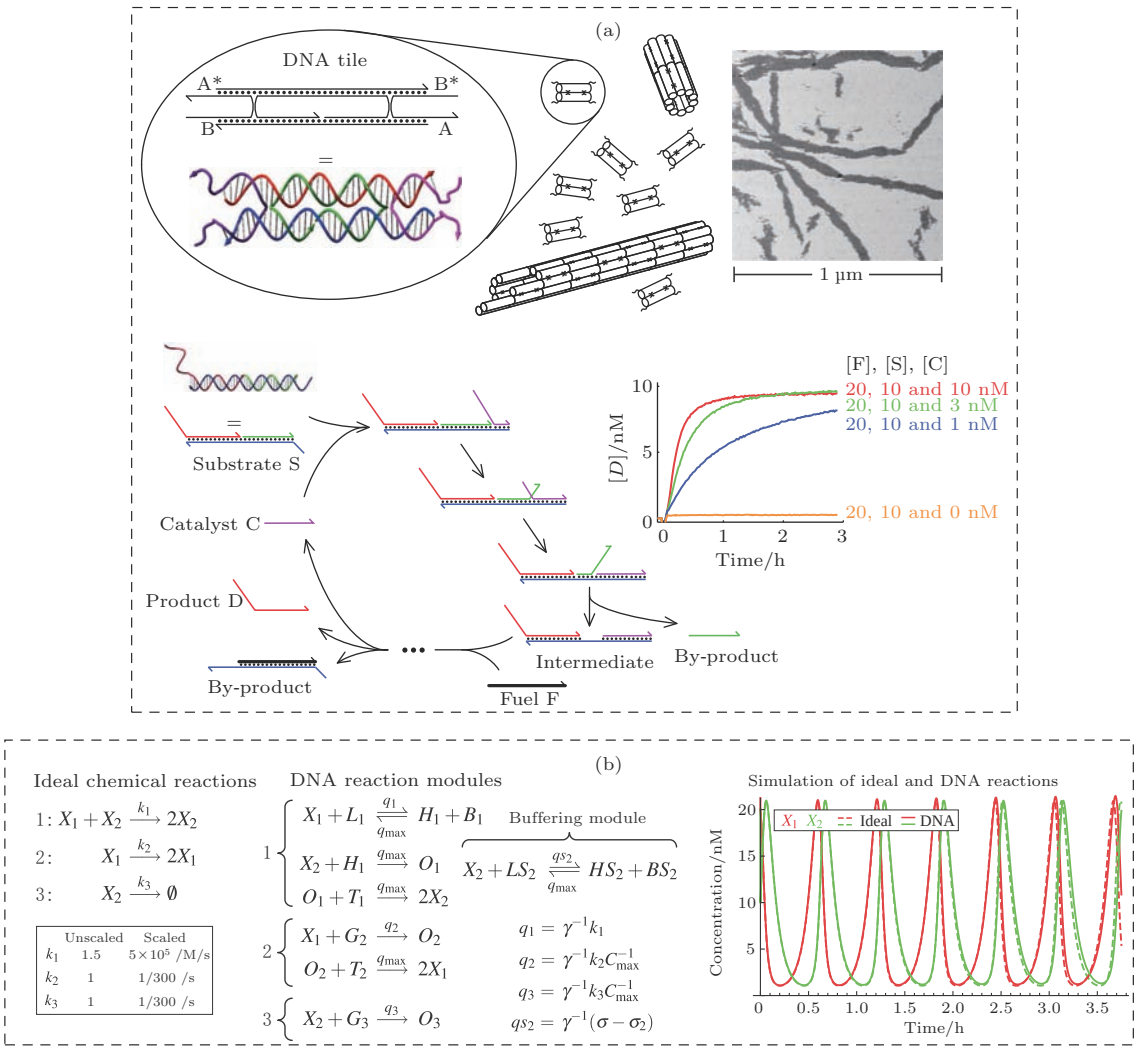


图 6 (a) DNA tile 组装原理图[60], 在这个体系中, 通过循环放大反应释放大量产物链 D, 参与体系组装; (b) 采用 DNA 实现 Lotka-Volterra 化学震荡的理论模型[64]

Fig. 6. (a) Structural and dynamic DNA nanotechnology[60]; (b) Lotka-Volterra chemical oscillator designed using DNA strand displacement reactions[64].

元反应构成的反应串联. 目前, 虽然 Winfree 等[64]从理论上论证了采用 DNA 链替换反应构建 Lotka-Volterra 等化学震荡反应的可行性, 但是最终在实验上实现依然存在极大的挑战. 另一方面, 人们也尝试采用计算机模拟的方法来推动和协助 DNA 反应网络的设计. 比如 Phillips 发布了 DSD 程序包, 可以通过求解 ODE 方程的方法和蒙特卡罗方法模拟基于 DNA 设计的电路逻辑门, 以及其他多种 DNA 复杂反应[101,102]. DNA 反应网络的设计和成功构建依赖于 DNA 链替换反应速率的设置. 但是, 人们目前无法直接从碱基对的配对和堆叠作用等最基本热力学参数推导得到 DNA 链替换反应速率. 因此, DNA 反应网络的理论设计一直是受到人们的关注并亟需得到解决的重要问题.

基于 DNA 链替换反应的一个重要问题是泄露 (Leak). 由于 DNA 纯度和常温下的热力学扰动等原因, DNA 复合双链可能在没有催化链存在的条件下即与环境中的互补链直接发生替换反应, 取代初始配对链从而引发体系反应. 尤其在多级催化反应体系中, Leak 反应会对体系的稳定性和系统的运行产生较大影响[103]. 2014 年, 美国德克萨斯大学奥斯汀分校的 Jiang 等[104]通过在 DNA 发卡结构的 Loop 部分引入错配的方案以抑制 Leak 反应, 在两级发卡催化反应体系中取得了相比于未引入错配的相同体系高达 100 倍的信噪比. 这些工作为在多级催化体系中抑制 Leak 反应做了较好的尝试. 但是, Leak 反应依然是多级 DNA 反应网络中的巨大困扰.

4.2 DNA 恒温可控自组装

随着人们对 DNA 杂交热力学性质了解的加深[73], 精确设计和预测 DNA 器件已经逐渐成为可能. DNA 合成和提纯技术的成熟, 也促进了 DNA 作为一种生物相容材料在纳米器件构建等方面的应用[105]. 粗略地看, 基于 DNA 互补配对方法的 DNA 纳米技术可以分为 DNA 折纸和 DNA 恒温组装技术. 相比于通过 DNA 折纸获得稳定的平衡态结构, 基于 DNA 链替换反应的恒温可控组装技术则更侧重于系统的非平衡态性质.

2000 年, 英国牛津大学 Yurke 等[61]采用 DNA 构建了分子镊子, 并第一次采用 toehold 协助的 DNA 链替换反应控制镊子的闭合和打开. 不同于以往人们主要通过改变环境变量 (比如盐浓度、pH 值、温度等) 来改变和控制分子和分子器件的结构形态, Yurke 等的工作表明 DNA 链替换反应是控制分子器件运行的另外一种可能的有效途径. 2001 年, Simmel 和 Yurke 构建了类似的“纳米制动器”(nanoactuator)[106]. 2002 年, Simmel 和 Yurke 构建了具有三个不同构象的纳米器件, 通过一次加入两对燃料链使纳米器件[107]在三个构象之间依次转换. 2004 年, 美国普渡大学 Tian 和 Mao[108]设计了由两个圆环组成的 DNA 齿轮, 通过加入 DNA 来驱动齿轮转动, 并能控制齿轮的转动方向. 当然, 链替换反应也可以用来调整甚至重构大尺寸的 DNA 纳米结构. 这方面的第一个例子是 Yan 等[109]在 2002 年完成的工作. 他们构造了一个由四个小模块连接组成并可以用 AFM 直接观察的大尺寸纳米器件, 通过链替换反应, 可以使其中的模块旋转 180°, 从而在 PX 和 JX_2 两个形态之间转变. 基于类似的设计思想, Chakraborty 等[110], Zhong 和 Seeman[111], Ding 和 Seeman[112] Feng 等[113], Lubrich 等[114]和 Goodman 等[115]用链替换反应实现了更为复杂的纳米器件结构调整甚至组装. Dirks 等[116]基于 toehold 协助的链替换反应实现了 DNA 单链引发发卡 DNA 链的交替聚合形成数千个碱基长度的 DNA 双链, 随后 Yin 等[93]更将其扩展到 DNA 组装路径和结构形态的控制. 清华大学刘冬生课题组[117,118]利用 DNA 亚稳态构造隐式 toethold 控制分子反应活性. Ricci 等[119,120]设计了基于 pH 值变化的 DNA 链替换反应调控方法. 梁好均课题组[121]基于 pH 响应的 DNA 三链结构设计了 pH 控制的分子机器驱动纳米粒子聚集方案. 尤其需要提到的是, 清华大学刘冬生课题组在 pH 响应的 DNA 组装方向做出了大量重要的工作[122,123]. 另一个有趣的应用是构建 DNA walker, 即利用链替换反应使 DNA 模块在已设计好的路线行走. 2004 年, 美国纽约大学 Seeman 课题组[124]以及加州理工学院 Pierce 课题组[125]构建了一维 DNA walker. 2010 年, Gu 等[126]设计了一种精妙的 DNA walker, 它可以沿着设定的路线行走, 并可以抓起、运送并放下金纳米颗粒. 2012 年, 湖南大学和美国弗罗里达大学 Tan 等[127]设计了一种光响应驱动的 DNA 行走系统, 并通过 AFM 直接观察到了 DNA 纳米器件上的行走过程[128].

DNA 链替换反应也可以用来控制 DNA 自组

装路径, 从而提供一种相比于退火方法更加自由、精确的组装手段. 2004年, Dirks和Pierce[116]引入了DNA杂交链增长反应(HCR)的概念, 通过加入引发链把DNA发卡打开, 形成DNA双链复合结构, 同时暴露出下一级发卡的黏性末端, 由此引发下一级链替换反应, 从而将两个发卡连接起来, 组成一个新的双链复合结构. 2007年, Pierce等[129]把一系列链发卡通过HCR反应连接起来形成直链高分子. 2008年, Turberfield等[130]通过链替换反应将双链DNA单体连接构造了直线链式结构. Yin等[93]更进一步利用HCR方法构建了树枝型的分子. 香港科技大学Xuan和Hsing[131]通过非线性HCR反应, 设计了一种树枝型DNA 纳米结构. Zhang等Winfree实现了DNA催化体系的动态链构象调整[132]并在恒温条件下利用DNA tile组装形成纳米管[60] (图6(a)). 中国科学技术大学梁好均课题组将DNA toehold exchange 链替换反应引入DNA-金纳米粒子聚集反应, 在一定程度[131]上实现了金纳米粒子的恒温可控自组装, 有力支持了"催组装"理论[133]; 并基于此方法实现了对DNA 短链单碱基突变的检测[134,135]. 青岛大学Bi等[136]基于HCR 实现了超支化DNA 纳米结构, 构建了串联逻辑门, 实现了对三种DNA 目标链的有效监测.

在DNA生物传感器的构建及其生物医学应用上, 近年来也有不少研究工作. 2013年, 中国科学技术大学梁好均课题组和美国弗罗里达大学谭蔚泓课题组合作, 针对难以获得高纯度的具有toehold 的双链DNA结构的问题, 提出了一种新型光触发可控toehold形成的方法. 该方法利用可光切断的2-硝基苄基将两条互补的DNA链连接起来, 该长链DNA通过碱基互补形成发卡前驱体, toehold则被隐藏在发卡结构的Loop部分. 经紫外光照射将Loop释放形成具有活性toehold的纯的1 : 1的双链DNA 结构[137]. 该方法已经被进一步应用于多色及可擦写DNA光刻研究[138]和构建功能化的DNA聚合物分子刷图案[139]. 他们利用紫外光并结合光刻掩模选择性地切断表面DNA发卡结构并产生两个黏性末端, 该DNA黏性末端能够引发后续的DNA 杂交链增长反应, 从而在表面获得图案化的DNA聚合物刷. 更重要的是, 利用该方法可以很容易地在图案化的DNA聚合物刷中引入功能单元并获得功能化的DNA聚合物刷表面[139].

4.3 细胞环境下的DNA纳米器件设计和反应网络设计及其调控

DNA链替换反应的精确可控, 使DNA纳米技术应用于细胞水平上的"智能"诊断和治疗以及"精准"药物释放等方面提供了可能性[140−142]. DNA纳米器件体积小, 可控性强, 尤其DNA的高度生物相容性, 大大降低甚至避免了一般药物载体的高毒性. 同时, 核苷酸特有的互补配对结构可以使人工设计的纳米器件和核酸序列与细胞生理过程(比如与mRNA作用)相结合, 甚至直接介入细胞内的反应网络, 从而使人们可以重新设计和调控细胞生理过程. 当然, 细胞内生理过程是一个异常复杂的系统, 对其反应网络的介入和调控是一个巨大的挑战. 要实现这个目标, 不仅需要人们在实验技术和方法上的进步, 同时也需要在细胞调控理论上的密切配合.

在过去的十多年中, 科学家们为将DNA纳米技术导入细胞做了许多努力, 从最初的细胞外(cell-free)体系, 到细胞表面, 甚至将DNA纳米器件直接导入细胞进行相关的研究和应用. Meldrun等[143]研究了DNA折纸产物在细胞提取液中的稳定性. 他们观察到, DNA放入细胞提取液12 h之后还能够被重新提取, 而单链和双链则很快被降解. 这可能是因为DNA 纳米结构是将DNA在包含离子的缓冲液中通过折纸形成了更为稳定的形态结构. Conway等[144]的实验研究也得到了相似的结果. 当然, DNA纳米器件在细胞环境中的稳定性也取决于其自身设计的差异[145]以及细胞环境[146]. 鉴于不同种类细胞和细胞器之间的巨大差异, DNA纳米器件在细胞环境中的稳定性需要更为系统和详尽的研究. 利用细胞表面的特定蛋白, 人们设计携带有DNA双链复合物的适配体与之结合. 通过加入特定DNA 链段引发链替换反应, 就可以在细胞表面进行"计算", 从而对细胞类型或者细胞状态进行鉴定[147,148]. 近年来, Tan等[149,150], Gartner和Bertozzi[151]以及Francis等[152]在将DNA 链替换反应应用于细胞表面计算的方向上进行了大量的研究.

同时, 科学家也尝试将DNA纳米技术应用于细胞内环境监测、细胞内物质检测和细胞内分子计算. 2009年, Modi 等[153]利用富胞嘧啶DNA链

在酸性和碱性溶液中的构象差异, 将其导入细胞, 成功实现了对活性细胞内 pH 的监测. 2013 年, 同一课题组成功在一个细胞内运行两个不同的 DNA 纳米机器, 对细胞两种内吞路径的 pH 变化进行了实时监测等 [154]. Tsourkas 等 [155], Tan 等 [156] 利用分子信标 (molecular beacon) [157] 对细胞内 mRNA 进行监测. 通常, DNA 链通过互补配对结合使两端的荧光基团猝灭并在中间形成 Loop. 在细胞环境中, 细胞内 mRNA 会与 Loop 或者预设的 toehold 段结合启动分支迁移从而发出荧光. 2015 年, Tan 课题组 [158] 通过设计 DNA 发卡, 并利用 mRNA 作为催化链, 在细胞内实现了 mRNA 检测信号的放大. Mirkin 等 [159] 将经过荧光基团修饰的 DNA 链与金纳米粒子表面的单链 DNA 结合, 在将其导入细胞后, 细胞内的 mRNA 通过结合预设的 toehold 端, 启动链替换反应并释放荧光信号, 从而实现了对细胞内 mRNA 的监测. 经改进, Mirkin 的方法已经被商业化 [160,161]. 在细胞内分子计算方面, 人们也进行了一些有意义的探索 [162,163].

5 结论和展望

过去数十年里, 人们对 DNA 自身的理化性质以及在生物纳米材料领域的应用做了大量的探索. 基于前面的讨论, 我们可以认识到, 人类对 DNA 的认识依然需要进一步深入. 我们认为 DNA 分子计算相关研究领域的未来发展趋势将体现在以下几个方面.

首先, 计算机模拟作为一种新兴的研究手段, 将在 DNA 相关研究中扮演更加重要的角色. 鉴于经典分子力场在描述键、键角和二面角作用采用的是弹簧势或其他类似作用势, 因此, 我们在使用经典分子力场描述 DNA 构象转变、RNA 结构等方面时需要非常注意. 针对这一问题, Šponer 等 [164,165] 进行了许多讨论. 另外, 极化力场的发展刚起步, 尚未对极化力场和非极化力场能否很好地描述 DNA 结构及其转变这个问题进行系统性的研究. 在这方面, 我们还有许多工作需要去完善. 但是随着 DNA 全原子力场和粗粒化力场的不断发展和完善, DNA 的计算机模拟将更加准确, 模拟尺度范围更大, 可研究的问题范围更广, 为实验之外研究 DNA 的结构、功能及其动力学性质提供了一条可行的途径. 随着计算机性能的提升和大规模并行计算的发展, 分子动力学模拟方法将在 DNA 生物功能探究和 DNA 材料研究等领域发挥更大的作用.

其次, 光镊等实验方法的进一步成熟, 将会被更多地应用于 DNA 的结构性质、DNA 包装等课题的研究. 人们将可以对 DNA 的力学特性、包装动力学过程进行更直接的观测.

再次, DNA 分子计算将更多地应用于 DNA 纳米器件的组装、细胞鉴定和识别以及细胞检测. 基于 DNA 分子计算的 DNA 常温纳米技术将进一步成熟并被应用于药物载体设计、药物释放、基因治疗等领域. 在此基础上, 将 DNA 分子机器导入细胞并对细胞环境下的 DNA 反应网络进行调控, 从而实现在细胞层次上的疾病诊断及治疗.

参考文献

[1] Bustamante C, Bryant Z, Smith S B 2003 *Nature* **421** 423
[2] Seeman N C 1982 *J. Theor. Biol.* **99** 237
[3] Alivisatos A P, Johnsson K P, Peng X, Wilson T E, Loweth C J, Bruchez M P, Schultz P G 1996 *Nature* **382** 609
[4] Mirkin C A, Letsinger R L, Mucic R C, Storhoff J J 1996 *Nature* **382** 607
[5] Macfarlane R J, Lee B, Jones M R, Harris N, Schatz G C, Mirkin C A 2011 *Science* **334** 204
[6] Maffeo C, Yoo J, Comer J, Wells D B, Luan B, Aksimentiev A 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 413101
[7] Olson W K, Zhurkin V B 2011 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **21** 348
[8] Orozco M, Noy A, Pérez A 2008 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **18** 185
[9] Kim S, Brostromer E, Xing D, Jin J, Chong S, Ge H, Wang S, Gu C, Yang L, Gao Y Q, Su X D, Sun Y, Xie X S 2013 *Science* **339** 816
[10] Yin Y, Yang L, Zheng G, Gu C, Yi C, He C, Gao Y Q, Zhao X S 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111** 8043
[11] Sobel E S, Harpst J A 1991 *Biopolymers* **31** 1559
[12] Borochov N, Eisenberg H, Kam Z 1981 *Biopolymers* **20** 231
[13] Kam Z, Borochov N, Eisenberg H 1981 *Biopolymers* **20** 2671
[14] Harrington R E 1978 *Biopolymers* **17** 919
[15] Cairney K L, Harrington R E 1982 *Biopolymers* **21** 923
[16] Baumann C G, Smith S B, Bloomfield V A, Bustamante C 1997 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **94** 6185
[17] Rizzo V, Schellman J 1981 *Biopolymers* **20** 2143
[18] Maret G, Weill G 1983 *Biopolymers* **22** 2727
[19] Baumann C G, Smith S B, Bloomfield V A, Bustamante C 1997 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **94** 6185
[20] Fixman M 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 3185
[21] Odijk T 1977 *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **15** 477

[22] Manning G S 2006 *Biophys. J.* **91** 3607
[23] Kosikov K M, Gorin A A, Lu X, Olson W K, Manning G S 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 4838
[24] Tan Z J, Chen S J 2008 *Biophys. J.* **94** 3137
[25] Xiao S, Zhu H, Wang L, Liang H 2014 *Soft Matter.* **10** 1045
[26] Wang F H, Wu Y Y, Tan Z J 2013 *Biopolymers* **99** 370
[27] Wu Y, Bao L, Zhang X, Tan Z, Wu Y, Bao L, Zhang X, Tan Z 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 125103
[28] Bao L, Zhang X, Jin L, Tan Z 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018703
[29] Savelyev A, Papoian G A 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107** 20340
[30] Savelyev A, Materese C K, Papoian G A 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 19290
[31] Ortiz V, de Pablo J J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 238107
[32] Kratky O, Porod G 1949 *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **68** 1106
[33] Peters J P, Maher L J 2010 *Q. Rev. Biophys.* **43** 23
[34] Yuan C, Chen H, Lou X W, Archer L A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 018102
[35] Cloutier T E, Widom J 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** 3645
[36] Cloutier T E, Widom J 2004 *Mol. Cell* **14** 355
[37] Crick F H C, Klug A 1975 *Nature* **255** 530
[38] Richmond T J, Luger K, Mäder A W, Richmond R K, Sargent D F 1997 *Nature* **389** 251
[39] Hogan M E, Rooney T F, Austin R H 1987 *Nature* **328** 554
[40] Richmond T J, Davey C A 2003 *Nature* **423** 145
[41] Wiggins P, Phillips R, Nelson P 2005 *Phys. Rev. E* **71** 021909
[42] Yan J, Marko J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 108108
[43] Theodorakopoulos N, Peyrard M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 078104
[44] Wiggins P A, van der Heijden T, Moreno-Herrero F, Spakowitz A, Phillips R, Widom J, Dekker C, Nelson P C 2006 *Nat. Nanotechnol.* **1** 137
[45] Xu X, Thio B J R, Cao J 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2868
[46] Vafabakhsh R, Ha T 2012 *Science* **337** 1097
[47] Du Q, Smith C, Shiffeldrim N, Vologodskaia M, Vologodskii A 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** 5397
[48] Mastroianni A J, Sivak D A, Geissler P L, Alivisatos A P 2009 *Biophys. J.* **97** 1408
[49] Mazur A K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 218102
[50] Mazur A K, Maaloum M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 068104
[51] Neidle S 2008 *Principles of Nucleic Acid Structure* (Boston: Academic Press)
[52] Yan H 2003 *Science* **301** 1882
[53] Malo J, Mitchell J C, Vénien-Bryan C, Harris J R, Wille H, Sherratt D J, Turberfield A J 2005 *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 3057
[54] Rothemund P W K 2006 *Nature* **440** 297
[55] Zheng J, Birktoft J J, Chen Y, Wang T, Sha R, Constantinou P E, Ginell S L, Mao C, Seeman N C 2009 *Nature* **461** 74
[56] Klafter J, Sokolov I M 2005 *Phys. World* **18** 29
[57] Andersen E S, Dong M, Nielsen M M, Jahn K, Subramani R, Mamdouh W, Golas M M, Sander B, Stark H, Oliveira C L P, Pedersen J S, Birkedal V, Besenbacher F, Gothelf K V, Kjems J 2009 *Nature* **459** 73
[58] Han D, Pal S, Nangreave J, Deng Z, Liu Y, Yan H 2011 *Science* **332** 342
[59] Zhang D Y, Seelig G 2011 *Nat. Chem.* **3** 103
[60] Zhang D Y, Hariadi R F, Choi H M T, Winfree E 2013 *Nat. Commun.* **4** 1965
[61] Turberfield A J, Yurke B, Mills A P, Simmel F C, Neumann J L 2000 *Nature* **406** 605
[62] Zhang D Y, Winfree E 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 17303
[63] Srinivas N, Ouldridge T E, Sulc P, Schaeffer J M, Yurke B, Louis A A, Doye J P K, Winfree E 2013 *Nucleic Acids Res.* **41** 10641
[64] Soloveichik D, Seelig G, Winfree E 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107** 5393
[65] Genot A J, Zhang D Y, Bath J, Turberfield A J 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 2177
[66] Machinek R R F, Ouldridge T E, Haley N E C, Bath J, Turberfield A J 2014 *Nat. Commun.* **5** 5324
[67] Smith B D, Liu J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6300
[68] Dave N, Liu J 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 15694
[69] Kang D, Duan R, Tan Y, Hong F, Wang B, Chen Z, Xu S, Lou X, Wei W, Yurke B, Xia F 2014 *Nanoscale* **6** 14153
[70] Ravan H, Kashanian S, Sanadgol N, Badoei-Dalfard A, Karami Z 2014 *Anal. Biochem.* **444** 41
[71] Yurke B, Mills Jr A P 2003 *Genet. Program. Evolvable Mach.* **4** 111
[72] Zadeh J N, Steenberg C D, Bois J S, Wolfe B R, Pierce M B, Khan A R, Dirks R M, Pierce N A 2011 *J. Comput. Chem.* **32** 170
[73] SantaLucia J, Hicks D 2004 *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **33** 415
[74] Bommarito S, Peyret N, SantaLucia Jr J S 2000 *Nucleic Acids Res.* **28** 1929
[75] Pyshnyi D, Ivanova E 2002 *Russ. Chem. Bull.* **51** 1145
[76] Protozanova E, Yakovchuk P, Frank-Kamenetskii M D 2004 *J. Mol. Biol.* **342** 775
[77] Potoyan D A, Savelyev A, Papoian G A 2013 *WIREs Comput. Mol. Sci.* **3** 69
[78] Sambriski E J, Schwartz D C, de Pablo J J 2009 *Biophys. J.* **96** 1675
[79] Knotts T A, Rathore N, Schwartz D C, de Pablo J J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 084901
[80] Sambriski E J, Schwartz D C, de Pablo J J 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106** 18125
[81] Li H, Wang Z, Li N, He X, Liang H 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 044911
[82] Ouldridge T E, Louis A A, Doye J P K 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 085101
[83] Ouldridge T E, Louis A A, Doye J P K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 178101
[84] Ouldridge T E, Sulc P, Romano F, Doye J P K, Louis A A 2013 *Nucleic Acids Res.* **41** 8886

[85] Mosayebi M, Romano F, Ouldridge T E, Louis A A, Doye J P K 2014 *J. Phys. Chem. B* **118** 14326

[86] Matek C, Ouldridge T E, Levy A, Doye J P K, Louis A A 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 11616

[87] Ouldridge T E 2014 *Mol. Phys.* **113** 1

[88] Adleman L 1994 *Science* **266** 1021

[89] Benenson Y, Paz-Elizur T, Adar R, Keinan E, Livneh Z, Shapiro E 2001 *Nature* **414** 430

[90] Benenson Y, Adar R, Paz-Elizur T, Livneh Z, Shapiro E 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100** 2191

[91] Sakamoto K 2000 *Science* **288** 1223

[92] Benenson Y, Gil B, Ben-Dor U, Adar R, Shapiro E 2004 *Nature* **429** 423

[93] Yin P, Choi H M T, Calvert C R, Pierce N A 2008 *Nature* **451** 318

[94] Zhang D Y, Turberfield A J, Yurke B, Winfree E 2007 *Science* **318** 1121

[95] Seelig G, Soloveichik D, Zhang D Y, Winfree E 2006 *Science* **314** 1585

[96] Qian L, Winfree E 2011 *Science* **332** 1196

[97] Qian L, Winfree E, Bruck J 2011 *Nature* **475** 368

[98] Kim J, Winfree E 2014 *Mol. Syst. Biol.* **7** 465

[99] Han D, Wu C, You M, Zhang T, Wan S, Chen T, Qiu L, Zheng Z, Liang H, Tan W 2015 *Nat. Chem.* **7** 835

[100] Chen Y, Dalchau N, Srinivas N, Phillips A, Cardelli L, Soloveichik D, Seelig G 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 755

[101] Lakin M R, Youssef S, Cardelli L, Phillips A 2012 *J. R. Soc. Interface* **9** 470

[102] Phillips A, Cardelli L 2009 *J. R. Soc. Interface* **6** S419

[103] Chen X, Briggs N, McLain J R, Ellington A D 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **110** 5386

[104] Jiang Y S, Bhadra S, Li B, Ellington A D 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 1845

[105] Carlson R 2009 *Nat. Biotechnol.* **27** 1091

[106] Simmel F C, Yurke B 2001 *Phys. Rev. E* **63** 041913

[107] Simmel F C, Yurke B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 883

[108] Tian Y, Mao C 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 11410

[109] Yan H, Zhang X, Shen Z, Seeman N C 2002 *Nature* **415** 62

[110] Chakraborty B, Sha R, Seeman N C 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105** 17245

[111] Zhong H, Seeman N C 2006 *Nano Lett.* **6** 2899

[112] Ding B, Seeman N C 2006 *Science* **314** 1583

[113] Feng L, Park S H, Reif J H, Yan H 2003 *Angew. Chem.* **115** 4478

[114] Lubrich D, Lin J, Yan J 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 7026

[115] Goodman R P, Heilemann M, Doose S, Erben C M, Kapanidis A N, Turberfield A J 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 93

[116] Dirks R M, Pierce N A 2004 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101** 15275

[117] Xing Y, Cheng E, Yang Y, Chen P, Zhang T, Sun Y, Yang Z, Liu D 2011 *Adv. Mater.* **23** 1117

[118] Xing Y, Yang Z, Liu D 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 11934

[119] Idili A, Porchetta A, Amodio A, Vallée-Bélisle A, Ricci F 2015 *Nano Lett.* **15** 5539

[120] Idili A, Vallée-Bélisle A, Ricci F 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 5836

[121] Yao D, Li H, Guo Y, Zhou X, Xiao S, Liang H 2016 *Chem. Commun.* **52** 7556

[122] Liu D, Cheng E, Yang Z 2011 *NPG Asia Mater.* **3** 109

[123] Dong Y, Yang Z, Liu D 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1853

[124] Sherman W B, Seeman N C 2004 *Nano Lett.* **4** 1203

[125] Shin J S, Pierce N A 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 10834

[126] Gu H, Chao J, Xiao S J, Seeman N C 2010 *Nature* **465** 202

[127] You M, Chen Y, Zhang X, Liu H, Wang R, Wang K, Williams K R, Tan W 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 2457

[128] Yang Y, Goetzfried M A, Hidaka K, You M, Tan W, Sugiyama H, Endo M 2015 *Nano Lett.* **15** 6672

[129] Venkataraman S, Dirks R M, Rothemund P W K, Winfree E, Pierce N A 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 490

[130] Lubrich D, Green S J, Turberfield A J 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 2422

[131] Xuan F, Hsing I M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 9810

[132] Zhang D Y, Winfree E 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 13921

[133] Wang Y, Lin H X, Chen L, Ding S Y, Lei Z C, Liu D Y, Cao X Y, Liang H J, Jiang Y B, Tian Z Q 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 399

[134] Song T, Xiao S, Yao D, Huang F, Hu M, Liang H 2014 *Adv. Mater.* **26** 6181

[135] Song T, Liang H 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 10803

[136] Bi S, Chen M, Jia X, Dong Y, Wang Z 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 8144

[137] Huang F, You M, Han D, Xiong X, Liang H, Tan W 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 7967

[138] Huang F, Xu H, Tan W, Liang H 2014 *ACS Nano* **8** 6849

[139] Huang F, Zhou X, Yao D, Xiao S, Liang H 2015 *Small* **11** 5800

[140] Yurke B, Mills A P, Lai Cheng S 1999 *Biosystems* **52** 165

[141] Dittmer W U, Reuter A, Simmel F C 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 3550

[142] Ko S H, Liu H, Chen Y, Mao C 2008 *Biomacromolecules* **9** 3039

[143] Mei Q, Wei X, Su F, Liu Y, Youngbull C, Johnson R, Lindsay S, Yan H, Meldrum D 2011 *Nano Lett.* **11** 1477

[144] Conway J W, McLaughlin C K, Castor K J, Sleiman H 2013 *Chem. Commun.* **49** 1172

[145] Hahn J, Wickham S F J, Shih W M, Perrault S D 2014 *ACS Nano* **8** 8765

[146] Castro C E, Kilchherr F, Kim D N, Shiao E L, Wauer T, Wortmann P, Bathe M, Dietz H 2011 *Nat. Methods* **8** 221

[147] Douglas S M, Bachelet I, Church G M 2012 *Science* **335** 831

[148] Rudchenko M, Taylor S, Pallavi P, Dechkovskaia A, Khan S, Butler V P, Rudchenko S, Stojanovic M N 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 580

[149] You M, Zhu G, Chen T, Donovan M J, Tan W 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 667

[150] You M, Peng L, Shao N, Zhang L, Qiu L, Cui C, Tan W 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 1256

[151] Gartner Z J, Bertozzi C R 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106** 4606

[152] Chandra R A, Douglas E S, Mathies R A, Bertozzi C R, Francis M B 2006 *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 896

[153] Modi S, M. G. S, Goswami D, Gupta G D, Mayor S, Krishnan Y 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 325

[154] Modi S, Nizak C, Surana S, Halder S, Krishnan Y 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 459

[155] Chen A K, Davydenko O, Behlke M A, Tsourkas A 2010 *Nucleic Acids Res.* **38** e148

[156] Qiu L, Wu C, You M, Han D, Chen T, Zhu G, Jiang J, Yu R, Tan W 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 12952

[157] Tyagi S, Kramer F R 1996 *Nat. Biotechnol.* **14** 303

[158] Wu C, Cansiz S, Zhang L, Teng I T, Qiu L, Li J, Liu Y, Zhou C, Hu R, Zhang T, Cui C, Cui L, Tan W 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 4900

[159] Seferos D S, Giljohann D A, Hill H D, Prigodich A E, Mirkin C A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 15477

[160] Prigodich A E, Seferos D S, Massich M D, Giljohann D A, Lane B C, Mirkin C A 2009 *ACS Nano* **3** 2147

[161] Massich M D, Giljohann D A, Schmucker A L, Patel P C, Mirkin C A 2010 *ACS Nano* **4** 5641

[162] Amir Y, Ben-Ishay E, Levner D, Ittah S, Abu-Horowitz A, Bachelet I 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 353

[163] Hemphill J, Deiters A 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 10512

[164] Sponer J, Cang X, Cheatham T E 2012 *Methods* **57** 25

[165] Šponer J, Banáš P, Jurečka P, Zgarbová M, Kührová P, Havrila M, Krepl M, Stadlbauer P, Otyepka M 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1771

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

DNA and DNA computation based on toehold-mediated strand-displacement reactions*

Xiao Shi-Yan[1)] Liang Hao-Jun[1)2)†]

1) (*CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

2) (*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 26 May 2016; revised manuscript received 15 June 2016)

Abstract

Other than being a carrier of the code of life, DNA can also be used as a kind of ideal biomaterial with good biocompatibility. Considering the critical role of DNA less than 150 base pairs (bp) in cellular processes such as regulated gene expression, quantifying the intrinsic bend ability of DNA on a sub-persistence length scale is essential to understanding its molecular functions and the DNA-protein interaction. From the classical point of view, double-stranded DNA is assumed to be stiff and can be treated by semi-flexible chain, but recent studies have yielded contradictory results. A lot of studies tried to prove that the worm-like chain model can be used to fully describe DNA chain. However, recent theoretical and experimental studies indicated that DNA exhibits high flexibility on a short length scale, which cannot be described by the worm-like chain model. Further studies are needed to address the extreme flexibility of DNA on a short length scale. On the basis of the predictability of the double helical structure and the Watson-Crick binding thermodynamics for DNA, a class of DNA reactions can be defined, called toehold-mediated strand-displacement reaction, in which one complementary single-stranded DNA sequence first binds to the dangling toehold domain of the substrate in a pre-hybridized double-stranded DNA, then triggers the strand-displacement reaction, and finally results in the dissociation of the third strand previously bound to the substrate with partial complementarity. In dynamic DNA nanotechnology, isothermal toehold-mediated DNA strand-displacement reaction has been used to design complex nanostructure and nanodevice for molecular computation. The kinetics of the strand-displacement can be modulated using the toehold length. In order to weaken the coupling between the kinetics of strand-displacement and the thermodynamics of the reaction, the concept of toehold exchange was introduced by Winfree et al. to improve the control of strand-displacement kinetics. More importantly, the biomolecular reaction (BM) rate constant of toehold exchange can be analytically derived using the three-step model. Through utilizing strand-displacement reactions and taking advantage of its programmable sequences and precise recognition properties, DNA can be used to build complex circuits which can proceed robustly at constant temperature, achieving specific functions. DNA strand-displacement reaction can be employed to fabricate logic gates, and large and complex circuits for DNA computing, to mimic the naturally occurring occurrence of biological systems. Based on that, DNA circuit can then be used to direct the assembly of nanodevice following the designed pathway, and modulate the chemical reaction networks on the surface of living cell or in cellular systems for biosensing, even program the cellular machinery in the future for genetic diagnostic or gene therapy. In the present paper, we reviewed the proceedings in the fields of DNA structure and conformational changes, and DNA flexibility, discussed the mechanism of DNA strand-displacement reaction at the molecular level, and introduced the recent studies in DNA computation as well as the dynamic DNA nanotechnology, such as self-assembly.

Keywords: DNA flexibility, strand-displacement reaction, DNA computation, self-assembly

PACS: 81.16.Fg, 87.85.–d, 87.10.Tf, 87.14.gk **DOI:** 10.7498/aps.65.178106

* Project supported bythe National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91427304, 21434007, 21574122, 51573175, 21404098) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB821500).

† Corresponding author. E-mail: hjliang@ustc.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

蠕虫状链模型在高分子物理研究中的应用

蒋滢　陈征宇

The applications of the wormlike chain model on polymer physics

Jiang Ying　Chen Jeff Z. Y.

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 178201 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.178201
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178201
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

分子串模型中空间弛豫模式的弛豫动力学的蒙特卡罗模拟
Monte Carlo simulations of the relaxation dynamics of the spatial relaxation modes in the molecule-string model
物理学报.2011, 60(12): 126401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.126401

三元 Co-Cu-Pb 偏晶合金的快速凝固组织形成规律研究
Microstructure formation mechanism of rapidly solidified ternary Co-Cu-Pb monotectic alloys
物理学报.2011, 60(3): 036402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.036402

专题: 软物质研究进展

蠕虫状链模型在高分子物理研究中的应用*

蒋滢[1)†] 陈征宇[2)‡]

1) (北京航空航天大学软物质物理研究中心, 化学与环境学院, 北京 100191)

2) (Department of Physics and Astronomy, University of Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada)

(2016 年 6 月 3 日收到; 2016 年 7 月 8 日收到修改稿)

蠕虫状链模型可以更好地描述非柔性高分子的空间链构象统计, 因此被公认为是更加接近真实高分子的粗粒化高分子链模型. 本文从蠕虫状链模型的物理特点出发, 简单回顾了该模型在自洽场理论方法中的发展历程, 着重从三个研究方向总结了近年来蠕虫状链模型在高分子物理研究中的应用: 高分子液晶相结构及其转变的研究; 几何表面对高分子体系的影响; 蠕虫状嵌段共聚物自组装. 最后, 针对现有理论的发展现状, 对未来基于该模型的场论模拟方法的发展方向提出了展望.

关键词: 蠕虫状链, 自洽场, 相分离, 嵌段共聚物

PACS: 82.35.Jk, 36.20.Ey, 64.70.km **DOI:** 10.7498/aps.65.178201

1 引 言

高分子是由许多小分子通过共价键链接而成的具有较高分子量的长链分子, 其相对小分子的最大区别在于它具有非常复杂的空间链构象分布, 而这一显著特性在所有高分子体系的研究中都起着至关重要的作用[1,2], 因而正确理解高分子体系物理性质的首要任务是采用合理的模型描述高分子链构象统计行为. 这不仅是高分子理论研究本身的诉求, 同时也是实验研究发展的内在动力.

为简便起见, 以往的大多数理论研究将高分子链假想成可无限拉伸的柔性高斯链, 虽然在相应的理论研究中取得了可观的进展, 但是也面临着无法逾越的困境, 究其原因主要是由于高斯链模型自身存在着严重缺陷, 具体表现在以下几个方面: 1) 高斯链模型无法描述由链段取向效应导致的非柔性高分子链; 2) 高斯链模型中只含有一种"约化"尺寸——回转半径 (R_g), 因此只适合研究尺度大致为 R_g 的体系, 而不能用于研究高分子链构象在"单体"(monomer) 尺度上发生敏感变化的高分子体系; 3) 具有较高分子量的柔性聚合物链, 在强外场情况下, 高分子链的空间构象也将明显偏离高斯统计, 因此, 高斯链模型也不是适合的理论模型.

蠕虫状链模型是一种基于"粗粒化"方法的高分子链模型, 它忽略了真实高分子基元的复杂化学结构, 借而采用无结构的链段描述, 这样不但可以显著降低理论计算的复杂度, 同时也可以大大提高研究体系的空间尺度. 蠕虫状链模型将高分子假想为一条不可伸长的空间曲线, 明确考虑了由于近邻高分子链段之间的取向关联而导致的高分子链"弯曲"能, 已被证明能够完全描述高分子链从柔性到刚性所有区域内的链构象统计. 因此, 该模型特别适用于研究"非柔性"高分子, 例如, 共轭高分子、液晶高分子和生物 DNA 分子等[3,4]. 当今实验研究的热点体系, 如聚合物纳米复合材料、高分子液晶材料、光电功能材料以及生物大分子 (如 DNA) 输运等高分子体系为蠕虫状链在相关高分子物理

* 国家自然科学基金 (批准号: 21204067, 21574006)、中央高校基础科研业务费和 Natural Sciences and Engineering Research Council (Canada) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jiangy.uwaterloo@gmail.com

‡ 通信作者. E-mail: jeffchen@uwaterloo.ca

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

研究中的应用提供了契机.

本文从蠕虫状链模型的特点以及模型产生的物理背景出发, 简要回顾该模型发展的历史, 着重从三个方面总结该模型主要的研究进展: 高分子液晶相结构及其转变的研究; 几何表面对高分子体系的影响; 蠕虫状嵌段共聚物自组装. 最后, 简要展望未来围绕该模型发展和应用的主要研究方向, 既要从蠕虫状链模型理论研究的本身出发, 更需要结合相关众多的实验研究, 发挥该理论模型方法的真正科学价值.

2 蠕虫状链模型

蠕虫状链模型的发展历史可以追溯到Kratky和Porod[5]在1949年的工作, 他们假设高分子链段的长度和链段键夹角都是固定不变的, 这一模型常被称作"离散"型的蠕虫状链模型. 这种模型非常适合于研究高分子链具有一定刚性的聚合物分子, 例如双螺旋DNA分子. 在此基础上, Saito, Takahashi 和 Yunoki[6](STY)于1967年以泛函积分的形式提出了一种"连续"型蠕虫状链模型, 相较于其所对应的"离散型"版本的链模型, 它的最大特点在于对其理论处理的显著简化, 可以借助于统计物理、量子力学已经成熟的相关理论研究. 关于蠕虫状链模型的单链性质, 例如末端距、角度关联函数、单链结构因子等, 都被逐一地详细研究[7,8].

"连续"型蠕虫状链模型认为高分子的"总链长"(L)是固定不变的, 高分子链段之间的角度关联由"持久长度"(persistence length) λ 决定. "持久长度"具有长度单位, 它的物理意义是: 高分子链段间的角度关联程度随它们之间的"轮廓"长度(contour length)的增大呈现"指数"型衰减. 当高分子"总链长"远远大于"持久长度"时, 即 $L/\lambda \gg 1$, 高分子链构象可完全回复到柔性高斯链模型的描述; 而当 $L/\lambda \ll 1$ 时, 高分子链则完全呈现"棒状"分子的构型. 因此, 通过简单地调节 L/λ 的比值, 人们可以非常方便地调控高分子链在空间的构象分布, 完成高分子链构象从"柔性"极限到"刚性"极限的任意过渡. 因此, 该模型特别适合于研究由高分子内禀结构或外场作用所导致的高分子链统计构象变化效应占主导地位的体系. "持久长度"不但取决于实验中具体的分子构型, 同时也会随着体系的温度变化而改变, 因此是实验中非常重要的可直接测量的物理量[1].

3 基于蠕虫状链模型的自洽场方法

基于蠕虫状链的自洽平均场理论方法, 可以追溯到早期高分子理论的发展. Freed在他1972发表的一篇经典论著中[9], 采用费曼路径积分方法详细地推导了基于蠕虫状链模型的传播子所满足的扩散方程, 明确表明了链统计行为在空间和角度必须满足的耦合关系, 基本奠定了蠕虫状链自洽平均场理论方法的基础. 在此, 我们针对基于蠕虫状链模型的自洽场方法, 做简单的数学推导.

我们考虑, 在一个体积为 V 的体系中, 共有 n 根总链长为 L 的等同蠕虫状链. 我们可以采用一个连续的空间曲线 $\boldsymbol{r}(s)$ 来描述链的空间构象, $s \in [0, L]$ 是一个沿着高分子链变化的弧长变量. 在此, 我们可以定义一个在 s 点位置的切线方向 $\boldsymbol{u}(s) \equiv \mathrm{d}\boldsymbol{r}(s)/\mathrm{d}s$, 并限制其为单位矢量 $|\boldsymbol{u}(s)| = 1$. 蠕虫状链的弯曲能量可写为如下形式:

$$H_1 = \frac{\lambda}{2}\sum_{i=1}^{n}\int_0^L \mathrm{d}s \left|\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{u}_i(s)}{\mathrm{d}s}\right|^2. \tag{1}$$

由于蠕虫状链具有取向性, 链段间排除体积相互作用的形式则相对复杂, 除了各向同性的相互作用外, 还需考虑各向异性的取向相互作用. 通常有两种形式来描述上述的相互作用, 分别是: Maier-Saupe型和Onsager型[10]. 这里, 我们以Onsager型的相互作用形式为例展开讨论, 则其数学表达式为

$$H_2 = \frac{\upsilon}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{u}\mathrm{d}\boldsymbol{u}'\,\rho(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}')\,|\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{u}'|\,\rho(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}), \tag{2}$$

其中, υ 是相互作用强度系数, 与链段的体积相关. 这里, 链段的密度可表示为

$$\rho(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}) = \frac{1}{a}\sum_{i=1}^{n}\int_0^L \mathrm{d}s\,\delta[\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i(s)]\,\delta[\boldsymbol{u}-\boldsymbol{u}_i(s)], \tag{3}$$

其中, a 为链段的长度.

采用标准的场论变换方法, Hubbard-Stratonovich变换[10], 我们可以得到体系的平均场自由能

$$\frac{F}{k_{\mathrm{B}}T} = -n\ln Q + \frac{\upsilon}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{u}\mathrm{d}\boldsymbol{u}'\,\phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}') \times |\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{u}'|\,\phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{u}\, w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})\,\phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}), \tag{4}$$

其中, 密度函数 $\phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})$ 满足归一化条件

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{u}\,\phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}) = nL/a.$$

由自由能函数导致的鞍点近似方程(即 $\partial(F/k_{\mathrm{B}}T)/\partial\phi = \partial(F/k_{\mathrm{B}}T)/\partial w = 0$)为

$$\phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}) = \frac{\rho_0}{4\pi Q}\int \mathrm{d}s\, q(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},s)\, q(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},1-s), \tag{5}$$

$$w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}) = \upsilon\int \mathrm{d}\boldsymbol{u}'\,|\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{u}'|\,\phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}'). \tag{6}$$

另外, 方程(4)中, Q 为单链配分函数, 其数学表达式为

$$Q = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{u}\, q(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},L)/(4\pi V).$$

其中, $q(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},s)$ 为传播子函数, 用以描述找到尾端标记为 s 的链段在空间位置 $\boldsymbol{r}$ 和角度方向 $\boldsymbol{u}$ 的概率, 并满足如下的传播子方程[9,10],

$$\frac{\partial}{\partial s}q(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},s) = \left[\frac{1}{2\lambda}\nabla_{\boldsymbol{u}}^2 - \boldsymbol{u}\cdot\nabla_{\boldsymbol{r}} - w(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})\right] \times q(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},s), \tag{7}$$

其中满足初始条件 $q(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},0) = 1$.

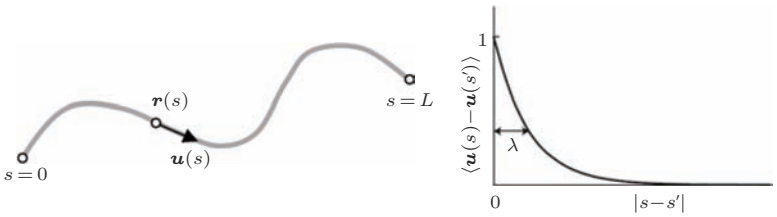


图 1 “连续”型蠕虫状链模型示意图和取向角度关联

Fig. 1. Schematic plot for the continuous wormlike chain model and the angular correlation of orientational vector.

蠕虫状链自洽场理论方法的最关键任务是求解扩散方程(7), 求得高分子链段在空间的分布概率(即传播子函数 $q(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},s)$), 从而可以得出高分子的密度分布. 但是, 在数学上求解此方程的难度非常大. 首先, 这是一个描述 6 维变量的偏微分方程; 其次, 方程中还包含空间和角度的耦合算符. 受此因素影响, 绝大多数理论研究都通过利用体系的对称性降低方程的维度, 从而降低对方程的数值求解难度. 然而, 这样的处理策略只能适用于简单体系的研究. 回顾近 30 年的研究历程, 蠕虫状链自洽场理论方法的发展, 一直紧跟针对扩散方程数学求解方法的不断改进.

Vroege 和 Odijk[11] 在 1988 年研究了无穷长蠕虫状高分子链的 isotropic-nematic (I-N) 液晶相转变, 由于该体系具有空间均匀性和角度旋转对称性, 以及采用基态近似的处理方法(可约化时间变量 s), 他们研究的体系实际只与极化角(polar angle) θ 相关, 因此, 该体系实际为一维变量体系. Chen[12] 在 1993 年将上述研究拓展到对任意刚性的蠕虫状高分子链的情况, 从而把实际计算体系的变量拓展为 θ 和 s. 随后, Chen 等[13] 研究了长链高分子 isotropic-nematic 界面的空间分布, 由于体系旋转对称性的破缺, 体系变量中又引入了方位角(azimuthal angle) ϕ. Morse 和 Fredrickson[14] 于 1994 年研究了两种无穷长均聚物共混体系的界面性质随高分子链刚性变化的影响, 该体系只含有变量 θ. 随后, Schmid 和 Müller[15] 研究了体系对于高分子链长的依赖性, 系统地研究了蠕虫状聚合物共混体系的界面性质, 并与基于高斯链模型的计算结果做了细致的对比.

2002 年, Düchs 和 Sullivan[16] 研究了刚柔(rod-coil)两嵌段共聚物形成的 nematic 和 smectic 两种最简单液晶相的形成以及它们之间的相跃迁, 虽然他们建议了求解六维扩散方程的数值解法, 但是实际的求解过程只涉及 4 个变量 z, θ, ϕ, s. Ganesan 等[17] 研究了蠕虫状高分子链吸附于球形粒子的情况, 他们利用了粒子的球形对称性, 将体系由原本的空间三维简化为只与球形粒子半径 r 相关的一维问题, 同时利用体系具有的旋转对称性消掉 ϕ, 因此, 体系只依赖于 r, θ, s. 2009 年, 唐萍教授课题组研究刚柔两嵌段共聚物自组装形成 smectic 液晶相时发展了一套十分新颖的数值方法[18], 使计算能够涉及四维变量 z, θ, ϕ, s. 他们在之后的研究中[19,20], 将体系扩展到五维变量 x, y, θ, ϕ, s. 2013 年, Jiang 和 Chen[21,22] 发展了一套有效的杂化方法, 在研究蠕虫状两嵌段共聚物自组

装相结构中, 首次实现在六维空间中全面求解扩散方程(1), 明确揭示了链段刚性效应对自组装微相结构的影响. 在表1中简单罗列了近20年相关数值方法的进展情况.

较柔性高斯链模型而言, 蠕虫状链模型能更加真实地反映高分子链的结构, 因而能更好地描述不同高分子链在空间的构象行为. 近年来, 人们利用蠕虫状链模型的优势, 围绕科学实验所关心的热点、难点问题展开了一系列很有价值的理论研究, 以下将进行简单的回顾和总结.

表1 数值求解蠕虫状链扩散方程的方法

Table 1. The numerical approaches to solve the modified diffusion equation based on the wormlike chain model.

研究体系	体系变量	数值方法描述	文献(年份)
无穷长蠕虫状链I-N液晶相转变	θ	对含有变量θ的函数进行勒让德展开	[11] (1988)
链段刚性对I-N液晶相转变的影响	s, θ	离散处理θ; Crank-Nicolson方法处理s	[12] (1993)
无穷长蠕虫状链I-N液晶相界面	θ, ϕ, z	球谐函数展开θ, ϕ; 有限差分处理z	[23] (1995)
对称的两嵌段共聚物自组装形成一维层状相	s, θ, z	勒让德展开θ; 傅里叶函数处理z; “准”离散方法处理s	[24] (1996)
刚柔两嵌段共聚物形成Smectic液晶相	s, θ, ϕ, z	球谐函数展开θ, ϕ; 有限差分处理z; Euler方法处理s	[16] (2002)
数值方法建议	s, θ, ϕ, x, y, z	SPHEREPACK程序包处理θ, ϕ; 傅里叶函数处理x, y, z; 算符分裂方法处理s	[10] (2006)
无穷长高分子受限于平行板	θ, ϕ, z	球谐函数展开θ, ϕ; 有限差分处理z	[13] (2007)
高分子在球形粒子表面附近的耗散(depletion)效应	s, θ, r	勒让德展开θ; 有限差分处理r; Euler方法处理s	[17] (2008)
刚柔两嵌段共聚物形成Smectic液晶相	s, θ, ϕ, z	在单位球表面画三角形网格的方法处理θ, ϕ; 有限差分处理z; Euler方法处理s	[18] (2009)
高分子链段刚性对聚合物刷的影响	s, θ, z	离散方法处理θ, z; Crank-Nicolson方法处理s	[25] (2010)
链段刚性对于I-N界面的影响	s, θ, ϕ, z	SPHEREPACK程序包处理θ, ϕ; 有限差分处理z; Crank-Nicolson方法处理s	[26] (2010)
两嵌段共聚物形成的层状相	s, θ, z	勒让德展开θ; 傅里叶函数处理z; 算符分裂方法处理s	[27] (2011)
蠕虫状链-高斯链两嵌段共聚物形成Smectic相	s, θ, ϕ, z	在单位球表面画三角形网格的方法处理θ, ϕ; 傅里叶函数处理z; Euler方法处理s	[28] (2011)
蠕虫状两嵌段共聚物形成的二维相结构	s, θ, ϕ, x, y	在单位球表面画三角形网格的方法处理θ, ϕ; 有限差分处理z; Euler方法处理s. 采用GPU计算技术	[19] (2011)
蠕虫状链-高斯链两嵌段共聚物形成三维相结构	s, θ, ϕ, x, y	SPHEREPACK程序包处理θ, ϕ; 傅里叶函数处理x, y; 算符分裂方法处理s	[20] (2013)
蠕虫状两嵌段共聚物形成的三维相结构	s, θ, ϕ, x, y, z	球谐函数展开θ, ϕ; 傅里叶函数处理x, y, z; BDF格式处理s	[21,22] (2013)

4 基于蠕虫状链模型研究高分子液晶相结构及其转变

众所周知, 具有取向性的小分子在高浓度或者低温下能自发地形成集体性的方向性排列, 继而形成小分子液晶相结构. 类似地, 某些高分子的链段结构单元具有一定的刚性, 因而也具有一定的取向性. 按照致晶单元与高分子链的链接方式, 可分为主链型液晶和侧链型液晶, 主链型液晶大多数为高强度、高模量的材料, 侧链型液晶则大多数为功能性材料. 另外, 按照形成液晶相机理的不同, 又可分为溶致液晶和热致液晶. 高分子液晶材料由于其在力学、热学和光电等方面具有卓越的性能, 一直以来备受来自实验和理论科研工作者的广泛关注[4]. 蠕虫状链模型是可应用于此方面研究的非常理想的高分子链模型, 近30年以来, 它已被很多理论工作者用来研究高分子液晶相的形成.

Vroege和Odijk[11]在考虑高分子链段具有Onsager型取向相互作用下, 研究了无穷长蠕虫状链体系的I-N液晶相转变, 并且根据体系在液晶相时的高分子链段取向分布函数, 计算了该体系

的各种模量. 他们指出, 以往人们对该体系的理论研究所依赖的各种假设和近似是非常不准确的. Chen [12] 在随后的研究中, 重点研究了链段的刚柔性对于I-N 液晶相转变的影响, 绘制了相转变点随高分子链段刚柔性变化的完整相图, 并提出了十分简单但又相当精准的经验公式. Liu 和 Fredrickson [29] 研究了高分子溶液和共混体系形成的液晶相的物理性质, 根据 Landau-Ginzburg 唯象相变理论推导了各级展开项的系数, 并由此计算了各种弹性模量.

I-N 液晶相界面物理性质的研究, 对于深刻理解液晶相形成的机理具有重要意义, 同时, 也为人为可调控高分子液晶相的形成提供了有价值的理论指导. Chen 等 [23] 研究了长链高分子形成的 I-N 液晶相界面的空间和取向分布, 同时, 研究了界面性质受倾斜角 θ_t(即界面法相方向与 nematic 主轴方向的夹角) 变化的影响, 通过对体系自由能的计算, 他们发现: 由于高分子链构象熵的主导影响, 高分子在界面附近倾向于平行界面方向排列 (虽然此时的界面宽度最窄). Drovetsky 等依据文献 [30] 提出的理论方法, 研究了高分子共混体系中液晶相界面的性质, 通过计算界面的表面张力, 他们也发现高分子链在界面处会主动选择平行方向排列. Jiang 和 Chen [26] 系统研究了高分子链段的刚性效应对于液晶相界面的影响 (见图 2), 研究发现: 链段刚性对 I-N 相界面张力的影响并不是呈现单调变化的; 聚合物在“短小硬棒”和“极长链”两种极端构象情况下分别显示出不同的标度行为; 在 I-N 界面处, 聚合物分子总是倾向平行于界面方向排列, 而这一行为与链段刚性效应无关. 通过对计算数据的拟合, 得到了一条普适的经验公式, 用来描述 I-N 相界面张力随链段刚性和倾斜角变化的函数关系, 并且与同期的 Puech 等 [31] 的实验结果完全符合.

由于高分子链本身的复杂性, 实际的高分子主链的刚柔性会有所差异, 或者是主链上具有侧链接枝的结构更为复杂的高分子. Düchs 和 Sullivan [16] 研究了刚柔两嵌段共聚物液晶相的形成和转变, 他们的研究中发现了空间分布非均匀的 Smectic 液晶相, 通过基于 Onsager 势的自洽场理论计算, 明确证实该体系中的 smectic-nematic 相变属于二级连续相变. 唐萍教授课题组研究了主链/侧链液晶高分子形成的多种复杂液晶相结构 [32], 在考虑了局域与全局取向相互作用下, 系统研究了主链、侧链和接枝点的刚柔性变化对液晶相形成的影响, 并完整绘制了链段组分比率和取向相互作用强度组成的相图. Ganesan 等 [33] 研究了两嵌段接枝液晶高分子形成的微相结构, 仔细研究了高分子的分子量、接枝分子长度、各嵌段组分比以及不同组分之间的取向相互作用等条件对微相结构形成的影响.

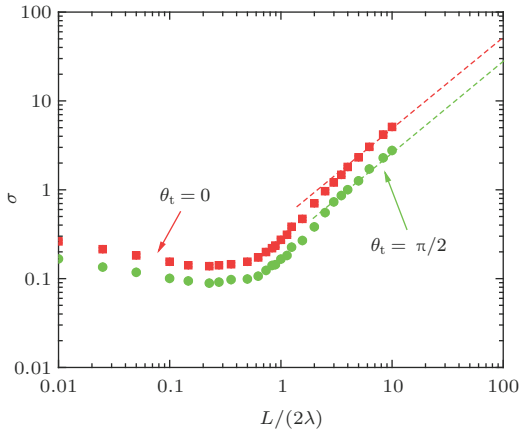


图 2 界面张力 (σ) 受链段刚性参数 ($L/(2\lambda)$) 的影响 (θ_t 表示界面法相方向与 nematic 主轴的夹角) (参见文献 [26])

Fig. 2. The influence of chain rigidity ($L/(2\lambda)$) on the interfacial tension (σ). θ_t represents the tilting angle between the normal of interface and the director of the nematic phase. Details can be found in Ref. [26].

在嵌段共聚物中引入液晶高分子嵌段, 可以形成空间具有某种晶格对称性的取向有序的液晶相. 唐萍教授课题组关注于 rod-coil 两嵌段共聚物形成的液晶相结构, 通过调节 rod 嵌段的刚柔性, 发现可以导致形成多种结构复杂的液晶相结构 [18−20,28,32]. Li 等 [34] 重点研究了 rod-wormlike 两嵌段形成的液晶相结构, 理论预测了改变柔性链段的刚性对于两嵌段共聚物体系液晶相结构转变的影响, 即“六角”柱状相-“椭圆形”柱状相-层状相 (Smectic A, C) 液晶相转变规律.

5 基于蠕虫状链模型研究几何表面对高分子体系的影响

聚合物纳米复合材料、薄膜材料、光电功能材料以及生物大分子 (如 DNA) 输运等研究是高分子科学以及生物科学领域内的研究热点, 这些体系都涉及一个重要物理问题——高分子与表面 (或界面) 间的相互作用. 高分子链构象变化如何影响“高分子-表面”体系物理性质的系统理论研究,

既是高分子物理研究中的难点, 也与近年来被广泛研究和应用的液晶高分子材料和共轭高分子材料直接相关, 同时, 这一微观物理机理已被实验证实可用来设计具有人为"定向"可控特性的纳微尺度高分子复合材料. 近年来, 有相当多的理论工作采用蠕虫状链模型就这一问题展开了一系列研究.

表面作用对高分子的影响, 首先体现在高分子在接近表面附近区域的链构象行为的变化上. 溶液中的高分子与表面间的相互作用将导致高分子"吸附"(adsorption) 和"耗尽"(depletion) 现象的发生. 由于有很多与其相关的应用, 如胶体的稳定性、高分子涂层、表面润湿以及相关生物系统中的DNA输运[35], 高分子"吸附"和"耗尽"效应是一个非常重要的研究课题. de Gennes[36] 研究了单根柔性高分子链 (可类比于高分子稀溶液体系) 吸附于平面的情况, 研究结果表明: 该体系中存在的"吸附-耗尽"转变属于"二级"连续相变, 并且在临界点上, 吸附势的大小与势阱的宽度之间存在确定的标度关系. Semenov[37] 和Deng等[38] 采用"基态占据近似"的平均场方法研究了单根"无穷长"蠕虫状链高分子吸附于平面的问题 (如图3), 当高分子链的"持久长度" 远大于吸附势范围时, 他们的研究结果显示了完全不同于de Gennes的预测 (即: "吸附-耗尽"为"一级"不连续相变, 且临界点附近相应物理量的标度行为发生了明显的改变). 由此可见, 高分子的链构象对于"高分子吸附"问题的研究起着至关重要的作用. 目前, 对于单根蠕虫状高分子链的吸附-耗尽效应, 研究者们已经采用计算机模拟[39]、微扰理论[40]、积分方程[41] 以及密度泛函理论等[42] 方法对其进行了广泛的研究. 但是, 对有限浓度高分子溶液中蠕虫状链如何作用于表面的研究则非常少, 仅有的研究多数只涉及"平面形"表面[43], 对于具有一定曲率表面吸附-耗尽问题的研究几乎处于空白状态. Ganesan 等[17] 基于自洽平均场方法研究了具有各向同性相互作用的蠕虫状链高分子在球形粒子表面附近区域的密度分布, 他指出高分子溶液的浓度、链的刚柔性以及粒子的尺寸大小共同决定着体系的性质. 但是在研究中, Ganesan等完全忽略了球形表面对于高分子链段的取向诱导作用以及链段之间的取向相互作用, 使得研究无法描述高分子在粒子附近区域所应该呈现的各向异性分布, 而此分布特征已被实验证实是实现人为可控的纳米粒子的定向移动和排列的重要物理机理[44].

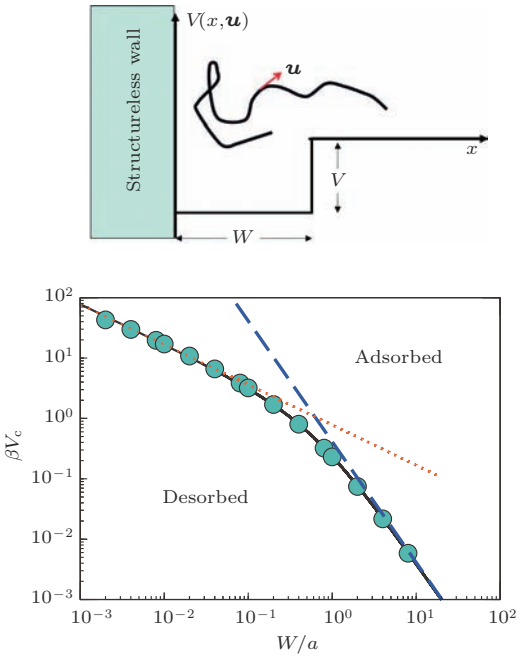


图3 高分子链吸附于平面的"吸附-耗尽"相变问题的研究 W 和 V 分别为吸附势井的宽度和深度; V_C 为临界吸附势的大小 (参见文献[39])

Fig. 3. The adsorption-depletion transition for the polymers adsorbed on the planar substrate. W and V represent the width and depth of the potential well, respectively. V_C is the value of the critical adsorption potential. Details can be found in Ref. [39].

在实际应用与研究中, 高分子或生物大分子通常处在不同的受限环境中, 例如: 平行板受限[45]、管道受限[46]、球体内受限[47] 等. 由于介观尺度上特定方向的受限破坏了体系在该方向原有的平移不变性, 从而导致高分子空间分布的某种对称性破缺, 而对这一现象的研究已成为高分子物理和生物物理共同关注的最基本问题[48]. 当体系处于"弱受限"时, 即体系满足条件 W (体系的受限尺寸) $\gg \lambda$ (高分子链持久长度), de Gennes利用"blob"模型成功预测了高分子链的行为[49], 他认为: 由于排除体积相互作用, 高分子在受限空间中将形成一串相互连接的"blob"; 而在"blob"内, 高分子链则符合"自闭无规行走"统计. 而当体系处于"强受限"情况下 (即 $W \ll \lambda$), "blob"模型则不再适用, 取而代之的是Odijk的"deflection"理论: 在所受限的平行板或管道内, 高分子链构象类似于一系列彼此相连并且偏离受限方向的"小硬棒"的集体行为[50]. Burkhardt等[51] 和Chen等[52] 采用平均场方法, 研究了无穷长"理想"蠕虫状链在两极端

受限下自由能与受限尺寸之间的标度关系, 从而证明了 de Gennes [49] 和 Odijk [50] 的理论预测. 然而, 实验中的绝大多数受限情况处于上述两种极限之间的过渡区域 (即“中度受限”) [52], 因而无法采用 de Gennes 或 Odijk 的理论进行描述, 因此近年来有很多分子模拟与理论工作针对“中度受限”情况展开研究, 但至今还有不少的争论. Odijk [53] 采用标度理论分析了平行和管道“中度受限”下, 在过渡区域还存在“haipin”和“extended de Gennes”(被压瘪的 blob) 两个过渡相区. 这一理论预测分别得到了来自 Dai 等 [54] 和 Wang 等 [55] 基于真实蠕虫状链模型的分子模拟研究的证实. 但是, 通过大尺度 Monte Carlo 模拟研究, Tree 等 [56] 发现: 在受限管道中, 仅存在所谓“Gauss-de Gennes”(类似于自由蠕虫状链的“rod-to-coil”相转变) 区域连接“de Gennes” [49] 和“Odijk” [50] 两个极限. 随后, Dai 等 [57] 采用标度理论和 Monte Carlo 模拟确认了“extended de Gennes”区域的存在, 并指出 Tree 等 [56] 在进行标度分析时采用了错误的受限自由能表达式. 在大量研究中, 人们也发现: 表面的曲率效应在受限体系中有着至关重要的影响. Forrey 和 Muthukumar [58] 通过研究蠕虫状链受限于球壳内的缠绕方式, 观察到了“单轴线管”相, 并研究了“各向同性-单轴线管”之间的相转变. 进一步, LaMarque 等 [59] 发现了“多轴线管”和“折叠线管”相. Fathizadeh 等 [60] 研究了球壳尺寸对高分子链缠绕方式的影响, 发现“螺旋状”和“网球状”结构是高分子链较易形成的缠绕方式, 而更加紧密的受限将有利于“网球状”结构的形成. Petrov 等 [61] 研究了沿某一方向“拉伸”(elongated) 的球壳受限对双螺旋 DNA 分子的影响, 发现: 当“拉伸”程度不强时, DNA 倾向于以折叠方式排列; 而较强的“拉伸”程度则导致扭曲 (twisted) 缠绕. 如果高分子溶液的浓度增加, 链段之间的取向相互作用将与受限曲面效应耦合, 从而导致更加复杂的相变发生. Chen 等 [13] 研究了由平行板受限导致蠕虫状链形成的“单轴”和“双轴”液晶相, 并讨论了“各向同性”相分别到“单轴”和“双轴”相的相转变机理. Ivanov 等 [62] 研究表明: 在受限作用下, 即使体系整体呈现“各向同性”的性质, 但是高分子在受限表面附近却表现出与表面取向相关的有序排列; 表面受限将更有利于蠕虫状链发生“isotropic-nematic”液晶相转变.

自洽场理论的最核心部分为如何求解传播子满足的扩散方程, 而在处理蠕虫状链高分子与曲率表面相互作用时需格外谨慎. 经过严格的数学推导, Liang 等 [63] 证明: 如果在处理蠕虫状链与表面作用时, 采用“曲线坐标”(curvilinear coordinates), 扩散方程中则必须加入新项用来描述局域坐标架的旋转作用, 而此额外项会在“笛卡尔坐标”下自动消失. Liang 等 [63] 的数学处理方法已在研究无穷长“ 理想”蠕虫状链受限在管道内 [64] 和球体内 [65] 的问题中得到成功的应用. 但是, 链段之间的取向相互作用的引入将打破体系原有的平移对称性, 导致增加了求解扩散方程的数学复杂度, 因此, 必须发展一套依赖于体系对称性的谱方法应对这一数值求解的挑战. Khanna 等 [66] 在研究柔性两嵌段共聚物受限问题时发展了一套“遮板”(masking) 技术, 其核心思想是将边界也看成是体系的一个组分, 认为边界也有相应的密度分布, 从而用较为光滑的函数取代原来陡然变化的边界, 使得数值计算更加稳定. 该方法已被唐萍教授课题组成功应用于二维刚柔两嵌段共聚物受限自组装研究中 [67].

6 蠕虫状链嵌段共聚物自组装

通过在共聚物中引入低分子量或刚性嵌段可以有效地改变聚合物链的构象分布, 这样不仅可以丰富嵌段共聚物自组装形成的相结构, 而且在提高纳米功能材料的性能方面有着重要意义, 例如: 低分子量共聚物可用于纳米刻蚀技术中提高相结构的分辨率; 含有共轭高分子的共聚物可用来制备光电功能材料等.

最简单的蠕虫状链嵌段共聚物是刚柔两嵌段共聚物, 对该体系的研究已经有相当多的理论工作. Semenov 和 Vasilenko [68] 发展了简单的平均场理论, 研究了 nematic 和 smectic-A 液晶相的形成, 并指出它们之间可能存在二级连续相转变 (如果柔性链段体积分数较小), 也可能存在一级连续相转变 (如果刚性链段体积分数较小). 随后, Semenov [69] 在研究中特别考虑了刚性链段的倾斜角, 从而预测了 smectic-C 相的存在. Williams 和 Fredrickson [70] 基于上述理论模型, 采用标度分析方法, 理论预测了二维“冰球”状液晶胶束 (较短的刚性嵌段组成核心, 而较长的柔性嵌段分布在外) 的存在. Matsen 和 Barrett [71] 采用精确的自洽场

数值计算, 基于Semenov-Vasilenko发展的理论模型, 研究了smectic-A/C相, 并且和nematic相的热力学稳定性做了仔细的比对.

由于Semenov-Vasilenko理论中采用格子模型处理取向相互作用, 这样可以将体系简化为只有一个序参量(即组分分布函数), 但同时势必会造成过高估计刚性链段的平行排列, 从而为理论预测具有空间高维结构液晶相的存在带来困难. 所以, 人们试图采用具有两个序参量(即组分分布函数和取向序函数)的模型分别描述高分子链段的空间和取向分布, 虽然在体系中增加了一个序参量, 但是通过调节取向相互作用的大小, 可以明确研究液晶相形成时各种相互作用竞争的内在物理机理. Holyst和

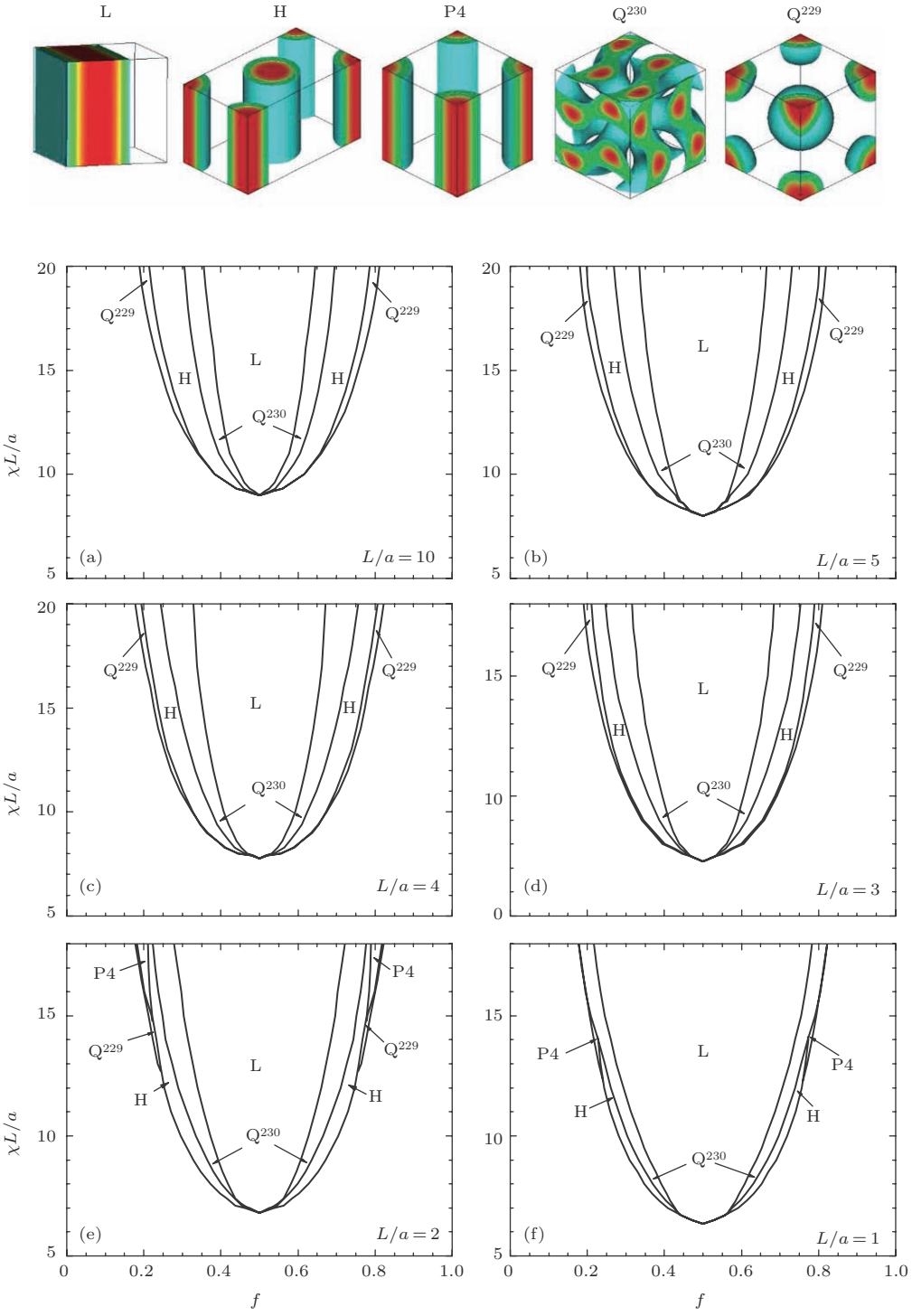


图4 蠕虫状两嵌段共聚物自组装相图(参见文献[21,22])

Fig. 4. The phase diagrams on the self-assembly of wormlike diblock copolymers. Details can be found in Refs. [21, 22].

Schick [72] 采用 Flory-Huggins 各向同性相互作用和 Maier-Saupe 取向相互作用描述体系的势能, 运用 Landau 展开的分析方法, 并将自由能展开至二级, 分析了层状相和 nematic 液晶相各自的热力学稳定性. Singh 等 [73] 则将 Holyst 和 Schick 的方法应用到蠕虫状链两嵌段共聚物形成的 nematic 和 smectic 相的研究中. Reenders 和 ten Brinke [74] 则将自由能展开至四级, 从而成功预测了包括六角柱状相和体心立方球状相在内的多种微相结构.

Pryamitsyn 和 Ganesan [75] 采用两序参量模型, 运用自洽场理论计算描绘了二维刚柔两嵌段共聚物相图, 并预测了包括 "broken lamella", "puck", "arrow-head" 和 "zig-zag" 在内的复杂二维微相结构的存在. 安立佳研究员课题组采用 "硬棒" 简化处理刚性嵌段, 建立和发展了一套基于格子自洽场方法研究了刚柔性嵌段共聚物, 首次实现对于该体系自组装三维结构的理论预测 [76]. 唐萍教授课题组采用蠕虫状链模型描述刚性嵌段的链构象, 并且在体系的哈密顿量中明确考虑刚性链段的取向相互作用, 首次将刚柔性两嵌段共聚物自组装结构的液晶相研究拓展到空间二维体系 [20]. Kriksin 和 Khalatur [77] 采用并行计算技术将 Pryamitsyn-Ganesan 模型推广到三维计算中, 得到了许多有趣的三维微相结构, 然而他们的模型并未考虑链段刚柔性变化的影响.

Jiang 和 Chen [21,22] 宇发展了高效、精确、可并行计算的 "杂化" 数值方法, 在研究两嵌段共聚物自组装问题中, 明确揭示了链段刚性效应对复杂微相结构形成的微观物理机理, 通过对各种结构进行热力学稳定性分析, 首次绘制了包含空间三维结构在内的蠕虫状两嵌段共聚物自组装的完整相图, 彻底改变了以往该理论方法只能用于空间低维相结构研究的状况 (见图 4). 研究结果表明, 链段的刚性效应将显著影响各种微相结构稳定相区的位置, 较强的链段刚性将导致高维复杂结构的相区尺寸缩小乃至消亡, 最终整个相区完全被层状相占据. 同时, 他们发现: 微相结构的单胞尺寸大小和其界面宽度与链段刚性参数 L/λ 之间的标度关系, 计算发现此标度关系并不依赖于具体的微相结构, 而仅仅与高分子链的构象统计行为相关. 该研究从根本上打破了长期以来阻碍基于蠕虫状链模型自洽平均场理论方法发展的最主要技术瓶颈——数值求解全空间六维扩散方程, 这一工作不仅推动了蠕虫状链嵌段共聚物自组装体系的研究, 更重要的是为今后该理论能直接应用于其他众多高分子体系的研究提供了十分有效的解决方案.

Zhang 等 [78] 采用 random phase approximation (无规相近似) 理论研究了蠕虫状两嵌段共聚物自组装微相分离 order-disorder transition (有序 - 无序转变) 随高分子链构象变化的影响. 他们的预测不仅在柔性和刚性极限下分别与 Leibler 教授 [79] 和 Matsen 教授 [24] 的理论计算结果完全一致, 更重要的是他们清晰地展示了连续变化的链段刚性参数 L/λ 对 ODT 的显著影响以及有序相的相区尺寸与 L/λ 明确的函数变化关系. Jiang 等 [80] 还特别研究了链段间有效相互作用的距离 (即 "力程") 大小对于嵌段共聚物自组装微相结构形成的影响. 研究表明: 力程对于由较短嵌段共聚物链组成的自组装体系影响更为明显, 不仅可以显著提高微相分离的 ODT 点, 同时, 改变各个微相结构的稳定区域, 也将显著改变微相结构的单胞尺寸及其界面宽度与 Flory 相互作用参数之间的标度关系.

7 结论及展望

蠕虫状链模型是更加接近实际高分子链的理论模型, 由于它能通过简单改变高分子链的持久长度来调节高分子链段的刚柔性, 因此能根据实际体系展开相应的理论研究, 近年来越来越受到高分子理论工作者的关注. 将来, 一方面我们仍需要对该模型的理论研究方法进一步发展, 同时应该更加紧密地与相关实验体系结合, 利用蠕虫状链模型固有的模型优势, 为揭示复杂实验现象的本质发挥应有的作用.

目前, 基于蠕虫状链模型在自由空间中传播子方程的求解能力已经有了显著提升, 然而距离满足实现大体系物理性质的计算仍有相当的差距. 我们需要借助当今高性能计算的相关技术, 不断提升对扩散方程的求解效率. 同时, 设计和完善求解自洽场方程的迭代方法, 特别是当体系具有取向相互作用时, 如何有效提高自洽方程迭代收敛的效率. 如果体系中涉及高分子与表面曲率的相互作用, 此时扩散方程的数学表达形式可能发生改变, 链段之间的取向相互作用的引入将打破体系原有的平移对称性, 导致产生新的一项算符来描述蠕虫状链和表面曲率的耦合作用, 因此, 必须发展一套依赖于体

系对称性的谱方法应对这一数值求解的挑战. 或者, 将表面曲率作用的影响看作是一个外场, 由此可以利用Fredrickson等在研究柔性两嵌段共聚物受限问题时发展的一套“遮板”(masking)技术, 其核心思想是将边界也看成是体系的一个组分, 认为边界也有相应的密度分布, 从而用较为光滑的函数取代原来陡然变化的边界, 使得数值计算更加稳定. 因此, 设计合理并且高效的处理表面曲率和蠕虫状链相互作用的数学方法将十分迫切而且重要.

刚柔嵌段共聚物的微结构不但在聚合物太阳能电池等光电子器件方面有诱人的应用前景, 而且其自组装机理也是聚合物理论中的一个重要问题. 而多嵌段共聚物更加丰富了多种多样对称性结构的纳米尺度的微相结构的寻找. 尤其是, 当嵌段共聚物和均聚物共混时, 形成的复杂界面可以有效提高激子在光伏材料中的输运效率, 从而提高太阳能聚合物材料的能储性能. 另外, 提高液晶高分子的力学性能也是当今高分子材料领域研究的热点. 通过对高分子链结构的不断改变, 可以形成各种丰富的微相结构, 同时各种材料的物理性能也能发生相应的改变和提升.

基于理想高斯链模型的理论只能研究“高分子-表面”体系中形成的非液晶相, 即“空间”有序、“角度”无序的相结构. 将来应考虑高分子链的刚性效应, 从而引入分子间各向异性的取向相互作用, 使得所研究的微相结构不但呈现出“空间”有序而且“角度”也有序的液晶相特质, 尤其是表面的取向作用对于高分子在表面附近的方向有序排列的诱导作用. 相关研究应与高分子纳米复合材料的实验研究相结合. 另外, 液晶相高分子体系在曲率表面作用下形成的拓扑缺陷也应该是将来研究的主要方向.

目前, 理论研究中所考虑的链段之间的相互作用, 多采用的是非常简单的短程相互作用势, 如: Flory-Huggins, Maier-Saupe, Onsager. 而这些常被采用的局域相互作用有时无法描述高分子链的整体取向效应, 如高分子的手性特征. 这就需要我们在原有的蠕虫状链模型的场论基础上, 引入非局域的取向相互作用, 从理论模型中引进高分子固有的空间螺旋排列.

生物大分子大多可被看作是非柔性高分子, 因此非常适合采用蠕虫状链模型处理. 应利用蠕虫状链模型的优势, 开展与生物体系中相关问题的研究, 重点研究多种生物大分子聚集效应, 揭示其物理机理的本质. 利用场论研究的特点, 预测热力学稳态和亚稳态的特征结构的形成. 发展蠕虫状链模型场论方法在体系物理性能方面的研究, 结合实际生物体系, 为实验研究提供可以依赖的理论基础.

高分子的涨落效应一直是高分子体系物理性质研究的重要课题. 尤其是多种相结构共存的体系, 涨落效应的物理影响就更加不能被忽略, 许多实际体系的物理性质研究中, 涨落效应占着举足轻重的作用. 高分子材料的聚合度决定着高分子链的构象统计分布, 伴随聚合度的降低, 体系中高分子链将存在多种截然不同的构象均占主导的分布, 即高分子体系的涨落效应显著增强, 因此, 由高分子链构象转变导致的涨落效应对于低聚合度高分子的实验研究以及相关应用都具有至关重要的意义. 以往绝大多数关于涨落效应的理论研究仅关注于具有高斯链构象统计分布(即极高聚合度)的高分子链体系, 而对于链构象转变导致的高分子链涨落效应的认识非常缺乏. 此外, 如何在考虑涨落效应下, 求算液晶相的Frank弹性系数, 从而获得液晶材料的力学性质? 如何考虑聚电解质体系中由于引入分子的永久和诱导偶极关联研究离子的溶剂化效应? 这些对高分子体系基本问题的研究, 也是未来几年里主要的发展方向.

参考文献

[1] Rubinstein M, Colby R H 2003 *Polymer Physics* (New York: Oxford University Press)
[2] Doi M, Edwards S F 1986 *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford: Clarendon Press)
[3] Yamakawa H 1997 *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions* (New York: Springer-Verlag)
[4] de Gennes P G, Prost J 1993 *The Physics of Liquid Crystals* (New York: Oxford University Press)
[5] Kratky O, Porod G 1949 *Recl. Trav. Chim.* **68** 1106
[6] Saito N, Takahashi K, Yunoki Y 1967 *J. Phys. Soc. Jpn.* **22** 219
[7] Tagamil Y 1969 *Macromolecules* **2** 8
[8] Harris R A, Hearst J E 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 2595
[9] Freed K F 1972 *Adv. Chem. Phys.* **22** 1
[10] Fredrickson G H, 2006 *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymer* (Oxford: Clarendon Press)
[11] Vroege G J, Odijk T 1988 *Macromolecules* **21** 2848
[12] Chen Z Y 1993 *Macromolecules* **26** 3419
[13] Chen J Z Y, Sullivan D E, Yuan X Q 2007 *Macromolecules* **40** 1187
[14] Morse D C, Fredrickson G H 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 3235
[15] Schmid F, Müller M 1995 *Macromolecules* **28** 863

[16] Düchs D, Sullivan D E 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 12189

[17] Ganesan V, Khounlavong L, Pryamitsyn V 2008 *Phys. Rev. E* **78** 051804

[18] Song W D, Tang P, Zhang H D, Yang Y L, Shi A C 2009 *Macromolecules* **42** 6300

[19] Gao J, Song W D, Tang P, Yang Y L 2011 *Soft Matter* **7** 5208

[20] Gao J, Tang P, Yang Y L 2013 *Soft Matter* **9** 69

[21] Jiang Y, Chen J Z Y 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 138305

[22] Jiang Y, Chen J Z Y 2013 *Phys. Rev. E* **88** 042603

[23] Cui S M, Akcakir O, Chen Z Y 1995 *Phys. Rev. E* **51** 4548

[24] Matsen M W 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 7758

[25] Deng M G, Jiang Y, Liang H J, Chen J Z Y 2010 *Macromolecules* **43** 3455

[26] Jiang Y, Chen J Z Y 2010 *Macromolecules* **43** 10668

[27] Jiang Y, Zhang W Y, Chen J Z Y 2011 *Phys. Rev. E* **84** 041803

[28] Song W D, Tang P, Qiu F, Yang Y L, Shi A C 2011 *Soft Matter* **7** 929

[29] Liu A J, Fredrickson G H 1993 *Macromolecules* **26** 2817

[30] Drovetsky B Y, Liu A J, Mak C H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 4334

[31] Puech N, Grelet E, Poulin P, Blanc C, van der Schoot P 2010 *Phys. Rev. E* **82** 020702

[32] Yang G, Tang P, Yang Y 2012 *Macromolecules* **45** 3590

[33] Shah M, Pryamitsyn V, Ganesan V 2008 *Macromolecules* **41** 218

[34] Li S, Jiang Y, Chen J Z Y 2014 *Soft Matter* **10** 8932

[35] Netz R R, Andelman D 2003 *Phys. Rep.* **380** 1

[36] de Gennes P G 1969 *Rep. Prog. Phys.* **32** 187

[37] Semenov A N 2002 *Eur. Phys. J. E* **9** 353

[38] Deng M G, Jiang Y, Liang H J, Chen J Z Y 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 034902

[39] Ivanov V A, Martemyanoova J A, Müller M, Paul W, Binder K 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 3653

[40] Netz R R, Joanny J F 1999 *Macromolecules* **32** 9026

[41] Chen Y L, Schweizer K S 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 1351

[42] Cao D. P, Jiang T, Wu J. Z. 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 164904

[43] Daoulas K, Therodorou D N, Harmandaris V A, Karayiannis N, Mavrantzas V G 2005 *Macromolecules* **38** 7134

[44] Lavrentovich O D 2014 *Soft Matter* **10** 1264

[45] Bonthuis D J, Meyer C, Stein D, Dekker C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 108303

[46] Kyubong J, Dhingra D M, Odijk T, de Pablo J J, Graham M D, Runnheim R, Forrest D, Schwartz D C 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104** 2673

[47] Marenduzzo D, Orlandini E, Stasiak A, Sumner D W, Tubiana L, Micheletti C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 22269

[48] Reisner W, Pedersen J N, Austin R H 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 106601

[49] de Gennes P G 1979 *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Ithaca, NY: Cornell University Press)

[50] Odijk T 1983 *Macromolecules* **16** 1340

[51] Burkhardt T W, Yang Y, Gompper G 2010 *Phys. Rev. E* **82** 041801

[52] Chen J Z Y, Sullivan D E 2006 *Macromolecules* **39** 7769

[53] Odijk T 2008 *Phys. Rev. E* **77** 060901

[54] Dai L, Ng S Y, Doyle P S, van der Maarel J 2012 *ACS Macro. Lett.* **1** 1046

[55] Wang Y, Tree D R, Dorfman K D 2011 *Macromolecules* **44** 6594

[56] Tree D R, Wang Y, Dorfman K D 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 208103

[57] Dai L, van der Maarel J, Doyle P S 2014 *Macromolecules* **47** 2445

[58] Forrey C, Muthukumar M 2006 *Biophys. J.* **91** 25

[59] LaMarque J C, Le T L, Harvey S C 2004 *Biopolymers* **73** 348

[60] Fathizadeh A, Heidari M, Mossallam B E, Ejtehadi M R 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 044912

[61] Petrov A S, Boz M B, Harvey S C 2007 *J. Struct. Biol.* **160** 241

[62] Ivanov V A, Rodionova A S, Martemyanova J A, Stukan M R, Müller M, Paul W, Binder K 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 234903

[63] Liang Q, Li J F, Zhang P W, Chen J Z Y 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 244910

[64] Chen J Z Y 2013 *Macromolecules* **46** 9837

[65] Gao J, Tang P, Yang Y L, Chen J Z Y 2014 *Soft Matter* **10** 4674

[66] Khanna V, Cochran E W, Hexemer A, Stein G E, Fredrickson G H, Kramer E J, Li X, Wang J, Hahn S F 2006 *Macromolecules* **39** 9346

[67] Yang G, Tang P, Yang Y L, Wang Q 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 14897

[68] Semenov A N, Vasilenko S V 1986 *Sov. Phys. JETP* **63** 70

[69] Semenov A N 1991 *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **209** 191

[70] Williams D R M, Fredrickson G H 1992 *Macromolecules* **25** 3561

[71] Matsen M W, Barrett C 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 4108

[72] Holyst R, Schick M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 730

[73] Singh C, Goulian M, Liu A J, Fredrickson G H 1994 *Macromolecules* **27** 2974

[74] Reenders M, ten Brinke G 2002 *Macromolecules* **35** 3266

[75] Pryamitsyn V, Ganesan V 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5824

[76] Chen J Z, Zhang C X, Sun Z Y, Zheng Y S, An L J 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 104907

[77] Kriksin Y A, Khalatur P G 2012 *Macromolecular Theory and Simulations* **21** 382

[78] Zhang X H, Jiang Y, Miao B, Chen Y L, Yan D D, Chen J Z Y 2014 *Soft Matter* **10** 5405

[79] Leibler L 1980 *Macromolecules* **13** 1602

[80] Jiang Y, Zhang X H, Miao B, Yan D D, Chen J Z Y 2016 *Soft Matter* **12** 2481

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

The applications of the wormlike chain model on polymer physics*

Jiang Ying[1)†] Chen Jeff Z. Y.[2)‡]

1) (*School of Chemistry and Environment, Center of Soft Matter Physics and its Applications, Beihang University, Beijing 100191, China*)

2) (*Department of Physics and Astronomy, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, N2L 3G1, Canada*)

(Received 3 June 2016; revised manuscript received 8 July 2016)

Abstract

The continuum version of the wormlike chain model (WLC), which was initially developed by Saito, Takahashi and Yunoki in 1967, is particularly suitable for description of polymer conformational properties affected by the chain rigidity. The WLC model is capable of covering an extensive range of chain rigidity, from the flexible chains to the rigid chains, by tuning the persistence length directly. It is widely accepted as a coarse-grained model that can be used to capture the physical properties, such as conformation and structures, of a larger class of real polymers than the Gaussian chain (GSC). Recently, the WLC model attracts increasing interests because of its advantages in studying a variety of polymeric systems, including liquid crystalline polymers and conjugated polymers. This review article focuses on applications of the WLC model, incorporated in the framework of self-consistent field theory, which is an effective method in theoretical exploration of phase separation in polymer systems. The article also pays particular attention to the developments of the numerical schemes to solve the modified diffusion equation governing the probability distribution of polymers. In addition, we summarize recent applications of the self-consistent field theories based on WLC model in the following three areas: phase transitions in liquid-crystalline polymers; the influence of surface curvature on polymeric systems involving the chain orientation effects; self-assembly of wormlike block copolymers. These studies are beyond the scope of self-consistent field theories based on a GSC model, which have been utilized in a large number of theoretical studies in recent years. Finally, we propose the perspectives of theoretical developments in field-theory simulations based on the WLC model for future work. In the polymer literature, it is generally appreciated that chain-rigidity is an important factor that influences the properties of structural stabilities on the meso-scale. The theoretical studies indentify the key physical mechanisms that play crucial roles in many experimental systems with attractively promising applications in practice, for systems such as liquid crystalline polymers and organic solar cell based on the conjugated polymers.

Keywords: wormlike chain, self-consistent field theory, phase separation, block copolymer

PACS: 82.35.Jk, 36.20.Ey, 64.70.km **DOI:** 10.7498/aps.65.178201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21204067, 21574006), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China and Natural Sciences and Engineering Research Council (Canada).

† Corresponding author. E-mail: jiangy.uwaterloo@gmail.com

‡ Corresponding author. E-mail: jeffchen@uwaterloo.ca

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

仿生微流控的发展与应用

闵伶俐 陈松月 盛智芝 王宏龙 吴锋 王苗 侯旭

Development and application of bio-inspired and biomimetic microfluidics

Min Ling-Li Chen Song-Yue Sheng Zhi-Zhi Wang Hong-Long Wu Feng Wang Miao Hou Xu

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 178301 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.178301
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178301
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于微流控光学可调谐的渐变折射率特性研究
Analysis of the tunable liquid gradient index based on optofluidics
物理学报.2014, 63(15): 154701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154701

一种基于SU8聚合物的基因测序芯片
Fabrication of SU8-based chip suitable for genomic sequencing
物理学报.2013, 62(14): 148701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.148701

格子玻尔兹曼方法模拟弯流道中粒子的惯性迁移行为
Lattice Boltzmann modeling of particle inertial migration in a curved channel
物理学报.2013, 62(2): 024703 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.024703

专题: 软物质研究进展

仿生微流控的发展与应用*

闵伶俐[4)#] 陈松月[3)#] 盛智芝[4)5)] 王宏龙[4)] 吴锋[1)2)]
王苗[1)2)] 侯旭[1)2)4)5)†]

1) (厦门大学生物仿生及软物质研究院, 福建省柔性功能材料重点实验室, 厦门 361005)

2) (厦门大学物理科学与技术学院, 厦门 361005)

3) (厦门大学航空航天学院, 厦门 361005)

4) (厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

5) (能源材料化学协同创新中心, 厦门 361005)

(2016 年 5 月 20 日收到; 2016 年 7 月 2 日收到修改稿)

仿生微流控技术将仿生结构设计应用到微流体装置中, 具有很强的学科交叉性. 本文提出了通过仿生手段突破微流控的技术瓶颈, 从而提高微流控器件的抗污染性能, 告别单一功能的微流控系统应用的局限性, 实现微尺度下通道的智能化及动态环境变化下的高适应性等. 本文提出了仿生微流控的概念, 重点介绍了仿生微流控在器件抗污染、器件智能化、生物学和医药方面的最新研究进展, 从仿生设计导入应用前景, 并探讨了所涉及的物理问题和关键技术, 以期为智能微流控芯片的设计开发和应用提供新思路, 并为软物质的开发应用、多功能型智能化仿生器件的设计、制备及应用提供参考.

关键词: 仿生, 微流控, 智能, 抗污染

PACS: 83.50.Ha, 47.27.nd, 68.15.+e, 87.85.fk **DOI:** 10.7498/aps.65.178301

1 引 言

微流控 (microfluidics) 技术, 又被称为芯片实验室 (lab-on-a-chip), 是一种精确控制及操控特征尺寸在几十到几百微米之间微尺度流体的方法[1,2]. 微流控研究涉及材料学、物理化学、工程学、微纳技术和生物医学工程等多个学科交叉, 并在生物、化学、医学等方面有着巨大的应用前景. 时至今日, 微流控已经发展成为一个前沿研究领域, 其应用方向十分广泛, 仅健康医疗方面便涵盖了分子生物学、药物开发、诊断和鉴定、药物传输和分析等多个领域[3−6]. 微流控技术在高速发展的同时, 也存在着许多技术瓶颈, 比如器件的稳定性、可靠性及流体输运的污染问题, 通道微尺度的精确功能化及缺少在工业界的切入点等[7,8].

为了实现微流控的功能化和智能化控制, 研究人员向大自然学习, 从生物有机体中寻找设计和研发灵感, 逐渐形成了仿生微流控这个全新的概念. 仿生微流控 (bio-inspired and biomimetic microfluidics) 是指受生物体结构和功能原理的启发, 设计和开发具有仿生结构和功能的微通道流体器件. 它是一门新兴的交叉学科, 涉及材料学、化学、物理化学、界面科学、流体力学、生物技术及微纳米加工技术等众多学科领域, 将为突破微流控技术瓶颈、推动其实际应用提供全新的设计思路. 仿生结构, 比如具有自清洁功能的荷叶[9]、定向吸附能力的壁虎脚[10]、特殊光学性能的蝴蝶翅膀[11]、流动减阻功能的鲨鱼皮[12] 和超滑的猪笼草叶子[13],

* 青年海外高层次人才引进计划第十二批“千人计划”青年项目、国家自然科学基金 (批准号: 21673197)、高等学校学科创新引智计划 (批准号: B16029) 和国家自然科学基金 (批准号: U1505243) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: houx@xmu.edu.cn
# 作者贡献等同

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

这些独特功能将有助于突破微流控的技术瓶颈[14]. 仿生微流控具有如此强的学科交叉性, 能为微流控的设计与应用带来新的设计研发灵感, 必将推动微流控的功能化发展, 为微流控未来发展带来新的动力[15,16].

仿生微流控装置设计形式多种多样, 图1列举了部分实物图. 人们可通过哺乳动物的头发制备仿生微流控通道[17], 甚至可以将植物韧皮部蛋白构建为仿生智能微流控中的功能分子[18]. 当前仿生微流控主要有应用于器件抗污染、器件智能化以及生物学和医学上, 下面将从这三个具有代表性的应用方面重点介绍.

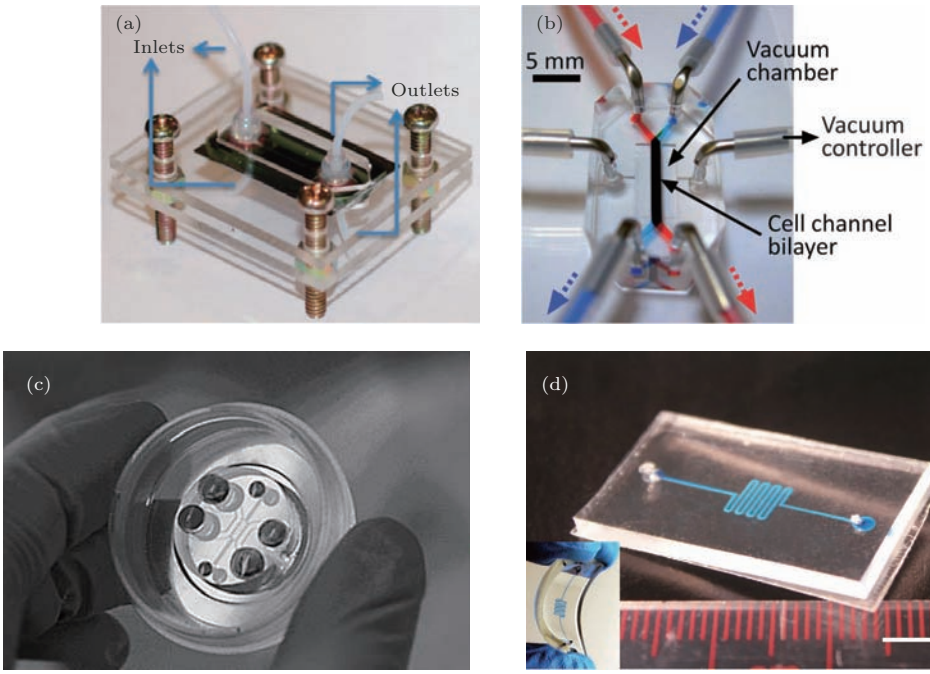


图1 仿生微流控装置实物图 (a) 仿生微流控肺芯片[19]; (b) 仿生聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体肠道芯片[20]; (c) 仿生水凝胶微流控[21]; (d) 蛤启发仿生微芯片[22]

Fig. 1. Bio-inspired microfluidic devices: (a) Biomimetic lung-on-a-chip[19]; (b) biomimetic PDMS elastomergut-on-a-chip[20]; (c) biomimetic hydrogel microfluidic[21]; (d) clams-inspired bionic microchip[22].

2 仿生微流控在器件抗污染中的应用

污染是指非目标物质(如蛋白质、细胞等)在器件表面的非特异性吸附. 当污染发生时, 器件的可靠性和使用寿命会降低[23]. 微流控芯片本身也存在污染问题. 因为微流控分析芯片的最大特点是小型化, 而小型化带来的直接结果就是高比表面积, 以至于通道上有更多的面积容易被污染. Mukhopadhyay[24]曾在2005年专题讨论了应对微流控污染问题的重要性. 微流控中的污染是一个复杂问题, 当前没有很好的办法来解决. 要全面实现微流控技术在生物医学、节能系统、高效物质分离等领域的实际应用, 降低或避免微流控芯片的污染具有非常重大的意义.

其中影响蛋白质吸附的主要作用力包括疏水性作用、静电吸附、范德瓦耳斯力以及氢键结合力[25], 换句话说, 蛋白质更容易吸附在非极化表面、高张力表面以及带电表面[26], 从而对材料或器件造成污染. 此外, 材料表面结构性质如粗糙度和浸润性等对蛋白质和细胞的吸附也具有很大的影响[27]. 一般来说, 解决器件污染问题主要有两种思路: 一是选择或制备低表面能的材料来直接制备微通道, 从而提升微通道的抗污性能, 如使用聚四氟乙烯材料得到抗酸碱、抗生物污染能力强的微通道[28]或制备3D微纳结构降低表面能[29]; 二是通过对微通道材料内表面的物理化学修饰改性, 来实现微通道的抗污性能的提升[30]. 相对应的, 仿生微流控主要通过使用仿生材料和仿生表面修饰法来提高抗污染性能.

2.1 仿生表面结构抗污染

受荷叶表面超疏水特性的启发, 研究人员设计并制备了仿生微纳米表面结构, 这种结构像荷

叶一样具有自动清洁的功能, 从而达到抗污染的目的, 如图 2 (a) 所示 [29]. 通过在表面上蚀刻微纳结构来增加表面粗糙度, 得到超疏水硅基、玻璃基或聚合物表面. 微纳结构表面在低表面能材料上可以增加接触角, 而在高能量表面能材料上会降低接触角 [31]. 这种现象可以用 Wenzel 模型和 Cassi-Baxter(CB) 模型来解释 [32,33]. 在 Wenzel 模型中, 液体浸润整个微纳结构, 其表观接触角 $\theta_{\rm W}$ 与表面粗糙度 r (实际表面积和表观表面积之比) 和平面接触角 $\theta_{\rm o}$ 的关系可以用 $\cos\theta_{\rm W} = r\cos\theta_{\rm o}$ 表示. 而在 CB 模型中, 表面结构的凹槽处包埋了气泡, 因而液体只与突起的结构接触, 能有效阻止液体浸入. 其接触角 $\theta_{\rm CB}$ 与固相分数 f 和平面接触角 $\theta_{\rm o}$ 的关系式可以用 $\cos\theta_{\rm CB} = f\cos\theta_{\rm o} + f - 1$ 来表示. 研究表明蛋白质和细胞在微纳超疏水结构表面所具有的极强的排斥性主要归因于表面气泡的存在抑制了蛋白质和疏水表面的接触 [34]. 因而具备 CB 模型的超疏水表面不但拥有自洁功能, 而且可以有效抑制血细胞的黏附, 被广泛应用在生物医疗器件的开发上 [35].

目前常用的疏水表面结构制备方法包括光刻法 [36,37]、纳米铸模法 [29,38]、激光雕刻法等 [29,39–41]. 其中激光雕刻法因其快捷跨尺度复杂 3D 结构的特点引起了人们的广泛关注 [29,39], 包括激光直写、激光干涉光刻、脉冲激光沉积及激光纹理模板法等. 原则上激光可以刻蚀包括玻璃、金属和聚合物的任何材料, 而且是唯一一种在玻璃基内部直接构筑 3D 结构的工艺, 为仿生微流控复杂器件的制备提供了有力支撑.

在仿生微流控芯片的制备中, 纳米铸模法是制备聚合物疏水表面或通道 [29,42] 的快捷方法. 将生物材料或仿生表面基底作为模板, 将 PDMS 铸模成型, 如图 2 (b) 所示. 剥离后得到的负复型进行表面处理形成自组装分子层, 然后进行二次成型, 再次剥离后得到正复型的 PDMS 材料. 而聚合物如 PDMS 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等, 具备柔性、透明、稳定性好等特性, 被广泛应用于微流控系统中.

Dey 等 [43] 直接用荷叶作为模板, 通过 PDMS 铸模制备具有荷叶效应的超疏水表面, 并将得到的表面结合到 PMMA 微流控管道中, 结构如图 2 (c) 所示. Guan 等 [42] 模仿花瓣的结构制备了疏水模板, 聚丙烯在模板上铸膜后得到具有自洁功能的表面并用于控制开放流体的边界. 虽然关于制备超疏

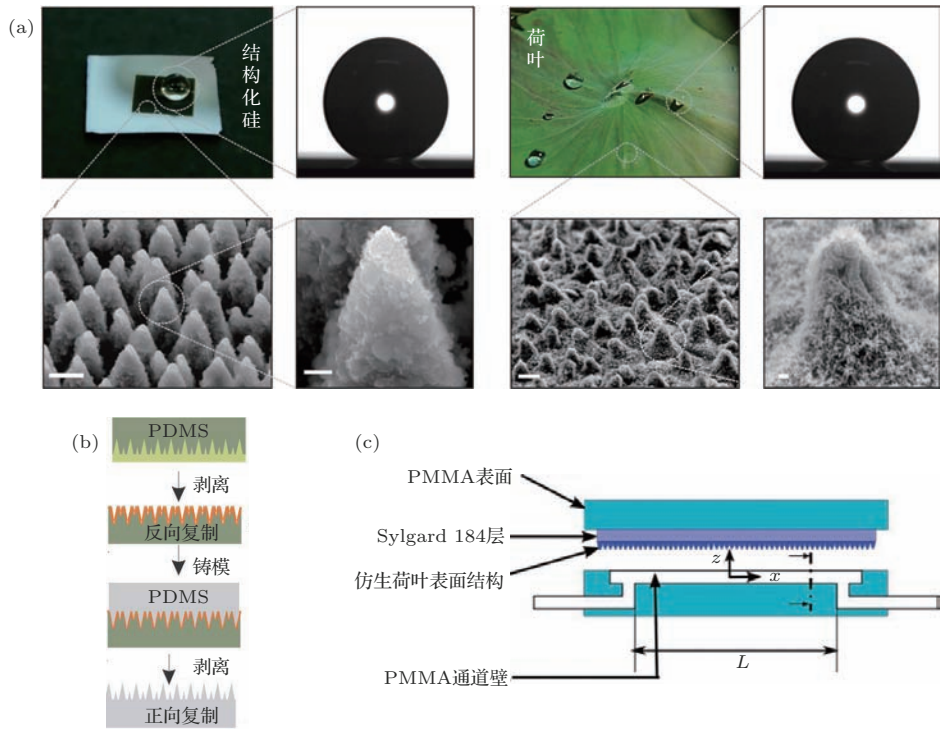


图 2 (a) 水滴在仿生结构化的硅表面及在荷叶表面 [29]; (b) 纳米铸模法制备仿生疏水表面 [38]; (c) 组装的 PDMS 微通道 [43]

Fig. 2. (a) Water droplets on the surface of bio-inspired Si and lotus leaf [29]; (b) fabrication of bio-inspired hydrophobic surface by a nano-imprint method [38]; (c) assembling of PDMS microchannel [43].

水通道表面的研究已经比较多, 但这些研究大多集中在流体的智能控制, 而在抗污染应用方面比较欠缺. 如何有效地在微通道表面上构建稳定的CB模型微纳结构将给仿生微流控在抗污染领域带来新的机遇.

2.2 仿生表面功能化修饰抗污染

对材料表面进行物理化学修饰改性, 是另一种高效提高微通道的抗污染性能的方法, 如在仿生微流控中使用具备生物兼容性的聚合物镀膜来得到优异的界面特性. 对于聚合物材料如PDMS及PMMA 等, 疏水性作用是生物分子吸附的主要作用力. 因而通过化学或物理方法固定亲水性长链有机分子并形成水合层是减少生物污染的有效手段. 常见的有聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 物理/化学修饰法, 它是通过空间位阻作用减少蛋白质及微生物污染 [23,26].

Yeh 等 [44] 将聚乙二醇共价键合到PDMS/SU8微通道表面形成自组装分子层. 图3显示了PDMS/SU8微通道表面的处理过程. 先对PDMS表面进行硅烷化处理, 然后将长链PEG 植入到氨基上得到亲水表面. 化学修饰后的微通道表面因形成一层水合层, 从而有效降低了蛋白质等生物分子在材料表面的非特异性吸附.

为了进一步提高微通道的抗污染性能, Qin 等 [45] 用多聚胺替代PEG来修饰通道表面, 对细菌的吸附抑制能力高达95%. 此外, 复旦大学刘宝红课题组 [30] 提出了一种对微流控芯片进行简单的仿生磷脂表面修饰的方法, 将磷酰胆碱和甲基丙烯酸正丁酯这两种成分的共聚物物理沉积到PMMA表面. 这种镀层不但提高了PMMA微通道的生物兼容性, 还阻止细胞及蛋白质的吸附. 然而单分子膜层通常在60—70 °C以下稳定工作, 在100 °C 开始脱离表面, 并且对紫外光敏感, 导致抗污染性能不稳定 [24]. 因此, 在极端环境下, 微纳结构型的材料表面将有更大的应用前景.

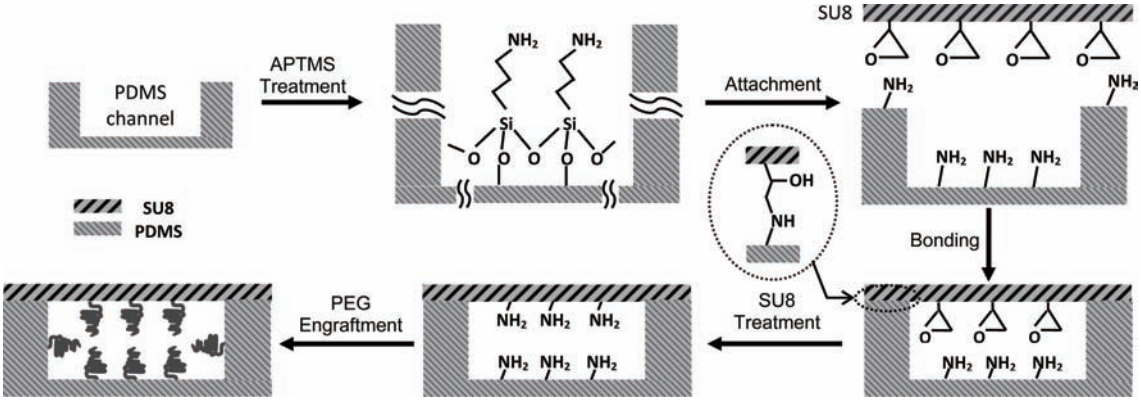


图3 在PDMS/SU8微通道表面修饰PEG的流程图 [44]

Fig. 3. The flowchart of PEG surface functionalization on PDMS/SU8 microchannel [44].

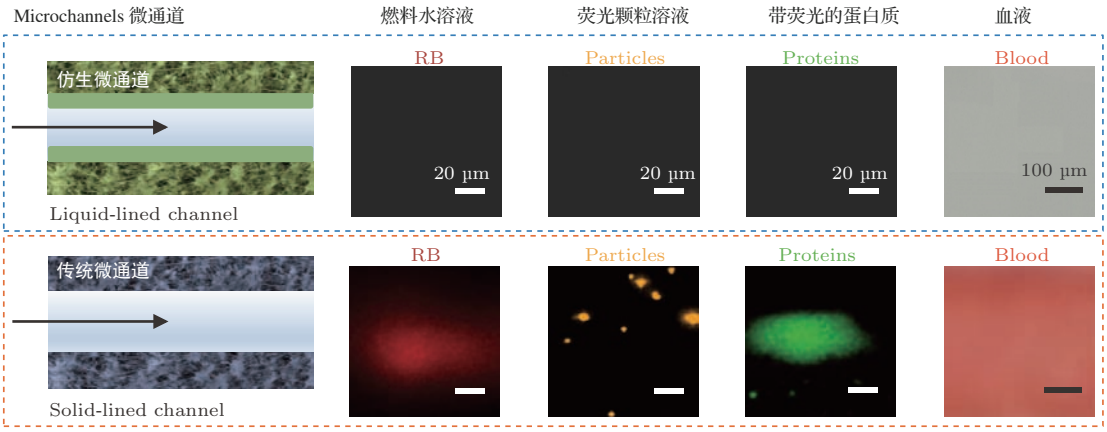


图4 仿生微流控系统与传统微流控系统的抗污比较 [46]

Fig. 4. The comparison between bio-inspired microfluidic system and traditional microfluidic system [46].

受植物气孔和肺气泡智能门控的启发, Hou 和 Aizenberg 等[46]用油水两相液体相衬的方法制备仿生微通道, 测试仿生微通道和传统微通道在染料水溶液、荧光颗粒溶液、带荧光的蛋白溶液及血液中的抗污染情况. 所用的基底材料聚四氟乙烯性能稳定, 具备优异的自洁特性, 但是在通入上述溶液后仍能检测到荧光残留, 如图4所示. 而经过仿生处理的微流控在直接接触表面的油相的保护下, 阻止了水相样本接触通道表面, 微通道在使用后基本检测不到残留物, 抗污染性能得到大幅提升.

3 仿生微流控在智能器件上的应用

目前对于微纳通道的功能化、智能化方法主要包括通道材料的设计与选择[47]和材料表面的物理化学修饰[40,48]. 比如中国科学院化学研究所的江雷研究员课题组[49]设计和开发有智能响应性分子修饰的纳米通道, 不仅实现了通道内表面智能响应外场的可控性, 还通过对不同外场响应性分子的选择和设计, 实现了 pH 值、温度、特定离子、温度及热等多外场协同作用下的智能响应. 仿生微流控也能模仿生物功能如纤毛驱动流体运动, 或者生物结构如收集水滴的蜥蜴外皮等, 从而为设计和开发智能响应性微流控器件提供了新的设计思路.

3.1 仿生微流控泵

微流控泵(微泵)的作用是驱动流体在微流控芯片上有目的的流动, 是微流控系统的动力和核心部件[50]. 通过外加静电场[51]、磁场[52−55]、气压[56]或者光刺激[57], 实现液体的流动和混合[58,59], 这样的仿生系统不但在微流控的应用研究中很有意义, 而且也被用来建立模型系统用于生物样本中流体动力学的基础研究[60].

纤毛是一种长在微生物和真核细胞表面的细小的毛发或柔软的鞭毛, 长度在2—5 μm之间, 用来驱动或传感流体运动. 纤毛的周期性摆动是不对称的, 因而产生了单细胞生物的定向移动或多细胞生物纤毛表面的液体流动. 模仿生物纤毛的结构和功能, 外部驱动的人工纤毛仿生泵已被成功地用在微流控中作为微泵和混合器[54,60]. 微流控泵系统与生物纤毛的操作条件相似, 雷诺数(Re = 流体惯性力/流体黏性力)非常小($Re \ll 1$), 惯性力影响较小, 流体主要受黏度影响, Stokes 流占据主导作用. 为了推动流体单向运动, 人工纤毛的形状设计必须同样具备不对称性, 使得人工纤毛的集体移动具有协调性, 在往前和往后两个方向上的运动对流体产生不同的影响[51].

Den Toonder 等[51]在玻璃片上制备镀有铬电极的聚酰亚胺人工纤毛, 如图5所示. 通过在基底 ITO 电极和铬电极上加电压, 并不断重复电压的开和关, 基于静电作用控制人工纤毛的移动, 从而达到控制流体的目的. 当电压开关频率达到 200 Hz 时, 将产生类纤毛的震动模式, 局部流速高达 500 μm/s. 然而这个系统的缺点是相对较高的静电场在溶液中的延伸将导致溶液电解, 并且不适用于导电流体, 如生物液体.

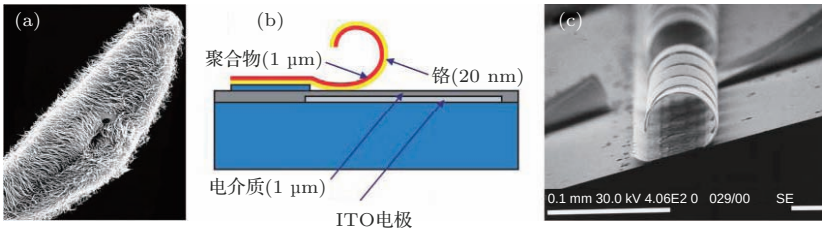


图5 (a) 生物纤毛; (b) 静电场控制的聚酰亚胺人工纤毛结构; (c) 人工纤毛扫描电镜图[51]

Fig. 5. Biological cilia; (b) artificial polyimide cilia under electrostatic field control; (c) SEM image of artificial cilia[51].

为了避免静电场, 可以通过在聚合物薄膜上嵌入磁性纳米颗粒的方法制备人工纤毛, 修饰在微流控通道上在外加变化磁场的作用下达到模仿生物纤毛的运动[55], 实现对流体的控制[54,61,62]. 这种方法可以实现在微米尺度上推动流体. 图6显示了通过新型光刻工艺用填充磁性纳米颗粒的光敏共聚物制备的磁性水凝胶人工纤毛[62]. 使用两种链接分子和两种波长的紫外辐射获得磁性可驱动襟翼阵列. 磁性颗粒之间以及磁性颗粒与磁场间的相互作用决定了人工纤毛的运动轨迹. 纤毛被集成到

微流控通道中, 通过旋转永久磁铁操控水溶液的运动[62]. Wang 等[52] 设计了低成本的人工纤毛制备工艺, 以磁珠和PDMS为原料, 在玻璃片上制备了磁性纤维人工纤毛. 通过外部的磁场控制人工纤毛呈圆锥状转动, 从而带动闭环通道内的微流体流动, 这种运动模式可以有效驱动低雷诺数环境下的流体[59]. 为了进一步提高泵送性能, 通过设置电磁对的震荡电流振幅的不对称性, 使得纤毛的运动呈椭圆形轨迹以增加划水行程. 在驱动频率45 Hz下得到最大的水流速为70 μm/s, 而后流速由于黏性阻力的作用随着频率的增加而减小.

Gorissen 等[56] 用PDMS铸模得到基于新型人工纤毛的柔性气动驱动器. 在外加气压下, 纤毛从竖直变成弯曲, 形成有效的划水动作. 该驱动器表现出天然纤毛的记忆形变, 具备大行程及快速移动性. 这些人工纤毛阵列由六个高度柔性的硅橡胶驱动器组成, 每个直径1 mm、高度8 mm, 可以独立地被驱动. 在水溶液中的驱动转换速度可以达到11 Hz. 此外, van Oosten 等[57] 制备了基于液晶聚合物的光控人工纤毛, 由两种激发波长不同的液晶聚合物喷墨式打印到基底上, 在紫外光和可见光的照射下可产生复杂的类纤毛形变. 其激发速度相对较慢, 为“秒”的级别.

受植物气孔蒸腾作用的启发, 西安交通大学的李涤尘研究组[63] 采用微加工技术来模仿自然优化的树叶, 进行无泵微流控芯片的制造, 如图7所示. 这样无需使用外部的泵和电能就可以有效地输送流体. 气孔中的液体蒸发与大尺度上的蒸发不同, 其边缘的扩散率相比中心位置要高很多. 因而气孔蒸腾产生的流速比大尺度蒸发产生的流速快几百倍甚至上千倍[64]. 大连理工大学的刘冲团队[64] 以聚氯乙烯和PMMA为材料, 设计并制备了基于气孔蒸腾原理的仿生微型泵, 得到了稳定的流速, 流速范围位于0.13—3.74 μL/min之间. 流体的流速与微孔数量成正比, 可控性好. 而后, 他们用同样原理, 利用带微孔的SU8和琼脂胶膜制备了人工树叶, 用于流体输送[65].

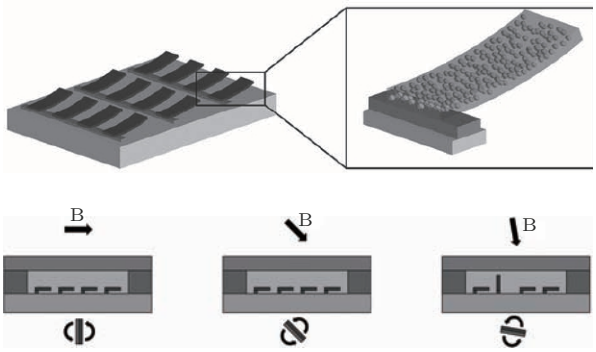
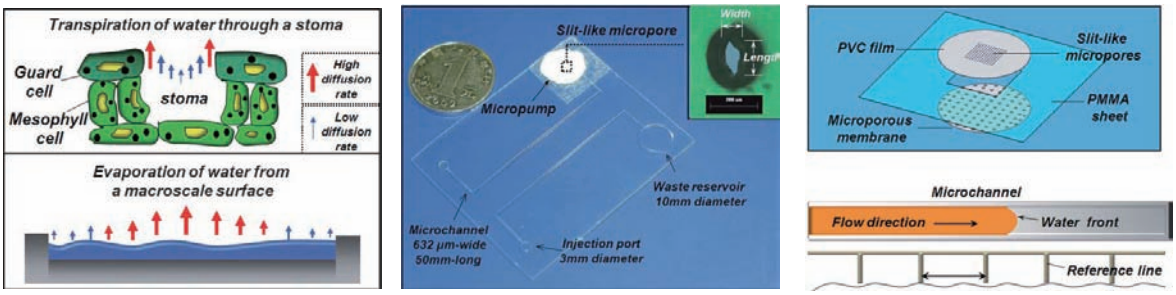


图6 水凝胶超顺磁人工纤毛受磁铁旋转的液体驱动过程[62]

Fig. 6. Actuation of hydrogel superparamagnetic particleartificial cilia in water with a rotating permanent magnet[62].



(a) (b) (c)

图7 (a) 植物气孔蒸腾原理; (b), (c) 仿生微型泵[64]

Fig. 7. (a) Stomatal transpiration principle; (b), (c) the related biomimetic micro-pump[64].

3.2 仿生微流控阀门

每种运输物质都有一个特定的、可以在微流控中合理调节的门控阈限压力, 所以可以设计利用压强控制排气和分离气-液的系统, 以及为对气-水-油三相混合物进行分离, 并同时使微通道具有优异的抗污染性能, 如图8所示. 该仿生微流控系统通过毛细管稳定的流体可逆地将微孔密封在闭合状态, 并在压力下迅速重新配置, 生成内壁上有流体的开启微孔[46]. 该方法构建了能够单一选择性处理和控制复杂多相运输的抗污系统.

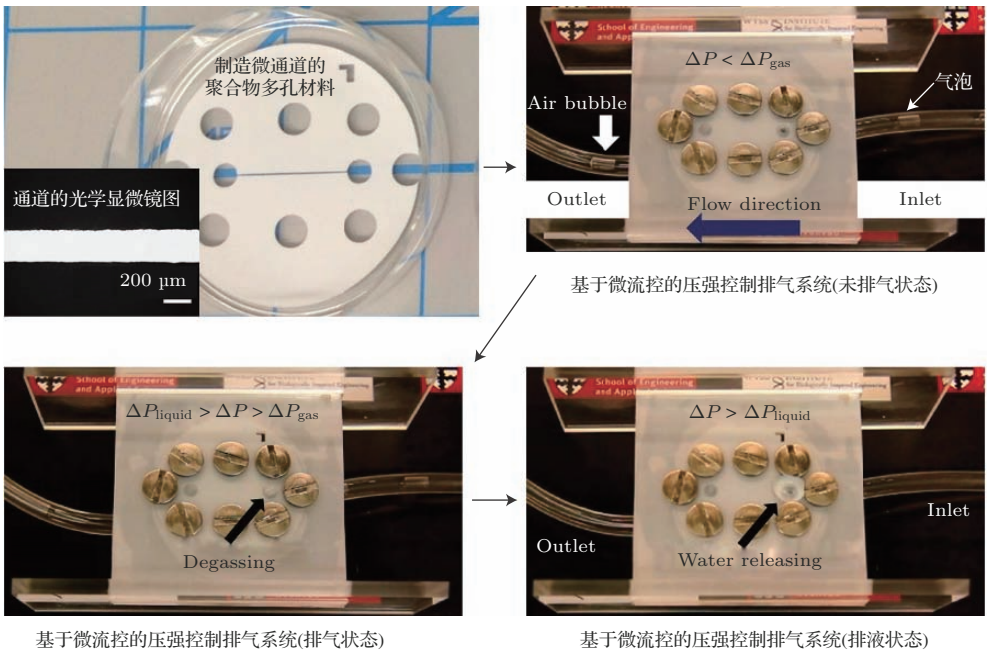


图 8 基于微流控的压强控制排气系统 [46]

Fig. 8. Microfluidic degassing system based on pressure difference [46].

3.3 仿生流体传输芯片

通过改变材料的亲疏水性可以控制流体的流动方向. 比如, 在聚苯乙烯 [66] 或纸 [67,68] 上构建仿生超疏水表面, 可以快速制备开放型的微流控芯片, 实现对流体的控制, 有望用于廉价的一次性测试装置. 以此设计的图案化表面可以带来流体新的动态特性, 如液体通过亲水区域从一条通道跨越到另一平行通道 [31]. 仿生材料表面和液体界面间的相互作用决定了低雷诺数流体的两个力学工作状态 [43]. 第一个状态是 CB 模型的界面可以有效减少界面拖曳, 从而增加微通道中的液体流量. 然而, 当压力所致的流速超过了一个界限值时, 第二个工作状态 Wenzel 模型就出现了. 这种情况下, 荷叶超疏水界面会干扰在固液界面附近的流体, 改变层流形成不规则的流动, 可应用于溶液的混合.

江雷研究员课题组 [69] 以玫瑰花瓣为模板, 通过 PDMS 铸模法制备仿生微纳米结构. 该结构跟花瓣一样具备气泡吸附效应, 水流的临界流速所导致的三相接触线的滑行可以达到 125 mm/s. 此外, 毛细管作用力的合理利用和设计也可以有目的地输送流体. 德克萨斯角蜥蜴的外皮具备从环境中收集水气并将形成的液体定向地传输到口鼻处的功能. 基于这样的理念设计的仿生流体传输芯片, 用二氧化碳激光在 PMMA 膜上雕刻仿生毛细结构 [70]. 互相连通的毛细管道网络在毛细管作用力下可以实现流体的被动单向传输, 在无需外力的情况下, 传输速度达到毫米/秒级别, 同时阻止反向流动. 北京航空航天大学陈华伟教授、张德远教授和江雷教授合作研究了翼状猪笼草口缘表面的跨尺度微观结构 [13], 提出了基于楔形盲孔正向搬运、拱形边缘反向阻止的液膜定向连续搬运仿生界面设计原理, 实现了在 PDMS 仿生表面上液膜连续定向传输功能.

此外, 效仿血管的散热功能, 研究人员制备出了一种应用在建筑物玻璃和太阳能面板上的仿生透明薄膜, 降低了由于吸收太阳能引起的热辐射, 提高光电面板的效率. 这种薄膜内嵌仿生血管结构, 带有毫米尺度上充满液体的通道, 具有对流冷却效果 [71].

4 仿生微流控在生物学及医药领域的应用

微流体对微米级通道中流体的空间控制有助于实现人工磷脂双分子层 [72]、多维细胞及组织生理功能研究的工具模型, 及对溶液环境的精确控制, 如培养液的灌注与浓度梯度的控制 [73]. 微流控芯片技术的发展为体外构建结构复杂的微通道网络提供了工艺基础和理论支持. 构建的仿生微流控

芯片除了提供生理仿真功能, 还带来了一系列的应用, 如体外药物筛选及监控系统[74]、疾病诊断[75]以及癌症治疗[76]等. 这里我们从人工磷脂双分子层、细胞培养、组织工程及器官芯片四个方面讨论仿生微流控在生物学及医药上的最新应用进展.

4.1 仿生微流控在人工磷脂双分子层构建中的应用

细胞膜的基本生理功能是维持细胞稳定代谢和调节物质进出细胞. 细胞膜上的膜蛋白对进出入细胞的物质有很强的选择透过性[77]. 为了简化结构复杂而昂贵的细胞膜模型, Montal 在1972年提出了用人工磷脂双分子层作为研究离子通道及分析药物的强有力模型[78], 只要用磷脂溶液和缓冲液就可以快速在一个小孔材料上获得磷脂双分子层. 而通过微流控实现这样的仿生结构展现出高度的集成化、小容量、自动化及高通量的优点, 能有效降低药物研发的成本[79].

支撑双分子层的材料包括玻璃、硅以及聚合物[80]. 其中聚合物如聚四氟乙烯、聚对二甲苯、聚碳酸酯等具备高电阻率、低介电常数和低成本的优点[81], 因而得到了广泛的关注. 图9展示了部分仿生微流控构建人工磷脂双分子层的例子. 在微通道中形成稳定悬浮的膜层主要有以下几种方法: 1) 自动减薄法[72]在薄膜两侧分别通入油性磷脂溶液后, 两层磷脂分子层自动减薄成型; 2) 空气暴露法[80]将双分子层直接暴露在空气中, 通过蒸发作用减薄原先较厚的双分子-溶剂层; 3) 溶剂渗出法[82]将构建的两层疏水亲水界面之间的有机溶剂通过微通道的材料PDMS渗出, 从而得到双分子层; 4) 压力减薄法[83]通过在磷脂溶液层的一侧施加压力, 使溶液从另一侧的边缘处留出, 最后得到磷脂双分子层.

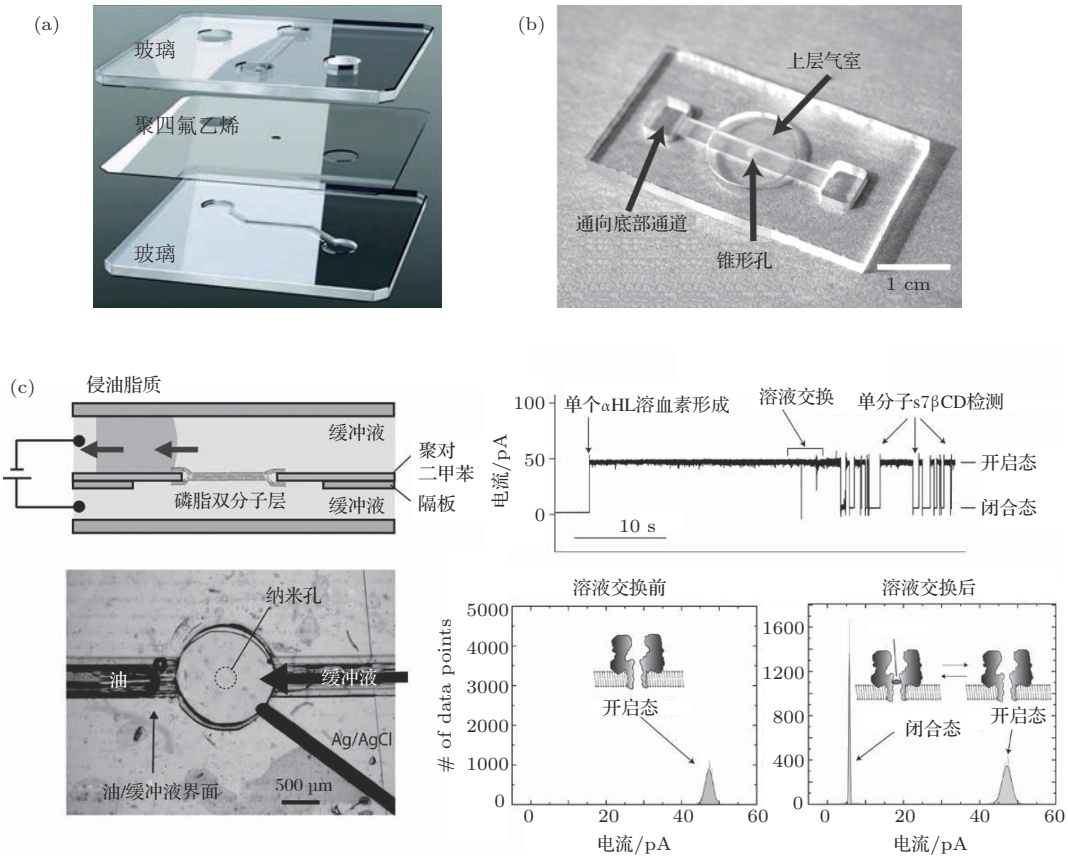


图9 仿生微流控使用不同材料实现人工磷脂双分子层的构建 (a) 聚四氟乙烯薄膜[72]; (b) PMMA孔[83]; (c) 聚对二甲苯薄膜[81]

Fig. 9. Different materials are used to construct artificial lipid bilayer in biomimetic microfluidic: (a) Teflon film[72]; (b) PMMA hole[83]; (c) parylene membrane[81].

如此构建的具备人工磷脂双分子层的仿生微流控结构目前主要应用于孔蛋白、蛋白质活性以及药物筛选等的研究[72,82,83]. 每一个蛋白质离子通道在双分子膜层上的插入都将带来膜的电导率的增加[72]. 从监测的膜电流信号可以分析药物如乙酰水杨酸对膜层流动性和蛋白质活性的影响. Wang 等[84] 用人工双层磷脂膜仿生微流控监测外膜功能孔蛋白的形成, 同时研究了溶液中钠钾离子浓度对孔蛋白离子传输的影响. 外膜蛋白在钠离子介质中的电导率是在钾离子介质中的三倍, 表明了外膜蛋白对钠离子的选择性. 除了在人工磷脂双分子层上设计蛋白质通道, 研究人员还制备了仿生固态纳米孔道来研究和模仿生物体中的水通道和离子通道[16,85]. 通过构建仿生智能纳米通道实现不同的外场响应, 如 pH、光、温度、离子[86,87] 等. 由于该内容主要涉及纳米尺度孔道的研究, 目前已经有不少综述对该领域进行了详细的论述[85,86,88,89], 因此不在这里细述.

4.2 仿生微流控在细胞培养中的应用

将仿生微流控技术应用到细胞培养中, 可在时间和空间上实现对微环境如液体浓度、温度梯度及外力等的精确控制[90], 因而有助于细胞培养和分析的研究. 水凝胶 (hydrogel) 是指一类高分子聚合物, 能吸收大量水份并能保持三维构型. Moreno-Arotzena 等[21] 成功制备了化学诱导的仿生水凝胶微流控平台. Ren 等[91] 则利用微流控技术建立的良好的微环境, 培养出高活性心肌细胞. 还有研究利用胶质瘤细胞分泌的基质金属蛋白酶, 重塑出胞外基质仿生水凝胶, 该水凝胶具备获取细胞行为的功能[90].

Hsieh 等[92] 则研究了一种简单的基于仿生微流控的方法, 在不需要外在机械控制的情况下来产生一定范围的梯度静态菌株, 用来模拟 3D 仿生水凝胶微环境内的细胞行为. 该仿生微流控芯片以玻璃为基底, 在突出的可变性的 PDMS 薄膜的上端放置悬浮于预聚物溶液里的细胞, 通过中间圆形的光罩紫外固化后, 细胞负载的水凝胶从中间到边界形成了高度上的梯度. 当突出的 PDMS 薄膜缩回到平面上时, 它在细胞负载的水凝胶上施加了一个压应力梯度. 该平台的优势在于在无外加机械力的情况下, 可在小型器件上形成应力梯度[92]. 当前水凝胶作为 3D 细菌培养的基体已经成为组织工程、生物科技和生物药学研究领域不可或缺的工具[93], 同微芯片技术的结合可实现细胞生长的时空控制和动态监测. Rosser 等[90] 认为在这些领域引入微流控技术的优势在于可模拟细胞外基体结构, 包括细胞组织、生物兼容性和足够的孔隙率, 这些关键因素都促进了仿生组织的功能形成.

除水凝胶外, 构建仿生微流控在细胞水平的应用还有众多其他途径. 例如, Kuo 等[94] 受到肺的纤毛在通道中清除黏液和病菌的启发, 用可变形的动态复合高分子链研究了一种 3D 培养方式, 来减小细胞核基底的黏着力, 制备了一种肿瘤球状体培养平台, 它是仿生的纳米纤毛, 能控制肿瘤细胞子集的变异行为和再编码. 这个平台对癌症建模和抗药性细胞和癌症干细胞的选择非常有价值. Wu 等[95] 模拟血管和组织中的扩散过程, 在微流 3D 培养设备上研究了量子点细胞毒性阵列平台. 这个仿生微流控设备由一个主通道和两组细胞培养腔组成, 细胞培养腔在主通道的不同位置, 分割成“封闭的腔”和“远腔”. 这个设备具有高产出、低成本和省时的优点, 塑造了研究量子点细胞毒性的仿生微环境.

西北农林科技大学的刘文明等[96] 研究了一种高级且简单的制备仿生 3D 肿瘤的策略, 这是一种基于集成微流体系和充气微结构的可控而又高产的连续操作方式, 包括细胞固定、阵列自组装和 3D 肿瘤的实时分析, 能够流畅地在微流设备中完成. 这种微流平台能产生多种 3D 的肿瘤, 通过纳米药物进行肿瘤的靶向评估[96]. 还有研究人员通过仿生微流控技术重建了具有生理学微观尺寸的 3D 骨网络, 以鼠类早骨细胞组成双相磷酸钙微球体, 为 3D 网络的形成提供最初的机械架构, 并维护微流控腔中骨细胞的长期灌注培养[97].

还可利用微流和微电子制备技术来发展微工程仿生模型. Bettinger 等[98] 基于仿生微流控技术, 利用微电子方法制备了一种可降解弹性体血管组织工程支架, 该支架具有良好的机械性能, 其内有仿生液体的流动. Lee 等[99] 通过基于软弹性体的微电子制备方法的软刻蚀技术制备了芯片胎盘微设备. 这个微系统是由两个 PDMS 微流腔组成的, 它们由一层薄细胞外基质薄膜隔开, 为细胞培养提供了可控的流体环境.

另有研究受到由邻近细胞保护层和一个细胞外基质组成的干细胞巢微结构的启发, 制备了一种用于细胞培养的高级微流孔状载体, 它由内外

连接的支架结构和生物高分子基体填充物结合而成[100]. 孔状微载体的仿生支架结构不仅避免了施加在封闭细胞上的切应力, 而且为细胞的自组装提供了准确的微环境. Sugioka[101] 则阐述了为满足封闭重组的淋巴管生成而设计的微流平台, 通过芯片集成了体内淋巴管微环境的组成部分.

Picot 等[102] 用仿生微流芯片研究了红细胞在脾脏中流通和机械滞留情况. 该研究分析了红细胞在微流芯片中的流动行为, 复制了它们穿过人类脾脏时所受到的机械限制. 通过软刻蚀得到的高分子微通道能驱动流体流入机械筛单元, 这些平行的路径模拟了脾脏的微循环[102]. Tenenbaum-Katan 等[103] 则受解剖学启发, 研究了基于细胞的体外微流平台, 该平台结合了管状气道和肺泡空间的多代设计思路, 汇合了单层肺泡上皮细胞, 重塑了流体汇合或空气暴露的环境[103].

值得注意的是, 利用微流控技术模拟肿瘤微环境, 是其在医疗领域的又一个重要应用方向. 肿瘤微环境是一个动态的过程, 伴随着癌症启动、发展、转移和药物抗性的调节器, 对于这种复杂的微观环境的建模比较困难. 然而, 来自中国科学院大连化学物理研究所的秦建华研究员团队[104] 通过微流控技术, 更真实地模拟了癌细胞在体内所处的生理微环境(图 10). 通过该技术还可进行体外药物的筛选和评价. Niu 等[105] 开发了一种在天然 3D 形貌结构中培养内皮细胞和肿瘤细胞的共培养系统, 作为肿瘤细胞的微环境, 并对细胞进行实时监测, 研究结果证实了仿生微流控模型系统在高通量筛选抗癌药物上的潜力. Li 等[106] 则利用弹性材料 PDMS 以及模拟血管微通道结构作为微流体芯片, 将人脐静脉内皮细胞在通道内培养, 并对细胞施加不同的压力和剪切应力, 用肼屈嗪盐酸盐作为为研究对象, 以此来模拟评估抗高血压药物的效果. 此研究验证了利用仿生微流控系统研究压力下药物与细胞活性的相互关系的可行性, 具有简便和实用的优点[106].

仿生微流控技术通过研究流体生理学相关的流体环境中肿瘤的血管形成和转移, 为改善理疗方法提供了很好的设计思路. 微流体细胞培养模型的流体力学研究及材料科学的飞速发展, 促进了抗癌药物筛选的迅速发展.

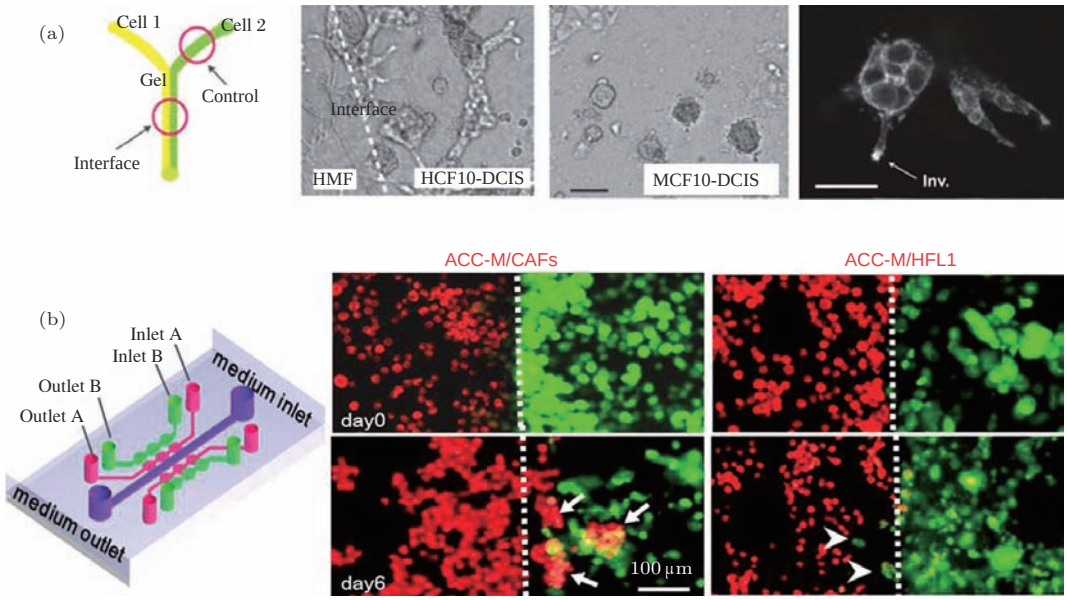


图 10 仿生微流控体系模拟肿瘤细胞微环境[104] (a) Y 形微流控芯片模拟乳腺癌细胞的侵袭过程; (b) 微流控 3D 纤维原细胞共培养装置

Fig. 10. Biomimetic tumor microenvironment on a microfluidic platform[104]: (a) Y-shaped microfluidic chip simulates invasion of breast cancer cells; (b) microfluidic 3D fibroblasts co-culture system.

4.3 仿生微流控在组织工程中的应用

在正常的人体环境中, 组织承担复杂的立体架构. 因此, 组织工程的主要目的就是制造一个最佳模拟体内环境的方案[107]. 在组织的形态发生和体内平衡过程中, 细胞首先发生许多信号变化, 包括物理的和化学的梯度变化. 功能化的组织工程的一个重要目标就是通过构建 3D 支架内物理的、化学

的、位点的及空间的梯度, 来模拟体内的细胞和组织的复杂微环境[93].

组织工程和微流技术的结合可以得到体外微流培养模型, 以适应组织结构的形貌变化和功能稳定性. 这些仿生微流支架可以精确地模拟原始的3D微环境, 精确控制和同时控制系统中的化学梯度、流体应力和细胞生态位[108]. 另外, 图案共培养方法能控制细胞接触的同型度和异型度, 对研究组织工程的仿生结构具有重要的作用, 是制备组织工程结构和研究体外细胞相互作用的有利手段[109].

Angelozzi等[110]研究了一种基于仿生微流控技术的仿造高级人工骨头复合材料的方法. 该方法利用微流进行仿生藻酸盐微纤维的制备, 微流可以精密地控制微纤维, 得到增强的组织活性和植入的细胞的功能. Paterson等[111]利用集成的微流控设备制备了仿生巨大单层囊泡, 通过对该仿生囊泡内荧光染色的释放研究可了解脂质的动态相互作用.

4.4 仿生微流控在器官芯片中的应用

器官芯片系统作为一种新型的仿生流控系统, 集成了微流控技术和活体细胞, 为研究人类的生理学和病理学提供了很好的技术手段[112]. 这些体外模型有望取代昂贵的动物实验, 其微型化的结构可以精确控制培养条件, 并进行高通量实验. 已经有很多生物功能材料, 从活组织到干细胞, 在器官芯片上成功实现[113].

生命在子宫里开始的时候, 呼吸系统是液体密封的管状器官, 在胎儿发育的过程中经历了重大的形貌变化, 随着空间形貌的改变, 呼吸肺泡流被认为具有进化的流体形态. 人工肺的使用寿命通常较短, 主要是因为表面化学成分和血流模式降低了其血液相容性. 微流控体外器件比传统的体外器件更具优势, 因此, 微型技术在肺叶的仿生模型中被广泛采用.

通过微流体或微米孔道制成的人工肺具备优良的治疗功能, 并能够在特定尺寸下按照自然界中的样子设计[112,114] (图11). 哈佛大学Wyss研究所在微流控芯片上培养肺上皮细胞, 构造了具备肺泡功能的人造器官[115]. 该仿生微流控设备重构了肺泡级别的毛细血管界面, 在芯片上模拟药物安全或人体肺对环境污染的反应, 如纳米颗粒在肺泡上的传输[115,116]. Tenenbaum-Katan等[117]则研究了在受解剖学启发的微流器件中胚胎形成过程中流体的拓扑结构, 建立了一个能进行气体交换的仿生呼吸肺泡. 微粒成像速度测量, 加上计算机流体力学模拟的辅助, 揭示了呼吸肺泡流样貌在不同胎儿期的特征. 这一仿生器件进一步仿照通道细胞环境的生理特征, 通过A549细胞线集成了一个肺泡上皮, 重塑了一个融合的单层, 产生了肺表面活性物质[117]. 另有研究发现, 将生物相容性PEG涂布在微流体人工肺上, 显著改善了其体外寿命[114].

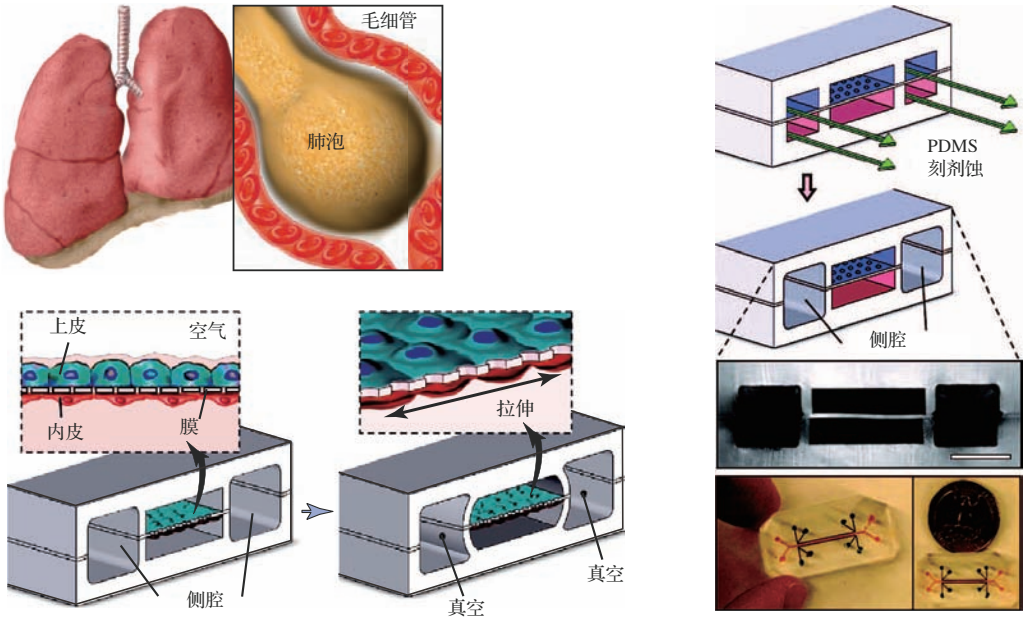


图11 人呼吸肺微流控芯片[115]

Fig. 11. Lung-on-chip microfluidic system[115].

另外人工肝能够为肝病患者或需要进行毒性测试的病人提供功能性替代物. Ma 等[118] 阐述了一种基于仿生微流控途径制造的试管 3D 肝小叶的微结构, 该微结构包含了一种快速的肝的线装结构和肝的内生正弦结构. Punde 等[19] 报道了一种重构肺中微环境的仿生微系统, 该系统用来监测嗜酸细胞阳离子蛋白在肺部感染中的作用.

对于心脏, 过去几十年间, 人们通过仿生途径来制造功能心肌组织, 为心脏的再生付出了许多努力. Hasan 等[119] 利用光聚水凝胶, 在一个新型的微流控平台上制备出了仿生三层血管结构. Zhang 等[120] 从心肌组织工程角度来构建相关的微流心脏模型应用于医药方面. Lee 等[121] 则通过微机电技术制备出了仿生心肌系统, 该微机电制备的芯片器官包含了体外组织工程的 3D 模型, 提供了人类器官的生理功能.

近期, 人们还将仿生微流控装置成功应用于体外 3D 淋巴管的重构[122]. 研究结果显示, 在适当的环境因子的协同作用下, 淋巴芽表现出的结构、分子特征和细胞表型接近于体内新生淋巴管, 并能精确地应对环境刺激. 该研究不仅揭示了淋巴管生成关键控制因素, 同时也提供了一种新型微流控仿生模型来开展生物学研究及表型药物筛选.

4.5 仿生微流控在生物传感器方面的应用

生物传感器是一种用于检测目标生物分子 (蛋白质、酶、抗体、核酸等) 的装置, 目前已广泛应用于药物研发、医疗诊断、环境监测及食品安全等领域[123]. 与传统生物传感器相比, 微流控生物传感器在减少样品使用剂量、实现高通量高效检测方面具有显著的优越性[123].

受居住在完全黑暗的深海洞穴里的失明的洞穴鱼的具有空间分布的神经丘的启发, Kottapalli 等[124] 制备和测试了具有高灵敏度及识别度的表面神经丘流体传感器. 该传感器通过仿生的透明质酸基水凝胶吸盘的修饰, 使这种鱼形成 3D 的流体和对象映射, 可在混乱的环境中有效逃生. 此外, 受极其敏感的生物器件的启发, Siebke 等[125] 研发了一种用微电子制备方式制成的在室温下使用的红外传感器. 该传感器通过充满液体的微流系统连接两个腔体, 其中一个腔体吸收红外辐射, 使一种液体升温并且膨胀, 引起压强的增加, 从而带动覆盖在平板电容器的一个电极上的薄膜弯曲.

微流控生物传感器的发展也促进了特定条件下的生物分子的相互作用的确定, 可用于研究生物矿化的复杂过程. Pohl 和 Weiss[126] 用表面声波技术制备的微流生物传感器, 通过标准的羧酸盐自组装单层传感芯片监测了碳酸钙的相互作用, 其中涉及两种仿生阳离子肽类的表面相互作用, 它们受 pH 影响, 和软体动物壳体中的几丁质合成酶细胞外的区域类似.

Bernacka-Wojcik 等[127] 基于非杂交的 DNA 功能化的金纳米颗粒建立了小型化比色 DNA 生物传感器. 这个检测平台由一次性的低成本生物微流芯片、光纤和主机组成, 主机集成了光源、光探测器和电子设备. 这个平台上样仅需 3 μL DNA(30 ng/μL) 样品, 与酶标仪相比所需的样品体积减小了 10 倍[127].

Hong 等[128] 研究了一种基于免疫高分子薄膜的实时蛋白质传感系统, 可分离和识别人类血清样品中的目标分析物. 这种拥有对齐分子纳米沟槽的仿生薄膜和微流生物芯片集成在一起, 形成一个实时传感平台. 该平台的分离方式很大程度上取决于它的表面物理化学性质, 通过对齐膜分子可增强其效果. 这种仿生的高分子薄膜类似抗体, 可在 110 s 内俘获特殊蛋白质. 该方法是一种灵活的技术平台, 可广泛应用于蛋白质标记[128]. Sapuppo 等[129] 则提出了一种实时监测和控制微流动力现象, 包括颗粒运输和两相流体在内的全新的无创系统, 这个光学系统的特点是可获取光学路径上任何一点处的信息.

除了生物传感器, 仿生微流控在传感器方面的应用还涉及化学传感器. 近几年, 工程理念的创新和基础材料化学领域的重要突破已经给微流控制和集成带来了许多有趣的新颖的概念和设计, 比如光转换软致动器及它们在仿生微流控设备上的应用[130].

5 结论与展望

21 世纪已经成为多学科交叉研究的新纪元, 正召唤着各领域科学家协同研究, 破解自然奥秘, 提供创新源泉. 本文介绍了物理、化学、生物及材料紧密结合促成的新颖国际研究热点——仿生微流控技术, 提出了仿生微流控的概念. 仿生微流控技术主要以化学材料的界面效应为立足点, 以物理分

析为科学指导, 来解决器件应用领域的抗污染和功能化等问题. 随着仿生技术的发展, 仿生微流控领域也将在新型微流控器件开发方面发挥更重要的作用.

在微尺度下如何实现通道的功能化、智能化及稳定高效的应用, 将为现实情况下流体系统在生物检测、药物筛分、物质分离等领域的应用提供全新的智能化平台. 智能仿生材料是现代高技术新材料发展的重要方向之一, 它支撑未来前沿技术的发展. 发展具有依生理环境不同而能够自行改变微结构的仿生智能材料, 可有效模拟生理微环境. 生命组织属于三维结构, 多孔材料在模拟生理结构中细胞间的相互联结情况方面, 具备明显优势. 微流控技术由于具备优异的微尺度界面调控性能, 是实现微结构精确可控的新型智能多尺度孔道材料的设计、制备及性能调控的重要新兴手段. 综合考虑微流控技术的发展现状和与实际需求结合的重大问题, 未来建议将仿生微流控技术与多尺度孔道材料结合, 在器件的智能化、功能化、抗污染和柔性可拉伸等方面加强研究, 为仿生微尺度流体系统的发展奠定技术和应用基础.

感谢张东石在文章返修过程中的对中文摘要、引言及结论部分的讨论及修改.

参考文献

[1] Chu L Y, Wang W, Ju X J, Xie R 2014 *Chem. Ind. Eng. Prog.* **33** 2229 (in Chinese) [褚良银, 汪伟, 巨晓洁, 谢锐 2014 化工进展 **33** 2229]

[2] Lu J L, Wang X C, Rong X H, Liu L Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 058705 (in Chinese) [鲁金蕾, 王晓晨, 容晓晖, 刘雳宇 2015 物理学报 **64** 058705]

[3] Liu W M, Li L, Ren L, Wang J C, Tu Q, Wang X Q, Wang J Y 2012 *Chin. J. Anal. Chem.* **40** 24 (in Chinese) [刘文明, 李立, 任丽, 王建春, 涂琴, 王雪琴, 王进义 2012 分析化学 **40** 24]

[4] Du J H, Liu X, Xu X P 2014 *Chin. J. Chrom.* **32** 7 (in Chinese) [杜晶辉, 刘旭, 徐小平 2014 色谱 **32** 7]

[5] Li Y, Liu B Z, Gong F, Yu C, Hu L Y 2014 *Milit. Med. Sci.* **38** (in Chinese) [李远, 刘北忠, 龚放, 于超, 胡礼仪 2014 军事医学 **38** 885]

[6] Ali M, Horikawa S, Venkatesh S, Saha J, Hong J W, Byrne M E 2007 *Journal of Controlled Release* **124** 154

[7] Becker H 2009 *Lab on a Chip* **9** 2119

[8] Mukhopadhyay R 2009 *Analytical Chemistry* **81** 4169

[9] Stratakis E, Ranella A, Fotakis C 2011 *Biomicrofluidics* **5** 013411

[10] Qu L, Dai L, Stone M, Xia Z, Wang Z L 2008 *Science* **322** 238

[11] Huang J, Wang X, Wang Z L 2006 *Nano Lett.* **6** 2325

[12] Wen L, WeaverJ C, LauderG V 2014 *Journal of Experimental Biology* **217** 1656

[13] Chen H, Zhang P, Zhang L, Liu H, Jiang Y, Zhang D, Han Z, Jiang L 2016 *Nature* **532** 85

[14] Otten A, Köter S, Struth B, Snigirev A, Pfohl T 2005 *Journal of Synchrotron Radiation* **12** 745

[15] Barber R W, EmersonD R 2010 *Atla-Alternatives to Laboratory Animals* **38** 67

[16] Hou X, Jiang L 2011 *Physics* **40** 304 (in Chinese) [侯旭, 江雷 2011 物理 **40** 304]

[17] Swaminathan S, Harris T, McClellan D, Cui Y 2013 *Materials Letters* **106** 208

[18] Srivastava V K, Tuteja N 2014 *Plant Signaling & Behavior* **9** e29438

[19] Punde T H, Wu W H, Lien P C, Chang Y L, Kuo P H, Chang M D T, Lee K Y, Huang C D, Kuo H P, Chan Y F, Shih P C, Liu C H 2015 *Integrative Biology* **7** 162

[20] Kim H J, Huh D, Hamilton G, Ingber D E 2012 *Lab on a Chip* **12** 2165

[21] Moreno-Arotzena O, Borau C, Movilla N, Vicente-Manzanares M, Garcia-AznarJ M 2015 *Annals of Biomedical Engineering* **43** 3025

[22] Huang X, Zhu Y, Zhang X, Bao Z, Lei D Y, Yu W, Dai J, Wang Y 2016 *Sensors and Actuators B: Chemical* **222** 106

[23] Zhang H, Chiao M 2015 *Journal of Medical and Biological Engineering* **35** 143

[24] Mukhopadhyay R 2005 *Analytical Chemistry* **77** 429A

[25] Roach P, Farrar D, Perry C C 2005 *Journal of the American Chemical Society* **127** 8168

[26] Rabe M, Verdes D, Seeger S 2011 *Advances in Colloid and Interface Science* **162** 87

[27] Akkas T, Citak C, Sirkecioglu A, Güer F S 2013 *Polymer International* **62** 1202

[28] Ren K, Dai W, Zhou J, Su J, Wu H 2011 *PNAS* **108** 8162

[29] Stratakis E, Ranella A, Fotakis C 2011 *Biomicrofluidics* **5** 01311

[30] Bi H, Zhong W, Meng S, Kong J, Yang P, Liu B 2006 *Analytical Chemistry* **78** 3399

[31] Blossey R 2003 *Nature materials* **2** 301

[32] Miwa M, Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T 2000 *Langmuir* **16** 5754

[33] Fürstner R, Barthlott W, Neinhuis C, Walzel P 2005 *Langmuir* **21** 956

[34] Song W, Mano J F 2013 *Soft Matter* **9** 2985

[35] Lima A C, Mano J F 2015 *Nanomedicine* **10** 271

[36] Oner D, McCarthy T J 2000 *Langmuir* **16** 7777

[37] Furstner R, Barthlott W, Neinhuis C, Walzel P 2005 *Langmuir* **21** 956

[38] Li X, Reinhout D, Crego-Calama M 2007 *Chem. Soc. Rev.* **36** 1350

[39] Chen F, Zhang D, Yang Q, Yong J, Du G, Si J,Yun F, Hou X 2013 *ACS Applied Materials & Interfaces* **5** 6777

[40] Zhang D, Chen F, Yang Q, Yong J, Bian H, Ou Y, Si J, Meng X, Hou X 2012 *ACS Applied Materials & Interfaces* **4** 4905

[41] Zhang D, Chen F, Yang Q, Si J, Hou X 2011 *Soft Matter* **7** 8337

[42] Guan W S, Huang H X, Chen A F 2015 *Journal of Micromechanics and Microengineering* **25** 035001

[43] Dey R, Raj M K, Bhandaru N, Mukherjee R, Chakraborty S 2014 *Soft Matter* **10** 3451

[44] Yeh P Y, Zhang Z, Lin M, Cao X 2012 *Langmuir* **28** 16227

[45] Qin Y, Yeh P, Hao X, Cao X 2015 *Colloids Surf B Biointerfaces* **127** 247

[46] Hou X, Hu Y, Grinthal A, Khan M, Aizenberg J 2015 *Nature* **519** 70

[47] Li Y J, Huo Y, Li D, Tang X F, Shi F, Wang C Q 2014 *J. Hebei Uni. Sci. Tech.* **35** 11 (in Chinese) [李宇杰, 霍曜, 李迪, 唐校福, 史菲, 王春青 2014 河北科技大学学报 **35** 11]

[48] Wen L, Jiang L 2014 *National Science Review* **1** 144

[49] Hou X, Jiang L 2009 *ACS Nano* **3** 3339

[50] Dittrich P S, Tachikawa K, Manz A 2006 *Analytical Chemistry* **78** 3887

[51] den Toonder J, Bos F, Broer D, Filippini L, Gillies M, de Goede J, Mol T, Reijme M,Talen W, Wilderbeek H 2008 *Lab on a Chip* **8** 533

[52] Wang Y, Gao Y, Wyss H M, Anderson P D, den Toonder J M J 2015 *Microfluidics and Nanofluidics* **18** 167

[53] Zhang D, Wang W, Peng F, Kou J, Ni Y, Lu C, Xu Z 2014 *Nanoscale* **6** 5516

[54] Vilfan M, Kokot G, Vilfan A, Osterman N, Kavcic B, Poberaj I, Babic D 2012 *Beilstein Journal of Nanotechnology* **3** 163

[55] Khaderi S N, den Toonder J M J, Onck P R 2012 *Langmuir* **28** 7921

[56] Gorissen B, de Volder M, Reynaerts D 2015 *Lab on a Chip* **15** 4348

[57] van Oosten C L, Bastiaansen C W, Broer D J 2009 *Nature Materials* **8** 677

[58] Chen C Y, Hsu C C, Mani K, Panigrahi B 2016 *Chemical Engineering and Processing* **99** 33

[59] Chen C Y, Cheng L Y, Hsu C C, Mani K 2015 *Biomicrofluidics* 9 034105

[60] den Toonder J M J, Onck P R 2013 *Trends in Biotechnology* **31** 85

[61] Khaderi S N, Craus C B, Hussong J, Schorr N, Belardi J, Westerweel J, Prucker O, Ruhe J, den Toonder J M J, Onck P R 2011 *Lab on a Chip* **11** 2002

[62] Belardi J, Schorr N, Prucker O, Ruhe J 2011 *Advanced Functional Materials* **21** 3314

[63] He J K, Mao M, Li D C, Liu Y X, Jin Z M 2014 *Journal of Bionic Engineering* **11** 109

[64] Li J M, Liu C, Xu Z, Zhang K P, Ke X, Li C Y, Wang L D 2011 *Lab on a Chip* **11** 2785

[65] Wang L, Liu C, Li J M, Xu Z, Gan L, Li T, Zhou L J, Ma Y H, Zhang H, Zhang K P 2014 *Journal of Micro-Nanolithography Mems and Moems* **13** 033008

[66] Oliveira N M, Neto A I, Song W, Mano J F 2010 *Applied Physics Express* **3** 085205

[67] Obeso C G, Sousa M P, Song W, Rodriguez-Perez M A, Bhushan B, Mano J F 2013 *Colloids and Surfaces: A Physicochem. Eng. Aspects* **416** 51

[68] Sousa M P, Mano J F 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 3731

[69] Wang J, Yang Q, Wang M, Wang C, Jiang L 2012 *Soft Matter* **8** 2261

[70] Buchberger G, Hischen F, Comanns P, Baugmartner R, Kogler A, Buchsbaum A, Bauer S, Baumgartner W 2015 *Procedia Engineering* **120** 106

[71] Hatton B D, Wheeldon I, Hancock M J, Kolle M, Aizenberg J, Ingber D E 2013 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **117** 429

[72] Stimberg V C, Bomer J G, van Uitert I, van den Berg A, Le Gac S 2013 *Small* **9** 1076

[73] van Duinen V, Trietsch S J, Joore J, Vulto P, Hankemeier T 2015 *Current Opinion in Biotechnology* **35** 118

[74] Sei Y, Justus K, LeDuc P, Kim Y 2014 *Microfluidics and Nanofluidics* **16** 907

[75] Hou H W, Bhagat A A S, Han J, Lim C T 2010 *Deformability Based Cell Margination-A simple Microfluidic Design for Malarial Infected Red Blood Cell Filtration, in 6th World Congress of Biomechanics* p1671

[76] Ma H P, Zhang M, Qin J H 2012 *Integrative Biology* **4** 522

[77] Hübner C A, Jentsch T J 2002 *Human Molecular Genetics* **11** 2435

[78] Montal M, Mueller P 1972 *Proceedings of the National Academy of Sciences* **69** 3561

[79] Whitesides G M 2006 *Nature* **442** 368

[80] Sandison M E, Zagnoni M, Morgan H 2007 *Langmuir* **23** 8277

[81] Kawano R, Osaki T, Sasaki H, Takeuchi S 2010 *Small* **6** 2100

[82] Malmstadt N, Nash M A, Purnell R F, Schmidt J J 2006 *Nano letters* **6** 1961

[83] Suzuki H, Tabata K V, Noji H, Takeuchi S 2006 *Langmuir* **22** 1937

[84] Wang W, Monlezun L, Picard M, Benas P, Francais O, Broutin I, Le Pioufle B 2012 *Analyst* **137** 847

[85] Hou X, Guo W, Jiang L 2011 *Chemical Society Reviews* **40** 2385

[86] Hou X 2016 http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201600797/full[2016-08-18]

[87] Liu Z, Wang W, Xie R, Ju X J, Chu L Y 2016 *Chemical Society Reviews* **45** 460

[88] Hou X, Jiang L 2009 *ACS Nano* **3** 3339

[89] Hou X, Zhang H, Jiang L 2012 *Angewandte Chemie International Edition* **51** 5296

[90] Rosser J, Calvo I O, Schlager M, Purtscher M, Jenner F, Ert P 2015 *J. Cell Biol. Cell Metab.* **2**

[91] Ren L, Liu W M, Wang Y L, Wang J C, Tu Q, Xu J, Liu R, Shen S F, Wang J Y 2013 *Analytical Chemistry* **85** 235

[92] Hsieh H Y, Camci-Unal G, Huang T W, Liao R, Chen T J, Paul A, Tseng F G, Khademhosseini A 2014 *Lab on a Chip* **14** 482

[93] Sant S, Hancock M J, Donnelly J P, Iyer D, Khademhosseini A 2010 *Canadian Journal of Chemical Engineering* **88** 899

[94] Kuo C T, Chiang C L, Chang C H, Liu H K, Huang G S, Huang R Y J, Lee H, Huang C S, Wo A M 2014 *Biomaterials* **35** 1562

[95] Wu J, Chen Q S, Liu W, Zhang Y D, Lin J M 2012 *Lab on a Chip* **12** 3474

[96] Liu W M, Wang J C, Wang J Y 2015 *Lab on a Chip* **15** 1195

[97] Gu Y X, Zhang W T, Sun Q L, Hao Y, Zilberberg J, Lee W Y 2015 *Journal of Materials Chemistry B* **3** 3625

[98] Bettinger C J, Borenstein J T, Langer R S 2005 *Biodegradable Microfluidic Scaffolds for Vascular Tissue Engineering in Nanoscale Materials Science in Biology and Medicine* p25

[99] Lee J S, Romero R, Han Y M, Kim H C, Kim C J, Hong J S, Huh D 2016 *Journal of Maternal-Fetal & Neonatal Medicine* **29** 1046

[100] Wang J, Cheng Y, Yu Y R, Fu F F, Chen Z Y, Zhao Y J, Gu Z Z 2015 *Acs Applied Materials & Interfaces* **7** 27035

[101] Sugioka H 2015 *Physical Review Applied* **3** 064001

[102] Picot J, Ndour P A, Lefevre S D, El Nemer W, Tawfik H, Galimand J, Da Costa L, Ribeil J A, de Montalembert M, Brousse V, Le Pioufle B, Buffet P, Le van Kim C, Francais O 2015 *American Journal of Hematology* **90** 339

[103] Tenenbaum-Katan J, Fishler R, Rothen-Rutishauser B, Sznitman J 2015 *Microfluidic In Vitro Platforms of Pulmonary Alveolar Physiology*, in *6th European Conference of the International Federation for Medical and Biological Engineering* p777

[104] Ma H P, Xu H, Qin J H 2013 *Biomicrofluidics* **7** 11501

[105] Niu Y M, Bai J, Kamm R D, Wang Y T, Wang C M 2014 *Molecular Pharmaceutics* **11** 2022

[106] Li L, Lü X Q, Ostrovidov S, Shi X T, Zhang N, Liu J 2014 *Molecular Pharmaceutics* **11** 2009

[107] Chang R, Emami K, Wu H L, Sun W 2010 *Biofabrication* **2** 045004

[108] Buchanan C, Rylander M N 2013 *Biotechnology and Bioengineering* **110** 2063

[109] Kaji H, Camci-Unal G, Langer R, Khademhosseini A 2011 *Biochimica Et Biophysica Acta-General Subjects* **1810** 239

[110] Angelozzi M, Miotto M, Penolazzi L, Mazzitelli S, Keane T, Badylak S F, PivaR, NastruzziC 2015 *Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications* **56** 141

[111] Paterson D J, Reboud J, Wilson R, Tassieri M, Cooper J M 2014 *Lab on a Chip* **14** 1806

[112] Huh D, Hamilton G A, Ingber D E 2011 *Trends in cell biology* **21** 745

[113] Luni C, Serena E, Elvassore N 2014 *Current Opinion in Biotechnology* **25** 45

[114] Kovach K M, LaBarbera M A, Moyer M C, Cmolik B L, van Lunteren E, Gupta A S, Capadona J R, Potkay J A 2015 *Lab on a Chip* **15** 1366

[115] Huh D, Matthews B D, Mammoto A, Montoya-Zavala M, Hsin H Y, Ingber D E 2010 *Science* **328** 1662

[116] Huh D, Leslie D C, Matthews B D, Fraser J P, Jurek S, Hamilton G A, Thorneloe K S, McAlexander M A, Ingber D E 2012 *Science Translational Medicine* **4** 159ra147

[117] Tenenbaum-Katan J, Fishler R, Rothen-Rutishauser B, Sznitman J 2015 *Biomicrofluidics* 9

[118] Ma C, Zhao L, Zhou E M, Xu J, Shen S F, Wang J Y 2016 *Analytical Chemistry* **88** 1719

[119] Hasan A, Paul A, Memic A, Khademhosseini A 2015 http://link.springer.com/article/10.1007/s10544-015-9993-2 [2015-08-18]

[120] Zhang Y S, Aleman J, Arneri A, Bersini S, Piraino F, Shin S R, Dokmeci M R, Khademhosseini A 2015 *Biomedical Materials* **10** 034006

[121] Lee J, Razu M E, Wang X M, Lacerda C, Kim J 2015 *Jala* **20** 96

[122] Kim S, Chung M, Jeon N L 2016 *Biomaterials* **78** 115

[123] Yu M B, Chen B, Li Z 2015 *Chem. Ind. Eng. Prog.* **34** 182 (in Chinese) [余明博, 陈斌, 李卓 2015 化工进展 **34** 182]

[124] Kottapalli A G P, Bora M, Asadnia M, Miao J, Venkatraman S S, Triantafyllou M 2016 *Scientific Reports* **6** srep19336

[125] Siebke G, Holik P, Schmitz S, Schmitz H, Lacher M, Steltenkamp S 2014 *Bioinspiration & Biomimetics* **9** 036012

[126] Pohl A, Weiss I M 2014 *Beilstein Journal of Nanotechnology* **5** 1823

[127] Bernacka-Wojcik I, Lopes P, Vaz A C, Veigas B, Wojcik P J, Simoes P, Barata D, Fortunato E, Baptista P V, Aguas H, Martins R 2013 *Biosensors & Bioelectronics* **48** 87

[128] Hong C C, Chen C P, Horng J C, Chen S Y 2013 *Biosensors & Bioelectronics* **50** 425

[129] Sapuppo F, Intaglietta M, Bucolo M 2008 *Ieee Transactions on Biomedical Circuits and Systems* **2** 78

[130] Ziolkowski B, Czugala M, Diamond D 2013 *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **24** 2221

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Development and application of bio-inspired and biomimetic microfluidics*

Min Ling-Li[4)#] Chen Song-Yue[3)#] Sheng Zhi-Zhi[4)5)] Wang Hong-Long[4)] Wu Feng[1)2)]
Wang Miao[1)2)] Hou Xu[1)2)4)5)†]

1) (*Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, Fujian Provincial Key Laboratory for Soft Functional Materials Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

2) (*School of Physics and Mechanical and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

3) (*College of Aeronautics and Astronautics, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

4) (*College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

5) (*Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Xiamen 361005, China*)

(Received 20 May 2016; revised manuscript received 2 July 2016)

Abstract

Biomimetic microfluidic systemscan be obtained through multidisciplinary approaches by using bio-inspired structural and functional designsfor the microfluidic devices. This review mainly focuseson the concept of biomimetic microfluidics to improve the properties of microfluidic systemsfor breaking through the bottlenecks of the current microfluidic devices, such as antifoulingsmart, anddynamic response insidethe microchannelsunder different environments. In addition, here we show the current research progress of biomimetic microfluidic systems in applications related to antifouling and smart devices, and biomedical research. The review discusses both physical theories and critical technologies in the biomimetic microfluidics, from biomimetic design to real-world applications, so as to offer new ideas for the design and application of smart microfluidics, and the authors hope this review will inspire the active interest of many scientists in the area of the development and application of soft matter, and multi-functional and smart biomimetic devices.

Keywords: bio-inspired and biomimetic, microfluidics, smart, antifouling

PACS: 83.50.Ha, 47.27.nd, 68.15.+e, 87.85.fk **DOI:** 10.7498/aps.65.178301

* Project supported by Young Overseas High-level Talents Introduction Plan, the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21673197), the 111 Project (Grant No. B16029) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1505243).

† Corresponding author. E-mail: houx@xmu.edu.cn
# These authors contributed equally to this work.

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

蛋白质结构预测

邓海游　贾亚　张阳

Protein structure prediction

Deng Hai-You　Jia Ya　Zhang Yang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 178701 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.178701
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178701
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

金属催化制备石墨烯的研究进展
Process in preparation of metal-catalyzed graphene
于海玲, 朱嘉琦, 曹文鑫, 韩杰才
物理学报.2013, 62(2): 028201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.028201

专题: 软物质研究进展

蛋白质结构预测*

邓海游[1)] 贾亚[2)] 张阳[3)†]

1) (华中农业大学理学院, 武汉 430070)

2) (华中师范大学物理科学与技术学院, 武汉 430079)

3) (Department of Computational Medicine and Bioinformatics, University of Michigan, Ann Arbor, MI 45108, USA)

(2016 年 6 月 22 日收到; 2016 年 7 月 21 日收到修改稿)

从氨基酸序列出发预测蛋白质的三维结构是目前计算生物学和生物物理学领域最具挑战性和影响力的研究方向之一. 本文从结构预测的研究背景出发, 简要介绍了它的理论意义、应用需求及基本现状; 并根据结构预测的一般步骤, 依次介绍了构象初始化、构象搜索、结构筛选、全原子结构重建、结构优化等基本预测过程; 随后分基于模板和无模板两类, 各列举了几种具有代表性的结构预测方法; 最后对该领域的盛事——国际蛋白质结构预测技术评估大赛 (CASP) 做了简单介绍.

关键词: 蛋白质结构预测, 同源建模, 从头预测, 结构优化

PACS: 87.14.E–, 82.30.–b **DOI:** 10.7498/aps.65.178701

1 引 言

二十世纪末以来, 生命科学领域飞速发展, 越来越多不同学科背景的研究者参与到生命科学相关的研究中. 而作为生物体内分布最广、功能最复杂的一类大分子, 蛋白质受到了尤为广泛的关注和研究. 氨基酸是构成蛋白质的基本单元, 20 种不同氨基酸以 mRNA 为模板经脱水缩合形成首尾相连的氨基酸序列, 是为蛋白质的一级结构 (蛋白质序列). 不同的蛋白质拥有不同的氨基酸序列, 所有蛋白质都会在其一维序列的基础上折叠形成特定的三维结构, 了解蛋白质的三维结构是研究其生物功能及活性机理的基础. 然而至今为止, 人们仍不清楚蛋白质究竟如何由其一维序列折叠形成具有特定生物功能的三维结构. 相对于翻译过程中的三联体遗传密码, 蛋白质序列与其空间结构的对应关系常被称之为第二遗传密码 (或折叠密码) [1].

实验上测定蛋白质序列和结构的方法已经历了数十年的发展, 相关的人力物力投入也在逐年增加, 尤其在过去二十年, 蛋白质序列数据库 UniProt [2] 以及结构数据库 PDB [3] 中的数据条目几乎都在以指数形式增长. 尽管如此, 获得蛋白质序列数据要比获得结构数据简单得多, DNA 测序技术的突飞猛进更使得可直接通过翻译、推导得到大量的蛋白质序列. 而目前蛋白质结构数据库 PDB 中所存储的蛋白质三维结构主要通过 X 射线晶体衍射和核磁共振成像技术得到, 两种实验方法均成本不菲, 且有各自的应用局限. 截止 2016 年 5 月, PDB 数据库中存储了 11 万余条蛋白质结构数据, 而这只占 UniProt 中所有蛋白质序列数据的 1/600, 也就是说只有不到 0.2% 的蛋白质序列拥有实验测定的三维结构.

在理论探索和应用需求的双重推动下, 以序列为起点、三维结构为目标的蛋白质结构预测自 20 世纪末以来蓬勃发展. 美国科学家安芬森 1973 年在《科学》杂志发文指出 [4], 给定环境下蛋白质折叠所需的全部信息都包含在其氨基酸序列中 (称为

* 国家自然科学基金 (批准号: 11547255, 11474117)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2662015BQ045) 和美国国立卫生研究院 (批准号: GM083107, GM116960) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhng@umich.edu

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

Anfinsen's dogma). 从物理学角度来看, 氨基酸序列确定了蛋白质的基本分子组成, 它最终的折叠结构将对应于给定环境下该分子热力学最稳定、自由能最低的构象态. 尽管蛋白质的折叠本质上是受各种物理规律的支配, 但对于如此复杂的生物大分子(包括它与周围溶剂分子的相互作用), 目前人们不仅无法给出精确的物理描述, 而且也不具备足够强大的计算条件去完成相关运算. 这促使研究者们积极运用各种生物信息学方法、粗粒化物理模型以及优化的构象搜索算法, 发展出了一系列卓有成效的结构预测方法.

由于相似的蛋白质序列往往拥有相似的三维结构, 这就有了以PDB数据库中的已知结构为模板的同源建模(homology modeling)方法, 它是迄今为止精度最高的一类结构预测方法. 随着PDB数据库的快速壮大, 会有越来越多的蛋白质可通过同源建模获得精确的预测结构. 而当PDB数据库中找不到与待预测蛋白质序列(下文中称为"目标蛋白"或"目标序列")具有显著序列相似性的蛋白质结构时, 此时通过穿线方法(threading)[5]仍有可能找出与目标蛋白具有结构相似性的已知结构. 穿线方法实际上是通过某种策略将序列与结构进行比对, 评估将序列以各种匹配方式"安放"到各个三维结构上的"舒适"程度, 因此也被称为折叠辨识(fold recognition)[6−8]. 该类方法之所以有效, 是因为蛋白质三维结构具有很强的保守性, 蛋白质折叠子(folds)的总数目是有限的[9,10]. 同源建模和穿线方法可以统称为基于模板的结构预测方法[11]. 不同于同源建模以及穿线方法, 从头预测方法(*ab initio* modeling)不依赖于任何已知结构, 而是以第一性原理构建蛋白质折叠力场(force field), 再通过相应的构象搜索(conformational search)方法搜寻目标蛋白的天然结构(native structure). 显然, 从头预测方法的发展也是对"第二遗传密码"的探索过程, 它具有非凡的理论意义. 尽管如此, 该类方法目前还面临着诸多困难和挑战, 纯粹的从头预测方法非常罕见, 几乎所有预测方法都会在不同程度上使用已知的蛋白质结构信息, 因此, 在对结构预测方法的分类介绍中, 通常把除同源建模和穿线方法之外的方法统称为无模板(template-free)的结构预测方法[12].

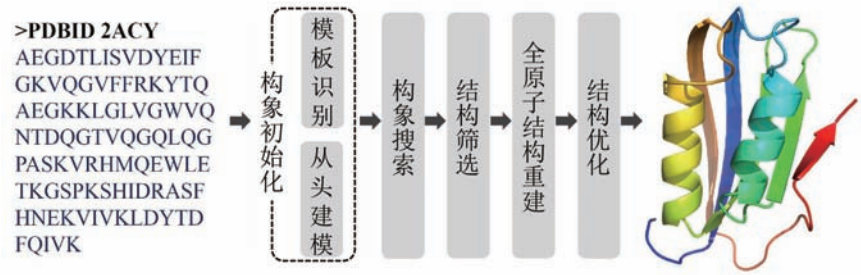


图1 蛋白质结构预测的一般步骤

Fig. 1. The general flowchart of protein structure prediction.

尽管不同的结构预测方法所涉及的具体预测过程千差万别, 但总的来说基本的步骤是一致的, 往往包括构象初始化(含模板识别和从头建模)、构象搜索、结构筛选、全原子结构重建、结构优化等(见图1). 本文将依次介绍这些步骤以及各步骤常用的方法, 而后对一些综合的结构预测方法进行简要介绍; 另外, 我们还将特别介绍过去二十余年里见证和促进了蛋白质结构预测领域发展的国际蛋白质结构预测技术评估大赛(CASP)[13,14]; 最后是对目前结构预测所面临的一些问题以及未来发展方向的讨论.

2 结构预测的一般步骤

2.1 构象初始化

如前面所说, 蛋白质结构预测的起点(输入)是目标蛋白一维的氨基酸序列, 终点(输出)是其折叠形成的三维结构. 然而对于任意一条目标序列, 其理论上可能的空间构象都有无穷多个, 但对于大多数蛋白质来讲, 真正的天然结构却只有一个. 纯粹从未折叠的一维序列开始构象搜索, 所面临的困难是巨大的, 一方面, 我们还远远无法构建起能引导目标序列朝正确方向折叠的足够精确的力场, 另一

方面, 完成如此浩瀚的构象搜索过程所涉及的计算量也是目前我们的计算机难以承受的. 事实上, "基于模板"和"无模板"两类结构预测方法的关键区别就在于所采取的构象初始化方法不同. 基于模板的预测方法通过搜索识别与目标蛋白具有同源性或结构相似性的已知结构作为模板而获得初始化构象; 无模板的预测方法则通常以小的结构片段为起点从头构建初始构象. 目前来看, 无论是哪种方法, 都会在不同程度上利用PDB数据库中已知的结构信息, 从而构建起一个远优于随机构象的初始构象, 由此显著降低构象搜索的压力, 包括减少计算量、减轻对高精度力场的依赖.

对于大部分目标蛋白来说, 都可以通过序列比对 (sequence alignment) [15−17] 从已知结构数据库中识别出与之具有同源性的蛋白质, 并进一步获得目标序列与模板序列精确的残基匹配信息. 序列的相似性往往意味着结构的相似性, 依据残基匹配信息从模板拷贝而来的空间结构 (不一定完整) 有时已非常接近于目标蛋白的天然结构, 甚至于使后续的构象搜索过程变得可有可无, 这是同源建模方法特有的现象. 因此, 提高序列比对方法的效率、精度是促进同源建模方法发展的关键. 由于蛋白质结构远比序列具有更高的保守性, 毫无序列相似性的两个蛋白质也可能拥有相似的结构, 这是穿线法 [5] 发挥作用的领域. 过去二十年里, 穿线法被广泛研究和应用, 由此也大大提高了结构预测方法对PDB数据库中已知结构的利用率. 总的来说, 这类由模板拷贝而来的初始化构象可靠性颇高、信息量极大, 可急剧缩短后续构象搜索的进程.

然而, 并不是所有的目标蛋白都能通过序列比对或穿线法找到满意的结构模板, 此时就需要用到无模板的结构预测方法. 最简单的办法是随机生成目标蛋白的初始构象, 但正如前面提到的, 这样一来构象搜索的任务会异常艰巨, 加上目前蛋白质力场的精度远远不够, 想要完成由随机构象到天然构象如此大跨度的模拟过程极为困难. 事实上蛋白质复杂的、多层次的结构特征给我们提供了更多选择. 我们可以单独对蛋白质的二级结构、主链二面角、溶剂可及性 (solvent accessibility)、接触图 (contact map) 等各种结构特征进行预测, 这些预测并不依赖与目标蛋白同源或相似的结构模板, 而且能获得较高的预测精度. 许多无模板的结构预测方法 [18,19] 所采用的结构片段装配 (fragment assembly) 就是以预测得到的二级结构、主链二面角以及溶剂可及性为依据, 从PDB数据库中截取一系列小的结构片段, 通过片段装配得到目标蛋白完整的初始构象. 相对于随机构象, 结构片段装配方法显然大大缩小了构象搜索的空间, 通常也更有利于提高蛋白质局部结构 (local structure) 的质量.

2.2 构象搜索

获得初始化构象之后, 通常还需要进行构象搜索, 即在一定力场的指导下, 采用某种搜索策略不断改变分子构象, 以搜寻更接近天然的构象. 作为典型的生物大分子, 一个蛋白质分子包含了千百个原子, 构象自由度极高, 往往需要做某种近似处理才能进行有效的构象搜索, 这就有了蛋白质表达 (protein representation) 的问题. 其实在前面的构象初始化中已经涉及蛋白质表达问题, 譬如蛋白质序列比对都是残基水平上的比对, 比对过程中允许两个不同的残基进行匹配, 这样一来, 模板残基的侧链构象就不能为目标蛋白所用, 能够拷贝的只有匹配区域的主链构象. 可见, 由模板得到的初始化构象已经是一种简化的构象. 目前常见的结构预测方法在构象搜索过程中也都使用了某种简化的模型来表示蛋白质, 例如以Cα-原子和虚拟的侧链中心来表示每一个残基, 或只考虑残基的主链原子, 由此构象的自由度得以显著降低.

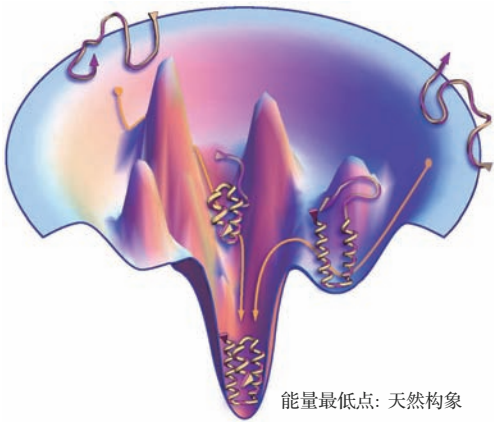


图 2 能量景貌引导的蛋白质折叠示意图 [20]

Fig. 2. Protein folding guided by funnel-shaped energy landscape.

进行构象搜索必须要有一个能描述蛋白质构象能量景貌 (energy landscape) 的力场, 目标蛋白的任意一个构象都对应能量景貌上的一个点, 对于设计精良的力场来说, 目标蛋白的天然构象应当位

于能量景貌的最低点(见图2). 蛋白质折叠是原子、分子水平上相互作用的结果, 要对这种相互作用进行精确描述自然要诉诸量子化学和量子物理理论. 然而目前只有很小的分子体系才可能进行基于量子理论的精确能量计算, 对于蛋白质这种环境因素复杂的大分子体系则几乎无能为力. 现有的很多力场都是基于经典的牛顿物理理论, 考虑键伸展能(bond-stretching energy)、角弯曲能(angle bending energy)、范德瓦尔斯相互作用、静电以及氢键相互作用等, 这类力场常被称为基于物理的(physics-based)力场, 分子动力学模拟中常用的AMBER力场[21], CHARMM力场等[22]都属于此类. 与之对应的, 另一类力场则绕过了第一性的物理原理, 转而通过挖掘和利用PDB数据库中丰富的已知结构信息来构建有效的评估函数, 因此也被称为基于知识(knowledge-based)的力场[23,24]. 对于蛋白质结构预测来说, PDB数据库可称得上是一座取之不竭的资源宝库, 前面讲到的模板结构搜索只是一个方面, 作为一个庞大的天然结构(实验结构)信息池, 从中可以挖掘出大量的天然结构特征信息用于构建基于知识的力场. 1990年, Sippl[25]通过对98个PDB结构中氨基酸残基对(residue pair)距离的统计, 构建起一种平均力势(potential of mean force)并利用它对低肽链的构象进行了详细的评估和分析. 基于相似方法, 后来陆续涌现出了一系列的基于原子对(atom pair)距离分布的统计势[26−29], 它们之间的关键区别在于对参考态的处理上[30]. 不止于此, 天然结构在主链二面角、溶剂可及性、侧链方位等各方面的特征均可用于构建起基于知识的力场, 构建过程还可用到如隐马尔可夫模型、人工神经网络、支持向量机等各类机器学习方法. 目前来看, 两类力场各有优劣. 基于物理的力场从第一性原理出发, 物理意义明确, 但精度不够, 实际应用效果往往并不理想. 基于知识的力场从已知结构归纳提取特征, 易于构建且性能表现不俗, 但却规避了对力场物理本质的探索. 很多结构预测方法采用了既有基于物理成分又包含基于知识成分的力场.

力场确定了蛋白质各个构象的能量值, 接着需要一定的方法来搜索低能量的构象. 分子动力学模拟[31,32]是常用的一种构象搜索方法, 它通过解牛顿运动方程来搜索构象, 该过程还能在一定程度上展现蛋白质折叠的动力学信息. 然而, 对于蛋白质这样的生物大分子, 采用分子动力学模拟的计算量非常巨大. 一般而言分子动力学模拟的时间步长在飞秒(10^{-15} s)量级, 而蛋白质折叠时间通常是在毫秒(10^{-3} s)量级, 二者之间存在十余个数量级的差距, 这在目前的计算发展水平下显然是一个极大的挑战. 相对而言, 基于蒙特卡罗模拟[33,34]的构象搜索过程就要快得多, 因为构象是在事先设计好的各种随机变动(movement)中不断变化折叠. 这些变动可以包括大到残基水平的结构片段变动, 小到单个原子的坐标变动, 可以包括连续变动, 以及在固定边长的网格上的变动(显著降低构象数量), 这些变动的尺度、幅度以及各种变动的出现频率都可以根据需要进行设置和调整. 此外, 为了跨越能量壁垒, 防止陷入局部能量最小态, 很多结构预测方法会在构象搜索过程中采用模拟退火[35]、副本交换等[36,37]策略, 同时还配合使用多个初始化构象, 从能量景貌的不同位置开始构象搜索.

2.3 结构筛选

构象搜索结束后, 通常会得到目标蛋白的大量构象各异的结构(这里的“构象”与“结构”都指的是目标蛋白的空间排布, 只不过前者凸显动态变化, 后者意含静态确定性). 就拿蒙特卡罗模拟来说, 构象的变动过程具有随机性, 尽管在力场的指引下总体会向低能态演变, 但难免会陷入局部能量最小态, 且由于力场自身的缺陷, 能量最低态也并不一定就最接近天然结构. 因此, 模拟过程中通常会不断输出一些能量较低的中间结构以供后续筛选. 结构筛选其实与结构评估对应着一个相同的问题, 即如何正确区分不同质量(与天然结构具有不同差异程度)的预测结构. CASP竞赛中把那些专用于结构筛选及评估的方法称为模型质量评估方法(MQAP)[38], 并提供了评估这些方法的平台. 需要说明的是, 构象搜索后得到的一般只是蛋白质的简化结构, 所能用到的通常也是针对此类简化结构的筛选和评估方法. 发展优秀的结构筛选及评估方法是蛋白质结构预测中极为重要的研究方向, 历届CASP竞赛保存的大量预测结构也常被作为假结构(structural decoy)而广泛用于训练或测试新的结构评估方法, 此外还有很多途径和方法[39−41]均可获得这类假结构.

其实, 力场本身就能筛选结构, 构象搜索过程输出的结构可以说是相应力场筛选的结果. 然而

力场的设计需要考虑构象搜索的特定需求, 如能量景貌的全局性、能量壁垒的可逾越性以及能量计算的复杂度等, 尤其为了保证构象搜索的速度, 力场的精细度往往受到限制. 相对于力场所需处理的海量构象, 构象搜索所输出的结构数目显得微不足道, 因此便可利用更为复杂、精细的打分函数 (score function) 来筛选结构. 这里的打分函数就如力场一样, 可由基于物理或基于知识的方法构建, 可对目标蛋白的任意结构给出评分. 此外, 还有一些方法是基于待选结构的相似性来进行结构筛选, 例如结构聚类[42−44]. 一般认为出现频率越高的结构越有可能接近天然结构 (不论是对于同一预测方法得到的大量结构, 还是不同预测方法得到的结构集合), 这是结构聚类方法的思想基础, 很多著名的结构预测方法都采用了这种方法来筛选结构.

2.4 全原子结构重建

由于目前的结构预测方法普遍都采用蛋白质简化模型进行构象搜索, 通过上述步骤得到的也只是一个或多个简化结构, 接下来需要在简化结构的基础上重建起全原子结构. 对于不同的简化模型, 全原子重建的过程也不一样. 有些结构预测方法采用的是 Cα-原子加“虚拟侧链中心”式的简化模型, 而且其中的“虚拟侧链中心”只用于辅助确定 Cα-原子位置, 构象搜索输出的是仅含 Cα-原子位置的简化结构. 对于这种情况, 往往需要先根据 Cα-原子位置重建起整个主链结构, 很多独立的全原子重建方法均具有这个功能, 如 SABBAC[45], BBQ[46], PULCHRA[47], REMO[48] 等. 这些方法一般都依赖于从已知结构截取的主链片段数据库, 例如, REMO 所使用的主链片段数据库就包含来自 2561 个 PDB 结构的 528798 个长度为四个残基的主链片段. 有了主链结构, 剩下的就是要给每个残基安装上各自的侧链. 与主链的重建类似, 侧链的安装通常也会用到一个数据库——侧链旋转异构体数据库[49], 安装过程中不断搜索数据库, 筛选确定最佳的侧链构象. 侧链的安装也有专门的方法, 如 Scwrl 等[50,51], SCATD[52], RASP[53]. 完成了主链和侧链的重建便可得到全原子的预测结构. 需要多说一句的是, 很多全原子结构重建过程并未考虑结构, 必要时可通过专门的氢原子添加工具进行添加.

2.5 结构优化

虽然通过前面的步骤已经获得了目标蛋白完整的预测结构, 但由于所用力场、构象搜索方法以及全原子重建方法自身的问题和缺陷, 该结构的质量 (尤其是局部结构质量) 往往存在较大的优化空间. 尤其经构象搜索过程输出的简化结构, 很容易出现空间位置冲突、不可能的主链二面角、非常规的氢键网络等问题. 另外, 如果后续的结构筛选采用结构聚类方法, 并以聚类质心 (cluster centroid) 结构为输出, 那么可能还会额外引入一些局部结构偏差[54]. 显然, 简化结构存在的问题会被进一步延伸、放大, 直接影响到在其基础上重建起来的全原子结构. 因此, 有的结构预测方法会在全原子结构重建的同时, 分步骤进行结构优化[55]. 例如, 首先对简化结构自身进行一轮优化, 尽可能修正一些不合理的空间坐标; 接着对重建起来的主链结构进行优化, 从而使后续的侧链安装过程更加顺畅; 最后对重建好的全原子结构进行优化.

和前面的构象搜索过程一样, 结构优化过程也需要一定的力场以及相应的构象搜索方法. 相比而言, 构象搜索过程的主要任务是确定目标蛋白的整体拓扑结构 (或者说主链结构), 因构象变化跨度大, 为保证搜索效率而往往牺牲了结构细节; 结构优化过程的主要目的则是要在整体拓扑结构变动不大的情况下尽可能改善其局部结构细节. 当然, 最好的情况是使目标蛋白的整体拓扑结构以及局部结构细节均得到优化, 目前这仍是一个极具挑战的任务. 由于结构优化过程中涉及的构象变化远远小于构象初始化之后的构象搜索过程, 这让分子动力学模拟得以扬长避短, 充分发挥其构象搜索本领. 过去十余年里发展起了诸多专注于结构优化的工具及方法. FG-MD[56] 就是一个基于分子动力学模拟的结构优化方法, 它同时从不同结构模板和小的结构片段中搜集空间限制信息来指导结构优化. ModRefiner[55] 则是一个基于蒙特卡罗模拟的结构优化方法, 它同时具备全原子结构重建的功能, 其结构重建和结构优化的功能相辅相成. 自第七届 CASP 竞赛起, 还专门设置了模型优化 (model refinement) 项目, 以评估蛋白质结构优化方面的发展情况[57−59].

3 两类结构预测方法

正如第2节所介绍的, 蛋白质结构预测过程包括了一系列重要步骤, 其中每个步骤几乎都能独自构成一个研究领域或方向, 每个步骤都有大量专门的工具或方法可供选择. 然而除了那些熟悉结构预测或致力于预测方法开发的人, 普通的用户往往对具体预测步骤以及相关技术方法并不感兴趣, 他们只希望能既便捷又可靠地预测蛋白质结构. 经过多年的发展和积淀, 目前有不少综合的结构预测方法脱颖而出, 被世界范围内的蛋白质结构研究者广泛使用[60,61]. 接下来我们就分"基于模板"和"无模板"两类, 举例介绍几种常见的结构预测方法.

3.1 基于模板的结构预测方法

对于大多数目标蛋白来说, 基于序列同源性或结构相似性, 通过序列比对或穿线法总能从PDB数据库中找到合适的模板用于结构预测. 从模板获得的结构信息往往比其他途径得到的更为可靠, 过程也更为便捷. 尤其是目标蛋白与模板具有显著同源性时, 预测结果一般具有极高的可信度. 这使得基于模板的结构预测方法在实际应用中更受欢迎. 下面简单介绍几个具有代表性的基于模板的结构预测方法.

SWISS-MODEL[62,63]是Schwede实验室较早设立的蛋白质结构同源建模在线工具, 其整个预测流程包括模板识别、目标蛋白与模板比对、模型搭建、模型评估等几个步骤. 它使用BLAST[64]和HHblits[65]进行模板搜索比对, 根据比对结果从模板中拷贝原子坐标信息来构建目标蛋白的空间结构, 多个模板时则按一定比重取坐标平均. 对于目标蛋白未比对区域, 需要搜索环区(loop region)结构数据库, 找出匹配最佳的结构片段. 最后是利用QMEAN等[66]打分函数对预测结构进行评估. 根据用户干预程度的不同, SWISS-MODEL提供了自动模式(automated mode)、对比模式(alignment mode)、工程模式(project mode)三种工作模式, 此外还提供了蛋白质多单体结构(四级结构)建模模块. 它功能丰富、操作简单, 且运行稳定、计算快捷, 无论是刚起步的非专业人员还是熟悉结构预测的专家, 都可使用它获得一些同源蛋白的初步信息和结果, 因此SWISS-MODEL也是过去二十余年里使用最为广泛的在线同源建模工具之一. 它的广泛使用也与它开展服务的时间早有关. 尽管如此, 由于其采用的方法简单, 纯粹从模型精度上来看, 它不一定是最具竞争力的. 读者可参考由CAMEO[67]提供的持续更新的蛋白质模型全自动评估结果(http://www.cameo3d.org), 了解更多包括SWISS-MODEL在内的诸多在线建模工具的性能评估信息.

Modeller[68,69]是另一个由Sali实验室早期开发的基于模板的建模工具. 与SWISS-MODEL不同, Modeller是通过满足空间限制信息来进行结构建模, 它可根据目标蛋白与模板的比对自动导出一系列空间约束信息, 并利用这些约束信息指导建模. 除了模板结构, NMR实验数据、荧光光谱数据、位点定向诱变、立体化学限制、残基或原子距离统计势乃至研究者的直觉等都可以成为空间约束信息的来源. 约束信息的形式也多种多样, 可以是距离、角度、二面角等. 正是因为这些特点, Modeller能够非常方便地利用一切可利用的信息为结构预测服务. 最终输出的是五个全原子结构, 每个结构都对应有DOPE等[70]评估函数的打分值. 不同于在线建模工具, Modeller可被下载安装于各种系统的本地计算机上, 用户拥有更大的自由度. 由于Modeller是基于命令行的方式来运行的, 相对而言不太容易上手, 因此近年来出现了EasyModeller等[71]以Modeller为基础的图形界面建模工具.

前面两种预测方法都源于同源建模思想, 一般要求目标蛋白与模板具有一定程度的序列相似性. 很多基于穿线法的预测方法则具有更广阔的适用范围. I-TASSER[72,73]是Zhang实验室近年来发展起来的一种基于穿线法的综合性结构预测方法. 它的整个预测流程包括以下几步(见图3): 首先, 利用多重穿线(multiple threading)算法LOMETS[74]从非冗余的蛋白质结构数据库中识别出若干结构模板或超二级结构片段; 第二步, 在这些模板或结构片段的基础上构建起初始构象(非比对区域从头构建), 并展开基于副本交换蒙特卡罗模拟的构象搜索; 第三步, 通过结构聚类方法SPICKER[43]对构象搜索产生的大量构象进行聚类, 计算出最大的几个聚类的质心构象(取聚类中各构象等位残基的平均位置作为质心构象中相应残基的位置); 第四步, 对聚类质心构象再进行一次副本交换蒙特卡罗模拟以尽可能去除因"平均"带

来的原子碰撞现象并优化整体拓扑结构; 第五步, 重建全原子结构并利用FG-MD等[56]方法进行结构优化; 最后I-TASSER将输出五个预测结构以及相应的评估得分. 事实上, I-TASSER在无同源模板的新折叠(new fold)目标蛋白的预测方面也有不错的表现, 其突出的综合性能让它在过去几届的CASP竞赛中一直处于领先地位. 用户可选择通过在线提交预测任务, 然后由Zhang实验室提供高精度的自动在线预测. 其缺点是由于Zhang实验室的计算资源的限制以及全球大量在线用户的使用, 每次每个注册用户只能提交一个蛋白质序列. 另外, Zhang实验室也提供免费的I-TASSER软件套装. 用户也可以下载安装I-TASSER套件, 在本地计算机上进行快速的、批量化的结构预测.

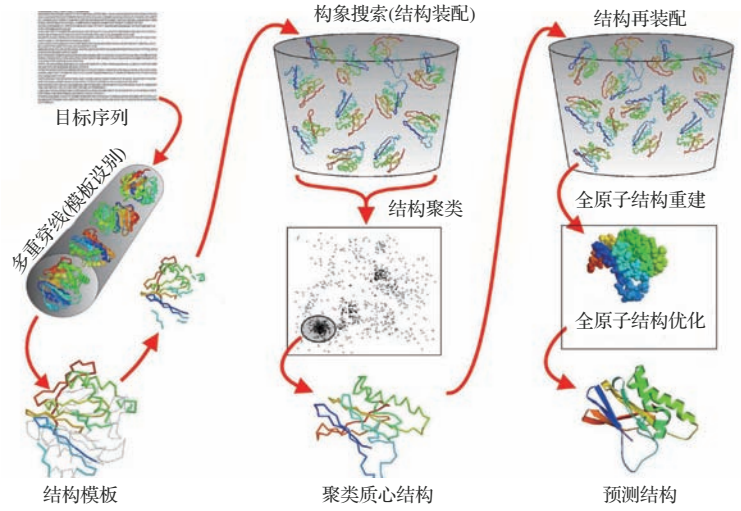


图3 I-TASSER结构预测基本流程[54]

Fig. 3. Flowchart of I-TASSER method for protein structure prediction.

3.2 无模板的结构预测方法

目前绝大部分的结构预测方法都在不同程度上依赖于蛋白质结构数据库提供的信息, 模板的使用是其中最直接的一种形式. 过度地依赖于已知结构显然不利于我们真正去探索和认识蛋白质折叠的本质规律. 无模板结构预测方法的发展不仅受实际应用的驱动(并不是所有目标蛋白都能在结构数据库中找到满意的模板), 更受到蛋白质折叠密码这一基本科学问题的推动. 尽管现有的无模板结构预测方法普遍也使用了已知结构信息(如基于知识的力场、片段装配所用的实验结构片段等), 但相对于基于模板的结构预测方法, 它的发展无疑更能体现结构预测领域的理论和技术水平.

Rosetta[18,75]是Baker实验室开发的较早采用片段装配策略的结构预测方法. 所使用的结构片段短至3—9个残基长度, 均来自于已知结构. 与基于模板的方法类似, Rosetta是通过局部序列相似性及预测的二级结构来筛选结构片段. 构象由包含主链原子、Cβ原子以及侧链质心(不计Cβ原子)的简化模型表示, 构象搜索使用蒙特卡罗模拟退火方法, 过程在扭转角空间(torsion space)进行. 之后利用聚类方法从模拟过程产生的大量结构中筛选出最优结构并进行全原子结构重建与优化. QUARK[19]是另一个由Zhang实验室开发的优秀的片段装配预测方法, 它的总体预测流程与Rosetta类似, 而它使用的是1—20个残基不等的结构片段, 并使用副本交换蒙特卡罗模拟进行构象搜索, 各步骤的具体算法也进行了特别的设计. 此外还有SCRATCH等[76], PROFESY[77], FRAGFOLD[78]一系列方法, 都属于片段装配类的结构预测方法. 这些方法与基于模板的预测方法的关键区别在于: 它们并不依赖于任何一个完整的结构模板, 不要求片段所在模板与目标蛋白有任何同源性或结构相似性, 这让它们具有更大的随机性和自由度, 便于模拟已知结构中不存在的全新结构. 尽管如此, 由于计算量巨大、力场精度不够等原因, 目前无模板的结构预测方法还只能应对尺寸相对较小

(<150残基)的目标蛋白.

4 国际蛋白质结构预测技术评估大赛(CASP)

介绍蛋白质结构预测, 不得不介绍国际蛋白质结构预测技术评估大赛(CASP)[13,61], 它在计算生物学领域已久负盛名, 常被誉为蛋白质结构预测的奥林匹克竞赛. CASP是由美国马里兰大学的John Moult于1994年倡导举办, 每两年一届, 目前已成功举办了十余届. 对于参赛者来说, CASP给他们提供了一个能客观评估其预测方法的平台, 且可借此与世界范围内的其他预测方法进行对比, 从而更好地认识自身的优势以及不足. 而对于组织者乃至科学界来说, 通过竞赛可遴选出当前最有效的预测方法, 同时了解整个蛋白质结构预测领域的发展情况, 包括所取得的成绩、存在的困难以及未来的发展方向等.

在竞赛开始前, 必须确保所有参赛者均不知晓目标蛋白信息, 为此, 组织者会选定一些结构暂未经实验测定、或结构已被测定但尚未对外公布的蛋白质作为目标蛋白. 根据预测的难易程度(主要看能否在PDB数据库中找到对目标蛋白有用的结构模板), 所有目标蛋白将被划分成基于模板(TBM)和无模板(FM)两类. 这样做的目的主要是便于后续对相应的两类预测方法进行更合理的评估. 与此同时, 所有参赛方法也被归为人工组和自动组两类, 人工组意味着综合了计算机预测和人工干预, 自动组则纯粹依赖计算机预测. 一般而言, 组织者给人工组的预测时间是三周, 而给自动组的预测时间只有三天. 自动组提交的预测结构会在三天期满后被上传到预测中心的网站上(http://predictioncenter.org), 这些结构接着可被人工组的参赛方法进一步筛选利用. 收集到某个目标蛋白质所有的预测结构后, 组织者便可依据实验测定的结构对其进行综合评估. 除了自动的评估结果, 还会有评估专家对预测结构进行分析和评估, 而评估过程中他们并不知晓每个预测结构来自哪一预测方法或哪个研究组. 评估结果会在CASP大赛当年十二月举行的大会上进行报告, 同时所有的评估数据也将发布于预测中心的网站上, 以便参赛者或其他研究者分析使用. 由评估者、组织者以及优胜的参赛者撰写的相关论文将通过专刊进行发表.

二十余年来, CASP竞赛全方位见证了蛋白质结构预测领域的发展. 在最初几届竞赛中, 基于模板的预测方法得到的预测结构往往比模板本身更加偏离目标蛋白天然结构, 而在最近数届竞赛中, 许多目标蛋白的最佳预测结构都显著优于模板结构, 这主要得益于多模板综合建模的发展以及(基于知识的)力场精度的提高. 无模板的结构预测进步同样也很大, 目前对于100个左右残基长度的无模板类目标蛋白, 不少预测方法能够给出拓扑结构基本正确(RMSD约4—10 Å)的预测结果, 少数例子中甚至能获得RMSD接近于2 Å的预测结构. 图4显示了对CASP无模板目标蛋白进行预测的两个成功的例子. 第一例是I-TASSER利用基于人工智能网络得到的氨基酸配对接触信息对T0604_D1结构进行了成功预测. 第二例是QUARK对T0837的预测结果, 其中也利用了从片断库中提取氨基酸配对接触数据. 可以说, 小蛋白长程氨基酸接触信息对两个例子的成功起到了关键作用. 尽管如此, 较大尺寸的蛋白质(> 150残基)仍是无模板结构预测的最大挑战, 目前为止还很难预测得到具有较高应用价值的结构. 促进无模板结构预测的发展将是CASP竞赛今后最重要的目标和着力方向. 值得一提的是, 由于蛋白质结构数据库所涵盖的折叠构象日趋丰富, 能归入无模板一类的目标蛋白质也愈发有限, 为此, 自2011年起, 组织者又引入了一种新的称为CASP ROLL的竞赛[79], 即在CASP大赛时间之外继续收集无模板目标蛋白质, 以充分利用可能的资源给无模板的预测方法提供更多评估机会.

除了蛋白质三维结构预测, CASP大赛还包括对蛋白质结构其他方面的一些预测方法的评估, 如残基接触预测[80]、无序区域预测[81]、结构质量评估[38]、结构优化等[58]. 历届CASP竞赛的预测结构及评估结果都公开在预测中心的网站上, 以供世界范围内的研究者参考、使用. 有兴趣的读者也可参看历届CASP会议文集(http://www. predictioncenter. org/index. cgi?page=proceedings).

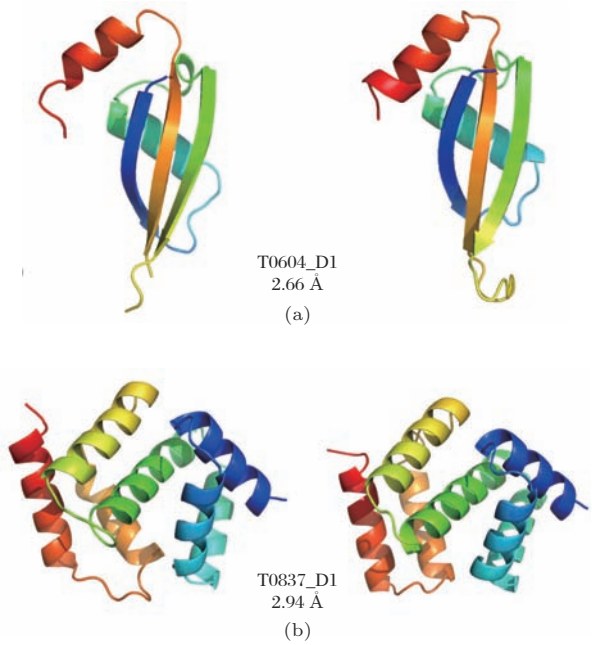


图 4 CASP 大赛中两个成功无模板结构预测的例子 (左右分别为实验和预测结构) (a) I-TASSER 在 CASP9 中对 T0604_D1 预测的第一个模型, RMSD 2.66 Å, 长度 79 个氨基酸, 类别为无模板 β 蛋白; (b) QUARK 在 CASP11 中对 T0837_D1 预测的第一个模型, RMSD 2.94 Å, 长度 128 氨基酸, 类别为无模板 α 蛋白

Fig. 4. Two examples of ab initio modeling in CASP (the left and right panels are X-ray structures and predicted models respectively). (a) The first model of T0604_D1 in CASP9 by I-TASSER, RMSD 2.66 Å, length, 79 classification FM target; (b) the first model of T0837_D1 in CASP11 by QUARK, RMSD 2.94 Å, length 128 Classification, FM target.

5 总结与展望

本文简要介绍了蛋白质结构预测的发展背景、基本的研究步骤及研究内容, 并例举了若干代表性的预测方法; 另外对国际蛋白质结构预测技术评估大赛进行了扼要介绍. 期望这些内容能帮助读者对蛋白质结构预测有一个综合的了解. 可以说, 蛋白质结构预测已成为计算生物学及生物信息学领域最具代表性和影响力的研究方向之一. 它不是一个单一的、孤立的科学问题, 它是一个与不同学科、不同课题相互交融的综合体系. 从生物序列比对、生物数据库构建、生物信息数据挖掘, 到分子力场描述、大分子结构模拟等, 蛋白质结构预测涉及生物信息学、生物物理研究的诸多方面. 它的发展也在很大程度上推动着整个结构生物信息学领域的发展. 随着预测精度以及效率的不断提高, 很多结构预测方法已经从理论走向应用, 成为细胞和分子生物学家的得力工具[82]. 例如, 仅仅 I-TASSER 在线服务器在过去几年时间内就已经为来自世界 120 多个国家和地区的近 7 万名科研工作者提供了蛋白结构预测服务.

尽管如此, 蛋白质结构预测所存在的问题和挑战依然很多. 例如, 目前的序列比对和穿线算法对目标蛋白远程同源模板的识别能力有限, 构象搜索力场的设计远不够精确, 整体拓扑结构与局部结构细节难以同时获得优化, 实验难以测定的膜蛋白结构同样也是结构预测的软肋, 蛋白质复合体结构 (四级结构) 的预测仍困难重重等. 相信随着研究的深入, 这些问题都会逐步得到解决. 而正如 CASP 竞赛组织者所指出的, 目前绝大部分的预测方法都过分依赖于已知的蛋白质结构信息, 即便是无模板的结构预测方法, 几乎也无一幸免. 减少对已知结构的依赖, 强化对本质规律的研究, 这是未来蛋白质结构预测寻求理论突破的必由之径. 我们期待蛋白质结构预测的发展最终能将第二遗传密码揭开.

参考文献

[1] Kolata G 1986 *Science* **233** 1037
[2] Consortium U 2015 *Nucleic Acids Res.* **43** D204
[3] Berman H M, Westbrook J, Feng Z, Gilliland G, Bhat T N, Weissig H, Shindyalov I N, Bourne P E 2000 *Nucleic Acids Res.* **28** 235
[4] Anfinsen C B 1973 *Science* **181** 223
[5] Bowie J U, Luthy R, Eisenberg D 1991 *Science* **253** 164
[6] Jones D, Thornton J 1993 *J. Comput. Aided Mol. Des.* **7** 439
[7] Jones D T, Taylor W R, Thornton J M 1992 *Nature* **358** 86
[8] Jones D T 1999 *J. Mol. Biol.* **287** 797
[9] Chothia C 1992 *Nature* **357** 543
[10] Zhang Y, Skolnick J 2005 *Nucleic Acids Res.* **33** 2302
[11] Huang Y J P, Mao B C, Aramini J M, Montelione G T 2014 *Proteins* **82** 43
[12] Tai C H, Bai H J, Taylor T J, Lee B 2014 *Proteins* **82** 57
[13] Moult J 2005 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **15** 285
[14] Kryshtafovych A, Fidelis K, Moult J 2010 *Introduction to Protein Structure Prediction: Methods and Algorithms* (Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.) pp15–32
[15] Needleman S B, Wunsch C D 1970 *J. Mol. Biol.* **48** 443
[16] Smith T F, Waterman M S 1981 *J. Mol. Biol.* **147** 195
[17] Altschul S F, Madden T L, Schäffer A A, Zhang J, Zhang Z, Miller W, Lipman D J 1997 *Nucleic Acids Res.* **25** 3389
[18] Rohl C A, Strauss C E, Misura K M, Baker D 2004 *Methods Enzymol.* **383** 66
[19] Xu D, Zhang Y 2012 *Proteins* **80** 1715
[20] Dill K A, MacCallum J L 2012 *Science* **338** 1042

[21] Pearlman D A, Case D A, Caldwell J W, Ross W S, Iii T E C, Debolt S, Ferguson D, Seibel G, Kollman P 1995 *Comput. Phys. Commun.* **91** 1

[22] Brooks B R, Bruccoleri R E, Olafson B D, States D J, Swaminathan S, Karplus M 1983 *J. Comput. Chem.* **4** 187

[23] Tanaka S, Scheraga H A 1976 *Macromolecules* **9** 945

[24] Miyazawa S, Jernigan R L 1984 *Macromolecules* **18** 534

[25] Sippl M J 1990 *J. Mol. Biol.* **213** 859

[26] Samudrala R, Moult J 1998 *J. Mol. Biol.* **275** 895

[27] Lu H, Skolnick J 2001 *Proteins* **44** 223

[28] Zhou H, Zhou Y 2002 *Protein Sci.* **11** 2714

[29] Rykunov D, Fiser A 2010 *BMC Bioinformatics* **11** 1

[30] Deng H, Jia Y, Wei Y, Zhang Y 2012 *Proteins* **80** 2311

[31] Van Gunsteren W F, Bakowies D, Baron R, Chandrasekhar I, Christen M, Daura X, Gee P, Geerke D P, Glätli A, Hünenberger P H 2006 *Angew. Chem. Int. Edit* **45** 4064

[32] Sugita Y, Okamoto Y 1999 *Chem. Phys. Lett.* **314** 141

[33] Hansmann U H E, Okamoto Y 1999 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **9** 177

[34] Li Z, Scheraga H A 1987 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **84** 6611

[35] Kirkpatrick S C, Gelatt C D, Vecchi M P 1983 *Science* **220** 671

[36] Swendsen R H, Wang J S 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 2607

[37] Kihara D, Lu H, Kolinski A, Skolnick J 2001 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **98** 10125

[38] Kryshtafovych A, Barbato A, Fidelis K, Monastyrskyy B, Schwede T, Tramontano A 2014 *Proteins* **82** 112

[39] Samudrala R, Levitt M 2000 *Protein Sci.* **9** 1399

[40] Tsai J, Bonneau R, Morozov A V, Kuhlman B, Rohl C A, Baker D 2003 *Proteins* **53** 76

[41] Deng H, Jia Y, Zhang Y 2016 *Bioinformatics* **32** 378

[42] Shortle D, Simons K T, Baker D 1998 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **95** 11158

[43] Zhang Y, Skolnick J 2004 *J. Comput. Chem.* **25** 865

[44] Kozakov D, Clodfelter K H, Vajda S, Camacho C J 2005 *Biophys. J.* **89** 867

[45] Maupetit J, Gautier R, Tuffery P 2006 *Nucleic Acids Res.* **34** W147

[46] Gront D, Kmiecik S, Kolinski A 2007 *J. Comput. Chem.* **28** 1593

[47] Rotkiewicz P, Skolnick J 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 1460

[48] Li Y Q, Zhang Y 2009 *Proteins* **76** 665

[49] Dunbrack R L, Karplus M 1993 *J. Mol. Biol.* **230** 543

[50] Krivov G G, Shapovalov M V, Dunbrack R L 2009 *Proteins.* **77** 778

[51] Canutescu A A, Shelenkov A A, Dunbrack R L 2003 *Protein Sci.* **12** 2001

[52] Xu J 2005 *Research in Computational Molecular Biology* Cambridge May 14–18, 2005 p423

[53] Miao Z, Cao Y, Jiang T 2011 *Bioinformatics* **27** 3117

[54] Wu S, Skolnick J, Zhang Y 2007 *BMC Biol.* **5** 17

[55] Xu D, Zhang Y 2011 *Biophys. J.* **101** 2525

[56] Zhang J, Liang Y, Zhang Y 2011 *Structure* **19** 1784

[57] MacCallum J L, Pérez A, Schnieders M J, Hua L, Jacobson M P, Dill K A 2011 *Proteins* **79** 74

[58] Nugent T, Cozzetto D, Jones D T 2014 *Proteins* **82** 98

[59] Modi V, Xu Q, Sam A, Roland L, Dunbrack J 2016 *Proteins* **0** 00

[60] Moult J, Fidelis K, Kryshtafovych A, Schwede T, Tramontano A 2014 *Proteins* **82** 1

[61] Moult J, Fidelis K, Kryshtafovych A, Schwede T, Tramontano A 2016 *Proteins* 0

[62] Guex N, Peitsch M C 1997 *Electrophoresis* **18** 2714

[63] Biasini M, Bienert S, Waterhouse A, Arnold K, Studer G, Schmidt T, Kiefer F, Cassarino T G, Bertoni M, Bordoli L 2014 *Nucleic Acids Res.* **42** 252

[64] Altschul S F, Madden T L, Schäffer A A, Zhang J, Zhang Z, Miller W, Lipman D J 1997 *Nucleic Acids Res.* **25** 3389

[65] Remmert M, Biegert A, Hauser A, Söding J 2011 *Nature Methods* **9** 173

[66] Benkert P, Künzli M, Schwede T 2009 *Nucleic Acids Res.* **37** W510

[67] Haas J, Roth S, Arnold K, Kiefer F, Schmidt T, Bordoli L, Schwede T 2013 *Databsae Oxford* **2013** bat031

[68] Sali A, Blundell T L 1993 *J. Mol. Biol.* **234** 779

[69] Fiser A, Do R K, Sali A 2000 *Protein Sci.* **9** 1753

[70] Shen M y, Sali A 2006 *Protein Sci.* **15** 2507

[71] Kuntal B K, Aparoy P, Reddanna P 2009 *BMC Res. Notes* **3** 1

[72] Roy A, Kucukural A, Zhang Y 2010 *Nat. Protoc.* **5** 725

[73] Yang J, Yan R, Roy A, Xu D, Poisson J, Zhang Y 2014 *Nature Methods* **12** 127

[74] Wu S, Zhang Y 2007 *Nucleic Acids Res.* **35** 3375

[75] Simons K T, Kooperberg C, Huang E, Baker D 1997 *J. Mol. Biol.* **268** 209

[76] Cheng J, Randall A Z, Sweredoski M J, Baldi P 2005 *Nucleic Acids Res.* **33** 72

[77] Lee J, Kim S Y, Joo K, Kim I, Lee J 2004 *Proteins* **56** 704

[78] Jones, David T 2001 *Proteins* **5** (Suppl.) 127

[79] Kryshtafovych A, Monastyrskyy B, Fidelis K 2014 *Proteins* **82** 7

[80] Monastyrskyy B, D' Andrea D, Fidelis K, Tramontano A, Kryshtafovych A 2014 *Proteins* **82** 138

[81] Monastyrskyy B, Kryshtafovych A, Moult J, Tramontano A, Fidelis K 2014 *Proteins* **82** 127

[82] Zhang Y 2009 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **19** 145

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Protein structure prediction*

Deng Hai-You[1)] Jia Ya[2)] Zhang Yang[3)†]

1) (*College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*)

2) (*College of Physical Science and Technology, Central China Normal University, Wuhan 430079, China*)

3) (*Department of Computational Medicine and Bioinformatics, University of Michigan, Ann Arbor, MI 45108, USA*)

(Received 22 June 2016; revised manuscript received 21 July 2016)

Abstract

Predicting 3D structure of proteins from the amino acid sequences is one of the most important unsolved problems in computational biology and biophysics. This review article attempts to introduce the most recent effort and progress on this problem. After a brief introduction of the background and basic concepts involved in protein structure prediction, we went through the specific steps that have been taken by most typical structural modeling approaches, including fold recognition, model initialization, conformational search, model selection, and atomic-level structure refinement. Several representative structure prediction methods were introduced in detail, including those from both template-based modeling and ab initio folding approaches. Finally, we overview the results shown in the community-wide Critical Assessment of protein Structure Prediction (CASP) experiments that have been developed for benchmarking the state of the art of the field.

Keywords: protein structure prediction, homology modeling, *ab initio* prediction, structure refinement

PACS: 87.14.E–, 82.30.–b **DOI:** 10.7498/aps.65.178701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11547255, 11474117), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2662015BQ045) and the National Institute of General Medical Sciences (GM083107, GM116960).

† Corresponding author. E-mail: zhng@umich.edu

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

肌动蛋白纤维的组装动力学

郭坤琨　谢仪

Dynamics of actin monomers assembled into long filaments

Guo Kun-Kun　Xie Yi

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 178702 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.178702
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178702
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

电离辐射致植物诱变效应的损伤-修复模型
Damage-repair model for mutagenic effects of plant induced by ionizing radiation
物理学报.2015, 64(24): 248701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248701

微环境促进的侵袭性肿瘤生长的元胞自动机模拟
Microenvironment-enhanced invasive tumor growth via cellular automaton simulations
物理学报.2015, 64(5): 058706　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.058706

胶原纤维网络和癌细胞的力学微环境
Collagen network and the mechanical microenvironment of cancer cells
物理学报.2015, 64(5): 058201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.058201

重力场作用下微管自组装过程中向列相取向的空间模式的形成
Nematic ordering pattern formation in the process of self-organization of microtubules in a gravitational field
物理学报.2014, 63(7): 078201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.078201

专题: 软物质研究进展

肌动蛋白纤维的组装动力学*

郭坤琨† 谢仪

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(2016 年 4 月 21 日收到; 2016 年 5 月 16 日收到修改稿)

以细胞骨架中肌动蛋白纤维为例, 针对肌动蛋白亚基结合核苷酸状态简化为单态和双态两种模型, 介绍了肌动蛋白纤维的组装动力学, 并着重阐述了肌动蛋白纤维稳态时出现的“踏车现象”和长度扩散行为.

关键词: 肌动蛋白纤维, 组装, 踏车现象, 长度扩散

PACS: 87.15.A–, 82.35.Pq, 05.10.Gg, 81.16.Fg **DOI:** 10.7498/aps.65.178702

1 引 言

细胞溶质是细胞新陈代谢的主要场所, 其中蛋白质在细胞溶质中的重量百分数高达 20%—30%. 细胞溶质中蛋白质的浓度相当高, 蛋白质又能以弱非共价键相连形成具有高度有序结构的络合物——细胞骨架. 细胞骨架的聚集态结构会伴随着细胞形态的变化和外部信号传导发生变形和结构重组, 从而诱导细胞骨架的力学和结构性能发生变化. 细胞骨架的动态组装过程涉及多种生物过程, 如细胞的结构、细胞分裂、细胞运动和细胞增殖等 [1,2]. 生物医学实验发现, 恶性病变的细胞中也伴随着细胞骨架结构的破坏、组装和分布的异常、肌动蛋白纤维的解聚等现象 [3,4], 从而对于细胞骨架的组装行为、力学性能和结构演化的研究将为疾病的治疗和诊断提供有力的支持.

肌动蛋白纤维是一种重要的细胞骨架, 主要为细胞质膜提供一定的支撑作用, 且对细胞的表面形态起决定性作用. 此外, 肌动蛋白纤维不仅为细胞运动提供一定的作用力, 也为细胞一分为二的分裂过程提供驱动力. 该纤维由直径 5 nm, 43 kD 的球状肌动蛋白单体通过静电、范德华等相互作用连接形成的螺旋组装体 [3]. 肌动蛋白的组装方式可使肌动蛋白纤维形成具有不同极性的两端, 它们分别为倒刺末端 (barbed end) 或正端 (plus end) 和尖刺末端 (pointed end) 或负端 (minus end), 见图 1. 肌动蛋白纤维的两端都能聚合和解聚肌动蛋白单体, 但它们聚合和解聚的速率不同. 肌动蛋白的组装过程耦合了 ATP 分子的水解过程, 具体表现为结合 ATP 的肌动蛋白亚基能够水解形成结合 ADPPi 的肌动蛋白亚基——ATP 分裂过程, 随后伴随着无机磷酸的释放形成结合 ADP 的肌动蛋白亚基——磷酸释放过程. 因此, 耦合 ATP 水解过程意味着纤维上的每一个原体可结合不同的核苷酸 (ATP, ADPPi 或 ADP) 分子而存在不同的状态 [5–9]. 纤维两端的肌动蛋白原体存在不同的核苷酸状态而呈现出不同的解聚速率. 在一定浓度范围内, 肌动蛋白纤维的增长将会达到稳态, 具体表现为肌动蛋白纤维在倒刺末端增长而同时在尖刺末端可表现出收缩. 这一过程称为“踏车现象” (treadmilling), 可看作蛋白原体从纤维的一端到另一端的重新排列, 将导致纤维沿着倒刺末端前进 [4]. 在肌动蛋白纤维组装的单分子实验研究中发现, 稳态时纤维不但表现出“踏车现象”, 还表现出较大的长度涨落 (30—45 mon^2/s). 该长度涨落值远大于通过肌动蛋白单体聚合和解聚速率估算的理论长度扩散系数值 (1 mon^2/s) [10].

* 国家自然科学基金 (批准号: 21274038) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kunkunguo@hnu.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

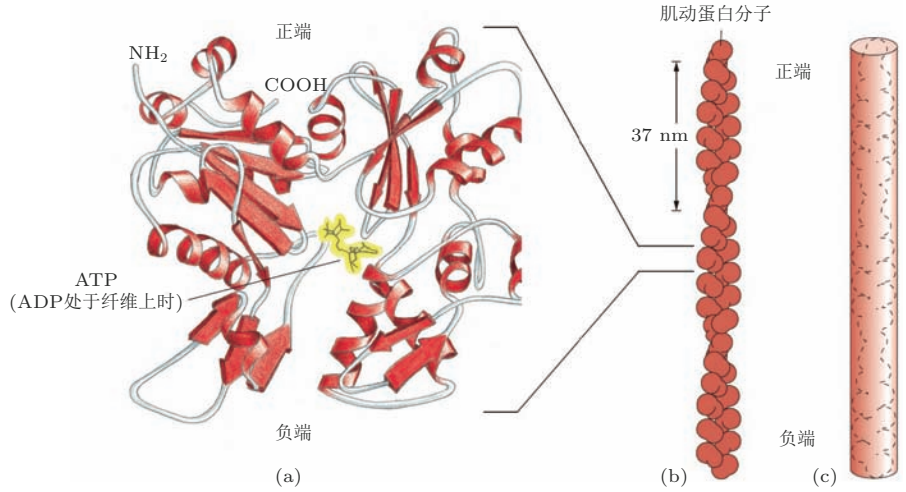


图 1 肌动蛋白的结构[2] (a) 单个肌动蛋白分子的结构图, 它是直径为 5.4 nm 的球状蛋白, 图中黄色部分为它们结合的 ATP(ADP) 分子所在位置; (b) 肌动蛋白纤维是由 2 根原丝组成, 它们形成的螺旋结构的螺距为 37 nm, 所有的肌动蛋白亚基指向相同的方向, 每新增一个肌动蛋白单体, 纤维的长度增加 2.7 nm; (c) 肌动蛋白纤维可近似看成直径为 8 nm 的圆柱体

Fig. 1. The structure of actin[2]: (a) The structure of a single actin monomer, a spherical protein with a diameter of 5.4 nm, it is a nucleotide (either ATP or ADP) bound in the yellow district; (b) an actin filament consists of two protofilaments which wind around each other as two parallel strands of a helix, with a twist repeating every 37 nm, and all the actin subunits are in the same orientation, the length of a filament will increase 2.7 nm with an actin added; (c) an actin filament can be approximately regarded as a cylinder of 8 nm diameter.

当前关于耦合 ATP 水解的肌动蛋白增长动力学的理论工作主要基于速率方程和随机模拟两方面的研究. 此外, 文献 [11—13] 采用分子动力学模拟研究了通过静电相互作用形成短纤维的成核和增长过程. 但这种分子基模拟方法计算量较大, 只能用于研究具有少量原体的短纤维[14]. 对于长纤维的组装动力学、“踏车现象”和长度扩散行为的研究有一定困难. 布朗动力学主要用于描述质量和尺度都大于介质的粒子, 因此, 它是适用于描述肌动蛋白单体和纤维的理想的模型. 我们采用布朗动力学模拟了自由扩散的肌动蛋白单体一维组装形成单根长度高达微米的纤维. 本综述总结了我们在肌动蛋白纤维的组装动力学中做出的研究工作[15−18], 主要针对肌动蛋白亚基结合核苷酸状态为单态和双态两种模型, 介绍了肌动蛋白纤维的组装动力学以及“踏车现象”和长度扩散行为.

2 蛋白亚基结合核苷酸状态为单态模型的组装动力学

肌动蛋白纤维的聚合过程包括的三个不同阶段: 成核、生长、稳态[4]. 如果初始时刻溶液中只有单体, 那么这些单体首先结合形成寡聚物凝结核. 成核期后, 一旦成核种子形成, 则生长期开始; 细胞骨架分子就开始迅速生长, 直到稳态期. 在稳态期, 溶液中的单体和纤维的两端的原聚体存在交换, 但纤维的长度不再有明显变化. 首先, 忽略 ATP 水解, 用简单的速率方程描述纤维的生长情况. 考虑体系有 M 个核的最简单情况, 我们要计算“平均”每根纤维两端结合单体数目 n 随时间变化曲线. 单体数目 n 由以下方程给出

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = (k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}})\left(c_0 - \frac{Mn(t)}{V}\right) - (\omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}}), \tag{1}$$

式中, c_0 是溶液中初始单体浓度; V 是总体积; M 是核的数目; $k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}}$ 和 $k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}}$ 分别表示单体黏结到纤维两端的聚合速率常数, 而且在上述方程中假定单体在纤维两端的聚合速率: $\omega_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}}$ 和 $\omega_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}}$, 与溶液中自由蛋白单体浓度成正比; $\omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}}$ 和 $\omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}}$ 是纤维两末端原聚体的解聚速率; 上标 ba 表示为纤维的正端, 而 po 为负端. 该一阶线性微分方程的解可表示为

$$n(t) = \frac{V}{M(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}})} \times \left[(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}})c_0 - (\omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}})\right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{M(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}})t}{V}\right)\right]. \tag{2}$$

因此, 肌动蛋白纤维的长度可以表示为

$$L(t) = L_0 + an(t), \tag{3}$$

式中, a 为每个单体的长度, L_0 是初始时刻纤维的长度.

其次, 假定溶液中单体浓度固定为 c 的情况下肌动蛋白纤维增长的情况. 纤维两端单体数目的平均增长速率分别为

$$\frac{\mathrm{d}\langle n^{\mathrm{ba}}\rangle}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}}c - \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}}$$

和

$$\frac{\mathrm{d}\langle n^{\mathrm{po}}\rangle}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}}c - \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}}.$$

因此, 纤维的增长速率, $J_{\mathrm{g}}(c)$, 可记为

$$\begin{aligned} J_{\mathrm{g}}(c) &= \frac{\mathrm{d}\langle L\rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\langle n^{\mathrm{ba}} + n^{\mathrm{po}}\rangle}{\mathrm{d}t} \\ &= (k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}})c - (\omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}}). \end{aligned} \tag{4}$$

由于正端 (倒钩端) 的平均增长速率远大于负端 (尖端), 正端和负端相对于纤维的初始中心位置呈现出明显的不对称性. 此外, 当溶液中单体浓度为常数时, 方程 (4) 的右端是一个常数, 纤维中原聚体的数目随着反应时间的变化呈线性增加或者减小, 这主要取决于溶液中浓度, c 是高于或低于临界浓度 c_{cr}, 而纤维两端的临界浓度可表示为 $c_{\mathrm{cr}} = \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}}/k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}} = \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}}/k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}}$. 图 2 中分别给出了两个不同实验小组测得的结合 ADP 纤维增长速率和浓度的依赖关系. 从图中可以看出, 它们具有不同的临界浓度, 这主要是由于溶液的离子浓度不一样. 这些实验小组在不同离子浓度溶液中所表现的聚合速率常数和解聚速率常数不一致. 而我们利用构建的布朗动力学模拟模型调节聚合速率常数和解聚速率常数与实验参数匹配, 可以得到纤维增长速率和溶液中单体浓度的依赖关系, 而且我们得到的模拟结果和不同实验小组得到的结果非常一致.

纤维的增长速率还可以通过单体黏结到纤维两端的频率来确定. 纤维两端连续成功聚合单体的时间间隔或者等待时间的分布表现为随机的指数分布. 如果从它们的指数分布图中提取出连续两次成功聚合的平均等待时间 τ_{on}, 而且发现平均等待时间的倒数, $1/\tau_{\mathrm{on}}$ 和溶液中单体的浓度 c 成正比. 而纤维两端的聚合速率满足关系式 $\omega_{\mathrm{on}} = k_{\mathrm{on}}c = 1/\tau_{\mathrm{on}}$. 因此, 纤维的增长速率也可以通过平均等待时间来描述:

$$\begin{aligned} J_{\mathrm{g}}(c) &= \frac{1}{\tau_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}}} - \frac{1}{\tau_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}}} - \frac{1}{\tau_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}}} \\ &= \omega_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}} - \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}} - \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}}. \end{aligned} \tag{5}$$

考虑肌动蛋白纤维的长度分布函数 $P_n(t)$ 随时间变化的规律, $P_n(t)$ 表示时刻 t 找到一个含有 n 个单体的纤维概率. 假设 n 聚体长度的改变只能通过黏结或脱落单个单体实现, 忽略了两个不同长度的纤维相互之间的黏结, 以及纤维从中间断开的情况. 因此, $P_n(t)$ 可简化成由四种不同的过程决定, 而每个过程都可以从纤维的两端发生的, 但是纤维两端发生任何一过程的速率不同, 可写为

$$\begin{aligned} &\frac{\mathrm{d}P_n}{\mathrm{d}t} \\ &= \left(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}}\right) P_{n-1}P_1 + \left(\omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}}\right) P_{n+1} \\ &\quad - \left(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}}\right) P_nP_1 - \left(\omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}}\right) P_n. \end{aligned} \tag{6}$$

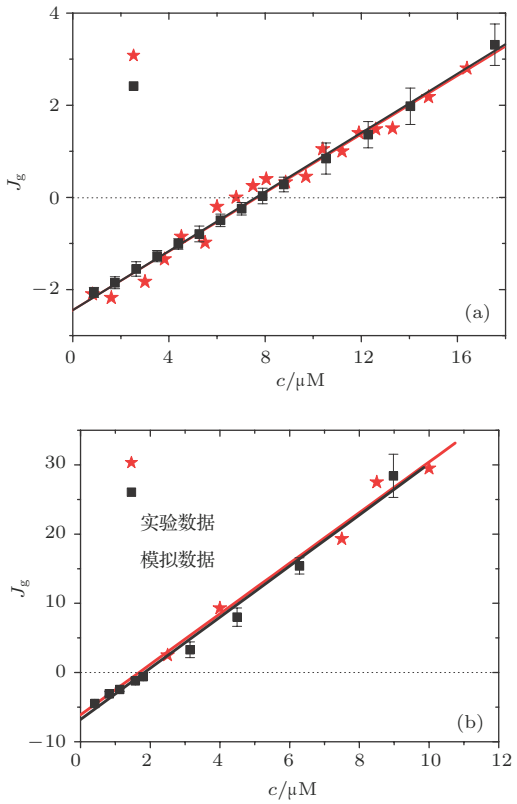


图 2 结合 ADP 的肌动蛋白纤维增长速率 $J_{\mathrm{g}}(c)$ 随体系中溶液浓度 c 的演化曲线 (a) 和 (b) 中的实验数据都摘自参考文献 [19, 20], 黑点是模拟得到的数据结果. 由于 Pollard 和 Carlier 小组选用的溶液离子浓度不同, 因而图中 (a) 和 (b) 两组数据具有不同的临界浓度

Fig. 2. The growth rate $J_{\mathrm{g}}(c)$ of ADP-actin filaments as a function of the solution concentration c The experimental data of (a) and (b) are taken form Ref. [19, 20]. The black dots are the results of numerical simulations Note that the critical (or equilibrium) concentration at which the growth rate vanishes is rather different for the two sets of experimental data reflecting the different ionic conditions.

从(6)式所描述的纤维的平均长度随时间的演化规律, 可以将纤维的平均长度写成$\langle L\rangle = \sum_{n=1}^{n=\infty} naP_n$, 然后求导得到

$$\frac{\mathrm{d}\langle L\rangle}{\mathrm{d}t} = \sum_{n=1}^{n=\infty} na\frac{\mathrm{d}P_n}{\mathrm{d}t}. \tag{7}$$

将(6)式代入(7)式, 得到

$$\begin{aligned}&\frac{\mathrm{d}\langle L\rangle}{\mathrm{d}t}\\ &= \sum_{n=1}^{n=\infty} na\left(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}}\right)\left(P_{n-1} - P_n\right)P_1\\ &\quad + \sum_{n=1}^{n=\infty} na\left(\omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}}\right)\left(P_{n+1} - P_n\right).\end{aligned} \tag{8}$$

接下来利用等式$\sum_{n=1}^{n=\infty} nP_{n-1} = \sum_{n=1}^{n=\infty}(n+1)P_n$, 将(8)式简化得到

$$\begin{aligned}J_{\mathrm{g}}(c) &= \frac{\mathrm{d}\langle L\rangle}{\mathrm{d}t}\\ &= a\left[\left(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}}\right)P_1 - \left(\omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off}}^{\mathrm{po}}\right)\right].\end{aligned} \tag{9}$$

从(9)式可以看出, 该结果和(4)式得到的结果相同. 而从图2给出的纤维生长速率随单体浓度变化的曲线可以看出: 当浓度小于临界浓度c_{cr}时, 纤维收缩; 反之, 当浓度大于临界浓度c_{cr}时, 纤维将生长; 当浓度等于c_{cr}时, 平均长度保持不变, $\mathrm{d}\langle L\rangle/\mathrm{d}t = 0$.

3 蛋白亚基结合核苷酸状态为两态或三态模型的组装动力学

蛋白亚基结合核苷酸的状态为两种状态的模型, 即蛋白亚基耦合ATP分子和耦合ADP分子. 因此, 忽略磷酸释放过程, 将水解过程直接简化为ATP直接水解成ADP分子. 依然考虑体系有M个核的最简单情况, 单体数目n由以下方程给出:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} &= \left(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}}\right)\left(c_{\mathrm{T}} - \frac{Mn(t)}{V}\right)\\ &\quad - \left(\omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{ba}}P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off,D}}^{\mathrm{ba}}P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{ba}}\right.\\ &\quad \left. + \omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{po}}P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{po}} + \omega_{\mathrm{off,D}}^{\mathrm{po}}P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{po}}\right),\end{aligned} \tag{10}$$

式中, c_{T}是溶液中初始单体耦合ATP分子的浓度, 但是细胞内初始单体被近似认为全部耦合ATP分子; V是总体积; M是核的数目; $\omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{ba}}$和$\omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{po}}$是纤维末端结合ATP分子原聚体的解聚速率; $\omega_{\mathrm{off,D}}^{\mathrm{ba}}$和$\omega_{\mathrm{off,D}}^{\mathrm{po}}$是纤维末端结合ADP分子原聚体的解聚速率. $P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{ba}}$, $P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{ba}}$, $P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{po}}$和$P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{po}}$是纤维末端结合ATP或者ADP分子原聚体的概率, 其中纤维两端分别满足关系式$P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{ba}} + P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{ba}} = 1$和$P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{po}} + P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{po}} = 1$. 该方程的解可表示为

$$\begin{aligned}n(t) &= \frac{V}{M(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}})}\\ &\quad \times \left[(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}})c_{\mathrm{T}} - (\omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{ba}}P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{ba}}\right.\\ &\quad \left. + \omega_{\mathrm{off,D}}^{\mathrm{ba}}P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{po}}P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{po}} + \omega_{\mathrm{off,D}}^{\mathrm{po}}P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{po}})\right]\\ &\quad \times \left[1 - \exp\left(-\frac{M(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}})t}{V}\right)\right].\end{aligned} \tag{11}$$

其次, 假定溶液中结合ATP分子单体浓度固定的情况下纤维增长的情况. 纤维的增长速率, $J_{\mathrm{g}}(c_{\mathrm{T}})$为

$$\begin{aligned}J_{\mathrm{g}}(c_{\mathrm{T}}) &= \frac{\mathrm{d}\langle L\rangle}{\mathrm{d}t}\\ &= (k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}})c_{\mathrm{T}} - \left(\omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{ba}}P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off,D}}^{\mathrm{ba}}P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{ba}}\right.\\ &\quad \left. + \omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{po}}P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{po}} + \omega_{\mathrm{off,D}}^{\mathrm{po}}P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{po}}\right).\end{aligned} \tag{12}$$

所有纤维末端耦合ATP或ADP分子原聚体都能够解聚. 从实验上测得的解聚速率参数可以看出, 耦合ADP的末端原聚体从纤维两端脱落的速率要远大于耦合ATP的末端原聚体. 当溶液的浓度较大时, 正端(倒钩端)和负端(尖端)的原聚体几乎没有结合ADP分子, 从而原聚体结合ATP分子在正端和负端的概率分别满足关系式$P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{ba}} = 1 - P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{ba}} \approx 1$和$P_{\mathrm{T}}^{\mathrm{po}} = 1 - P_{\mathrm{D}}^{\mathrm{po}} \approx 1$. 蛋白亚基结合核苷酸状态为三态的理论模型可依次推出.

图3给出了布朗动力学模拟三态模型中纤维两末端原聚体结合三种核苷酸状态的概率分布和溶液中单体浓度的关系. 从图3也可以看出, 溶液中浓度较高时, 纤维两端结合ATP分子的原聚体的概率接近1. 因此, 在溶液中浓度较高时, 纤维的增长速率可以改写为

$$\begin{aligned}&J_{\mathrm{g}}(c_{\mathrm{T}} \gg c_{\mathrm{cr,T}})\\ &\approx (k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}})c_{\mathrm{T}} - (\omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{po}}).\end{aligned} \tag{13}$$

当$J_{\mathrm{g}} = 0$, 即$J_{\mathrm{g}}^{\mathrm{ba}} + J_{\mathrm{g}}^{\mathrm{po}} = 0$, 溶液中单体的浓度定义为纤维的临界浓度, 近似认为$c_{\mathrm{cr,T}} \approx (\omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off,T}}^{\mathrm{po}})/(k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{po}} + k_{\mathrm{on}}^{\mathrm{ba}})$. 这是因为接近临界浓度时, 纤维末端原聚体的状态不一定结合ATP分

子. 此时的临界浓度值应该介于纤维两端临界浓度值之间, 即 $c_{\mathrm{cr,T}}^{\mathrm{ba}} < c_{\mathrm{cr,T}} < c_{\mathrm{cr,T}}^{\mathrm{po}}$.

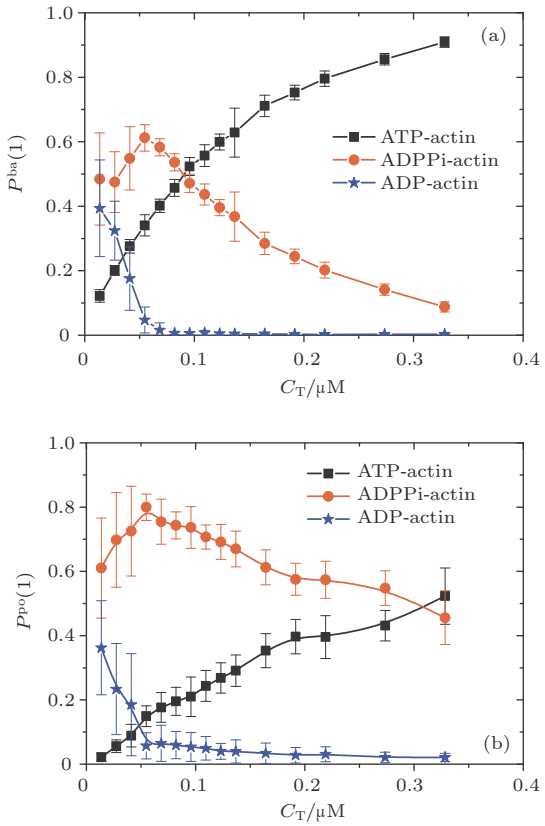


图 3 肌动蛋白纤维末端 (a) 正端 (b) 负端结合不同核苷酸状态的概率分数 P_Y^{ba} 或者 P_Y^{po} 对体系中自由肌动蛋白单体浓度 c_{T} 的依赖关系, 其中 $Y = \mathrm{T(ATP)}, \Theta\mathrm{(ADP.Pi)}, \mathrm{D(ADP)}$

Fig. 3. The three probabilities for the terminal protomer at the (a) barbed and (b) pointed end as a function of free actin concentration, where P_Y^{ba} and P_Y^{po} are separately the barbed and pointed end with $Y = \mathrm{T(ATP)}, \Theta\mathrm{(ADP.Pi)}, \mathrm{D(ADP)}$.

图 4 给出了模拟得到的纤维增长速率和溶液中单体浓度的依赖关系. 当单体浓度大于 $c_{\mathrm{cr,T}}$ 时, 纤维的增长速率 $J_{\mathrm{g}} > 0$, 而单体浓度小于 $c_{\mathrm{cr,T}}$ 时, 纤维的增长速率 $J_{\mathrm{g}} < 0$. 从图 4 还可以看出, 纤维的增长速率和浓度的依赖关系可以明显看出曲线分为两个不同区域, 纤维增长速率和浓度之间的斜率明显不同. 当体系中浓度远低于临界浓度时, 纤维上的原聚体几乎全部结合 ADP 分子. 纤维两端的聚合速率接近零, 而解聚速率 $\omega_{\mathrm{off}} \approx \omega_{\mathrm{off,D}}^{\mathrm{ba}} + \omega_{\mathrm{off,D}}^{\mathrm{po}}$, 该解聚速率的值可以从增长速率和浓度依赖曲线在纵坐标的截距得到 (即 $c_{\mathrm{T}} = 0$ 时, 肌动蛋白纤维的增长速率近似等同于纤维的解聚速率).

为了深入理解肌动蛋白亚基结合 ATP 分子发生随机水解时, 肌动蛋白纤维上的增长动力学以及肌动蛋白纤维上核苷酸状态的分布. 随机水解即肌动蛋白纤维上任何一个结合 ATP 的蛋白亚基不依赖于其邻近的蛋白亚基的状态而以均一的速率水解, 其水解速率和纤维上未水解的单体数目有关. 采用布朗动力学模拟单根肌动蛋白纤维的增长动力学时发现, 当肌动蛋白纤维长度基本不变时, 肌动蛋白纤维的增长速率接近于零, 即 $J_{\mathrm{g}} \simeq 0$. 以纤维正端位置开始记起, 统计了纤维上面各个位置出现肌动蛋白结合不同核苷酸状态的概率, 见图 5. 从图 5 中可以看出, 纤维在正端有一个非常短的 ATP 帽子和结合 ADP. Pi 酶的帽子.

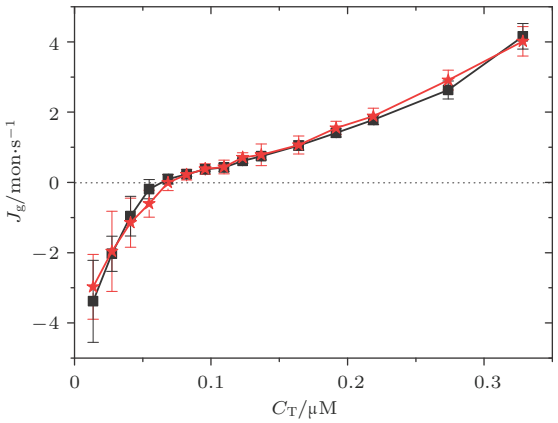


图 4 肌动蛋白纤维总增长速率和体系中肌动蛋白单体浓度 c_{T} 的依赖关系 其中, 黑色方块的数据是从肌动蛋白纤维平均长度对时间的依赖关系中得到, 见 (12) 式, 而红色星形的数据是从聚合和解聚时间的平均等待时间 τ 中得到, 见 (5) 式

Fig. 4. The total growth rate J_{g} as a function of the monomer concentration c_{T} The two different sets of data have been obtained by measuring the average filament length (black squares) and the average waiting times between successive attachment and detachment events (red stars).

从不同位置出现蛋白亚基结合不同酶状态的概率, 可以得到纤维上结合 ATP 酶和结合 ADP. Pi 酶的肌动蛋白单体个数之和分别为

$$\langle N_{\mathrm{T}} \rangle = \sum_{x=1}^{\infty} P_{\mathrm{T}}(x) \text{ 和 } \langle N_{\Theta} \rangle = \sum_{x=1}^{\infty} P_{\Theta}(x), \quad (14)$$

从模拟的结果大约得到 $\langle N_{\mathrm{T}} \rangle \simeq 0.9$, 而 $\langle N_{\Theta} \rangle \simeq 28.01$. 对于随机 ATP 分裂过程和无机磷酸随机释放的过程, 纤维上任何位置的 ATP 分裂速率和磷酸速率可以分别表示为 $j_{\mathrm{c}}(x) = P_{\mathrm{T}}(x)\omega_{\mathrm{c}}$ 和 $j_{\mathrm{r}}(x) = P_{\Theta}(x)\omega_{\mathrm{r}}$, 从而它们的总速率为 $J_{\mathrm{c}} = \sum_{x=1}^{\infty} j_{\mathrm{c}}(x)$ 和

$J_{\rm r}=\sum_{x=1}^{\infty} j_{\rm r}(x)$. 因此, 可以得到 $J_{\rm c}=\langle N_{\rm T}\rangle\omega_{\rm c}$ 和 $J_{\rm r}=\langle N_{\Theta}\rangle\omega_{\rm r}$. 图 6 中给出了布朗动力学模拟中纤维上 ATP 帽子长度 $\langle N_{\rm T}\rangle$ 和体系中肌动蛋白浓度的依赖关系. 当体系中肌动蛋白浓度的进一步增大, 纤维上 ATP 帽子的长度 $\langle N_{\rm T}\rangle$ 趋于基本不变. 而且从图 6 可以看出, 模拟得到的结果和理论分析的结果非常一致.

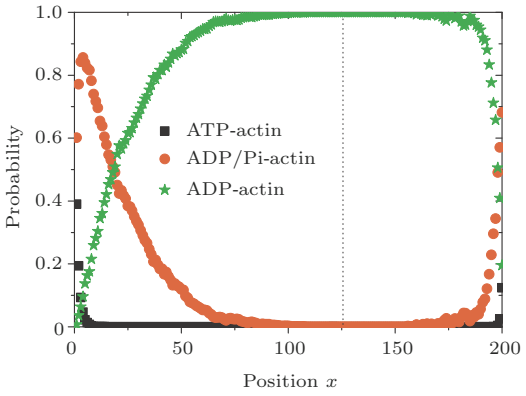


图 5 当稳态时 ATP 酶、ADP. Pi 酶和 ADP 酶结合原聚体在肌动蛋白纤维不同空间位置出现的概率分数 其中定义正端 (倒钩端) 的位置为 1, 而负端 (尖端) 的位置为 200

Fig. 5. The density profiles $P_Y^{\rm ba}$ (left) and $P_Y^{\rm po}$ (right) for $Y=$ T, , and D protomers as a function of the spatial coordinate $x\equiv x_{\rm ba}\equiv 201-x_{\rm po}$ where x is measured in units of the projected protomer size. The barbed end is located at $x=x_{\rm ba}=1$, the pointed end at $x_{\rm po}=1$ or $x=200$.

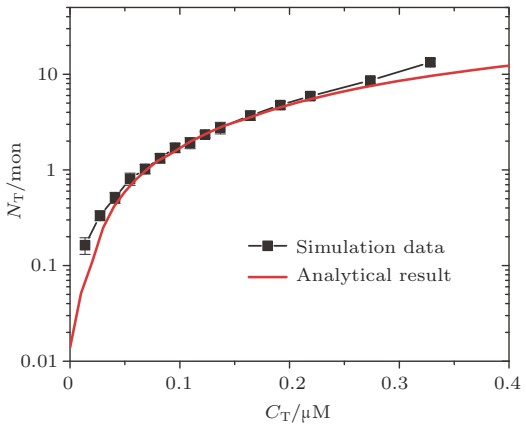


图 6 纤维上 ATP 酶结合原聚体数目和肌动蛋白单体浓度的依赖关系 黑色方块为布朗动力学模拟的结果, 红色实线是理论分析结果

Fig. 6. Total ATP-actin cap length $N_{\rm T}$ in the filament vs. the monomer concentration $c_{\rm T}$. Squares indicate Brownian dynamics results. Solid red lines indicate the result of theoretical analysis

在纤维的增长速率接近于零时, 即处于稳态时, ATP 分裂的速率 $J_{\rm c}$ 和无机磷酸释放速率 $J_{\rm r}$ 满足下列关系式 $J_{\rm c}^{\rm ba}=J_{\rm r}^{\rm ba}+P_{\Theta}^{\rm ba}(1)\omega_{\rm off,}^{\rm ba}$ 和 $J_{\rm c}^{\rm po}=J_{\rm r}^{\rm po}+P_{\Theta}^{\rm ba}(1)\omega_{\rm off,}^{\rm po}$. 因此, 纤维上结合 ATP 和 ADP. Pi 酶的肌动蛋白亚基的总数目也满足关系式

$$\langle N_{\rm T}^{\rm ba}\rangle\omega_{\rm c}=\langle N_{\Theta}^{\rm ba}\rangle\omega_{\rm r}+P_{\Theta}^{\rm ba}(1)\omega_{\rm off,\Theta}^{\rm ba} \tag{15}$$

和

$$\langle N_{\rm T}^{\rm po}\rangle\omega_{\rm c}=\langle N_{\Theta}^{\rm po}\rangle\omega_{\rm r}+P_{\Theta}^{\rm po}(1)\omega_{\rm off,\Theta}^{\rm po}. \tag{16}$$

从图 3 中给出纤维两端核苷酸不同状态的概率分布函数也可以验证上述两式.

4 “踏车现象”和长度扩散行为

随着实验技术水平的不断发展, 最近生物物理实验学家在单分子水平上深入研究了肌动蛋白纤维的增长动力学行为. 对单根肌动蛋白纤维组装动力学的研究中发现, 当肌动蛋白纤维的增长速率接近于零时, 肌动蛋白纤维达到稳态, 同时也观察到“踏车现象”. “踏车现象”是一个非平衡的过程, 肌动蛋白单体从正端聚合而表现出来从另一端脱落, 从而整个肌动蛋白纤维朝正端向前移动. 通过控制溶液中不同蛋白的浓度以及离子浓度, 实验上观察到“踏车”速率从几秒高达到几天. 关于“踏车现象”, 当体系中浓度处于处于正端和负端临界浓度之间时, 即 $c_{\rm cr,T}^{\rm ba}<c_{\rm T}<c_{\rm cr,T}^{\rm po}$, 肌动蛋白纤维正端的增长速率大于零, 而负端的增长速率小于零, 表现为收缩. 肌动蛋白纤维的“踏车”速率满足该关系式: $J_{tm}\equiv(1/2)(J_{\rm g}^{\rm ba}-J_{\rm g}^{\rm po})$. 图 7 为从布朗动力

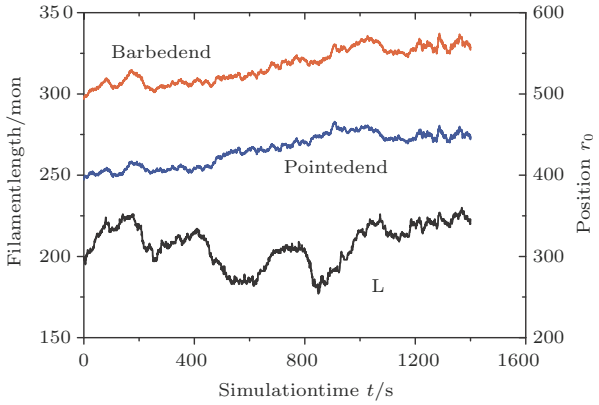


图 7 肌动蛋白纤维总长度 L 和肌动蛋白纤维两端 (正端和负端或者钩端和尖端) 和布朗动力学模拟时间的依赖关系 肌动蛋白纤维的长度以肌动蛋白单体数目为单位, 而肌动蛋白纤维两端的空间位置以模拟的基本长度量纲 r_0

Fig. 7. Filament length L and positions of barbed and pointed end as functions of simulation time. The length L is measured in units of protomer number, the end positions are measured in units of the basic length scale r_0.

学模拟得到的单根肌动蛋白纤维处于“踏车现象”时, 纤维总长度随时间的变化函数, 以及纤维两端的空间位置随时间的变化函数. 从图7可以明显看出, 纤维的总长度随着时间呈现出明显的涨落, 而纤维的正端(倒钩端)朝一个方向以一定的速度移动. 根据纤维移动的速率可得到肌动蛋白纤维的“踏车”速率约为0.07 mon/s, 该值和实验的结果基本符合[21]. 同时, 图8给出了纤维稳态时两端连续成功聚合单体的时间间隔或者等待时间的分布. 从图8可以看出它们服从指数分布, 通过指数分布拟合可以得到特征等待时间. 将等待时间代入(5)式, 可以得到纤维的增长速率 $J_{\rm g} \simeq 0.06$ mon/s 和“踏车”速率 $J_{tm} \simeq 0.08$ mon/s. 该结果和通过纤维末端的位移速度得到的增长速率和“踏车”速率基本相同.

为了研究肌动蛋白纤维的长度扩散问题, 首先选择核苷酸的状态为单态的简单模型. 肌动蛋白纤维的总长度可以表示为 $L = L(t)$, 或采用肌动蛋白纤维两端增加的蛋白亚基数目来表示 $n(t) = n^{\rm ba}(t) + n^{\rm po}(t)$, 从而肌动蛋白纤维的长度扩散系数为

$$\begin{aligned} &\left\langle [L - \langle L\rangle]^2 \right\rangle = \left\langle [n - \langle n\rangle]^2 \right\rangle \\ &\approx \left\langle \left[n^{\rm ba} - \left\langle n^{\rm ba}\right\rangle\right]^2 \right\rangle + \left\langle [n^{\rm po} - \langle n^{\rm po}\rangle]^2 \right\rangle . \end{aligned} \quad (17)$$

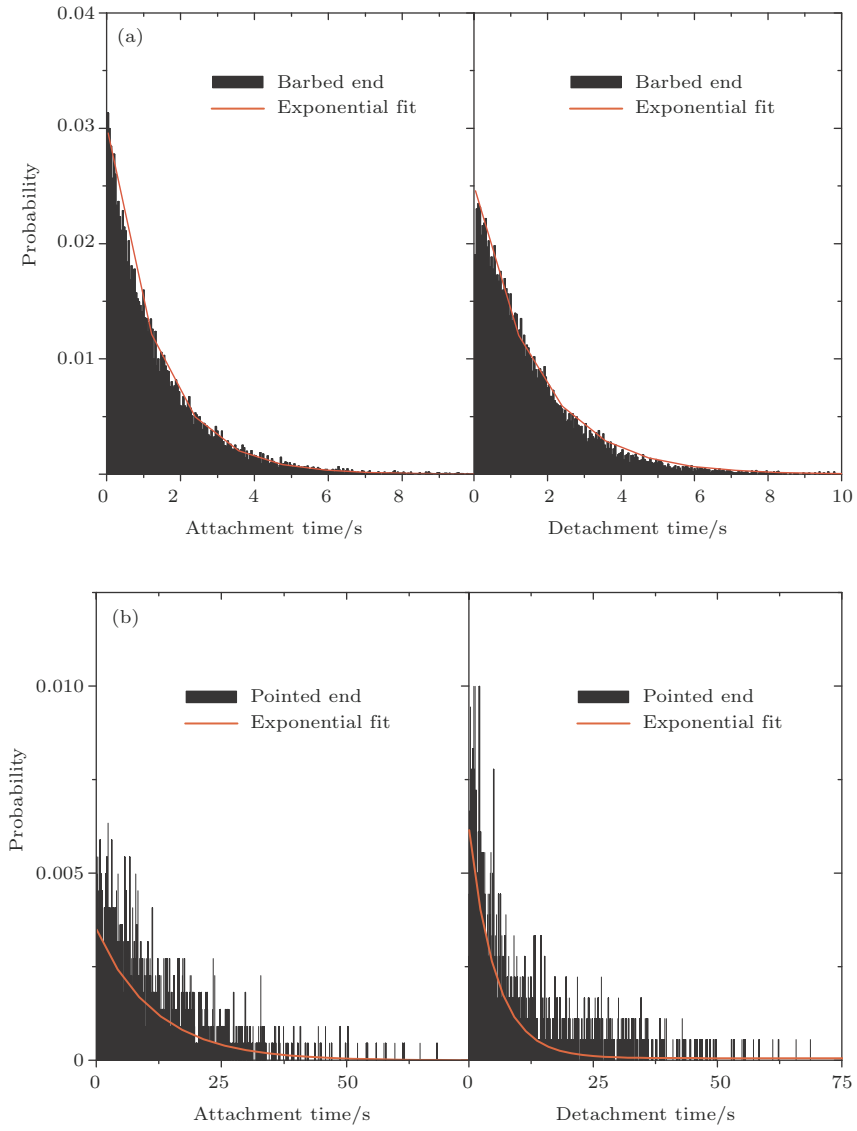


图8 连续两次单体聚合到纤维正端(a)和负端(b)之间时间间隔分布

Fig. 8. Normalized histograms for time intervals between two successive monomer attachments and two successive protomer detachments at the (a) barbed and (b) pointed end.

肌动蛋白纤维两端增加的蛋白亚基数目 $n^{\rm ba}$ 和 $n^{\rm po}$ 满足偏椅无规行走模型[22]. 纤维的长度分布函数 $P_n(t)$ 由四个过程决定, 可记为

$$\begin{aligned}&\frac{{\rm d}P_n}{{\rm d}t}\\&=\left(k_{\rm on}^{\rm ba}c+k_{\rm on}^{\rm po}c\right)P_{n-1}P_1+\left(\omega_{\rm off}^{\rm ba}+\omega_{\rm off}^{\rm po}\right)P_{n+1}\\&\quad-\left(k_{\rm on}^{\rm ba}c+k_{\rm on}^{\rm po}c\right)P_nP_1-\left(\omega_{\rm off}^{\rm ba}+\omega_{\rm off}^{\rm po}\right)P_n,\end{aligned}\tag{18}$$

其中, 初始条件为 $P_1(0)=1$, 其他为零. 定义辅函数

$$Q(z,t)=\sum_{n=-\infty}^{\infty}z^nP_n(t)$$

和

$$Q_k(t)\equiv\frac{\partial^k}{\partial z^k}Q(z,t)\bigg|_{z=1}.$$

因此, 长度的平均值 $\langle n(t)\rangle=Q_1(t)$ 和方差

$$\left\langle\left[n(t)-\langle n(t)\rangle\right]^2\right\rangle=Q_2+Q_1-Q_1^2.$$

通过前面提到的方法求解(18)可以得到 $Q(z,t)={\rm e}^{g(z)t}$, 其中

$$\begin{aligned}g(z)\equiv&\left(k_{\rm on}^{\rm ba}+k_{\rm on}^{\rm po}\right)cz+\left(\omega_{\rm off}^{\rm ba}+\omega_{\rm off}^{\rm po}\right)/z\\&-\left[\left(k_{\rm on}^{\rm ba}+k_{\rm on}^{\rm po}\right)c+\left(\omega_{\rm off}^{\rm ba}+\omega_{\rm off}^{\rm po}\right)\right].\end{aligned}$$

因此, 纤维的平均长度和长度的方差分别为

$$\langle n(t)\rangle=\left[\left(k_{\rm on}^{\rm ba}+k_{\rm on}^{\rm po}\right)c-\left(\omega_{\rm off}^{\rm ba}+\omega_{\rm off}^{\rm po}\right)\right]t$$

和

$$\begin{aligned}&\left\langle\left[n(t)-\langle n(t)\rangle\right]^2\right\rangle\\&=\left[\left(k_{\rm on}^{\rm ba}+k_{\rm on}^{\rm po}\right)c+\left(\omega_{\rm off}^{\rm ba}+\omega_{\rm off}^{\rm po}\right)\right]t,\end{aligned}$$

而纤维的长度扩散系数 D_L 满足

$$\left\langle\left[n(t)-\langle n(t)\rangle\right]^2\right\rangle\approx 2D_Lt.$$

因此, 纤维的长度扩散系数为

$$D_L=\frac{1}{2}\left[\left(k_{\rm on}^{\rm ba}+k_{\rm on}^{\rm po}\right)c+\left(\omega_{\rm off}^{\rm ba}+\omega_{\rm off}^{\rm po}\right)\right],\tag{19}$$

其单位为 ${\rm mon}^2/{\rm s}$.

图9给出了核苷酸状态为单态模型中肌动蛋白纤维的长度扩散系数模拟和理论的结果. 从图9可以看出, 纤维的长度扩散系数和肌动蛋白单态的浓度呈明显的线性关系. 当肌动蛋白浓度非常低时, $D_L\simeq\left(\omega_{\rm off}^{\rm ba}+\omega_{\rm off}^{\rm po}\right)/2$, 该结果也可从图9中直线在纵坐标的截距中得以进一步证实.

在考虑ATP矢量水解的情况下[18−22], 将肌动蛋白结合核苷酸的状态简化为两种状态, 即ATP结合肌动蛋白和ADP结合肌动蛋白. 其中, 矢量水解即只有当邻近的蛋白亚基结合的核酸分子具有不同状态时, 纤维中结合ATP分子的单体才能发生水解转变成结合ADP. Pi分子的蛋白亚基. 为了方便得到纤维的扩散系数, 首先定义几个物理量: 稳态时非零ATP帽子的概率 q, 它满足关系式 $q=(k_{\rm on}^{\rm ba}+k_{\rm on}^{\rm po})c_{\rm T}/(\omega_{\rm off,T}^{\rm ba}+\omega_R)$, 其中 ω_R 为纤维上矢量水解时的磷酸释放的总速率. 当 $q=1$ 时, 体系中最小肌动蛋白浓度为转变浓度 $c_{\rm T,tr}$. 当 $c_{\rm T}\leqslant c_{\rm T,tr}$ 和 $q\leqslant 1$ 时, 肌动蛋白纤维的增长速率和扩散速率分别为

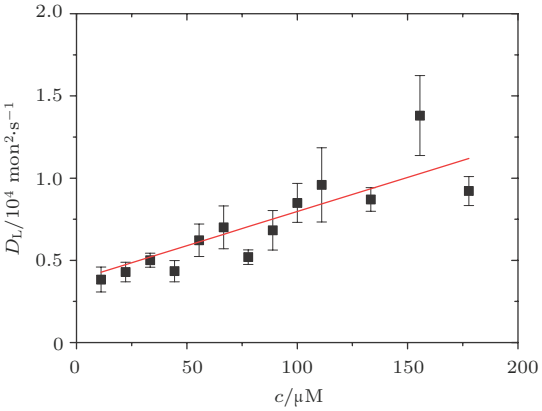


图9 纤维长度扩散系数随肌动蛋白单体浓度 c 的依赖关系 黑色实心方块表示布朗动力学模拟的结果; 红色实线表示理论分析的结果, 见方程(19)

Fig. 9. The length diffusion constant of filaments as a function of the monomer concentration $c_{\rm T}$. Squares indicate Brownian dynamic results. Solid red line indicates the result of theoretical analysis in Eq. (19).

$$\begin{aligned}J_{\rm g}=&\left(k_{\rm on}^{\rm ba}+k_{\rm on}^{\rm po}\right)c_{\rm T}-\omega_{\rm off,T}^{\rm ba}q\\&-\omega_{\rm off,D}^{\rm ba}(1-q)-\omega_{\rm off,D}^{\rm po}\end{aligned}\tag{20}$$

和

$$\begin{aligned}D_L=&\\&\frac{1}{2}\Bigg[\left(k_{\rm on}^{\rm ba}+k_{\rm on}^{\rm po}\right)c_{\rm T}+\omega_{\rm off,T}^{\rm ba}q+\omega_{\rm off,D}^{\rm ba}(1-q)+\omega_{\rm off,D}^{\rm po}\\&+2\frac{\left(\omega_{\rm off,D}^{\rm ba}-\omega_{\rm off,T}^{\rm ba}\right)\left[\left(k_{\rm on}^{\rm ba}+k_{\rm on}^{\rm po}\right)c_{\rm T}+\omega_{\rm off,D}^{\rm ba}q\right]}{\omega_{\rm off,T}^{\rm ba}+\omega_R}\Bigg].\end{aligned}\tag{21}$$

当 $c_{\rm T}\geqslant c_{\rm T,tr}$ 时, 肌动蛋白纤维的增长速率和长度扩散系数分别为

$$\begin{aligned}J_{\rm g}=&\left(k_{\rm on}^{\rm ba}+k_{\rm on}^{\rm po}\right)c_{\rm T}-P_{\rm T}^{\rm ba}(1)\omega_{\rm off,T}^{\rm ba}-P_{\rm D}^{\rm ba}(1)\omega_{\rm off,D}^{\rm ba}\\&-P_{\rm T}^{\rm po}(1)\omega_{\rm off,T}^{\rm po}-P_{\rm D}^{\rm po}(1)\omega_{\rm off,D}^{\rm po}\end{aligned}\tag{22}$$

和

$$D_L = \frac{1}{2}\left[\left(k_{\rm on}^{\rm ba} + k_{\rm on}^{\rm po}\right) c_{\rm T} + \left(\omega_{\rm off,T}^{\rm ba} + \omega_{\rm off,T}^{\rm po}\right)\right]. \tag{23}$$

图10给出了在考虑核苷酸状态变化下布朗动力学模拟中肌动蛋白纤维长度扩散系数和肌动蛋白单体浓度的依赖关系. 从图10可以看出, 当体系的浓度高于$c_{\rm T,tr}$, 纤维的长度扩散系数比较小, $D_L \simeq 2.5$ mon^2/s, 而且和肌动蛋白单体的浓度呈现线性关系; 而当体系的浓度低于转变浓度时, 纤维的长度扩散系数急剧地增加到30—40 mon^2/s, 然后随着体系中肌动蛋白单体的浓度进一步降低, 纤维的扩散系数随着单体浓度的降低而降低, 并且也呈现出线性关系. 从图10还可以发现, 上述解析得到的扩散系数和布朗动力学模拟的结果非常符合. 在该模拟结果和理论模型中, 我们深入阐述了体系的浓度低于转变浓度时, 实验上观察到长度涨落现象的主要原因. 更为重要的是解决了两种不同理论得到长度涨落时单体浓度高于或低于正端临界浓度的矛盾问题.

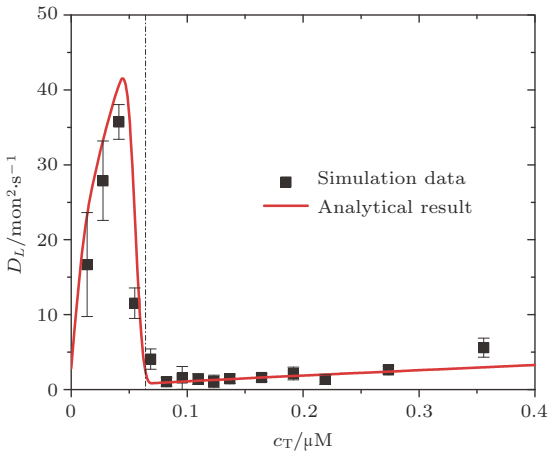


图10 纤维长度扩散系数随肌动蛋白单体浓度$c_{\rm T}$的依赖关系 黑色实心方块表示布朗动力学模拟的结果; 红色实线表示理论分析的结果, 见方程(21); 垂直的虚线是$c_{\rm T,tr}$

Fig. 10. The length diffusion constant of filaments as a function of the monomer concentration $c_{\rm T}$. Squares indicate Brownian dynamic results. Solid red line indicates prediction for the model presented in Eq. (21). Vertical dashed line indicates $c_{\rm T,tr}$.

5 结 论

细胞内细胞质中主要是由细胞骨架网络构筑而成. 作为细胞骨架的一种, 肌动蛋白纤维是蛋白亚基以首尾相连的形式组成的螺旋结构. 蛋白亚基的聚合和解聚能力非常容易实现肌动蛋白纤维网络的结构重组. 我们采用布朗动力学模拟肌动蛋白纤维的组装动力学过程. 模拟结果得到了肌动蛋白纤维的临界浓度、"踏车"速率、结构塑性以及长度涨落等, 而这些模拟结果不仅和实验测得的物理量非常接近, 还和随机理论分析的结果符合. 活体细胞中其他辅助蛋白也能调控肌动蛋白纤维的动力学和组织结构, 能积极参与细胞分裂、细胞迁移以及在细胞内部形成极性的组织结构等生命活动[23]. 关于肌动蛋白纤维方面理论研究将对深入理解这些生命活动具有重要的生物意义, 同时能为疾病的诊断和治疗提供一定的指导意义.

感谢德国马普胶体与界面研究所Lipowsky教授的讨论.

参考文献

[1] Bray D 2001 *Cell Movements* (Garland: Garland Science) pp138–145
[2] Alberts B 2014 *Molecular Biology of the Cell* (Garland: Garland Science) pp216–217
[3] Lodish H 2012 *Molecular Cell Biology* (Freeman: W. H. Freeman & Company) pp89–93
[4] Phillips R 2012 *Physical Biology of the Cell* (Garland: Garland Publishing) pp320–324
[5] Oudenaarden A V, Theriot J A 1999 *Nat. Cell Biol.* **1** 493
[6] Jasper V D G, Ewa P, Julie P, Cécile S 2005 *PNAS* **102** 7847
[7] Vavylonis D, Yang Q B, Shaughnessy B O 2005 *PNAS* **102** 8543
[8] Ohm T, Wegner A 1987 *Biochim. Biophys. Acta* **120** 8
[9] Pantaloni D, Carlier M F, Korn E D 1985 *J. Biol. Chem.* **260** 6572
[10] Fujiwara I, Takahashi S, Ishiwata 2002 *Nat. Cell Biol.* **4** 666
[11] Mogilner A, Oster G 1996 *Biophys. J.* **84** 1591
[12] Bindschadler M, Osborn E A, McGrath J L 2004 *Biophys. J.* **86** 2720
[13] Fass J, Pak C, Bamburg J, Mogilner A 2008 *J. Theor. Biol.* **252** 173
[14] Sept D, Mccammon J A 2001 *Biophys. J.* **81** 667
[15] Guo K K, Shillcock C J, Lipowsky R 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 120
[16] Guo K K, Shillcock C J, Lipowsky R 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 155105
[17] Guo K K, Qiu D 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 105101
[18] Guo K K, Han W C 2011 *Acta Chim. Sin.* **69** 145 (in Chinese) [郭坤琨, 韩文驰 2011 化学学报 **69** 145]
[19] Pollard T D 1986 *J. Cell Biol.* **103** 2747
[20] Pollard T D 1984 *J. Cell Biol.* **99** 769
[21] Didry D, Carlier M F, Pantaloni D 1998 *J. Biol. Chem.* **273** 25602
[22] Van Kampen N G 1992 *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (New York: Elsevier) pp351–356
[23] Wang J, Gen Y, Liu F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 58707

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Dynamics of actin monomers assembled into long filaments*

Guo Kun-Kun† Xie Yi

(*College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*)

(Received 21 April 2016; revised manuscript received 16 May 2016)

Abstract

We investigate the dynamics of actin monomers that are assembled into long filaments via the particle-based Brownian dynamics simulations. In order to study the dynamics of long filaments containing up to several hundred protomers, a coarse-grained model for actin polymerization involving several simplifications is used. In order to overcome the large separation of time scales between the diffusive motion of the free monomers and the relatively slow polymerized and depolymerized processes at the two ends of the filaments, all polymerized and depolymerized rates are rescaled by a dimensionless parameter. Actin protomers within a filament generally possess three nucleotide states corresponding to a bound adenosine triphosphate (ATP), adenosine diphosphate with inorganic phosphate (ADP. Pi), and ADP molecules in the presence of ATP hydrolysis. Here in this paper, single nucleotide state and two nucleotide states of actin protomers are described by the simplified theoretical model, giving the dependence of the growth rate on actin concentration. The simplest case where all protomers are identical, is provided by the assembly of ADP-actins. In the simulations, the growth rate is found to increase linearly with free monomer concentration, which agrees quantitatively with in vitro experimental result. These surprised phenomena observed in the experiments, such as treadmilling processes and length diffusion of actin filaments at the steady state, are presented in detail by Brownian dynamics simulations. For free actin concentrations close to the critical concentration, $c_{\mathrm{T}} \approx c_{\mathrm{cr,T}}$, the filaments undergo treadmilling, that is, they grow at the barbed end and shrink at the pointed end, leading to the directed translational motion of the filament. In the absence of ATP hydrolysis, the functional dependence of a length diffusion constant on ADP-actin monomer concentration implies that a length diffusion constant is found to increase linearly with ADP-actin monomer concentration. With the coupling of ATP hydrolysis, a peak of the filament length diffusion as a function of ATP-actin monomer concentration is observed i. e. , the length diffusion coefficient is peaked near to 35 $\mathrm{mon}^2/\mathrm{s}$ below the critical concentration and recovers to the expected estimate of 1 $\mathrm{mon}^2/\mathrm{s}$ above the critical concentration. These obtained results are well consistent with the experimental results and stochastic theoretical analysis. Furthermore, several other quantities and relations that are difficult to study experimentally but provide nontrivial crosschecks on the consistency of our simulations, are investigated in the particle-based simulations. The particle-based simulations developed in our studies would easily extend to study a variety of more complex systems, such as the assembly process of other dynamic cytoskeletons

Keywords: actin filament, assembly, treadmilling, length diffusion

PACS: 87.15.A–, 82.35.Pq, 05.10.Gg, 81.16.Fg **DOI:** 10.7498/aps.65.178702

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21274038).

† Corresponding author. E-mail: kunkunguo@hnu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

细菌运动中的物理生物学

司铁岩　袁军华　吴艺林　唐建新

Physical biology of bacterial motility

Si Tie-Yan　Yuan Jun-Hua　Wu Yi-Lin　Jay X. Tang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 178703 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.178703
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178703
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于描述函数方法的神经群自激振荡特性分析
Spontaneous oscillation analysis of neural mass model using describing function approach
物理学报.2014, 63(6): 068701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068701

P53基因三周期性与密码子偏好性的相关性
Relation between the 3-base periodicity of P53 gene and codon usage bias
物理学报.2014, 63(4): 048701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048701

专题: 软物质研究进展

细菌运动中的物理生物学*

司铁岩[1)] 袁军华[2)] 吴艺林[3)] 唐建新[4)†]

1) (哈尔滨工业大学, 哈尔滨, 黑龙江 150001)

2) (中国科学技术大学, 合肥, 安徽 230026)

3) (香港中文大学及香港中文大学深圳研究院, 香港)

4) (布朗大学, 普罗维登斯, 罗德岛州 02912, 美国)

(2016 年 5 月 16 日收到; 2016 年 8 月 1 日收到修改稿)

细菌是一个包含从分子到宏观多尺度多系统强烈耦合的复杂生物体系. 细菌的运动行为在每一个时空尺度都蕴含有丰富的生物和物理学现象. 例如, 细菌对氧气和很多化合物有很强的应激反应; 细菌体内信号传感网络会影响细菌鞭毛马达的转动; 纳米尺度的细菌鞭毛马达转动会影响细菌在界面附近的游动、趋化性、积聚、黏附、飞速旋转; 单个细菌的活跃状态和环境的物理化学性质又会影响细菌部落的生长过程. 微生物膜在空间中的扩张会形成丰富多彩的宏观自组织斑图. 细菌运动的物理生物学涉及到力学、流体和统计物理等多个学科的研究范畴. 本文分别介绍细菌鞭毛马达、细菌微生物膜的集群运动、细菌在界面的运动以及细菌趋化性和生化信号传感等方面的若干最新研究进展.

关键词: 鞭毛马达, 生化信号传感, 细菌运动, 自组织斑图

PACS: 87.17.–d, 87.18.Fx, 87.18.Gh, 87.10.–e **DOI:** 10.7498/aps.65.178703

1 引 言

细菌对地球环境及人类健康有重要的影响. 细菌的种类从四十亿年前演化至今在地球上的分布越变越多. 这些微米大小的生命体适应环境的生存能力很强. 研究人员发现, 细菌可以在超高压、超冷、超热、极端缺氧的地球环境中生存[1]. 细菌是地球生态系统中分布最广泛的物种. 它们可以依附在大气尘埃中存活, 也可以在冰冷黑暗的极深海底生存. 人类身体中细菌细胞的数量是普通细胞数量的十倍之多. 由于受到人体免疫系统的管制, 人体中大多数的细菌是无害的, 而且是人体生态系统正常运转不可或缺的一部分. 这些微生物帮助人体消化食物抵御病菌, 甚至能影响大脑的活动. 有害细菌会引起人类疾病. 例如肠道内的大肠杆菌导致腹泻. 进入人类胃里的幽门螺杆菌能导致胃炎、胃溃疡. 人类持续地开发各种新型药物来对付有害细菌, 而有害细菌则能在一两年内迅速演化出新的种类, 使得一些原来有效药物很快失去效用.

细菌的游动能力是其成功生存和繁衍的关键功能. 细菌是微小的原核生物. 它体内的DNA 分散在细胞质中. 外面由细胞膜和细胞壁包裹. 细菌的外表大多有鞭毛 (flagellum)、菌毛 (pilus) 和一些脂多糖类长链分子形成的表面皮毛. 细菌体表面的鞭毛是由鞭毛蛋白形成的螺旋结构的细杆[2–4], 通过其根部鞭毛马达与细菌体结合起来. 细菌体通过控制鞭毛马达的转动实现游动, 也通过对鞭毛马达转动的控制实现趋化、趋氧、趋光和其他定向运动. 细菌倾向于积聚 (accumulation) 于界面附近形

* 美国国家自然基金 (批准号: CBET 1438033)、中国科学院理论物理研究所理论物理国家重点实验室基金 (批准号: Y4KF161CJ1)、中国国家留学基金、国家自然科学基金 (批准号: 11374282, 21573214, 21473152) 和中国香港特区研究资助局 (批准号: CUHK409713) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jay_tang@brown.edu

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

成微生物膜 (biofilms)[5−9]. 微生物膜在微生物学和环境科学中专指在各种界面上彼此黏附在表面上的微生物群体. 微生物膜可以形成于活的或无生命的表面, 并且可以在天然、工业和医院环境中普遍存在. 微生物的游动能力对微生物膜的生长有决定性的作用. 但微生物膜里的细菌通常与相同物种的自由浮动的细菌有显著不同的性质. 微生物膜中的密排外层细胞和分泌物可以有效地保护群体内部. 这种环境有利于微生物膜内部的细菌合作并以各种集体反应模式应对周围的生存环境. 比如, 有些细菌在这种环境中提高了耐洗涤剂和耐抗生素的能力. 细菌分泌物也是微生物膜的重要组成成分. 微生物膜中含有大量的多糖和细胞外的DNA. 有些微生物膜会通过体外 DNA 的横向基因转移机理 (lateral gene transfer)[10] 生成更稳定的结构, 大大增强对抗生素的抵抗性.

细菌物理生物学是现代微生物学与物理学的前沿交叉学科. 随着近几年纳米科学的迅速发展, 通过物理手段战胜细菌的方法也有了快速进展[11]. 比如在人体内定点释放药物, 用微纳米机器人在人体内精确清除病变细胞和疏通血管, 用电磁波和超声等物理工具操纵微型医疗马达等. 一个不断运动生长的细菌通常是在黏滞系数很大的血液和体液中游动, 其驱动机理和运动方式都与宏观机械截然不同. 比如大肠杆菌的运动实际上涉及跨越细胞膜的多个蛋白质的组装及构型变化、信号的传递、能量的来源、速度和方向的控制以及对环境变化的响应和演化等. 从多科学角度出发对细菌生物学进行研究, 有助于制造能够在微观环境中长期稳定运转的微纳米机器. 细菌生物物理学涉及化学、物理、工程技术、流体力学等, 为基础物理学的多学科合作研究提出了新的课题.

细菌物理生物学研究的课题有重要的基础研究价值和应用前景. 研究细菌的分子马达运行机理为设计微观引擎、研制超灵敏的生物传感器、设计新型微纳米自我推进仿生器等奠定研究基础, 在微观医学、微纳米工程技术等方面有潜在的应用前景. 研究分子与复杂界面相互作用对于工业制造各种有特殊要求的薄膜材料有启迪作用, 例如透气、防毒、过滤、防水、防吸附、去污、医学防护等. 研究细菌运动行为和趋化性能及其调控机理过程, 有助于开发潜在的药物靶点和阻断细菌的交流渠道来杀死有害细菌. 研究细菌的微生物膜环境变化的集体响应行为有助于了解微生物膜对人类健康的影响. 微生物膜本身就是一个微小的生态系统, 不仅其中的细菌个体之间相互影响[12], 而且它们与周围的微观环境也相互影响. 研究微生物膜和环境的相互作用在工业应用方面也有很大潜力. 例如可以利用微生物膜来处理环境有机物和重金属污染, 制备生物能源电池, 治理环境污染等.

2 细菌鞭毛马达的转动机理

带鞭毛的细菌依靠其鞭毛的转动在溶液中游动. 细菌在溶液中游动不遵循无生命的粒子表现出的无规则随机行走. 由于细菌的表面生长着长短不一的鞭毛, 细菌控制这些鞭毛旋转来引导自己游向更适合其生存的区域. 细菌的鞭毛依靠镶嵌在细胞膜内的分子马达转动来驱动. 鞭毛马达 (motor) 直径大约 45 nm 宽 (图 1). 鞭毛根部是近十种蛋白形成的转子 (rotor), 包含 4 个环状结构 (C 环, MS 环, P 环, 和 L 环) 及 1 个杆状结构 (rod)[13−15]. 包围着转子的是一圈定子蛋白 (stator units). 它们一端结合在坚硬的细胞壁 (cell wall) 上, 另一端横跨细胞内膜 (inner membrane) 与转子 C 环相互作用 (图 1). 每个定子蛋白包含两个跨膜的质子通道, 当质子进入通道吸附在定子蛋白上时, 定子蛋白会发生构象变化. 变形后的定子蛋白与转子蛋白产生很强的局域静电相互作用, 从而推动转子转动. 当质子通过质子通道并脱离定子蛋白后, 定子会恢复原来构型. 转子 C 环的不同构象决定了转子带动的鞭毛是顺时针旋转还是逆时针旋转. 当马达逆时针旋转时, 众多鞭毛同步运动凝聚形成螺旋状, 推动细菌直线游动[16]. 当马达顺时针旋转时, 众多鞭毛披散开, 细菌原地转动, 等待重新直线游动的时机. 细菌的微观马达工作原理完全不同于宏观热蒸汽马达和机电马达. 通常意义上的宏观马达是一个各种部件组合成的稳固不变的机械结构, 因此微观的马达也常常被假设为具有类似的静态构成. 然而, 最近的实验表明鞭毛马达的构成是动态的 (图 1). 首先, 定子在不停地随机地与马达结合或脱离. 以往的马达复活实验间接地证明了这一点[17]. 最近的单分子荧光标记定子实验直接证明了这点. 其次, 最近的实验表明转子 C 环的构成也是动态的. 转子 C 环蛋白 FliM 也在不停地与马达结合或脱离, 而且这种动态构成使马达自身具有适应性: 当细菌

内 CheY-P 浓度降低时, C 环 FliM 蛋白数增加, 从而使马达对 CheY-P 的感应更灵敏. 这使得细菌趋化信号转导系统输入 (受体蛋白组) 和输出 (鞭毛马达) 之间的耦合具有很强的鲁棒性 (robustness) [18]. 鞭毛马达作为分子机器的这种适应性重组机理可能具有普遍性, 在其他分子机器也有类似现象. 鞭毛马达的定子构成的动态性也是一种适应性重组. 最近的实验表明马达定子的稳定性与外界负载相关. 当负载增加时, 定子与马达的结合更稳定, 马达的定子数目增加, 从而能产生更大的力矩 [19,20].

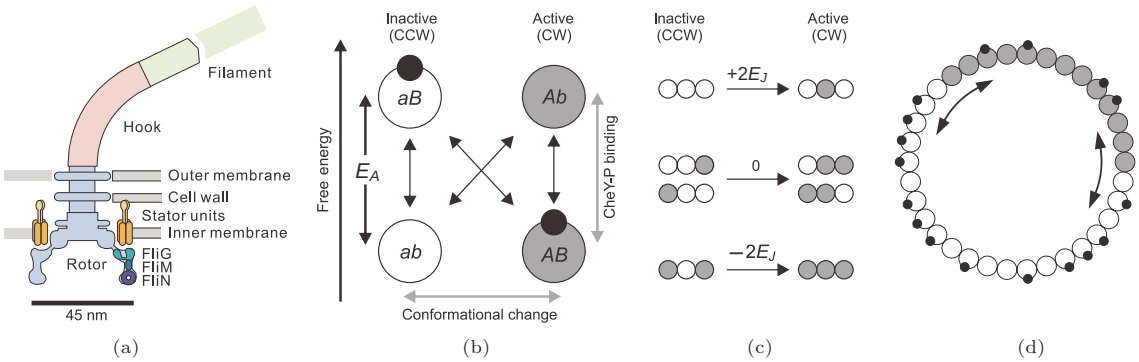


图 1 鞭毛马达微观结构和运作机理模型示意图 (图片来源: 文献 [46]) (a) 鞭毛马达微观结构示意图, 棕黄色的单元代表产生力矩的定子 (stator unit), 复杂蛋白 FliG (26 个), FliM (34 个), FliN (10 个) 组合在一起构成一个直径 45 nm 的环状的转子 (Rotor), CheY-P 分子与 FliM 结合产生形变, 直接影响 FliG 的形变, 从而与定子单元相互挤压, 产生力矩, 决定马达转动是顺时针 Clockwise [CW] 还是逆时针 (Counterclockwise [CCW]); (b) CheY-P 分子与 FliM 在一起有结合 (用 B 代表结合) 或不结合 (用 b 代表不结合) 两种状态; CheY-P 分子自身也有激活 (用 A 代表激活, 顺时针转) 或不激活 (用 a 代表不激活) 两种内部状态, 因此 CheY-P 分子与 FliM 作为一个组合有四种不同状态, 图示显示了这四种不同状态对应的自由能大小; (c) 转子环上最近邻的两个动力单元的相互作用 (与 CheY-P 分子是否结合上无关), 最近邻的两个动力单元可能构型相同也可能不同. 模型假设构型相同的一对比构型不同的一对的自由能要降低 E_J; (d) 转子一开始随机性地尝试顺时针转动或逆时针转动, 随着环上动力单元构型的偏向随机行走传播, 整个环上的某一方向的动力单元数会大过其反向转动数目, 转子环开始定向转动

Fig. 1. Micro-structure and operation mechanism model of the bacterial flagellar motor [46]. (a) Schematic of the *E. coli* flagellar motor. The motor consists of multiple proteins, including FliG (~26 copies), FliM (~34 copies), and FliN (~136 copies). Anchored to the cell wall are the torque-generating stator units MotA4 MotB2 (~10 copies, orange). Conformational changes in FliM upon binding of the signaling molecule CheY-P are coupled indirectly to conformational changes in the FliG track, which interfaces with the torque generating units to determine rotation direction; (*b*) each protomer possesses a single binding site to which a CheY-P molecule can be bound (*B*) or not bound (*b*) and has two conformations, active (*A*, corresponding to CW rotation) or inactive (*a*, CCW rotation); (c) it is assumed that the free energy of interaction between adjacent protomers favors pairs with the same conformation, so the energy is lower by E_J than the pair with different conformation regardless of CheY-P binding; (d) the rotor stochastically switches between CCW and CW, independent of CheY-P binding. Switches typically occur by nucleation of a new domain, followed by conformational spread of the domain.

多鞭毛细菌和单鞭毛细菌运动方式遵循不同的物理机理. 自然界中很多细菌只有单个鞭毛如溶藻弧菌 (*Vibrio Alginolyticus*) [21−24], 绿脓杆菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) [25−28] 和新月柄杆菌 (*Caulobacter cresentus*) [29−31]. 单鞭毛的细菌和其他多鞭毛菌一样, 比如大肠杆菌 (*Escherichia coli*) [4,32−35], 都有趋化性 (chemotaxis) [36−38]. 单鞭毛的细菌采用一种叫“正反甩尾”的方式在水中游动 [39,40]. 这种运动模式与改变鞭毛马达转向及化学响应诱导能力结合起来之后, 导致其采用与跑停随机游走 (run-and-tumble) 不同的过程来实现其趋化机理 [13,41]. 细菌体表面其他附件对细菌运动有辅助和调节作用. 细菌的外层膜的外表面生长着一层毛茸茸的脂多糖类长链分子形成的表面皮毛. 在这些表面皮毛中也会长出大约 2—3 μm 长的菌毛 (pilus) [27,42]. 有些细菌之间可以通过这些菌毛转移 DNA. 菌毛的数量远远多于长达 10 μm 左右的鞭毛. 因此在近界面处细菌其实大多是通过菌毛最先与界面接触的. 细菌可以利用菌毛在界面上爬行, 对于细菌在界面上的运动和黏附 (adhesion) 都起着决定性作用 [27,42−44].

通过 30 多年研究, 人们已经比较了解细菌鞭毛马达的基本结构. 电子显微镜已经能够重构出鞭毛根部转子的微观结构, 并对看到的每一蛋白部件进

行命名. 但是C环蛋白以及定子蛋白都是膜蛋白分子, 很难通过结晶来探测其完整结构. 即便是完全清楚其分子组成结构, 仍然需要研究这些蛋白分子在马达运转过程中的具体功能. 鞭毛马达并不像宏观的齿轮那样每一时刻与周围咬合的凹槽数目是固定的. 马达C 环是以一个动态随机变化的方式与定子蛋白结合或脱离. 目前还没有超精细显微照相机来拍摄到纳米尺度的高达每秒300转的转动过程. 生物物理学家只能通过目前可以观测到的介观现象结合已知部件的微观结构来推测鞭毛马达的运作过程和原理. 目前转子上的FliG 蛋白结构已经解析清楚. 物理学家提出了一种转子环的转换机理模型来解释马达力矩的转向[45] (图1). 该模型认为转子蛋白FliG构像的变化导致力矩产生过程中的静电电荷产生逆转. 类型于统计物理中的Ising模型二态统计模型, 酶变构协调模型, 或者酶变构时序模型也用来解释围成环的定子蛋白分子是如何在酶的催化作用下相互合作并最终实现集体逆转马达转向[46].

实验观测发现鞭毛马达顺时针和逆时针转向的概率几乎是随机的. 顺时针转动一段时间间隔后会转换到逆时针转向. 这个时间间隔长短不一. 每一个时间间隔出现的概率分布是什么引起了学术界争论. 有理论模型认为顺逆时针的转换率是个常数. 由此得出顺逆转换的时间间隔呈现指数衰减分布. 这意味着顺时针转动很长时间才逆转到逆时针转动的概率是指数衰减的. 转动时间间隔越短转向逆转的概率就越大. 然而最近在新月杆菌上的实验测量表明这个概率分布偏离指数衰减分布, 而且在某个时间段上取最大值. 马达转子上每个FliM 蛋白都有在顺时针转动和逆时针转动两个状态之间相互变化的概率. 实验观测发现马达逆时针转动的平均角速度比顺时针转动的平均角速度快. 基于这些实验事实, 建立了鞭毛马达的偏向随机行走模型(biased random walker)[47]. 该模型的首次通过时间分布理论(first passage time theory)与实验测量的概率分布符合得很好(图2).

鞭毛马达仍然有很多未知的问题. 马达顺时针转动的概率如何依赖于细菌体内的蛋白酶CheY-P的浓度、温度、溶液pH 值、负载强度等仍然需要深入研究. 同一细菌上的多个鞭毛马达之间会相互协调同步成一束鞭毛. 它们之间是通过何种方式耦合在一起. 比如除了与流体力学耦合作用相关[48] 是否还有酶开关在两者之间通信等问题需要大量的实验和理论研究.

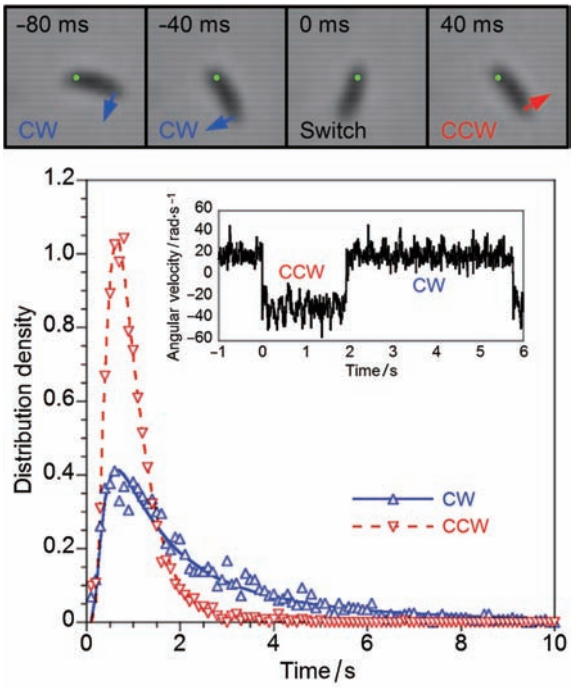


图2 鞭毛马达逆转时间间隔的密度分布 (图片来源: 文献[47]) 棍状细胞体绕着绿点旋转(顶部照片); 红色虚线和蓝色虚线曲线是首次通过时间分布理论曲线; 三角点是实验测量数据; CW 代表顺时针转动(Clockwise), CCW 代表逆时针转动(Counterclockwise).

Fig. 2. Distributions of motor rotation intervals for tethered cells[47]. (Top panels) Cell body rotating around a fixed point (the green dot), with the direction of rotation noted by an arrow. A switch from CW to CCW rotation occurs at time 0 ms. (Bottom panel) Distribution density of motor rotation intervals for both directions plotted along with fit lines to first passage time theory. (Inset) The angular velocity of a rotating cell over a short duration, showing a pair of CW and CCW intervals. Angular velocity is nearly constant during the rotation intervals and quickly flips the sign when the motor switches direction. A total of 2338 CW and 2236 CCW intervals were recorded.

3 细菌在界面附近的运动

界面是细菌最常见的聚集和生存环境. 寄生于生命体中的细菌常常在由各种生物膜界面分隔开的有限空间中运动. 其生存特性受到固体界面、液体界面和生物隔膜的强烈影响. 界面附近的细菌需要面对一个严峻的挑战, 即如何在高度黏滞液体中迅速游动并有效地转变方向以寻找适合自己的生存环境.

首先界面附近的特异物理化学性质十分有利于细菌聚集. 在界面附近, 局域的电磁势能、化学势能和表面张力与远离界面的区域相比较常常显示出特殊分布. 这些局域的势场会束缚诸多大分子和各种离子. 而这些大分子是很多微生物的养分来源. 空气中的氧在空气和水的界面浓度最高. 有机分子也喜欢吸附在空气-水或水-固界面[33,49]. 细菌的细胞膜表面也和空气-水或者固体界面之间存在很强的范德华相互作用[50−52]. 以上各种物理化学因素的综合作用增强了细菌在表面附近聚积的倾向[50,53]. 另一方面, 细菌与界面的流体力学相互作用一直被认为是游动的细菌在界面附近积累的另一个重要原因[53,54]. 如果细菌与界面之间的距离缩小至鞭毛的长度范围之内, 流体力学相互作用则强烈依赖于细菌鞭毛的长度及细菌鞭毛的具体工作模式 (比如通过顺时针转动的“推进”或通过逆时针的转动“拉进”)[54,55]. 最近研究显示游动细菌与固体表面的碰撞旋转和布朗运动随机变化等都会对细菌在表面附近积累产生很大影响[53,56,57]. 此外, 细菌与界面之间的流体力学相互作用使得细菌在液-固界面附近游动往往沿着圆形轨道运动[24,58−60].

除了鞭毛, 细菌体表的其他附属生长物 (例如菌毛) 对细菌在界面附近的行为也起着至关重要的作用, 并且对细菌运动起到很大的辅助及调节作用. 有些细菌的菌毛, 例如绿脓杆菌, 可以黏附在界面, 依靠鞭毛的伸缩来爬行[27]. 新月柄杆菌在与固体表面相互作用时, 也是先通过菌毛黏附表面和缩回, 继而导致细菌体永久黏附到固体表面上[61]. 实验上会观察到吸附在界面上的棒状细菌能像风扇叶片一样飞速转动. 由于目前显微镜只能看到飞速转动的微米尺度的细菌体, 而无法看到纳米尺度的鞭毛的快速转动和摆动轨迹. 以往研究一直假设是尾部鞭毛黏附在界面, 鞭毛马达抡着棒状细菌体在界面上旋转. 最近研究表明实际情况恰恰相反, 细菌在旋转过程中, 细菌体靠着菌毛或者其他大分子黏附在界面上, 而尾部的鞭毛则自由旋转和摆动[62]. 由于细胞体表菌毛黏附在界面上的黏附点距离尾部鞭毛根部有一段距离 (图 3 (c) 中深色圆环点), 因此尾部鞭毛旋转产生的推进力也有可能产生使得细胞体转动的力矩, $r \times F$. 但是实验观测发现力臂长度 r 大约只有 100 nm, 因此这个力矩不足以推动细胞体以 4—8 Hz 的频率转动. 因此细菌旋转的主要推动力可能来自于鞭毛的逆时针转动诱导的流体与界面的耦合相互作用 (图 3). 细菌在界面附近的其他复杂的动力学行为也值得进一步深入研究[63].

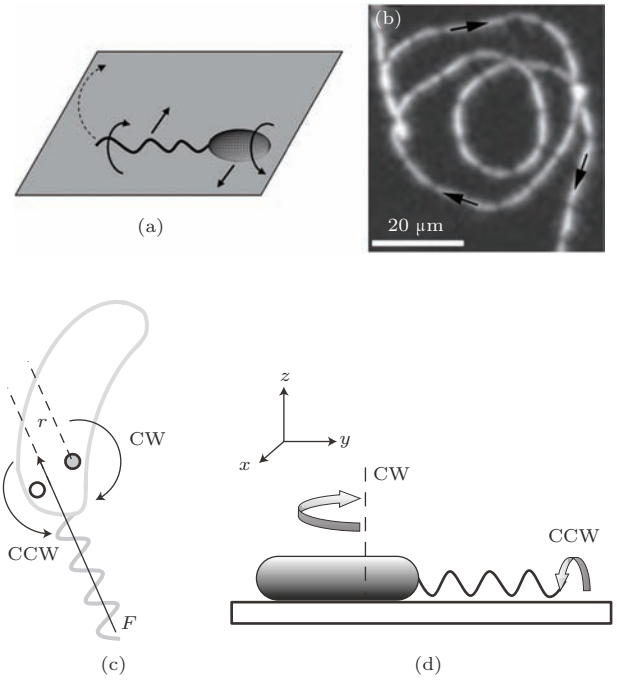


图 3 (a) Caulobacter swarmer 细胞的鞭毛转动方向及其细胞头部转动受力图分析示意; (b) Caulobacter swarmer 细胞在表面附近沿着环形轨迹游动. 图片来源: 文献 [60]; (c) 推动细菌体转动的戳力模型示意图. 图片来源: 文献 [62]; (d) 细胞转动模型: 鞭毛的逆时针转动通过流体与界面的耦合相互作用推动细胞身体的顺时针转动. 图片来源: 文献 [62].

Fig. 3. (a) A schematic drawing illustrating the backward swimming of a cell above a surface. The two solid curved arrows indicate the rotation directions of the cell body and flagellar filament, and the two straight arrows indicate the net lateral drag forces on them. The dashed arrow depicts the circular trajectory[60]; (b) an overlay of consecutive frames taken at 10 frames per second showing a typical swimming trajectory observed by dark-field microscopy with a 10× objective. The arrows indicate the swimming direction. The cell followed a circular trajectory while swimming[60]; (c) thrust-based mechanisms are unlikely to be correct. Depending on the relative position of the tethering point, the same force F can cause CCW cell rotation (in case of the white tethering point) or CW rotation (in case of the grey tethering point)[62]; (d) model for cell rotation: CCW rotation of the flagellum causes CW cell rotation through hydrodynamic coupling with the solid substrate[62].

4 细菌群体生长扩张中的自组织斑图

细菌在生态环境中常常集体生长运动. 在营养充足的条件下, 细菌快速生长到成熟尺寸之后, 就会分裂成两个同样的生命体. 这种无性倍增的繁殖方式可以让细菌在短短几小时内形成一个细菌群落. 地球上的大多数细菌以群落的形式生活在各种表面上, 形成覆盖在有机体或者无机体表面[64]的微生物膜(biofilm)(图4)[65]. 微生物学和临床医学研究表明, 微生物膜对生态系统和人体健康起着重要的作用[5−7,64,66]. 微生物膜也展现了很多形态各异的斑图(图5)[67]. 非平衡态斑图动力学、自驱动系统和复杂流体的物理研究吸引了越来越多物理学家[9,68−70]. 细菌的构造、功能和行为相对简单, 其运动行为具有很高的可控性, 而且又具有明显不同于无生命粒子的特殊性质, 因此为传统物理学中多体运动学和自组织现象的研究提供了新颖的研究对象.

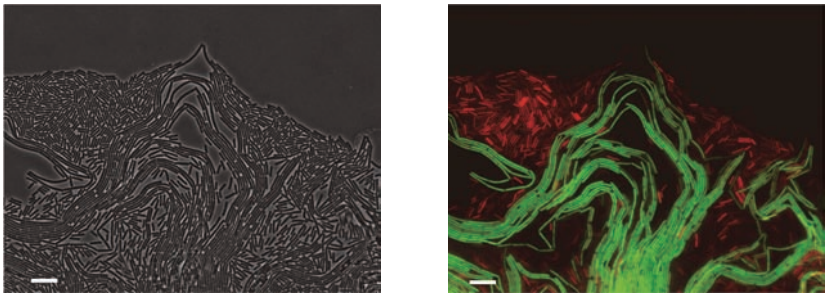


图4 形成初期的微生物膜(图片来源: 文献[65]) 图片中的细菌是枯草芽孢杆(*Bacillus subtilis*), 在土壤中十分常见, 也是一种益生菌; 左图是相差显微照片, 右图是对应的荧光显微照片: 其中红色荧光标记的是分泌表面活性剂的细菌, 而绿色荧光标记的是分泌细胞基质的细菌; 图片显示了微生物膜中存在的空间序和行为分化

Fig. 4. An early stage biofilm of *Bacillus subtilis*[65]. Left: a phase contrast image of a swarm front. Right: a fluorescence image showing two types of cells at the swarm front. The red and green labels represent, respectively, surfactin- and matrix-producing cells in the double-labeled PtapA-CFP PsrfA-YFP WT strain (CFP and YFP are artificially colored green and red, respectively).

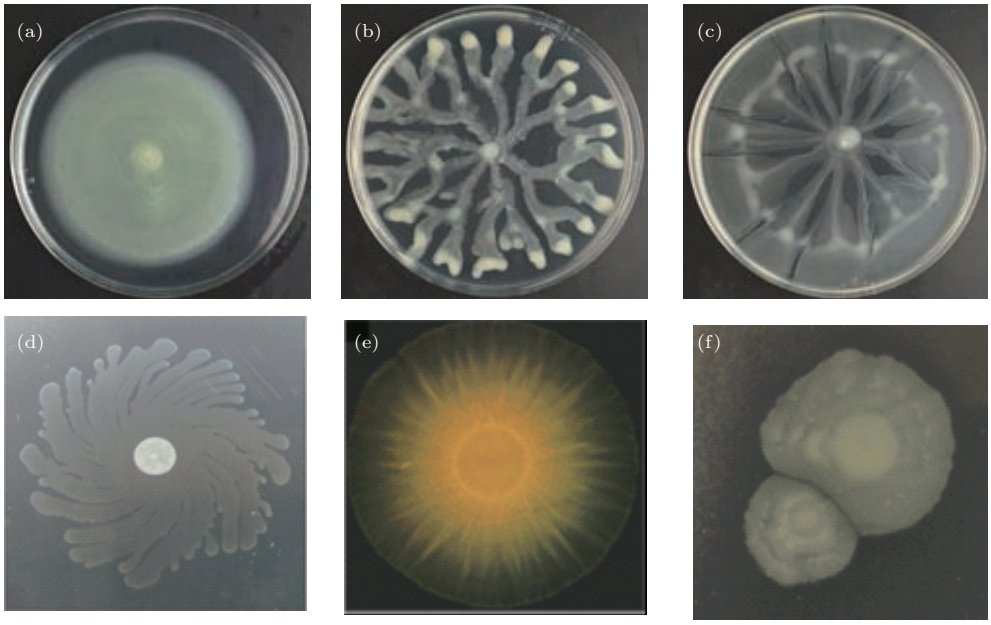


图5 细菌部落群体生长扩散过程中形成的自组织斑图 (a)—(c) 绿脓杆菌细菌部落形成均匀扩散、分形分岔构型、末端伸展构型等(图片来源: 美国布朗大学(Waishing Tang 2015 Brown University)); (d), (e) 细菌部落形成手征扩散流和毛细分支构型(图片来源: 文献[67]); (f) 两个细菌部落互相排斥, 形成明显的边界分界线 (图片来源: 美国布朗大学 [Zidong Ma 2016 Master of Science Thesis, Brown University])

Fig. 5. The self-organized patterns formed by the spreading biofilm. (a)–(c) The expanding colony of *Pseudomonas aeruginosa* form a homogeneous disk, fractal branches, and expanding paddles [images taken by Waishing Tang, 2015, at Brown University]; (d), (e) the bacterial colonies form a chiral fan and a sun-flower pattern, respectively[67]; (f) two colonies repel each other to generate a cell-free boundary between them (Zidong Ma, 2016, master of science thesis, Brown University).

微生物膜是细菌与胞外基质的集合体. 微生物膜中可以包含一种或多种细菌. 细菌分泌的多糖和蛋白质形成胶状胞外基质把细菌包裹在一起. 在实验室条件下, 微生物膜通常生长在液-固界面上(比如流体腔室的内表面)或者气体-半液半固体界面上(比如琼脂表面). 细菌通过细菌触觉感知这两种不同界面的表面环境, 其进行细胞分化和分裂生长表现出两种不同的行为. 1) 浮游定殖分化(planktonic-to-sessile differentiation). 当浮游状态的细菌接触到液-固界面, 它们的基因表达会发生显著变化, 分化成定殖状态进而形成微生物膜[71]. 在这个分化过程中, 它们会抑制运动能力[72], 表达菌毛[36,71]和纤维[36], 并产生胞外基质[71,73]. 2) 集群运动分化(swarm-cell differentiation). 当带鞭毛的细菌, 例如大肠杆菌(*Escherichia coli*), 被接种到合适硬度的琼脂表面时, 它们会首先分化成能够在表面环境上活跃运动的状态, 然后转变为静止的定殖状态并产生胞外基质, 进而形成微生物膜[74]. 尤其是在合适的湿度环境下, 这些细菌会长出更多的鞭毛[75,76], 同时在琼脂表面诱导出一层几微米厚的液体. 然后它们在这层液体薄膜中做剧烈的集体运动. 这个过程被称为细菌集群(bacterial swarming). 形成的菌落被称为集群菌落(bacterial swarm). 相关的综述参见文献[68,77−82]. 靠近集群菌落中心的细菌会逐渐失去运动活性, 转变为定殖状态, 并产生胞外基质进而形成微生物膜[83].

细菌集群是大量细菌组成的自驱动活性多体系统. 细菌集群运动与微生物膜的形成[8,82]、细菌子实体的发育[84]、微生物的扩散和共生[85]以及病菌的侵入[86]等过程密切相关, 因而具有生态学和医学意义. 各种细菌的集群运动行为有很多相似点, 但也有各自的特殊行为. 集群菌落中细菌紧密排布, 以团簇、涡旋和束流等形式呈现高度有序的集体运动[87−89]. 尽管集群中细菌之间碰撞频繁, 单个细菌的运动速度居然能接近它在不受限三维液体环境中的运动速度[88]. 这是细菌集群的一个重要特征. 有趣的是, 细菌在集群中倾向于做往复运动[88,90]. 例如, 大肠杆菌大约每隔1.5秒反转一次运动方向[88]. 这种往复运动可能是棍状物体在高密度环境下的最自然的运动方式[91]. 细菌集群运动不需要趋化性, 只要鞭毛马达能够反转即可[92]. 细菌集群动力学和自组织的主导因素之一是空间排斥作用[35,93], 另一个重要因素是流体动力学相互作用[57,88]. 细菌通过渗透压梯度从基质中提取水份, 形成一层几微米厚的液体层包裹整个集群菌落[89,94,95]. 细菌运动剧烈搅动这层液体薄膜, 产生每秒几十微米的流体运动; 流体运动进而影响细菌之间的相互作用[91,94]. 除了带鞭毛的细菌, 使用其他运动机理的细菌也可以作集群运动, 比如一大类使用隐性运动器官的滑动菌[84,96]. 这些滑动菌的集群行为与带鞭毛细菌类似, 特别是它们也倾向于做往复运动, 只不过周期长短不一[84,96]. 比如黏菌(Myxobacteria)大约每8 min周期性往复运动一次[96,97]. 基于单细菌的生物力学模型结果表明, 这种周期性往复运动对黏菌集群菌落的扩张是必要的, 而且有助于集群在拥挤的环境下建立取向序并维持有序流畅的运动[97].

细菌集群生长扩张会形成多样的自组织图案(图5). 细菌集群集体行为不是单个细菌运动的线性叠加. 比如黏菌通过控制单个细菌往复运动的周期可以呈现多种截然不同的集体运动模式[98,99]. 细菌群落在生长过程中有时会长出各种粗细不同的分支, 类似章鱼的爪向四面扩张. 有时候只是一圈一圈地扩散, 但是密度分布沿着半径呈现周期性分布. 即便在同样的半径圆环上, 细菌有时也聚合成一团一团的均匀间隔分布. 通常来说, 如果环境养分越少越不适合细菌的生存, 细菌集群生长形成的图案就越复杂多样. 这些复杂团案的形成与单体细菌之间如何相互作用紧密关联. 细菌的自组织扩张曾经被生物学家认为是发生了基因突变; 而实际上不少没有生命的自驱动粒子也表现出自组织的行为. 细菌集群中的个体之间会通过长链分子感知邻居细胞的行为. 目前已经有试验证据表明, 两个邻近的细菌群落之间存在竞争关系. 比如处在两个细菌群落之间的空白地带之间有化学分泌物, 可以杀死活的细菌[100]. 目前大概有三种理论模型试图解释细菌群聚斑图动力学: 基因突变理论[101], 反应扩散方程模型[102]、元胞自动机理论模型[103]. 元胞自动机理论主要研究水分在细菌集群运动形成斑图的过程中起到什么作用[103]. 目前反应扩散方

程模型能够理论计算出大多数的斑图形状. 然而离实际观察的图像有一定距离. 反应扩散方程模型假设了细菌是受到食物的吸引向四周扩散. 有试验证据表明这个假设可能不成立, 即使在食物匮乏的情况下, 细菌仍然会活跃爬行[104]. 斑图的形成似乎只与细菌本身的活跃状态和周边环境的状态相关[104]. 这些理论模型都有各自的局限性, 例如, Marangoni流模型虽然考虑了细菌群落的厚度和边缘几何却无法得出细菌生长的分支形状[104].

物理原理有助于理解复杂斑图行为. 细菌细胞会分泌一些表面活性剂或者从琼脂衬底上吸取水分使得自己更容易移动. 细菌自我分泌的表面活性剂使得细菌部落表面张力分布产生梯度. 这种不均衡的表面张力分布会在细菌群落内部诱导出Marangoni 对流, 从而对细菌密度的空间分布造成明显影响[105]. 最近的研究表明, 自分泌的表面活性剂会使流体中的咖啡环效应消失, 使得一滴细菌溶液蒸发干后最终形成中间厚边缘薄的数量分布(图 6)[105]. 细菌群聚斑图背后仍然有很多的统计物理学和几何力学原理值得深入探讨. 细菌如何消耗溶液中的养分, 如何通过分泌化学物质应对环境的威胁和变化, 复杂生物化学调控网络如何控制细菌的集体行为等等都值得深入研究.

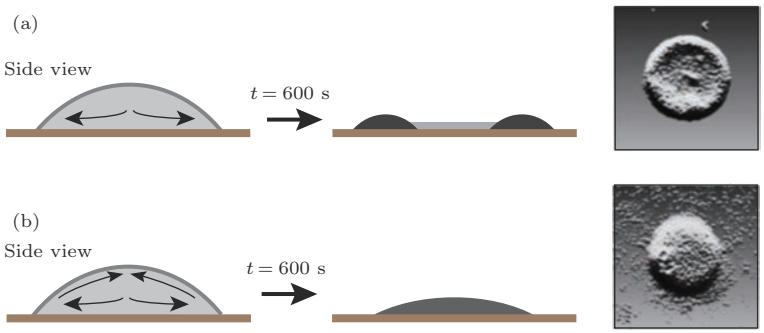


图 6 细菌系统自分泌表面活性剂逆转咖啡环效应 (图片来源: 文献 [105]) (a) 取一滴由于基因变异无法自己分泌表面活性剂的绿脓杆菌的培养液, 自然蒸发干燥后, 大多数细菌都聚集到边界形成咖啡环效应; (b) 一滴野生绿脓杆菌的培养液, 它们可以自己分泌表面活性剂, 在液滴内部引发 Marangoni 对流, 经过自然蒸发干燥, 形成比较均匀的中间厚边界薄构型

Fig. 6. *P. aeruginosa* produces a biosurfactant that induces a Marangoni flow and inhibits the coffee ring effect [105]. Droplets of liquid culture of *P. aeruginosa* are spotted on agar plates of a rhamnolipid production deficient mutant (a) and a wild-type (b). The mutant undergoes the capillary flow, producing a coffee ring during drying, causing the bacteria to pile-up at the contact line. The wild type gives a more uniform distribution of cells after drying due to the Marangoni flow that inhibits the coffee ring effect [105].

细菌群落的集体迁徙扩张、鸟群的运动和海洋中鱼群的游动都非常类似于液晶材料和铁电材料等软物质体系. 计算模拟结果表明这些活体系统里应该存在长程序, 但是实验系统尚未观察到. 活性多体系统中是否存在长程序仍然是一个目前无法确切回答的问题. 活性软物质体系是一个不停消耗能量的复杂体系, 已经超出了以往非平衡态统计物理学理论体系能够描述的范畴. 棒状细菌的集群也许是最接近于传统物理系统集体运动的生物体系[106]. 关于细菌集群的研究为广义自驱动体系和活性物质的集体运动理论提供了丰富的实验基础[55,69,106,107], 尤其是细菌集群的简单和高度可控性有助于验证理论模型的预测结果. 活性软物质物理领域已经制备了很多人工制造的自驱动粒子[55], 比如螺旋形的微米粒子有磁性并可通过交流电磁场促成其运动[108]. 也有材料科学家让纳米管一半镀金, 另一半镀铂, 把这样的纳米管放入掺加双氧水的溶液中, 它们就会像细菌一样地游动[109−111]. 无论是人工自驱动粒子还是自然界存在的棒状细菌, 其运动速度都很低, 属于典型的低雷诺数流体运动. 流体力学研究表明, 在低雷诺数流体运动中不存在湍流或者涡旋等形态. 然而在研究动量守恒系统中长波稳定性的数值模拟结果中, 低雷诺数的涡旋结构可以在某些时刻出现. 一些实验图像表明, 细菌在水中集体运动时的确看到了类似湍流的图案[112], 这些现象违背了经典的流体力学观念. 而活体细胞中成千上万的蛋白纤维丝构成的网络也表现出了和长链分子构成网络系统完全不同的

性质, 包括伤口愈合、细胞分裂等活体系统特有的现象. 活体软物质系统对于科学家重新考虑无生命粒子的多体系统的局限性提供了新的启示. 譬如, 湍流、长程序、稳定性理论、斑图动力学等, 在活体软物质系统中需要重新研究.

细菌集群的研究中, 一个关键问题是单个细菌的行为如何导致集体行为. 除了细菌运动本身, 细菌集群菌落和周围微观物理化学环境的相互作用也是一个重要问题. 细菌的生长和运动会使周围的物理化学环境变得非均一, 而非均一性的环境又会反过来影响细菌的行为. 细菌与环境之间的复杂相互作用有很多问题有待于进一步研究解答. 譬如: 在微生物膜形成过程中, 细菌的集体生长和集群运动如何改变周围的微观环境? 细菌的能量代谢模式如何适应这些变化? 当周围环境充满各种物质的浓度梯度时, 细菌如何调节运动模式以寻求最佳的生存条件? 细菌的集群运动如何影响微生物膜的扩张和三维结构? 要回答这些问题, 需要开展一系列的实验和理论分析, 实现对细菌的个体行为及它们所处的微观物理化学环境进行精确操控.

细菌的集体形态运动对于工程、医学、生物传感仿生材料方面也有诸多启示. 和大海中的鱼群一样, 微生物喜欢聚集在一起行动. 似乎群体的感知行为与单个个体有很大不同. 微生物膜形成机理的一个悬而未决的核心问题是在微生物膜形成初期细菌如何感知并适应表面环境. 科学家发现在界面上蠕动的动物细胞可以感知衬底界面的弹性强度和刚性, 而且会根据末端反馈回的界面的信息对细胞内部的很多生物特性进行生化调制和重新适应[113]. 与此相似, 许多观察发现, 在与表面初始接触时, 细菌的基因表达和行为会发生显著变化, 这些变化直接导致微生物膜的形成. 这种表面感应现象可以称之为“细菌触觉”[80]. 细菌触觉是许多细菌种属共有的一种动态反馈行为. 不同于多细胞生物依赖神经系统的触觉, 细菌触觉发生在单细胞层次上, 因此和细菌所处的微观物理化学环境有关. 尽管近年来报道了一系列的基因筛选结果[48,114−117], 细菌触觉的分子生物学通路和激发这种触觉的物理化学信号都尚不明确. 理解细菌触觉的机理将有助于深入理解微生物膜的形成机理, 并为防治病菌侵染提供新的思路. 大多数的人造水下航行器和无人航行器都需要严格防水, 细菌却只能在水里生存运动. 如何制造出微纳米尺度的水中航行器, 是仿生工业未来需要突破的难题[118]. 在基础理论研究方面, 需要把细菌分解成基本部件, 研究这些部件之间如何跨越不同的尺度相互合作, 然后进一步如何用更可靠的材料代替改进这些生物机器.

5 细菌的生物化学信号传感

细菌趋化性 (chemotaxis) 是现代生物学重要的研究课题之一[119]. 生命科学 (尤其是系统生物学) 的核心问题之一是理解细胞如何探测外界物理及化学环境的改变并做出响应. 这通常是由细胞内各种信号传导系统完成的. 控制细菌运动的趋化信号转导系统由于其系统架构的简洁性, 以及它探测外界环境时展现的高灵敏度、宽动态范围、鲁棒的完美适应性, 被引为信号系统的一个经典范例[120,121]. 对它的研究和理解有助于理解其他更复杂的信号系统.

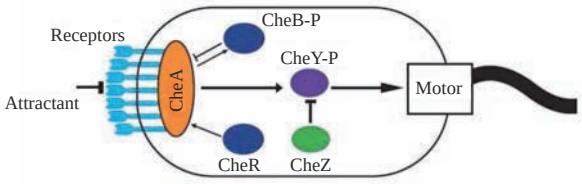


图 7 细菌趋化网络示意图 (图片来源: 文献 [119])

Fig. 7. Schemetic of chemotaxis network of *E. coli*.[119].

大肠杆菌 (*E. coli*) 及相关的沙门氏菌 (*Salmonella enterica*) 被普遍用来研究细菌趋化信号传导系统, 其架构如图 7 所示. 当受体蛋白 (receptor) 探测到化学物质时, 将调节自己的活性, 与受体结合的蛋白酶 CheA 的活性也随即改变, 从而改变细菌内小信号蛋白 CheY 的磷酸化水平 (CheA 将 CheY 磷酸化). 磷酸化的 CheY(也即 CheY-P) 和鞭毛马达底部控制转向改变的蛋白 FliM 结合, 提高马达顺时针转向的概率. 另一种蛋白酶 CheZ 将 CheY-P 去磷酸化, 大大降低 CheY-P 的寿命, 从而加快这个系统的响应速度. 在稳定状态下, CheY 被 CheA 磷酸化的速度与 CheY-P 被 CheZ 去磷酸化的速度相同, CheY-P 的浓度从而保持在一个稳定水平. 受体蛋白的活性也受其甲基化水平控制, 两种蛋白酶 CheR 和 CheB 能分别增加和降低受体蛋白的甲基化水平, 同时 CheR 和 CheB 的活性又受受体蛋白和 CheA 的活性影响, 这形成一个反馈

网络. 这个反馈网络使细菌趋化系统具有鲁棒的完全自适应性[38,121,122].

近年来对细菌趋化信号系统的研究积累了丰富的定量数据, 相继提出了基于这些数据的定量模型, 进而发现了这一系统的许多有代表性的系统特性相, 其中包括高灵敏度[123−125]、宽动态范围[37,125]、鲁棒的完全适应性,[38,121,122] 以及输出端自身的适应性[18]. 关于细菌趋化系统的定量模型, 可参见近期的一篇比较全面的综述文章[126]. 最近, 对细菌趋化系统鲁棒性的研究进一步发现此系统对温度的鲁棒性[127]; 在对趋化信号转导系统定量理解的基础上, 基于信号通路的对细菌群体趋化运动的多尺度模型也被提出[128].

细菌趋化信号系统通过控制其输出端 (鞭毛马达) 的转向来实现趋化运动, 马达转动方向的改变受趋化信号转导系统调控, 马达的行为在不同负载下很不一样. 由于实验手段的限制, 过去对细菌鞭毛马达行为的研究集中在中高负载范围, 这限制了对马达动力学性质的进一步探索. 近年来新技术的发展使得对马达在低负载下行为的系统研究成为可能[18,129,130]. 近年来的实验发现, 鞭毛马达的转向改变的性质不仅取决于细胞内趋化信号系统中信号蛋白 (CheY-P) 的浓度, 也与负载有关[94,130]. 这个发现揭示了细菌对力感应的一个可能机理.

细菌趋氧性 (aerotactic) 也是细菌趋化运动的一种方式. 新月柄杆菌是一种单鞭毛细菌, 它能够感知溶液中氧气浓度的梯度分布. 如果它感测到氧气浓度在某个方向增加, 就会让鞭毛马达在相同的方向上转动更长的时间 (图 8)[131]. 粗略地说, 在同一方向上的游动平均时间大致线性依赖于氧气的浓度梯度[131]. 氧气是一种化学吸引物. 同样, 也存在化学排斥物, 其工作原理恰好相反. 细菌马达的顺时针和逆时针转动之间的相互转换与细菌体内的传感网络密切相关. 目前已经确认 CheY-P 会增强顺时针转动, 这种增强效果不是简单的线性依赖关系. 而在另外一种依靠质子推动的马达系统中, 氧气浓度梯度是用来调节马达转速的. 马达在趋近食物丰富的区域转动加快, 在趋近于食物贫乏区域时转速放慢[132]. 这种机理与新月柄杆菌的趋氧性机理有很大不同.

多鞭毛与单鞭毛驱动细菌运动中受到化学浓度吸引而重新定向的过程也有很大不同. 多鞭毛细菌可以通过鞭毛合作运动成鞭毛束或者分散开转动来实现转向. 而单鞭毛细菌则会通过鞭毛马达反转实现逆向游动. 经过一段时间后, 马达又恢复到原来的转向继续向前游动[40]. 鞭毛根部的力学响应对鞭毛马达转向起关键性的作用, 通过一个叫欧拉屈曲 (Euler buckling) 的力学机理实现新的定向[40]. 单鞭毛细菌这一独特的转向机理也造成其与多鞭毛细菌实现驱化性的方式迥异. 最近美国匹茨堡大学 (University of Pittsburg) 的吴小伦教授研究组在这个专题上发表了一系列的理论模型[133−135].

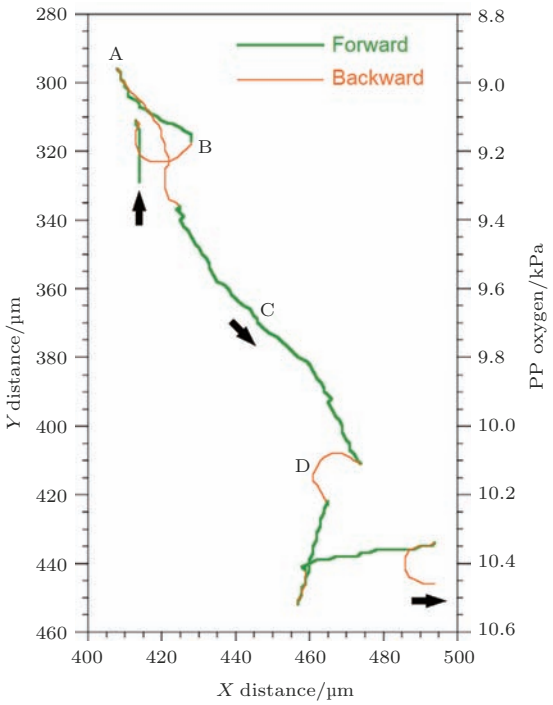


图 8 新月柄杆菌在微流装置里的运动轨迹实验记录 (图片来源: 文献 [131]) 空气通道位于图的底部, 沿着 X 轴方向流动, 因此氧气的浓度沿 Y 轴顶部往下逐步增高, 前进和后退的轨迹段落分别用绿色和桔色表示.

Fig. 8. Representative trajectory of a *Caulobacter crescentus* swimming in a microfluidic device. In this perspective, the air channel is located below the graph and runs along the X coordinate direction, such that the local pp O_2 increases as the cell moves down the image. Forward and backward swimming segments are marked as green and orange, respectively, and arrows indicate the swimming direction[131].

6 结论与展望

从 20 世纪 70 年代开始至今, 随着微观探测技术的高度发展, 科学家对于微纳米尺度的生物结构有了深入精细的研究. 很多重要的生物现象都是在微纳米尺度的液体、固体和气体的界面以及其他微

纳米尺度的大分子等组成的复杂环境中进行, 包括DNA, RNA大分子的遗传信息转录, 100 nm尺度的分子马达驱动细胞游动等. 这些复杂系统中蕴含着丰富的物理学. 从事复杂系统和软物质凝聚态物理研究的物理学家们在无生命粒子的多体凝聚态系统中发现大量自组织斑图现象. 而生命系统中的斑图现象则更丰富多彩. 生物系统中的各种动力学现象和集体自组织的行为在最近几年内也成了物理学研究的新兴领域. 在未来十多年内, 在分子马达的仿生制造、细菌群落的集体运动行为、活性软物质物理研究、生物仿生材料和仿生机械等如下几个方面会有较大进展.

单个细菌马达的力学及统计物理机理将会有深入的了解. 鞭毛马达运转了上十亿年, 其工作效率远远超越了宏观引擎. 细菌马达究竟如何高效地把化学能转成机械转动呢? 由于每个细菌马达上的同种蛋白有30多个, 它们必须协调一致地旋转. 统计物理机理对理解细菌马达如何控制顺逆时针旋转至关重要. 新的成像技术和超分辨技术、马达标记技术、细菌荧光标记技术将会进一步发展起来, 有力推动分子马达领域的发展. 今后五到十年随着对马达蛋白结构和功能的了解越来越深入, 人们对其中的物理机理的理解将会有实质性进展.

细菌集群运动的自组织物理机理会有更清晰的物理理论描述. 细菌集群运动的物理机理有两个关键问题: 单个细菌的行为如何导致集体行为, 以及细菌集群菌落和周围微观物理化学环境如何相互作用. 需要对细菌的个体行为及它们所处的微观物理化学环境进行操控才能准确回答这些问题. 近年来, 基因工程和微流体控制技术的进步使得精确操控细菌的个体行为及它们所处的微观环境成为可能. 随着这些技术的应用, 我们预期将能更深刻地理解细菌集群运动的物理机理. 此外细菌的运动力学行为也给活性软物质领域提供了新的研究对象. 最近活性软物质领域涌现了众多理论模型来描述广义自驱动体系和活性物质的非平衡性质[55,69,106,107]. 这些模型结果表明个体的行为参数, 比如噪音[136]、运动能力[137]和记忆性[138], 对自驱动体系和活性物质的整体行为至关重要[139].

细菌动力学的研究也会启发一些仿生学及生物材料方面的应用. 科学家受到植物叶子的启发设计出了一种人造叶子. 这种人造叶子利用真氧产碱杆菌将二氧化碳加氢气转化成液体燃料异丙醇, 从而将太阳能转化成液体燃料[140]. 长有鞭毛的细菌也被设计用来推动直径约100 μm的人造齿轮[141]. 而在比细菌更小的尺度上, 一些生物分子马达也成功用来推动大分子公交车在约100 nm宽的沟槽内行进[142]. 今后十多年里可能会涌现出更多的仿生微纳米航行器或者实现用细菌来治疗疑难疾病的成功例子.

最近十年, 法国国家科学院和德国马普学会等都建立了多个软物质或复杂体系研究中心. 美国国家键康基金会也于近几年资助建立了十多个用物理手段治疗癌症的研究中心 *(physics. cancer. gov)*. 细菌生物物理学研究的尺度介于宏观和微观之间, 在大尺度上与宏观流体力学有关联, 在微观尺度与生物化学、微观力学、生物传感系统等有关联. 细菌物理生物学研究领域值得物理学家、工程领域的科学家、化学家、生物学家等各个学科的研究人员通力合作, 深入挖掘, 对环境保护、微观工业技术发展、人类键康发展都会起到积极的推动作用.

参考文献

[1] Glud R N, Wenzhofer F, Middelboe M, Oguri K, Turnewitsch R, Canfield D E, Kitazato H 2013 *Nat. Geosci.* **6** 284

[2] Bardy S L, Ng S Y, Jarrell K F 2004 *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* **7** 41

[3] Driks A, Bryan R, Shapiro L, de Rosier D J 1989 *J. Mol. Biol.* **206** 627

[4] Turner L, Ryu W S, Berg H C 2000 *J. Bacteriol.* **182** 2793

[5] Costerton J W, Stewart P S, Greenberg E P 1999 *Science* **284** 1318

[6] Donlan R M 2002 *Emerg. Infect. Dis.* **8** 881

[7] Hall-Stoodley L, Costerton J W, Stoodley P 2004 *Nat. Rev. Microbiol.* **2** 95

[8] López D, Vlamakis H, Kolter R 2010 *Cold Spring Harb Perspect Biol.* **2** a000398

[9] Wilking J N, Angelini T E, Seminaraa A, Brennera M P, Weitz D A 2011 *MRS Bulletin* **36** 385

[10] Molin S, Tolker-Nielsen T 2003 *Curr. Opin. Biotechnol.* **14** 255

[11] Kaewkamnerdpong B, Mongkut K 2009 *Innovations in Swarm Intelligence, the Series Studies in Computational Intelligence, Springer Berlin Heidelberg* **248** 175

[12] Yang A 2015 *M.S. Thesis* (Brown University)

[13] Berg H C 2003 *Annu. Rev. Biochem.* **72** 19

[14] Kojima S, Blair D F 2001 *Biochemistry* **40** 13041

[15] Thomas D R, Morgan D G, DeRosier D J 1999 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **96** 10134

[16] Turner L, Zhang R, Darnton N C, Berg H C 2010 *J. Bacteriol.* **192** 3259

[17] Leake M C, Chandler J H, Wadhams G H, Bai F, Berry R M, Armitage J P 2006 *Nature* **443** 355

[18] Yuan J, Branch R W, Hosu B G, Berg H C 2012 *Nature* **484** 233

[19] Lele P P, Hosu B G, Berg H C 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 11839

[20] Tipping M J, Dalelez N J, Berry R M, Armitage J P 2013 *mBio* **4** 00551

[21] Atsumi T, Maekawa Y, Yamada T, Kawagishi I, Imae Y, Homma M 1996 *J. Bacteriol.* **178** 5024

[22] Sowa Y, Hotta H, Homma M, Ishijima A 2003 *J. Mol. Biol.* **327** 1043

[23] Kudo S, Imai N, Nishitoba M, Sugiyama S, Magariyama Y 2005 *FEMS Microbiol. Lett.* **242** 221

[24] Goto T, Nakata K, Baba K, Nishimura M, Magariyama Y 2005 *Biophys. J.* **893771**

[25] Carnazza S, Satriano C, Guglielmino S, Marletta G 2005 *J. Colloid Interface Sci.* **289** 386

[26] Sauer K, Camper A K, Ehrlich G D, Costerton J W, Davies D G 2002 *J. Bacteriol.* **184** 1140

[27] Skerker J M, Berg H C 2001 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **98** 6901

[28] O'Toole G A, Kolter R 1998 *Mol. Microbiol.* **30** 295

[29] Brun Y V, Janakiraman R 2000 *Dimorphic Life Cycles of Caulobacter and Stalked Bacteria*. In: Yves V B, Larry S, Ed. *Prokaryotic Development* (ASM Press) p297

[30] Li G L, Smith C S, Brun Y V, Tang J X 2005 *J. Bacteriol.* **187** 257

[31] Poindexter J S 1964 *Bacteriol. Rev.* **28** 231

[32] Wu M, Roberts J W, Kim S, Koch D L, DeLisa M P 2006 *Appl. Environ. Microbiol.* **72** 4987

[33] Lemelle L, Palierne J F, Chatre E, Place C 2010 *J. Bacteriol.* **192** 6307

[34] Hodges K, Hecht G 2013 *Curr. Opin. Gastroenterol.* **29** 159

[35] Swiecicki J M, Sliusarenko O, Weibel D B 2013 *Integr. Biol.* **5** 1490

[36] Pratt L A, Kolter R 1998 *Mol. Microbiol.* **30** 285

[37] Mello B A, Tu Y 2007 *Biophys. J.* **92** 2329

[38] Hansen C H, Endres R G, Wingreen N S 2008 *PLoS Comput. Biol.* **4** e1

[39] Xie L, Altindal T, Chattopadhyay S, Wu X L 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 2246

[40] Son K, Guasto J S, Stocker R 2013 *Nat. Phys.* **9** 5

[41] Locsei J T 2007 *J. Math. Biol.* **55** 41

[42] Bodenmiller D, Toh E, Brun Y V 2004 *J. Bacteriol.* **186** 1438

[43] An Y H, Friedman R J 1998 *J. Biomed. Mater. Res.* **43** 338

[44] Busscher H J, van Der Mei H C 1995 *Use of Flow Chamber Devices and Image Analysis Methods to Study Microbial Adhesion* (Meth. Enzym: Academic Press) p455

[45] Lee L K, Ginsburg M A, Crovace C, Donohoe M, Stock D 2010 *Nature* **466** 996

[46] Bai F, Branch R W, Nicolau D V, Pilizota J T, Steel B C, Maini P K, Berry R M 2010 *Science* **327** 685

[47] Morse M, Bell J, Li G, Tang J X 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 198103

[48] Kim M, Powers T R 2004 *Phys. Rev. E* **69** 061910

[49] Morse M, Huang A, Li G, Maxey M R, Tang J X 2013 *Biophys. J.* **105** 21

[50] Vigeant M A S, Ford R M 1997 *Appl. Environ. Microbiol.* **63** 3474

[51] Vigeant M A S, Roseanne M F, Michael W, Tamm L K 2002 *Appl. Environ. Microbiol.* **68** 2794

[52] Vigeant M A S, Wagner M, Tamm L K, Ford R M 2001 *Langmuir* **17** 2235

[53] Li G, Tang J X 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 078101

[54] Berke A P, Turner L, Berg H C, Lauga E 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 038102

[55] Marchetti M C, Joanny J F, Ramaswamy S, Liverpool T B, Prost J, Rao M, Simha R A 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1143

[56] Li G, Bensson J, Nisimova L, Munger D, Mahautmr P, Tang J X, Maxey M R, Brun Y V 2011 *Phys. Rev. E* **84**041932

[57] Drescher K, Dunkel J, Cisneros L H, Ganguly S, Goldstein R E 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 10940

[58] Frymier P D, Ford R M, Berg H C, Cummings P T 1995 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **92** 6195

[59] Magariyama Y, Ichiba M, Nakata K, Baba K, Ohtani T, Kudo S, Goto T 2005 *Biophys. J.* **88** 3648

[60] Li G L, Tam L K, Tang J X 2008 *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **105** 18355

[61] Li G, Brown P J, Tang J X, Xu J, Quardokus E M, Fuqua C, Brun Y V 2012 *Mol. Microbiol.* **83** 41

[62] Pushkar P L, Thibault R, Abhishek S, Chen Y, Berg H C 2016 *Nat. Phys.* **12** 175

[63] Li G L, Tam L K, Tang J X 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 18355

[64] Costerton J W, Cheng K J, Geesey G G, Ladd T I, Nickel J C, Dasgupta M, Marrie T J 1987 *Annu. Rev. Microbiol.* **41** 435

[65] van Gestel J, Vlamakis H, Kolter R 2015 *PLOS Biol.* **13** e1002141

[66] Parsek M, Singh P 2003 *Annu. Rev. Microbiol.* **57** 677

[67] Wu Y L 2015 *Quant. Biol.* **3** 199

[68] Copeland M F, Weibel D B 2009 *Soft Matter* **5** 1174

[69] Ramaswamy S 2010 *Annu. Rev. Cond. Mat. Phys.* **1** 323

[70] Jimenez P N, Koch G, Papaioannou E, Wahjudi M, Krzeslak J, Coenye T, *et al.* 2010 *Microbiology* **156** 49

[71] Prigent-Combaret C, Prensier G, Le Thi T T, Vidal O, Lejeune P, Dorel C 2000 *Environ. Microbiol.* **2** 450

[72] Wolfe A J, Visick K L 2008 *J. Bacteriol.* **190** 463

[73] Danese P N, Pratt L A, Kolter R 2000 *J. Bacteriol.* **182** 3593

[74] Vlamakis H, Aguilar C, Losick R, Kolter R 2008 *Genes. Dev.* **22** 945

[75] Allison C, Lai H C, Gygi D, Hughes C 1993 *Mol. Microbiol.* **8** 53

[76] Harshey R M, Matsuyama T 1994 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **91** 8631

[77] Allison C, Hughes C 1991 *Sci. Prog.* **75** 403

[78] Harshey R M 2003 *Annu. Rev. Microbiol.* **57** 249

[79] Henrichsen J 1972 *Bacteriol. Rev.* **36** 478

[80] Kearns D B 2010 *Nat. Rev. Microbiol.* **8** 634

[81] McCarter L L 2004 *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* **7** 18

[82] Verstraeten N, Braeken K, Debkumari B, Favart M, Fransaer J, Vermant J, Michiels J 2008 *Trends Microbiol.* **16** 496

[83] Hamze K, Autret S, Hinc K, Laalami S, Julkowska D, Briandet R, Renault M, Absalon C, Holland IB, Putzer H, Séror SJ 2011 *Microbiology* **157** 2456

[84] Kaiser D 2007 *Curr. Biol.* **17** R561

[85] Kerr B, Riley M A, Feldman M W, Bohannan B J M 2002 *Nature* **418** 171

[86] Struthers J K, Westran R P 2003 *Clinical Bacteriology* (CRC Boca Raton, FL: Press)

[87] Zhang H P, Be'er A, Smith R S, Florin E L, Swinney H L 2009 *EPL* **87** 48011

[88] Darnton N C, Turner L, Rojevsky S, Berg H C 2010 *Biophys. J.* **98** 2082

[89] Zhang H P, Be'er A, Florin E L, Swinney H L 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 13626

[90] Be' er A, Strain S K, Hernández R A, Ben-Jacob E, Florin E L 2013 *J. Bacteriol.* **195** 2709

[91] Wu Y, Hosu B G, Berg H C 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 4147

[92] Mariconda S, Wang Q, Harshey R M 2006 *Mol. Microbiol.* **60** 1590

[93] Peruani F, Deutsch A, Bär M 2006 *Phys. Rev. E* **74** 030904

[94] Bai F, Minamino T, Wu Z, Namba K, Xing J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 178105

[95] Ping L, Wu Y, Hosu Basarab G, Tang Jay X, Berg Howard C 2014 *Biophys. J.* **107** 871

[96] McBride M J 2004 *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* **7** 63

[97] Wu Y, Kaiser D, Jiang Y, Alber M 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 1222

[98] Berleman J E, Scott J, Chumley T, Kirby J R 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 17127

[99] Thutupalli S, Sun M, Bunyak F, Palaniappan K, Shaevitz J W 2015 *J. Royal. Society Inter.* **12** 0049

[100] Be'er A, Ariel G, Kalisman O, Helman Y, Sirota-Madi A, Zhang H P, Florin E L, Payne S M, Ben-Jacob E, Swinney H L 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 6258

[101] Davies D G, Parsek M R, Pearson J P, Iglewski B H, Costerton J W, Greenberg E P 1998 *Science* **280** 295

[102] Matsushita M W J, Itoha H, Watanabea K, Araia T, Matsuyamab T S H, Mimura M 1999 *Physica A* **274** 10

[103] Mezanges X, Regeard C, Gerin C, Deroulers C, Grammaticos B, Badoual M 2012 *Phys. Rev. E* **85** 041913

[104] Fauvart M, Phillips P, Bachaspatimayum D, Verstraeten N, Fransaer J, Michiels J, Vermant J 2012 *Soft Matter* **8** 70

[105] Sempels W, de Dier R, Mizuno H, Hofkens J, Vermant J 2013 *Nat. Comm.* **4** 1757

[106] Vicsek T, Zafeiris A 2012 *Phys. Rep.* **517** 71

[107] Koch D L, Subramanian G 2010 *Annu. Rev. Flui. Mech.* **43** 637

[108] Ghosh P K, Li Y, Marchesoni F, Nori F 2015 *Phys. Rev. E* **92** 012114

[109] Wang Y, Hernandez R M, Bartlett D J, Bingham J M, Kline T R, Sen A, Mallouk T E 2006 *Langmuir* **22** 10451

[110] Wu Z, Lin X, Wu Y, Si T, Sun J, He Q 2014 *ACS Nano* **8** 9

[111] Shao J, Xuan M, Dai L, Si T, Li J, He Q 2015 *Angew. Chem.* **54** 12782

[112] Dombrowski C, Cisneros L, Chatkaew S, Goldstein R E, Kessler J O 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 098103

[113] Discher D E, Janmey P, Wang Y L 2005 *Science* **310** 1139

[114] Prigent-Combaret C, Vidal O, Dorel C, Lejeune P 1999 *J. Bacteriol.* **181** 5993

[115] Wang Q, Frye J G, McClelland M, Harshey R M 2004 *Mol. Microbiol.* **52** 169

[116] Inoue T, Shingaki R, Hirose S, Waki K, Mori H, Fukui K 2007 *J. Bacteriol.* **189** 950

[117] Girgis H S, Liu Y, Ryu W S, Tavazoie S 2007 *PLoS Genet.* **3** 1644

[118] Vogel V 2012 *Nat. Mater.* **11** 841

[119] Yuan J H 2014 **44** 5 (in Chinese) [袁军华 2014 中国科学技术大学学报 **44** 5]

[120] Hazelbauer G L, Falke J J, Parkinson J S 2008 *Trends Biochem. Sci.* **33** 9

[121] kollmann M, Lovdok L, Bartholome K, Timmer J, Sourjik V 2005 *Nature* **438** 504

[122] Alon U, Surette M G, Barkai N, Leibler S 1999 *Nature* **397** 168

[123] Segall J E, Block S M, Berg H C 1986 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83** 8987

[124] Duke T A J, Bray D 1999 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96** 10104

[125] Sourjik V, Berg H C 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** 123

[126] Tu Y 2013 *Annu. Rev. Biophys.* **42** 337

[127] Oleksiuk O, Jakovljevic V, Vladimirov N, Carvalho R, Paster E 2011 *Cell* **145** 312

[128] Si G, Wu T, Ouyang Q, Tu Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 048101

[129] Yuan J, Berg H C 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 1182

[130] Yuan J, Fahrner K A, Berg H C 2009 *J. Mol. Biol.* **390** 394

[131] Morse M, Colin R, Wilson L G, Tang J X 2016 *Biophys. J.* **110** 2076

[132] Schnitzer M J 1993 *Phys. Rev. E* **48** 2553

[133] Xie L, Wu X L 2014 *Biophys. J.* **107** 1712

[134] Xie L, Lu C, Wu X L 2015 *Biophys J.* **108** 766

[135] Yang Y, He J, Altindal T, Xie L, Wu X L 2015 *Biophys. J.* **109** 1058

[136] Chaté H, Ginelli F, Montagne R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 180602

[137] McCandlish S R, Baskaran A, Hagan M F 2012 *Soft Matter* **8** 2527

[138] Nagai K H, Sumino Y, Montagne R, Aranson I S, Chaté H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 168001

[139] Berdahl A, Torney C J, Ioannou C C, Faria J, Couzin I D 2013 *Science* **339** 574

[140] Torellaa J P, Gagliardib C J, Chena J S, Bediakob D K, Colóna B, Wayc J C, Silvera P A, Nocerab D G 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 2337

[141] Darnton N T L, Breuer K, Berg H C 2004 *Biophys. J.* **86** 1863

[142] Vogel V, Hess H 2007 *Controlled Nanoscale Motion, Nobel Symposium 131* **711** 367

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Physical biology of bacterial motility*

Si Tie-Yan[1)] Yuan Jun-Hua[2)] Wu Yi-Lin[3)] Jay X. Tang[4)†]

1) (*Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

2) (*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China*)

4) (*Brown University, Providence, Rhode Island, 02912, USA*)

(Received 16 May 2016; revised manuscript received 1 August 2016)

Abstract

Bacteria form a complex system. It consists of many components that cover broad size scales, including ions, small molecules, DNA, polymers, sub-micrometer sized organelles and compartments, micrometer sized cells, packs of cells in films of a few micrometers in thickness, large swarms or populations spanning plates over several centimeters in diameter, etc. The mechanisms to be explored span a wide range of time scales from micro-second or shorter for molecular interaction, to milli-second or longer times for diffusion and transport, up to minutes and hours for cellular metabolism, growth, and reproduction. An invisible colony of bacteria can grow rapidly and becomes visible to the human eye in several hours. Novel phenomena or behaviors emerge across these broad size and time scales. For example, the rotation direction and speed of a flagella motor, about 50 nm in diameter, are both tightly regulated by a signaling pathway within the cell. The fast rotation of the helical flagellum driven by the rotary motor is a key to explaining the bacterial swimming trajectory, chemo-taxis, accumulation, adhesion, or anchored body rotation near or at a solid surface. The activities of individual bacteria in response to their physicochemical environment give rise to their collective response such as quorum sensing, swarming, and growth of biofilms.

The physical biology of bacteria is an interdisciplinary research covering micromechanics, micro-fluidics, non-equilibrium statistical physics, etc. This review covers several aspects of bacterial motility, including flagella motor behavior, bacterial swimming and accumulation near the surface, the self-organized patterns of bacterial swarms, and chemo-taxis regulated by the biochemical signaling network inside bacteria. Instead of presenting each aspect as a separate topic of microbiological study, we emphasize the strong relations among these topics, as well as the multidisciplinary perspective required to appreciate the strong relations among the topics covered. For instance, we point out the relevance of numerous phenomena in thin film fluid physics to bacterial swarming, such as capillary flow, surface tension reduction by surfactant, Marangoni flow, and viscous fingering. Another notable example is a recent application of a statistical mechanical theory called the first passage time theory to account for the intervals between the switches of bacterial motor rotation from clockwise to counter-clockwise, and vice versa.

In concluding remarks, we point out a few open questions in the field of bacterial motility and likely advances that might transform the field. The central view conveyed through this review article is that further progress in the field demands interdisciplinary efforts. Therefore, a collaborative approach among those with both in depth knowledge and broad perspectives in biological and physical sciences will prove to be the most successful one.

Keywords: flagella motor, chemotaxis, bacterial motility, self-organized patterns

PACS: 87.17.–d, 87.18.Fx, 87.18.Gh, 87.10.–e **DOI:** 10.7498/aps.65.178703

* Project is supported by the US National Science Foundation (Grant No. CBET 1438033), the State Key Laboratory of Theoretical Physics in Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences (Grant No. Y4KF161CJ1), the China Scholarship Council, the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374282, 21573214, 21473152), and the Research Grants Council of HKSAR (RGC Ref. No. CUHK 409713).

† Corresponding author. E-mail: jay_tang@brown.edu

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

癌细胞信号网络动力学研究

李翔 刘锋 帅建伟

Dynamical studies of cellular signaling networks in cancers

Li Xiang Liu Feng Shuai Jian-Wei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 178704 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.178704
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178704
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

Mdm2生成速率调控的p53-Mdm2振子的全局动力学和稳定性
Global dynamics and stability of p53-Mdm2 oscillator mediated by Mdm2 production rate
物理学报.2016, 65(2): 028701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.028701

物理学在肿瘤细胞的极性及迁移研究中的应用
Application of physics in the study of cell polarity during tumor cell migration
物理学报.2015, 64(5): 058707 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.058707

三维微纳米制造技术在癌症生物物理研究中的应用
3D micro/nano fabrication and its application in cancer biophysics
物理学报.2015, 64(5): 058705 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.058705

λ噬菌体溶源/裂解转换调控与定态熵
The lysogeny/lysis switch and entropies of stationary states in λ phage
物理学报.2012, 61(16): 168701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.168701

专题: 软物质研究进展

癌细胞信号网络动力学研究*

李翔[1)] 刘锋[2)] 帅建伟[1)†]

1) (厦门大学物理系, 厦门 361005)

2) (南京大学物理系, 南京 210093)

(2016 年 6 月 6 日收到; 2016 年 6 月 27 日收到修改稿)

癌症不仅是一种基因突变疾病, 更是一种涉及诸如增殖、分化、凋亡和侵袭等多条细胞命运抉择的信号转导通路疾病. 癌细胞内的信号通路虽然非常复杂但我们可以专注于关键蛋白的信号网络建模, 定量研究癌细胞核心信号通路的动力学和功能调控机理. 本文结合一些具体网络模型, 介绍癌细胞信号网络动力学的研究进展. 首先介绍信号网络的基序动力学研究, 然后讨论细胞存活、增殖、侵袭、凋亡等单个功能模块的网络建模, 以及几个模块耦合的信号网络, 和以癌细胞为整体的癌细胞信号网络建模. 这些研究表明, 基于核心信号通路动力学的研究确实能促进对肿瘤发生发展机理的了解, 为肿瘤的治疗和药物靶点的设计提供线索和思路, 这些令人振奋的研究将激发未来更多类似的工作.

关键词: 癌症, 系统生物学, 细胞信号网络

PACS: 87.19.xj, 87.18.Vf, 87.18.Mp, 82.20.Wt **DOI:** 10.7498/aps.65.178704

1 癌症简介

癌症一词的起源可以追溯到2000多年前, 是由希腊的名医希波克拉底提出. 癌症已成为目前危害人类健康的最大杀手. 统计数据显示, 2012年全球新增约1.41 千万癌症病例, 其中820万患者死于癌症[1]. 对于约占世界人口五分之一的中国, 癌症新发病例和癌症死亡病例分别占全球的22%和27%. 而2015年最新统计分析结果表明, 国内平均每天有12000人新患癌症、7500人死于癌症, 其中发病率、死亡率最高的是肺癌, 其次是胃癌、食道癌和肝癌[2].

由于癌症具有高发病、高死亡率, 美国总统尼克松在1971年签署《国家癌症法案》, 实施国家癌症行动计划, 斥巨资资助各种研究. 到目前为止, 仅美国癌症研究所在癌症研究、治疗及预防等方面的投入就超过900亿美元. 尽管40多年过去了, 人类的抗癌之路依然漫长、艰难.

癌症如此可怕且看似难以消除, 是由于较正常细胞而言, 癌细胞具有诸多特性. 2011年3月, 《Cell》杂志发表了一篇综述文章[3], 回顾了近10年肿瘤学的热点和进展, 并将癌症的六大特征[4]扩展到十个, 如图1所示. 癌细胞具有自给自足的生长能力: 正常细胞能维持内环境稳定, 是受一系列的外源信号分子所调控; 而癌细胞对外源信号的依赖很低, 可以自行合成生长及分化所需要的信号. 癌细胞对抑制生长信号不敏感: 细胞内除了有促生长信号, 还同时存在诸多的生长抑制信号; 癌细胞对这些抑制信号不敏感, 可以不受调控和限制地不断生长. 逃避细胞死亡: 细胞凋亡是正常细胞维持内环境稳定, 受基因调控的自主有序的死亡方式; 而癌细胞内这些调控细胞凋亡的信号蛋白往往处于失活状态, 因此具备不死的能力. 此外, 癌细胞同时还具有无限增殖、持续的新生血管形成、侵袭和迁移、免疫逃逸、代谢异常、基因组不稳定和易突变、引发炎性反应等特征.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB834104)、国家自然科学基金 (批准号: 31370830, 11175084, 31361163003) 和福建省高校领军人才资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jianweishuai@xmu.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

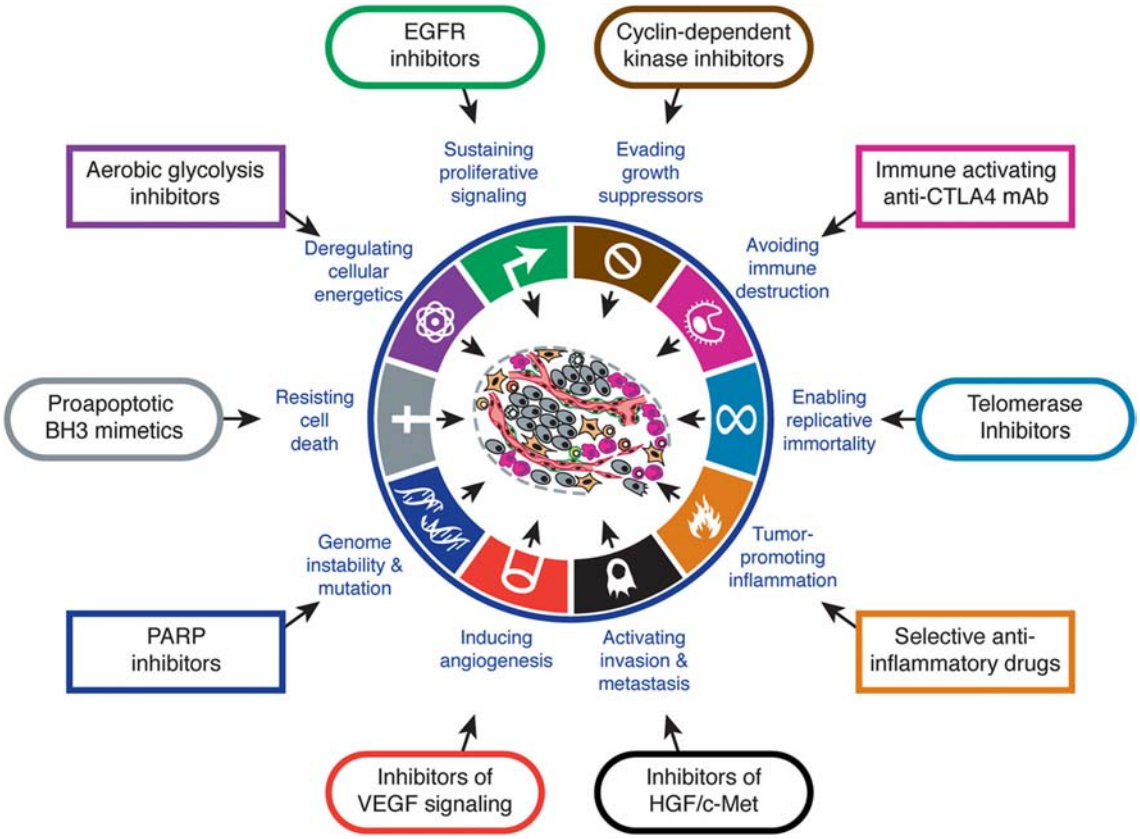


图 1 癌症的十大特征及其可能的治疗靶点 [3]

Fig. 1. Ten hallmarks of cancer and the potential therapeutic targets [3].

2 癌细胞信号网络的系统生物学研究

癌细胞的这些基本特征可以相互协作来促进癌症的发生和转移. 基于这些特征, 人们对癌细胞中各种过程的数据进行分析, 希望能够还原出癌细胞内真实的生理过程. 基因组学、蛋白质组学及代谢物组学等技术的发展, 为人们研究癌症的发生发展机理提供了重要的工具, 也直接导致了关于癌症的大数据的爆发 [5]. 大量的数据表明, 癌症不仅仅是基因突变疾病, 更多的是细胞信号通路改变引起的复杂疾病 [6].

对于同一种癌症的不同患者样本, 虽然其基因突变谱各不相同, 但这些复杂的突变却总可以被归结到十几条细胞核心功能通路上 [7,8]. 而对于不同的癌症, 即使其基因突变谱有很大不同, 但这些突变基因主要影响的仍然是有限数量的细胞核心功能通路, 它们的改变可以导致癌症的产生. 这些结果为癌症研究指出了一个新方向, 即不单纯从基因, 而是着重从细胞内主要信号通路的角度去研究癌症及其治疗 [9].

细胞内的信号通路非常的复杂, “高通量”和基因测序技术的到来为人们揭示细胞内的分子系统组成及相互作用提供了可能. 从系统的角度出发, 结合实验和计算去研究系统的动力学行为, 也就是我们所说的“系统生物学” [10]. 当今生物学的研究离不开数值的计算, 生物信息学对于大量的基因序列数据的处理分析是人类基因工程完成的必要前提. 对于系统生物学的研究, 除了要了解细胞内的组成, 更重要的是要知道细胞的动力学行为方式, 揭示生命体系在不同条件下、不同时间是怎样的生理过程. 目前的实验手段大多数都是建立在静态的基础上去研究细胞内的生理过程, 很难从一个动态过程去观测并还原细胞内真实发生的情况. 因此, 基于实验数据, 通过理论建模分析细胞内信号分子随环境、时间变化的动力学行为, 才是系统生物学的本质.

2.1 系统生物学研究思路

生物实验是系统生物学的理论支柱, 它与理论建模和数据分析彼此间的互相协作, 是系统生

物学的核心研究手段[11,12], 如图2所示的研究路线. 实验是人们对于细胞内信号分子认识的基础, 目前的实验技术可以获得细胞内的诸多相关实验数据, 如基因序列、蛋白质组学、蛋白质间相互作用以及代谢物组学、基因转录序列等. 基于实验上获得的这些数据, 对其进行数据分析. 随后利用理论进行模型构建, 还原实验数据并进行相关模拟预测. 再根据预测的结果, 在实验上进行验证, 如果实验结果与理论结果出现差异, 基于相应的实验对模型做进一步的修正和优化, 再次模拟出预测的实验结果, 然后再进行其他预测, 反复进行理论预测和实验验证过程, 直到两者结果符合, 最后从理论和实验上对该生理过程有更深入的了解.

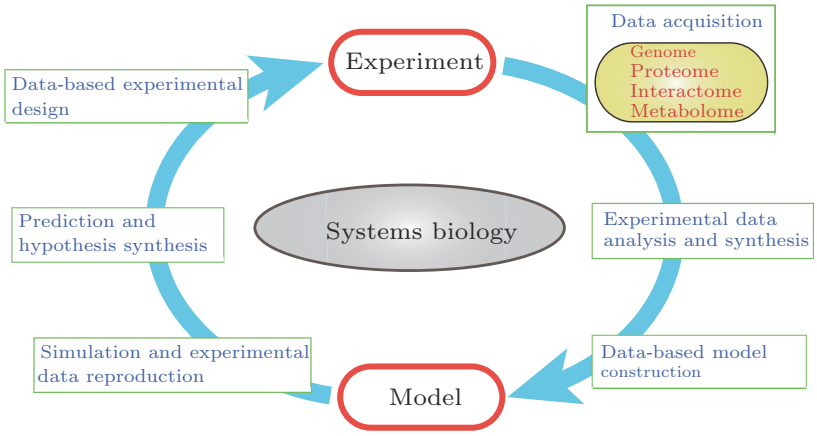


图2 系统生物学中实验和理论模型的关系

Fig. 2. Relationship between experiment and theoretical model in systems biology.

2.2 细胞信号网络功能模块

细胞内存在众多的蛋白分子, 由于其高度复杂且动态变化的相互作用, 在时空上构成复杂的信号网络, 传播、处理和执行各种生物信息. 细胞网络虽然很复杂, 但不同的细胞受体经常激活同样的重要通路和下游关键效应蛋白, 关键的细胞命运抉择主要是由关键效应蛋白的动力学所决定的. 这使我们能够合理地对许多信号不予考虑, 而专注于关键蛋白的信号网络建模, 从而定量研究癌细胞关键信号通路的动力学.

根据人们目前对细胞内信号通路的认识, 可将细胞中调控各项生理功能的信号网络模块化. 由于癌细胞较正常细胞在生理功能上有诸多差异, 因此人们的工作重点都集中在研究细胞内调控这些生理功能所对应的信号网络模块上. 图3所示的是目前人们研究癌细胞内的5大主要功能模块(包括细胞生存、凋亡、增殖、侵袭及能量代谢功能)的一个简化的信号网络图, 其中生存通路包括AKT-IKK-NFkB和RAS-PI3K-PKC信号通路; 增殖通路包括RAS-RAF-MEK和RAS-Ral-Rac信号通路; 凋亡通路包括XIAP和p53; 侵袭通路包括参与上皮细胞间质化(EMT)过程的Notch和Wnt信号通路; 能量代谢以有氧糖酵解为主, 主要包括GLUT1-PFK-LDHA过程等. 对于这些已经确定的模块信号, 只有定量的确定蛋白质间的相互反应过程, 才能对该复杂的系统生物学工程及其动力学行为进行准确的描述.

2.3 生物网络动力学建模

确定了细胞信号通路的组成后, 就需要结合描述通路中蛋白质随时间的变化(如胞内定位、各种翻译后修饰、构象、浓度水平等), 提供细胞应激响应的动态整合图像, 进而阐明信号网络的功能及其动力学调控机理. 对于一个简单的信号网络, 我们可以直观地看出系统的动力学行为. 然而, 对于一个复杂的信号网络系统, 尤其是那些包含诸多正反馈和负反馈调控作用的系统随时间变化的动力学行为就很难直观地预测. 因此, 只有基于细胞信号网络构建相应的数学模型、定量确定蛋白质间的相互作用过程, 才能更系统且深入地对该生理过程进行理解. 目前生物信号网络的建模, 主要涉及贝叶斯网络[13]、布尔网络[14]、常微分方程[15]、偏微分扩散反应方程[16], 以及随机动力学模型等[17].

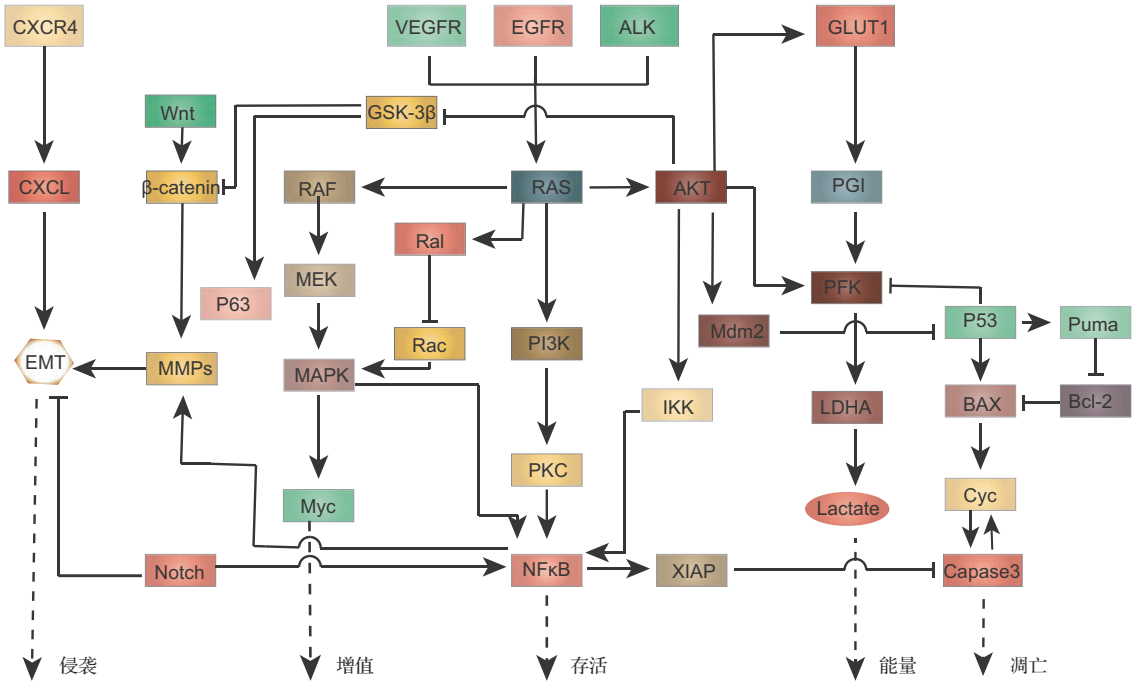


图 3 调控细胞生存、凋亡、增殖、侵袭及能量代谢功能的核心信号通路

Fig. 3. Core signaling network that regulates the cell survival, apoptosis, proliferation, invasion and energy metabolism processes.

最常见的数学模型是常微分方程. 蛋白质信号网络实质上是生物化学反应关系网络, 而对这些生化反应, 根据质量作用定律, 可以写出每个蛋白质浓度随时间变化的常微分方程. 这些常微分方程组中涉及许多反应的结合速率常数和解离速率常数, 以及蛋白质的生成速率和降解速率等. 这些模型参数的优化是一个基本的课题, 我们可以用模拟退火算法[18]、遗传算法[19]和免疫算法等[20]方法, 以模型输出结果与实验结果匹配作为目标函数, 通过大量搜索参数空间来优化确定模型参数.

2.4 细胞信号网络动力学分析

然后, 我们可以对数学模型进行各种动力学分析, 包括网络拓扑结构分类、吸引子稳定性讨论、非线性分岔分析、不同振荡模式、时空斑图、微扰控制、参数敏感性和噪音效应等讨论. 通过这些研究, 我们能定量且系统地研究癌细胞信号网络的拓扑结构、动力学性质、生物功能及其联系[21,22]. 特别地, 我们专注于核心功能通路上关键蛋白的信号网络建模, 定量研究癌细胞关键信号通路的动力学和功能调控机理, 用物理建模方法理清纷繁复杂的表象, 得到统一的本质规律[23].

下面, 我们将结合一些具体网络模型及对其动力学讨论, 介绍细胞关键信号通路与癌症发生及侵袭有关的研究进展. 首先介绍信号网络的基序(Motif)动力学研究, 然后介绍细胞存活、增殖、侵袭、凋亡等单个功能模块的网络模型, 接着讨论几个模块耦合的信号网络模型, 如p53信号网络和存活-凋亡信号网络, 最后基于细胞各种功能模块整合, 讨论乳腺癌细胞和胃癌细胞信号网络模型. 这些具体的事例将表明, 基于核心信号通路动力学的研究确实能促进对肿瘤发生发展机理的了解, 为肿瘤的治疗和药物靶点的设计提供线索和思路, 这些令人振奋的研究将激发未来更多类似的工作.

3 信号网络基序研究

信号转导网络中存在大量的正、负反馈环及其耦联, 被称为基序(Motif), 能执行特定的功能. 揭示这些基序的动力学和功能, 对阐明网络的设计原理和复杂信号转导机理有重要意义. 单个正反馈环可激发超敏响应、双稳态和记忆效应, 而单个负反馈环能维持内稳态、抵抗噪声干扰、激发振荡和快速响应等. 两个正反馈环耦合的系统, 其动力学和功能尤其受时间尺度的影响. 快环和慢环耦合的系统可充当优化的双稳开关, 既抵抗噪声的干扰, 又及时响应外界信号的变化[24]. 在正、负反馈环耦合的系统中, 改变耦合强度, 可使系统分

别充当开关、振子、可兴奋元件等. 这类可调谐元件在很多体系中发挥作用, 可用于合成分子功能器件[25].

近年来, 如何在耦合反馈环路中实现多稳态引起了人们极大的兴趣. 确实, 多稳性在多种生物过程中起重要作用, 可使得细胞在多种表型中做出选择. 比如, 在上皮细胞间质转换(EMT)中, 杂合表型(一种混合了上皮细胞和间质细胞特征的细胞)可以被认为是一个三态基因调控网络的中间状态[26]. 在调控EMT的细胞信号网络的核心通路中, 包含了多个类似的基序, 即microRNA(miRNA)和两个转录因子的互调节. 这类基序可抽象成图4(a)所示的由两个正反馈或一个正反馈和一个负反馈耦合而成的环路.

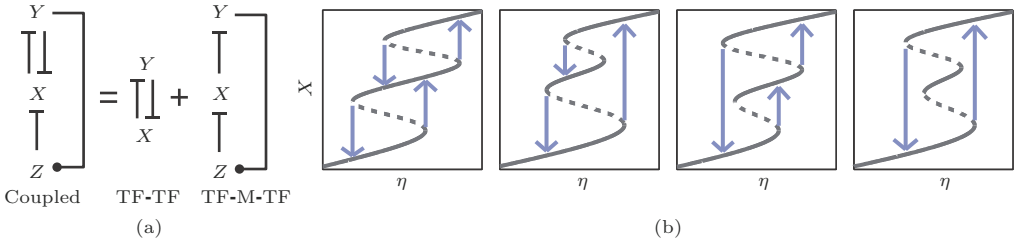


图4 实现三稳态的耦合环路及其分岔动力学[27]

Fig. 4. Coupled feedback loop admitting tristability and its bifurcation dynamics[27].

通过引入对数增益, Huang等[27]给出了上述双环产生三稳态的一般条件. 分岔分析显示, 耦合双环可在较宽的参数范围内通过四种分岔途径实现三稳态(图4(b)). 两个双稳的正反馈环最容易实现三稳态, 而一个双稳的正反馈和一个负反馈的耦合环也能实现三稳. 三稳态的参数范围和可能的稳态间转变路径可由单个反馈环的增益性质决定. 这些结果为构建三稳态的分子器件提供了理论基础, 促进了对EMT、可控的细胞分化和重编程等过程分子机理的理解.

总之, 网络基序是网络中重复出现的基本结构, 是组成网络的基石和功能单元. 对基序的研究是理解整个网络的基础, 揭示其结构、功能和动力学将有助于理解网络的功能及其动力学调控. 尽管已有大量的文献研究基序, 但由于生物现象的复杂性和多样性, 亟待解决的问题依旧很多, 这依然是一个活跃的研究方向.

4 单功能模块信号网络

4.1 细胞存活网络模型

NF-κB蛋白质是细胞存活网络的核心蛋白, 可以通过进入细胞核、调控靶基因的表达来介导细胞的多种生理功能, 其中之一就是对细胞存活的调控[28]. NF-κB功能的正常与否与癌症的发生有着密切的联系: 功能增强的NF-κB会阻碍细胞的正常死亡, 增加致癌风险; 而功能缺失的NF-κB则可以促进细胞的死亡, 降低癌症发生的可能性[29]. Nakanishi和Toi[30]就提出, NF-κB信号通路上有诸多潜在的抗癌药物靶点. 因此, 阐明NF-κB信号通路的动力学和功能对进一步认识癌症的发病机理具有重要的价值.

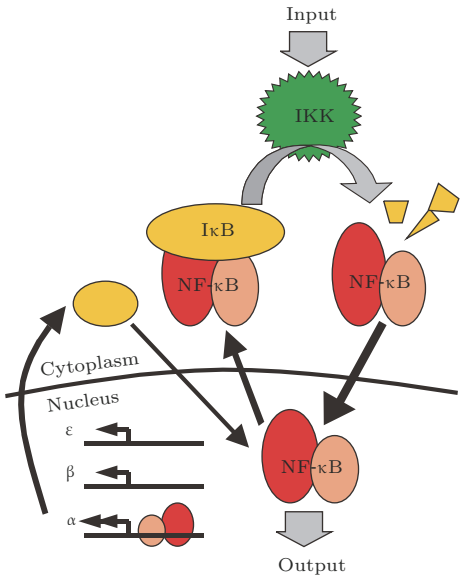


图5 NF-κB信号通路的激活过程[32]

Fig. 5. Activation of the NF-κB signaling network[32].

IκB家族蛋白在哺乳动物中主要是以IκBα, IκBβ, IκBε三种形式存在. 在细胞未受刺激的情况下, IκB家族蛋白通过与NF-κB结合形成二聚体来抑制其活性[31]. Hoffmann等[32]构建NF-κB信号通路网络模型(图5), 理论预测并实验验证了

三种形式的IκB家族蛋白质对NF-κB的不同调控机理. 通过对构建的信号网络模型分别进行IκBβ和IκBε, IκBα和IκBε, IκBα和IκBβ两两组合, 进行去除分析及通过小鼠实验对相应蛋白进行敲除观测. 结果表明: IκBα与NF-κB的强相互作用是引起NF-κB蛋白质活化过程快速切换的主要因素; 而IκBβ和IκBε则能抑制NF-κB活化过程中的振荡行为, 一定程度上保证NF-κB活化水平的稳定. IκB家族蛋白的不同调控机理为解释细胞间的差异, 尤其是正常细胞与癌细胞间的差异性, 提供了一定的理论依据.

4.2 细胞增殖网络模型

Ras蛋白质是介导细胞增殖信号上游的关键蛋白. 1982年, Weinberg等[33]发现Ras基因的突变在人的膀胱癌细胞中扮演重要的角色, 引起了人们的重视. 研究表明, Ras基因是人类癌细胞中最容易突变的基因之一. 在人类肿瘤细胞中, Ras基因的变异占20%—30%, Ras变异发生率最高的是胰腺癌(90%), 其次为结肠癌(50%)和肺癌(30%)[34]. Ras蛋白可以通过结合鸟核苷酸(GTP和GDP)控制细胞信号转导, 从而调节细胞的增殖. 目前知道的Ras信号传导通路与人类绝大多数肿瘤的发生发展过程密切相关, 该通路中的任何组分发生突变都会影响细胞的命运. 因此, 发展以RAS信号转导通路为靶点的抗肿瘤抑制剂, 具有很好的药学前景.

Ras的活性主要受两种蛋白控制[35], 一个是鸟苷交换因子(guanine nucleotide exchange factor, GEF), 它能促使GDP从Ras蛋白上释放出来, 取而代之的是GTP, 从而激活Ras; GEF的活性受生长因子及其受体的影响. 另一个是GTP酶激活蛋白(GTPase activating protein, GAP), 存在于正常细胞中, 主要作用是将结合在Ras蛋白上的GTP水解成GDP, 使Ras蛋白失活. 正常情况下, Ras蛋白基本上都与GDP结合在一起, 定位在细胞质膜内表面上. 如果其发生突变, 则不能正常完成其介导的信号转导过程, 相应的生理活动也受影响, 从而导致癌症的发生.

Stites等[36]结合相关的实验数据构建出Ras信号调控网络(图6), 基于对网络动力学的分析, 考察信号通路中蛋白质的稳态浓度随参数的变化, 解释了癌症细胞中常见的点突变. 他们首先考虑了两种癌症中常见的Ras点突变类型: Ras^{G12V}和Ras^{G12D}, 并与未发生突变的情况进行了对比, 通过对模型中参数的敏感性分析, 发现Ras蛋白的激活主要被网络中的四个过程影响, 这与目前已知的病理和生理机理相一致. 此外, 基于对参数的讨论及实验证实, 他们引入了另一种点突变, Ras^{F28L}, 阐述了为什么这种突变在临床癌症中较Ras^{G12D}很少发生. 主要原因是在正常生理浓度范围, Ras^{F28L}对Ras信号通路的激活作用较Ras^{G12D}会小很多.

最后, 通过模型的预测分析, 他们提出在临床上若存在一个可以拥有和Ras^{G12V}及Ras有相同亲和力的药物, 不仅可以减小对正常细胞中的Ras信号通路抑制, 而且更重要的是不影响对癌症中该信号通路的抑制, 为癌症的治疗提供了新线索.

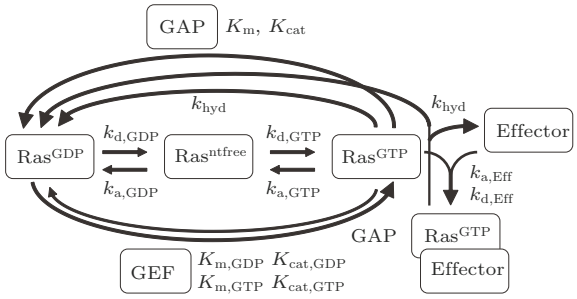


图6 Ras激活信号通路[36]

Fig. 6. Activation of the Ras signaling network[36].

4.3 细胞侵袭网络模型

癌细胞具有很强的侵袭和迁移能力, 这与细胞的EMT(上皮细胞-间充质转化)过程有着密切的联系[37]. EMT是哺乳动物的发育过程中所必需的生理过程[38]. 上皮细胞属于终端分化细胞, 分布在皮肤和腔道表层, 细胞两端在结构和功能上有显著差异, 呈现出明显的极性. 上皮细胞彼此间存在紧密的黏附能力, 从而限制其随意的迁移. 然而近些年的研究发现, 在某些环境改变或是外界刺激的情况下, 上皮细胞会失去其黏附能力, 可以在组织任意游走, 具有了间质细胞的形态和特性. 大量实验也先后报道了EMT过程在肺癌、肝癌、乳腺癌等诸多癌症的继发性转移过程中扮演重要角色[39,40]. 所以, 对介导EMT分子调控机理的研究, 对癌症的治疗, 尤其是对癌症的转移治疗及寻找可能的作用靶点具有重要的价值[41].

2014年, Steinway等[42]基于布尔网络理论, 构建了TGFβ诱导肝癌细胞调控EMT过程的信号网络模型. 通过对模型的动力学分析, 模拟重现了目前已知EMT过程中的诸多异常现象, 并预测了Wnt信号和Sonic hedgehog信号的激活对异常的EMT过程有重要作用. 随后, 通过实验上对多个小鼠细胞系和人肝癌细胞系的研究, 证实了TGFβ是诱导细胞间质化的主要因素, 并证实了Wnt信号通路和Sonic hedgehog信号通路同样会在这些细胞系中被激活. 最后, 通过对模型的进一步理论分析, 确定了信号网络中的8个信号分子间的反馈调控对保证EMT过程的进行起决定性的作用, 并且这些调控是不同信号模块间的相互作用. 该结果进一步阐述了细胞EMT过程的内在调控机理, 并为临床上对癌症的治疗, 尤其是肝癌的治疗提供了更多潜在的治疗靶点.

4.4 细胞凋亡网络模型

人们对癌症的一个普遍认知是: "基因突变改变并扰乱了正常细胞的各项生理调控功能, 进而驱动了癌症的发生和发展". 但在系统层面上, 基因突变诱导癌症的机理尚不清晰. 细胞凋亡功能的缺失是癌细胞最主要的特征之一, 其过程的实现与线粒体密不可分[43].

最近, 北京大学的欧阳颀院士等利用系统生物学理论对细胞内的信号网络进行动力学分析, 并结合蛋白质相互作用分子动力学, 从理论上对基因突变导致癌症病发的机理进行了详细阐述[44]. 他们构建了调控细胞凋亡内途径信号网络(图7), 得到细胞凋亡的分岔模型, 并将目标蛋白质Caspase8的鞍节点分岔行为与细胞死亡的理论相对应.

他们通过分岔点的参数敏感性分析, 得出模型中不同参数对分岔点位置影响程度的敏感性; 进一步, 他们统计了网络中所涉及的致癌突变在蛋白质结构上的分布情况, 发现致癌的相关突变倾向于分布在敏感参数所对应的蛋白质相互作用结构域上. 随后, 他们利用分子动力学模拟分析了突变对网络中蛋白质相互作用动力学参数的影响. 通过计算29对野生型与突变型蛋白复合物的结合自由能, 发现突变导致的蛋白质复合物结合自由能的变化, 与网络中参数的扰动方向具有确定性的联系.

基于以上理论与计算分析, 他们提出了癌症病发的一种可能机理, 即基因突变改变了蛋白质相互作用的动力学参数, 进而对网络模型中的参数产生了扰动, 影响了网络的系统动力学行为, 从而导致癌症的发生和发展. 这种机理为从动力学角度理解癌症的发生以及有效选择和发现抗癌药物靶点提供了新的启示.

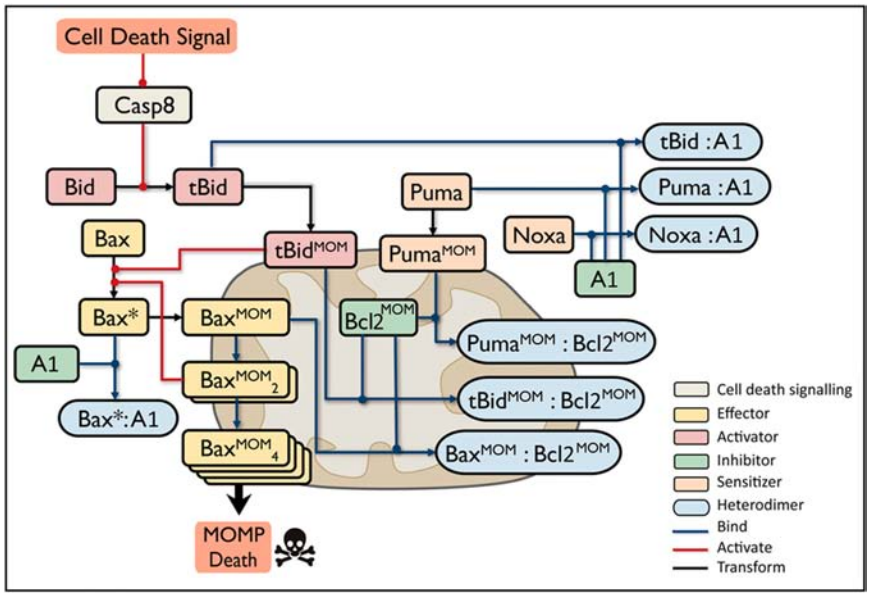


图7 细胞凋亡内途径信号通路[44]

Fig. 7. Signaling network of the intrinsic apoptosis process[44].

5 多模块耦合信号网络模型

5.1 p53信号网络模型

p53蛋白质是最重要的肿瘤抑制因子之一, 被誉为“基因组卫士”; 人类50%以上的肿瘤与p53基因突变有关. 作为转录因子, p53可调控数百个靶基因的表达, 其表达产物参与DNA损伤修复、细胞周期阻断、细胞凋亡等. 故细胞内存在一个以p53为中心、包含其上游信号分子和下游效应因子的信号转导网络. p53网络能被DNA损伤和癌基因活化等众多信号激活, 介导细胞的应激反应. 因此, 阐明p53网络如何促进内环境的稳定和抑制肿瘤的发生发展就具有非常重要的意义. 这迫切需要引入新的研究思路和方法, 希望能给出与生化实验结果互补的有关信号处理过程的整合、定量、动态信息.

基于乳腺癌MCF-7细胞中的信号通路, Zhang等[45]构建了p53网络对DNA损伤响应的理论模型. 该模型首次整合了DNA损伤的产生和修复、损伤感知、p53振荡和细胞命运抉择等模块, 刻画了p53网络应答DNA损伤的整个过程. 模型假定, p53促进对轻度DNA损伤的修复, 而抑制对严重损伤的修复. 用反馈环路机理解释了p53蛋白浓度的周期性振荡(脉冲), 发现损伤细胞的命运是由p53脉冲的数目决定的: 对轻微损伤, p53脉冲数少, p53仅诱导短暂的细胞周期阻断, 细胞在完成修复后继续增殖; 对严重损伤, 持续的p53脉冲足以诱导细胞凋亡. 这样, p53对DNA损伤修复和细胞命运的调控就被统一起来, 可最大程度地减少细胞命运抉择过程中的个体差异性, 使得低辐射剂量下大部分细胞得以存活, 而高辐射剂量下大部分细胞都被杀死. 相比p53蛋白浓度, 由p53脉冲数目决定细胞命运更具有鲁棒性和灵活性, 可避免随机因素引起的细胞非正常死亡.

Zhang等[46]还针对未发生严重基因突变的乳腺癌MCF-10A细胞系, 构建了含有4个模块的p53网络模型, 研究细胞应答DNA双链断裂的动力学和分子机理. 该模型主要考虑了三个与p53相关的反馈回路: p53-Mdm2负反馈、p53-Wip1-ATM负反馈和p53-PTEN-Mdm2正反馈, 它们能精细调控p53的动力学与功能(图8). 研究发现, 根据DNA损伤程度的不同, p53蛋白浓度呈现周期性振荡, 或先振荡再升到高水平的稳态. 依然由p53脉冲的个数决定细胞的命运(存活或凋亡), 但高浓度的p53促进细胞快速凋亡. 因此, p53水平和活性是以渐进的方式被调控: 初步激活的低幅度脉冲引起细胞周期阻断, 而完全激活的高水平p53则引起细胞凋亡. p53两相动力学代表了一类新的调控机理, 使得p53响应兼具灵活性与鲁棒性, 可能在细胞信号处理过程中有更广泛的作用. 这些研究也为基于p53的肿瘤治疗提供了新思路, 可调控p53动力学, 诱导肿瘤细胞的凋亡.

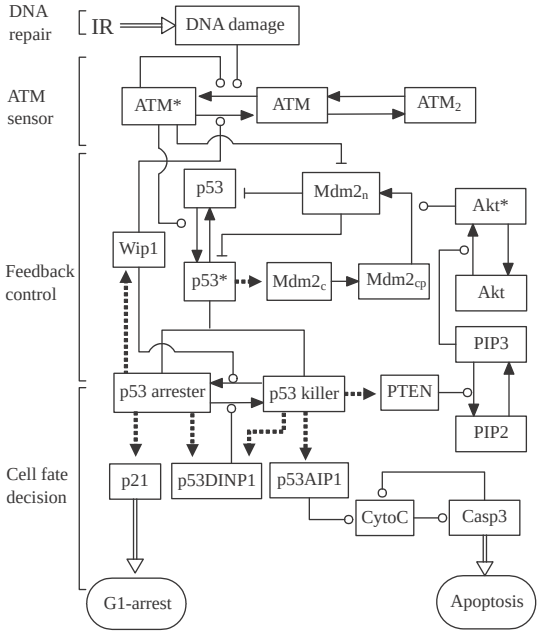


图8 含四模块的p53网络[46]

Fig. 8. A four-module model of the p53 network[46].

5.2 细胞存活凋亡信号网络模型

细胞内负责不同生物功能的模块信号网络间除了执行自身信号通路的功能, 还与其他模块间存在着相互制约或促进作用. Beg等[47]通过对小鼠模型的研究发现, RelA基因(NF-κB的组成部分)敲除的小鼠在发育过程中会大量地死于肝脏细胞凋亡, NF-κB信号通路的激活对于小鼠发育过程中防止细胞过度凋亡具有重要的保护作用. 目前研究较为成熟的一个就是NF-κB通过进入细胞核调控相应蛋白, 如FLIP, XIAP和Bcl-2等对细胞的凋亡过程进行调控[48−50].

同义突变, 由于不改变所编码的氨基酸, 长期以来一直不被人们认为与疾病的发生相关. 因此,

在致病基因突变的研究中, 同义突变并不被人们所关注. 然而, Li 等[51] 最近对 TNF-α 诱导细胞存活和凋亡的调控网络的建模讨论 (图 9), 表明在癌症的病发过程中, 同义突变同样发挥着重要的作用. 基于对模型的非线性动力学分析, 建立了模型参数的敏感性与癌症基因突变的联系. 随后选取 9 种具有高发病率癌组织细胞的基因突变数据, 证明了同义突变与错义突变和无义突变类似, 与模型参数的敏感性具有密切相关性.

此外, 基于模型参数的敏感性与癌症基因突变的密切相关性, 理论和计算分析发现, 在不同的癌细胞中, 当考虑 Caspases 家族对 NF-κB 的负调控作用时, 该相关性均会有不同程度的提高. 基于这个结果, 文章预测在 TNF-α 诱导细胞存活和凋亡的调控网络中, 存在一个细胞凋亡信号抑制细胞存活信号的通路. 癌细胞凋亡信号中关键蛋白的突变, 不仅影响自身的凋亡功能, 同时还减弱了对存活信号的抑制作用.

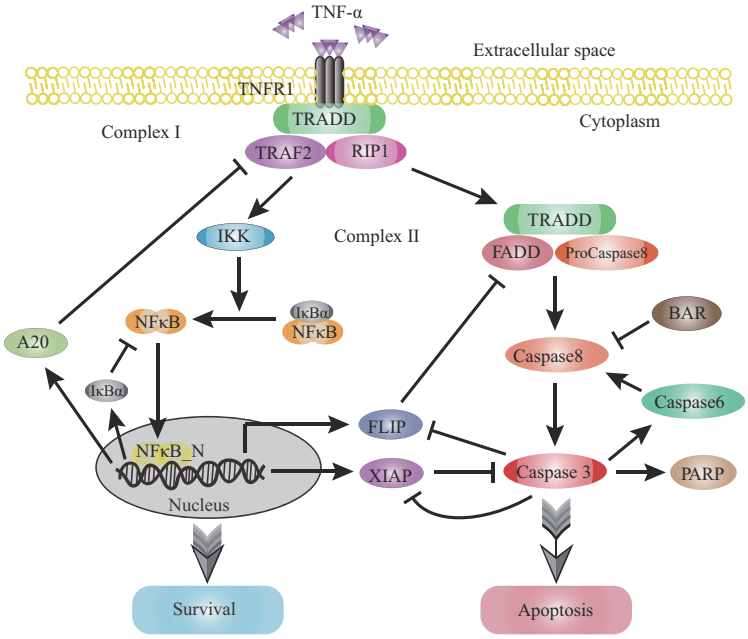


图 9 TNF-α 介导细胞存活凋亡信号通路[51]

Fig. 9. Schematic representation of the TNF-α-induced cell survival and apoptosis signaling network[51].

6 癌细胞信号网络模型

6.1 乳腺癌细胞信号网络

基因突变及抑癌和致癌基因的异常表达是癌症病发的主要因素. 尽管人们目前的主要任务是要研究这些与癌症相关的基因及其编码的蛋白产物, 但仍有许多其他方面的问题未被解决, 其中之一就是很多与癌症相关的基因仍未被发现[52]. 此外, 越来越多的证据表明, 癌细胞中的基因及蛋白质间的信号网络与正常细胞间并不相同[53]. 因此, 为了深入了解癌症病发的内在机理, 我们需要从整体的角度、基于一个复杂的相互依赖的信号网络, 来研究网络内的基因及蛋白质间的相互关联在癌细胞中扮演的角色.

Pujana 等[54] 提出了通过构建复杂的信号网络及结合实验数据, 可以鉴定出那些与乳腺癌病发具有高度相关性的基因. 基于在乳腺癌细胞中已知的 4 种抑癌基因并结合从多种细胞中获得的功能基因组学和蛋白质组学数据得到的基因表达谱, 他们构建了一个由 118 个基因组成、具有 866 个可能相互作用的信号网络 (图 10). 较随机情况下的相互作用, 该网络具有更高的网络连通性, 表明不同模块在相应的生物信号通路上发挥着作用. 对于网络中的一个编码细胞中心体亚基的基因-HMMR, 此前被认为与乳腺癌的发生无关. 然而, 通过两组乳腺癌病例对照并结合信号网络研究发现, HMMR 基因与乳腺癌的病发具有密切的联系, 该基因的异常会增加乳腺癌病发的风险. 该研究表明, 信号网络模型的构建对发现癌症中未知的致病基因具有重要意义.

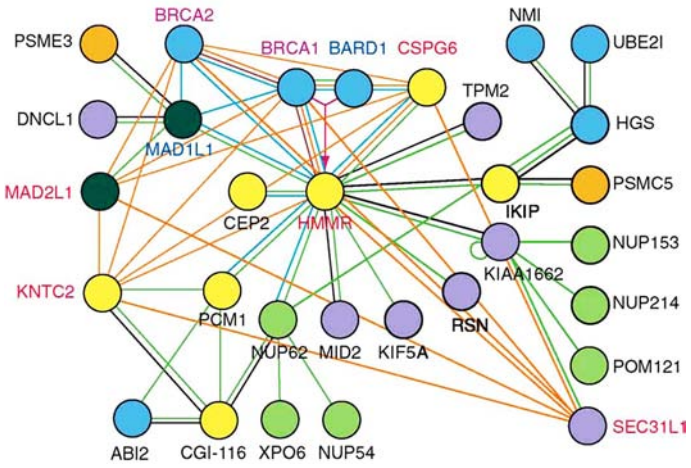


图 10 HMMR 在乳腺癌细胞内的信号网络 [54]

Fig. 10. The HMMR signaling network in breast cancer cell [54].

6.2 胃癌细胞信号网络

在对癌症信号网络的研究中, 人们除了对细胞的某一种调控功能进行研究外, 同时也综合考虑细胞中尤其是癌细胞内不同功能信号模块间的相互作用 [55].

胃癌是全球第二大最常见的癌症死亡原因, 总的5年生存率约20%. 胃癌细胞有两种异质性表型: 胃上皮细胞类型和肠上皮细胞类型. 无论是正常还是异常的组织中, 转录因子Cdx2是肠道分化过程中的关键蛋白 [56]. 而Sox2和Shh是胃分化过程中所必需的调控蛋白. 临床上, Cdx2的过表达和Sox2欠表达都在肠上皮化生(肠型胃癌的一种)中被观察到 [57]. 然而, 人们对保持这两个异质性胃癌表型和调控表型转化的机理所知甚少.

上海交通大学系统生物医学研究院的敖平课题组, 通过他们之前提出的内源性分子网络研究了胃癌的异质性问题 [58]. 该内源性分子网络由胃癌细胞中的内源性分子构成, 包括转录因子、生长因子、细胞因子以及它们之间的相互作用等(图11). 随后, 利用非线性动力学系统对该网络进行量化, 并将理论结果与实验数据进行比较. 该网络很好地重现了正常胃上皮细胞和胃癌上皮细胞的主要特性, 如正常胃上皮细胞主要表现出细胞周期阻滞和分化表型, 而胃癌上皮细胞则显现了增殖、凋亡、炎症及异常分化等表型.

他们证明了产生胃癌细胞瘤内异质性的两种机理: 一种是在胃癌细胞中存在着负责维持肠道和胃的表型的特定的正反馈回路. 另一种是在胃癌细胞发展过程中, 存在16条从正常吸引子到胃癌细胞吸引子的转化途径. 通过特定的关键分子的动力学行为能够分辨出不同转化途径的特征, 从而表明胃癌细胞的发展过程可能是异质性的.

7 癌细胞信号网络研究展望

目前, 生物学实验积聚了海量的数据, 但这些数据往往是离散的、碎片化的, 无法对某一个生物过程或现象提供相对完整的图像, 亟需将不同的信息整合起来, 理论建模在这方面可以发挥很大的作用 [59]. 细胞内的信号传导涉及多个层面, 从基因的表达调控, 蛋白的合成及其翻译后修饰, 细胞内的定位, 复合物的形成, 到信号的级联传递, 各种细胞命运的竞争抉择等, 每一个层面都涉及到复杂的网络调控.

尽管细胞的信号转导通路往往非常复杂, 但常常可以大致分解成一些功能性模块. 这些模块又是由一些经常出现的基序(motif)组成的. 因此, 系统地研究这些基序和功能模块能帮助人们了解更复杂的生物系统. 我们需要根据所研究的问题, 选择建立恰当的生物网络模型. 用非线性科学的方法研究具有不同生物功能、不同拓扑结构的生物网络的稳定性、多态性、网络动力学鲁棒性、参数鲁棒性分析、动态平衡点的动力学性质及演化路径的动力学性质等, 比较细胞癌变前后网络拓扑结构、动力学和功能的变化.

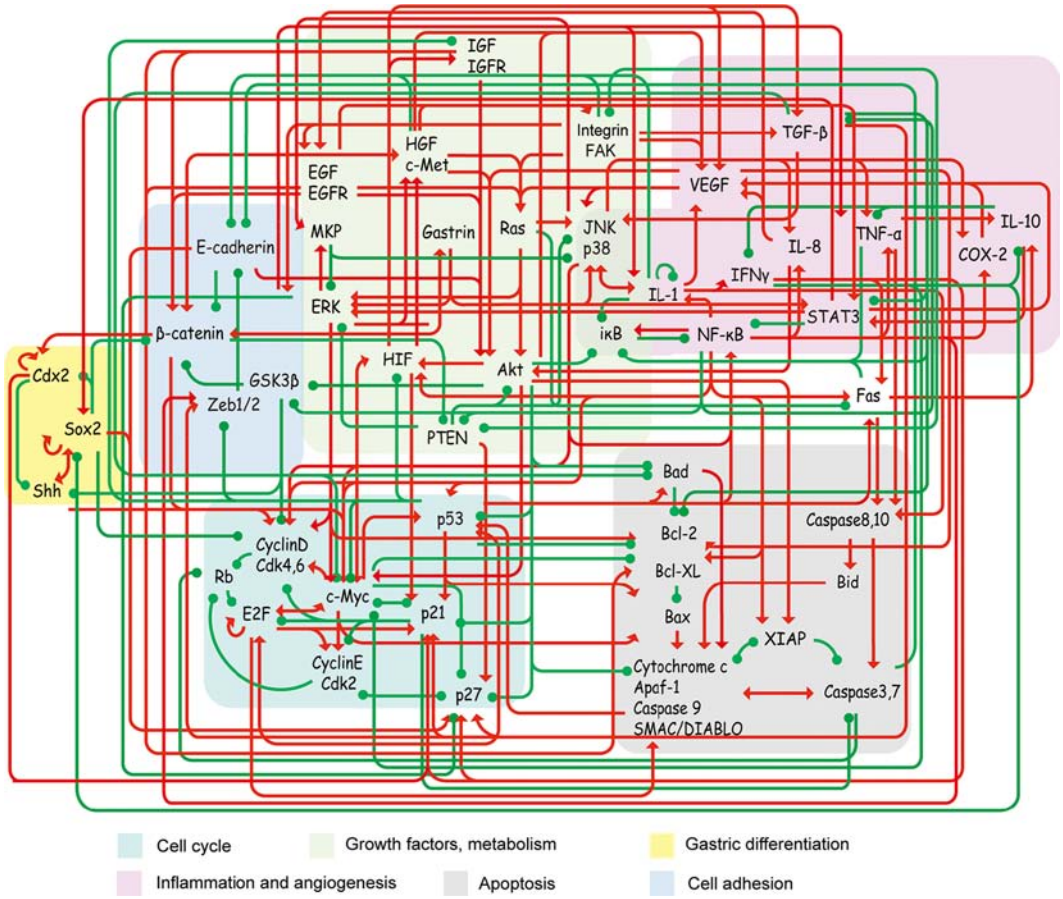


图 11 胃癌细胞内的内源性信号网络 [58]

Fig. 11. The core endogenous network of gastric cancer [58].

长期以来, 肿瘤细胞基因突变引起DNA损伤和基因组不稳定性是肿瘤研究的焦点, 大量的癌基因和抑癌基因被发现, 它们的作用被鉴别. 但它们不是孤立地在起作用, 而是通过广泛的信号转导来实现功能. 有充分证据提示, 从正常细胞到肿瘤细胞的转变归根到底是由细胞的信号调控机理发生紊乱造成的. 研究肿瘤细胞恶性演化过程中细胞信号转导机理的变化, 既可以揭示肿瘤细胞演化的机理, 也为抗肿瘤药物的开发提供靶点. 所以, 研究细胞的信号转导是肿瘤研究一个非常重要的方向. 建立真实的生物网络模型, 结合描述网络的动力学来阐述细胞信号处理过程的机理, 已被证明是一条行之有效的研究途径.

癌症的发生需要一系列基因突变的积累过程, 每个突变都会不同程度地增加癌症病发的风险 [60]. 随着基因检测技术的发展, 人们在癌症中发现了大量的突变数据, 如何正确认识这样庞大的突变数据, 是基因组学面临的重要挑战之一. 而如何把生物信号网络动力学和基因调控机理结合起来, 讨论癌细胞中基因调控的信号网络动力学, 研究对比基因突变对蛋白信号网络动力学的影响, 是信号网络研究的一个重要发展方向.

“司机突变”和“乘客突变”是人们目前对癌症的普遍认识之一 [61], “司机突变”是指该类基因的突变对外界响应程度较大, 对细胞的生长、侵袭等功能有明显增强型的突变, 在癌症演变过程中起积极作用. “乘客突变”则是指该类基因突变对外界响应程度较小, 对细胞的生长、侵袭等功能影响不大. 一个核心问题是, 如何从这大量突变数据中筛选出“司机突变”, 并通过对这些基因的靶向作用高效抑制癌症的发生. 而如何把细胞信号网络动力学和癌症“司机突变”和“乘客突变”理论相结合, 讨论“司机突变”和“乘客突变”基因对信号网络动力学的不同影响, 将是未来信号网络研究的一个重要问题.

癌症具有很强的组织特异性, 即使是同一组织中的癌细胞, 其细胞生理功能上仍存在很大的差异. 例如, 有的癌细胞侵袭能力较强, 而有的则相

对较弱. 生理功能上的差异可以通过细胞内执行不同模块信号的功能来反映. 如何基于实验数据, 对这些不同细胞内的信号通路分别进行建模, 对比不同细胞之间的信号网络动力学差异, 从而对不同癌细胞提出特异性信号网络调控方案, 有效抑制癌细胞的增殖、侵袭和迁移, 将是信号网络建模研究对癌症精准治疗的一个重要贡献.

在癌细胞组织层次, 癌细胞间的相互协同或彼此竞争博弈, 癌细胞与周围环境细胞组织的作用等过程, 也受到细胞内信号通路的调控, 并影响到细胞内的信号通路动力学. 如细胞信号网络性质决定了细胞对能量的博弈规则, 博弈的结果则影响到细胞的能量代谢网络, 而细胞侵袭网络和能量代谢过程的关键蛋白则决定了癌细胞的随机迁移能力. 在癌细胞的侵袭过程中, EMT 的作用一直存在着很大的争议. 已有大量的实验表明EMT 激活与癌细胞的转移有着密切联系, 研究者认为该过程可能使得癌细胞与周围细胞分离, 转移到其他组织中形成肿瘤转移灶. 然而, 通过建立了一个EMT 追踪系统, Fischer 等 [62] 的研究表明 EMT 并非癌细胞转移的必须条件. 此外, 近期的一项研究表明 [63], 癌细胞在 EMT 过程中, 发生了明显的细胞骨架重建, 具有间质细胞状态的癌细胞能分泌胞外基质降解酶等, 影响了癌细胞在细胞间质中的运动及黏附能力. 因此, 对于 EMT 过程的研究, 除了在细胞层次上考虑癌细胞内信号通路的调控, 在组织层次上, 细胞群体间的相互调控作用同样需要被重视 [64]. 如何从组织层次上对癌细胞进行研究, 建立具有胞内信号网络的细胞群体生长、博弈和迁移等模型, 定量评估及预测肿瘤细胞的生长和侵袭能力等, 不仅可以为不同观点提供理论评论或支持, 还可以为临床决策提供重要参考信息.

从癌症治疗角度看, 癌细胞信号网络研究的一个重要目标, 是通过揭示癌细胞信号网络动力学机理, 针对信号网络中关于细胞生存、凋亡、增殖、侵袭等重要蛋白, 提出有效的调控手段, 实现对癌细胞生存、增殖、侵袭的抑制, 增强癌细胞的凋亡. 所以, 在癌细胞信号网络建模研究中, 一个重要发展方向是研究各种药物和治疗方法对癌细胞信号网络的影响, 讨论可能的最佳疗法, 或者从理论上提出一些可能的药物靶点治疗方案.

从理论方法上讲, 现有的研究手段和分析方法远不足以应付复杂的生物信号网络. 我们相信, 面对复杂的信号网络结构, 还需要发展新的研究手段, 拓宽分析能力, 提供更有效的定量刻画方法. 在此基础上, 总结生物网络动力学的普适性规律, 揭示生物网络动力学性质与拓扑性质的一般关系, 以及它们对生物功能的影响, 进而为疾病干预、药物设计提供理论基础和研究手段 [65,66].

癌症不仅是一种基因突变引发的疾病, 从单个细胞来看, 癌症可以看作是信号转导通路疾病, 而其群体繁殖和侵袭传播更与癌细胞间及其微环境的信号相互作用有密切关系. 分子生物学关于癌症的研究注重于基因“细节”, 也提供了海量的基因组、转录组、蛋白质组、代谢物组等数据. 而系统生物学则着眼于单个细胞或群体细胞的整体性质, 从系统建模角度来研究肿瘤的发生发展机理, 并讨论其复杂的动力学行为, 将会帮助我们更系统地认识细胞信号调控各种生命活动的具体机理, 探讨癌细胞中关键信号蛋白药物靶向目标, 为相应的药物治疗提供理论基础和新的思路, 并为各种癌疾病提供可能的治疗方案和理论依据.

参考文献

[1] Torre L, Bray F, Siegle R L, Ferlay J, Lortet-Tieulent J, Jemal A 2012 *CA Cancer J. Clin.* **65** 87

[2] Chen W, Zheng R, Baade P D, Zhang S, Zeng H, Bray F, Jemal A, Yu X Q, He J 2015 *CA Cancer J. Clin.* **66** 115

[3] Hanahan D, Weinberg R A 2011 *Cell* **144** 646

[4] Hanahan D, Weinberg R A 2000 *Cell* **100** 57

[5] Futreal P A, Kasprzyk A, Birney E, Mullikin J C, Wooster R, Stratton M R 2001 *Nature* **409** 850

[6] Parsons D W, Jones S, Zhang X Lin J C, Leary R J, Angenendt P, Mankoo P, Carter H, Siu I M, Gallia G L, Olivi A, McLendon R, Rasheed B A, Keir S, Nikolskaya T, Nikolsky Y, Busam D A, Tekleab H, Diaz L A Jr, Hartigan J, Smith D R, Strausberg R L, Marie S K, Shinjo S M, Yan H, Riggins G J, Bigner D D, Karchin R, Papadopoulos N, Parmigiani G, Vogelstein B, Velculescu V E, Kinzler K W 2008 *Science* **321** 1807

[7] Jones S, Zhang X, Parsons D W, Lin J C, Leary R J, Angenendt P, Mankoo P, Carter H, Kamiyama H, Jimeno A, Hong S M, Fu B, Lin M T, Calhoun E S, Kamiyama M, Walter K, Nikolskaya T, Nikolsky Y, Hartigan J, Smith D R, Hidalgo M, Leach S D, Klein A P, Jaffee E M, Goggins M, Maitra A, Iacobuzio-Donahue C, Eshleman J R, Kern S E, Hruban R H, Karchin R, Papadopoulos N, Parmigiani G, Vogelstein B, Velculescu V E, Kinzler K W 2008 *Science* **321** 1801

[8] Cancer Genome Atlas Research Network 2008 *Nature* **455** 1061

[9] Citri A, Yarden Y 2006 *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **7** 505

[10] Hood L 2003 *Mech. Ageing Dev.* **124** 9

[11] Kitano H 2002 *Science* **295** 1662

[12] Iyengar R 2009 *Sci. Signal* **2** eg3

[13] Friedman N, Linial M, Nachman I, Pe'er D 2000 *J. Comput. Biol.* **7** 601

[14] Kauffman S 1969 *Nature* **224** 177

[15] Schoeberl B, Eichler-Jonsson C, Gilles E D, Müller G 2002 *Nat. Biotechnol.* **20** 370

[16] Markevich N I, Tsyganov M A, Hoek J B, Kholodenko B N 2006 *Mol. Syst. Biol.* **2** 61

[17] Gillespie D T 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 35

[18] Kirkpatrick S, Vecchi M P 1983 *Science* **220** 671

[19] Holland J H 1975 *Adaptation in Natural and Artificial Systems: An Introductory Analysis with Applications to Biology, Control, and Artificial Intelligence* (Ann Arbor: Control & Artificial Intelligence University of Michigan Press)

[20] Jerne N K 1974 *Ann. Immunol. (Paris)* **125C** 373

[21] Kreeger P K, Lauffenburger D A 2010 *Carcinogenesis* **31** 2

[22] Khalil I G, Hill C 2005 *Curr. Opin. Oncol.* **17** 44

[23] Aldridge B B, Burke J M, Lauffenburger D A, Sorger P K 2006 *Nat. Cell. Biol.* **8** 1195

[24] Zhang X P, Cheng Z, Liu F, Wang W 2007 *Phys. Rev. E* **76** 031924.

[25] Tian X J, Zhang X P, Liu F, Wang W 2009 *Phys. Rev. E* **80** 011926

[26] Lu M, Jolly M K, Levine H, Onuchic J N, Ben-Jacob E 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **110** 18144

[27] Huang B, Xia Y, Liu F, Wang W 2016 *Sci. Rep.* **6** 28096

[28] Karin M, Lin A 2002 *Nat. Immunol.* **3** 221

[29] Perkins N D 2012 *Nat. Rev. Cancer* **12** 121

[30] Nakanishi C, Toi M 2005 *Nat. Rev. Cancer* **5** 297

[31] Karin M, Ben-Neriah Y 2000 *Annu. Rev. Immunol.* **18** 621

[32] Hoffmann A, Levchenko A, Scott M L, Baltimore D 2002 *Science* **298** 1241

[33] Parada L F, Tabin C J, Shih C, Weinberg R A 1982 *Nature* **297** 474

[34] Bos J L 1989 *Cancer Res.* **49** 4682

[35] Bos J L, Rehmann H, Wittinghofer A 2007 *Cell* **129** 865

[36] Stites E C, Trampont P C, Ma Z, Ravichandran K S 2007 *Science* **318** 463

[37] Thiery J P 2002 *Nat. Rev. Cancer* **2** 442

[38] Nakaya Y, Sheng G 2008 *Dev. Growth Differ.* **50** 755

[39] Morel A P, Lièvre M, Thomas C, Hinkal G, Ansieau S, Puisieux A 2008 *PLoS One* **3** e2888

[40] Yang A D, Camp E R, Fan F, Shen L, Gray M J, Liu W, Somcio R, Bauer T W, Wu Y, Hicklin D J, Ellis L M 2006 *Cancer Res.* **66** 46

[41] De Craene B, Berx G 2013 *Nat. Rev. Cancer* **13** 97

[42] Steinway S N, Zañudo J G, Ding W, Rountree C B, Feith D J, Loughran Jr T P, Albert R 2014 *Cancer Res.* **74** 5963

[43] Tait S W, Green D R 2010 *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **11** 621

[44] Zhao L, Sun T, Pei J, Ouyang Q 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **112** E4046

[45] Zhang X P, Liu F, Cheng Z, Wang W 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **106** 12245

[46] Zhang X P, Liu F, Wang W 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **108** 8990

[47] Beg A A, Sha W C, Bronson R T, Ghosh S, Baltimore D 1995 *Nature* **376** 167

[48] Neumann L, Pforr C, Beaudouin J, Pappa A, Fricker N, Krammer P H, Lavrik I N, Eils R 2010 *Mol. Syst. Biol.* **6** 352

[49] Takahashi R, Deveraux Q, Tamm I, Welsh K, Assa-Munt N, Salvesen G S, Reed J C 1998 *J. Biol. Chem.* **273** 7787

[50] Khoshnan A, Tindell C, Laux I, Bae D, Bennett B, Nel A E 2000 *J. Immunol.* **165** 1743

[51] Li X, Chen Y, Qi H, Liu L, Shuai J 2016 *Oncotarget* **7** 34599

[52] Futreal P A, Coin L, Marshall M, Down T, Hubbard T, Wooster R, Rahman N, Stratton M R 2004 *Nat. Rev. Cancer* **4** 177

[53] Kitano H 2004 *Nat. Rev. Cancer* **4** 227

[54] Pujana M A, Han J D, Starita L M, Stevens K N, Tewari M, Ahn J S, Rennert G, Moreno V, Kirchhoff T, Gold B, Assmann V, Elshamy W M, Rual J F, Levine D, Rozek L S, Gelman R S, Gunsalus K C, Greenberg R A, Sobhian B, Bertin N, Venkatesan K, Ayivi-Guedehoussou N, Solé X, Hernández P, Lázaro C, Nathanson K L, Weber B L, Cusick M E, Hill D E, Offit K, Livingston D M, Gruber S B, Parvin J D, Vidal M 2007 *Nat. Genet.* **39** 1338

[55] Lei X, Tian W, Zhu H, Chen T, Ao P 2015 *Scientific Reports* **5** 13597

[56] Barros R, Freund J N, David L, Almeida R 2012 *Trends Mol. Med.* **18** 555

[57] Tsukamoto T, Inada K, Tanaka H, Mizoshita T, Mihara M, Ushijima T, Yamamura Y, Nakamura S, Tatematsu M 2004 *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **130** 135

[58] Li S, Zhu X, Liu B, Wang G, Ao P 2015 *Oncotarget* **6** 13607

[59] Anderson A R, Quaranta V 2008 *Nat. Rev. Cancer* **8** 227

[60] Tomasetti C, Vogelstein B 2015 *Science* **347** 78

[61] Stratton M R, Campbell P J, Futreal P A 2009 *Nature* **458** 719

[62] Fischer K R, Durrans A, Lee S, Sheng J, Li F, Wong S T, Choi H, El Rayes T, Ryu S, Troeger J, Schwabe R F, Vahdat L T, Altorki N K, Mittal V, Gao D 2015 *Nature* **527** 472

[63] Li W, Kang Y 2016 *Trends Cancer* **2** 65

[64] Wei S C, Yang J 2016 *Trends Cell Biol.* **26** 111

[65] Bild A H, Potti A, Nevins J R 2006 *Nat. Rev. Cancer* **6** 735

[66] Wang Z, Deisboeck T S 2014 *Drug Discov. Today* **19** 145

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Dynamical studies of cellular signaling networks in cancers*

Li Xiang[1)] Liu Feng[2)] Shuai Jian-Wei[1)†]

1) (*Physics Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

2) (*Physics Department, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 6 June 2016; revised manuscript received 27 June 2016)

Abstract

Cancer, as a conundrum, is currently the biggest killer of human health. The major viewpoint of carcinogenesis is owing to somatic gene mutations. Based on such a viewpoint and the development of gene sequencing technology, extensive genomic alterations in cancer genomes have been identified. How to develop a better understanding of the link between gene mutations and carcinogenesis as well as efficient clinical cancer therapy is therefore a major challenge. Weinberg and Hanahan have suggested 10 hallmarks of cancer. The hallmarks are highly regulated by the corresponding signaling pathways. Thus, cancer itself is also a disease of dysfunction of signal transduction pathways related to multiple fundamental cell processes, including proliferation, differentiation, apoptosis, invasion and so on. Despite the signaling pathways are extremely complex in cancer cells, one can still focus on the signaling networks that govern the corresponding cell processes for modeling to discuss its dynamics and regulation functions quantitatively. Systems biology provides appropriate approach to integrate the experimental data (clinical data) and signaling pathway for a comprehensive analysis, resulting in a further prediction for optimal therapy and drug discovery. In this paper, we review the recent progress of dynamical modeling of signaling networks by using systems biology approaches that help to exploring the mechanisms of carcinogenesis. We first discuss the motif dynamics of the signaling networks. The presented generic circuit model can be decomposed into two loops and the circuit can achieve tristability through four kinds of bifurcation scenarios when parameter values are varied in a wide range. Then, we show the relative well-studied core signaling networks that regulate the cell survival, apoptosis, proliferation, invasion and energy metabolism processes. For each fundamental cell process, we individually review the dynamics of corresponding signaling network based on the systems biology approaches, including the NF-κB signaling pathway that regulates the cell survival process, the Ras signaling pathway that governs the cell proliferation process, the EMT and mitochondrial signaling pathway that modulate the cell invasion and apoptosis processes. Furthermore, two coupled signaling networks, i.e., the p53 and TNF-α signaling networks are discussed. Lastly, we review the breast cancer and gastric cancer signaling networks which contain several fundamental cell processes. The potential contribution for cancer treatment is also suggested. These dynamical modeling based on the core signaling networks can facilitate the understanding of the mechanisms of carcinogenesis and provide us the possible clues and ideas of the cancer treatment and drug design. We believe more exciting research works in this field will be stimulated in the near future.

Keywords: cancer, systems biology, cellular signaling networks

PACS: 87.19.xj, 87.18.Vf, 87.18.Mp, 82.20.Wt **DOI:** 10.7498/aps.65.178704

* Project supported by 973 program (No. 2013CB834104), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 31370830, 11175084, 31361163003) and the Fujian Province Funds for Leading Scientist in Universities.

† Corresponding author. E-mail: jianweishuai@xmu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

摄像显微技术在实验软物质物理中的应用

王华光　张泽新

Application of video microscopy in experimental soft matter physics

Wang Hua-Guang　Zhang Ze-Xin

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 178705 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.178705
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178705
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于法布里-珀罗调谐滤波器的傅里叶域锁模扫频激光光源
Fiber Fabry-Perot tunable filter based Fourier domain mode locking swept laser source
物理学报.2013, 62(6): 068703　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.068703

掺Bi离子锗铌酸盐红外发光玻璃的研究
Bi-doped germanium niobate glasses with near-infrared broad-band emission
物理学报.2012, 61(8): 086102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.086102

非晶态石英的变电荷分子动力学模拟
Variable charge molecular dynamics simulation of vitreous silica
物理学报.2011, 60(2): 026101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.026101

专题: 软物质研究进展

摄像显微技术在实验软物质物理中的应用*

王华光 张泽新†

(苏州大学软凝聚态物理及交叉研究中心, 苏州 215006)

(2016 年 6 月 12 日收到; 2016 年 7 月 26 日收到修改稿)

摄像显微技术借助强大的显微成像手段和严谨的数学物理语言, 以精密微观测量和定量图像分析为基础, 是在实空间上研究软物质体系的微观性质的重要实验技术. 一方面, 摄像显微技术为人类观察和记录微观世界提供了基本工具; 另一方面, 摄像显微技术为科学家研究微观世界的物理规律提供了无法替代的实验手段. 本文回顾了摄像显微技术的发展历史, 介绍了摄像显微的实验技术和数据处理方法, 概述了利用摄像显微技术在胶体物理研究的典型应用以及国内的最新进展. 最后, 展望了未来摄像显微技术在软凝聚态物理及交叉学科中的应用.

关键词: 摄像显微, 软物质物理, 胶体物理

PACS: 87.64.M–, 64.70.pv, 61.43.Fs, 82.70.Dd **DOI:** 10.7498/aps.65.178705

1 引 言

软物质 (soft matter) 也被称为复杂流体 (complex fluids), 是一个比较宽泛的名词术语 [1,2]. 在我们日常生活和工农业生产中常见的软物质包括: 牛奶、油漆、乳液、塑料、液晶以及生物细胞等. 这些软物质的空间尺度通常为纳米到微米级别, 这一尺度区间与可见光的波长部分重合, 因此光学显微镜成为研究软物质的最有力的工具之一. 软物质物理是在传统凝聚态物理的基础上发展起来的, 是物理学的一个新兴分支 [3,4]. 实验软物质物理结合了基础理论、实验观测、数据分析和仪器设计等方面的内容. 它主要通过对软物质体系中的物理现象进行观察和测量, 试图理解软物质体系的宏观物理性质, 总结软物质体系的微观物理规律, 指导软物质材料的设计和应用. 鉴于实验软物质物理学科交叉和涵盖广泛等特点 [5], 本文仅针对实验软物质物理中最重要的实验技术之一的摄像显微技术 [6] 进行探讨, 并介绍摄像显微技术对一种典型的软物质——胶体体系 [7] 软物质物理研究中的重要应用.

显微镜是人类史上伟大的发明, 它对生物学研究来说尤为重要, 人类对微观生物世界的认识是从显微镜发明才开始的. 1665 年, 英国物理学家 Hooke 用自己制造的显微镜观察植物组织发现了植物细胞壁. 1676 年, 荷兰科学家 Leeuwenhoek 利用显微镜发现了微生物, 开启了人类探索微观世界的大门. 在之后的 200 多年里, 显微镜的光学部件的质量得到了发展和提升, 例如各种消色差、消球差的物镜的出现和使用, 但显微镜仍然依赖人眼直接观察. 随着电子和影像技术的发展, 各种摄像设备陆续出现, 这样光学显微镜可以与摄像设备进行组合, 初步形成了摄像显微镜技术. 20 世纪 50 年代, 现代摄像显微技术开始出现. 硬件上, 现代摄像显微技术不仅校正了显微镜光路系统的各种光学畸变, 而且还普遍采用了光电倍增管和电荷耦合器等光电器件作为图像接收系统, 并配以计算机, 构成了完整的图像采集和处理系统, 从而使得摄像显微技术进入了自动化时代, 是该技术的一次质的飞跃.

长期以来, 显微镜技术一直是生物学家用来观察昆虫、细胞、细菌等生物微观结构的重要手段.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB821500) 和国家自然科学基金 (批准号: 11574222, 211741001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangzx@suda.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

物理学家使用光学显微镜技术来研究软物质体系, 例如胶体体系的结构和动力学, 却是相对较晚的事情. 最早使用显微镜来研究微观颗粒的工作可以追溯到英国植物学家Brown, 他通过显微镜观察到了花粉粒子的热运动现象, 即布朗运动(Brownian Motion). 而法国科学家Perrin则使用显微镜观察到了微观颗粒在液体中的沉降平衡, 并以此获得了1926年诺贝尔物理学奖.

传统的显微技术只能对微观物理世界进行定性观察而不能定量分析研究, 极大地限制了这项实验技术的应用. 随着计算机、摄像设备和图像处理技术的发展, 显微镜技术进入了定量的时代. 例如, Pusey等[8]早在1986年就从宏观实验上观察到了胶体体系的液态、晶态和玻璃态等多种凝聚相. 然而, 基于摄像显微技术来研究胶体体系凝聚态物理的工作却一直未见报道. 直到1996年, Crocker等[9]提出的粒子跟踪的显微图像处理技术, 摄像显微技术才真正作为定量的实验手段被软物理学家所关注. 从此, 软物质物理学领域掀起了使用摄像显微技术来定量研究胶体、乳液和生物等软物质体系凝聚态物理的热潮. 在此后的20多年中, 该领域的研究中出现了一系列里程碑性质的工作, 其中包括胶体玻璃的结构和动力学[10−12]、胶体晶体的成核和结晶[13−15]以及最近提出的胶体分子概念(colloid molecules)等[16−18]. 特别是随着激光扫描共聚焦显微镜的发明, 摄像显微技术可以对胶体体系进行三维成像, 同时辅以三维粒子跟踪的计算机程序, 实现了在三维空间上定量研究胶体体系的凝聚态物理. 同时, 基于激光扫描共聚焦显微镜的三维摄像显微技术, 打破了物理学家早期只能研究二维软物质体系的局限, 使研究诸如三维晶体熔化和三维玻璃化转变成为可能[19,20]. 另外, 随着物理、化学、工程和生物学科的交叉融合, 一些衍生的摄像显微的技术也随之发展起来, 这包括研究微观流体力学的粒子成像速度测量技术(PIV)[21]和研究软物质体系微观力学性质的微流变技术(microrheology)等[22].

摄像显微技术在经历了上百年的发展之后, 逐渐成为软物质物理实验研究中观察和测量的最重要的实验手段. 它从早期对自然界的花粉和微生物的观察到如今各种人造软物质体系的研究; 从对微观世界的定性观察逐渐发展到定量测量; 从简单的二维平面体系拓展到复杂的三维体系; 从早期的人工技术计数测量到如今计算机辅助图像分析. 摄像显微技术随着科学技术的进步, 其自身也得到了创新和发展. 各种先进的仪器制造理念和实验测量方法被引入到摄像显微技术中, 这其中就包括了2014年诺贝尔化学奖研究工作: 超分辨率显微技术. 该技术的形成和成熟就是得益于化学、生物和电子学等领域的协同发展. 这些先进技术的引入使得摄像显微技术表现出越来越强的科学生命力. 本文从摄像显微技术分类、实验测量的硬件、数据分析软件和粒子跟踪这些方面探讨了该技术在实验软物质物理中的重要应用及国内利用该技术的前沿研究, 最后展望了该技术的未来前景.

2 摄像显微技术

2.1 摄像显微的硬件

摄像显微镜是比较精密的设备, 但是基本构造却很简单. 如图1所示, 摄像显微镜硬件设备配置包括显微镜, 以及连接在显微镜光路系统中的、用于录制图像的摄像设备, 还需要能够记录并储存图像的计算机[6].

图1 摄像显微技术的硬件构成: 显微镜, 摄像设备和图像采集及存储的计算机

Fig. 1. Essential components of video microscopy: microscope, video camera and computer for image capture and storage.

无论是普通的快速照相机还是高速CCD摄影机, 都可以很容易地与显微镜联合使用, 用于录像数据采集. 其中CCD摄影机更适合研究内部移动的或者是持续变化的样品. 通过摄像镜头将被摄物体的图像聚焦至CCD芯片上, CCD根据光的强弱积累相应比例的电荷, 各个像素积累的电荷在视频时序的控制下, 逐点外移, 在经过滤波和放大器进行处理后形成视频信号输出. 另一种常见的图像采集传感器是CMOS, 其和CCD最大的差异是数据传送方式不同. CMOS中每个像素都会连接一个放大器, 即先对像素进行放大, 再整合各个放大处理

后的数据形成视频信号输出. 相比于CMOS, CCD表现出更高的灵敏度和分辨率, 并且其噪声控制等方面也要优于CMOS. CCD和CMOS图像采集技术已经得到很大发展, 性能也都有迅速提高, 本文不再做详细介绍, 有兴趣的读者可以查阅文献[23].

摄像显微技术的输出端可以是计算机的视频采集卡、火线端口(fire wire)和以太网卡端口(network card)等, 因此数据可以直接存储在计算机硬盘中. 同时, 传统的磁带录像机(VCR)也经常用在摄像显微技术中, 用于存储来自显微镜摄像设备的录像数据. 摄像显微镜的类型多种多样, 而且, 即使对于同一台显微镜, 通过简单的硬件变化, 就可以有不同的应用. 下面主要介绍软物质物理常用的三种摄像显微技术: 1) 明场显微技术; 2) 荧光显微技术; 3) 激光共聚焦显微技术.

2.2 明场显微技术

最简单常用的显微镜称为明场显微镜. 如图2所示, 光源被透镜聚焦到样品上, 物镜在样品的另一侧汇聚光线, 让使用者能够通过该显微镜看到样品的图像. 显微镜可以是正置的也可以是倒置的, 正置显微镜的物镜在样品上方而光源在下方, 倒置则相反. 正置显微镜情况更适用于浮动的样品, 如LB膜(Langmuir-Blodgett monolayer). 倒置显微镜对沉降的样品是更有效的, 如浓度很高的微粒体系. 另外, 在一些情况下, 当其他辅助设备, 例如显微操作仪(micromanipulator)或者光学镊子(optical tweezers)等需要放置在样品上方时, 需要光源在样品上方很远的地方, 这时就更加适合使用倒置显微镜[6].

通过在显微镜光路中增加不同的光学元件, 明场显微镜可以被改进成暗场显微镜(dark field microscope)、相差显微镜(phase contrast microscope)和微分干涉差显微镜(differential interference contrast microscope). 这些改进可以增强样品的光学对比度, 能够增加显微镜对折射率差异较小样品的成像能力. 这些技术经常用于生物学, 例如一般情况下细胞都是充满水的, 而细胞培养基也主要是由水组成, 这种情况下细胞样品和周围水的折射率差别较小, 明场相位角难以形成清楚的图像, 而用微分干涉差显微镜就可以达到成像的目的. 这些改进的显微技术不常用于软物质物理研究, 在此不再赘述.

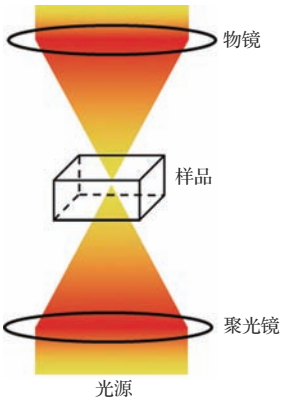


图2 正置式明场显微镜的光路示意图 光强度最高处是物镜焦点, 但样品其他部分也会被照亮

Fig. 2. Schematic of light path in a upright bright-field microscope. While the light intensity is strongest at the focal point, and the rest of the sample is also illuminated.

2.3 荧光显微技术

在明场显微镜使用过程中, 图像的反差是由于样品中含有吸光的成分或者样品折射率的差异. 然而, 当被观察样品在光学上接近于透明时, 明场显微镜就显得力不从心了. 这时就需要第二种常见的摄像显微技术——荧光显微技术[24]. 荧光显微镜通常会配置各种滤色片和反射镜来引导从光源到样品的光线. 来自显微镜荧光光源的光经过滤色片到达样品, 穿过样品时可以激发样品中的荧光分子, 进而辐射出比入射光的波长略长的发射光. 荧光显微镜一般是采用汞灯或氙灯作为激发光源, 采用高级的致冷CCD作为光检测器来检测和记录荧光图像. 随着化学和生化合成手段的进步和发展, 物理学家可以借鉴其中的荧光实验技术, 采用荧光标记技术来标记软物质样品, 或者从诸如Molecular Probes, Interfacial Dynamics和Bangs Laboratories等化学药品公司购买已经被荧光染料染色过的各种微观粒子进行实验研究. 荧光显微镜技术是一种十分强大的显微成像技术, 即使是在多组分的复杂软物质系统中, 如生物细胞或者乳液胶体混合物中, 仍然可以采用荧光染色技术将不同的组分染成不同的颜色. 这样被染料染成不同颜色的部分就可以很容易地通过分光光栅区别开来. 例如, 如果我们只关心胶体悬浮液中胶体粒子的行为, 可以通过物理吸附或者化学反应将对应的荧光染料分子直接结合到胶体微粒上; 反之, 如果我们关心的是乳液中的表面活性剂分子, 则选取对

应的荧光染料使其分散到表面活性剂分子里. 在荧光显微镜使用中, 来自荧光光源的激发光照亮整个样品, 焦平面及轴向上一定厚度的焦平面及离焦区域的荧光均到达CCD而成像. 显然, 焦平面处的图像受到轴向上非焦平面各种杂散光的干扰, 造成焦平面荧光图像模糊, 降低了系统的对比度. 而且, 由于衍射极限的限制, 其分辨率仅与照明波长处于同一个数量级, 分辨率不高. 另外, 宽场荧光显微镜成像机理决定了它只适合对薄样品成像, 不能对较厚的样品进行光学切片(optical sectioning). 因此使用荧光显微镜有一定的局限性. 但是, 由于荧光显微镜系统结构相对简单、价格低廉, 而且具有激发光频带宽、荧光效率较高以及能够对样品不同区域和不同荧光颜色组分同时成像的优点, 使其应用非常广泛.

2.4 激光共聚焦显微技术

传统的光学显微镜不适合三维显微成像, 只能研究二维的样品. 为了研究具有一定厚度的样品和观察样品内部, 人们采用匹配样品和周围溶剂的折射率的方法来减少光散射. 然而, 这又引起了另一个问题: 在没有足够的光散射时, 传统的明场显微镜又很难成像. 虽然荧光显微技术可以通过样品染色和未染色的部分的对比产生图像, 但这种技术只适合于稀释的样品, 并不适合诸如胶体玻璃这样的稠密体系. 另外, 由于样品本身几乎是透明的, 在焦平面以外的物体也会发出荧光, 并且这些荧光会与焦平面出发出的光混杂在一起透过镜头, 使其无法区分样品的荧光与背景荧光, 这就导致了严重的成像模糊问题. 为此Minsky在1957年提出了具有光学切片能力的共聚焦成像的概念. 但是, 直到1985年, Brakenhoff, Wijnaendts, van Resandt和Carlsson等才基于Minsky的共聚焦成像概念, 各自独立制造出能够用于科学研究的共聚焦显微镜[25]. 与此同时, 共聚焦显微的概念开始被商业科学仪器公司采用, 蔡司(Zeiss)和莱卡(Leica)等传统显微镜制造商相继生产出了如今科研人员还在一直使用的商业化共聚焦显微镜. 相比于传统的光学显微镜, 共聚焦显微镜提供了更加明显的光学对比性, 并且通过针孔消除杂光的技术, 从而使构建3D图像成为可能. 共焦显微镜同时也可以使用荧光技术, 但是它使用了一系列特殊光学技术手段来克服荧光显微镜成像模糊的难题, 其工作原理如图3图所示. 共聚焦显微镜系统一般采用激光作为激发光源、光电倍增管(photomultiplier tube, PMT)作为光检测器. 利用激发光和收集荧光的两个针孔共焦的原理, 即光源针孔(pinhole)汇聚光源的激发光, 检测器针孔收集来自焦平面的发自样品的荧光, 并同时阻挡大部分来自非焦平面的荧光. 这样就基本上解决了荧光显微镜系统中的非焦平面光对焦平面光的干扰, 显著提高了荧光成像的对比度和成像分辨率. 另外, 针孔还限制了图片的焦深(focal depth), 因此可以通过改变激光扫描在样品厚度方向上的位置, 得到样品不同深度的二维图像序列, 然后再通过三维重建技术, 使具有一定厚度样品的高分辨三维成像成为可能.

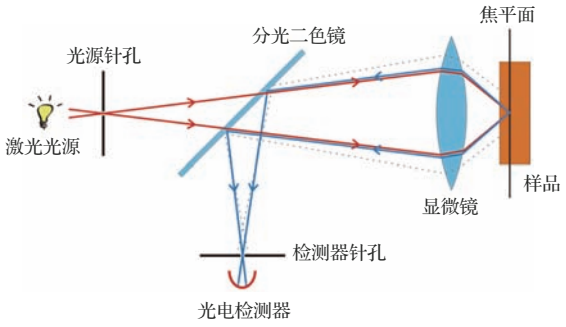


图3 激光共聚焦显微镜工作示意图[26]

Fig. 3. Principle of laser scanning confocal microscope[26].

3 摄像显微图像处理

上文介绍了获得软物质体系微观图像的各种摄像显微技术, 以及常见显微镜的硬件构成等内容, 本节将集中描述计算机辅助的微观图像处理. 内容的重点是如何将软物质体系的图片和影像转换为软物质体系组成基元的时间和空间的数值信息, 从而在微观尺度上准确跟踪软物质组成基元的运动过程, 获取定量的物理信息. 对于跟踪的算法有多种, 如交互关联(cross-correlation)、绝对误差和(sum-absolute difference)等, 有兴趣的读者可以查阅相关文献[27]. 下文主要是针对胶体粒子跟踪的常用方法进行简单的介绍.

在使用摄像显微镜对胶体粒子的运动进行观察和录像后, 可以得到关于胶体粒子运动的图像序列, 然后通过IDL, Matlab等可编程的图像处理软件, 对这些图像序列进行后续的图像处理, 从而得到粒子的位置及其位置随时间的变化, 即运动轨迹信息. 通常情况下, 摄像显微镜录像过程中采集的

图片为8级灰度图(8-bit gray scale), 如果采集的是彩色图片, 也可在后续的图像处理过程中, 通过上述图像处理软件, 将彩色图片转换为为8级灰度图.

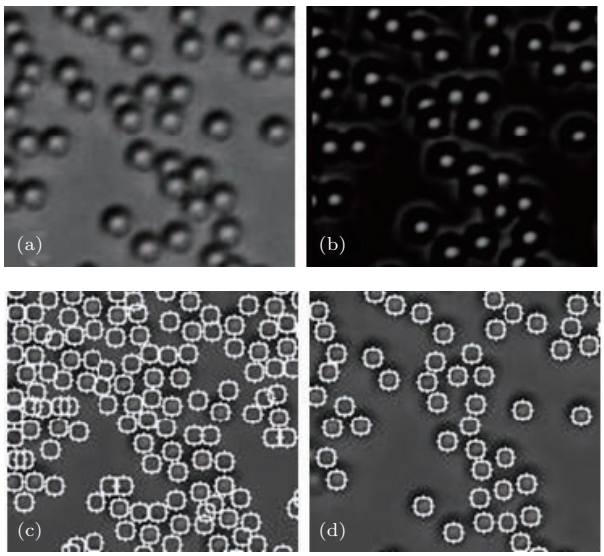


图4 (a) 通过CCD输出的原始显微镜照片; (b) 利用图像过滤增强照片的对比度; (c) 通过像素点亮度获取粒子位置, 图中圆圈为找到的可能的粒子位置; (d) 设置亮度阈值精确粒子位置

Fig. 4. (a) Microscope image from a CCD camera; (b) enhance image contrast by band-pass filtering; (c) estimate particle position by pixel brightness, the circles indicate possible positions of the particles; (d) refine threshold value of brightness to find precise positions of the particles.

胶体粒子的跟踪技术主要包括以下三个步骤[9].

1) 图像过滤. 首先, 要对原始拍摄的每一张图片进行图像过滤. 在显微拍摄过程中, 物镜、连续变焦镜头和高速摄像机都会受到空气中的尘埃、水渍等污染, 使得图像中产生杂斑点. 此外, 在图像数字化过程中, 往往也会造成图像几何失真以及图像噪音等. 这些对粒子跟踪的准确性都会造成误差. 为了消除这种影响要对图像进行预过滤. 图像的过滤是采用图像处理软件中的去除背景和滤波功能实现的, 其基本的原理是基于在图像中创建标准网格, 网格尺寸略大于被跟踪的单个粒子尺寸, 通过对每个网格的平均化处理改善图像质量, 增强图像对比度并且消除其中的背景噪音. 图4(a)给出了摄像显微技术拍摄得到的二维胶体体系的原始照片. 经过图像过滤, 可以提高图像的对比度(图4(b)), 有助于接下来对粒子位置的确定.

2) 确定粒子位置. 图像中粒子的中心位置是通过考察像素点的亮度来进行确定的. 与图像过滤的原理相似, 在过滤后的图像中要创建标准网格, 其尺寸也是在一个粒子尺寸范围, 然后在网格尺寸范围中来检测像素点的亮度, 如果在这个范围内只有一个最亮点则就将其视为可能的粒子的中心位置. 简单来说, 就是利用局部亮度极大值来确定粒子的可能位置. 图4(c)给出了利用像素点亮度找到的粒子的可能位置, 每一个圆环表示一个粒子的可能位置. 这之后再根据该位置的亮度值大小, 通过设置亮度阈值以及高斯曲线拟合亮度分布等方法, 来优化粒子的中心位置, 最后得到准确的粒子中心位置信息, 如图4(d)所示. 对于明场摄像显微技术, 如果使用100倍的物镜, 确定粒子中心的准确度可以达到几十纳米, 完全可以满足大多数软物质物理研究的需要.

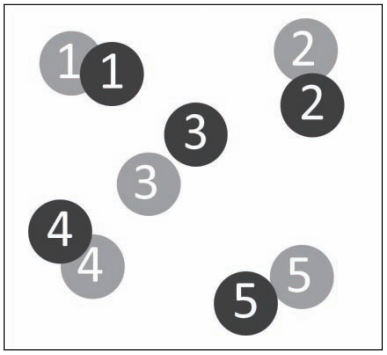


图5 粒子跟踪技术示意图 浅色表示粒子初始时刻t位置, 深色表示粒子下一时刻$t+\Delta t$位置, 基于下一时刻粒子运动的距离最小的原则就可以确定粒子初始时刻的归属, 这里相同编号表示同一个粒子

Fig. 5. Schematic particle tracking technology. Pale colour indicates the initial position of the particle, and dark represents the correspongding position of the particle after Δt time, based on the minimum distance of the particle motion. The number indicates the same particle.

3) 粒子跟踪. 确定图集中每一张图像中的粒子位置信息后, 要将邻近时刻的图像中粒子位置信息进行串联获得粒子运动轨迹. 这种技术称为粒子跟踪. 粒子跟踪技术在软物质物理的研究中有着普遍而高效的应用. 通俗地说, 技术的核心就是利用摄像显微镜拍摄到的图片, 通过一定的算法, 来跟踪样品中粒子的轨迹. 通过样品中粒子移动的视频, 计算机就能够计算处理出粒子在各个时刻的位置, 我们就可以利用这些位置信息来跟踪粒子. 粒子在下一时刻的可能位置应该是距离上一时刻位置最近的那个位置, 通过这种方法粒子就可以被跟踪到. 需要强调的是, 为了能准确地跟踪粒子, 要

求图像里的每个粒子在连续的两帧图像之间的运动距离通常不应超过一个粒子的尺寸, 否则这种跟踪方法将会产生不惟一的未来可能粒子位置, 如图5所示. 对于像胶体或细胞这些以“粒子”为主要微观图像特征的样品, 通过摄像显微技术, 我们可以在二维甚至在三维尺度上跟踪粒子, 从而研究材料二维和三维空间上结构和动力学.

4 摄像显微技术的应用与国内进展

长期以来, 摄像显微技术是生物学家用来研究细胞结构与功能的主要实验工具. 在过去的十年中, 逐渐开始被物理学家用来研究胶体、乳液和生物细胞等软物质体系的结构与动力学. 摄像显微技术不但是光散射和中子散射等凝聚态物理传统研究技术手段的有效补充, 而且更重要的是, 区别于散射技术只能得到样品的平均信息的缺点, 摄像显微技术可以研究组分不均匀的样品, 甚至研究同一个样品的指定区域, 因此摄像显微技术是研究多种组分软物质体系十分重要的实验技术, 具有传统实验技术手段不可比拟的优越性. 摄像显微技术的发展, 使得研究凝聚态物理中熔化、结晶以及玻璃化转变等重要基本物理问题取得了突破. 利用摄像显微技术, 人们可以直接观察由胶体粒子组成的体系的结构演化过程, 并从单个粒子层面来研究各种结构的形成与转变以及其对应动力学行为的基本物理机理. 下文主要介绍摄像显微技术在胶体软物质物理研究中的重要应用及其近期进展.

1986年, Pusey等在《Nature》上发表论文[8], 证明了硬球胶体的相行为是由体系的体积分数决定的, 这一点不同于原子和分子体系通常是由温度决定的相行为. 通过观察宏观样品由于布拉格散射而产生的不同颜色, Pusey等发现不同体积分数的胶体体系可以形成液态、晶态以及玻璃态等凝聚相, 如图6所示. 这说明胶体体系可以用来研究各种相转变行为, 并且由于可以被直接观察, 因而突破了原子分子体系无法在单粒子尺度进行研究的限制, 使得直接可视化的实验研究物质结构相转变成为现实.

近年来, 数字化图像处理技术的发展为研究胶体体系提供了革命性的新工具. 主要体现在显微镜摄像技术与图像处理技术的结合促成了对胶体粒子的实时跟踪. 在法国科学家Perrin用成像技术研究胶体的沉降平衡的先驱性工作的百年之后, 摄像显微技术已经用来定量研究胶体体系的各种凝聚态相变、检测外场下胶体的运动行为以及在单个粒子尺度上研究胶体体系的微观结构和动力学. 接下来, 我们将介绍摄像显微技术在研究胶体系软物质物理中的重要应用和近期国内相关的研究进展.

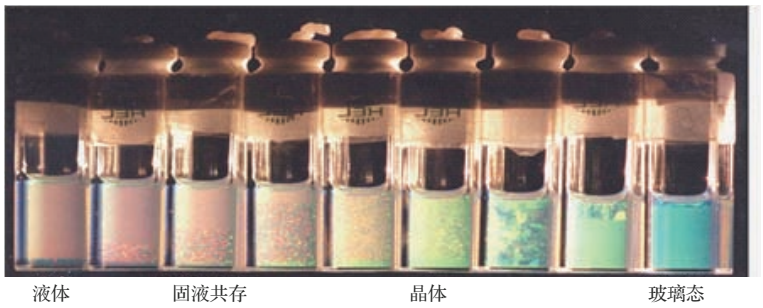


图6 胶体体系的相行为[8]

Fig. 6. Phase behavior of colloidal suspensions[8].

4.1 胶体玻璃化转变

玻璃化转变和玻璃态的本质是凝聚态物理最深刻和困难的问题之一. 利用摄像显微镜技术可以实现玻璃体系的可视化. 1995年, 荷兰科学家van Blaaderen和Wiltzius首次使用激光共聚焦显微镜研究了胶体玻璃的结构[28]. 尽管多种软物体系都可以形成广义的玻璃态, 然而胶体体系一直是研究玻璃化转变的最经典的模型体系. 胶体粒子通常被简化成为仅具有排斥体积效应相互作用的硬球, 只有当它们的表面接触, 才会表现出强烈的排斥(类似于光滑钢球). 虽然真实的原子和分子之间同时具有吸引作用和排斥作用, 但是通常认为排斥作用对于物质结构的形成起主导作用, 例如经典的

WCA 作用势模型 (Weeks-Chandler-Anderson) 就是简化和忽略了吸引力的作用[29]. 基于这一点, 硬球就可以用来模拟原子和分子晶体和玻璃的凝聚态物理行为. 硬球胶体体系的热力学参量是体积分数. 通常认为, 当胶体粒子体积分数达到临界浓度 0.58 以上时, 如果未能结晶, 体系可以被俘获在非平衡的玻璃态. 玻璃化转变的关键问题之一就是寻找微观结构上的特征来解释玻璃态体系黏度和弛豫时间激增的普遍现象. 大量的原子和分子玻璃实验结果表明, 体系在进入玻璃态时, 微观结构并没有发生可检测的变化[30]. 借助激光扫描共焦显微镜, 人们可以直接观察和测量胶体玻璃中的粒子, 同样也发现胶体玻璃的结构没有发生明显变化. 特别是人们并没有发现真正的结构关联长度尺度, 因此现在普遍认为玻璃体系中微观结构与黏度增长没有直接关联[31]. 对于玻璃微观结构的研究仅仅是摄像显微镜技术一个最典型的应用, 该技术还可以用于研究凝胶[32]、晶体[33]和乳液等[34]其他软物质体系的微观结构. 图 7 给出了二维体系下由胶体粒子组成的典型的玻璃、晶体和凝胶的显微镜图片. 三种体系的微观结构显而易见, 玻璃由两种尺寸粒子组成, 杂乱无序; 晶体是由单一尺寸的粒子构成, 呈六角密排; 而凝胶是由于在体系中粒子之间存在相互吸引作用而导致的, 呈现空间网络状.

摄像显微技术除了可以直接观察胶体玻璃的结构, 更为重要的是其可以用来精确跟踪研究胶体玻璃中粒子的运动, 即胶体玻璃的动力学. 而且, 随着快速成像显微镜技术的发展, 例如转盘式激光扫描共聚焦显微镜, 使得在三维空间上研究粒子的快速运动成为可能. 因此, 人们不但可以研究玻璃态中粒子的相对缓慢的运动, 而且可以研究体系进入玻璃态之前, 粒子处于过冷液态时的快速运动行为. 这样就可以系统地研究体系由液态转变为玻璃的完整过程, 揭示玻璃化转变过程中体系动力学行为的演化规律[35]. 图 8 给出了利用摄像显微技术研究粒子在胶体玻璃玻璃化转变中的弛豫过程. 通过显微技术获得粒子的位置信息, 从而得到粒子的运动轨迹, 并且可以计算出体系中粒子的均方位移:

$$\langle \Delta x^2(\Delta t)\rangle = \left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} |r_i(t+\Delta t) - r_i(t)|^2 \right\rangle, \quad (1)$$

其中 r 为粒子位置, Δt 为时间间隔. 随着体系体积分数的增加, 粒子的均方位移减小, 体系的动力学变慢. 在高体积分数下, 在短时间内, 粒子被其邻近的粒子“笼”住 (caging), 它们的运动被限制在“笼子”中, 此时均方位移出现一个短暂的平台期. 在更长的时间尺度上, “ 笼子”里的粒子会发生重排, 即粒子会从原来位置跳跃到到新的位置, 其相邻粒子发生改变. 图 8 (b) 的粒子轨迹直观地证明了粒子被限制在“笼子”中的运动以及从“笼子”发生跳跃的运动.

玻璃体系会表现出一些共性: 黏度和弛豫时间发散, 协同重组区 (cooperative rearrange region) 以及动力学异质性 (dynamical heterogeneity) 等[36]. 其中, 协同重组区和动力学异质性是近年来研究玻璃化转变的热点, 因为它们直接反映了玻璃化转变中两个本质的物理问题: 微观结构和动力学性质. 因此, 在微观尺度上研究玻璃化转变, 建立体系弛豫时间谱、协同重组区和微观结构以及动力学性质的关联, 才能真正有望理解玻璃化转变的微观机理和物理本质. 利用摄像显微技术结合计算机模拟,

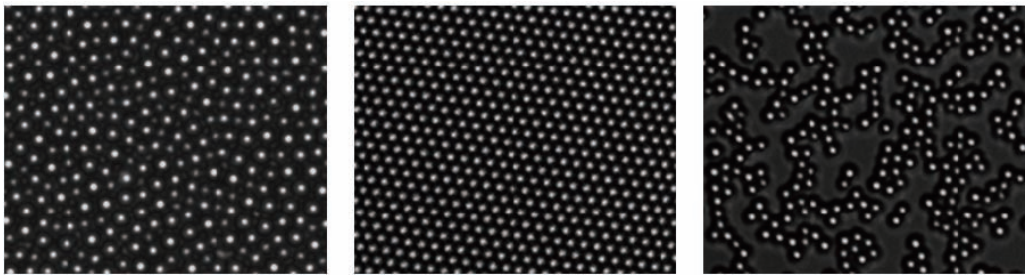


图 7 典型的二维胶体体系 从左到右依次为: 无序结构的胶体玻璃、六方密排的胶体晶体和网络结构的胶体凝胶

Fig. 7. Typical two-dimensional colloidal system. From left to right: disordered structure of the colloidal glass, hexagon packing of the colloidal crystal and network structure of the colloidal gel.

人们发现这种玻璃化转变过程中的动力学异质性与体系静态结构有序度存在着一定关联[37]. 然而二者这种关联仍然存在争论, 需要更多的实验工作进行研究验证.

最近, Zhang 等[38] 和 Xu 等[39] 利用摄像显微技术, 揭示了粒子间的相互作用对玻璃体系的协同重排以及动力学异质性的影响. 通过定义一个表征动力学异质性的物理量——四点极化率:

$$\chi_4(a,\Delta t) = N\left[\left\langle Q_2(a,\Delta t)^2\right\rangle - \left\langle Q_2(a,\Delta t)\right\rangle^2\right], \quad (2)$$

其中

$$Q_2(a,\Delta t) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \mathrm{e}^{\left(\frac{-\Delta r_i^2(\Delta t)}{2a^2}\right)}, \quad (3)$$

式中 Δt 时间间隔内粒子运动的距离为 Δr, a 是研究中所关注的长度尺度, 其物理意义类似于倒空间的波矢 $\boldsymbol{q}$. 四点极化率定量地表征了玻璃体系在一定的长度和时间尺度上运动的涨落情况. 研究表明, 当粒子间相互作用从排斥转变为吸引时, 体系的动力学变慢, 动力学异质性增强, 粒子的协同重排区由链状结构向紧密结构转变 (图 9).

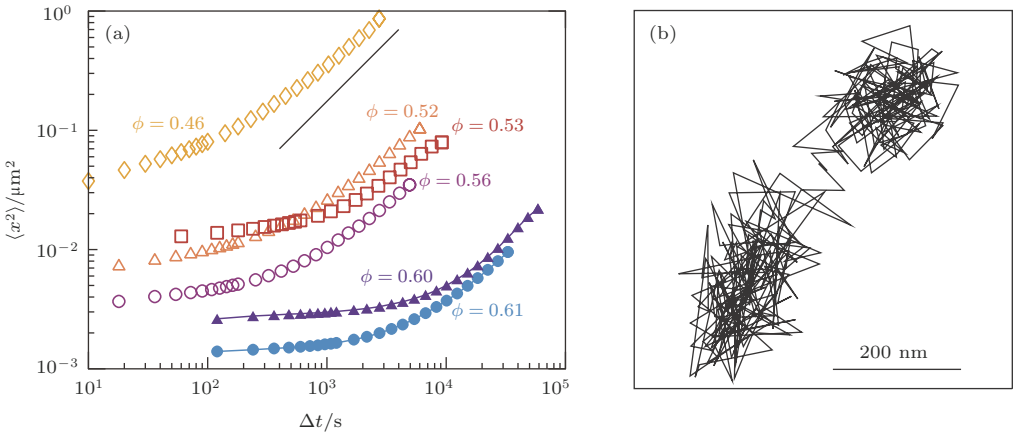


图 8 (a) 不同体积分数 (ϕ) 下胶体体系中粒子的均方位移; (b) 粒子在体积分数 $\phi = 0.56$ 体系中运动 100 min 的轨迹图 (图片来自文献 [10])

Fig. 8. (a) Mean square displacement for different volume fractions(ϕ) of colloids; (b) a trajectory of a particle in $\phi = 0.56$ system (from Ref. [10]).

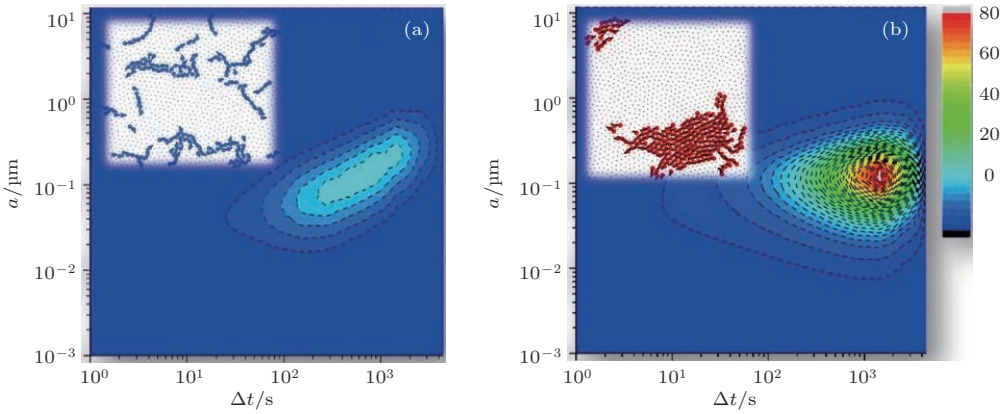


图 9 排斥力胶体玻璃 (a) 和引力胶体玻璃 (b) 的四点极化率, 内插图为协同重组区 (图片来自文献 [37])

Fig. 9. Four-point susceptibility of repulsive (a) and attractive (b) colloidal glasses. The insets are cooperative rearrange regions (from Ref.[37]).

由于玻璃为非平衡态, 所以玻璃的动力学老化研究就显得尤其重要. 利用摄像显微技术能够微观成像的特点, 可以研究胶体玻璃在老化过程中的局部结构的演化规律, 从微观层面揭示玻璃老化中体系动力学-微观结构关系[40]. 除了圆球粒子的胶体玻璃化行为, 摄像显微技术技术还拓展到了各向异性的非球形粒子的玻璃化转变的研究. 例如, 椭球就是很好的玻璃模型体系. 近期, Zheng 等[41] 利用

摄像显微技术研究了胶体椭球体系的玻璃化转变问题. 通过对椭球体系在玻璃化转变过程中弛豫时间、动力学异质性以及粒子协同重排团簇的研究, 他们发现椭球体系存在两种玻璃化转变, 分别为常见的平动玻璃化转变和具有方向性的转动玻璃化转变. 随着体系面积分数的增加, 体系先发生转动玻璃化转变, 接着再发生平动玻璃化转变. 研究还指出这种两步玻璃化转变会随着椭球粒子长径比的减小而转变为一步玻璃化转变. 这种非球形胶体粒子玻璃化转变更具有普遍意义, 这是因为真实的分子有很多都不是圆球, 圆球模型存在过于简化的缺点. 另外, Liu 等[42] 利用摄像显微技术研究了胶体玻璃中玻色峰与结构无序度的关联性. 玻色峰在玻璃体系中普遍存在, 然而对其起源一直是凝聚态物理中的一个难题. 通过研究玻色峰的影响因素, 对认识和理解玻色峰有着重要作用. 他们的研究发现, 随着体系无序度的增加, 体系态密度在低频区增强、玻色峰增高, 揭示了低频准局域声子模式与样品中无序结构存在关联.

4.2 胶体结晶

与胶体玻璃比较, 胶体晶体的表征要相对简单. 当可见光经过粒径为几百纳米的胶体构成的晶体时, 由于布拉格衍射, 人们可以在裸眼状态下就观察到五彩斑斓的颜色, 这就是猫眼石呈现出五光十色的原因. 利用摄像显微技术, 胶体晶体的这种有序结构的形成过程可以被直接观察和记录. 通常认为, 胶体晶体的形成是由熵驱动的. 例如, 在胶体硬球这样的最简单体系中, 紧密排列的硬球的自由堆积体积分数是74%, 这比混乱的硬球排列的堆积体积分数64%大, 所以在晶体状态下, 体系的熵较小, 这也可以联系胶体粒子的振动自由度增大来理解. 物质的结晶过程一直是凝聚态物理中的重要课题. 利用激光扫描共聚焦显微镜的三维成像技术人们实现了结晶临界成核过程的可视化, 从而深刻地理解结晶成核的物理规律[13,33]. 实验发现, 如果晶体区域太小或者晶核尺寸远远小于某一临界尺寸, 晶体将不能继续生长. 在胶体体系中, 通常的临界尺寸大约为100个粒子大小.

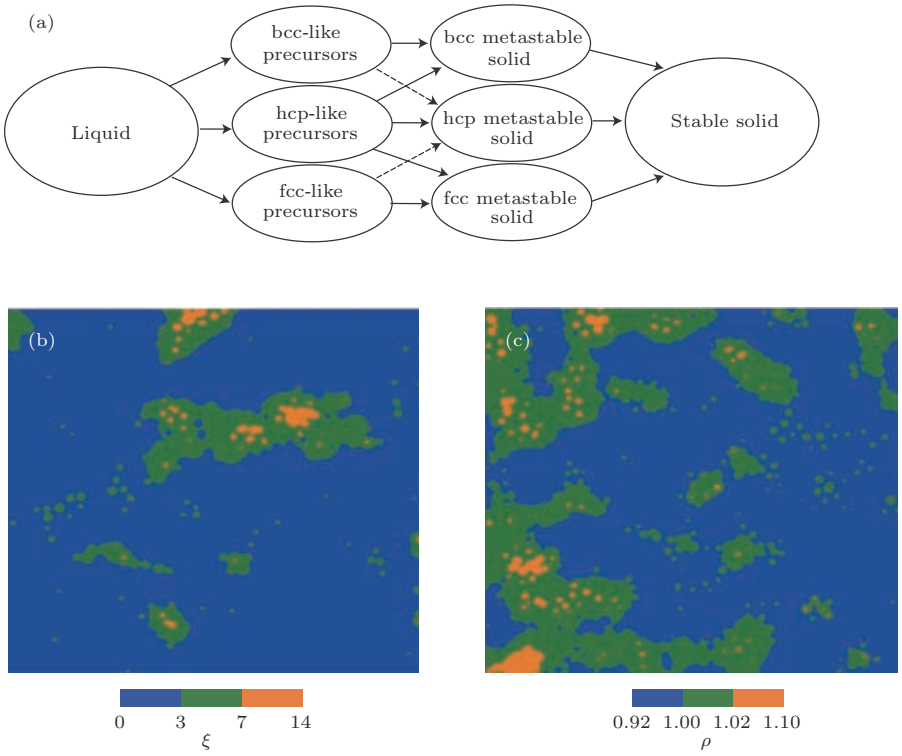


图 10 (a) 前驱调制结晶动力学, 实线表示主要路径, 虚线代表次要路径; (b), (c) 有序参量 (b) 和密度 (c) 的空间分布图, 二者无明显关联性, 成核区并非在密度高的区域发生 (图片来自文献 [43])

Fig. 10. (a) Summary of kinetics during the precursor-mediated crystallization, solid lines indicate the major pathways, and dashed lines represent the minor pathways; (b), (c) snapshots of the spatial distributions for local order parameter (b) and local density (c), a poor correlation between them is observed, and the nucleation events rarely start from the densest regions (from Ref.[43]).

最近, Tan 等[43] 利用摄像显微技术研究晶体生长的动力学过程又有新的突破. 他们的研究发现胶体体系的结晶并不是液体到晶体的简单生长过程. 在这一转变过程中会经历多种不同对称性的有序前驱体结构 (precursor structures)(图 10 (a)). 结果表明密度的改变和对称性的演化是非关联的, 揭示体系的结晶成核并非是从体系中粒子最密的区域开始的 (图 10 (b), (c)). 这些基于摄像显微技术可视化观察的结果为人们理解液-固相转变提供了新的认识和观点.

此外, Peng 等[44] 通过摄像显微技术观察了胶体体系晶体结构的固-固转变中结晶成核的直接演化过程. 研究者在单粒子尺度上考察了体系由四方晶体转变到六方晶体的演化动力学过程, 如图 11 . 结果表明, 这种固-固转变是一个两步成核过程, 先是产生一个液核即由四方晶体向液态转变, 然后再由这个中间液态开始发生结晶成核从而产生六方晶体. 文章最后指出大多数金属和合金应该也是通过这种中间液相而发生固-固相转变的. 利用胶体体系来研究金属材料中结晶相转变的问题可以很好地弥补无法直接在单粒子尺度微观上直接观察金属材料中粒子的动力学行为这一难点, 成为最近胶体研究领域的热点之一. 近期有报道考察了冷却速率对胶体结晶过程的影响, 发现晶粒的生长与冷却速率的关系与金属体系具有相似的演化规律[45]. 这些研究表明胶体体系可以作为很好的模型体系来研究金属材料中难以直接可视化测量相关结构性能转变等问题.

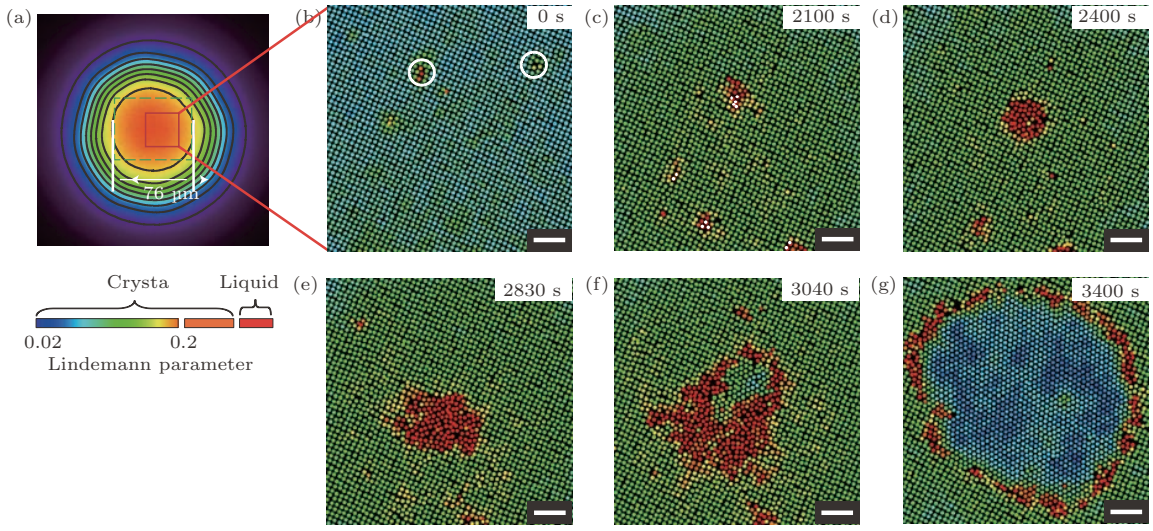


图 11 四方晶体向六方晶体的转变过程 (a) 样品 x-y 剖面温度梯度, 等高线直接温差为 0.2 °C, 中心红色方框为所观察的区域 (b)—(g); 颜色是根据左侧 Lindemann 参量的值进行标定的, 结果表明, 在六方晶体成核之前体系先进入一个中间液相区 (图片来自文献 [44])

Fig. 11. Square-to-hexagonal crystal transition: (a) Temperature profile in the xy-plane, the contour spacing is 0.2 °C, the red square is the area shown in Fig.(b)–(g). The colours represent different values of the Lindemann parameter. The results indicate there is a liquid phase before the nucleation of the hexagonal crystal (from Ref. [44]).

4.3 胶体晶体熔化

熔化是自然界中一种常见的物理现象, 研究熔化现象对与凝聚态物理、材料科学以及纳米技术等领域都具有十分重要的科学意义和应用价值. 尽管人们研究熔化已有近百年的历史, 但是仍然缺少一个完整的、基础层面上的理论来解释各种熔化现象. 对于三维晶体的熔化, 通常认为是固-液一级相变. Alsayed 等[19] 利用摄像显微技术首次在实验上观察到三维晶体是如何从晶体内部开始熔化的. 他们利用微米尺寸的热敏胶体 NIPAM(N-异丙基丙烯酰胺) 粒子构成三维晶体样品. 这种 NIPA 胶体球是由 NIPA 高分子链通过交联形成, 这种网状的镂空的结构使其内部含有大量的水. 当温度升高, NIPA 球收缩将水挤出, 直径会变小, 从而可以调节温度来精确地改变体积分数, 被广泛用于研究胶体体系的各种相转变. 当这种三维胶体晶体被平滑的玻璃样品池所包裹时, 表面熔化现象被抑制, 因此熔化从晶畴界面上开始 (见图 12), 这种转变过程也可以被称为预熔化 (pre-melting), 因为它类似于

固体在稍低于熔点时表面就熔化出薄的液体层的现象. 近期, Wang 等[46] 通过摄像显微技术, 利用光束加热 NIPA 胶体单晶内部, 研究了三维晶体均匀熔化时液体成核过程. 研究表明, 通常认为的热激发导致缺陷然后缺陷运动扩散最终导致熔化并非是晶体均匀熔化的机理. 相反地, 他们观察到晶格中邻近粒子在不破坏晶格结构的情况下发生了环状运动, 形成局部高震动区域. 在这些高震动区域的作用下最终导致了液体成核, 使得晶体发生熔化. 该研究使得人们首次在单粒子尺度上观察了三维晶体均匀熔化, 为理解均匀熔化的转变过程和物理机理提供了直接的实验测量结果.

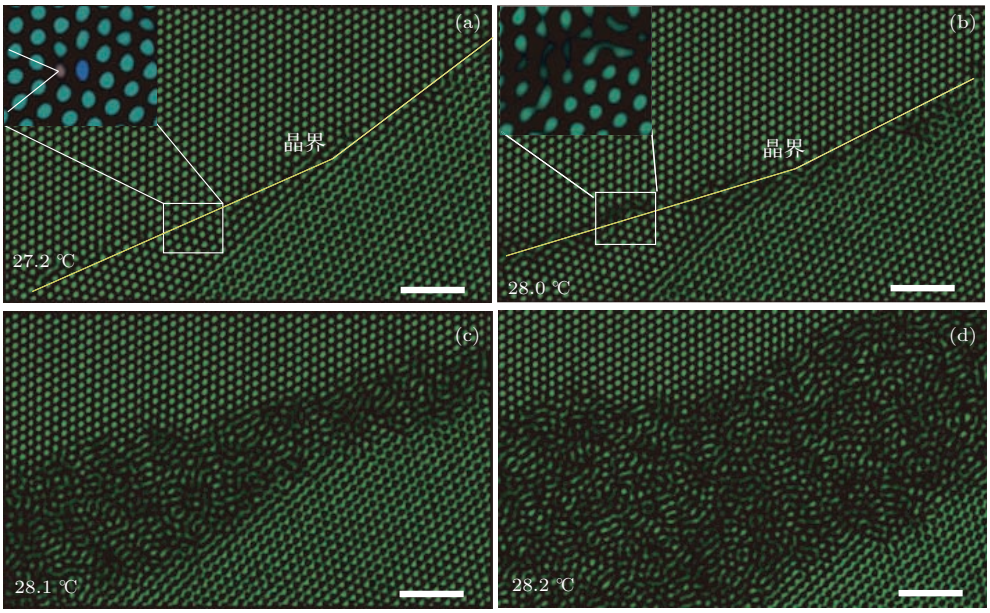


图 12 三维胶体晶体从晶界熔化的显微镜照片, 晶体的熔化从晶界交界处开始 (图片来自文献 [19])

Fig. 12. Microscopy images for the melting in three-dimensional colloidal crystal. Crystal melts from the grain boundary (from Ref. [19]).

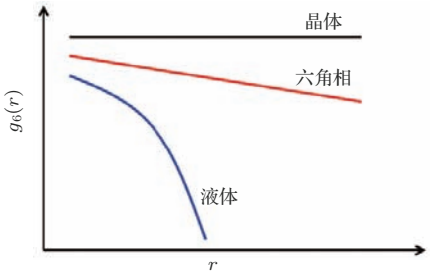


图 13 取向关联函数 $g_6(r)$ 对 r 的对数-对数坐标图

Fig. 13. Logarithmic plot of orientational correlation function $g_6(r)$ vs r.

对于二维晶体的熔化, 其熔化机理相比于三维晶体的情况又有所不同. 目前普遍被人们接受的一个理论是 KTHNY 理论, 它最早由 Kosterlitz 和 Thouless 提出, 经过 Halperin, Nelson 和 Young 三人的完善最终形成的理论. KTHNY 理论指出二维熔化不是通常认为的固-液一级相变, 而是有固相-中间相-液相这样的两个相变过程[47]. 这里的中间相称之为六角相 (hexatic phase), 六角相具有短程的平移有序性和准长程的取向有序性. 然而这种两步相变过程依然备受争论, 对其研究一直没有间断. 二维熔化中的相转变可以通过计算体系中粒子的取向关联函数 $g_6(r)$ 来进行判定:

$$g_6(r=|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|)=\langle\psi_{6i}^{*}\psi_{6j}\rangle\,, \tag{4}$$

其中, $\psi_{6j}=\dfrac{1}{n}\left(\sum\limits_{k=1}^{n}\mathrm{e}^{6\mathrm{i}\theta_{jk}}\right)$ 为取向有序参量 (orientational order parameter), $\boldsymbol{r}$ 是粒子的位置矢量. 如图 13 所示, 取向关联函数不发生衰减, 表明体系为晶体; 当呈现对数指数衰减时, 表明体系为中间相-六角相; 而当发生 e 指数衰减时, 表明体系进入液态. 借助摄像显微技术, Peng 和 Han 等[48] 利用 NIPAM 胶体粒子研究了胶体晶体薄膜的熔化过程. 结果发现当薄膜为单层时, 体系相转变符合 KTHNY 理论, 即二维熔化发生两步相转变: 晶体-六角相-液体. 改变薄膜层数, 熔化相转变行为发生变化. 薄膜层数非单层时, 中间相消失. 近期的计算机模拟工作发现粒子的相互作用对于二维熔化相转变有着重要影响, 可以导致不同的相转变行为[49,50], 有待使用摄像显微技术选用合适的胶

体体系进行实验上的考察和验证. 值得一提的是, 虽然对二维熔化的研究很多, 但多数还是针对于结构的演化, 而对于二维熔化中体系动力学演化及其物理机理的研究却相对较少.

5 展 望

继光散射、X射线散射和中子散射技术之后, 摄像显微技术成为研究软物质的凝聚态结构和动力学又一项非常重要并且不可或缺的实验技术. 使用摄像显微技术, 物理学家实现了在单粒子层面直接观察和测量研究胶体等软物质的相变、微观相互作用和自组装行为等物理现象和过程, 为理解凝聚态物理基本问题提供了强大而有力的实验研究手段. 本文从硬件和研究体系两方面简要展望了摄像显微技术在软凝聚态物理及交叉学科中应用的未来.

1) 硬件设备发展. 传统的光学显微镜的分辨率由于受到阿贝极限的限制, 远远不能满足人们对微观世界探索的需要, 人们迫切需要分辨率更高的显微技术. 2014年诺贝尔化学奖的三位得主以创新的手段"突破"了这一极限, 使光学显微镜的分辨率从微米级提高到纳米级, 这一技术的发现使显微镜进入纳米显微镜时代. 利用超高分辨率显微镜, 可以让科学家们在分子水平上对活体细胞进行研究, 如观察活细胞内生物大分子、细胞器微小结构以及细胞功能如何在分子水平表达, 这对于理解生命过程和疾病发生机理具有重要意义. 其次, 要想对不断演化的软物质微观世界进行探索, 还需要进一步提高摄像显微镜的图像采集速度, 从而拓展其应用空间. 例如, 对软物质在剪切场和流场的研究, 或者对具有内部运动的样品或活细胞的研究, 都要求摄像显微技术配置更高帧频的摄像装置和高速存储设备. 而且, 对于三维样品, 使用的共聚焦显微技术还要有高速度的扫描模式, 才能精确地观察和测量体系的结构和动力学演化行为.

2) 研究体系多样性. 目前对胶体软物质物理的研究仍然主要被局限于球形粒子. 已经有大量的计算机模拟结果表明, 粒子的形状也是决定胶体粒子凝聚态相行为的重要参数. 随着近年来化学合成技术的发展, 非球形胶体粒子的制备技术已经日渐成熟. 这样通过摄像显微技术就可以研究粒子形状如何影响胶体凝聚态结构和动力学, 上文也提到了利用椭球胶体粒子来进行相关研究, 并且受到越来越多的关注. 对于电场、流场下等非平衡胶体体系的凝聚态物理, 其理论尚不完善, 缺少微观尺度上定量的物理实验研究, 摄像显微技术将在这些非平衡态体系的研究中发挥非常重要的作用. 此外, 摄像显微技术还可以用来研究具有自组装行为的胶体体系, 通过该技术可以精准地观察微观粒子的自组装行为的演化过程, 为理解和认识各类自组装行为的物理机理提供了强有力的技术手段. 这些采用摄像显微技术研究胶体软物质各类体系的研究工作, 不但可以加深理解固、液、气的相变等微观过程, 对凝聚态物理有基础科学意义, 同时也对人们制备软物质材料及其应用相关的材料科学和纳米技术等领域具有现实指导意义.

参考文献

[1] Ouyang Z C 1999 *Science* **51** 3 (in Chinese) [欧阳钟灿 1999 科学 **51** 3]

[2] Degennes P G 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 645

[3] Jones R A L 2002 *Soft Condensed Matter* (Oxford: Oxford University Press)

[4] Lu K Q, Liu J X 2009 *Physics* **7** 453 (in Chinese) [陆坤权, 刘寄星 2009 物理 **7** 453]

[5] Liu J X, Lu K Q 2006 *Introduction to Physics of Soft Matter* (Beijing: Peking University Press) (in Chinese)[刘寄星, 陆坤权 2006 软物质物理学导论 (北京: 北京大学出版社)]

[6] Inoué S, Spring K R 1997 *Video Microscopy: The Fundamentals* (New york: Plenum Press)

[7] Hunter R J 2001 *Foundations of Colloid Science* (New york: Oxford University Press)

[8] Pusey P N, Vanmegen W 1986 *Nature* **320** 340

[9] Crocker J C, Grier D G 1996 *J. Colloid Interf. Sci.* **179** 298

[10] Weeks E R, Crocker J C, Levitt A C, Schofield A, Weitz D A 2000 *Science* **287** 627

[11] Pusey P N, Zaccarelli E, Valeriani C, Sanz E, Poon W C K, Cates M E 2009 *Philos. T. R. Soc. A* **367** 4993

[12] Lu P J, Weitz D A 2013 *Annu. Rev. Conden. Matter Phys.* **4** 217

[13] Gasser U, Weeks E R, Schofield A, Pusey P N, Weitz D A 2001 *Science* **292** 258

[14] Lowen H, Oguz E C, Assoud L, Messina R 2012 *Adv. Chem. Phys.* **148** 225

[15] Yunker P J, Chen K, Gratale M D, Lohr M A, Still T, Yodh A G 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 056601

[16] Chen Q, Whitmer J K, Jiang S, Bae S C, Luijten E, Granick S 2011 *Science* **331** 199

[17] Sacanna S, Irvine W T M, Chaikin P M, Pine D J 2010 *Nature* **464** 575

[18] Wang Y F, Wang Y, Breed D R, Manoharan V N, Feng L, Hollingsworth A D, Weck M, Pine D J 2012 *Nature* **491** 51
[19] Alsayed A M, Islam M F, Zhang J, Collings P J, Yodh A G 2005 *Science* **309** 1207
[20] Ovarlez G, Barral Q, Coussot P 2010 *Nat. Mater.* **9** 115
[21] Westerweel J, Elsinga G E, Adrian R J 2013 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **45** 409
[22] Waigh T A 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 685
[23] Wang Q Y 2003 *Image Sensor Application Technology* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) (in Chinese) [王庆友 2003 图像传感器应用技术 (北京: 电子工业出版社)]
[24] Diaspro A 2011 *Optical Fluorescence Microscopy* (Berlin: Springer Publishing Company)
[25] Paddock S W 2014 *Confocal Microscopy: Methods and Protocols* (New York: Springer Humana Press)
[26] https://en.wikipedia.org/wiki/Confocal_microscopy W C M [2016-06-12]
[27] Cheezum M K, Walker W F, Guilford W H 2001 *Biophys. J.* **81** 2378
[28] Vanblaaderen A, Wiltzius P 1995 *Science* **270** 1177
[29] Hansen J P, McDonald I R 1976 *Theory of Simple Liquids* (Waltham: Academic Press)
[30] Langer J S 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 042501
[31] Royall C P, Williams S R 2015 *Phys. Reports* **560** 1
[32] Joshi Y M 2014 *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **5** 181
[33] Gasser U 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 203101
[34] Cohen-Addad S, Hohler R 2014 *Curr. Opin. Colloid In.* **19** 536
[35] Hunter G L, Weeks E R 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 066501
[36] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259
[37] Kawasaki T, Tanaka H 2011 *J. Phys. Condens. Matter.* **23** 194121
[38] Zhang Z, Yunker P J, Habdas P, Yodh A G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 208303
[39] Xu W S, Sun Z Y, An L J 2012 *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **86** 041506
[40] Yunker P, Zhang Z, Aptowicz K B, Yodh A G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 115701
[41] Zheng Z, Ni R, Wang F, Dijkstra M, Wang Y, Han Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 3829
[42] Liu H X, Chen K, Hou M Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 116302 (in Chinese) [刘海霞, 陈科, 厚美瑛 2015 物理学报 **64** 116302]
[43] Tan P, Xu N, Xu L 2014 *Nat. Phys.* **10** 73
[44] Peng Y, Wang F, Wang Z, Alsayed A M, Zhang Z, Yodh A G, Han Y 2015 *Nat. Mater.* **14** 101
[45] Wang L L, Wang Z J, Lin X, Wang J C, Huang W D 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 106403 (in Chinese) [王理林, 王志军, 林鑫, 王锦城, 黄卫东 2015 物理学报 **65** 106403]
[46] Wang Z, Wang F, Peng Y, Zheng Z, Han Y 2012 *Science* **338** 87
[47] Strandburg K J 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 161
[48] Peng Y, Wang Z, Alsayed A M, Yodh A G, Han Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 205703
[49] Bernard E P, Krauth W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 155704
[50] Kapfer S C, Krauth W 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 035702

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Application of video microscopy in experimental soft matter physics*

Wang Hua-Guang Zhang Ze-Xin†

(*Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

(Received 12 June 2016; revised manuscript received 26 July 2016)

Abstract

Combining precise microscopic measurement with quantitative image analysis, video microscopy has become an important, real space experiment technique to study the microscopic properties of soft matter systems. On the one hand, it provides a basic tool to observe and record the microscopic world. On the other hand, it offers a essential experiment method to study the underlying physics of the microscopic world. This paper reviews the development of the video microscopy, introduces the corresponding hardware and video processing software, and summarizes the typical applications, and recent progresses of video microscopy in colloidal suspensions. The future of the video microscopy in the soft condensed matter physics and interdisciplinary research is discussed.

Keywords: video microscopy, soft matter physics, colloid physics

PACS: 87.64.M–, 64.70.pv, 61.43.Fs, 82.70.Dd **DOI:** 10.7498/aps.65.178705

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2012CB821500) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574222, 21174101).

† Corresponding author. E-mail: zhangzx@suda.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

从``纳米原子"到``巨型分子"的软物质研究

张文彬　陈尔强　王晶　张维　王林格　程正迪

Soft matters from ``nano-atoms" to ``giant molecules"

Zhang Wen-Bin　Chen Er-Qiang　Wang Jing　Zhang Wei　Wang Lin-Ge　Cheng Stephen Z. D.

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 183601 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.183601
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.183601
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

新型高效聚合物/富勒烯有机光伏电池研究进展
Recent development of polymer/fullerene photovoltaic cells
物理学报.2012, 61(19): 194213　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.194213

四磺酸基苯基卟啉荧光增强苯的高阶受激拉曼散射
Enhancing stimulated Raman scattering of benzene high-order Stokes lines by fluorescence of 4-sulfphenyl porphyin in liquid-core optical fiber
物理学报.2011, 60(8): 084211　http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.084211

专题: 软物质研究进展

编者按 在物理学研究的早期历史上, 很多享誉世界的大科学家, 如爱因斯坦、朗缪尔、弗洛里等, 都对软物质物理的发展做出过开创性贡献. 自 de Gennes 1991 年正式提出“软物质”概念以来, 软物质物理学发展更为迅猛, 不仅极大地丰富了物理学的研究对象, 还对物理学基础研究, 尤其是与复杂体系、非平衡现象 (如生命现象) 密切相关的物理学提出了重大挑战. 作为物理学与数学、化学、生物学、工程等学科的重要交叉点, 软物质物理的研究无疑对推动多学科的交集协同发展有着极其重要的作用.

2005 年, 著名学术期刊《Science》在创刊 125 周年之际提出了 125 个世界性科学前沿问题, 其中 13 个直接与软物质交叉学科有关. 其中“自组织的发展程度”更是被列入前 25 个最重要的世界性课题中的第 18 位, “玻璃化转变和玻璃的本质”也被认为是最具有挑战性的基础物理问题以及当今凝聚态物理的一个重大研究前沿. 2007 年, 美国物理学会凝聚态物理委员会 (CMMP 2010 Committee) 发布报告《凝聚态与材料物理: 我们身边的科学》, 列出未来十年物理学面临的六个重大课题, 其中四个直接与软物质和生命系统相关. 2013 年, 以 John Hemminger 教授为首的委员会在给能源部的一份报告中写到: “对物质宏观行为至关重要的功能的结构叠加, 往往不是起源于原子或纳米量级, 而是发生在介观尺度 …… 我们已准备好揭开并控制介观尺度功能的复杂性. ”在这个尺度上, 经典的微观科学 (连续) 与现代的纳观科学 (量子) 产生了碰撞, 这将对未来几十年的研究产生深远影响, 而软物质的结构特征正好体现在该尺度上.

由于迷人的物理性质, 以及巨大的实用价值、社会需求, 软物质研究已经成为当代物理学乃至整个物质科学的重要组成部分, 其基础性、复杂性、新奇性将为物质科学的发展注入源源不断的活力. 软物质研究对材料、能源、环境、医药健康等人类面对的重大问题也有着深远的影响, 对我国的国计民生具有重大的战略价值.

本刊组织的“软物质研究进展”专题, 在第 17 期和 18 期分两部分就软物质研究中的发展现状和最新的研究成果进行总结与回顾. 从软物质中的理性连续介质、生物膜泡的理论研究, 到胶体及颗粒多相材料; 从高分子物理相关研究, 到超分子凝胶与介观结构的结构与性能的关系; 从“纳米原子”到“巨型分子”、干活性物质的动力学理论, 到受限液晶系统的理论新进展, 都做了深入浅出的总结与分析. 在低维材料与相关性能方面, 本专题包括了准一维、二维受限空间到生物以及材料表面、蛋白纤维的组装动力学、管腔结构软组织的三维形貌失稳、水的奇异性质与液-液相变、微观尺度下的水、仿生多尺度超浸润界面材料等体系. 在相关实验技术方面, 本专题着重介绍了仿生微流控的发展与应用、场诱导智能软物质材料研究进展、高分子薄膜表征技术、弹性蛋白力学特性的单分子力谱研究、单分子操控技术以及摄像显微技术在实验软物质物理中的应用. 生物物理与生物医学是软物质物理研究的重要分支, 为此, 本专题涵盖了 DNA 及 DNA 分子计算、细菌运动中的物理生物学、癌细胞信号网络动力学研究、蛋白质结构预测、癌细胞体外实验模型及成型技术现状和展望等.

鉴于软物质研究的交叉学科的特点与体系的多样性与复杂性, 本专题只能对该领域一些重点方向的最新进展进行介绍, 帮助读者了解该领域的特点与概貌, 以期抛砖引玉, 为推动对软物质研究的进一步深入尽微薄之力.

(客座编辑: 中国科学院理论物理所研究所 欧阳钟灿;
新加坡国立大学物理系, 厦门大学物理科学与技术学院 刘向阳)

专题: 软物质研究进展

从“纳米原子”到“巨型分子”的软物质研究*

张文彬[1)†] 陈尔强[1)] 王晶[2)] 张维[3)] 王林格[2)] 程正迪[2)3)‡]

1) (北京大学化学与分子工程学院, 软物质科学与工程中心, 高分子化学与物理教育部重点实验室, 北京 100871)

2) (华南理工大学, 华南软物质科学与技术高等研究院, 广州 510640)

3) (College of Polymer Science and Polymer Engineering, University of Akron, Akron Ohio 44325-3909, USA)

(2016 年 8 月 2 日收到; 2016 年 8 月 22 日收到修改稿)

本文通过分析软物质科学发展的趋势, 回顾了“纳米原子”与“巨型分子”这类新型软物质材料的发展历程, 总结了“纳米原子”的结构特点以及“巨型分子”自组装的若干特色, 提出将“纳米原子”作为“巨型分子”的基本“结构子”和“功能子”, 以实现模块化的精确结构高分子理性设计与精准合成, 并进一步实现其可控组装, 调节其多级结构 (特别是 1—100 nm 尺度的结构), 最终实现其多样的功能化. 这种具有高度刚性构型和固定形状尺寸的大分子有别于传统大分子的柔性链式结构, 在组装中也呈现出了与传统大分子截然不同的有趣相态和相结构, 是大分子科学的一类新元素, 值得进行深入研究.

关键词: 纳米原子, 巨型分子, 分子纳米粒子, 大分子

PACS: 36.20.–r, 42.70.Jk, 47.57.Ng, 64.75.Yz **DOI:** 10.7498/aps.65.183601

1 引 言

人类社会的进步和发展显著地依赖于新材料的发现和应用. 在历史上, 人类社会的发展阶段可以依据材料来划分为石器时代、青铜器时代和铁器时代. 自西方的工业革命以来, 黑色金属、有色金属和合金以及半导体等“硬”材料的广泛应用引领了人类的三次工业革命, 彻底改变了人类在自然环境下生存和进化的能力. 至今, 与此相关的物理、化学、材料和工程学的研究发展也已趋于成熟. 从新材料的趋势和对人类社会的进一步发展来看, 我们必须高度重视对“软物质”的理论和应用基础的研究以及对新材料和新技术的开发 [1]. 软物质在自然界 (包括生命体系)、日常生活和现代工业技术中普遍存在 [2]. 与“硬物质”不同, 软物质的一个基本特征是能够对外界微小的作用产生强烈、敏感的非线性响应 [3,4]. 这使得软物质研究有可能开拓出新的、重要的应用前景.

软物质科学的研究和相关技术的创新开发在本质上是跨学科、跨领域的. 但是长期以来, 对软物质的探索共存于两种相互独立的、具有不同类型的研究体系之中. 一方面, 人们习惯于将软物质置于化学、理论和实验物理或应用生物学等传统学科的框架之中去考察. 另一方面, 人们也常常根据材料的结构和功能以及它们的应用, 将软物质分为高分子、胶体、表面活性剂、生物大分子等几类, 分别从单一材料的角度来加以研究 [2]. 虽然以往的科研和材料开发工作在这两种独立体系中都取得了显著的进展和成就, 但这种按不同学科或不同材料进行单独研究的模式事实上还不足以真正透彻地理解软物质基础理论的本质和全景并与创制新材料的

* 国家自然科学基金 (批准号: 21674003, 21474003, 91427304)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2015AA020941) 和 NSF of USA(批准号: DMR-1409972, DMR-0906898) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wenbin@pku.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: scheng@uakron.edu

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

实践完美地结合, 也不能满足当前高度交叉性科学的发展和高端技术的创新要求. 就当前学科建设所面临的重大挑战而言, 打破传统学科划分的壁垒, 促进学科间的交叉与融合也是必由之路.

软物质科学研究的主旨在于力求以一个统一的科学观念来认识具有不同结构和功能的材料或体系的共性, 从而促进科学和工程的进步[5]. 与传统的由宏观到微观、由简单到复杂的科学分析方法有所不同, 软物质科学研究更强调整体, 致力于利用各类经典学科的互补性来同时研究多空间和多时间尺度上的结构和运动的多样性, 着重考察体系的复杂性、易变性和非平衡态[6]. 本文就软物质科学中的几个化学和物理问题进行探讨.

化学合成是软物质科学和材料的物质基础. 在有机和无机等传统化学中, 合成方法学的发展已经渐趋成熟, 而今天更多地是综合各种方法, 将其作为工具去合成新型的具有各种功能的分子. 同时, 软物质科学和材料的研究也向化学合成提出新的要求和挑战. 例如, 人们会问"我们需要怎样的功能基团才能使材料展现出特定的性质", 或者"what would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them?"[7] 这个问题启示科学家们要走出传统上对于分子认知的范畴. 就小分子而言, 分子的精确结构是不难得到的. 可是对大分子来说, 将可控的分子不均一性及其相关的精确结构引入合成的大分子, 拓展合成大分子的基元结构, 实现更为复杂的功能, 就不仅需要化学体系的更为复杂的精准合成, 还需要对分子在三维空间中排列的精准控制[8]. 在软物质体系中, 大分子常常是体系的核心. 所以, 如何在大分子中实现快速精准合成以及利用超分子工程实现其结构调控一直是我们面对的重大挑战. 在过去近十五年的时间里, 我们对新的大分子体系进行了深入的思考和大胆的探索, 提出了一类新型的软物质大分子: 基于"纳米原子(nano-atoms)"的"巨型分子(giant molecules)". 在本文中, 我们将回顾这一类有趣的软物质的发展历程及其结构和自组装的特色.

2 从"纳米原子"到"巨型分子"

这些研究都起始于一个简单的问题, 也是一个思想实验: "如果把原子的尺寸放大到纳米级别, 那么以这种纳米基元为单位构建的'小分子类似物'会具有什么样的性质呢?"如果我们把这种纳米尺度的基元设想成所谓的"纳米原子"元素, 那么由这些"纳米原子"组建而成的具有精确结构的大分子就可以被称为"巨型分子"[9]. 当然, 在自然界中, 纳米尺寸的原子是不存在的. 但是, 许多纳米尺寸的基元可以具有一些原子所拥有的基本特性, 比如说, 它们的结构具有一定的独立性, 彼此之间不能相互渗透, 不可穿透、不可压缩, 具有可控的尺寸、确定的对称性等. 这些基元可以被认为是"纳米原子". 同时, 由于它们的尺寸是在纳米级别, 因此拥有更多可以精确修饰的表面位置, 这就提供了更多的通过微调其功能化基团来精确控制其相互作用的可能性. 将这些"纳米原子"依次连接, 是否就可以准确而迅速地构建"巨型分子"?

"纳米原子"的概念在物理学、特别是半导体物理学中早已备受关注. 二十世纪七十年代末, 为了描述由金属原子组成的、具有统一的、离散的分子轨道的原子团簇或纳米粒子[10], 人们提出了"人工原子(artificial atoms)"的概念. 在有机分子基元方面, Tomalia 等[11,12] 提出一大类独立的、精确定义的、具有不同尺寸和表面官能团的树枝状大分子(dendrimer)可以被称为"纳米元素(nanoelements)". "纳米尺度原子(nanoscale atom)"的概念则在最近由 Nuckolls 等[13] 提出, 用以描述一些原子团簇化合物作为一个整体, 通过相互作用形成具有独特电学性质的固体材料. 此外, 也有人提出以"超级原子(superatom)"来形容原子团簇化合物[14]. 这些团簇还可以进一步连接形成杂合物, 因为它们一般都具有超大的尺寸, 所以也被称之为"纳米分子(nanomolecules)"[15]. 宽泛而言, 这些提法在某种程度上拓展了元素周期表的维度. 这些不尽相同的名词的提出, 事实上反映了人们对于在纳米尺度上独立的、具有可预测组装行为的一类基本组建单元的期许.

以不同方式连接不同"纳米原子", 就可以模块化地设计出一些与小分子形状类似、但尺寸放大的"巨型分子". 典型的例子包括巨型表面活性剂、巨型多面体和纳米不对称粒子(图 1). 最早的分子设计思路完全来自于小分子中的对应物[16−18]. 比如巨型表面活性剂具有极性的头基和疏水的尾链(可以是柔性的, 也可以是刚性的), 其相对比例与小分子表面活性剂类似, 但其整体尺寸又和传统高分子

比较接近, 其组装也就兼具了小分子和大分子的优点[17,19,20]; 巨型多面体是由纳米原子构建的具有多面体外形的分子, 如最简单的正四面体、正八面体等[21]; 而纳米不对称粒子(或形状两性体)则是一类由几何形状不同或者化学组成不同的两部分连结而成的两亲性类似物[22,23]. 在这些"巨型分子"中, "纳米原子"是其中关键的组分, 彼此之间经由表面功能基团产生相互作用, 进而稳定其组装结构, 而"纳米原子"的功能也被包含在相应的"巨型分子"中, 甚至可能因其协同作用而创造新的功能. 因此, "纳米原子"可以说是"巨型分子"的结构与功能的模块.

类似的思路在生物大分子的构建中也很常见. 比如对于蛋白质而言, 大自然并没有为每一种生物过程和生命功能分别创造一个特殊的分子序列, 而是采取了模块重组的策略来构建功能蛋白质. 这就是蛋白质科学中"结构域"的概念[24]. 蛋白质结构域通常具有比较稳定和保守的序列和结构, 可以相对独立地存在、运作和进化. 这些独立的结构就是我们概念中的"模块". 通过模块化地组合具有不同功能的蛋白质"结构域", 大自然创造了具有多种多样功能的蛋白质. 从理想主义的观点出发, 相似的概念完全可以应用到合成大分子中, 先设计和合成具有各种功能的模块, 然后以"搭积木"的方式来构造"巨型分子", 再通过调控"巨型分子"中各个基元间的相互作用力, 引导其组装过程而形成各种超分子结构, 从而得到具有特定性能的材料[8,25,26].

可以想象, 这些功能模块必须具有一定的几何结构和尺寸的稳定性, 这样其结构才能是相对独立而且比较稳定的. 因此, 这些模块的组成部分应当具有一定的刚性, 同时其尺寸也应该在纳米级别. 这与我们提出的"纳米原子"的概念不谋而合. 我们最先选中的符合这种要求的"纳米原子"是分子纳米粒子[9,26]. 它们是具有三维刚性结构的分子(图2)[9], 其分子结构和表面官能团都是精确已知的, 并可以通过化学反应或其他方法进行定点修饰. 它们的三维结构可以由共价键构建, 比如富勒烯(如C_{60})、多面体寡聚倍半硅氧烷(POSS)、金属杂多酸等笼状化合物(POM), 也可以由非共价键构建, 比如折叠蛋白质. 这些具有不同尺寸、对称性、化学组分和结构的"纳米原子", 不仅是对传统的线型高分子、树枝状高分子、无机纳米粒子等软物质材料不可多得的补充, 更具有独特的创新意义. 这些基元结构的独立性使得它们可以作为起始模块来搭建具有精确结构的"巨型分子".

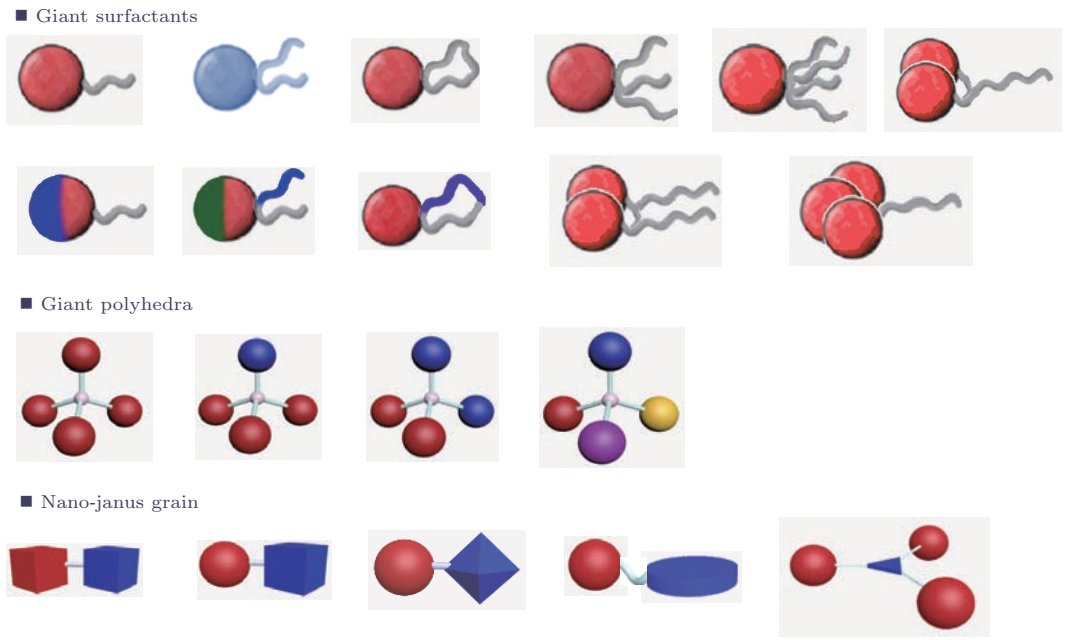


图1 典型的"巨型分子", 包括巨型表面活性剂、巨型多面体和纳米不对称粒子[9]

Fig. 1. Typical "giant molecules", including giant surfactants, giant polyhedra, nano-Janus grains. Adapted with permission from Ref. [9]. Copyright 2015 American Chemical Society.

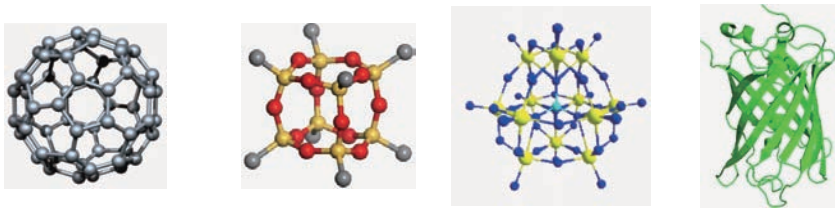


图 2 典型的分子纳米粒子 [9]

Fig. 2. Typical molecular nanoparticles as nano-atoms. Adapted with permission from Ref. [9]. Copyright 2014 American Chemical Society.

那么在实际操作中要如何设计这些“巨型分子”呢? 我们采用“以终为始”的思路, 以所需要的材料性质为导向, 依据物质材料的构效关系逆向推求, 沿着不同尺度下的结构层次一步步寻找到符合应用需求的分子结构. 我们知道, 材料的功能和性质不仅取决于组成物质的原子和分子结构, 还取决于这些原子和分子在时间和空间多重尺度上的排列方式以及这些结构之间的互动过程. 一种材料的最终性质实际上是其分子骨架结构和分子间作用力协同调制而呈现出来的综合结果. 有鉴于此, 为了能更加理性化地设计、组建和调控“巨型分子”, 我们提出了以“纳米原子”作为化学合成基元的思路, 并根据这些基元结构在材料中扮演的角色大致将其分为两类: 一类称为“功能子 (functional synthon)”, 另一类称为“结构子 (structural synthon)” [8,25]. 功能子是提供材料所需特定功能的基本单元, 但只用它们来构建分子并不保证这种功能会被逐级放大并成为材料的宏观性质. 而结构子则是材料在不同的尺度上形成各种结构的保障. 这些结构可以维持并放大功能子的特性, 使其最终成为材料表现出来的宏观性质. 基于这些概念, 材料的设计可以从所需的目标性质出发来选用构建分子的结构子和功能子. 结构子和功能子的理性选择, 将十分有助于缩短化学合成、结构表征和功能评价的周期, 从而加快开发新材料的步伐. 这种材料研发的思路, 可称之为“逆功能化分析” [8]. 逆功能化分析方法具有目标明确、模块简洁、易于微调的特点, 且可以和理论以及计算机模拟辅助设计相结合而提高研发效率. 这一方法的发展得益于 Corey 等 [27,28] 在全合成领域提出的的“逆合成分析法 (retro-synthetic analysis)”以及 Desiraju [29,30] 在晶体工程 (crystal engineering) 领域提出的“超分子合成子 (supramolecular synthon)”的概念.

从这样的理念出发, 我们将能针对实际需求来设计具体材料. 一方面, 利用“点击化学”及其他高效有机合成方法, 从“结构子库”和“功能子库”中选择合适的结构子和功能子, 快速构建复杂多样的化合物库, 筛选出真正有效的材料. 另一方面, 对于已合成的材料, 在完成结构表征、行为机理研究以及功能评价的基础上具体分析, 总结其构效关系, 可以为开发新的结构基元积累实践经验. 在这里, 实际上已经和“材料基因组”的概念相通了.

更进一步, 如果能将 Arnold 等 [31,32] 在蛋白质工程领域提出的“定向进化 (directed evolution)”概念在结构子库和功能子库的研发中实现, 则材料工程学的视野将会变得更为开阔. 在生物体系中, 这一过程依赖于微观尺度信息的有效读取、转译、筛选和放大, 而这在化学合成领域中还未能实现. 在未来进一步的科学发展中, 这或许并不是一个遥不可及的梦想.

3 从精准合成到可控组装

从上面的讨论可以看到, 要将“纳米原子”的概念应用到高效优质的材料研发实践中, 首先要发展的是化学上的精准合成方法. 精准合成是在原子水平上实现对于分子高度选择性的化学键断裂和连接的技术. 这一技术包括了在纳米分子粒子尺度上精确地引入功能基团以及利用这些分子基元来模块化构建“巨型分子”两个方向, 其精准度则由化学反应的区域选择性、立体选择性、反应产率以及原子经济性等多个评价标准来描述. 精准合成得到的“巨型分子”的一个基本特征是单分散的分子量分布. 在传统的研究中, 精确合成是高分子化学的一个“圣杯” [33]. 实现对合成高分子的链长、序列、立体化学以及拓扑结构的全面精确控制是一个巨大的挑战. 相比传统的链式高分子合成, 从“纳米原子”这样的大尺寸单元出发构建结构精确的“ 巨

型分子", 在材料合成速度及结构精确性两个方面都具有天然显著的优势.

建立具有多种骨架结构和各种表面官能团的"纳米原子库"是上述方法的先决条件. 以多面体寡聚倍半硅氧烷(POSS)为例, 其骨架结构就可以分为T_8, T_{10}和T_{12}等多种型式[34]. 类似地, 富勒烯也具有C_{60}, C_{70}等多种骨架结构. 富勒烯的位点选择性官能化已有较多进展[35], 而POSS的多官能化异构体的合成在最近也取得了不小的进步. 一系列基于T_8笼子的二取代和三取代的异构体已被成功分离出来[36], 而且可以方便地进一步衍生化而制备其他的"纳米原子"[37], 更可以作为合成精确结构高分子的基元模块[38]. 值得一提的是, [4 : 4]的POSS不对称粒子也已通过缩合两个半球[39]或者多位点位置限定反应等[40]方法合成出来. 这些不同的官能团分布方式可类比于原子成键时的键角, 能用来控制相应"巨型分子"的拓扑结构. 这些新型POSS 基元粒子的可控合成大大拓宽了"纳米原子"的研究视野.

将多个"纳米原子"连结成"巨型分子"所依赖的主要精准合成手段是"点击化学". 点击化学是一种描述理想化学反应的化学哲学[41], 它包括了一大类模块化程度高、反应选择性强、使用范围广、原子经济性高、操作方便且具有高产率的化学反应[42]. 点击化学的精华在于其模块化和正交性的思想[43]. 模块化的思想加快了材料的构建过程; 而正交性则可以进一步精简反应步骤, 允许在一个复杂的化学环境下同时高选择性地进行多个反应[42,44], 快速增加产物结构的复杂性. 有了点击化学的工具库, 即使是非合成专业的化学家, 也可以从一个简单的化合物基元库出发, 在几步之内就构建起一个化合物库. 这使得材料合成和研究的成本大大降低, 也改变了人们思考和设计材料合成路线的方式.

目前被广泛使用的点击化学技术包括一价铜催化的叠氮-炔基环加成(Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, CuAAC)反应[45]、环张力促进的叠氮-炔基环加成反应(strain-promoted azide-alkyne cycloaddition, SPAAC)[46]、硫醇-烯点击偶合反应(thiol-ene cross-coupling, TECC)等[47−49]. 利用点击化学一步偶联可以高效地连接性质截然不同的分子片段(比如富勒烯和合成高分子[19]), 也可以只经一步反应就同时对分子纳米粒子(比如多面体寡聚倍半硅氧烷)的表面进行多位点修饰[50,51]. 次序性地利用这些正交反应, 就可以模块化地组建高分子, 并系统地改变其中的若干组分[52−56]. 多次重复这个过程还可以得到序列可控的"巨型分子"[57]. 从这些已经发表的成果中不难看出, 点击化学在运用逆功能分析来发展非传统高分子的过程中具有卓越的优势. 我们利用这个策略, 已经方便地构建了多个"巨型分子"的化合物库, 其中包括改变多个分子参数(包括头基数目、官能团、尾链数目)的巨型表面活性剂[58−60]、巨型多面体[21]以及纳米不对称粒子[22,23,61,62]. 然而, 在完全生物相容的条件下高效连接生物大分子与合成高分子的点击化学方法还比较少. 其中值得注意的是可以完全通过基因编码来实现的一类蛋白质化学偶联反应, 比如谍反应[63−65], 值得额外关注. 这是一种发生在含有13个氨基酸的多肽"谍标签(SpyTag)"以及相应的蛋白质"谍捕手(SpyCatcher)"之间的异肽键形成反应. 由于参与反应的多肽片段既可以人工合成, 也可以在生物体内以基因编码的方式添加到生物大分子上, 这就搭起了生物大分子与合成高分子之间的桥梁. 这个强大的化学反应已经受到广泛的关注[66,67], 并被用于合成具有各种拓扑结构的蛋白质[68]、合成全蛋白质水凝胶[69], 合成蛋白质索烃[70]、制备人造疫苗[71]、增强酶稳定性等[72]方面, 具有巨大的潜在应用空间.

"巨型分子"可以被看成是尺寸放大的小分子. 由于不存在链缠结, 它们通常都表现出相对传统高分子较快的组装动力学和弛豫行为. 但就像小分子一样, 它的相态结构和相行为也极其丰富. 当它的组装发生一级相变时, 这种转变的驱动力来自于焓和熵的贡献. 如果转变是从亚稳态到稳态, 它遵循经典的成核和生长机理(nucleation and growth); 如果转变是从不稳定态到稳定态, 它经历的是调幅分解机理(spinodal decomposition)[6]. 热能和密度涨落在这些转变过程中都起到重要的作用. 因为"巨型分子"的基元具有纳米尺寸, 随着基元尺寸、体积和重量的增加, 需要比小分子更多的能量来激发这种热涨落或者密度涨落来驱动相转变过程. 同时, "巨型分子"表面官能团很多, 它们之间的协同(collective)的物理键作用有时会具有很高的强度, 使其被局限在某个亚稳态当中, 很难转变成热力学稳定的相态, 这和高分子的相转变又比较

类似. 这时, 通常需要外场或者添加剂的作用来帮助它们越过能垒, 达到吉布斯自由能最小的热力学稳定态 [73,74].

"巨型分子"体系中的相态千奇百怪, 它们一般存在着许多亚稳态和中间相态. 这些相态不是热力学上的平衡态. 如果它们离平衡态不远, 我们也许还可以用处理平衡态的办法外推去处理. 然而当它们远离平衡态时, 我们所熟悉的用于热力学平衡态的平均场理论在处理这些问题上会束手无策, 至今还没有很好的工具去描述. 在相变研究中, 我们的注意力不仅在于最后的相结构, 更想关注其中相转变的过程和路径. 这需要在理论上和原理上对复杂系统有新的建树, 也需要在实时原位动态实验表征上有新的突破. 研究"巨型分子"的相态和相转变, 我们要更全面地了解具有多重功能基元构成的复杂体系中的信息传递与反馈原则, 并设法将其应用于模型或概念材料系统的设计和制备中. 复杂体系的信息传递与反馈必将牵涉到多重微观相互作用在多重空间和时间尺度上的相互协同与相互制约. 这些相互作用的本质可以是焓主导, 也可以是熵主导的. 这些相互作用类型是设计新型软物质材料的基础. 可以预计, 下一阶段在此方向的研究重点将包括: 1) 在受限系统中的相态和相转变过程, 特别是在样本轨道数量不够多而平均场理论无法描述时或是在大扰动中由随机因素主导相变过程时; 2) 复杂系统多级结构的形成以及在功能的选择、传递和放大中的作用.

多级尺度结构的形成在"巨型分子"自组装和相变中是相当普遍的. 比较简单的多级结构在形状两性体中最经常被观察到, 比如由 POSS [22] 或者由 POSS 与 C_{60}/POM/PDI 等基元 [23,61,75,76] 组成的形状两性体就呈现出独特的双层结构, 而且分子纳米粒子在每个单层内还可以进一步排列; 而由 C_{60} 与卟啉形成的形状两性体则可以形成 129_{44} 螺旋结构等其他双导线 (double cable) 结构 [77]. 在巨型四面体中, 我们将 POSS 构建到具有 sp^3 轨道的四面体的四个顶点上. 当四个顶点中有一个顶点的"纳米原子"是亲水的而其他三个"纳米原子"是疏水的时候, 它从溶液中析出形成受挫的层状晶体, 在晶体熔点附近退火时会转变成为 A15 相 (对称群 $Pm\bar{3}n$). 这是通常在金属合金中存在的 Frank-Kasper 相态中的一种. 这种相态要求其基本组成单元具有圆球的形状. 人们推测, 这个锥形的巨型四面体通过亲水的"纳米原子"之间的协同氢键作用相互聚集组成圆球的核, 而疏水的"纳米原子"则形成圆球的壳. 这样形成的圆球是 A15 相的第一级结构, 也是下一步组装的基本单元, 这个基本单元的尺寸具有一定的分散度, 在进一步组装中就可以形成 A15 相. 当四个顶点的巨型四面体中有两个顶点的"纳米原子"是亲水的, 另外两个是疏水的时候, 它只能形成层状晶体, 可是如果两种顶点的"纳米原子"的体积略有不同, 它在退火中会转变为双连续相 (double gyroid)(图 3). 考虑到样品化学结构的高度刚性, 这些多级尺度上自组装相态的形成是非常奇特的 [21].

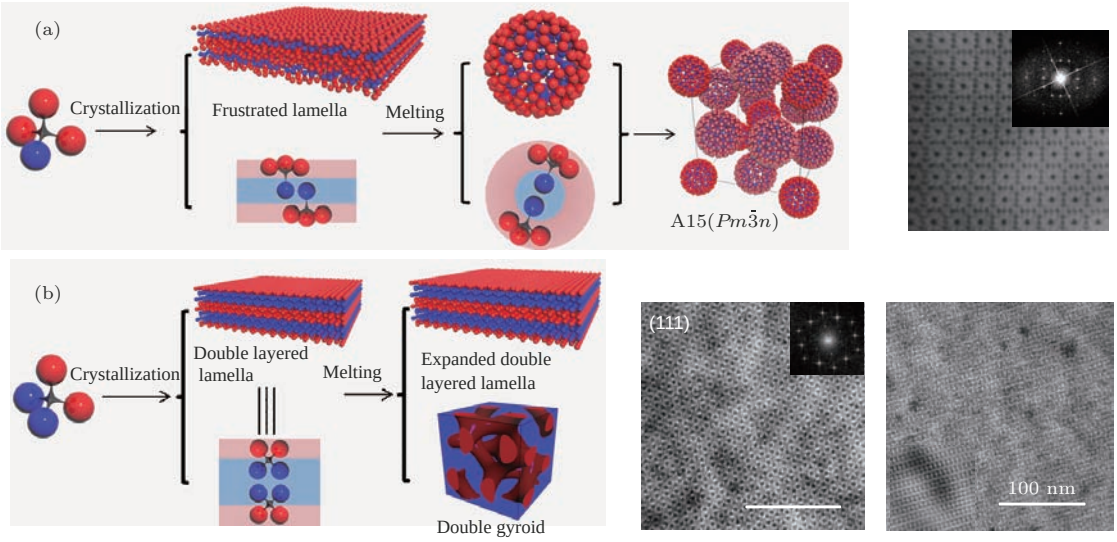


图 3 不对称巨型四面体形成的 A15 和双连续相结构 [21]

Fig. 3. The A15 phase and double gyroid phase formed by the giant tetrahedra. Adapted with permission from Ref. [21]. Reprinted with permission from AAAS.

由于高分子链的柔性特点, 传统的自组装理论更多侧重于不同组分之间的相互作用力, 往往忽略了组分的形状效应. 事实上, 分子纳米粒子和聚合物柔性链在形状和构象上的差异可以带来许多新的自组装行为和多级结构. 通过合理的分子设计, 利用纳米粒子在聚合物单晶表面的阻滞效应 (jamming effect), 即可改变体系的整体自由能, 使得一种非传统的精确半次折叠的晶体结构得以存在 (图 4 (a)) [78]. 这一发现是对传统高分子结晶理论中的整数折叠的重要补充 [79,80]. 另一种基于短碳氟链侧链的 FPOSS 纳米粒子具有圆柱形分子形状和极低的表面能, 不仅区别于传统的球状纳米颗粒, 同时也引入了多重分子作用力 [81,82]. 这些特性使得含 FPOSS 的巨型表面活性剂在溶液中形成了许多新的组装聚集体, 包括环形柱状胶束 (toroids)、大尺寸具有六方结构的纳米薄层等 (图 4 (b)) [60]. 特别值得注意的是, 在本体和薄膜自组装过程中, 由于两部分截面积的不匹配, 拥挤的高分子链必须向外伸展以适应纳米粒子的大小, 或者通过形成曲面来释放分子链间的挤压力, 因此, 在正常情况下由于分子量过小而无法相分离的嵌段聚合物在被动伸展的情况下就可以形成有序结构 [83−85], 并可能进一步导致曲形或者环形层状结构的自发形成 (图 4 (c)) [86].

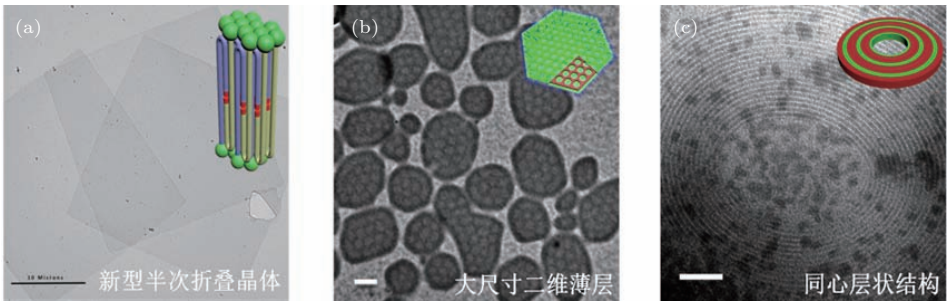


图 4 “巨型分子” 形成的若干不寻常相态 (a) 半次折叠晶体; (b) 大尺寸二维薄层; (c) 同心层状结构 [60,78,86]

Fig. 4. Several unusual phases formed by “giant molecules”: (a) Half-fold polymer single crystals; (b) large two-dimensional sheets; (c) concentric lamellae. Adapted with permission from Ref. [60,78,86]. Copyright 2015 American Chemical Society. Copyright 2016 John Wiley and Sons.

另外, “巨型分子” 的自组装对于分子参数非常敏感, 这体现在分子量、组分完全相同的一系列拓扑异构体可以展现完全不同的组装行为 [87,88]. 比如在巨型表面活性剂中, 如果我们用一个以多个羧基修饰的亲水富勒烯 (AC_{60}) 作为头基, 用疏水的聚苯乙烯 (PS) 作为尾链 (AC_{60}-PS), 再用相同的头基, 但是以两条 PS 链作为尾链 (AC_{60}-2PS), 同时保持 PS 尾链的总分子量完全相同, 这两种分子就可以被称为拓扑异构体, 它们在溶液和本体中的组装结构和相图是截然不同的 [87]. 图 5 是 AC_{60}-PS 和 AC_{60}-2PS 在溶液中组装的胶体粒子. 在 1, 4-二氧六环和水混合体系中, AC_{60}-PS 的胶体粒子是球形的, 但是球内部的结构是层状的, 所以整个胶体粒子具有一个 “洋葱状” 的结构. 而 AC_{60}-2PS 的胶体粒子是呈六方型的, 其内部结构是六方排列. 人们认为 C_{60} 表面羧基的电离程度影响了堆积参数, 继而决定了不同溶剂中胶束的不同形态 [59]. 因此, 立体位置也会是影响 “巨型分子” 组装的一个非常重要的参数, 一定会导致更为丰富的相态行为的出现.

如果 “巨型分子” 在受限环境里组装, 其形成的相与本体里的相会有很大的不同. 它将展现出更为丰富的非传统相态. 这是由于在受限空间中或外场作用的情况下, 刚性的 “纳米原子” 的紧密堆积对结构形成的影响会更为明显. 比如, 用羧基修饰的亲水多面体寡聚倍半硅氧烷 (APOSS) 作为头基, 疏水的聚苯乙烯 (PS) 作为尾链可以得到一个简单的巨型表面活性剂 (APOSS-PS) [17]. 人们发现, 当它形成几个到几十个纳米的薄膜时, 它不仅可以组装形成大面积的、几乎没有缺陷的有序的结构, 而且这些结构还可以是层状、柱状, 甚至是四方的阵列 (图 6) [59]. 同时, 通过改变组装条件, 还可以控制这些结构在薄膜中的取向. 这些阵列的重复单元之间的距离, 也即特征尺寸只有几个纳米, 因此, 它有望在进一步缩微化集成电路和光电器件中得到应用 [59].

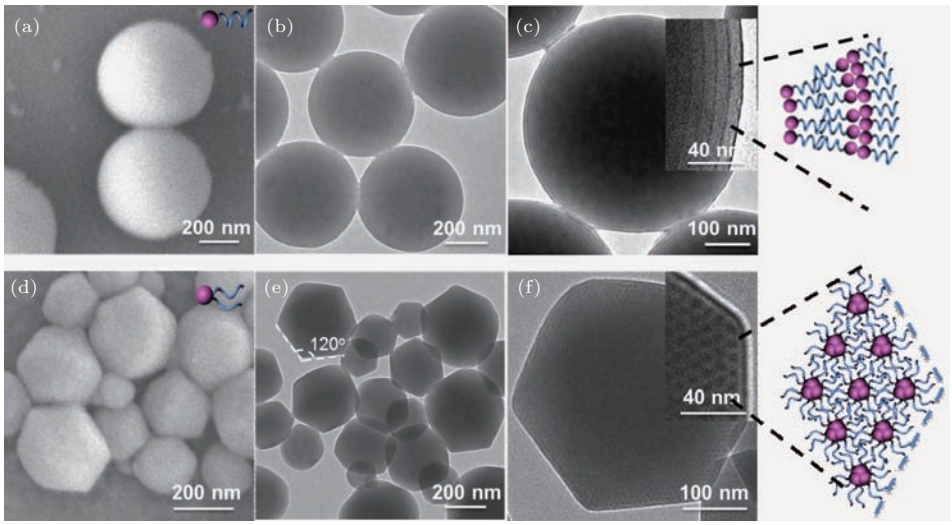


图 5 巨型表面活性剂在溶液中可以形成具有特定形状的胶体粒子

Fig. 5. A pair of giant surfactant topological isomers can form colloidal particles with different shapes and distinct inner structures.

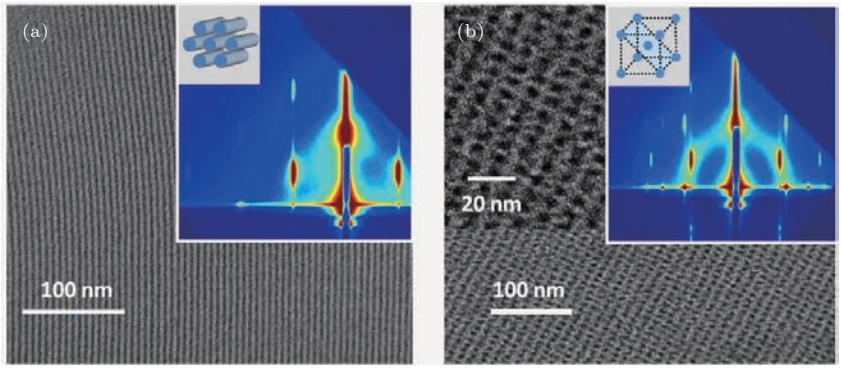


图 6 巨型表面活性剂在薄膜中形成的不寻常相态 [59]

Fig. 6. Highly ordered structures formed by giant surfactants in thin film [59].

薄膜的厚度常常只相当于几个“巨型分子”, 因此其在薄膜中的组装结构和相态会被表面条件严重影响. 在薄膜的相态研究中, 我们知道这些相态的存在与否以及转变过程对薄膜的受限空间和分子化学及拓扑结构相当敏感. 从热力学上来说, 它们最终的相态结构取决于焓与熵之间的微妙平衡. 我们设计并合成了两个系列的三组分巨型表面活性剂. 它们均含有一个“纳米原子”的头基 (分别是用羧基修饰的 C_{60} 以及用氟链修饰的 POSS) 和一个嵌段共聚物尾链 (聚苯乙烯-聚氧化乙烯, PS-PEO). 这个“纳米原子”头基和嵌段共聚物尾链之间可以有多种连接方法, 形成同分异构体. 它们中一种是“纳米原子”连在 PS 的尾端 (线型的巨型表面活性剂), 另一种是连在 PS 和 PEO 的连接点上 (具有两条不同尾链的支化的巨型表面活性剂). 图 7 是这些分子的相态随各部分体积分数变化的三组分相图. 从图中可以看到, 对于线型的构建, AC_{60}-PS-PEO 呈现了从层状相到扭曲层状相、六方相和体系立方球状相的转变; 而 FPOSS-PS-PEO 则呈现了从包含柱状相的层状相到三组分层状相、三组分穿孔层状相、甚至是三组分包含柱状相的穿孔层状相结构. 在前者中, AC_{60} 分布在 PEO 相中, 因为这两个组分都属于亲水的基团; 而在后者中, 三个组分发生了完全的相分离, 因为这三种组分代表着三种不相容的基团, 因而也就有了比在本体中更丰富的相态. 更有趣的是, 在同分异构体中线型和支化结构的巨型表面活性剂显示出完全不同的相态, 突显了通过改变分子拓扑结构在此类“巨型分子”中对相态结构进行精细调节的可能性 [84].

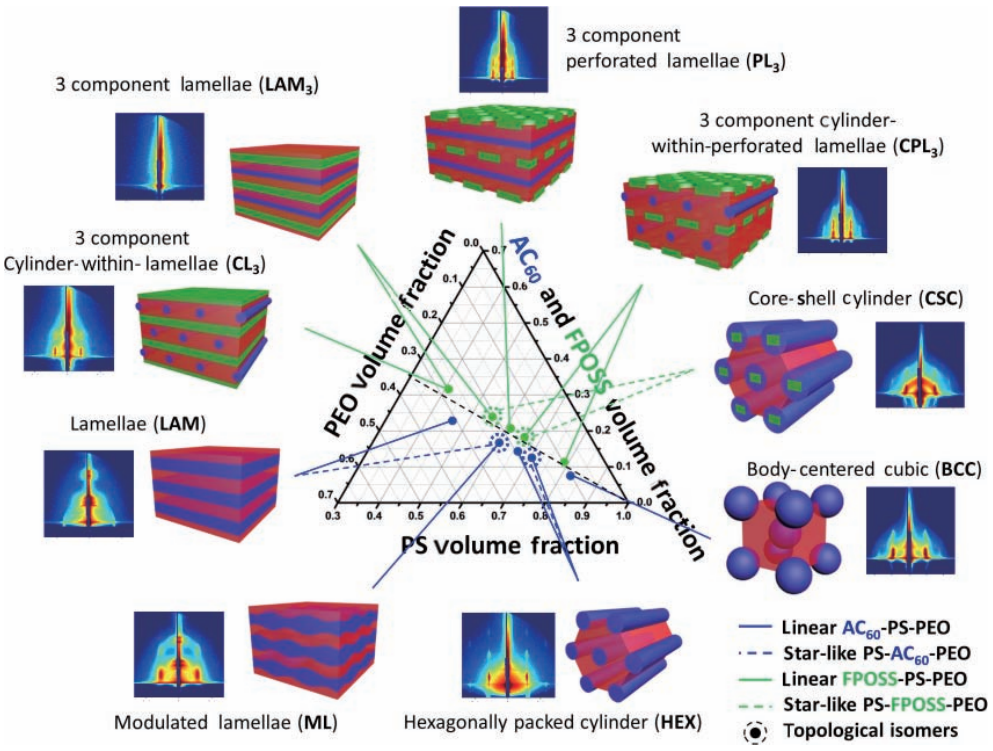


图 7 “巨型分子”在薄膜中的不同相态及其三组分相图[84]

Fig. 7. Various phase structures and three-component phase diagram formed by “giant molecules” in thin film states. Adapted with permission from Ref. [84]. Copyright 2016 American Chemical Society.

4 结论与展望

从2001年我们在与北京大学的李福绵教授讨论时萌生想法, 到在2008年发表第一篇文章[19], 其间整整努力了八年. 通过这些年的研究和探索, 我们对“纳米原子”和“巨型分子”这个新领域有了一定的理解和认识. 在化学上和物理学上, 我们也积累了一些经验和心得. 这些都已经在我们过去几年发表的文章中做了详细的介绍和说明. 总而言之, 从基础理论层面来说, 分子纳米粒子和其他一些刚性分子是和蛋白质中的结构域相似的具有精确刚性三维结构的分子[9], 它可以作为“巨型分子”的“结构子”和“功能子”, 通过模块化的理性的化学方式构建“巨型分子”. 在这些“巨型分子”中, “纳米原子”之间是相互独立的, 彼此通过表面官能团的协同物理键相互作用, 表现出丰富的、同时也是稳定的本体组装、薄膜组装和溶液组装的相行为. 在形成这些相态时, 不仅容易形成在不同尺度上的多层次多级结构, 由于这些结构在不同能量尺度保持稳定, 所以还会展现了许多非传统的相态构造. 这些相态可以把它们归类在比分子水平上更为广泛意义的超分子晶体、超分子液晶、超分子塑晶和其他超分子相态[89]. 这也启发我们重新思考超分子自组装的结构, 以及它们和传统的晶体学、液晶学和准晶的凝聚态概念的联系. 这些新的相态表现出晶体学、液晶学和准晶相态中的有序度, 但是这种有序度只有在其基本单元尺度以上才存在, 在单元的内部却允许不存在传统的平移对称性和旋转对称性的有序结构. 我们在这里仅简要讨论了“巨型分子”的几个例子, 其他更多的例子可以在我们发表的文章中找到[9,26]. 尽管“巨型分子”形成有序结构的自组装过程(也就是超分子相转变过程), 表面上看来各有不同, 但它们都服从物理学上传统的相转变的概念和理论, 都在拓宽这些相转变理论研究的深度和广度. 值得注意的是, “巨型分子”在进行相转变时, 因为其基本单元有更大的体积和质量, 所以它们的热运动和密度涨落往往需要外场的帮助来实现相转变. 这些基本单元的弛豫现象和动力学是一个还没有开发的新领域. 我们可以预计, 这些弛豫现象和动力学也一定具有尺度、能量和时间的多重性, 是一个很值得开拓的领域. 从材料的解读出发, 我们一直试图用这种“巨型分子”以及它们的自组装以及相的形成来回答本文开始时物

理学家费曼提出的问题, 研究材料的结构与其性质的联系, 实现从分子设计到材料的转化. 这种分析和发展方法实际上是目前倡导的“材料基因组计划(materials genome initiative)”[90]在软物质科学和技术中的一个重要的组成部分.

那么, “巨型分子”的下一步将如何走? 一方面, “巨型分子”将更为包容. 人们可以通过引入各种新奇的纳米构建单元, 如共价框架化合物(COF)、金属框架化合物(MOF)、金属团簇等, 进一步拓宽“巨型分子”的范畴. 这就对化学提出了更高的要求, 必须要有一种模块化的方式来制备“精确确定(precisely-defined)”, 而不仅仅是“结构确定(well-defined)”的“巨型分子”. 特别是对于高分子, 这需要进一步走出线性高分子的界限, 去研究三维尺度的高分子. 同时, 我们不仅要能够发现新的相态和结构, 还要能够描述相转变过程中的非平衡态, 能够去处理那些熵主导的转变过程, 能够走出平均场论来描述那些依赖于热密度涨落的相转变过程. 简单地说, 要寻找我们思考问题的新路子, 要离开平衡态(研究非平衡态)、离开以焓主导(寻找以熵主导)、离开用平均场的描述(描述“突变”事件)、离开大尺寸(关注受限空间)、离开单一的空间、能量和时间尺度(探索在多尺度的空间、能量和时间中)的复杂相变现象. 只有这样, 我们才能更好地理解材料构效关系中的非线性依赖性, 更好地把握受限空间中的那些低于统计力学所描述极限的材料行为, 更好地将材料的性质研究从单一维度拓展到多重空间和时间的维度. 另一方面, “巨型分子”必须走向功能化. 人们可以通过结合化学、物理和生物的基本原理, 用材料基因组的思路, 发挥逆功能化分析方法的优越性, 创造出真正有用的功能材料. 生物和生命体系在这些方面为我们做出了很好的典范, 激励我们去提出更多的问题, 去寻找这些问题的答案, 从而更好地理解软物质. 任何学科都是要不断进步和发展的, 新的知识也一定会不断涌现. 我们对这些新的进步和发展的态度和认知决定了我们所在的学科的明天. 我们相信, 软物质科学的包容性、前瞻性和应用性决定了她的今天生机勃勃, 而明天的她更将是推动科学技术发展和人类社会进步的重要动力!

感谢在课题组工作过的诸多硕士生、博士生和博士后!

参考文献

[1] Ouyang Z C 2000 *Soft Matters—Scientific Frontiers at the Crossroad of Physics, Chemistry, and Biology at 21st Century* (Changsha: Hunan Education Publishing House) (in Chinese) [欧阳钟灿 2000 软物质——21 世纪跨物理、化学、生物三大学科的前沿科学 (长沙: 湖南教育出版社)]

[2] Hamley I W 2007 *Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-assembling Materials* (Rev. Ed.) (Chichester, England: John Wiley & Sons)

[3] Degennes P G 1992 *Angew. Chem. Int. Ed.* **31** 842

[4] Doi M 2013 *Soft Matter Physics* (1st Ed.) (Oxford, UK, Oxford University Press)

[5] Cheng S Z D 2005 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **43** 3361

[6] Cheng S Z D 2008 *Phase Transitions in Polymers: The Role of Metastable States* (1st) (Amsterdam, Boston: Elsevier)

[7] Feynman R P 1960 *Eng. Sci.* **23** 22

[8] Zhang W B, Cheng S Z D 2015 *Chin. J. Polym. Sci.* **33** 797

[9] Zhang W B, Yu X, Wang C L, Sun H J, Hsieh I F, Li Y, Dong X H, Yue K, van Horn R, Cheng S Z D 2014 *Macromolecules* **47** 1221

[10] Kastner M A 1993 *Phys. Today* **46** 24

[11] Tomalia D A, Christensen J B, Boas U 2012 *Dendrimers, Dendrons, and Dendritic Polymers: Discovery, Application, and the Future* (Cambridge, UK: Cambridge University Press)

[12] Tomalia D A, Jensen A 2007 *Periodic Patterns, Relationships and Categories of Well-Defined Nanoscale Building Blocks* (National Science Foundation Workshop Report)

[13] Roy X, Lee C H, Crowther A C, Schenck C L, Besara T, Lalancette R A, Siegrist T, Stephens P W, Brus L E, Kim P, Steigerwald M L, Nuckolls C 2013 *Science* **341** 157

[14] Luo Z, Castleman A W 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 2931

[15] Nimmala P R, Knoppe S, Jupally V R, Delcamp J H, Aikens C M, Dass A 2014 *J. Phys. Chem. B* **118** 14157

[16] Wu K, Huang M, Yue K, Liu C, Lin Z, Liu H, Zhang W, Hsu C H, Shi A C, Zhang W B, Cheng S Z D 2014 *Macromolecules* **47** 4622

[17] Yu X, Zhong S, Li X, Tu Y, Yang S, van Horn R M, Ni C, Pochan D J, Quirk R P, Wesdemiotis C, Zhang W B, Cheng S Z D 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 16741

[18] Wang Z, Li Y, Dong X H, Yu X, Guo K, Su H, Yue K, Wesdemiotis C, Cheng S Z D, Zhang W B 2013 *Chem. Sci.* **4** 1345

[19] Zhang WB, Tu Y, Ranjan R, van Horn R M, Leng S, Wang J, Polce M, Wesdemiotis C, Quirk R P, Newkome G R, Cheng S Z D 2008 *Macromolecules* **41** 515

[20] Yu X, Li Y, Dong X H, Yue K, Lin Z, Feng X, Huang M, Zhang W B, Cheng S Z D 2014 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **52** 1309

[21] Huang M, Hsu C H, Wang J, Mei S, Dong X, Li Y, Li M, Liu H, Zhang W, Aida T, Zhang W B, Yue K, Cheng S Z D 2015 *Science* **348** 424

[22] Li Y, Zhang W B, Hsieh I F, Zhang G, Cao Y, Li X, Wesdemiotis C, Lotz B, Xiong H, Cheng S Z D 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 10712

[23] Lin M C, Hsu C H, Sun H J, Wang C L, Zhang W B, Li Y, Chen H L, Cheng S Z D 2014 *Polymer* **55** 4514

[24] Cesareni G 2005 *Modular Protein Domains* (Weinheim: Wiley-VCH)

[25] Zhang W B 2010 *Ph. D. Dissertation* (Akron, OH: University of Akron)

[26] Zhang W B, Wang X M, Wang X W, Liu D, Han S Y, Cheng S Z D 2015 *Prog. Chem.* **27** 1333

[27] Corey E J 1967 *Pure Appl. Chem.* **14** 19

[28] Corey E J, Cheng X M 1989 *The Logic of Chemical Synthesis* (New York: Wiley)

[29] Desiraju G R 1995 *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** 2311

[30] Desiraju G R 2003 *J. Mol. Struct.* **656** 5

[31] Arnold F H 1998 *Acc. Chem. Res.* **31** 125

[32] Romero P A, Arnold F H 2009 *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **10** 866

[33] Ober C K, Cheng S Z D, Hammond P T, Muthukumar M, Reichmains E, Wooley K L, Lodge T P 2009 *Macromolecules* **42** 465

[34] Feng X, Zhu S, Yue K, Su H, Guo K, Wesdemiotis C, Zhang W B, Cheng S Z D, Li Y 2014 *ACS Macro Lett.* **3** 900

[35] Hirsch A, Brettreich M 2005 *Fullerenes: Chemistry and Reactions* (Weinheim: Wiley-VCH)

[36] Wang X M, Guo Q Y, Han S Y, Wang J Y, Han D, Fu Q, Zhang W B 2015 *Chem. Eur. J.* **21** 15246

[37] Han S Y, Wang X M, Shao Y, Guo Q Y, Li Y, Zhang W B 2016 *Chem. Eur. J.* **22** 6397

[38] Shao Y, Yin H, Wang X M, Han S Y, Yan X, Xu J, He J, Ni P, Zhang W B 2016 *Polym. Chem.* **7** 2381

[39] Oguri N E Y, Takeda N, Unno M 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** DOI: 10.1002/anie.201602413

[40] Blazquez-Moraleja A, Eugenia Perez-Ojeda M, Suarez J R, Luisa Jimeno M, Chiara J L 2016 *Chem. Commun.* **52** 5792

[41] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B 2001 *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** 2004

[42] Iha R K, Wooley K L, Nystrom A M, Burke D J, Kade M J, Hawker C J 2009 *Chem. Rev.* **109** 5620

[43] Barner-Kowollik C, Du Prez F E, Espeel P, Hawker C J, Junkers T, Schlaad H, van Camp W 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 60

[44] Li Y, Wang Z, Zheng J, Su H, Lin F, Guo K, Feng X, Wesdemiotis C, Becker M L, Cheng S Z D, Zhang W B 2013 *ACS Macro Lett.* **2** 1026

[45] Xi W, Scott T F, Kloxin C J, Bowman C N 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 2572

[46] Sletten E M, Bertozzi C R 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 6974

[47] Hoyle C E, Bowman C N 2010 *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 1540

[48] Li Y, Zhang W B, Janoski J E, Li X, Dong X, Wesdemiotis C, Quirk R P, Cheng S Z D 2011 *Macromolecules* **44** 3328

[49] Li Y, Su H, Feng X, Wang Z, Guo K, Wesdemiotis C, Fu Q, Cheng S Z D, Zhang W B 2014 *Polym. Chem.* **5** 6111

[50] Zhang W B, Li Y, Li X, Dong X, Yu X, Wang C L, Wesdemiotis C, Quirk R P, Cheng S Z D 2011 *Macromolecules* **44** 2589

[51] Li Y, Guo K, Su H, Li X, Feng X, Wang Z, Zhang W, Zhu S, Wesdemiotis C, Cheng S Z D, Zhang W B 2014 *Chem. Sci.* **5** 1046

[52] Yue K, Liu C, Guo K, Yu X, Huang M, Li Y, Wesdemiotis C, Cheng S Z D, Zhang W B 2012 *Macromolecules* **45** 8126

[53] Su H, Li Y, Yue K, Wang Z, Lu P, Feng X, Dong X H, Zhang S, Cheng S Z D, Zhang W B 2014 *Polym. Chem.* **5** 3697

[54] Li Y, Su H, Feng X, Yue K, Wang Z, Lin Z, Zhu X, Fu Q, Zhang Z, Cheng S Z D, Zhang W B 2015 *Polym. Chem.* **6** 827

[55] Lin Z, Lu P, Yu X, Zhang W B, Huang M, Wu K, Guo K, Wesdemiotis C, Zhu X, Zhang Z, Yue K, Cheng S Z D 2014 *Macromolecules* **47** 4160

[56] Li Y, Dong X H, Guo K, Wang Z, Chen Z, Wesdemiotis C, Quirk R P, Zhang W B, Cheng S Z D 2012 *ACS Macro Lett.* **1** 834

[57] Zhang W, Huang M, Su H, Zhang S, Yue K, Dong X H, Li X, Liu H, Zhang S, Wesdemiotis C, Lotz B, Zhang W B, Li Y, Cheng S Z D 2016 *ACS Cent. Sci.* **2** 48

[58] Yue K, Liu C, Guo K, Wu K, Dong X H, Liu H, Huang M, Wesdemiotis C, Cheng S Z D, Zhang W B 2013 *Polym. Chem.* **4** 1056

[59] Yu X, Yue K, Hsieh I F, Li Y, Dong X H, Liu C, Xin Y, Wang H F, Shi A C, Newkome G R, Ho R M, Chen E Q, Zhang W B, Cheng S Z D 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 10078

[60] Ni B, Huang M, Chen Z, Chen Y, Hsu C H, Li Y, Pochan D, Zhang W B, Cheng S Z D, Dong X H 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 1392

[61] Liu H, Hsu C H, Lin Z, Shan W, Wang J, Jiang J, Huang M, Lotz B, Yu X, Zhang W B, Yue K, Cheng S Z D 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 10691

[62] Liu H, Luo J, Shan W, Guo D, Wang J, Hsu C H, Huang M, Zhang W, Lotz B, Zhang W B, Liu T, Yue K, Cheng S Z D 2016 *ACS Nano* DOI: 10.1021/acsnano.6b01336

[63] Fierer J O, Veggiani G, Howarth M 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** E1176

[64] Veggiani G, Nakamura T, Brenner M D, Gayet R V, Yan J, Robinson C V, Howarth M 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 1202

[65] Zakeri B, Fierer J O, Celik E, Chittock E C, Schwarz-Linek U, Moy V T, Howarth M 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** E690

[66] Reddington S C, Howarth M 2015 *Curr. Opin. Chem. Biol.* **29** 94

[67] Veggiani G, Zakeri B, Howarth M 2014 *Trends Biotechnol.* **32** 506

[68] Zhang W B, Sun F, Tirrell D A, Arnold F H 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 13988

[69] Sun F, Zhang W B, Mahdavi A, Arnold F H, Tirrell D A 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 11269

[70] Wang X W, Zhang W B 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 3442

[71] Liu Z, Zhou H, Wang W, Tan W, Fu Y X, Zhu M 2014 *Sci. Rep.* **4** 7266

[72] Schoene C, Fierer J O, Bennett S P, Howarth M 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**

[73] Wang Y, Lin H X, Chen L, Ding S Y, Lei Z C, Liu D Y, Cao X Y, Liang H J, Jiang Y B, Tian Z Q 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 399

[74] Wang Y, Lin H X, Ding S Y, Liu D Y, Chen L, Lei Z C, Fan F R, Tian Z Q 2012 *Sci. Chin. Chem.* **42** 525

[75] Sun H J, Tu Y, Wang C L, van Horn R M, Tsai C C, Graham M J, Sun B, Lotz B, Zhang W B, Cheng S Z D 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 14240

[76] Ren X, Sun B, Tsai C C, Tu Y, Leng S, Li K, Kang Z, van Horn R M, Li X, Zhu M, Wesdemiotis C, Zhang W B, Cheng S Z D 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 4802

[77] Wang C L, Zhang W B, Sun H J, van Horn R M, Kulkarni R R, Tsai C C, Hsu C S, Lotz B, Gong X, Cheng S Z D 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 1375

[78] Dong X H, van Horn R, Chen Z, Ni B, Yu X, Wurm A, Schick C, Lotz B, Zhang W B, Cheng S Z D 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2356

[79] Cheng S Z D, Zhang A, Chen J, Heberer D P 1991 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **29** 287

[80] Cheng S Z D, Zhang A, Barley J S, Chen J, Habenschuss A, Zschack P R 1991 *Macromolecules* **24** 3937

[81] He J, Yue K, Liu Y, Yu X, Ni P, Cavicchi K A, Quirk R P, Chen E Q, Cheng S Z D, Zhang W B 2012 *Polym. Chem.* **3** 2112

[82] Ni B, Dong X H, Chen Z, Lin Z, Li Y, Huang M, Fu Q, Cheng S Z D, Zhang W B 2014 *Polym. Chem.* **5** 3588

[83] Lin Z, Lu P, Hsu C H, Sun J, Zhou Y, Huang M, Yue K, Ni B, Dong X H, Li X, Zhang W B, Yu X, Cheng S Z D 2015 *Macromolecules* **48** 5496

[84] Hsu C H, Dong X H, Lin Z, Ni B, Lu P, Jiang Z, Tian D, Shi A C, Thomas E L, Cheng S Z D 2016 *ACS Nano* **10** 919

[85] Dong X H, Ni B, Huang M, Hsu C H, Chen Z, Lin Z, Zhang W B, Shi A C, Cheng S Z D 2015 *Macromolecules* **48** 7172

[86] Dong X H, Ni B, Huang M, Hsu C H, Bai R, Zhang W B, Shi A C, Cheng S Z D 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 2459

[87] Yu X, Zhang W B, Yue K, Li X, Liu H, Xin Y, Wang C L, Wesdemiotis C, Cheng S Z D 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 7780

[88] Lin Z, Lu P, Hsu C H, Yue K, Dong X H, Liu H, Guo K, Wesdemiotis C, Zhang W B, Yu X, Cheng S Z D 2014 *Chem. Eur. J.* **20** 11630

[89] Dong X H, Hsu C H, Li Y, Liu H, Wang J, Huang M, Yue K, Sun H J, Wang C L, Yu X, Zhang W B, Lotz B, Cheng S Z D 2016 *Adv. Polym. Sci.* DOI: 10.1007/12_2015_343

[90] National Science and Technology Council 2011 *Materials Genome Initiative for Global Competitiveness* (Washington DC: National Science and Technology Council)

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Soft matters from "nano-atoms" to "giant molecules"*

Zhang Wen-Bin[1)†] Chen Er-Qiang[1)] Wang Jing[2)] Zhang Wei[3)] Wang Lin-Ge[2)]
Cheng Stephen Z. D.[2)3)‡]

1) (*Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, Center for Soft Matter Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

2) (*South China Advanced Institute of Soft Matter Science and Technology, South China University of Science and Technology, Guangzhou 510640, China*)

3) (*College of Polymer Science and Polymer Engineering, University of Akron, Akron Ohio 44325-3909, USA*)

(Received 2 August 2016; revised manuscript received 22 August 2016)

Abstract

In this brief review, we look back on the conception of "nano-atoms" and into a new class of "giant molecules" in the context of soft matter science. The structural features and the characteristics about giant molecular self-assembly are summarized. It is found that these "giant molecules" with high conformational rigidities and precisely-defined shapes and symmetries can exhibit unusual phase structures and phase transition behaviors which are not commonly observed in conventional polymers. Their self-assembly is robust due to collective and cooperative interactions among "nano-atoms", forming hierarchical structures that are sensitive to their primary structures. This modular feature is reminiscent of the domain concept in protein science. It is thus proposed that "nano-atoms" can serve as unique elements for macromolecular science.

Keywords: nano-atom, giant molecules, molecular nanoparticles, macromolecules

PACS: 36.20.–r, 42.70.Jk, 47.57.Ng, 64.75.Yz **DOI:** 10.7498/aps.65.183601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21674003, 21474003, 91427304), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2015AA020941), and the National Science Foundation of USA (Grant Nos. DMR-1409972, DMR-0906898).

† Corresponding author. E-mail: wenbin@pku.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: scheng@uakron.edu

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

胶体排空相互作用理论与计算

马红孺

Theory and calculations of colloidal depletion interaction

Ma Hong-Ru

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 184701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.184701
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.184701
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

分散介质和温度对纳米二氧化硅胶体剪切增稠行为的影响
Influences of medium and temperature on the shear thickening behavior of nano fumed silica colloids
山磊, 田煜, 孟永钢, 张向军
物理学报.2015, 64(6): 068301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.068301

专题: 软物质研究进展

胶体排空相互作用理论与计算*

马红孺[1)2)†]

1) (上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240)

2) (上海交通大学, 人工结构及量子调控教育部重点实验室, 上海 200240)

(2016 年 7 月 13 日收到; 2016 年 8 月 12 日收到修改稿)

胶体悬浮液由 1 nm 到 1 μm 大小的颗粒悬浮在液体中构成. 胶体颗粒之间具有体积排斥相互作用和其他相互作用, 体积排斥导致排空效应. 当大硬球处于小球构成的胶体中时, 大球周围有小球中心不能进入的排空层. 在大的硬球相互接近时, 其排空层重合, 使小球的自由体积增加, 从而熵增加, 导致大球之间的等效相互作用, 这个相互作用称为排空相互作用. 本文介绍了胶体排空相互作用的概念和图像, 简要介绍了计算硬球排空相互作用的接受比率方法、Wang-Landau 方法、密度泛函理论方法等数值方法; 以 Asakura-Oosawa 模型为例, 介绍了 Derjaguin 近似方法. 利用这个近似方法, 推导了小硬球胶体中一对硬球、硬球和硬墙之间的排空相互作用, 以及一对硬球在细棒胶体和薄盘胶体中的排空相互作用的近似公式.

关键词: 胶体, 排空相互作用

PACS: 47.57.J–, 47.57.E–, 83.80.Hj **DOI:** 10.7498/aps.65.184701

1 引 言

“胶体”一词由英国科学家 Graham [1] 在 1861 年引入. Graham 定义尺寸在 1 nm — 1 μm 之间的颗粒分散在连续液体中的系统为胶体. 在 Graham 之前的 1827 年, 植物学家 Robert Brown 利用当时最好的显微镜观察到了悬浮在水中的花粉颗粒的无规运动, 这种运动后来被称为布朗运动 [2]. 直到 1905 年前后, 爱因斯坦等才建立起布朗运动的理论 [3]. 布朗颗粒的尺寸处于 Graham 定义的胶体颗粒的上限附近, 其无规运动来自于热运动的水分子对于布朗颗粒碰撞作用在各个方向上的涨落. 或者, 布朗颗粒参与热运动并与水达到热平衡. 在此意义下, 布朗颗粒本质上就是参与热运动的大的“分子”, 只是它足够大, 可以在显微镜下观察.

胶体颗粒的形状可以是球形、柱状或其他形状. 由于颗粒比原子的尺度大很多, 量子效应并不重要, 但同时又足够小, 在常温下可以表现出布朗运动, 从而不会在重力的作用下很快沉淀. 胶体悬浮系统广泛存在于自然界, 例如牛奶就是日常生活中最常见到的胶体悬浮系统之一. 胶体悬浮系统是一个多相系统, 胶体颗粒的形状多种多样, 大小不一, 且大小的分布也随体系而异, 是极其复杂的系统. 从物理学的观点对胶体颗粒的相互作用、结构和性质等进行精确定量的理论研究非常困难. 在过去的三十多年, 随着制备技术的不断进步, 目前已经可以制备出大小十分均匀的球形胶体颗粒 [4,5], 也能够制备其他形状的胶体颗粒 [6], 以及具有特殊性质的胶体颗粒 [7,8]. 对于这些仔细制备的胶体系统的实验和理论研究大大深化了人们对于胶体的相互作用、结构、动力学行为的认识. 在适当的实验条件下, 胶体颗粒可以处于气态、液态和固态这些原子系统可以达到的状态, 而且由于可以通过改变制备条件, 或对胶体颗粒进行再加工等方式改变胶体颗粒的性质, 因此胶体系统可以表现出更为丰富的结构和对称性. 近几十年来, 物理学家对于胶体

* 国家自然科学基金 (批准号: 11304169) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hrma@sjtu.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

物理的研究兴趣逐步增强, 一批非常细致的实验和理论研究成果开始涌现, 对于胶体物理的理解也在不断深化. 关于胶体物理, 已经有不少很好的专著和总结性的文章 [9−15].

胶体系统的平衡性质与原子系统有很大的相似性. 在与溶剂处于热平衡后, 溶剂分子的作用可以消除掉, 其作用可以看作是为胶体颗粒提供一个热背景, 而胶体颗粒通过已经计入了溶剂分子影响的有效相互作用势构成一个系统. 这样, 胶体系统的一系列平衡态性质可以类比原子系统而得到. 当然, 胶体系统与原子系统也有一些显著的区别, 特别突出的是其相互作用. 原子系统的相互作用通常比较简单和基本, 以各向同性的二体势为主. 而胶体颗粒的等效相互作用则复杂很多, 通过选择胶体颗粒的类型、改变颗粒的表面、改变温度、加入高分子或其他胶体颗粒, 都能显著改变胶体颗粒的有效相互作用. 通过以各种方式外加不同的电场或磁场, 也可以有效调控胶体系统的行为. 自 20 世纪 70 年代以来, 对于在胶体中加入非吸附的聚合物或小的胶体颗粒做了大量系统的研究, 发现通过这种加入, 可以改变胶体的有效相互作用, 并进而改变胶体系统的相行为. 与此相关的一个重要概念是所谓排空相互作用及其效应 [15].

胶体颗粒的显著特点之一是其具有特定的大小和形状, 在空间可以占有一定的体积, 从而完全排斥其他颗粒. 这种体积上的完全排斥在理论上以无穷大的排斥相互作用来描述. 胶体颗粒的体积排斥所导致的等效相互作用统称为排空相互作用 (depletion interaction), 这一相互作用能够帮助理解胶体系统的一系列效应. 本文主要聚焦于胶体的排空相互作用的理论和计算, 在简单介绍胶体的稳定性、等效相互作用、常用模型和平衡性质之后, 重点介绍利用统计物理研究胶体的排空相互作用的理论和计算方法, 以及近年来所得到的一些结果.

在严格的热力学意义下, 通常的胶体系统是不稳定的. 胶体颗粒之间一般都存在所谓范德瓦尔斯相互作用, 这是一种短程的吸引力. 当胶体颗粒相互非常靠近时, 在范德瓦尔斯力的作用下聚合成更大的颗粒. 为了使得胶体稳定, 就必须设法使胶体颗粒不能靠得太近. 通常有两种方法实现: 一种是静电方法, 通过让胶体颗粒表面带电, 胶体颗粒之间的长程静电相互作用阻碍颗粒靠近, 从而实现稳定; 另一种是所谓体积稳定方法, 通过在胶体颗粒上吸附聚合物分子, 使得颗粒不能靠得太近. 体积稳定的一个经典例子是古埃及的墨水制造, 这似乎是公元前 3400 年的故事, 当时的古埃及人把炭的烟灰分散于水中制作墨水, 为了使墨水稳定, 他们加入了一种称为阿拉伯胶的东西. 这种胶就是能吸附在炭的烟灰颗粒上的聚合物, 由于其作用, 炭灰颗粒不能靠近到聚合的距离, 墨水也就稳定了. 河流的入海口形成三角洲提供了一个胶体失稳的例子. 河水中悬浮有大量细小的胶体颗粒, 并通过静电稳定的方式形成胶体. 在入海口, 海水中的大量盐离子屏蔽了胶体颗粒之间的静电排斥, 胶体颗粒通过范德瓦尔斯力聚合变大并沉积而形成三角洲.

实际的胶体悬浮系统过于复杂, 作为物理学的研究对象不是很合适. 为此, 需要构造若干模型系统. 在理论上, 最简单的胶体系统是硬球系统, 这是由大小均匀的硬球悬浮在分散体中的胶体悬浮系统. 一个略为复杂一点的系统是带电的硬球胶体. 在实验研究上, 人们通过各种技术, 可以制备出相当均匀的球形颗粒和其他形状的颗粒, 以配置胶体悬浮系统.

随着技术的进步, 实验室已经可以制备出大小非常均匀的胶球, 并可通过各种化学方法对胶球表面进行处理, 得到符合各种理论要求的样品. 由于胶球尺寸比原子大很多, 因此其各种弛豫时间都较慢, 再加之其尺寸在光学波长范围, 因此易于观察和测量; 另一方面, 胶体系统可以处于气态、液态和固态等各种原子系统可处于的状态, 可以在人工控制下产生具有各种性质的拓扑性缺陷, 也可表现出比原子系统更为丰富的结构, 因此是一个理想的凝聚态物理实验系统, 可用来帮助实现和理解一系列的凝聚态理论预测和概念.

关于胶体相互作用的细致研究, 第一个比较重要的进展是 DLVO 理论, 分别由苏联科学家 Derjaguin 和 Landau [16] 以及荷兰科学家 Verwey 和 Overbeek [17] 在 1940 年代提出.

胶体颗粒之间普遍存在的一种重要相互作用是范德瓦尔斯相互作用. 范德瓦尔斯相互作用来源于色散力, 是一种量子力学效应. 考虑两个中性原子 A, B, 相距为 r, 其哈密顿量包含两个原子各自的哈密顿量加上其相互作用. 相互作用由两个原子核之间, A 原子核对于 B 原子的电子和 B 原子核对于 A 原子的电子, 以及 A 原子的电子和 B 原子的电子之间的库仑相互作用构成. 如果 r 远大于原子

的尺度, 这个相互作用可以简化成偶极相互作用的形式, 即相互作用与r^3成反比, 两个原子的瞬时偶极矩与各自电子的坐标有关. 由于原子具有球对称性, 瞬时偶极相互作用的哈密顿在一级微扰下为零. 二级微扰给出一个与r^6成反比的吸引项[18,19]:

$$V(r) = -\frac{C}{r^6}. \tag{1}$$

对于具有可以自由旋转的偶极矩的一对原子, 以及中性原子与自由旋转偶极子, 也可以得到类似的结果. 这样, 对于原子而言, 就有了一个相当普适的等效吸引相互作用, 与距离的六次方成反比.

原子不能靠得太近, 当原子靠得很近时, 或者经过化学反应结合成分子, 或者因电子之间的来源于不相容原理的强烈排斥阻止其接近. 后一种情况是我们有兴趣的. 把这个强的相互作用与反比于r^6的普适吸引作用合起来, 就成为一个相当不错的描述原子之间或分子之间相互作用的模型. 如果取排斥作用与r^{12}成反比, 所得结果是勒纳德-琼斯势. 其常用写法为

$$V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \tag{2}$$

ϵ和σ是描写这个相互作用的两个参数.

考虑两个胶体球. 设想构成每个胶球的原子均与另一个胶球的原子之间有范德瓦尔斯相互作用, 那么, 两个胶球之间的相互作用就是这些原子之间范德瓦尔斯相互作用之和. 在连续近似下, 把这个求和写成积分形式

$$U(r) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \frac{-C}{|\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1|^6}, \tag{3}$$

其中r是两个球心之间的距离. 这个积分可以算出来, 设两个胶体球的半径分别为R_1和R_2, 则计算结果为[20]

$$U(r) = -\frac{A}{3}\left[\frac{R_1R_2}{r^2-(R_1+R_2)^2} + \frac{R_1R_2}{r^2-(R_1-R_2)^2} + \frac{1}{2}\ln\frac{r^2-(R_1+R_2)^2}{r^2-(R_1-R_2)^2}\right]. \tag{4}$$

这里A称为Hamaker常数, 与胶球的极化率及溶液的介电性质有关, 一般为10^{-20}焦耳的数量级. 当$R_1 = R_2 = R$时, 上式简化为

$$U(r) = -\frac{A}{3}\left[\frac{R^2}{r^2-4R^2} + \frac{R^2}{r^2} + \frac{1}{2}\ln\left(1-\frac{4R^2}{r^2}\right)\right]. \tag{5}$$

对(4)式取极限, 可以得到若干结果.

如果让其中一个球的半径趋于无穷大, 则得到一个球与平面之间的相互作用. 为此, 令$r = h + R_1 + R_2$, $R_2 = R$, 则h为球2的表面与球1表面的最近距离. 令$R_1 \to \infty$, 得到

$$U(h) = -\frac{A}{6}\left[\frac{R}{h} + \frac{R}{2R+h} + \ln\frac{h}{2R+h}\right]. \tag{6}$$

当两个球很靠近时, $h \ll R_1$, $h \ll R_2$, 得到

$$U(h) = -\frac{A}{6}\frac{R_1R_2}{(R_1+R_2)}\frac{1}{h}.$$

若$R_1 = R_2 = R$, 上式成为

$$U(h) = -\frac{A}{12}\frac{R}{h}.$$

而如果$R_1 \to \infty$, $R_2 = R$, 则有

$$U(h) = -\frac{A}{6}\frac{R}{h}.$$

另一方面, 如果两个球离开的足够远, $r \gg R_1$, $r \gg R_2$, 则

$$U(r) = -\frac{16AR_1^3R_2^3}{9}\frac{1}{r^6}.$$

这当然是预期的结果.

这样, 胶体之间几乎总是存在范德瓦尔斯吸引相互作用, 从而当胶体颗粒非常靠近时, 在这个吸引作用下, 胶体颗粒会聚在一起, 导致胶体分散系统不稳定. 为此, 需要一些方法来稳定胶体.

一种稳定胶体的方法是体积稳定(steric stabilization)法. 通过对胶球的处理, 使得胶体球表面粘结上短的线状分子. 当胶球相互接近时, 通过分子之间的排斥, 使聚沉不会发生.

另一种稳定胶体的方法是静电稳定(electrostatic stabilization)方法, 若胶体颗粒带电, 在胶体分散液中胶粒之间具有屏蔽的库仑排斥相互作用, 其形式在线性近似下可求出, 为汤川形式. 这个屏蔽库仑作用阻碍胶体颗粒的靠近, 使得胶体稳定.

从纯物理研究的角度出发, 首先需要彻底研究清楚的应该是能够代表胶体系统的最简单的模型系统, 由相同大小的球形胶体颗粒构成的胶体系统就是这样的系统. 球形胶体颗粒几何形状简单, 易于制备, 易于理论处理, 而特别重要的是, 这样的系统同时也包含了足够多的物理信息.

硬球胶体是最简单的一种胶体模型, 胶体颗粒之间除了不能互相进入之外没有别的相互作用. 这个模型是胶体物理处理的最简单的理论模型, 同时也是一个最简单的液体模型. 在实验上, 通过一些技术, 也能够近似实现硬球系统.

硬球模型虽然简单, 但也无法精确求解. 在过去的近80年的时间内, 人们对这个模型做了大量细致的研究, 得到了非常精确的结果. 这个模型也就成为检验新的理论或计算方法的一个很好的模型, 同时, 也是研究一系列更复杂系统的零级近似.

2 排空力的简单图像

在热平衡下, 物质所处的相由自由能 $F = E - TS$ 的极小决定, 其中 E 为内能, T 为温度, S 为熵. 对于硬物质, 内能起主要作用, 物质的结构主要由内能的极小决定, 而热涨落可以作为内能极小相的扰动来处理, 如固体中的声子等元激发就是在内能极小态 (晶体) 上的低激发态 (或微扰). 对于软物质, 则往往处于另一种情形, 内能或者比 TS 小很多, 或者与物质的构型无关或关系很小. 在这种情况下, 平衡态的结构由熵的极大 (从而自由能极小) 来决定, 同时, 对熵极大状态的偏离将产生力, 这种力的效果与势能的梯度所产生的力的效果完全一样. 事实上, 这种力在日常生活中并不少见. 一个直观的例子是, 当我们拉伸高聚物 (如橡胶) 时, 其链状分子将有拉直的趋向, 从而减小其熵而产生力.

关于排空力的第一篇明确的文章是 Asakura 和 Oosawa [21] 在1954年发表的, Vrij 在1976年更为详细地描述了这个相互作用 [22]. Asakura 和 Oosawa 的文章考虑了两个半径为 $r_{\rm b}$ 的胶体球在高分子线团的环境下的有效吸引作用. 在这里, 高分子线团近似成半径为 $r_{\rm s}$ 的小球, 这些小球与胶体球之间的相互作用是硬球相互作用, 而小球之间没有相互作用. 这样, 每个胶体球表面有一个高分子线团无法进入的排空层 (depletion layer), 或者, 对于高分子线团而言, 胶球的等效半径为 $R_{\rm d} = r_{\rm b} + r_{\rm s}$, 称为排空半径. 如果两个胶体球的最近距离大于 $2r_{\rm s}$, 则高分子线团对于两个胶体球之间的相互作用没有影响. 如果两个胶体球的最近距离小于 $2r_{\rm s}$, 则胶体球的排空层有重合, 高分子线团的自由体积增加. 设增加的体积是 v, 并设排空层没有重合时系统的体积为 V, 则两种情况的自由能之差是

$$\begin{aligned}\Delta F =& -Nk_{\rm B}T\ln\frac{V+v}{V}\\ \approx& -Nk_{\rm B}T\frac{v}{V}\\ =& -n_{\rm s}k_{\rm B}T\,v.\end{aligned}\tag{7}$$

这里 N 是总的高分子线团数, $n_{\rm s}$ 是高分子线团的数密度. 若两个胶球的球心间距是 r, 当 $r \geqslant 2R_{\rm d}$ 时, $v = 0$. 当 $r \leqslant 2R_{\rm d}$ 时, 简单地计算得到

$$v = \frac{4\pi}{3}R_{\rm d}^3\left(1 - \frac{3r}{4R_{\rm d}} + \frac{1}{16}\left(\frac{r}{R_{\rm d}}\right)^3\right).$$

两个胶体球的等效排空相互作用势为

$$U(r) = -\frac{4\pi n_{\rm s}k_{\rm B}T}{3}R_{\rm d}^3\left[1 - \frac{3r}{4R_{\rm d}} + \frac{1}{16}\left(\frac{r}{R_{\rm d}}\right)^3\right].\tag{8}$$

用 h 表示两个胶球表面的最近距离, 则 $r = 2r_{\rm b} + h$, 上式也可用 h 写出:

$$U(r) = -\frac{\pi n_{\rm s}k_{\rm B}T}{12}(6R_{\rm d} + h - 2r_{\rm s})(h - 2r_{\rm s})^2.\tag{9}$$

如果把高分子线团换成自身具有相互作用的更小的胶体硬球, 则上述图像基本上还是成立的, 但由于胶体小球自身的相互作用, 其对于两个大的胶体球的排空作用会复杂一些. 这个问题无法解析求解, 数值计算表明, 在 $r \geqslant 2R_{\rm d}$ 时, 排空作用并不是零, 而是振荡衰减到0. 一个典型的相互作用势在图1中给出.

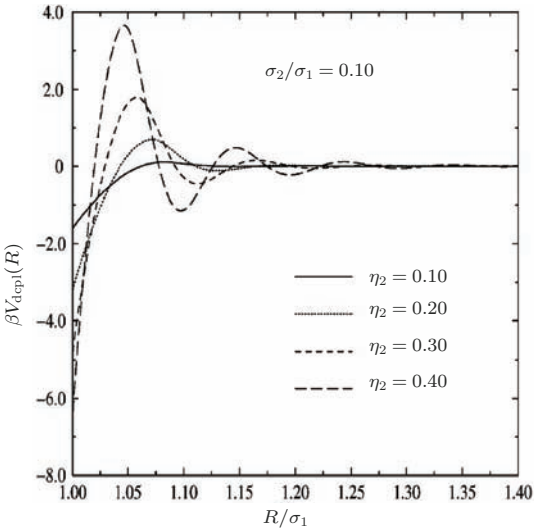


图1 一个典型的两个球之间的排空相互作用势 图中 η_2 是小球的体积分数, $\sigma_2/\sigma_1 = 0.10$ 是小球与大球的直径比. 横坐标是以大球直径为单位的两个大球球心的距离, 纵坐标是以 $k_{\rm B}T$ 为单位的排空势 [13]

Fig. 1. A typical depletion interaction potential between two big spheres. η_2 is the volume fraction of small spheres, $\sigma_2/\sigma_1 = 0.10$ is the size ratio of small and big spheres. The horizental axis is the distance between the centers of the two big spheres in unit of diameter of the big sphere, and vertical axis is the depletion potential in unit of $k_{\rm B}T$ [13].

不同大小的胶球构成的胶体系统提供了排空力的令人注目的实例. 为简单起见, 考虑两种直径相差很大(例如10倍)的胶球散布于分散体系构成的胶体. 在两种胶球的体积分数差不多相同的条件下, 小球的数量远大于大球的数量, 因此小球对熵的贡献起主要作用. 作为一个很好的近似, 大球的位形将调节到使得小球的熵最大. 如图2所示, 当两个大球远离时, 对小球的排斥体积要比两个大球接触时大, 因此两个大球之间有一个由于小球的熵而产生的引力, 这个力在物理上称为排空力(depletion force). 同时, 由图也可看出, 当大球靠近容器壁时, 对小球的排斥体积较小, 因此小球存在时, 大球有靠近器壁和结团的倾向.

上面基于大球间二体吸引相互作用的讨论自然导致如下结论: 当体积分数增加时, 大球和小球将产生相分离. 实验上看到的现象要复杂得多, 在适当条件下, 可以观察到大球和小球的“合金”晶体结构, 这种结构通常具有很大的元胞[24,25]. 这些实验结果可在熵的基础上给予解释. 如果大球形成密排结构, 则小球无法进入大球的间隙, 如果大球的间距拉开一点, 使得小球可以进入大球的间隙, 则小球的自由体积将增大, 从而增大系统的熵.

排空力有一些直接的观察结果, 图3的两张照片清楚表明排空力的作用, 在图3(a)中, 直径为825 nm的聚苯乙烯球悬浮于水中, 从容器表面只能看到很少的球, 大球分布于水中; 在图3(b)中, 当加入直径为69 nm的小球后, 大球由于小球的熵的作用而被推向器壁, 并且聚集成团, 形成晶体结构.

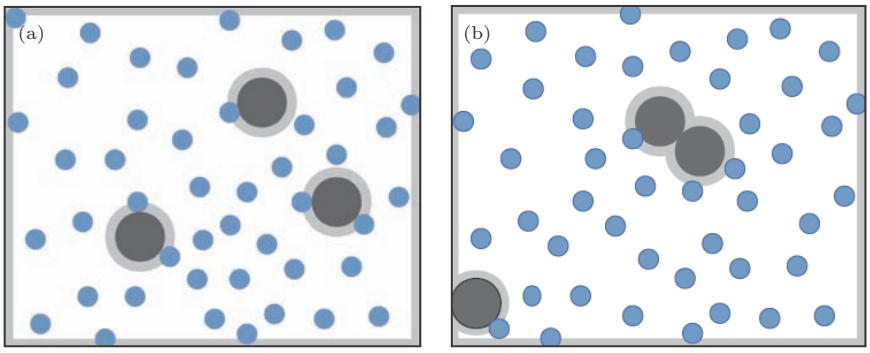


图2 排空力的图象 图中大球和器壁的阴影区域为小球球心不可到达区域, 当阴影区域重合时, 小球的自由体积增加, 增加量为重合区域, 从而熵增加

Fig. 2. A schematic of depletion force. The shadow areas around the big spheres and the walls of the container are regions where the small spheres are unreachable. When the shadow areas overlap, the free volume of the small spheres increases the same amount of the overlap volume thus the entropy of the small spheres increases.

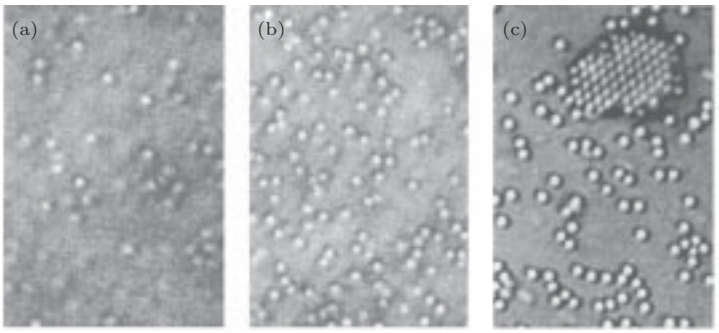


图3 (a) 直径为825 nm的聚苯乙烯胶球以2%的体积分数置入水中, 在容器表面得到的照片, 胶球散布在容器内, 只有很少在器壁; (b) 加入直径为69 nm的小球, 体积分数8%, 表面上大球的份额增加; (c) 小球的体积分数增加到16%, 则大球由于排空力被推向器壁并聚集成晶格结构(大约40 h后)[23]

Fig. 3. (a) Optical micrographs of polystyrene spheres of diameter 0.825 nm dispersed in water with volume fraction 2%, only very few spheres are visible on the wall; (b) when small spheres of diameter 69 nm are added with volume fraction 8%, the big spheres on the surface increase; (c) with the volume fraction of small spheres increased to 16%, a crystallite made of the large spheres can be seen at the surface (after ≈ 40 h)[23].

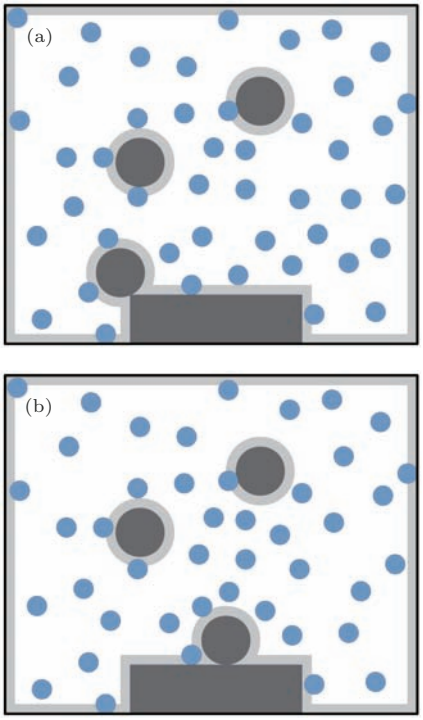


图 4 当大球位于台阶边缘时 (a), 小球的熵比大球位于台阶之上时 (b) 小, 因此大球被推离台阶边缘

Fig. 4. When the big sphere is on the edge of the terrace (a), the entropy of small spheres is smaller than that of the big sphere on the middle of the terrace (b), thus the big sphere is repelled from the edge of the terrace.

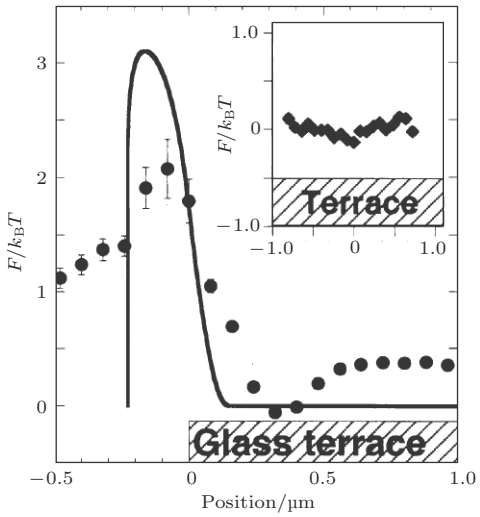


图 5 实验测量到的大球在台阶边缘的自由能, 由此得到大球所受的力为 0.04 pN [26]

Fig. 5. The measured free energy of a big sphere on the terrace, the force exerted on the big sphere is estimated 0.04 pN [26].

另外一个有趣的例子是当在胶体中加入小球时, 大球将被推离台阶边缘, 这是由于位于边缘的大球对小球有更大的排斥体积, 见图 4. Dinsmore 等 [26] 测量了大球在一台阶附近的自由能, 在小球直径为 83 nm, 体积分数为 30% 的条件下, 得到大球 (直径 460 nm) 所受的力为 0.04 pN, 见图 5.

排空力的物理图象是清楚的, 但定量理论研究则比较困难, 目前大部分工作是分子动力学模拟的结果, 由于熵的计算和自由能的计算在模拟计算中相当困难 (相比之下, 内能的计算要容易得多), 因此目前定量的结果并不是非常完整, 构造计算熵的模拟方法并对排空力及其后果进行定量计算是一个很有意义的研究课题.

3 排空力的理论基础和计算方法

这一节将比较系统地建立排空力的理论基础. 由上节给出的简单图像可知, 排空力由整个系统的自由能而确定. 为了明确起见, 我们考虑由两种颗粒构成的胶体系统, 若胶体颗粒之间只有二体直接相互作用, 且其相互作用记为 $u^{\rm bb}$, $u^{\rm bs}$ 和 $u^{\rm ss}$. 这里上标 b, s 分别代表 b 和 s 种颗粒. 每一个相互作用可以依赖于对应的两个颗粒的位置和取向. 这样, 可以写出胶体的哈密顿量为

$$\begin{aligned} H &= T_{\rm b} + T_{\rm s} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N_{\rm b}} u_{ij}^{\rm bb} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N_{\rm s}} u_{ij}^{\rm ss} + \sum_{i,j}^{N_{\rm b},N_{\rm s}} u_{ij}^{\rm bs} \\ &= (T_{\rm b} + U^{\rm bb}) + (T_{\rm s} + U^{\rm ss}) + U^{\rm bs} \\ &= H_{\rm b} + H_{\rm s} + H_{\rm bs}, \end{aligned}$$

$T_{\rm b}$ 和 $T_{\rm s}$ 分别是 b 类颗粒和 s 类颗粒的动能, $U^{\rm bb}$ 和 $U^{\rm ss}$ 分别是其相互作用, $U^{\rm bs}$ 是 b 类颗粒与 s 类颗粒的相互作用.

如果我们只关注 b 种颗粒的行为, 就可以把 s 种颗粒的自由度消掉. s 种颗粒的影响, 可以通过 b 种颗粒的等效相互作用表现出来. 以正则系综为例, 这个系统的正则分布是

$$P = \frac{{\rm e}^{-\beta H}}{Q},$$

这里 $\beta = 1/(k_{\rm B}T)$, $k_{\rm B}$ 是玻尔兹曼常数.

$$Q = {\rm Tr}\ {\rm e}^{-\beta H}$$

是正则配分函数. 为了简化符号, 这里我们用 Tr 表示对相空间的积分. 现在, 如果我们只对 b 种颗粒的分布有兴趣, 原则上, 可以以如下方式得到这个分布

$$P_{\rm b} = {\rm Tr}_{\rm s} P,$$

这里, $\mathrm{Tr_s}$ 表示对于第s类颗粒的相空间的积分. 把得到的分布 P_b 写成

$$P_\mathrm{b} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\tilde{H}_\mathrm{b}}}{Q_\mathrm{b}}$$

的形式, 就得到考虑了s类颗粒影响的b类颗粒的等效哈密顿量. 在这里, 所处理的经典统计下, 动能部分与相互作用部分没有关联, s类颗粒的动能部分的积分给出一个温度相关的因子, b类颗粒的动能部分保留. 由于两类颗粒之间存在相互作用, 对于s类颗粒的相空间积分会给出一个对于b 类颗粒相互作用的修正. 即便对于二体相互作用, 这个修正也会包含三体及三体以上的相互作用.

如果b类颗粒的密度非常低, 那么, 三体以上的修正可以忽略不计. 如果b类颗粒的密度不是很低, 或者即便只有一类颗粒, 但我们关注的是选定的两个颗粒之间的相互作用, 也可以引进一个描述这种相互作用的量 u_{12}, 称为平均力势能 (potential of mean force, PMF), 这个势实际上是对关联函数的另一种表示方法:

$$g(1,2) = \mathrm{e}^{-\beta u(1,2)}, \tag{10}$$

此处, 为简洁起见, 我们用数字1, 2作为变量, 分别表示两个颗粒的位置、取向等, 并且略去了上标b. 当b类颗粒的密度趋于零时, $u(1,2)$ 趋于二体等效相互作用 [27,28].

上面是关于等效相互作用的一般说明, 现在转而具体讨论排空力. 狭义而言, 排空力就是因s类颗粒的体积效应导致的b类颗粒的等效相互作用力, 通常考虑b类颗粒的尺寸比s类颗粒大很多, 而数密度 n_b 远小于 n_s. 在此条件下, 由 (10) 式给出的 $u(1,2)$ 就是排空力的势能, 这样, 也就直接给出了计算排空力的一个方法, 通过计算 $g(1,2)$ 而得到排空力. 在研究排空相互作用时, 颗粒之间的基本相互作用除了体积排斥之外, 还可以存在其他类型的相互作用, 但为了突出体积排斥的影响, 同时也基于理论上处理起来比较简单方便的理由, 大量关于排空力的理论和数值研究均针对仅有体积排斥这种基本相互作用的情形, 本文后面的处理, 也都基于这样的简化.

4 硬球体系的排空相互作用

考虑b类颗粒 (大颗粒) 和s类颗粒 (小颗粒) 分别是半径为 r_b 和 r_s 的硬球, $r_\mathrm{b} \gg r_\mathrm{s}$, 并设 $n_\mathrm{b} \ll n_\mathrm{s}$. 在此条件下, 我们可以考虑b 类只有两个颗粒. 显然, 排空相互作用势只与两个颗粒的距离 r 有关, 当 $r < 2r_\mathrm{b}$ 时, 相互作用就是基本作用硬球势, 当 $r \geqslant 2r_\mathrm{b}$ 时, 基本相互作用势为0, 但s类颗粒给出一个排空势. 另外一种排空相互作用问题是b类颗粒与硬容器壁之间的排空势, 此时, 只需要考虑靠近容器壁的一个b类颗粒. 计算排空势有几种常用的方法. 首先, 如果忽略s类颗粒的相互作用, 就对应于前面给出的AO模型, 其结果可以简单求得, 由 (8) 式和 (9) 式给出. 如果s类颗粒的相互作用并不能忽略, 这样的模型没有精确解析结果, 需要用近似方法来处理.

4.1 一个精确的公式

利用正则分布, 可以得到一个精确的排空力相关的公式 [29,30]. 设想有一个由s类颗粒构成的系统, 系统内有外加的某个势场 V, 其具体的形式任意, 例如可以是一个硬的边界, 也可以是另一个固定的b类颗粒. 由于这个势场的存在, s类颗粒的密度将不再均匀, 随位置变化. 现在考虑一个b类颗粒处于位置 $\boldsymbol{R}$, 对于s类颗粒而言, 这个颗粒提供的是一个外加势 $u(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})$. 在势场 V 和 $u(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})$ 中, s 类颗粒的位形配分函数为

$$Z = \int \prod_\mathrm{i} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_\mathrm{i} \exp\Big[-\beta U^{\mathrm{ss}} - \beta V - \beta \sum_\mathrm{i} u(\boldsymbol{r}_\mathrm{i}-\boldsymbol{R})\Big], \tag{11}$$

对应的自由能 F_e 是

$$F_\mathrm{e} = -\beta^{-1}\ln Z, \tag{12}$$

而位于 $\boldsymbol{R}$ 的颗粒受力

$$\begin{aligned}\boldsymbol{f} &= -\nabla_{\boldsymbol{R}} F_\mathrm{e} \\ &= N_\mathrm{s}\frac{1}{Z}\beta^{-1}\int \prod_\mathrm{i} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_\mathrm{i} \exp\Big[-\beta U^{\mathrm{ss}} - \beta V - \beta \\ &\quad \times \sum_{i=2}^{N_\mathrm{s}} u(\boldsymbol{r}_\mathrm{i}-\boldsymbol{R})\Big]\nabla_{\boldsymbol{R}}\exp[-\beta u(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R})].\end{aligned} \tag{13}$$

对于硬球相互作用, $\exp[-\beta u(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R})]$ 在以 $\boldsymbol{R}$ 为球心, $d = r_\mathrm{b} + r_\mathrm{s}$ 为半径的球内为0, 球外为1, 于是

$$\nabla_{\boldsymbol{R}}\exp[-\beta u(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R})] = -\delta(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|-d)\boldsymbol{n},$$

此处 $\boldsymbol{n}$ 是球面的外法线方向. 代入 (13) 式得到

$$\boldsymbol{f} = -k_\mathrm{B}T\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} n_\mathrm{s}(\boldsymbol{r})\delta(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|-d)\boldsymbol{n}$$

$$= -k_{\mathrm{B}}T\int \mathrm{d}\boldsymbol{S}n_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}), \tag{14}$$

这里的积分沿半径为d, $\boldsymbol{R}$为球心的球面进行. (14)式是精确的, 如果V由另一个b类硬球提供, $\boldsymbol{f}$就是两个硬球的排空力, 如果V由一个平面或者弯曲的硬墙提供, 得到的就是硬墙的排空力. 为了使用这个公式, 就需要计算接触处, 即受力颗粒与s类颗粒接触面上s类颗粒的密度分布, 这个计算往往是很困难的.

4.2 利用数值模拟方法计算接触密度

为了利用(14)式计算排空力, 需要知道颗粒的接触面上的s类颗粒的密度. 一种计算这个密度的简洁而又比较可靠的方法是数值模拟方法. 对于硬球系统, 分子动力学方法和蒙特卡罗方法都是非常高效的方法. 具体到排空力问题, 给定了外势V和u之后, 对s类颗粒模拟, 并在达到平衡后取样计算接触密度. 实际计算时, 直接计算接触密度其实是不可能的, 具体的做法是在所考虑的b类颗粒的外面做若干个不同厚度的球壳, 通过模拟计算不同厚度球壳中s类颗粒的密度分布, 然后外推到厚度为零, 就可以得到接触密度. 一般所研究的问题具有某种对称性, 例如, 对于外势V为一个硬墙或硬球的情况, 则b类颗粒表面的s类颗粒密度具有轴对称性, 如果取对称轴为z轴, 则n_{s}只与θ有关, 与ϕ无关, 可以简化计算.

4.3 直接模拟方法: 接受比率法

为具体起见, 考虑两个b类颗粒之间的排空相互作用. 若两个颗粒之间的距离足够大, 其直接相互作用和排空相互作用都不存在, 可以取为相互作用的零点. 在颗粒之间的距离变小时, 排空效应开始起作用, 此时, 系统的自由能变化. 这个自由能与足够大距离时的自由能之差就是排空相互作用. 在两种情况下, 两个b类颗粒可以看成是对于s类颗粒的不同外场, 这也就定义了两个不同外场的系统. 我们先一般介绍利用数值模拟计算两个不同外场下系统自由能之差的接受比率方法, 然后将其用于排空力的计算.

考虑一个由s类颗粒构成的系统, 分别处于外势V_1和V_2时, 对应的位形配分函数是Z_1和Z_2. 设W是一任意给定的权重函数, 则[31, 32]

$$\begin{aligned}\frac{Z_2}{Z_1} &= \frac{Z_2\mathrm{Tr}_{\mathrm{s}}W\exp[-\beta(U+V_1+V_2)]}{Z_1\mathrm{Tr}_{\mathrm{s}}W\exp[-\beta(U+V_1+V_2)]}\\ &= \frac{\langle W\exp[-\beta V_2]\rangle_1}{\langle W\exp[-\beta V_1]\rangle_2},\end{aligned} \tag{15}$$

这里, Tr_{s}表示对于s类颗粒的位形积分, U是s类颗粒的相互作用势能, 下标1, 2分别代表对于外势V_1和V_2下的系统的系综平均. 选取W为

$$W\propto(\exp[-\beta V_2-C/2]+\exp[-\beta V_1+C/2])^{-1},$$

这里C是一个可调参数, 则,

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \frac{\langle F(\beta\Delta V+C)\rangle_1}{\langle F(-\beta\Delta V-C)\rangle_2}\exp(C), \tag{16}$$

其中

$$F(x)=\frac{1}{1+\exp(x)}.$$

对上式取对数, 再乘以$-k_{\mathrm{B}}T$, 就是外势V_2和V_1下系统的自由能之差.

这个方法可以很容易用来计算排空相互作用. 设想所有颗粒为硬球, 两个b颗粒相距分别为r_1和r_2时, 对应于V_1和V_2. 取$C=0$, 并注意到ΔV只能是0或$\pm\infty$. 这样, 我们可以同时模拟两个系统, 系统1中b颗粒相距r_1, 系统2中b颗粒相距r_2, 对每个系统取样M个. 对于系统1的每一个位形, 检验是否与系统2相容, 若是, 对应$\Delta V=0$, $F(\beta\Delta V)=1/2$, 若否, 对应$\Delta V=\infty$, $F(\beta\Delta V)=0$; 同样, 对于系统2的每一个位形, 检验是否与系统1相容, 若是, 对应$\Delta V=0$, $F(-\beta\Delta V)=1/2$, 若否, 对应$\Delta V=-\infty$, $F(-\beta\Delta V)=0$. 把系统2能够与系统1相容的取样数记为M_{12}, 系统1能够与系统2相容的取样数记为M_{21}, 则显然

$$\frac{Z_2}{Z_1}=\frac{M_{12}}{M_{21}}. \tag{17}$$

这样, 我们可以在r足够大和$r=2r_{\mathrm{b}}$之间取若个干点, 利用上述方法计算相邻两点的自由能差, 合成就能得到排空相互作用与r的关系. 实际计算时, 为了保证有足够多的取样数, r_1和r_2的差别要足够小, 但为了减少分点的数目, r_1和r_2的差别要尽可能大. 在这两者之间, 一般通过试算找到一个合适的取值. 文献[33]最早利用这个方法计算了两个大球在小球液体中的排空势能, 由于当时的计算资源限制, 所得结果的统计误差比较大. 这个方法还用来模拟弯曲面附近的排空相互作用[34]、台阶

附近的排空相互作用[35]、硬墙对于一个椭球的排空力和排空力矩[36]. 这个方法也被推广到硬棒胶体系统, 计算了硬棒胶体对于胶体球的排空相互作用[37].

4.4 直接模拟方法: Wang-Landau方法

Wang-Landau方法[38,39]是计算系统微观状态数并进而计算自由能的一个非常健壮(robust)的模拟方法. 这个方法利用(未知的)微观状态密度的倒数取样, 通过在能量空间的渐进满足细致平衡条件的无规行走, 求得系统的微观状态密度. 其特别引人注目的优点是其稳定性, 对于几乎所有可以计算的问题, 其计算过程都是相当稳定的, 能够较快地收敛到合适精度. 这种稳定性带来的问题是收敛的精度不是足够高.

利用Wang-Landau 的思想, 可以构造其他空间的无规行走并计算对应的微观态密度. 在硬球的排空相互作用问题中, 可以构造两个大球距离r的无规行走, 计算出微观态密度与距离的关系, 从而得到排空相互作用. 具体而言, 在所考虑的距离r的范围内取若干个分立点, 在模拟s类颗粒的同时, 也随机地变动r, 使其在这些分立点上做无规行走. 通过Wang-Landau取样方法, 计算出状态密度与r的关系, 也就得到了排空相互作用. 文献[40]报道了一些对于椭球之间的排空力的计算结果.

4.5 密度泛函理论

密度泛函理论最早是针对量子多体问题的基态而提出的[41], 此后推广到有限温度[42]. 这个理论指出, 系统平衡态的密度分布与外加势场一一对应, 存在由相互作用势确定的自由能的密度泛函, 在确定的外势下, 真实密度分布对应于自由能泛函的极小值. 如果知道了自由能泛函的形式, 那么, 确定密度分布的问题就变为一个求极小的优化问题. 但是, 这个理论本身不能给出自由能泛函的具体形式.

对于硬球相互作用, Rosenfeld[43]建议了一个自由能的泛函形式, 这个形式随后经过几个研究组的修正和改进, 形成了几个不同的版本[44,45], 这几个略有不同的形式在数值结果上相差很小. 利用密度泛函理论, 可以求出不同外势下的自由能, 也就是求得了排空相互作用.

对于一般的排空相互作用的计算, 这个方法仍然有较大的困难. 对于三维问题, 在计算自由能泛函的极小时, 需要把系统所占的空间离散化. 为了达到较高的精度, 离散的格点要足够密, 这就意味着离散点的个数非常大, 需要很大的计算机内存, 也需要较长的计算时间. 对于有一定对称的问题, 例如两个大的硬球之间的排空相互作用问题, 可利用对称性把问题约化成二维问题, 计算时间和存储空间可以大大降低. 目前的大量计算结果都是能够约化成二维或者一维问题的情形. 相关的计算公式和一些结果可参见文献[40].

5 一些近似解析结果

相对于数值结果, 近似解析结果往往能够给出更多的信息和更深入的理解. 这一节给出若干物理图像比较清楚的近似解析结果. 但同时需要指出的是, 这些结果的精度往往都不高, 只能用于定性分析, 在计算定量结果时, 还是需要采用前节介绍的数值方法.

5.1 AO近似

前面已经给出了两个硬球在可相互穿透的小球液体中的排空相互作用势, 即AO近似的表达式(8). 这个表达式可以直接推广到两个硬球的半径不等的情形, 设两个硬球的半径分别为R_1和R_2, 直接计算(略繁琐)可得

$$\begin{aligned}&\frac{U(r)}{n_{\rm s}k_{\rm B}T}\\ =&-\frac{2}{3}\pi(R_{\rm d1}^3+R_{\rm d2}^3)\bigg(-\frac{3}{8}\frac{(R_{\rm d1}^2-R_{\rm d2}^2)^2}{R_{\rm d1}^3+R_{\rm d2}^3}\frac{1}{r}\\ &+1-\frac{3}{4}\frac{R_{\rm d1}^2+R_{\rm d2}^2}{R_{\rm d1}^3+R_{\rm d2}^3}r+\frac{r^3}{8(R_{\rm d1}^3+R_{\rm d2}^3)}\bigg),\end{aligned}\tag{18}$$

其中, $R_{\rm d1}=R_1+r_{\rm s}$, $R_{\rm d2}=R_2+r_{\rm s}$, r是两个球心之间的距离. 令$R_1=R_2=r_{\rm b}$就回到(8)式. 令$r=R_1+R_2+h$, 并使$R_2\to\infty$, $R_1=r_{\rm b}$, 对应于半径为$r_{\rm b}$的硬球与硬墙的排空相互作用, 结果是

$$U(h)=-n_{\rm s}k_{\rm B}T\pi\left(R_{\rm d}(2r_{\rm s}-h)^2-\frac{1}{3}(2r_{\rm s}-h)^3\right).\tag{19}$$

如果$r_{\rm b}\gg r_{\rm s}$, 上式简化为

$$U(h)=-n_{\rm s}k_{\rm B}T\pi r_{\rm b}(2r_{\rm s}-h)^2,\tag{20}$$

这里$0 \leqslant h < 2r_{\rm s}$是球面与硬墙之间的距离. 当$h \geqslant 2r_{\rm s}$时, 排空相互作用势为零.

对于一个弯曲曲面附近一个胶体球所受的排空势, 在AO近似下可以方便求出[34]. 当胶球位于凹面侧时 (图6 (a))

$$\frac{U(h)}{n_{\rm s}k_{\rm B}T} = -\frac{1}{3}\pi\eta(2r_{\rm s}-h) \times \frac{(3r_{\rm b}+r_{\rm s}+h)R_{\rm c}-(r_{\rm b}r_{\rm s}+r_{\rm s}h+r_{\rm b}h+h^2/4)}{R_{\rm c}-h-r_{\rm b}} \times (2r_{\rm s}-h)^2; \tag{21}$$

当胶球位于凸面侧时 (图6 (b))

$$\frac{U(h)}{n_{\rm s}k_{\rm B}T} = -\frac{1}{3}\pi\eta(2r_{\rm s}-h) \times \frac{(3r_{\rm b}+r_{\rm s}+h)R_{\rm c}+(r_{\rm b}r_{\rm s}+r_{\rm s}h+r_{\rm b}h+h^2/4)}{R_{\rm c}+h+r_{\rm b}} \times (2r_{\rm s}-h)^2. \tag{22}$$

这里$\eta(x)$为阶跃函数, 当$x>0$时为1, $x\leqslant 0$时为0.

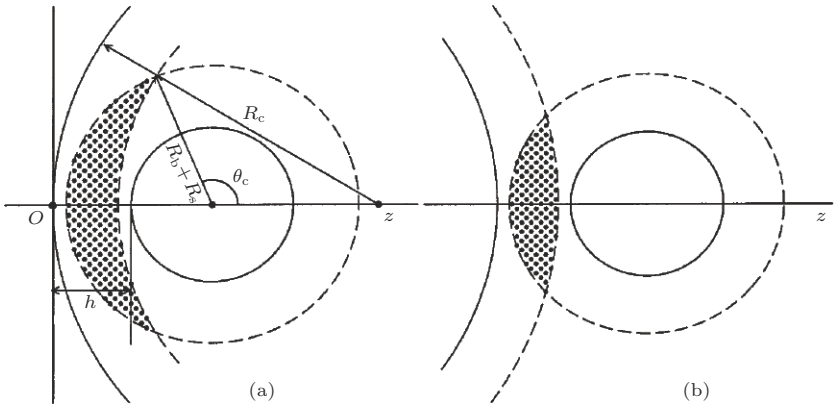


图6 处于曲率半径为$R_{\rm c}$的曲面内 (a) 和外 (b) 的一个半径为$R_{\rm b}$的胶球受到的半径为$R_{\rm s}$的小球胶体的排空力[34]

Fig. 6. The depletion force on a big sphere of radius R_b located inside (a) and outside (b) of a curved surface of curvature radius R_c by the small sphere (with radius R_s) colloids[34].

5.2 Derjaguin 近似

先考虑两个无限大平行平板之间的排空相互作用. 若平板之间的距离$h<2r_{\rm s}$, 则小球无法进入平板中间, 其压强 (渗透压) 为0, 平板外的压强设为$p_{\rm o}$, 则平板单位面积所受的力为$p_{\rm o}$. 若平板之间的距离$h\geqslant 2r_{\rm s}$, 小球可以进入平板中间, 设其压强为$p_{\rm i}$, 平板单位面积所受的力为$p_{\rm i}-p_{\rm o}$. 对于可相互穿透小球液体, 因小球之间没有相互作用, 故$p_{\rm o}=p_{\rm i}=n_{\rm s}k_{\rm B}T$, 于是得到单位面积的排空力是

$$f_{\rm a} = \begin{cases} -n_{\rm s}k_{\rm B}T, & h<2r_{\rm s}, \\ 0, & h\geqslant 2r_{\rm s}; \end{cases} \tag{23}$$

而排空势为

$$U_{\rm a}(h) = \int_h^{\infty} f_{\rm a}(h'){\rm d}h' = \begin{cases} n_{\rm s}k_{\rm B}T(h-2r_{\rm s}), & h<2r_{\rm s}, \\ 0, & h\geqslant 2r_{\rm s}. \end{cases} \tag{24}$$

Derjaguin 近似就是从两个无限大平板的排空相互作用出发, 获得其他形状的颗粒之间的排空相互作用[46]. 这个近似考虑两个颗粒上所有正对着的面积元, 假设每一对面积元之间的排空相互作用势与无限大平板的情形相同, 然后把所有的面积元对的相互作用加起来得到最终结果. 对于一对半径为$r_{\rm b}$的大球的情形, 取两个球心的连线为z轴, 则离开z轴为x的一个正对环面的面积是$2\pi x{\rm d}x$ (见图7), 两个球的对应环面之间的排空势是$n_{\rm s}k_{\rm B}T(H-2r_{\rm s})\eta(2r_{\rm s}-H)2\pi x{\rm d}x$, 这里$H=h+2r_{\rm b}(1-\cos\theta)\approx h+x^2/r_{\rm b}$是两个对应环面之间的距离, h是两个球面的最小距离. 于是, 两个球的排空势为

$$\frac{U(h)}{n_{\rm s}k_{\rm B}T} = 2\pi\int_0^{r_{\rm b}}(H-2r_{\rm s})\eta(H-2r_{\rm s})x{\rm d}x = -\frac{1}{2}\pi r_{\rm b}(h-2r_{\rm s})^2,$$

这对应于(8)式在$r_{\rm s}\ll r_{\rm b}$时的情形.

对于一个硬球和一个硬墙的情形, $H=h+x^2/(2r_{\rm b})$, 重复上面计算得到

$$\frac{U(h)}{n_{\rm s}k_{\rm B}T} = -\pi r_{\rm b}(h-2r_{\rm s})^2,$$

与(20)式相同.

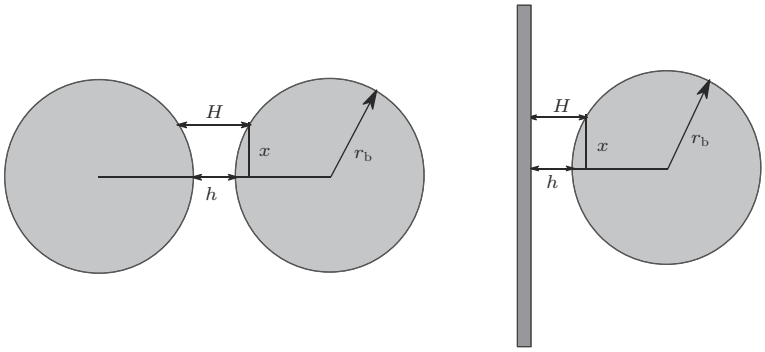


图 7 Derjaguin 近似计算中的相关长度量的定义

Fig. 7. The definition of respective lengths in the calculation under Derjaguin approximation.

5.3 小硬球液体的排空作用

如果小球之间也有硬球相互作用, 情况要复杂很多. 此时, 无法得到精确的解析公式. 现在我们给出一些近似结果[47–50]. 首先考虑一个硬墙, 小球的直径为$2r_s$, 显然, 小球球心离开硬墙的最近距离是r_s, 也就是说, 在硬墙附近r_s的一层内, 小球的密度为0, 这个层是硬墙的排空层. 因小球之间的距离最小为$2r_s$, 这意味着小球本身也有一个厚度为r_s的排空层. 当小球与墙之间相距为x时, 如果$x \geq 3r_s$, 则墙的排空层和小球的排空层没有重合, 如果$x < 3r_s$, 由于小球的排空层与墙的排空层有重合, 于是就有一个排空体积, 导致排空相互作用. 这个排空体积可以求出为

$$v(x) = \frac{\pi}{3}\left(16r_s^3 - 12r_s^2(x - r_s) + (x - r_s)^3\right),$$

这就给出了一个对于小球的势$U(x) = -n_s k_B T v(x)$, 在这个势的作用下, 小球的密度分布为

$$n(x) = n_s \mathrm{e}^{-U(x)/k_B T} = \begin{cases} 0, & 0 \leqslant x \leqslant r_s, \\ n_s(1 + n_s v(x)), & r_s < x < 3r_s, \\ n_s, & x \geqslant 3r_s, \end{cases}$$

n_s是远离硬墙处的均匀体密度. 这里的计算只保留到n_s一级修正, 高阶修正的计算要繁复很多[51].

现在考虑两个相距为h的硬墙, 分别位于$x = 0$和$x = h$, 在最低阶的近似下, 墙内的密度是两个墙的影响的相加,

$$n(x) = n_s(1 + n_s v(x) + n_s v(h - x)).$$

对于硬球系统, 墙受到的压强由接触密度给出[52,53], $p = n_c k_B T$, n_c为接触密度, 即硬球能够到达硬墙最近处的密度. 这样, 两墙之间单位面积的排空力为墙内外的压强之差, 由内外的接触密度n_{ci}和n_{co}确定.

$$f = k_B T(n_{ci} - n_{co}).$$

若两个墙的间距$h > 4r_s$, 则$f = 0$, 若$h < 2r_s$, 则内部的密度为零; 在$2r_s \leqslant h \leqslant 4r_s$时, 两个墙的排空效应在接触处有叠加, 墙内的接触密度为

$$n_{ci} = n_s + n_s \frac{\pi}{3}\left(32r_s^3 - 12r_s^2(h - 2r_s) + (h - 2r_s)^3\right).$$

由此得到两墙之间单位面积的排空力为

$$\frac{f(h)}{n_s k_B T} = \begin{cases} -\left(1 + n_s \dfrac{16\pi}{3} r_s^3\right), & h < 2r_s, \\ n_s \dfrac{\pi}{3}\big(16r_s^3 - 12r_s^2(h - 2r_s) & \\ +(h - 2r_s)^3\big), & 2r_s \leqslant h \leqslant 4r_s, \\ 0, & h > 4r_s. \end{cases} \tag{25}$$

用s硬球的体积密度$\phi_s = \dfrac{4\pi r_s^3}{4} n_s$表示, 上式可以写为

$$\frac{f(h)}{n_s k_B T} = \begin{cases} -(1 + 4\phi_s), & h < 2r_s, \\ \phi_s\left(4 - 6\lambda + 2\lambda^3\right), & 2r_s \leqslant h \leqslant 4r_s, \\ 0, & h > 4r_s, \end{cases} \tag{26}$$

其中$\lambda = \dfrac{h - 2r_s}{2r_s}$, $h = 0$对应于$\lambda = -1$, $h = 4r_s$对应于$\lambda = 1$. 而排空势则由上式积分得到

$$U(h) = \int_h^{4r_s} f(h)\mathrm{d}h.$$

简单计算给出

$$\frac{U(h)}{n_{\rm s}k_{\rm B}T}=\begin{cases}2r_{\rm s}\left(1+\dfrac{3}{2}\phi_{\rm s}+4\phi_{\rm s}\lambda\right), & h<2r_{\rm s},\\ r_{\rm s}\phi_{\rm s}\left(3-8\lambda+6\lambda^2-\lambda^4\right), & 2r_{\rm s}\leqslant h\leqslant 4r_{\rm s},\\ 0, & h>4r_{\rm s}.\end{cases}\tag{27}$$

利用这个结果和Derjaguin 近似, 通过简单的积分得到两个半径为$r_{\rm b}$ 的大球之间的排空势是

$$\frac{U(h)}{n_{\rm s}k_{\rm B}T}=\begin{cases}-\dfrac{3}{2}\dfrac{r_{\rm b}}{r_{\rm s}}\left[\lambda^2+\dfrac{\phi_{\rm s}}{5}\left(20\lambda^2+15\lambda-4\right)\right], & 0\leqslant h<2r_{\rm s},\\ \dfrac{3}{10}\phi_{\rm s}^2\dfrac{r_{\rm b}}{r_{\rm s}}\left[\lambda^5-10\lambda^3+20\lambda^2-15\lambda+4\right], & 2r_{\rm s}\leqslant h<4r_{\rm s},\\ 0, & h\geqslant 4r_{\rm s}.\end{cases}\tag{28}$$

5.4 细棒液体的排空相互作用

由长度为l, 半径趋于零的胶体颗粒构成的胶体, 其排空相互作用也可以比较容易地计算出来[37,54−56]. 当细棒的中心离开一个硬墙超过$l/2$时, 硬墙对于细棒没有直接影响, 而忽略细棒的有限直径时, 细棒系统可看成是理想气体, 从而硬墙对于细棒也没有间接的影响. 当距离小于$l/2$时, 细棒的取向受到限制, 即硬墙对于细棒颗粒有排空作用. 如图8所示, 限制的角度对应颗粒密度的减少, 简单计算给出硬墙附近细棒颗粒的密度为

$$n(x)=n_r\frac{2x}{l},$$

式中n_r为远离硬墙时细棒的体密度. 由此, 当两个硬墙的距离 $h<l$时, 墙内的密度为 $n_r(h/l)$, 由此得到单位面积的排空力

$$f=\begin{cases}-n_rk_{\rm B}T\left(1-h/l\right), & 0<h<l,\\ 0, & h\geqslant l.\end{cases}$$

对上式积分, 得到单位面积的排空势

$$\frac{U(h)}{n_rk_{\rm B}T}=\begin{cases}-\dfrac{1}{2}\left(1-\dfrac{h}{l}\right)^2, & 0<h<l,\\ 0, & h\geqslant l.\end{cases}$$

利用Derjaguin近似, 积分得到两个半径为$r_{\rm b}$的硬球在细棒胶体中的排空势为

$$\frac{U(h)}{n_rk_{\rm B}T}=\begin{cases}-\dfrac{1}{6}\pi r_{\rm b}l^2\left(1-\dfrac{h}{l}\right)^3, & 0<h<l,\\ 0, & h\geqslant l.\end{cases}\tag{29}$$

n_r^3的情形文献[56]做了计算.

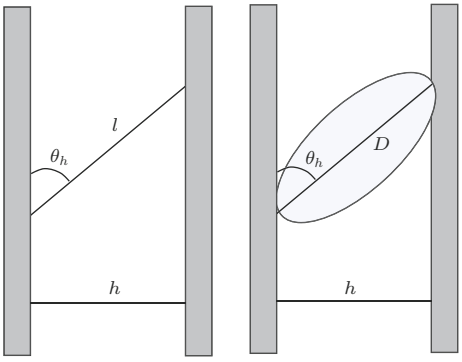


图8 两个硬墙之间的细棒和薄盘

Fig. 8. The thin rod and the thin disk confined between two hard walls.

5.5 薄盘胶体的排空相互作用

比细棒略为复杂一点的系统是由直径为D的薄圆盘颗粒构成的胶体[57−60], 圆盘的厚度忽略不计. 当薄圆盘离开硬墙的距离小于$D/2$时, 圆盘的方位受到限制, 有排空作用. 如图8所示, 对于一对平行的硬墙, 若相距为$h<D$, 则硬墙内圆盘的密度可简单求出为

$$n(x)=n_{\rm d}\left[1-\sqrt{1-(h/D)^2}\right],$$

$n_{\rm d}$为薄盘的体密度. 这样, 单位面积的排空力为

$$f(h)=-n_{\rm d}k_{\rm B}T\sqrt{1-(h/D)^2}.$$

对上式积分, 求得$h<D$时的排空势[59]

$$\frac{U(h)}{n_{\rm d}kT}=-\frac{D}{2}\left[\frac{\pi}{2}-\frac{h}{D}\sqrt{1-\left(\frac{h}{D}\right)^2}-\arcsin\left(\frac{h}{D}\right)\right],\tag{30}$$

当$h\geqslant D$时, 排空势为0.

在Derjaguin近似下, 直接计算得到两个处于硬薄盘胶体中的球面相距为$h<D$、半径为$r_{\rm b}$的硬球之间的排空势是

$$\frac{U(h)}{n_{\rm d}k_{\rm B}T}=-\frac{\pi}{3}r_{\rm b}D^2\left[-\frac{3\pi}{4}\frac{h}{D}+\frac{3}{2}\frac{h}{D}\arcsin\left(\frac{h}{D}\right)+\left(1+\frac{1}{2}\left(\frac{h}{D}\right)^2\right)\sqrt{1-\left(\frac{h}{D}\right)^2}\right],\tag{31}$$

当$h\geqslant D$时, 排空势为0.

6 总 结

本文简单介绍了胶体悬浮系统、范德瓦尔斯相互作用及其胶体的稳定性. 在此基础上, 给出了排空相互作用的图像、等效相互作用的一般概念, 然后比较详细地介绍了计算硬球排空相互作用的几个实用方法, 并介绍了若干近似解析公式.

限于篇幅, 没有讨论计算的细节和公式的推导, 也没有给出大量的计算和测量结果. 为了方便有兴趣深入了解的读者, 特别选择给出了较为完整的参考文献. 但需要强调的是, 这里的参考文献仅仅限于对本文的支持和补充, 而不是对于胶体排空相互作用相关文献的完整罗列. 大量的重要文献并没有列入, 一个对于整个课题的完整总结已经远远超出本文的目的.

参考文献

[1] Graham T 1861 *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **151** 183
[2] Brown R 1828 *Philosophical Magazine Series 2* **4** 161
[3] Einstein A 1905 *Annalen der Physik* **17** 549
[4] Matijevic E 1986 *Langmuir* **2** 12
[5] Matijevic E 1994 *Langmuir* **10** 8
[6] Snoeks E, van Blaaderen A, van Dillen T, van Kats C M, Brongersma M L, Polman A 2000 *Adv. Mater.* **12** 1511
[7] Hong L, Jiang S, Granick S 2006 *Langmuir* **22** 9495
[8] Jiang S, Chen Q, Tripathy M, Luijten E, Schweizer K S, Granick S 2010 *Adv. Mater.* **22** 1060
[9] Pusey P N (In Hansen J P, Levesque D, Zinn-Justin J editors) 1991 *Liquids, Freezing and Glass Transition. II*, chapter 10 (Amsterdam: North-Holland) p763
[10] Dhont J K G 1996 *An Introduction to Dynamics of Colloids. Studies in Interface Science* (Amsterdam: Elsevier Science)
[11] Nägele G 1996 *Phys. Reports* **272** 215
[12] Klein R 1997 *The Physics of Complex Systems* (In Mallamace F, Stanley H E, Ed.) (Amsterdam: IOS Press) pp301–345
[13] Likos C N 2001 *Phys. Reports* **348** 267
[14] Hansen J, McDonald I R 2013 *Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter* (New York: Academic Press)
[15] Lekkerkerker H N W, Tuinier R 2011 *Colloids and the Depletion Interaction* (Heidelberg: Springer)
[16] Derjaguin B V, Landau L 1941 *Acta Physicochim. URSS* **14** 633
[17] Verwey E F, Overbeek J T G 1948 *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Amsterdam: Elsevier)
[18] London F 1930 *Z. Phys. Chem.* **11** 222
[19] Eisenschitz R, London F 1930 *Zeitschrift für Physik* **60** 491
[20] Israelachvili J N 2011 *Intermolecular and Surface Forces* (3rd Ed.) (New York: Academic Press)
[21] Asakura S, Oosawa F 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1255
[22] Vrij A 1976 *Pure Appl. Chem.* **48** 471
[23] Dinsmore A D, Warren P B, Poon W C K, Yodh A G 1997 *EPL* **40** 337
[24] Bartlett P, Ottewill R H, Pusey P N 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3801
[25] Eldridge M D, Madden P A, Frenkel D 1993 *Molec. Phys.* **79** 105
[26] Dinsmore A D, Yodh A G, Pine D J 1996 *Nature* **383** 239
[27] Onsager L 1933 *Chem. Rev.* **13** 73
[28] Onsager L 1949 *Ann. NY Acad. Sci.* **51** 627
[29] Attard P 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 3083
[30] Götzelmann B, Evans R, Dietrich S 1998 *Phys. Rev. E* **57** 6785
[31] Bennett C H 1976 *J. Comp. Phys.* **22** 245
[32] Allen M P, Tildesley D J 1994 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press)
[33] Li W H, Xue S, Ma H R 2001 *J. Shanghai Jiao Tong Univ.* **E-6** 126
[34] Li W H, Ma H R 2002 *Phys. Rev. E* **66** 061407
[35] Li W H, Ma H R 2003 *Eur. Phys. J. E* **12** 321
[36] Li W H, Ma H R 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 585
[37] Li W H, Yang T, Ma H R 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 044910
[38] Wang F G, Landau D P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2050
[39] Wang F G, Landau D P 2001 *Phys. Rev. E* **64** 056101
[40] Miao H, Li Y, Ma H R 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 154904
[41] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
[42] Mermin N D 1965 *Phys. Rev.* **137** A1441
[43] Rosenfeld Y 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 980
[44] Kierlik E, Rosinberg M L 1990 *Phys. Rev. A* **42** 3382
[45] Tarazona P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 694
[46] Derjaguin B 1934 *Kolloid-Zeitschrift* **69** 155
[47] Glandt E D 1980 *J. Colloid Interf. Sci.* **77** 512
[48] Mao Y, Cates M E, Lekkerkerker H N W 1995 *Physica A* **222** 10
[49] Walz J Y, Sharma A 1994 *J. Colloid Interf. Sci.* **168** 485
[50] Biben T, Bladon P, Frenkel D 1996 *J. Phys. Condensed Mat.* **8** 10799
[51] Fisher I Z 1964 *Statistical Theory of Liquids* (Chicago: The University of Chicago Press)
[52] Henderson J R 1986 *Molec. Phys.* **59** 89
[53] Hołyst R 1989 *Molec. Phys.* **68** 391
[54] Asakura S, Oosawa F 1958 *J. Polym. Sci.* **33** 183
[55] Mao Y, Cates M E, Lekkerkerker H N W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4548
[56] Mao Y, Cates M E, Lekkerkerker H N W 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 3721
[57] Mao Y, Bladon P, Lekkerkerker H N W, Cates M E 1997 *Molec. Phys.* **92** 151
[58] Piech M, Walz J Y 2000 *J. Colloid Interf. Sci.* **232** 86
[59] Oversteegen S M, Lekkerkerker H N W 2004 *Physica A* **341** 23
[60] Henderson J R 2002 *Physica A* **313** 321

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Theory and calculations of colloidal depletion interaction*

Ma Hong-Ru[1)2)†]

1) (*School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*)

2) (*Key Laboratory of Artificial Structures and Quantum Control (Ministry of Education), Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*)

(Received 13 July 2016; revised manuscript received 12 August 2016)

Abstract

Colloidal suspension is composed of particles with sizes between 1 nm and 1 μm, suspended in liquid phase. The interaction between the particles consists of a hard core repulsive interaction and other kinds of repulsive and attractive interacions. Hard interaction forbids the particles from occupying the same places, resulting in a depletion effect. When big colloid particles are immersed in a colloid of small particles, each big particle has a depletion layer where the small particles cannot enter due to the hard interaction. The depletion layers of two big particles overlap when they are close enough so that extra free volume of the small particles increases and therefore the entropy of the small particles increase, thus an effective interaction between big particles is induced. This effective interaction is the so-called depletion interaction. In this review the concepts and an intuitive explanation of depletion interaction of colloidal suspensions are presented. The numerical calculation methods, including the acceptance ratio method, Wang-Landau-type method, and density functional theory method, are briefly reviewed. Several useful analytic approximations are presented. Stating from the depletion interaction between two flat plates, the Derjaguin approximation is introduced through the Asakura-Oosawa model. With this approximation, the approximate formulas of depletion interaction between two hard spheres, between a hard sphere and a hard wall, and between a hard sphere and curved hard walls in a small hard sphere colloid are derived. The depletion interaction between two hard spheres in a thin rod colloid and a thin disk colloid are also derived in the Derjaguin approximation.

Keywords: colloids, depletion interaction

PACS: 47.57.J–, 47.57.E–, 83.80.Hj **DOI:** 10.7498/aps.65.184701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11304169).

† Corresponding author. E-mail: hrma@sjtu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

微观尺度下的水: 从准一维、二维受限空间到生物以及材料表面

方海平

Interfacial water at microscopic level: from quasi-one -dimensional, two-dimensional confined space, to biomolecules surfaces and material surfaces

Fang Hai-Ping

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 186101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.186101
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.186101
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

快凝过程中液态 $Cu_{64}Zr_{36}$ 合金二十面体团簇遗传与演化跟踪
A track study on icosahedral clusters inherited from liquid in the process of rapid solidification of $Cu_{64}Zr_{36}$ alloy
物理学报.2013, 62(19): 196101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.196101

非晶纳米 Ni_{500} 团簇等温晶化过程中的结构与动力学研究
Structure and dynamics in the crystallization of Ni_{500} nanocluster
物理学报.2013, 62(18): 186101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.186101

熔体初始温度对液态金属 Ni 凝固过程中微观结构演变影响的模拟研究
Simulation study of effect of initial melt temperature on microstructure evolution of liquid metal Ni during solidfication process
物理学报.2013, 62(16): 166101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.166101

共振价键波函数在高压液氢量子蒙卡模拟中的适用性研究
Applicability of resonating valence bond wave function with quantum Monte Carlo method for modeling high pressure liquid hydrogen
物理学报.2013, 62(15): 156101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.156101

分子动力学模拟尺寸对纳米 Cu 颗粒等温晶化过程的影响
Molecular dynamics simulation of isothermal crystallization dynamics in Cu nanocluster
物理学报.2013, 62(3): 036101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036101

专题: 软物质研究进展

微观尺度下的水: 从准一维、二维受限空间到生物以及材料表面*

方海平†

(中国科学院上海应用物理研究所, 中国科学院微观界面物理与探测重点实验室, 水科学与技术研究室, 上海 201800)

(2016 年 7 月 17 日收到; 2016 年 9 月 8 日收到修改稿)

地球上的各种过程, 包括物理、化学、环境和生物等, 大多数与微观尺度下的界面水息息相关. 界面水有大量悬而未决的基础科学问题, 长期以来水都是重要的科学研究对象. 本文通过从一维受限空间、二维表面以及生物大分子和材料表面上的水等角度概述当前的一些研究进展, 讨论与界面水相关的一些前沿问题, 以及在界面水方面的基础研究和新技术的突破对于解决这些前沿问题的必要性.

关键词: 界面水, 准一维和二维受限空间, 生物分子表面, 材料表面

PACS: 61.20.Ja, 61.30.Hn, 68.08.Bc, 46.55.+d **DOI:** 10.7498/aps.65.186101

1 引 言

水是自然界中最丰富、最重要的物质. 水在生命、环境、气象和地质等各种相关过程中发挥着至关重要的作用, 加之关于水有大量悬而未决的基础科学问题, 因此长期以来水都是重要的科学研究对象. 自然界的水大多以界面水[1−5]的形式参与各种物理、化学、生命、地质等过程. 随着技术的发展与进步, 许多有关水问题的技术, 如水的过滤及处理[6,7]、水的收集等[8]都取得了明显进展. 但这些技术的发展和一些重大问题, 例如表面腐蚀[9]以及生物分子的功能与结构[4,10]的解决, 依然存在很多困难. 人们已经认识到, 对微观尺度下水的性质了解不够清楚, 对微观尺度与介观尺度的耦合关系的理解应该能对这些技术的发展和问题的解决起关键作用. 因此, 面向资源、环境和能源利用等领域的实际需求, 应该系统地开展界面水的应用基础研究, 需要从微观甚至分子、原子层面上理解水的性质和行为.

微观水具有许多独特的性质. 对受限于纳米管道中的水, Hummer 等[11]2001 年率先从理论上预言了, 即使是管径刚好容纳下一个水分子的碳纳米管, 水依然可以进到管内并形成一维稳定结构. 这个预言在 2010 年得到实验的验证[12]. 2003 年, Ghosh 等[13]从实验上证明了水可以在纳米尺度的碳管内流动, 从而开启了一维纳米管中受限水性质和应用潜能的研究. 这种微纳米结构中的水流动行为表现出与宏观非常不一样的形态. 2006 年, Holt 等[14]在实验上发现水在通过直径 1—2 nm 碳管组成的膜时, 流量要比普通疏水管道里的水流大 3 个数量级.

在二维受限空间内水表现出不同于宏观体相水的特性. 在二维受限水的结构方面, 1997 年曾晓成课题组发现在疏水面板之间的纳米受限空间内, 水会发生从水到冰的一级相变, 形成了一种新的冰相[15]. 实验发现, 由有序的二维氢键网络结构组成的极薄水层呈现“类冰”结构[16−19]. 在二维界面水和离子溶液的性质方面, 研究人员重新审视了传

* 国家自然科学基金 (批准号: 11290164)、中国科学院知识创新工程领域前沿项目 (批准号: KJZD-EW-M03)、上海超级计算中心、中科院计算机网络信息中心、国家超级计算深圳中心 (云计算中心)、NSFC-广东联合基金 (第二期) 超级计算科学应用研究专项和国家超级计算广州中心资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fanghaiping@sinap.ac.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

统的亲疏水理论, 发现宏观表现为疏水的很多表面(有很清楚的水滴存在)在分子尺度表现出很亲水的特性(表面有纳米水层), 提出“分子尺度亲水性”的概念[20−24].

人们很早就意识到水在生命活动中具有极其重要的作用. 水约占人体组成的70%, 在生命活动进程中溶解无机物、调节温度、参与酶反应、物质代谢和形成细胞有序结构等[4]. 一般来说, 生物分子表面总是存在结合水, 这些水与生物大分子表面相互作用并相互配合, 并被认为影响着大分子的结构与功能. 生物水的意义不仅在于水作为生物溶剂促使生物分子结构形成和功能的实现, 更重要的是水作为生物重要组成成分直接主动地参与各个生命活动的过程. 然而, 人们目前对生物水, 特别是其在微观尺度下如何参与生物过程的理解仍不够深入.

除了生物分子界面的水外, 界面水的另一功能体现在其对材料性质的影响上. 水参与的许多物理、化学和生物过程绝大部分发生在各种材料表面上, 那么水环境对于材料结构与性质有哪些影响? 最为人熟知的就是腐蚀现象. 尽管对腐蚀现象的认知已经有上千年, 但是目前人们对于这一现象的机理仍然缺乏到深度认识. 而随着近年来纳米技术的快速发展, 人们对水环境中固体材料性质的认识也从宏观逐渐走向微观, 进而到分子尺度. 越来越多的涉及水环境对材料性质影响的物理化学现象逐步被发现并引起人们的重视[25,26].

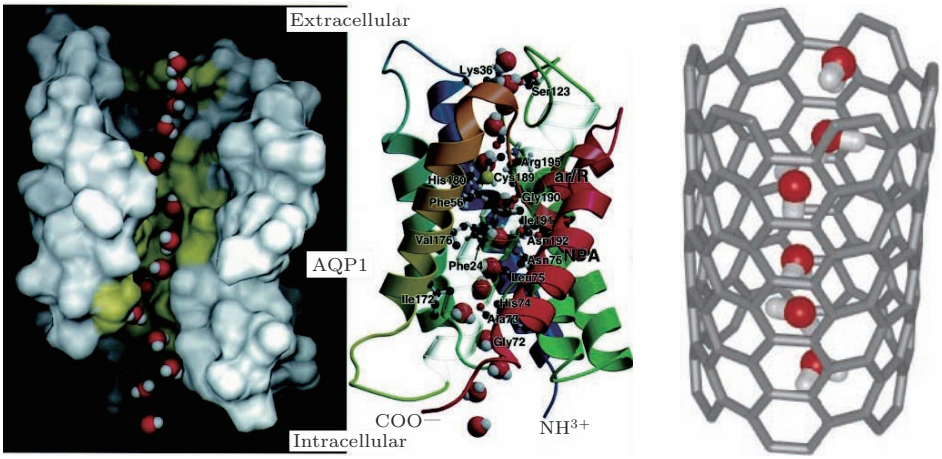
在本文中, 我们针对微观尺度界面水的特性进行系统的介绍, 包括受限于一维纳米管道内的水流, 受限于二维固体表面上水的结构和动力学特性以及生物、材料界面上水的独特结构及其主动参与相关过程的基本特性; 分析微观尺度界面水所具备的重要的科学意义, 及其在解决一些资源、环境、能源、健康和医药等领域内重大应用问题的作用.

2 受限管道内准一维水链的特殊微观性质

1988年, 美国科学家Agre等[27,28]率先分离出了细胞膜水通道(aquaporin), 也因此获得了2003年度的诺贝尔化学奖. 生物水通道可以极为迅速地运输水分子出入细胞膜, 同时又能有效阻止其他离子、甚至包括质子的通过. 对生物水通道进行分子动力学模拟时发现, 水分子在生物水通道中形成准一维的水链结构[29] (如图1 (a)). 同时, Hummer等[11]也通过分子动力学模拟发现: 疏水的纳米碳管内可以有水流, 并且在合适半径的纳米碳管内水分子呈准一维水链结构(如图1 (b)), 这种准一维水链存在于半径为纳米尺度的管径中, 并且水分子之间会通过氢键形成首尾相连的单分子链. 2010年, Wenseleers 课题组[12]运用拉曼光谱首次在实验上验证了水在狭窄的单壁碳纳米管中以单链形式传输.

人们发现这种奇特的准一维水链会表现出许多和宏观不同的性质, 例如水分子运动的协同性. 由于相邻水分子间的氢键作用, 准一维水链中的水分子间一般没有空隙, 因而它们的运动通常会协调一致. Berezhkovskii和Hummer[30]研究了这种准一维水链中水分子的协同运动, 并提出了一个连续时间的随机行走模型来描述这种协同运动. Zhu和Schulten[31]将这一模型运用于生物水通道, 得到了和实验上一致的结果. 正是这种协同运动使得水分子在纳米尺度的通道中有极高的输运速度. 最近, 人们开始意识到将这种一维水的通道性质用于反渗透法进行海水淡化和污水处理来获取淡水. 反渗透法的关键部分是嵌入了大量水通道的过滤膜. 这些水通道能让水快速通过的同时阻止某些物质(例如离子)的通过. Holt等[14]的实验发现由直径为1—2 nm的碳管阵列构成的膜中的水流要比传统的碳多孔材料中的水流高几个数量级, 并且实验中得到的单个碳管中平均的水流速和之前的模拟结果比较一致. 进一步的研究还发现当碳管直径小于一定值后, 碳管内水的摩擦系数会消失[32].

在受限管道内的准一维水链中, 质子的传输也和宏观有很大的不同. 根据Grotthuss原理[33], 在准一维水链中, 质子的传输不再需要通过水合离子和水分子的移动来实现, 而只需要顺着一维水链中的氢键网络, 沿每一个氢键“跳跃”或翻转来实现传输. 在整个传输过程中, 分子并不需要发生移动, 只需要进行氢键网络结构的调整, 因而可以达到很高的质子传输速度[34]. 而在生物水通道中, 虽然水分子可以快速通过, 但质子却是无法通过的, 研究发现在生物水通道中, 一些带电区域(如图1 (a)中的天冬酰胺-脯氨酸-丙氨酸NPA 区域)产生的静电场会改变附近水分子的偶极朝向, 从而使质子无法在这些区域附近跳跃. 随后Yang和Garde等[35]通过一个带电纳米碳管的简单模型研究了一对质子传输的选择性现象.



(a) (b)

图 1 生物蛋白水通道及其中的准一维水链[29] (a) 和在直径为 8.1 Å 的单壁碳纳米管内中所形成的准一维水链[11] (b)

Fig. 1. Water channel in biomolecules (AQP1) and the quasi-one dimensional water chain[29] (a) and the quasi-one dimensional water chain in carbon nanotube with the radius of 8.1 Å[11] (b).

受限管道内的准一维水链还表现出了很好的开关效应. 即便管壁发生一定的形变, 单位时间内通过管道的水流量也基本保持不变. 只有当形变达到特定值后, 管道内水的流量才会大大减小以至基本消失[36]. 合适的外电场同样也可以用于控制通道内水的开关[37]. 参考生物水通道的电荷分布, 将生物水通道在 ar/R 区域和 NPA 区域的电荷加在一个纳米碳管上, 那么水分子在这个纳米碳管中会自发从一端流向另一端. 这个纳米管道就成为了一个可控的分子水泵[38]. 2008 年, 解思深院士团队[39]在实验中观察到均匀电场驱动纳米通道内水的定向流动. 人们还设计了具有开关特性的质子通道, 能让质子通过而只有非常少量的水能通过[40]. 同样受生物水通道蛋白中准一维水分子单链结构的启发, 提出分子层次上的微弱信号可通过水分子来实现转换、传递和放大, 考虑到电偶极之间作用随距离衰减远快于电荷之间作用, 这样的信号传递方式可以克服纳米尺度的信号易受干扰的困难, 实现分子层次上信号的高效传递[41]. 分子动力学模拟还发现, 可以通过碳管外的一个电荷拖动碳管内的一团水运动[42], 这预示利用受限管道内准一维水链在外电场下的自发运动特性构建纳米尺度的可控实验室的可行性.

3 微观尺度二维界面水的性质

在微观受限环境下或当固体表面与水之间的相互作用较强时, 水分子会受限在固体表面, 并重新自组装自身的氢键网络和结构, 从而在固体表面上会形成二维有序的结构. 1997 年, 曾晓成课题组[15]理论预言, 在极端高压下, 受限于纳米尺度空间内的水会发生从水到冰的一级相变, 形成了一种新的二维双层冰相. 2014 年, 该课题组理论预言了在疏水平面之间会形成两种冰结构, 即中密度的六边形冰和高密度的四边形的冰[43]. 随着实验观测技术的进一步发展, 例如原子力显微镜 (AFM)、光谱技术的发展, 人们逐渐开始有条件研究水在界面上的微观结构. 1995 年, Hu 等[16]在云母表面用 AFM 发现了由有序的二维氢键网络结构组成的极薄水层呈现出“类冰”结构, 这一结果展现水分子在固体表面会有序化的特性, 而这种有序的水也被称为“类冰的水”. 随后, Odelius 等[19]通过分子动力学模拟, 观察到云母表面的有序水层, 其氢键网络与云母本身结构相符, 且形成了六边形的网络结构, 云母接触的第一层水并没有存在悬置的 OH. 这一结果被沈元壤院士所领导的课题组用和频振动光谱实验所证实[17]. 最近, 诺贝尔奖获得者 Geim 等[44]首次在实验上发现, 与一般的水的正四面体结构不同, 常温下, 受限于石墨烯之间纳米空间内的水会形成四边形的双层和三层的有序结构.

固体表面的微观结构对表面浸润影响很大, 在一些存在微纳结构的表面上, 人们已经发现经典的 Young 方程可能无法适用. 二十世纪三四十年代, Wenzel[45], Cassie 和 Baxter[46]提出了两种可能的在粗糙表面的浸润状态及其描述方程, 前者是液滴完全浸润粗糙表面 (液滴与表面之间无空气成分),

后者是液滴与粗糙表面间仍有空气存在. 但值得注意的是, 近年来关于Wenzel态和Cassie态两个方程的争论却越来越多, 争论的焦点在于如何应用Wenzel方程和Cassie 方程[47−50], 以及表面粗糙结构对两态的影响, 尤其是对两态转变的影响. 同时对于微观液滴, 线张力的影响也不可忽略. 线张力是液滴在固体表面上时, 固-液-气三相接触线上的过剩自由能所引起的. 对与理想固体表面相接触的静态液滴, 引入接触线上的线张力目的是为了解决实际测量的接触角与理论值之间的矛盾, 从而引入对宏观尺度下Young方程所预言的接触角的修正. 后续理论工作发现, 线张力的数值可正可负[51,52]. 实验方面, 江雷院士领导的课题组以仿生设计思想为指导, 通过向自然学习, 研究多种存在微纳结构的生物体表面的特殊浸润性, 提出了“纳米界面材料的二元协同效应”, 揭示了生物体表面超疏水性的形成机理, 为相关仿生界面及智能材料的设计制备提供了依据[53−55]. 此后, 国际上也开展了大量的通过微纳结构的修饰来制备超疏水材料的工作[56−58]. 近期的研究还发现固体表面的微观结构对表面少量水的蒸发也有很大影响, 理论研究表明, 表面亲疏水间隔结构上的纳米尺度水的蒸发速度比任何一种均一性质表面上都要快[59].

在二维界面水和离子溶液的性质方面, 研究人员重新审视了传统的亲疏水理论, 发现宏观表现为疏水的很多表面(有很清楚的水滴存在)在分子尺度表现出很亲水的特性(表面有纳米水层), 提出“分子尺度亲水性”的概念. 具有分子尺度亲水性的表面上既可以存在宏观的水滴, 也可以存在分子尺度厚度的水层. 目前这样的表面有三类: 第一类是表面上亲水基团或者电荷的排列导致表面上的第一层水结构有序, 该水层不完全浸润水, 即水滴可以稳定在水层上[20−22,60]; 第二类是传统的具有芳环的疏水碳基表面, 由于碳基表面与水合离子之间的强非共价键作用[23], 可以使分子厚度的带电盐溶液薄膜稳定存在于碳基表面上; 第三类是室温环境下水分子嵌入由羧酸为终端的烷链自组装而成的二维仿生膜表面, 与表面的羧酸形成完整稳定的复合结构, 这种结构增强了仿生膜的稳定性并使原本超亲水表面展现显著的疏水特性(图2)[24]. 这些工作不仅已经获得国内外实验组的验证, 并引发了许多学者在理论及实验上的后续工作, 从而在滑石[61]、金属铂(100)[62]、羟基化的氧化铝表面和羟基化的二氧化硅表面[63]、蓝宝石[64]、尾端为羧基(—COOH)的自组装表面[65], 牛血清蛋白—Na_2CO_3膜表面[66]和锐钛矿型TiO_2和金红石表面[67] 上都观察到了理论所预言的“分子尺度亲水性”现象. 2013年,《自然材料》对常温下“分子尺度亲水性”现象给予了评述[68].

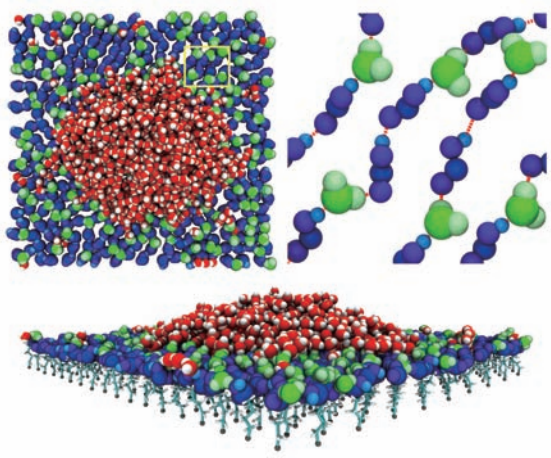


图2 水分子嵌入羧基基团表面所形成的完整稳定的复合结构[24], 以及其上面形成的纳米水滴 羧基的碳、氧和氢原子分别显示为蓝色、紫色和白色, 嵌入羧基基团表面的水分子的氧原子显示为绿色, 其他水分子的氧原子显示为红色, 氢键显示为红色虚线

Fig. 2. Composite structure composed of embedded water molecules and the COOH matrix on carboxyl-terminated self-assembled monolayers (COOH SAMs)[24] and the nanoscale water droplets. The carbon atoms, the oxygen atoms and hydrogen atoms of the carboxyl are displayer in blue, purple and white colors. The oxygen atoms of the embedded water molecules are displayed in green and other oxygen atoms of the water molecules are displayed in red. The hydrogen bonds are displayed in red dashed lines.

除此之外, 微观表面的偶极长度和晶格结构对界面浸润也有重要影响. 与传统意义上带电荷或者有电偶极的固体表面是亲水的、而非极性表面是疏水的理解不同, 人们发现固体表面的电偶极长度也会对表面浸润有重要影响, 并且存在一个临界电偶极长度值, 当表面的电偶极长度小于该临界值, 固体表面即使带有电偶极, 也具有疏水性[69]. 2012年, 美国Wong等[70]通过实验也发现了类似现象, 即电偶极长度较小的表面上水会体现出非局域特性, 预示着该固体表面会表现出疏水行为. 2013年, 孟胜课题组[71]通过理论模拟发现微观界面上的表面浸润与表面晶格有关, 当对亲水表面拉伸±3%时, 水在界面的浸润角会有非常大的变化, 且并不是随着表面晶格常数单调变化, 而疏水表面不存在

这一变化. 特别的是, 当表面晶格常数与体相水的氧原子之间距离在界面的投影相等的时候, 液滴的接触角是最小的. 该工作进一步深化了人们对表面浸润性质的理解.

4 生物以及材料界面水的性质

早在16世纪时, 人们已经意识到水对于生命的本质作用. 与通常意义上普通的水不同, 人们把存在于生物分子表面的溶剂层中与生物分子最临近区域中的水分子称为"生物水". 20世纪60年代, 生物水的概念被提出, 生物水的名词也从1997年开始被使用. 近期的研究聚焦在生物分子, 包括蛋白质、核酸以及生物膜等与周围水分子之间的强耦合相互作用方面, 并通过这种耦合来理解生物水的生物功能.

诺贝尔奖获得者Zewail领导的课题组用飞秒激光手段研究了生物分子界面水的动力学性质, 提出了一个"iceberg"模型 (如图3所示), 并得出结论: 生物分子表面水与生物大分子的稳定性和功能密切相关[10], 这些研究把生物水的研究推向了更微观和更深的层次. 研究还发现, 水合力是蛋白质分子三维结构形成的驱动力[72], 同时, 水分子的动力学过程及氢键网络维持了蛋白质结构的稳定性和保证了其功能的实现[73]. 例如, 人们发现可以通过降温增加水的有序性而使蛋白质变性[74]; 利用一些糖类 (蔗糖、海藻糖) 代替水分子而使多种微观生物体脱水, 而后当重新溶入水溶剂中时, 这些微观生物体又恢复了活性[75]. 水分子被发现不仅与蛋白质分子表面有相互作用, 而且能够深埋在蛋白质分子的内腔, 直接与蛋白质分子内部的骨架和侧链相互作用, 甚至有可能形成两到三个水分子的团簇, 这些在特定结合位点的水分子直接关联着蛋白质的功能, 应该作为蛋白质分子的一部分来看待[76]. 同时, 研究还发现调整蛋白酶的水合情况能改善其催化活性, 蛋白质分子的活性位点与周围水环境的相互作用影响蛋白质分子的柔性, 这对蛋白酶催化活性所需的构象变化有重要影响. 在溶液中, 蛋白质分子构象的灵活变化包含了一系列在晶体结构中没有看到的水分子结合位点, 这些水分子直接影响蛋白质分子实现其功能[77,78]. 事实上, 水分子是许多生物不可分割的一部分, 这些水分子成为稳定蛋白二级结构的重要元素, 甚至会"冻结"在蛋白质内部. 比如, 通常分析和对比整个微生物核糖核酸酶大家族的晶体结构, 可以发现这些蛋白结构中都保留了一个水分子, 这个水分子与蛋白质上的原子形成了强氢键, 并且直接影响核糖核酸酶的催化活性[79]. 再如, 人们发现类视紫质 (rhodopsin-like) 受体家族的晶体结构中保留了一些与受体功能实现相关残基相结合的结合水, 在晶体结构保留下的结合水与这些残基对于其生物功能的实现同样重要, 大部分乃至于全部类视紫质受体家族的晶体结构都保有这种结合水, 它们有着类似的受体活化机理[80].

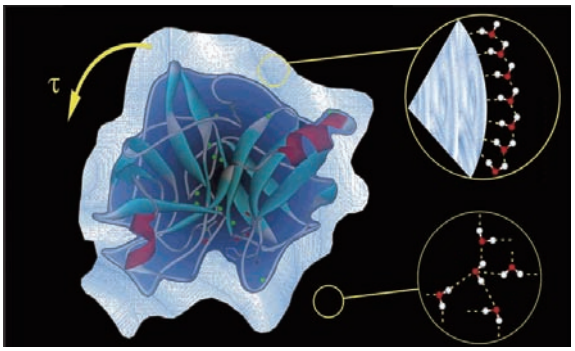


图3 蛋白质表面水的iceberg模型, 以及一层紧密吸附在表面的类冰结构水和蛋白质外溶液中的其他液态水[10]

Fig. 3. Iceberg model of the protein surface water molecules. The dense adsorbed ice-like water molecules and the other liquid water molecules in the aqueous solutions are shown, respectively[10].

与蛋白质分子一样, 临近核酸分子周围的水分子, 以及核酸沟内的水分子对核酸结构的稳定性也具有重要影响[81,82]. 比如, 分子动力学模拟结果显示, 尽管DNA结合剂DB921与DNA的几何匹配并不完美, 但水分子会帮助DB921结合到DNA表面的小沟 (minor groove) 中[83]; 研究DNA双序列$d(CGCGAATTCGCG)_2$与三个小沟配体组成的复合体的高分辨率晶体结构, 也发现DNA小沟附近存在一个由11个水分子组成的水团簇, 水团簇帮助三种不同的小分子配体结合在DNA 的小沟处[84]. 由于核糖核酸RNA分子额外多一个氧原子以及存在较多未配对的碱基, 相对于DNA分子, 水分子在RNA-RNA以及RNA-蛋白识别过程中会发挥更加重要的作用[85]. 另外, 与一般蛋白表面的水合层不同, 水分子在一些生物膜蛋白通道中也扮演了重要角色[29]. 人们发现, 膜蛋白通道中的水分子间通常会形成氢键链且协同运动, 是跨膜水通道蛋白中单分子水链输运的关键, 但生物水通道的复杂结构对通道内的水流起什么作用? 理解这些机理是十分困

难的[38,86], 通过生物上的启发来开发出新的纳米水通道更是一个长期的目标[87].

生物膜是生物体重要的组成部分, 对于维持生命起着重要作用. 由磷脂分子在水环境中自组装而成的双层脂膜, 磷脂的亲水头部朝外与水接触, 两个疏水尾链指向脂膜内部, 作为一个半渗透性的屏障, 将细胞与细胞之间和细胞内部的器件之间分隔开来, 维持着细胞和细胞器的内部环境, 保证相应功能的实现. 在生物膜与纳米结构体发生相互作用的过程中, 水分子的行为表现得更为复杂. 最近, 对二维羧基烷链的自组装仿生表面的理论研究发现水分子的主动参与特性[24]. 该膜带有弹性烷基长链, 其表面终端羧基基团是生物分子的主要成分, 这些特征与真实生物分子(包括生物膜)有着高度的相似性, 因此仿生膜表面的研究提供了一个理解“ 生物水”以及生物水可能承载生物功能方面的新视角. 2013年, Fan等[66]通过实验在牛血清蛋白表面也发现了这种类似现象, 为这个理论提供了实验上的证据. 在最近的石墨烯抗菌的研究中, 一种可能的分子机理表明石墨烯是通过大量抽取细胞膜上的磷脂分子来破坏细胞膜结构, 从而导致细胞死亡的[88]. 在石墨烯抽取细胞膜中的磷脂分子的作用过程中, 发现水分子起关键作用, 水分子直接参与、且主动地将磷脂分子的亲水端“ 拉”出细胞膜的磷脂双分子层结构, 而后磷脂分子的疏水尾部沿着石墨烯的疏水板面爬出.

通常, 生物膜与膜蛋白的结构和功能强烈依赖生物膜内外的水环境. 近年来, 大量的实验技术被应用于研究这层水分子行为, 在分子层次上来阐述生物膜表面的水分子行为的本质特性, 包括核磁共振、非弹性中子散射、荧光光谱、红外吸收谱和太赫兹光谱等. 实验数据支持三种类型的分类: 体相水、近界面水和与磷脂亲水基团强绑定的水分子[89,90]. 特别是和频光谱技术的进步, 使得从实验上直接探测生物膜界面水称为可能[91]. 已有证据表明阳离子或阴离子的带电生物膜的界面上水分子的有序性[91−94]; 尽管研究表明中性的生物膜表面水分子有着均匀的偶极取向, 类似于阴离子磷脂界面[92], 但是, 更新的结果发现为响应膜表面的局域电荷, 其附近的水分子的取向实际上并不是均匀的[95]. 理论上, 生物膜表面的水分子行为也一直以来都是颇具争议的问题, 大部分科学家支持对生物膜界面上的三类水分子的分类[96,97], 而生物膜在分子层次上存在两个本质上不同的水合层也在实验上被观察到[97], 然而水分子所处在生物膜的临近区域的定义不同, 往往结果差异较大[98]. 人们还发现, 当双层膜之间的距离在1—3 nm时, 其间通常出现相互排斥作用, 这对膜的动力学性质有非常重要的影响[4], 原因在于膜表面1 nm 范围内的水分子相比于体相水具有更强的取向有序性[99,100]. 也有人认为, 对于亲水表面, 水分子通常导致吸引作用, 造成磷脂双层膜之间的相互排斥作用有可能是由于双层膜靠近时膜表面部分基团受限的熵能量消耗造成的[100,101].

对于材料表面, 水的结构与表面水的相互作用也引起了人们的广泛兴趣. 水作为一种特殊的极性分子, 极易在分子间形成丰富的氢键, 并且具有极为复杂的相图. 研究水-固体界面间的基本问题由于受到界面本身结构和性质的复杂性影响, 化学修饰、物理掺杂、缺陷等表面结构及外界环境的变化都可以改变材料表面的电子结构和亲疏水性质, 进而影响界面水的性质和行为. 过去在传统的物理化学过程中, 水被当作溶剂环境来考虑, 人们并没有过多考虑水参与化学反应过程及其对固体表面结构和性质可能造成的影响[102−104]. 但近年来的一些实验结果表明, 水分子在化学反应中的作用可能远比过去想象的复杂. 水分子不仅能够直接参与化学反应[105,106], 也能够通过改变固体界面的结构和性质从而间接的影响材料表面的反应活性[107]. 譬如TiO_2可以利用光能分解水从而成为太阳能电池的基本材料[108,109]; CeO_2也被发现可以用于催化水气变换(water-gas shift)[9,10,110,111]; 水蒸气能够改变铜纳米团簇的表面形貌等[107]; 水可以在小尺寸金团簇表面促进氧气分子的分解, 进而提高氧化反应效率[112].

王恩哥院士领导的课题组很早就开展了材料表面包括金属以及盐吸附的水的微观浸润性质和微观结构的研究, 并取得了一系列研究成果, 提出了亲疏水的微观判据[113,114], 并进一步提出金属表面水存在强弱氢键[114], 发现之前盐表面的水分子团簇都不是最稳定的构型, 并提出了一种全新的水在盐表面的四聚体吸附结构[115]. 随着新的材料的出现, 如单层石墨烯材料的发现, 这些分子尺度厚的纳米二维材料的浸润特性引起了人们广泛的兴趣. 人们发现, 当把单层石墨烯材料放置到金属Cu和Si 基底表面上时, 整体体现出的不是石墨烯的

浸润性, 而是基底材料的浸润性, 即石墨烯对表面浸润体现出“透明”特性[116]. 在一些金属氧化物表面, 室温常压下, 固体表面(如金属、氧化物)在和软物质(soft matter)作用过程中表现出来的是硬表面(hard surface)性质; 也就是说在和水、蛋白等柔性分子作用过程中固体表面的自身有序结构并不会发生变化, 因此, 人们研究工作的重点是固体表面对于界面水分子及水表层结构和性质的影响.

近年来随着原位实验技术的突飞猛进, 包括X射线光电子能谱, 透射电镜技术等先进原位(*in situ*)观测技术, 可以让研究者们更清晰地了解实际环境对于固体材料表面的影响[25,26,117]. 令人惊讶的是, 最近的研究表明, 在亚微米的介观尺度下, 纳米颗粒的形貌与电子结构极易受外部环境影响, 其中就包括水环境的影响. 美国的Hansen教授和合作者2002年在《Science》报道了利用水蒸气改变Cu纳米颗粒的形貌的惊人发现[107]. 2012年, Valden等[118]在研究CrFe合金制备的不锈钢材料的过程中发现水可能引起Cr原子在CrFe合金表面富集. 在最近的理论模拟中还发现, 常温下锐钛矿(TiO_2)氧缺陷会在水分子诱导下由体相迁移到表面, 并反过来促使水分子解离, 进而可以改变金属氧化物表面的亲疏水性和催化活性[119]. 人们猜测其他固体表面可能也存在类似现象. 这促使人们思考传统硬物质是否具备部分软物质的性质以及在何种情况下可能具备软物质的性质, 从而有可能在更基础的层次上理解材料的生长机理, 为进一步设计智能材料、柔性材料提供理论支持. 材料表面水的研究领域取得了快速发展, 但是基于水-界面的基本问题并没有得到根本解决, 相反带来更多固-液界面上的未知问题. 从微观机理上解释和解决这些问题, 正确理解水-固界面对材料性质的影响将可以极大地推动新材料、新医药以及新器件的发展, 在能源、环境、医学等各领域都有极为重要的现实意义.

5 结 语

水科学的研究已经深入到研究微观尺度下的水分子性质, 包括微观尺度下一维受限空间、二维表面以及生物大分子表面上的水等, 并涉及物理、化学以及生物和材料等交叉学科, 涵盖了一系列的相关前沿问题.

其一, 就纳米尺度管道中准一维水而言, 其高流通性的发现使得纳米尺度管道成为膜技术发展的一个重要方向, 然而对纳米尺度管道中准一维水的高流通特性背后的物理本质的理解目前还不完整, 比如, 纳米尺度管道中水的高流通性和水的准一维结构相关, 随着管道半径的变化, 当水由高流通性向普通流通性转变时, 水的结构又发生了怎样的变化等. 其二, 纳米尺度二维受限空间的水表现出与宏观水不同的有序结构特性和分子尺度的亲水性等, 换句话说, 由于“分子尺度亲水性”的发现, 微观浸润特性和宏观的浸润行为之间的关联仍然是有待解决的问题, 这对于船舶和机械加工等方面的界面减阻和工业矿物分选等方面的颗粒拾取以及与水表面黏连性方面, 都具有重要实际意义. 含离子的水溶液在界面上的行为更加普遍和复杂, 一种新发现的阳离子-π相互作用[120]的强度明显强于传统的非共价键相互作用, 如氢键等, 这种新发现的离子与碳基结构之间的非共价键作用在目前的理论计算和实验分析中通常会被大家所忽略且没有很好的手段来处理. 然而, 这种相互作用在生物和环境中又广泛存在, 可能对生物分子溶解性与浸润性、雾霾产生和盐碱地的改造等产生重要影响. 因此, 如何处理阳离子-π相互作用是迫切需要解决的问题. 其三, 自“生物水”的概念被提出后, 尽管人们发现生物分子与周围水分子之间存在强耦合相互作用, 并且生物水对潜在的生物功能有重要影响. 但是目前仍未清楚水是如何主动参与生物大分子的生物功能, 特别是纳米颗粒、离子和气体分子等与生物分子的相互作用过程中, 水的角色及其所发挥的作用仍未得到重视, 这些研究将对相关疾病的预防、药物设计以及生物纳米技术、环境治理等方面产生重大影响. 最后, 水环境对材料结构与性质有重要的影响, 但是受限于实验手段和计算模型, 这方面的研究还非常有限. 比如水环境对合金表面偏析现象的影响、水环境中的纳米颗粒生长规律与稳定结构、与金属腐蚀等问题相关的金属表面水的结构以及解离特性等都亟待解决, 这些基础问题目前仍是研究的前沿问题.

上述的水前沿基础科学问题, 直接关系到未来5—10年待解决与水相关的国计民生的实际问题. 例如, 设计可实现的高效率碳纳米管渗滤膜, 提高海水淡化效率并降低能耗, 以及解决水污染问题、石油开采、设计环保节能健康的智能材料等方方面

面, 都需要对水的基础研究有重大突破. 水的研究内容包罗万象, 本文的介绍主要从微观尺度水的特性出发, 希望对推动国内水的微观性质理论和实验的基础科学研究有所帮助.

参考文献

[1] Ewing G E 2006 *Chem. Rev.* **106** 1511
[2] Verdaguer A, Sacha G M, Bluhm H, Salmeron M 2006 *Chem. Rev.* **106** 1478
[3] Brown G E 2001 *Science* **294** 67
[4] Ball P 2008 *Chem. Rev.* **108** 74
[5] Feibelman P J 2002 *Science* **295** 99
[6] Service R F 2006 *Science* **313** 1088
[7] Bocquet L, Charlaix E 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 1073
[8] Bonn D, Eggers J, Indekeu J, Meunier J, Rolley E 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 739
[9] Somorjai G A, Li Y 2001 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 917
[10] Pal S K, Zewail A H 2004 *Chem. Rev.* **104** 2099
[11] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P 2001 *Nature* **414** 188
[12] Cambré S, Schoeters B, Luyckx S, Goovaerts E, Wenseleers W 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 207401
[13] Ghosh S, Sood A K, Kumar N 2003 *Science* **299** 1042
[14] Holt J K, Park H G, Wang Y, Stadermann M, Artyukhin A B, Grigoropoulos C P, Noy A, Bakajin O 2006 *Science* **312** 1034
[15] Koga K, Zeng X C, Tanaka H 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 5262
[16] Hu J, Xiao X D, Ogletree D F, Salmeron M 1995 *Science* **268** 267
[17] Miranda P B, Xu L, Shen Y R, Salmeron M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 5876
[18] Xu K, Cao P G, Heath J R 2010 *Science* **329** 1188
[19] Odelius M, Bernasconi M, Parrinello M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2855
[20] Wang C L, Lu H J, Wang Z G, Xiu P, Zhou B, Zuo G H, Wan R Z, Hu J, Fang H P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 137801
[21] Wang C L, Zhou B, Xiu P, Fang H P 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 3018
[22] Xu Z, Gao Y, Wang C L, Fang H P 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 20409
[23] Shi G S, Shen Y, Liu J, Wang C L, Wang Y, Song B, Hu J, Fang H P 2014 *Sci. Rep.* **4** 6793
[24] Guo P, Tu Y S, Yang J, Wang C L, Sheng N, Fang H P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 186101
[25] Yoshida H, Kuwauchi Y, Jinschek J R, Sun K, Tanaka S, Kohyama M, Shimada S, Haruta M, Takeda S 2012 *Science* **335** 317
[26] Liao H G, Cui L, Whitelam S, Zheng H 2012 *Science* **336** 1011
[27] Denker B M, Smith B L, Kuhajda F P, Agre P 1988 *J. Bio. Chem.* **263** 15634
[28] Zeidel M L, Ambudkar S V, Smith B L, Agre P 1992 *Biochem.* **31** 7436
[29] Groot de B L, Grubmuller H 2001 *Science* **294** 2353
[30] Berezhkovskii A, Hummer G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 064503
[31] Zhu F, Schulten K 2003 *Biophys. J.* **85** 236
[32] Falk K, Sedlmeier F, Joly L, Netz R R, Bocquet L 2010 *Nano Lett.* **10** 4067
[33] Agmon N 1995 *Chem. Phys. Lett.* **244** 456
[34] Dellago C, Hummer G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 245901
[35] Yang L, Garde S 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 084706
[36] Wan R, Li J, Lu H, Fang H P 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 7166
[37] Li J Y, Gong X J, Lu H J, Li D, Fang H P, Zhou R H 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 3687
[38] Gong X J, Li J, Lu H J, Wan R Z, Li J, Hu J, Fang H P 2007 *Nat. Nano* **2** 709
[39] Zhao Y, Song L, Deng K, Liu Z, Zhang Z, Yang Y, Wang C, Yang H, Jin A, Luo Q, Gu C, Xie S, Sun L 2008 *Adv. Mater.* **20** 1772
[40] Gu W, Zhou B, Geyer T, Hutter M, Fang H P, Helms V 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 768
[41] Tu Y S, Xiu P, Wan R Z, Hu J, Zhou R H, Fang H P 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 18120
[42] Xiu P, Zhou B, Qi W P, Lu H J, Tu Y S, Fang H P 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 2840
[43] Zhao W H, Bai J, Yuan L F, Yang J, Zeng X C 2014 *Chem. Sci.* **5** 1757
[44] Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, Nair R R, Kaiser U, Wu H A, Geim A K, Grigorieva I V 2015 *Nature* **519** 443
[45] Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem. Res.* **28** 988
[46] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546
[47] Gao L C, McCarthy T J 2007 *Langmuir* **23** 13243
[48] Gao L C, McCarthy T J 2007 *Langmuir* **23** 3762
[49] Gao L C, McCarthy T J 2009 *Langmuir* **25** 7249
[50] Marmur A, Bittoun E 2009 *Langmuir* **25** 1277
[51] Guo H K, Fang H P 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 787
[52] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Koumoutsakos P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 1345
[53] Jiang L, Zhao Y, Zhai J 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 4338
[54] Liu K, Cao M, Fujishima A, Jiang L 2014 *Chem. Rev.* **114** 10044
[55] Liu K S, Yao X, Jiang L 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 3240
[56] Tuteja A, Choi W, Ma M, Mabry J M, Mazzella S A, Rutledge G C, McKinley G H, Cohen R E 2007 *Science* **318** 1618
[57] Deng B, Cai R, Yu Y, Jiang H, Wang C, Li J, Li L, Yu M, Li J, Xie L, Huang Q, Fan C 2010 *Adv. Mater.* **22** 5473
[58] Lai Y, Gao X, Zhuang H, Huang J, Lin C, Jiang L 2009 *Adv. Mater.* **21** 3799
[59] Wan R, Wang C, Lei X, Zhou G, Fang H P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 195901
[60] Wang C L, Yang Y Z, Fang H P 2014 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **57** 802

[61] Rotenberg B, Patel A, Chandler D 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20521

[62] Limmer D, Willard A, Madden P, Chandler D 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 4200

[63] Phan A, Ho T A, Cole D R, Striolo A 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 15962

[64] Lutzenkirchen J, Zimmermann R, Preocanin T, Filby A, Kupcik T, Kuttner D, Abdelmonem A, Schild D, Rabung T, Plaschke M, Brandenstein F, Werner C, Geckeis H 2010 *Adv. Colloid Interface Sci.* **157** 61

[65] James M, Darwish T A, Ciampi S, Sylvester S O, Zhang Z, Ng A, Gooding J J, Hanley T L 2011 *Soft Matter.* **7** 5309

[66] Wang Y, Duan Z, Fan D 2013 *Sci. Rep.* **3** 3505

[67] Lee K, Kim Q, An S, An J, Kim J, Kim B, Jhe W 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 5784

[68] Ball P 2013 *Nat. Mater.* **12** 289

[69] Wang C L, Zhou B, Tu Y S, Duan M Y, Xiu P, Li J Y, Fang H P 2012 *Sci. Rep.* **2** 358

[70] Coridan R H, Schmidt N W, Lai G H, Abbamonte P, Wong G C 2012 *Phys. Rev. E* **85** 031501

[71] Zhu C, Li H, Huang Y, Zeng X C, Meng S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 126101

[72] Levy Y, Onuchic J 2006 *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struc.* **35** 389

[73] Kuffel A, Zielkiewicz J 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 5561

[74] Bianco V, Franzese G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 108101

[75] Crowe J H, Hoekstra F A, Crowe L A 1992 *Annu. Rev. Physiol.* **54** 579

[76] King J T, Kubarych K J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 18705

[77] Ådén J, Verma A, Schug A, Wolf-Watz M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 16562

[78] Bairagya H R, Mishra D K, Mukhopadhyay B P, Sekar K 2014 *J. Biomol. Struct. Dyn.* **32** 1248

[79] Loris R, Langhorst U, de Vos S, Decanniere K, Bouckaert J, Maes D, Transue T R, Steyaert J 1999 *Proteins* **36** 117

[80] Angel T E, Chance M R, Palczewski K 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 8555

[81] Franck J M, Ding Y, Stone K, Qin P Z, Han S 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 12013

[82] Zhang Y, Zhang J, Wang W 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 6882

[83] Athri P, Wilson W D 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 7618

[84] Wei D, Wilson W D, Neidle S 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1369

[85] Kührová P, Otyepka M, Šponer J, Banáš P 2014 *J. Chem. Theory Compu.* **10** 401

[86] Gong X J, Li J Y, Zhang H, Wan R Z, Lu H J, Wang S, Fang H P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 257801

[87] Fang H, Wan R, Gong X, Lu H, Li S 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 103002

[88] Tu Y, L" u M, Xiu P, Huynh T, Zhang M, Castelli M, Liu Z, Huang Q, Fan C, Fang H, Zhou R 2013 *Nat. Nano* **8** 594

[89] Zhao W, Moilanen D E, Fenn E E, Fayer M D 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 13927

[90] Hishida M, Tanaka K 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 158102

[91] Nihonyanagi S, Mondal J A, Yamaguchi S, Tahara T 2013 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64** 579

[92] Chen X, Hua W, Huang Z, Allen H C 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 11336

[93] Nihonyanagi S, Yamaguchi S, Tahara T 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6867

[94] Re S, Nishima W, Tahara T, Sugita Y 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 4343

[95] Mondal J A, Nihonyanagi S, Yamaguchi S, Tahara T 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 7842

[96] Debnath A, Mukherjee B, Ayappa K G, Maiti P K, Lin S T 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 174704

[97] Bhide S Y, Berkowitz M L 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 224702

[98] Krylov N A, Pentkovsky V M, Efremov R G 2013 *ACS Nano* **7** 9428

[99] Schneck E, Sedlmeier F, Netz R R 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 14405

[100] Schlaich A, Kowalik B, Kanduč M, Schneck E, Netz R R 2015 *Physica A* **418** 105

[101] Kanduč M, Schneck E, Netz R R 2013 *Langmuir* **29** 9126

[102] Thiel P A, Madey T E 1987 *Surf. Sci. Rep.* **7** 211

[103] Henderson M A 2002 *Surf. Sci. Rep.* **46** 1

[104] Casey W H 2008 *Nat. Mater.* **7** 930

[105] Rustad J R, Casey W H 2012 *Nat. Mater.* **11** 223

[106] Liao P, Keith J A, Carter E A 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 13296

[107] Hansen P L, Wagner J B, Helveg S, Rostrup-Nielsen J R, Clausen B S, Topsøe H 2002 *Science* **295** 2053

[108] He Y, Tilocca A, Dulub O, Selloni A, Diebold U 2009 *Nat. Mater.* **8** 585

[109] Valentin C, Tilocca A, Selloni A, Beck T J, Klust A, Batzill M, Losovyj Y, Diebold U 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 9895

[110] Primo A, Marino T, Corma A, Molinari R, García H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 6930

[111] Matolín V, Matolínová I, Dvořák F, Johánek V, Mysliveček J, Prince K C, Skála T, Stetsovych O, Tsud N, Václavů M, Šmíd B 2012 *Catal. Today* **181** 124

[112] Gao Y, Zeng X C 2014 *ACS Catalysis* **2** 2614

[113] Meng S, Wang E G, Gao S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 195404

[114] Meng S, Xu L F, Wang E G, Gao S W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 176104

[115] Guo J, Meng X, Chen J, Peng J, Sheng J, Li X Z, Xu L, Shi J R, Wang E, Jiang Y 2014 *Nat. Mater.* **13** 184

[116] Rafiee J, Mi X, Gullapalli H, Thomas A V, Yavari F, Shi Y, Ajayan P M, Koratkar N A 2012 *Nat. Mater.* **11** 217

[117] Tao F, Grass M E, Zhang Y, Butcher D R, Renzas J R, Liu Z, Chung J Y, Mun B S, Salmeron M, Somorjai G A 2008 *Science* **322** 932

[118] Jussila P, Ali-Löytty H, Lahtonen K, Hirsimäki M, Valden M 2009 *Surf. Sci.* **603** 3005

[119] Li Y D, Gao Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 206101

[120] Ma J C, Dougherty D A 1997 *Chem. Rev.* **97** 1303

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Interfacial water at microscopic level: from quasi-one -dimensional, two-dimensional confined space, to biomolecules surfaces and material surfaces*

Fang Hai-Ping†

(*Division of Interfacial Water, Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

(Received 17 July 2016; revised manuscript received 8 September 2016)

Abstract

A majority of the physical, biological, chemical and environmental processes relate to the interfacial water. However, for the interfacial water itself, there are still many puzzles unsolved, which have made the interfacial water an important scientific research object for quite a long time. In this paper, we review some recent progress on the dynamics of interfacial water confined in one-dimensional and two-dimensional spaces, and on the surfaces on biomolecules and materials as well.

Keywords: interfacial water, quasi-one-dimension and two-dimension confined space, biomolecules surfaces, materials surfaces

PACS: 61.20.Ja, 61.30.Hn, 68.08.Bc, 46.55.+d **DOI:** 10.7498/aps.65.186101

* Project supported by the National Science Foundation of China (Grant No. 11290164), the Key Research Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJZD-EW-M03), the Shanghai Supercomputer Center of China, the Computer Network Information Center of Chinese Academy of Sciences, the National Supercomputing Center in Shenzhen (Shenzhen Cloud Computing Center), China, and the Special Program for Applied Research on Super Computation of the NSFC-Guangdong Joint Fund (the Second Phase), China.

† Corresponding author. E-mail: fanghaiping@sinap.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

软物质主要理论综述

吴晨旭　严大东　邢向军　厚美瑛

A summary of soft matter theories

Wu Chen-Xu　Yan Da-Dong　Xing Xiang-Jun　Hou Mei-Ying

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 186102 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.186102
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.186102
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

变换热学: 热超构材料及其应用
Transformation thermotics: thermal metamaterials and their applications
物理学报.2016, 65(17): 178103　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178103

基于 Logistic 函数模型的纳米自组装动力学分析
Kinetic study of nanorods self-assembly process based on logistic function model
物理学报.2016, 65(12): 126101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.126101

胆甾相液晶激光器的调谐特性研究
Tunable capability of dye-doped cholesteric liquid crystal lasers
物理学报.2013, 62(7): 076101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.076101

专题: 软物质研究进展

软物质主要理论综述

吴晨旭[1)†] 严大东[2)†] 邢向军[3)†] 厚美瑛[4)†]

1) (厦门大学物理科学与技术学院, 生物仿生与软物质研究院, 厦门 361005)

2) (北京师范大学物理系, 北京 100875)

3) (上海交通大学物理天文系, 上海 200240)

4) (中国科学院物理研究所, 软物质物理重点实验室, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2016 年 8 月 2 日收到; 2016 年 8 月 26 日收到修改稿)

本文主要讨论了软物质体系的一些主要理论, 如弹性理论、相变理论、标度理论、自洽场理论、颗粒物质理论的发展历史和现状, 同时讨论了熵在软物质体系中的作用等. 软物质体系中还有一些重要的动力学理论, 如黏性问题、扩散问题、介面波的运动等问题均没有在本文中提及, 这些领域中也有一些软物质体系重要的理论研究工具和手法.

关键词: 软物质, 弹性理论, 标度理论, 自洽场理论

PACS: 61.30.–v, 61.41.+e, 81.05.Lg **DOI:** 10.7498/aps.65.186102

1 引 言

在经典体系中, 可以按照体系是否有演化的确定轨道分为确定体系与热力学体系, 确定体系从能量角度是朝相互作用总能最小的方向演化的. 热力学体系由于有环境涨落等的影响, 决定体系演化的不单是相互作用, 还有与体系自由度结构相对应的熵和所谓的环境温度, 这时体系的演化会沿着自由能也就是 $F = U - TS$ 最低的方向演化. 一个体系是否是热力学体系, 取决于体系的相互作用总和 (内能) 与熵的贡献 TS 的实力对比, 我们经常讨论的热力学体系发生在微观体系, 是因为室温对微观体系可以产生足够大的热力学涨落, 即, 使这个微观体系的熵不是很大, 也就是 TS 已经足够与相互作用内能大小相抗衡.

一个体系是热力学体系的先决条件, 就是熵对自由能的贡献不可忽视, 这就要求熵越大的体系越好, 多自由度的体系有相对较大的相空间维度和体积, 状态数比较大, 相应地就有较大的熵. 软物质的许多体系, 如聚合物、液晶等, 有一个特别相似的特性就是自由度比较大, 这时候体系的相空间积分就比较大, 对应的熵就比较大, 这使得即使在室温条件下, 体系的熵就可以起到重要甚至决定性的作用, 这时就有可能产生所谓的熵驱动现象. 软物质体系的易变形、易受外界刺激等特性其实都是熵驱动的某个侧面表现形式.

对软物质体系研究的发展过程中, 诞生了许多重要的理论方法, 最早的处理方式是平均场论. 在液晶理论的早期, Ginzburg-Landau 平均场论 [1] 在解释液晶的各种相变理论中起到了重要的作用. 然后是膜弹性理论, Helfrich 利用液晶弹性能的一种退化方式构筑了膜弹性 [2], 这是膜理论最早的支撑点. 聚合物统计理论历来是软物质理论最重要的组成部分, 从最早的溶液中聚合物链的无规行走理论和分形, 到后来描述单链的“高斯链模型”, “半柔性蠕虫链模型”, 到受限体系的连续场方法处理——自洽场方法和密度泛函方法. 标度理论是软物质理论研究中的重要工具, 从聚合物链在自由空间的几何尺度, 到在受限空间的关联如聚合物刷、微管

† 通信作者. E-mail: cxwu@xmu.edu.cn; yandd@bnu.edu.cn; xxing@sjtu.edu.cn; mayhou@aphy.iphy.ac.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

或通道中的聚合物链特性, 都离不开标度理论. 同时软物质体系经常带有电荷分布如何处理库仑相互作用就成为软物质理论计算的一个重要的技术手段.

2 软物质理论的背景与现状

2.1 液晶弹性理论

软物质体系液晶的分子场理论表述可以追溯到Laudau 和Lifshitz 1958年提出Gibbs自由能的有序张量展开, 这种处理方法1969年由de Gennes修正到四阶[3,4]. 在1950 年代末期, Maier和Saupe[5−7]针对列型液晶提出了微观模型. 他们考虑了棒状非极性分子的范德瓦耳斯相互作用, 并对其他分子的位置和空间取向进行平均, 得到了内部平均场. Maier-Saupe的平均场模型曾经遭到Kaplan和Drauglis[8]的批评, 被认为是半唯象的平均场模型. Chandrasekhar和Madhusudana[9]通过进一步考虑了其他对称性的力, 推广了Maier-Saupe模型.

Onsager[10]通过引入一个与空间位置和取向都有关的势场, Onsager理论的思想就是密度泛函理论的思想. 1973年, Straley[11,12]对液晶的棒状统计理论模型进行了比较, 发现这些理论和Onsager对于较长的棒状分子组成的液晶是比较准确的, 能够与实验基本一致.

谈到液晶理论就不得不提曲弹性理论. 液晶曲弹性理论最早可追溯到Zocher[13]和Oseen[14]1933年的工作, 后来Frank[15]于 1958年进行了完善, 形成了后来广为人知的Oseen-Frank曲弹性能量表达式. Oseen-Frank的曲弹性理论是基于液晶中存在长程取向序的假设. 液晶与外场相互作用的研究, 导致了Fredericksz相变的发现[16], 也推进和加速了液晶作为显示工具的理论发展.

液晶理论避不开的一个话题是液晶缺陷的理论研究. 缺陷可以使自然形成的, 也可以是运用激光的方法人为产生[17−20]. Frank借用了晶体中的概念来描述液晶中的线缺陷. 几种线缺陷都在20世纪60—70年代有研究涉及[21−25]. 最近对缺陷的研究方法是用有效相互作用来代替缺陷周围的场. 也就是这些系统的弹性和统计力学可以用分立的拓扑“电荷”来表示[26]. 这里包含二维向列型液晶的点缺陷或三维向列型液晶的线缺陷以及三维体系中的点缺陷[27]. 对于双轴向列型液晶, 情况就要复杂得多[28−30], 由于分子对称性的降低, 导致了描述体系序参数的张量非零元素变少, 从而引起体系结构复杂度的增加. 传统的向列相就有可能分开为单轴向列相和双轴向列相, 其中单轴向列相位于各向同性相和双轴向列相之间, 但在特殊条件下会出现由双轴向列相向各各向同性相转变的朗道点或朗道线[28−31].

Helfrich从液晶弹性理论出发, 提出了膜的自发曲率弹性模型, 在这个模型下, 膜弹性自由能可以表示为[32]

$$F_{\mathrm{H}}=\int\left[\frac{k_{\mathrm{c}}}{2}(2H+c_0)^2+\bar{k}K\right]\mathrm{d}A,$$

这里参数c_0称为Helfrich自发曲率, k_{c}称为膜的弯曲模量, 而$\bar{k}$称为膜的高斯弯曲模量, H和K分别是膜的平均曲率和高斯曲率. Helfrich的自由能公式是一个泛函, Ouyang和Helfrich[33,34]通过变分, 得到了决定膜形状的微分方程.

2.2 链弹性理论

高分子的统计物理起源于柔性模型, 它是把聚合物高分子当作一个没有任何弯曲刚度的柔性“绳子”, 一个高分子的构型完全决定于单体之间的相互约束(键能), 以及单体之间的几何约束, 它们之间贡献的相对大小决定了高分子链是高斯型构型或无规线团(random coil). 当一个高分子的弯曲刚度足够大时, 被认为是半柔性的, 这时高分子链的构型变成尽可能让高分子链伸直的弯曲能和尽可能让高分子坍缩成无规线团构型熵以及单体之间的键能三者之间的竞争. 这种竞争导致了聚合物高分子链以及它们组成的聚集体的一些独特的性质[35,36]. 这种半柔性的特征也是决定高分子链如何缠绕形成交织网络(cross-linked network)以及这种网络的线性和非线性弹性和流动性的重要因素. 高分子的柔性有时也用相关长度来表示, 它是表征在布朗力作用下链表现出的能够“伸直”的长度. 如果把高分子链看成是可以弯曲的棒时, 相关长度描述的就是在棒低于这个长度时, 聚合物链相当于棒, 大于这个长度时, 相当于温度涨落起很大作用的柔性链.

生物高分子, 特别是由球粒型蛋白质组成的生物高分子, 通常比原子或分子尺度要大得多, 而且比一般人工合成的高分子要硬得多, 这种生物高分

子是半柔性高分子模型的最好例子. 它们会显示出不同的弹性或黏弹性特征.

半柔性蠕虫链模型 (WLC) [37] 是描述半柔性高分子链的最早模型之一, 早期的WLC 仅仅局限于二维平面的变形, 后来慢慢地也把沿着链轴的扭转自由度考虑进来. 之后WLC模型又进一步被扩展到可伸长高分子半柔性WLC模型.

在很多生物高分子体系中, 单根的纤维可以缠绕 (cross-linked) 或者“捆绑”(ligated) 在一起, 形成高分子捆, 如肌动蛋白. 这些捆状结构构成了真核生物细胞中的骨架. 传统的蠕虫链模型已经被证实不能简单地套用在这种体系中. Heussinger 等 [38] 提出的蠕虫捆模型 (WLB) 可以较好地描述这种体系的离散构造特征和对应的内部变形模. 有一种观点认为, 用WLB模型可以比WLC模型更好地描述微管 [39].

2.3 聚合物的自洽场理论

考查一个多链系统中的其中一条高分子链, 如果把其他链对这条链的作用当作是一个涨落的场, 则可以把多体问题转化为单体问题, 从而求出这条链的构象和对密度的贡献; 而上述的场又由这一密度决定. 如此往复迭代直到自洽地获得密度和相应的场为止. 这一方法称为自洽场理论 [40]. 通常实际的做法是用平均场近似上述自洽场, 即取密度和自洽场的鞍点近似, 得到密度和相应的场, 称为自洽平均场理论.

近年来, 这一方法作为一种系统的方法, 在高分子的很多问题, 特别是嵌段共聚物的自组装中获得了极大的成功. 在自洽平均场理论的应用过程中, 自洽场方程的求解是最关键的问题. 求解方法主要有实空间方法和倒空间方法. 实空间方法是在实空间中将自洽场方程离散求解. 由于无需对系统的结构做预先的设定, 因此它具有预言结构的能力. 但是由实空间方法求得的结果往往具有很多缺陷, 通常包含不同取向的多个晶畴, 因此影响了对于所得结构的分辨; 倒空间方法则是先将自洽场方程中与位置相关的函数用波矢空间正交基展开, 从而将问题转化为展开系数的求解. 这种方法可以得到完美的周期性结构, 但是需要预先给定结构的对称群, 因而不具有预言结构的能力.

在早期的研究中, 受到计算机能力的局限, 在实空间中直接求解自洽场方程有很大困难, 除了对于层状结构的研究, 往往需要采取球形单胞近似来将计算简化到一维方向, 从而影响了解的精确度, 且对于双连续结构则完全无能为力. 到20世纪90年代, Matsen 等 [41] 首先采用倒空间方法求解自洽场方程组, 对各种可能产生的结构进行了系统的计算, 从而得到了比较精确的相图; 然而对于双连续结构 (gyroid) 的计算仍然存在困难, 只有在分离度较弱的区域才能得到比较精确的结果, 在强分离极限下与后来的实验结果不相符. 这一差异直到2006年Fredrickson 等 [42−44] 用新的实空间方法重新求解自洽场方程后才得以解决, 他们的计算表明双连续结构确实能够存在于强分离极限下, 从而最终得到了二嵌段共聚物熔体正确完整的相图. 值得一提的是, 自洽平均场理论在上述工作中一直占有非常重要的位置, 这主要是由于共聚物的大分子特征可以有效地抑制系统的涨落效应, 从而应用平均场理论能够得到比较准确的结果. 然而在靠近有序-无序转变区域, 涨落效应仍然会造成很大偏差, 针对这一问题, Fredrickson 等 [45,46] 发展了场论模拟方法, 得到的结果与实验符合很好. 最近, Fredrickson 等 [47,48] 又建立了相干态高分子场论复数朗之万模拟, 能有效地解决传统复数朗之万模拟耗时高和对数值求解稳定性依赖强的缺点等.

2.4 标度理论

软物质体系由于是一个复杂体系, 自相似性结构是这类体系很重要的一个特征, 因此标度理论被广泛运用到软物质体系的研究中. 最早把标度规律运用到高分子链是20世纪70年代初期发现了统计物理中临界现象与高分子统计物理的关联关系, 例如高分子链的回旋半径与链长之间的依赖关系问题, 最后证实是0.6的简单指数标度关系, 这里0.6不依赖于链的种类和溶剂特性, 惟一的要求是链不许有重叠, 而且链的数目足够大. 现在标度理论已经广泛应用在高分子链在表面的行为, 如聚合物刷在表面的行为、蛋白质分子通过狭小的膜通道进入细胞内部的过程、高分子从溶液进入凝胶基体的过程、DNA/RNA 分子进入微流通道或者微管的过程等. 这些标度规律对于理解软物质这个复杂体系具有重要的作用.

对线性聚合物而言, Flory 理论表明链结构行为往往是高斯型的, 并且由于体积排斥效应可以由Flory 指数3/5来刻画 [49]. 然而, 即便是这个简单

的结论也不适用于环状聚合物, 关于这个简单的变化已经有理论[50−54]和实验结果[55]来证实. 早在1986年, Cates和Deutsch根据平均场理论就已经提出非互相连接环状聚合物的标度指数为2/5, 介于坍塌(1/3)和高斯型(1/2)链之间, 这个结论后来被几个数值模拟所支持[50−53], 最近对一些足够长的环的观察表明其标度关系更接近于坍塌的统计标度(1/3)[54]. 2011年, Sakaue[56]结合平均场论和经典van der Waals流体理论, 同时考虑了在稠密系统中多体拓扑结构的因素, 成功地覆盖和解释了环形长链的坍塌型标度规律(1/3)和稠密体系的标度系数2/5.

2.5 颗粒物质理论

颗粒物质具有独特的无序、零温、非线性、耗散性的特点, 这些决定了颗粒物质体系和牛顿液体、弹性固体等连续介质体系有着巨大的区别. 我们至今仍然没有一套完备的理论能从第一性原理出发, 通过对颗粒物质系统的微观"原子"尺度的性质、相互作用和动力学特性的理解和描述来发展一套类似于描述流体的Navier-Stokes方程或描述弹性固体的线性弹性理论的完备的理论体系来准确地预测该系统的宏观物理量的各种静态、准静态以及动力学行为, 因而颗粒物质理论体系研究成为软凝聚态物理的新的生长点. 这主要是由于颗粒体系中热力学能量涨落的不相关性导致颗粒系统无法自发遍历相空间而趋向热力学的平衡态; 二是颗粒间的相互作用非常复杂, 不论是气态系统的颗粒间的非弹性碰撞还是密集颗粒体系中颗粒之间的直接接触而产生颗粒间的相互摩擦都会引起颗粒动能的快速耗散. 由于颗粒系统是远离平衡态的能量耗散体系, 而传统统计物理学是基于热力学平衡态体系建立和发展起来的, 这其中发展的很多工具和方法究竟如何在颗粒体系中应用, 甚至能否直接应用, 至今都有争议. 尽管如此, 基于颗粒物质体系的效应或理论如粮仓效应、挤压膨胀、力链、振动斑图、堵塞等仍有相当大的进展. 研究基于颗粒物质微观结构和力链的统一连续物理模型, 形成与稀疏颗粒流体的流体动力学模型统一的宏观模型, 具有重要的科学理论意义. 颗粒物质这类经典的非平衡态体系的运动规律的普适性动力学理论描述一直被认为是重大科学前沿问题之一.

颗粒体系的力学特性受到物理、材料及相关交叉学科的关注. 早在1954年, Bagnold[57]就首次将适用于普通流体的流体力学模型应用于颗粒悬浮液的研究, 并给出了在惯性范围内适用的非牛顿本构方程. 人们也试图唯象地引入Herschel-Bulkley本构方程来代替牛顿本构方程, 但是这种经验公式难以揭示体系的内在机理. Mini[58]和Pouliquen等[59]用一个基于无量纲惯性数的有效摩擦系数建立本构方程, 可成功地描述不同剪切下的密集颗粒流体. 但是, 由于本构方程从本质上说是局域的, 所以当体系尺寸接近于颗粒尺寸时, 本构方程便不再适合描述这些体系[60]. 晶体的塑性形变机理可由位错的产生和运动来解释. 相比之下, 关于非晶体系塑性形变的理解远远落后, 原因是非晶中承载塑性形变的"缺陷"一直没有被找到. 将视角从宏观转移到微观, 现有的一部分非晶塑性形变理论从流变的源头出发, 以弹塑性理论为基础发展关于局部塑性失效的理论. 这些理论基于Argon[61]在1970年代末期提出的剪切形变理论. 也有一部分研究着重于颗粒体系特有的力链结构. Behringer等[62]发现对有摩擦的颗粒体系而言, 在密度小于传统定义的阻塞点附近也能出现阻塞现象, 提出了剪切阻塞相图. 而最近十几年, 物理学家提出的适用于颗粒固体物质的非平衡态热力学的方法, 给出了较严格地针对无黏性或少黏性单相砂土的统一物理理论, 被称为颗粒固体流体动力学理论(GSH)[63]. 此外, 国际上颗粒物质的塑性形变机理研究在工程界非常活跃, 发展了不少宏观唯象的弹塑性模型. 其中针对岩土颗粒材料的率无关临界状态土力学理论[64−66], 在颗粒岩土物质工程理论中独树一帜.

2.6 软物质静电相互作用理论

库仑相互作用在软物质体系的研究中起着至关重要的作用. 这是因为大量的软物质、生物物理系统都处于极性溶剂(比如水)中. 由于溶剂极性分子和溶质表面电荷的相互作用, 往往会导致电离现象, 即表面的离子集团被溶解并带离表面, 从而导致溶质表面带电. 被溶解的离子集团和容液中的盐一起组成离子溶液, 并屏蔽溶质之间的库仑相互作用. 由于离子、带电离子、溶剂分子之间的相互作用的复杂性, 电解液中的带电表面的相互作用往往是非常复杂的. 例如, DNA, RNA等生物大分子利用静电相互作用调控它们的结构和功能. 还有, 作为细胞外壳的生物膜含有很多带电的磷脂分子, 静电

相互作用会影响细胞膜的结构和功能; 静电相互作用也在离子通道等其他生物系统中起着至关重要的作用.

在讨论库仑多体系统的理论方法之前, 我们首先需要讨论相关的物理模型, 即电解液模型和带电表面的模型等. 在电解液的原始模型 (primitive model) 中, 离子被认为是中心带电的硬球, 而溶液被认为是均匀的电介质. 在显式溶剂模型中, 水或溶剂的分子也需要和离子一起被显式地研究. 显式溶剂模型的研究对数值计算的要求很高, 一般仅局限于很小的系统和分子动力学的方法. 相对而言, 原始模型对计算资源的要求比较低, 并可以用先进的蒙特卡罗方法加速. 不管用那一类模型, 长程相互作用的计算仍然是理论分析、数值模拟中的一个难题.

软物质中的库仑多体系统的理论研究方法主要有解析、数值两大类. 在解析理论方面, 最基本的是平均场理论, 即经典的泊松-玻尔兹曼理论 (PB). 此理论将所有的离子近似为点电荷, 并忽略电荷之间的所有关联效应. 由此得出的非线性泊松-玻尔兹曼方程 (PB 方程) 的形式为

$$-\varepsilon\nabla^2\phi(r) = q_+\rho_+\,\mathrm{e}^{-\beta q_+\phi(r)} + q_-\rho_-\,\mathrm{e}^{-\beta q_-\phi(r)} + \rho_q^{ex}(r).$$

此方程在一些简单的几何条件下有解析解 [67,68], 在一般几何条件下只能用数值解方法求解. PB 理论在低表面电荷密度、单价离子的情况下一般是比较精确的. 对于表面电荷密度高或有高价离子的系统, 离子之间的关联效应比较重要, 因此平均场理论不再适用. 比如, 大量的实验发现, 在一些系统总会出现电荷反转、通电吸引等奇异行为. 理论、数值研究显示在强带电表面附近的电荷关联效应可能会有电荷反转的现象. 但是, 理论预言的表面电荷密度大大超出了实验系统的数值 [69].

下面各种理论方法可以考虑关联效应: 1) 场论的方法可以抓住长程的库仑关联, 但是无法正确处理短程的离子硬核细节 [70]; 2) 自洽场方程 (self-consistent field theory approximation), 也无法正确处理离子的硬核细节 [71]; 3) 对二维系统, 有基于 Grassman 反对称代数方法的严格解, 但是此方法无法适用于三维系统; 4) 各种修正 PB 方程 [72]、重整化 PB 理论 [73] 等. 这些方法的任意性比较大, 其效果往往依赖于我们对系统的多体关联的正确理解. 所有这些方法各有优缺点, 目前没有一种办法是被普遍接受的. 另外, 还有一些系统呈现出特殊离子效应 (ion specific effects), 这样的系统无法用原始模型描述 [74]. 换言之, 我们必须用显式溶剂模型和更加微观的带电表面模型. 目前对特殊离子效应的理解不够深入, 缺乏一般的理论.

库仑多体系统的数值理论方法主要有下面三类: 蒙特卡罗模拟方法、分子动力学模拟方法、密度泛函方法. 相对于另外两种模拟方法, 密度泛函方法 [75] 的计算量较小, 但因其需要做一些难以控制的近似, 精度往往无法保障 (泊松-玻尔兹曼方程和自洽场方程也有数值解的各种方法, 在这里我们不分别讨论). 由于库仑作用的长程性质, 边界条件的处理是一个关键的问题. 一般的处理方式是用周期边条件, 并用 Ewald 求和的办法将长程的部分势能/力场变换到傅里叶空间计算. 由此所得的方法计算复杂性为 $N3/2$ (即计算一个自由度为 N 的系统的总能量需要 $N3/2$ 的计算量). 用快速傅里叶方法, 可以将速度进一步提高到 $N\log(N)$ [76]. 我们也可以用多尺度模拟的思想 [77,78], 模拟一个球形区域内的系统, 并用泊松-玻尔兹曼理论和镜像电荷的方法处理外面的区域. 这样所得到的模拟方法可以避免周期边条件带来的人为误差. 另一种快速计算能量的方法是利用实空间的多极矩展开, 即所谓的快速多极算法 [79], 复杂度为 N, 或树算法 (tree code), 复杂度为 $N\log(N)$. 最后, 可以利用 GPU(图形处理器) 的大规模硬件并行计算能力开发高效的并行算法. 由此得到的模拟方法可以在 10^4 级别的系统模拟上得到比其他方法更高的速度.

2.7 自组织现象

在软物质体系中有一种独特的现象即自组织现象. 正如引言所述, 软物质体系的一个重要特征是多自由度, 对应于相空间的多维度特征. 从而使得体系具有较大的构型熵. 这时即使在室温下, 熵自身对自由能的贡献就有可能超过相互作用内能成为主要因素, 驱动整个体系演化. 在这个过程中系统的总熵是增加的, 但是多个自由度之间有可能互相竞争, 在某个自由度上出现熵减的行为, 从而“析出”某种对应的序和结构, 这就是熵驱动的自组织现象. 一个纯粹由相互作用决定的结构变化过程是不能称为自组织过程的.

3 前沿问题以及未来重点发展的方向

3.1 液晶弹性体

近年来, 液晶弹性体作为智能材料已成为多学科交叉的热点研究方向, 例如利用液晶弹性体的特殊性能设计具有微量液体传输功能的器件, 可实现贵重液体的无损输送; 通过在太空设备上构筑光响应性推进器, 可直接将太阳能转化为机械能供设备长期运行. 液晶弹性体对外界刺激的敏感响应可用于开发防伪技术, 由于在外界刺激下液晶弹性体可引起定量的弯曲、收缩、膨胀或者表面图案的精确变化, 有极高的辨识度, 并且不易被模仿 (俞燕蕾, 液晶弹性体: 性能与形变).

3.2 高分子理论和模拟

近年来伴随着高分子物理实验的发展, 以及进入21世纪以来大规模计算技术的发展, 高分子物理理论发展迅速. 结合高性能计算机和计算技术的发展, 理论计算和模拟已发展成为独立的高分子科学研究手段, 在高分子材料优化设计和性能与结构间的关系研究中取得了令人瞩目的成功, 同时在高分子物理中发展的理论模拟方法, 也可以应用到软物质物理的其他领域.

借助近代理论物理发展起来的新方法, 近代高分子理论计算与模拟结合高性能计算以解决高分子领域中的科学问题. 过去的大多理论模拟方法主要还是用来解决小扰动下的平衡态附近的性质, 或者是对外界的线性响应问题, 远离这一近似下的很多问题却没能解决, 例如平衡态之间的动力学路径问题, 对大扰动过程的描述, 非线性的结构和性能的关系, 有限尺寸下的受限相行为等. 要解决这些问题, 还需要发展新的理论和数值计算与模拟方法. 当前研究的目的包括两个方面: 其一, 解决高分子凝聚态理论发展过程中所遇到的难题, 其主要特征是非微扰、非平衡、非线性, 这些理论上的难题包括超越高斯链模型的场论方法, 超越平均场方法, 带电高分子体系中的电荷关联效应, 高分子结晶、玻璃化转变中的相变、动力学问题等, 特别是结晶和玻璃化转变问题, 始终存在着很大的争议; 其二, 发展现有的高分子理论方法, 解决实际科学问题, 建立可测宏观量与高分子链构象及聚集态结构间的定量关系, 这方面的问题包括嵌段共聚物纳米印刷术 (大尺度上的可控自组装), 高分子体系的多尺度连贯研究, 聚电解质体系中的电荷关联效应, 高分子流变学, 共轭高分子的光电性能等.

2011年, Tubiana等[80]对受限于钢性球壳内部的环形聚合物的多尺度纠缠进行了研究, 他们利用数值模拟的方法对几何约束下半柔性打结的环形聚合物链之间的相互作用进行了深入的探讨, 找到了描述几何约束的球壳半径和描述拓扑纠缠的打结长度以及环长度之间的标度关系, 显示了局部和整体的多尺度纠缠规律 (图1). 整体和局部拓扑纠缠之间的关系是聚合物物理的重要研究内容, 在生物学领域这种拓扑纠缠与真核细胞、细菌和病毒的基因组方面的关联是一个热议的话题[81−87];

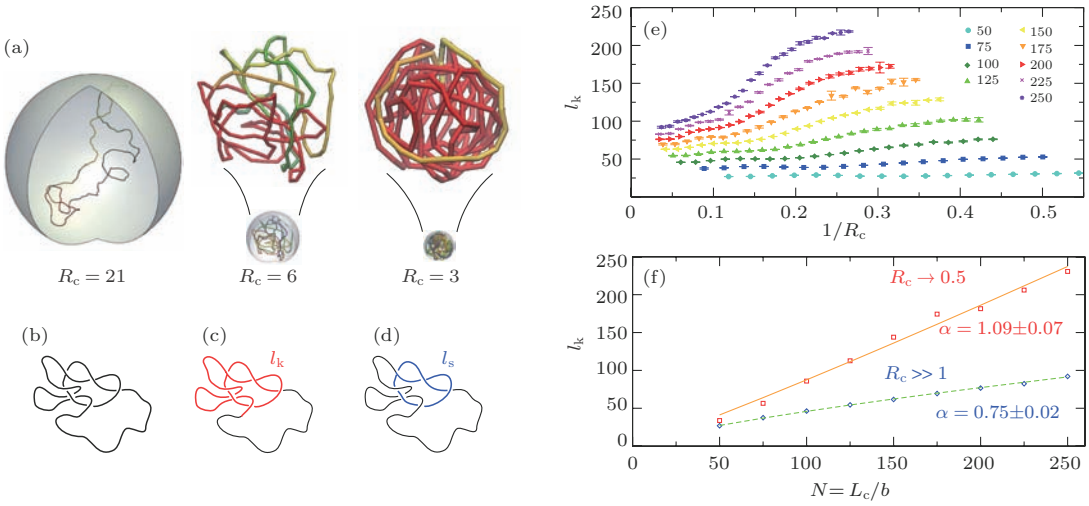


图1 球形约束下的多尺度纠缠[80]

Fig. 1. Multi-scale entanglement under spherical confinement[80].

环状聚合物如DNA 在溶液中的结构[88]、缠绕动力学行为[89]、在纳米空洞中的行为也是最近研究的热点.

3.3 聚合物刷的自洽场和标度理论

早期, Zhulina 和 Vilgis[90] 已经用标度理论对梳状和星形的聚合物刷做了大量的研究. 他们预测到星形聚合物刷高度具有和线性聚合物刷一样的标度规律. Kroger 等[91] 用平均场理论分析了多分枝聚合物刷的标度性质. 最近通过分子动力学研究, Merlitz 等[92] 发现基于 Alexandre-de Gennes 模型基础上的标度理论, 仍然适用于星形聚合物刷, 并且证实了 Polotsky 等[93] 通过自洽场预测的多分枝刷的两种分支状态, 一种被强拉伸, 一种收缩在刷子体系内, 模拟还发现这两种状态不仅存在而且还可以相互转换, 这种转化会提供多分枝聚合物刷的拉伸等力学或应该存在能量壁垒等信息[94]. 这种能量壁垒的存在提供了利用多分枝聚合物刷的这两个状态设计高效转换开关的可能性和应用空间, 况且还可以利用溶剂等调控手段[95]. 人们有理由相信这些特性会由于多分枝聚合物链结构的拓扑结构特征 (分叉数目增加) 增加而强化. 这是一个有趣而且应该研究的内容, 而且随着构成聚合物刷的聚合物链的拓扑复杂程度的增加, 聚合物刷的一些新特性将会显现出来.

3.4 颗粒体系

颗粒体系理论模型的建立是首要的学科前沿问题之一. Edwards 和 Oakeshott[96] 建立的体积系综的概念适用于很多颗粒体系, 得到了自洽的结果. 而离散单元法和相应的计算微观力学的研究逐步成为颗粒物质和材料研究的一个重要分支. 剪切转变区域 (STZ) 理论[97] 是历经 10 余年发展而成的一套描述无序固体的塑性形变的理论模型. GSH(granular solid hydrodynamics) 引入的弹性弛豫机理和黏滞耗散对宏观率相关行为的影响, 尤其是当颗粒物质接近临界状态时需要深入研究. 此外将 GSH 和 TTS(tsinghua thermodynamic soil-model) 扩展为多相颗粒材料的普适理论, 也具有重要的科学意义和工程价值.

颗粒体系由于其宏观的粒子尺度以及摩擦、非弹性碰撞等耗散的相互作用, 体系很容易失去热平衡, 并且具有很多特殊而复杂的力学及动力学性质. 尤其是在较高的堆积密度下, 颗粒体系会发生阻塞相变, 形成无序固体. 这种阻塞相变现象与分子原子体系的玻璃化转变现象有着很大的相似性以及深刻的类比, 其深入研究也是学科前沿问题.

颗粒物质具有力链和拱桥结构等特殊力学和结构特性, 相关研究还比较匮乏, 这也妨碍了颗粒物质的基本物理框架的建立和核心物理问题的提取. 利用 X 射线成像技术和利用颗粒光弹实验对颗粒体系动力学和结构进行研究, 可以验证颗粒体系是否可以类似于普通的无序固体的“结构决定特性”的研究范式.

基于连续物理与力学研究范式的研究应该说是不完善的, 目前具有预测功能的颗粒物质的本构方程非常缺乏, 考虑颗粒物质真实微观结构对其宏观物理力学性质的定性和定量影响是一项长期而艰巨的任务, 也是未来学科的发展方向. 值得注意的是, 当今物理探测手段和数值模拟方法高度发展, 比如大规模数字高程模型、颗粒光弹实验、微纳米电子计算机断层扫描技术、高精度光学电子显微镜以及磁共振成像等, 我们将可以探测小到百分之一微米的微观颗粒以及其结构, 因而颗粒物质物理和力学的研究人员可以深入考虑如何将复杂的颗粒物质宏观行为与其微观结构联系起来. 我们期待通过物理和力学研究人员的通力合作, 进一步完善现有的颗粒物质宏观理论模型, 实现颗粒物质物理与力学从微观到宏观的跨越.

3.5 软物质体系的静电相互作用

关于软物质体系的静电相互作用, 在解析理论方面, 有下列重要问题值得深入研究: 1) 静电关联效应、特别是电荷重整化的一般理论是一个非常重要的问题, 对研究电解液中的带电表面的统计物理有重要的意义[98]; 2) 电解液中带电表面的电荷反转、同电吸引的物理机理仍然没有得到彻底的解决, 实验显示[69] 可能有多种机理同时起作用, 但是尚无被普遍接受的理论框架; 3) 特殊离子效应的一般统计物理理论尚未建立[96]. 在数值方法研究方面, 有下面两大类问题: 1) 大规模库仑多体系统的数值模拟方法研究, 如 GPU 方法、快速多极算法[71] 等; 2) 小规模、多尺度蒙特卡罗和分子动力学方法的研究[98].

4 结 语

软物质的许多现象都和熵有关, 这就注定了软物质的理论研究离不开热力学统计物理理论. 由于软物质的多自由度特点, 形成了软物质体系的熵比较高, 因而在室温条件下, 熵的贡献就足以与相互作用内能相抗衡, 驱动体系的结构演化, 而多自由度的特点, 又使得在保持系统熵增的前提下, 某个自由度上熵减成为可能, 这可能就是熵驱动自组织现象的来源. 从之前的分析我们可以看出, 弹性理论、相变理论、标度理论、自洽场理论、颗粒物质理论等仍然是理论研究方法的主流.

软物质体系中还有一些重要的动力学理论, 如颗粒物质、黏性问题、扩散问题、介面波的运动等问题均没有在本文提及, 这些领域中也有一些软物质体系重要的理论研究工具和手法.

参考文献

[1] Landau L D, Lifshitz E M 2013 *Statistical Physics* (New Delhi: Addison-Wesley)
[2] Helfrich W 1973 *Z. Naturforsch. C* **28** 693
[3] de Gennes P G 1969 *Phys. Lett. A* **30** 454
[4] de Gennes P G 1969 *J. Phys. (Paris)* **30** C4
[5] Maier W, Saupe A 1958 *Z. Naturforsch A* **13** 564
[6] Maier W, Saupe A 1959 *Z. Naturforsch A* **14** 882
[7] Maier W, Saupe A 1960 *Z. Naturforsch A* **15** 287
[8] Kaplan J I, Drauglis E 1971 *Chem. Phys. Lett.* **9** 645
[9] Chandrasekhar S, Madhusudana N V 1970 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **10** 151
[10] Onsager L 1949 *Ann. NY Acad. Sci.* **51** 627
[11] Straley J P 1973 *Phys. Rev. A* **5** 2181
[12] Straley J P 1973 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **22** 333
[13] Zocher H 1933 *Trans. Faraday Soc.* **29** 945
[14] Oseen C W 1933 *Trans. Faraday Soc.* **29** 883
[15] Frank F C 1958 *Discuss. Faraday Soc.* **25** 19
[16] Fredericksz V, Zona V 1931 *Z. Krisrallogr.* **79** 225
[17] Smalyukh I I, Lansac Y, Clark N A, Trivedi R P 2010 *Nature Mater* **9** 1392010
[18] Poulin P, Stark H, Lubensky T C, Weitz D A 1997 *Science* **275** 1770
[19] Terentjev E M 1995 *Phys. Rev. E* **51** 1330
[20] Ravnik M, Zŭmer S 2009 *Soft Matter* **5** 269
[21] Dzyaloshinskii I E 1970 *Sov. Phys. JETP* **31** 773
[22] Friedel J, de Gennes P G 1969 *C. R. Scad. Sci. B* **268** 257
[23] Kleman M, Friedel J 1969 *J. Phys. (Paris)* **30** C4
[24] Bouligand Y, Kleman M 1970 *J. Phys. (Paris)* **31** 1041
[25] Cladis P E 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 1629
[26] Coleman S 1975 *Phys. Rev. D* **11** 2088
[27] Polyakov A M 1974 *ZhETF Pis. Red.* **20** 430
[28] Priest R G, Lubensky T C 1974 *Phys. Rev. A* **9** 893
[29] Harris A B, Kamien R D, Lubensky T C 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1745
[30] Dupuis A, Marenduzzo D, Yeomans J M 2005 *Phys. Rev. E* **71** 011703
[31] Peng H G, Zhou Z, Merlitz H, Wu C X 2016 *Chem. Phys. Lett.* **653** 196
[32] Helfrich W 1973 *Zeitschrift für Naturforschung C* **28** 693
[33] Ouyang Z C, Helfrich W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2486
[34] Ouyang Z C, Helfrich W 1989 *Phys. Rev. A* **39** 5280
[35] Bausch A R, Kroy K 2006 *Nat. Phys.* **2** 231
[36] Fletcher D A, Mullins R D 2010 *Nature* **463** 485
[37] Kratky O, Porod G 1949 *Recl. Trav. Chim.* **68** 1106
[38] Heussinger C, Bathe M, Frey E 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 048101
[39] Taute K M, Pampaloni F, Frey E, Florin E L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 028102
[40] Edwards S F 1965 *Proc. Phys. Soc.* **85** 613
[41] Matsen M W, Schick M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2660
[42] Fredrickson G H 2006 *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers* (Oxford: Clarendon Press)
[43] Lennon E M, Katsov K, Fredrickson G H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 138302
[44] Man X K, Delaney K, Villet M, Orland H, Fredrickson G H 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 024905
[45] Villet M C, Fredrickson G H 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 224115
[46] Izumi K, Laachi N, Man X, Delaney K T, Fredrickson G H 2014 *Proc. SPIE* **9049** 904922
[47] Izumi K, Laachi N, Delaney K T, Fredrickson G H 2015 *J. Photopol. Sci. Technol.* **28** 689
[48] Ginzburg V V, Weinhold J D, Hustad P D, Trefonas P, Kim B, Laachi N, Fredrickson G H 2015 *Directed Self-Assembly of Block Copolymers for Nano-Manufacturing* (in Grohheid R, Nealey P, Eds.) pp67–95 (Elsevier: Woodhead Publishing)
[49] de Gennes P G 1979 *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Ithaca: Cornell University Press)
[50] Pakula T, Geyler S 1998 *Macromolecules* **21** 1665
[51] Brown S, Szamel G 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 6184
[52] Muller M, Wittmer J P, Cates M E 2000 *Phys. Rev. E* **61** 4078
[53] Muller M, Wittmer J P, Barrat J L 2000 *Europhys. Lett.* **52** 406
[54] Vettorel T, Grosberg A Y, Kremer K 2009 *Phys. Biol.* **6** 025013
[55] Takano A 2007 *Polm. Prepr. Jpn.* **56** 2424
[56] Sakaue T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 167802
[57] Bagnold R A 1954 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **225** 49
[58] Midi D R 2004 *Eur. Phys. J. E* **14** 341
[59] Jop P, Forterre Y, Pouliquen O 2006 *Nature* **441** 727
[60] Goyon J, Colin A, Ovarlez G, Ajdari A, Bocquet L 2008 *Nature* **454** 84
[61] Argon A S 1979 *Acta. Met.* **27** 749
[62] Bi D, Zhang J, Chakraborty B, Behringer R 2011 *Nature* **480** 355
[63] Jiang Y M, Liu M 2009 *Granular Matter* **11** 139

[64] Roscoe K H, Schofield A N, Wroch C P 1958 *Geotechnique* **8** 22
[65] Roscoe K H, Schofield A N, Thurairajah A 1963 *Geotechnique* **13** 211
[66] Roscoe K H, Barland T B 1968 (in Heyman J, Lechies F A, *Engineering Plasticity* (Cambridge: Cambridge University Press) pp535–609
[67] Andelman D 1995 *Handbook of Biological Physics* **1** 603
[68] Han M, Xing X 2013 *J. Statist. Phys.* **151** 1121
[69] Tata B V R, Mohanty P S, Valsakumar M C 2008 *Solid State Communications* **147** 360
[70] Boroudjerdi H, Kim Y W, Naji A, Netz R R, Schlagberger X 2005 *Serr A. Phys. Rep.* **416** 129
[71] Wang Z G 2010 *Phys. Rev. E* **81** 021501
[72] Borukhov I, Andelman D, Orland H 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 435
[73] Ding M, Liang Y, Lu B S, Xing X 2015 *arXiv preprint arXiv:* 1502 06687
[74] Kunz W 2010 *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **15** 34
[75] Hansen J P, McDonald I R 2013 *Theory of Simple Liquids* (New York: Academic Press)
[76] Cai W 2013 *Computational Methods for Electromagnetic Phenomena: Electrostatics in Solvations, Scattering, and Electron Transport* (London: Cambridge University Press)
[77] Lin Y, Baumketner A, Deng S, Xu Z, Jacobs D, Cai W 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 154103
[78] Liang Y, Xu Z, Xing X 2015 *New J. Phys.* **17** 083062
[79] Greengard L, Vladimir R 1987 *J. Comp. Phys* **73** 325
[80] Tubiana L, Orlandini E, Micheletti C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 188302
[81] Grosberg A Y, Rabin Y, Havlin S, Neer A 1993 *Europhys. Lett.* **23** 373
[82] Lieberman-Aiden E, van Berkum N L, Williams L, Imakaev M *et al.* 2009 *Science* **326** 289
[83] Rosa A, Everaers R 2008 *PloS Comput. Biol.* **4** e1000153
[84] Jun S, Muller B 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 12388
[85] Arsuaga J, Vazquez M, McGuirk P, Trigueros S, Sumners D W, Roca J 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 9165
[86] Marenduzzo D, Orlandinib E, Stasiakc A, Sumners D W, Michelettie C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 22269
[87] Micheletti C, Marenduzzo D, Orlandini E, Sumners D W 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 064903
[88] Nepal M, Yaniv A, Shafran E, Krichevsky O 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 058102
[89] Walter J C, Baiesi M, Barkema G T, Carlon E 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 068301
[90] Zhulina E B, Vilgis T A 1995 *Macromolecules* **28** 1008
[91] Kroeger M, Peleg O, Halperin A 2010 *Macromolecules* **43** 6213
[92] Merlitz H, Wu C X, Sommer J U 2011 *Macromolecules* **44** 7043
[93] Polotsky A A, Gillich T, Borisov O V, Leermakers F A M, Textor M, Birstein T M 2010 *Macromolecules* **43** 9555
[94] Cui W, Su C, Wu C X, Merlitz H, Sommer J U 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 134910
[95] Merlitz H, He G L, Wu C X, Sommer J U 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 115702
[96] Edwards S F, Oakeshott R B S 1989 *Physica A* **157** 1080
[97] Falk M L, Langer J S 1998 *Phys. Rev. E* **57** 7192
[98] Hansen J P, Lowen H 2000 *arXiv preprint cond-mat*/0002295

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

A summary of soft matter theories

Wu Chen-Xu[1)†] Yan Da-Dong[2)†] Xing Xiang-Jun[3)†] Hou Mei-Ying[4)†]

1) (*Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, College of Physics and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

2) (*Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

3) (*Department of Physics and Astrophysics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*)

4) (*Key Laboratory of Soft Matter Physics, Beijing National Laboratory for Condense Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 2 August 2016; revised manuscript received 26 August 2016)

Abstract

This paper summarizes some theories widely used in soft matter systems, such as elastic theory, phase transition theory, scaling law, theory of granular particles, self-consistent field theory, etc. The role entropy plays in softmatter systems is also discussed. Other dynamic theories like adhesion, diffusion, wave motion, etc. are not included here.

Keywords: softmatter, elastic theory, scaling law, self-consistent theory

PACS: 61.30.–v, 61.41.+e, 81.05.Lg **DOI:** 10.7498/aps.65.186102

† Corresponding author. E-mail: cxwu@xmu.edu.cn; yandd@bnu.edu.cn; xxing@sjtu.edu.cn; mayhou@aphy.iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

干活性物质的动力学理论

陈雷鸣

Hydrodynamic theory of dry active matter

Chen Lei-Ming

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 186401 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.186401
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.186401
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

微粗糙结构表面液滴浸润特性的多体耗散粒子动力学研究
Drops on microstructured surfaces: A numerical study using many-body dissipative particle dynamics
物理学报.2015, 64(5): 054701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.054701

基于蚯蚓背孔射流的仿生射流表面减阻性能研究
Characteristics on drag reduction of bionic jet surface based on earthworm's back orifice jet
物理学报.2015, 64(2): 024701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.024701

带自由面流体的多体耗散粒子动力学模拟
The study of fluid with free surface by many-body dissipative particle dynamics
物理学报.2014, 63(8): 084701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.084701

有结构壁面上液滴运动特征的耗散粒子动力学模拟
Movement of a droplet on a structured substrate: A dissipative particle dynamics simulation study
物理学报.2013, 62(13): 134701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.134701

均匀流中近壁面垂直流向振荡圆柱水动力特性研究
Hydrodynamic characters of a near-wall circular cylinder oscillating in cross flow direction in steady current
物理学报.2013, 62(6): 064701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.064701

专题: 软物质研究进展

干活性物质的动力学理论*

陈雷鸣†

(中国矿业大学理学院, 徐州 221116)

(2016 年 8 月 5 日收到; 2016 年 9 月 9 日收到修改稿)

活性物质是融合非平衡态统计物理、软物质物理和生命科学的新兴交叉学科, 近几年取得了飞速的发展. 本文简短回顾了“干”活性物质的理论研究进展, 从统计物理的角度, 围绕有序性、有序-无序相变和粒子数涨落这几个问题对极性和非极性系统的连续体理论做了重点介绍, 并讨论了理论预测和数值以及实验结果之间的关系.

关键词: 活性物质, 流体动力学, 相变

PACS: 64.70.qj, 87.18.Gh, 47.10.–g, 05.70.Ln **DOI:** 10.7498/aps.65.186401

1 引 言

活性物质领域所研究的非平衡现象和体系在自然界中广泛存在, 特别是在生命现象中扮演着重要的角色. 随着物理学家对生命系统的研究日益关注, 活性物质作为非平衡态统计物理、软物质物理和生命科学的新兴交叉学科, 近二十年取得了飞速的发展.

活性物质所包含的系统很广, 大到宏观上的鸟群、鱼群、陆地上的动物群落, 小至自由游动的细菌形成的细菌群落、生长迁移的上皮细胞皮层、细胞内部的细胞骨架等. 这些系统所具有的共同特点可以用来定义活性物质: 它是自然界中广泛存在的一种非常典型的非平衡态系统, 它由大量活性粒子组成, 这些活性粒子通过将其他形式的能量转化为动能, 获得自我推进的能力[1]. 由于粒子与粒子、粒子与媒介之间的相互作用, 整个系统能够在宏观上表现出异常丰富的动力学现象 (见图 1). 从物理的角度去解释这些生命系统中的现象是十分独到、新颖和有趣的, 因此, 吸引了越来越多的物理工作者投入到这个领域的研究中来.

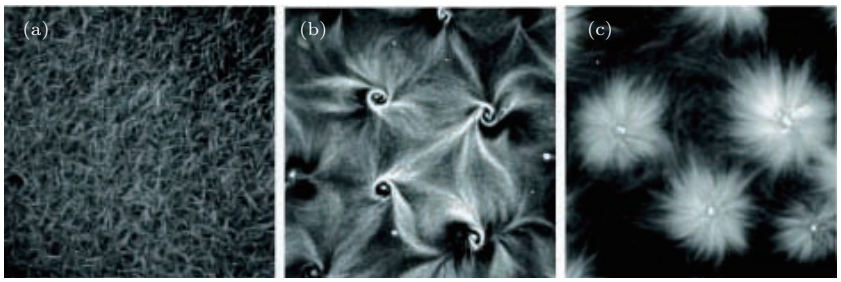


图 1 固定在基板上的微丝体系随着肌球蛋白浓度增加 (从左到右递增) 形成的集体动力学行为[2]
(a) 无序; (b) 螺旋形; (c) 星形

Fig. 1. Microtubule pattern organized in vitro by the action of multimeric kinesin[2]: (a) Disorder; (b) spiral; (c) aster.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11474354) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: leiming@cumt.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

根据系统动量是否守恒、活性物质可分为“干”和“湿”两大类. 系统动量不守恒的活性物质称为“干”活性物质, 反之则称为“湿”活性物质. 在“干”活性物质中, 活性粒子运动于固定的表面或多孔的媒介中, 由于活性粒子与表面或媒质之间的摩擦作用, 系统(活性粒子)的动量不守恒, 具体例子包括固定表面上运动的细菌群落[3], 陆地上的动物群[4], 还有一些人造系统, 如平板上的振动颗粒等[5−10]. 在“湿”活性物质中, 活性粒子通常处于某种流体中, 系统总动量(活性粒子和流体的动量之和)是守恒的. 在有些情况下, “湿”活性物质中流体的动力学作用可以忽略, 系统的集群运动行为仍可以用“干”活性物质的动力学理论来描述. 例如液体中游动的细菌群, 与细菌之间的长程流体动力学相互作用相比, 细菌之间的短程相互作用和系统噪声极有可能占主导地位[11]; 再如在鸟群中, 鸟与鸟之间的长程相互作用也可以忽略[12], 取而代之的是所谓的metric-free短程相互作用[13]. 还有一类活性物质系统介于“干”和“湿”之间, 例如, 夹在两块挨得很近的平板之间的细菌溶液, 如果我们关注的是大尺度(远远大于平板之间的距离)的动力学行为, 这个系统可以看作是二维的系统, 由于平板与溶液之间的摩擦作用, 系统总动量(细菌和流体的动量之和)不守恒, 我们可以称这一类活性物质为“双成分‘干’活性物质”; 另外的一个例子是二维活性胶体溶液[14]. 本文所回顾的主要是“单成分‘干’活性物质”的动力学理论研究进展.

根据活性粒子自身的结构和活性粒子之间相互作用的对称性, 活性物质可以划分为极性和非极性两大类. 极性活性物质由头尾可以区分、具备自我推进能力的活性粒子(极性活性粒子)组成, 如鸟群、鱼群、细菌群落等, 活性粒子之间存在近邻的趋同作用, 即近邻的活性粒子倾向于沿相同的方向运动, 这种趋同作用与系统噪声是相互竞争的关系. 当噪声处于主导地位时, 系统处于指向无序的状态, 粒子运动方向随机, 系统整体没有定向移动; 当趋同作用处于主导时, 系统处于指向有序的状态, 粒子平均速度不为零, 系统产生整体运动. 就对称性而言, 这两种状态类似于铁磁体中的顺磁态和铁磁态. 极性活性物质的卡通图见图2, 图中极性粒子由单箭头表示, 箭头指向代表粒子运动方向. Vicsek模型[15]是最简单的极性活性物质微观模型. 非极性活性物质可以由头尾不可区分的非极性活性(细长)粒子组成(如黑色素细胞[16]), 也可以由(细长)极性活性粒子组成, 这些粒子的速度沿着长轴的指向, 如自我推进的小硬杆[17−19], 这两种情况下粒子之间的相互作用是非极性的, 它倾向于使粒子的长轴取向相互平行. 当非极性活性系统处于有序相时, 具备向列型液晶的指向有序性. 非极性活性物质的卡通图同样见图2, 图中非极性粒子由双箭头表示.

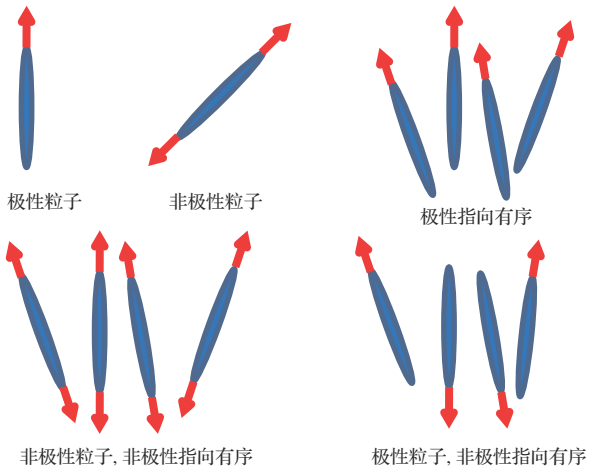


图2 活性粒子和活性物质卡通图

Fig. 2. Illustration of the various types of active particles and ordered phases.

2 动力学理论模型

2.1 极性“干”活性物质的动力学理论——Toner-Tu理论模型

Toner-Tu理论模型描述的是极性“干”活性物质在大的时间和空间尺度上表现出来的动力学行为[4,20,21], 这个理论的建立受到了极性“干”活性物质的最简微观模型——Vicsek模型[15]的启发. 在Vicsek模型中, 系统由大量具有自我推进能力、运动速率恒定但运动方向可以自由改变的活性粒子组成, 并且近邻粒子之间存在排序作用(即倾向于沿同一方向运动), 但这种排序存在误差(系统噪声). Vicsek模型对二维系统的计算机模拟表明, 当粒子数密度比较低或系统噪声比较大时, 系统处于指向无序的状态; 当粒子数密度比较高或系统噪声比较小时, 系统处于指向有序的状态, 能够产生整体的定向移动. 这个结果和平衡态系统的结果形成了鲜明的对比, 众所周知, 由Mermin-Wagner定理[22], 处于各向同性环境中的二维平衡态系统不能形成真正的长程有序, 例如, 在没有外场作用

的情况下, 有限温度下的二维XY模型不能产生长程指向有序. 为了解释这种差异, Toner和Tu采用唯象的思想方法, 完全基于对称性推导出极性"干"活性物质的连续体理论模型. 这个理论模型定义了活性物质的一个普适类, 凡是属于这个普适类的系统, 无论微观细节如何, 它的宏观动力学都适用Toner-Tu理论模型来描述. 在这点上Toner-Tu理论模型和Navier-Stokes(NS)方程很相似, 后者同样定义了一个普适类, 只要是流体, 不论它是水还是油, 或是由其他分子组成, 系统的宏观动力学都由NS方程来描述, 微观上的差异则体现在方程中参数(如黏滞系数)的取值上. Toner-Tu理论模型也可以通过对微观模型(如Vicsek模型)进行粗粒化得到[23−25], 这种推导方式的优点是能够把连续体理论中的参数与微观模型的具体微观细节定量联系起来, 但是执行难度大, 对微观细节复杂的系统可行性不高. 而唯象的思想方法完全忽略微观细节, 推导过程非常简洁, 但无法建立连续体理论模型与微观模型之间的定量联系. 接下来我们从唯象的角度介绍Toner-Tu理论模型.

Toner-Tu理论模型由两个动力学方程组成, 这类方程所涉及的动力学变量是"慢"变量: 这些变量的长波部分的弛豫时间在长波极限下趋于无穷大. 动力学变量有两类, 一类是守恒量的密度, 另一类则与系统自发对称破缺相关. 对于极性"干"活性物质, 系统动量不守恒, 总粒子数是惟一的守恒量(假定活性粒子不会凭空产生或消失), 因此, 粒子数密度$\rho(t,\boldsymbol{r})$是动力学变量, 这里的t和$\boldsymbol{r}$分别代表时间和空间的坐标. 另外, 极性活性物质从指向无序到指向有序转变时, 粒子的平均速度由零变为非零, 该速度的方向由系统随机选定, 因此, 粒子速度$\boldsymbol{v}(t,\boldsymbol{r})$(确切地说, 粒子速度在与平均速度垂直的平面内的分量)是与自发对称破缺相关的动力学变量. 关于这两个动力学量的两个动力学方程由以下两个式子给出:

$$\begin{aligned}&\partial_t\boldsymbol{v}+\lambda_1(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{v}+\lambda_2\boldsymbol{v}(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{v})+\lambda_3\boldsymbol{\nabla}(v^2)\\&=\alpha\boldsymbol{v}-\beta v^2\boldsymbol{v}-\boldsymbol{\nabla}P+D_B\boldsymbol{\nabla}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\\&\quad+D_T\nabla^2\boldsymbol{v}+D_2(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla})^2\boldsymbol{v}+\boldsymbol{f}_{\rm p},\end{aligned}\tag{1}$$

$$\partial_t\rho+\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho\boldsymbol{v})=0,\tag{2}$$

其中P代表压强, $\boldsymbol{f}_{\rm p}$代表系统噪声, 它的统计规律由下式表示:

$$\langle f_{{\rm p}i}(t,\boldsymbol{r})\,f_{{\rm p}j}(t',\boldsymbol{r}')\rangle=\Delta_{\rm p}\delta_{ij}\delta^d(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\,\delta(t-t'),$$

其中$\Delta_{\rm p}$为噪声强度. 方程(1)中各项的系数都是ρ和$|\boldsymbol{v}|$的函数. 方程(2)是大家熟悉的连续性方程, 来自于粒子数守恒.

方程(1)的推导主要基于对称性. 当系统处于各向同性的环境中时, 系统的动力学演化规律与系统所处的位置和方位无关, 因此, 方程(1)必须具备平移不变性和旋转不变性, 这意味着, 假如$\boldsymbol{v}(t,\boldsymbol{r})$满足方程(1), 那么将系统进行整体平移或旋转后(相应地, $\boldsymbol{v}(t,\boldsymbol{r})\to\boldsymbol{v}'(t,\boldsymbol{r}')$), $\boldsymbol{v}'(t,\boldsymbol{r}')$必须仍然满足方程(1). 另外还有这样一条规则, 因为我们关注是系统在大尺度上表现出来的行为, 与此相关的仅是$\boldsymbol{v}(t,\boldsymbol{r})$和$\rho(t,\boldsymbol{r})$的长波部分, 对于这部分自由度, 对$\boldsymbol{v}(t,\boldsymbol{r})$或$\rho(t,\boldsymbol{r})$的求导次数越多, 所得的结果越小, 因此, 如果动力学方程中有这样两项, 它们的$\boldsymbol{v}(t,\boldsymbol{r})$和$\rho(t,\boldsymbol{r})$的幂次相同, 那么求导次数多的那一项可以忽略. 对$\boldsymbol{v}(t,\boldsymbol{r})$的动力学方程中应用上述规则, 并仅保留满足对称性要求的项, 最终得到方程(1).

方程(1)与NS方程是相同类型的动力学理论, 由于描述的系统不同, 两者在形式上存在差异. 方程(1)只在特定的参考系中才成立, 它所描述的"干"活性物质中处在固定的表面上或媒介之中, 并且活性粒子与固定表面或媒介之间有相互作用, 它所选择的参考系是这些表面或媒介, 因此, 方程(1)不满足伽利略不变性. 而NS方程满足伽利略不变性, 它在任何参考系中都成立. 因此, 由于没有"伽利略不变性"的约束, 方程(1)比NS方程多出了好几项, 例如以$\lambda_{2,3}$, α, β为系数的这几项, 其中α, β为系数的两项很重要, 它们能够解释为什么极性活性物质能发生指向无序-指向有序(即, 整体静止-整体定向移动)转变, 而普通流体则不能.

在平均场近似下, 忽略系统涨落, 取决于α取值的不同, 方程(1)对应两种截然不同的稳态. 为了保证系统的速度不会趋于无穷大, $\beta>0$必须得到满足. 当$\alpha<0$时, 只要速度不为零, 系统总是处于减速状态, 因此系统的稳态位于$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{0}$, 这对应系统的无序相; 当$\alpha>0$时, 如果$0<|\boldsymbol{v}|<\sqrt{\alpha/\beta}$, 系统处于加速状态, 如果$|\boldsymbol{v}|>\sqrt{\alpha/\beta}$, 系统处于减速状态, 因此系统的稳态位于$|\boldsymbol{v}|=\sqrt{\alpha/\beta}$, 这对应系统的有序相. 由此可见, 平均场理论预测的相变临界点位于$\alpha=0$处, 并且序参量(系统的平均速度)在临界点处是连续变化的, 因此该相变是连续相变.

然而, 如果进一步将系统涨落以及的取值对的依赖性考虑在内, 对方程 (1) 和 (2) 采用线性近似可以证明, 从有序相一侧接近临界点的过程中 (即 $\alpha \to 0^+$), 系统中粒子均匀分布的状态会变得不稳定, 这与基于微观模型的理论计算结果相一致 [23,24]. 基于动力学方程 (1) 和 (2) 的数值解也发现 [24,26], 有序相一侧接近临界点处粒子密度分布均匀的有序相消失, 取而代之的是密度分布成带状结构的状态. 基于 Vicsek 模型的计算机模拟也在临界点附近位于有序相的一侧观察到了带状的密度分布结构 [27,28], 如图 3 所示. 这些研究结果表明, 极性 "干" 活性物质中指向有序态和指向无序态之间的相变应当是不连续相变. 由于密度分布的失稳是该相变不连续的原因, 抑制这种不稳定性应该能够实现连续相变. 最近关于不可压缩极性 "干" 活性物质的动力学理论论证了该连续相变的可能性并计算了其临界指数 [29], 这个预测还有待实验或基于微观模型的计算机模拟来验证.

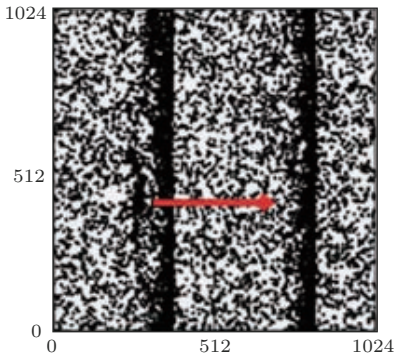


图 3 Viscek 模型在有序相一侧接近临界点出呈现出的带状结构, 图中箭头代表粒子整体运动方向 [30]

Fig. 3. The band structure in the simulation of the Viscek model in the orientationally ordered phase. The arrow points along the global motion of the particles[30].

Toner-Tu 理论有两个很重要的预测, 都是针对极性 "干" 活性物质的指向有序相提出的. 其中的一个预测是活性物质系统中存在粒子数巨涨落现象, 即指活性物质系统中的粒子数涨落比平衡态系统中的大. 这个结论可以通过对方程 (1) 和 (2) 做线性近似、进行一些简单的计算得出. 将方程 (1) 和 (2) 在系统有序相的稳态附近做线性展开, 仅保留线性项, 由此很容易算出静态结构因子, 进而可以得到某个区域内粒子数涨落满足的标度关系:

$$\Delta N \sim \langle N \rangle^{a}, \quad a = \frac{1}{2} + \frac{1}{d}, \tag{3}$$

其中 $\langle N \rangle$ 为该区域的平均总粒子数, ΔN 为标准偏差, d 为系统所处空间的维数. 当系统处于二维空间 (即 $d = 2$), (3) 式意味着 $\Delta N \sim \langle N \rangle$! 这与大家熟知的平衡态系统的结果形成鲜明的对比, 在平衡态系统中, $a = 0.5$, $\Delta N \sim \sqrt{\langle N \rangle}$.

(3) 式仅是线性近似的结果, 在二维的情况下运用重整化群理论能够求出 a 的精确值: $a = 0.8$ [4,20,21], 这个值比线性近似的结果小, 但仍然明显比平衡态系统的 a 值大. 活性物质中的粒子数巨涨落现象已经在颗粒物质的振动实验和细菌实验中得到了证实, 极性颗粒物质的振动实验测得 $2a = 1.45 \pm 0.05$ [11], 细菌实验 [31](见图 4) 测得 $a = 0.75$, 这些结果与理论值 $a = 0.8$ 都是比较接近的. 也在 Vicsek 模型的计算机模拟中观测到了粒子数巨涨落现象 [28,30,32]. 要彻底了解这种现象的产生机理还需要付出更多的努力, 原来认为粒子数巨涨落是有序相所特有的现象, 后来又发现了一些能导致活性物质在无序相产生粒子数巨涨落的机理 [33−35].

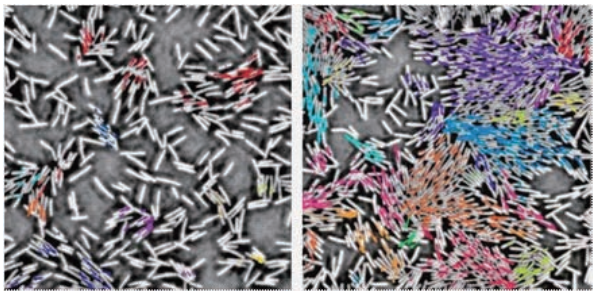


图 4 游动的细菌表现出很强的极性指向有序 [31] 低密度时 (左图) 的粒子数涨落比高密度时 (右图, 图中细菌个数为 718) 的小; 高密度时的粒子数涨落指数是 0.75, 明显大于比平衡态系统的涨落指数 0.5

Fig. 4. Swimming bacterial exhibit strong polar orientational order[31]. The number fluctuations are smaller at low density (left frame) than at high density (right frame). The number fluctuation exponent, which is defined in Eq. (3), is 0.75 at high density, substantially larger than 0.5 obtained for an equilibrium system.

Toner-Tu 理论的另一个很重要的预测是处于二维空间的极性 "干" 活性物质的有序相具备长程指向有序. 然而, 在对称性上与极性 "干" 活性物质对应的铁磁模型—XY 模型, 由 Mermin-Wagner 定理, 在二维的情况下不能形成长程指向有序, 它的有序相只具备 "准" 长程指向有序. 之所以这两个系统能产生这么明显的差异是因为极性 "干" 活性物质属于非平衡态系统, 而 XY 模型属于平衡态

系统, 这一点在两者的理论模型中能够体现出来. 方程 (1) 与XY模型的动力学方程——含时金兹堡-朗道方程相比, 除了压强那一项以外, 方程 (1) 中多出了系数为 $\lambda_{1,2,3}$ 的非线性项, 这种形式的项是无法在平衡态系统的动力学方程中出现的. 在二维的情况下, 真正关键性的差异来自系数为 λ_1 的那一项 (此时 λ_2 那一项自然消失), 如果这一项不存在, 方程 (1) 和 (2) 得出的序参量在有序相的涨落是随系统尺寸增大呈对数发散, 这意味着与XY模型一样的结果, 即准长程的指向有序; 当这一项存在时, 运用重整化群标度理论仍然可以巧妙精确地推算出序参量关联函数的标度指数 [4], 由此可以进一步计算序参量的涨落, 得到的结果是有限的, 这表明系统具备长程指向有序. 在三维的情形下, 方程 (1) 中系数为 λ_2 的那一项的存在使得该理论模型的求解变得非常复杂, 目前还没有确切的结果. Toner-Tu理论对二维活性物质序参量关联函数的标度行为、声波传播模式等的预测得到了基于微观模型的计算机模拟的验证, 结果符合得很好 [36].

总的来说, Toner-Tu理论很好地解释了实验上和数值模拟中所观测到的一些现象. 这套理论方法主要适用于宏观上粒子分布比较均匀的“有序相”, 这通常需要在粒子数密度比较高的系统中才能实现. 对于粒子数密度比较小的系统, 观测到的序参量和粒子数涨落行为可能与理论的预测结果有比较大的差异 [27]. Toner-Tu理论还被应用到一些比较特殊的极性“干”活性物质系统, 如粒子数不守恒的系统 [37]、不可压缩的系统 [38], 得到了一些很有趣的结果.

2.2 非极性“干”活性物质的动力学理论

非极性活性物质能够形成的最简单的序是向列序, 当进入有序相时, 系统中粒子的长轴取向相互平行. 不过与极性活性物质不同, 由于系统不显极性, 非极性活性物质系统不可能产生整体的定向移动, 所以从表面上看, 非极性活性物质的有序相与平衡态系统的向列相似乎没有区别, 但理论研究却发现这两个系统中的粒子数涨落有着很大的区别 [5], 后来的实验研究 [8] 和数值模拟 [32,39] 也都证实了这一点. 与极性“干”活性物质的动力学理论模型一样, 非极性“干”活性物质的动力学理论模型可以直接用唯象的思想方法推导得出 [40], 也可以从微观模型出发经过粗粒化得到 [41−44]. 不过在理论模型的求解方面, 非极性活性物质所取得的进展不如极性活性物质的丰富. 接下来介绍非极性“干”活性物质的动力学理论模型.

对于非极性“干”活性物质, 系统的动力学变量是粒子数密度 $c(\boldsymbol{r},t)$ 和序参量 $Q(\boldsymbol{r},t)$, 前者是守恒量的密度, 因此是“慢”变量, 后者则是“系统自发对称破缺”产生的“慢变量”. 序参量 $Q(\boldsymbol{r},t)$ 是个张量, 对于单轴的 d 维系统, 该张量用矩阵表示为

$$\boldsymbol{Q} = [\hat{\boldsymbol{n}}\hat{\boldsymbol{n}} - (1/d)]\, S,$$

其中 $\hat{\boldsymbol{n}}$ 是沿粒子长轴方向的单位矢量, S 代表系统有序的程度, 它的值越大, 有序性越高.

前面在极性“干”活性物质部分给出的动力学方程 (1) 和 (2) 是一个比较统一的的形式, 对有序相和无序相都能适用, 它可以作为有序-无序相变模型 (不过这个模型很难求解), 将它在有序相的稳态附近展开也可以得到有序相的理论模型. 而这里主要回顾非极性“ 干”活性物质有序相 (活性向列相) 的动力学理论, 不涉及无序和有序之间的转变问题, 因此接下来给出的动力学方程仅适用于有序相.

首先, 由粒子数守恒得到

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla\cdot\boldsymbol{j} = -\nabla\cdot(c\boldsymbol{v}), \tag{4}$$

上式中粒子流密度 $\boldsymbol{j} = c\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{v}$ 代表 (粗粒化的) 粒子速度. 对于非极性“干”活性物质, 动量不守恒, 并且 $\boldsymbol{v}$ 也不是序参量, 因此 $\boldsymbol{v}$ 是一个“快”变量, 在后面的推导过程中它将被写成 c 和 $\boldsymbol{Q}$ 的表达式, 从而从动力学方程中消去.

接下来对动量密度 $m\boldsymbol{j}$ 应用牛顿第二定律:

$$\begin{aligned} m\frac{\partial \boldsymbol{j}}{\partial t} &= -\Gamma\boldsymbol{v} - \nabla\cdot\sigma + \boldsymbol{f} \\ &= -\Gamma\boldsymbol{v} - w_0\nabla c - w_1\nabla\cdot(Qc) + \boldsymbol{f}_a, \end{aligned} \tag{5}$$

其中 Γ 项 (>0) 代表活性物质与固定表面或媒介之间的摩擦作用所带来的动量损耗, $\boldsymbol{\sigma}$ 是应力张量, 包含了粒子之间的相互作用, 其中 w_0 项类似于压强的效果, w_1 项是活性向列相区别于平衡态向列相的关键部分, 它表明序参量分布的不均匀性导致局部的极性, 从而引发粒子的流动 (如图5所示), $\boldsymbol{f}_a$ 是随机高斯白噪声. 方程 (5) 中第二个等式右边仅保留了最重要的项, 例如, 系统对称性所允许的其他所有含有 $\boldsymbol{v}$ 的项与 Γ 项相比, 都被忽略了, 因为这些项要么含有 $\boldsymbol{v}$ 的更高次幂, 要么出现更多次的求导.

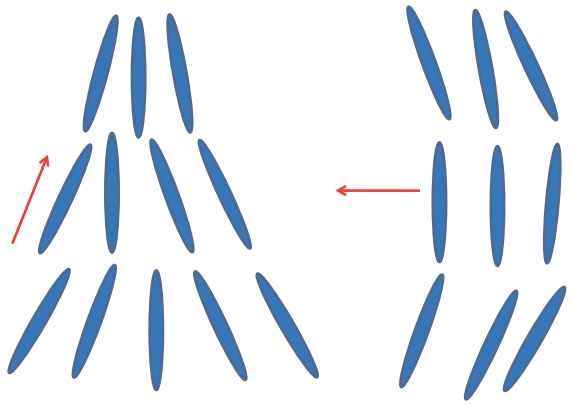


图 5 非极性系统中活性粒子取向的不均匀导致局部显极性, 从而粒子的活性必然引发粒子流

Fig. 5. Inhomogeneities in the nematic order generate polarity. Then activity necessarily gives rise to a current.

因为这里关注的是非极性“干”活性物质处于有序相时的理论模型, 假定系统处于远离临界点的活性向列相, 那么序参量的大小 S 可以近似为常量, 因此序参量的涨落主要来自粒子长轴取向 $\hat{\boldsymbol{n}}$ 的变化. 定义粒子长轴的平均取向为 $\hat{z}$, 垂直于 $\hat{z}$ 的方向为“$\perp$”, 将 $\hat{\boldsymbol{n}}$ 关于 $\hat{z}$ 展开, 记作 $\hat{\boldsymbol{n}}=\hat{z}+\delta\boldsymbol{n}$. 由于 $\hat{\boldsymbol{n}}$ 是单位矢量, 由几何关系得到 $\delta n_z \sim |\delta\boldsymbol{n}_\perp|^2$, 因此, $\delta\boldsymbol{n}_z \ll |\delta\boldsymbol{n}_\perp|^2$, $\hat{\boldsymbol{n}}$ 的涨落中由 $\delta\boldsymbol{n}_\perp$ 主导. 通过简单的推导可以证明, 活性向列相与平衡态向列型液晶的 $\delta\boldsymbol{n}_\perp$ 满足的动力学方程形式相同, 均由下式给出:

$$\partial_t\delta\boldsymbol{n}_\perp = \lambda_+\partial_z\boldsymbol{v}_\perp + \lambda_-\nabla_\perp v_z + K_1\nabla_\perp\left(\nabla_\perp\cdot\delta\boldsymbol{n}_\perp\right) + K_2\nabla_\perp^2\delta\boldsymbol{n}_\perp + K_3\partial_z^2\delta\boldsymbol{n}_\perp + \boldsymbol{f}_{a\perp}, \quad (6)$$

上式中 $\lambda_\pm=(\lambda\pm1)/2$, λ 是所谓的“流动排序参数”, $K_{1,2,3}$ 是 Frank 自由能中的弹性系数, $\boldsymbol{f}_{a\perp}$ 是随机噪声在“$\perp$”平面内的分量, 它的统计规律可以表示为

$$\left\langle f_{ai}^{\perp}(\boldsymbol{r},t)\, f_{aj}^{\perp}(\boldsymbol{r}',t')\right\rangle = \delta_{ij}\Delta_a\delta^d(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\,\delta(t-t'),$$

上式中 $f_{ai}^{\perp}$ 表示 $\boldsymbol{f}_{a\perp}$ 在“$\perp$”平面内沿 i 方向的分量, Δ_a 是噪声强度.

在长时间尺度极限下, 方程 (5) 中的 $\partial\boldsymbol{j}/\partial t$ 与 $-\Gamma\boldsymbol{v}$ 相比可以忽略, 于是 $\boldsymbol{v}$ 可以当作未知数进行求解, 写成 $\boldsymbol{c}$ 和 $\delta\boldsymbol{n}_\perp$ 的表达式, 代入方程 (5) 和 (6) 中, 并将粒子数密度在平均值附近展开: $c(\boldsymbol{r},t)=c_0+\delta c(\boldsymbol{r},t)$. 经过以上这道工序, 如果仅保留线性项, 将获得下面两个动力学方程

$$\frac{\delta c}{\partial t} = \left(D_z\partial_z^2 + D_\perp\nabla_\perp^2\right)\delta c + 2c_0\alpha\partial_z\left(\nabla_\perp\cdot\delta\boldsymbol{n}_\perp\right) + \nabla\cdot\boldsymbol{f}_c, \quad (7)$$

$$\frac{\partial\delta\boldsymbol{n}_\perp}{\partial t} = \left(K_z\partial_z^2 + K_\perp\nabla_\perp^2 + K_L'\nabla_\perp\nabla_\perp\cdot\right)\delta\boldsymbol{n}_\perp + D_{cn}\partial_z\nabla_\perp\delta c + \boldsymbol{f}_{a\perp}, \quad (8)$$

上面两式中的 $\boldsymbol{f}_c$ 和各系数由方程 (5) 和 (6) 中的系数决定. 要得到完整的理论模型, 方程 (7) 和 (8) 中还应包含非线性项. 对于平衡态的向列型液晶, 方程 (8) 中的非线性项不会定性改变线性理论的结果, 这意味着二维的平衡态向列型液晶具备准长程的指向有序性, 遵循 Mermin-Wagnar 定理. 对于活性向列相, 方程 (8) 中包含更多的非线性项, 这些项能否像极性“干”活性物质的理论模型中的非线性项一样, 定性改变线性理论的结果, 使系统获得长程指向有序? 这需要对这个理论模型做一个系统全面的重整化群计算, 这个任务很艰巨, 目前还没有这方面的尝试.

基于方程 (7) 和 (8) 可以预测系统的粒子数涨落情况. 计算结果发现, 对于二维的非极性“ 干”活性物质, 给定体积内粒子数的标准偏差正比于该体积内的平均粒子数, 即 $\Delta N\sim\langle N\rangle$, 这意味着 $a\sim1.0$(请参见 (3) 式中对 a 的定义), 这表明系统的粒子数巨涨落现象非常明显. 这么巨大的涨落应该可以在生命系统的实验中观测到, 例如, 二维的非极性活性物质可以通过将高浓度的黑素细胞悬浮液散播到某个平面衬底上形成 [45], 不过到目前为止还没有进行过这样的尝试. 在单层头尾对称的微米尺寸的小铜线振动实验中测得 $a\sim1.0$ [8], 这与上述线性理论的结果符合得很好, 为活性向列相中存在粒子数巨涨落提供了有力的证据, 不过对这个实验现象的解释尚存在一些争议 [46,47]. 也在对非极性活性物质微观模型的计算机模拟中观测到了粒子数巨涨落现象 [32].

3 结论与展望

本文对“干”活性物质的动力学理论 (主要是连续体理论) 的研究进展做了一个简短的回顾, 尽管涉及的内容仅仅是活性物质研究领域的冰山一角, 我们也能看到在过去二十年中, 活性物质研究在理论上和实验上都取得了很大的进展, 同时也遗留了许多重要的或有趣的前沿问题. 这里列出两个与本文所介绍的动力学理论密切有关的问题以供读者参考.

目前为止对活性物质有序相的研究主要针对具备指向有序性的相, 然而就对称性而言, 所有平衡态系统中存在的物相类型, 如各种液晶和晶体, 都可能在活性物质中出现, 因此, 过去研究各种平衡态物相所关注的科学问题同样适用于活性物质, 由此带来的研究课题将是非常丰富的. 最近, 活性层列型液晶和活性晶体的解析理论研究和数值模拟已经取得了一些进展[48−50].

相变是物理学中一个经久不衰的研究主题, 人们对平衡态系统中的相变已经进行了大量的研究, 活性物质中各种物相类型之间的转变属于非平衡态相变, 它们的普适规律在当前应当更具有探索的价值. 本文所介绍的连续体理论在这方面应当有很好的应用. 极性“干”活性物质系统中的指向有序-指向无序相变是目前为止活性物质系统中研究得最多的相变, 计算机模拟和数值研究显示该相变属于不连续相变[23,24,26−28], 这个结论已被广泛接受, 不过关于这个相变的一些标准化的理论工作, 如重整化群计算, 目前还没有开展.

相信任何一位对活性物质感兴趣的研究者都可以列出一串自己认为重要的前沿问题, 很可能这些问题比本文列举的更有趣、更有科学意义, 毕竟活性物质包含的研究内容是如此丰富、新颖和有趣. 作为软凝聚态物理的一个新兴研究方向, 活性物质的研究方兴未艾, 它开辟了从统计物理学的角度去研究生命体系和复杂多体非平衡体系的新方向, 这不仅能给物理知识带来极大的创新, 同时在开发智能材料、药物输运等方面也有巨大的应用价值. 希望能有更多科技工作者加入到活性物质的研究中来.

感谢苏州大学软凝聚态物理及交叉研究中心施夏清老师的讨论.

参考文献

[1] Schweitzer F 2003 *Brownian Agents and Active Particles: Collective Dynamics in the Natural and Social Sciences* (Berlin: Springer)

[2] Surrey T, Nédélec F, Leibler S, Karsenti E 2001 *Science* **292** 1167

[3] Wolgemuth C, Hoiczyk E, Kaiser D, Oster G 2002 *Curr. Biol.* **12** 369

[4] Toner J, Tu Y 1998 *Phys. Rev. E* **58** 4828

[5] Ramaswamy S, Simha R A, Toner J 2003 *Europhys. Lett.* **62** 196

[6] Yamada D, Hondou T, Sano M 2003 *Phys. Rev. E* **67** 040301

[7] Aranson I S, Tsimring L S 2006 *Phys. Rev. E* **74** 031915

[8] Narayan V, Ramaswamy S, Menon N 2007 *Science* **317** 105

[9] Kudrolli A, Lumay G, Volfson D, Tsimring L S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 058001

[10] Deseigne J, Dauchot O, Chate H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 098001

[11] Drescher K, Dunkel J, Cisneros L H, Ganguly S, Goldstein R E 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 10940

[12] Ballerini M, Cabibbo N, Candelier R 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 1232

[13] Ginelli F, Chate H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 168103

[14] Bricard A, Caussin J B, Desreumaux N, Dauchot O, Bartolo D 2013 *Nature* **503** 95

[15] Vicsek T, Czirok A, Ben-Jacob E, Cohen I, Shochet O 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1226

[16] Gruler H, Dewald U, Eberhardt M 1999 *Eur. Phys. J. B* **11** 187

[17] Peruani F, Deutsch A, Bar M 2006 *Phys. Rev. E* **74** 030904

[18] Baskaran A, Marchetti M C 2008 *Phys. Rev. E* **77** 011920

[19] Yang Y, Marceau V, Gompper G 2010 *Phys. Rev. E* **82** 031904

[20] Toner J, Tu Y 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4326

[21] Toner J, Tu Y, S Ramaswamy 2005 *Ann. Phys.* **318** 170

[22] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133

[23] Bertin E, Droz M, Gregoire G 2006 *Phys. Rev. E* **74** 022101

[24] Bertin E, Droz M, Gregoire G 2009 *J. Phys. A* **42** 445001.

[25] Ihle T 2011 *Phys. Rev. E* **83** 030901

[26] Mishra S, Baskaran A, Marchetti M C 2010 *Phys. Rev. E* **81** 061916

[27] Gregoire G, Chate H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 025702

[28] Chate H, Ginelli F, Gregoire G, Raynaud F 2008 *Phys. Rev. E* **77** 046113

[29] Chen L, Toner J, Lee C F 2015 *New J. Phys.* **17** 042002

[30] Chate H, Ginelli F, Gregoire G, Peruani F, Raynaud F 2008 *Eur. Phys. J. B* **64** 451

[31] Zhang H P, Beer A, Florin E L, Swinney H L 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 13626

[32] Chate H, Ginelli F, Montagne R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 180602

[33] Tailleur J, Cates M E 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 218103

[34] Cates M E 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 042601

[35] Fily Y, Baskaran A, Marchetti M C 2012 *Soft Matter* **8** 3002

[36] Tu Y, Ulm M, Toner J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4819

[37] Toner J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 088102

[38] Chen L, Toner J, Lee C F 2016 *Nature Communications* **7** 12215

[39] Mishra S, Ramaswamy S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 090602

[40] Simha R A, Ramaswamy S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 058101

[41] Ahmadi A, Marchetti M C, Liverpool T B 2006 *Phys. Rev. E* **74** 061913

[42] Mishra S 2009 *Ph. D. Dissertation* (Bangalore: Indian Institute of Science)
[43] Shi X, Chate H, Ma Y 2014 *New J. Phys.* **16** 035003
[44] Bertin E, Chate H, Ginelli F, Mishra S, Peshkov A, Ramaswamy S 2013 *New J. Phys.* **15** 085032
[45] Gruler H, Dewald U, Eberhardt M 1999 *Eur. Phys. J. B* **11** 187
[46] Aranson I S, Snezhko A, Olafsen J S, Urbach J S 2008 *Science* **320** 612
[47] Narayan V, Ramaswamy S, Menon N 2008 *Science* **320** 612
[48] Chen L, Toner J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 088701
[49] Adhyapak T C, Ramaswamy S, Toner J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 118102
[50] Romanczuk P, Chate H, Chen L, Ngo S, Toner J 2015 *New J. Phys.* **18** 063015

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Hydrodynamic theory of dry active matter*

Chen Lei-Ming†

(*College of Sciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China*)

(Received 5 August 2016; revised manuscript received 9 September 2016)

Abstract

In this paper we shortly review theoretical progress in the field of active matter, focusing on the continuum theory of dry systems, in which momentum of active particles is not conserved due to the interaction between the particles and a substrate or medium. In particular, we review the phenomenological way of deriving hydrodynamic equations for both polar and apolar systems, and the predictions of these theories such as long-ranged orientational order in two-dimensional polar systems and giant number fluctuations. The comparisons among theoretical predictions, numerical results, and experimental evidence are also summarized.

Keywords: active matter, hydrodynamics, phase transitions

PACS: 64.70.qj, 87.18.Gh, 47.10.–g, 05.70.Ln **DOI:** 10.7498/aps.65.186401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474354).

† Corresponding author. E-mail: leiming@cumt.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

仿生多尺度超浸润界面材料

王鹏伟　刘明杰　江雷

Bioinspired multiscale interfacial materials with superwettability

Wang Peng-Wei　Liu Ming-Jie　Jiang Lei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 186801 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.186801
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.186801
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

限位液滴瞬时失重自激振荡
Self-excited oscillation of droplets on confined substrate with instantaneous weightlessness
物理学报.2015, 64(19): 196801　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196801

纳观接触角的确定方法
The method for determining nano-contact angle
物理学报.2015, 64(11): 116802　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116802

高生长速度条件下的“层片↔棒状”共晶转变机理研究
“Lamellar↔rod”transition mechanism under high growth velocity condition
物理学报.2013, 62(21): 216801　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.216801

稳定超疏水性表面的理论进展
Theoretical progress in designs of stable superhydrophobic surfaces
物理学报.2013, 62(14): 146801　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.146801

多台阶器件结构深层表面光刻工艺优化
The optimization of lithography process on the deep muti-stepped surface
物理学报.2012, 61(20): 206801　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206801

专题: 软物质研究进展

仿生多尺度超浸润界面材料*

王鹏伟[1)] 刘明杰[1)†] 江雷[1)2)‡]

1) (北京航空航天大学化学与环境学院, 仿生智能界面材料科学与技术教育部重点实验室, 北京 100191)

2) (中国科学院理化技术研究所, 仿生智能界面科学中心, 北京 100190)

(2016 年 6 月 22 日收到; 2016 年 8 月 1 日收到修改稿)

仿生多尺度超浸润界面材料是 20 世纪 90 年代末以来迅速发展起来的一类新型功能材料, 该研究领域突出的特点是基础研究和应用研究密切结合、仿生理念与材料制备技术密切结合. 近年来, 研究人员围绕仿生多尺度超浸润界面材料的构筑与应用中的若干关键科学问题开展了深入研究, 取得了一系列有特色、有创新意义的研究成果, 开发出了一系列的材料制备新方法和新技术. 本文首先介绍仿生多尺度超浸润界面材料的发展历程和固体表面浸润性的理论基础; 然后讨论对自然界中具有特殊浸润性能的功能表面的原理揭示和仿生设计; 对仿生多尺度超浸润界面材料的典型应用领域, 例如自清洁、集水、防冰、油水分离以及化学反应等进行了总结; 最后对仿生多尺度超浸润界面材料的发展前景进行了讨论.

关键词: 仿生, 多尺度结构, 固体表面浸润性, 界面材料

PACS: 68.03.Cd, 68.08.–p, 68.35.Ct, 68.35.Np **DOI:** 10.7498/aps.65.186801

1 引 言

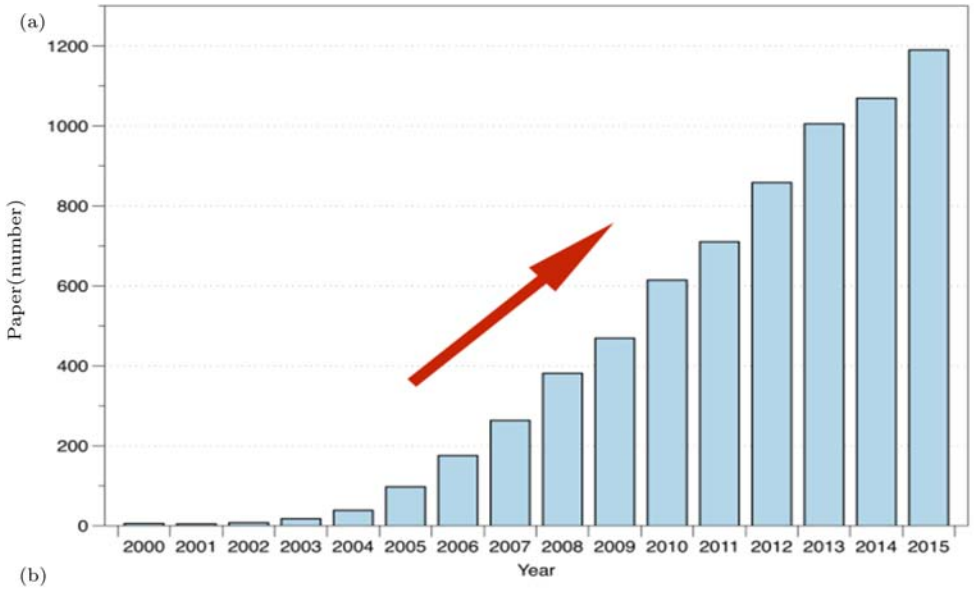
仿生多尺度超浸润界面材料是涉及物理学、化学、材料学、生物学等的多学科交叉性研究领域, 在国际新材料发展趋势中表现出迅猛的势头. 如图 1 所示, 对于该领域中研究最广泛的超疏水材料的研究论文数量从 2000 年的 5 篇迅速增长至 2015 年的 1190 篇, 同时 2011 年的全球研究报告数据显示对于超疏水表面的研究已经位于 438 项材料科学研究前沿方向中的第 7 位 [1]. 仿生多尺度超浸润界面材料研究领域突出的特点是基础研究和应用研究相结合、仿生理念与材料制备技术相结合. 通过向自然学习, 揭示生命体系内具有超浸润界面性质的机理, 为超浸润材料的研发找到科学依据. 对超浸润材料的研发及产业化涉及材料科学的前沿研究、传统产业关键技术的更新换代、新兴产业重大关键技术开发, 为国民经济和社会发展主要领域提供持续性的支撑和引领. 近年来, 研究人员以当今世界在能源、环境、资源以及健康等领域的重大需求为导向, 以二元协同纳米界面材料为设计思想, 围绕仿生特殊浸润性多尺度界面材料的构筑与应用中的若干关键科学问题开展深入研究, 取得了一系列有特色、有创新意义的研究成果, 形成了一批跨区域、跨行业、跨领域的新兴学科和产业增长点. 其应用地域覆盖西部干旱地区的雾水收集、北方寒冷地区的防覆冰、海洋防污以及资源富集等; 涉及的产业涵盖了智能制造、组织工程、能源材料、资源高效分离富集等众多行业.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB933000)、国家自然科学基金 (批准号: 21421061, 21431009, 21434009, 21504098)、中国科学院重点部署项目 (批准号: KJZD-EW-M03) 和 111 项目 (批准号: B14009) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liumj@buaa.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jianglei@iccas.ac.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society



(b)

Top 20 research fronts in materials science, 2006-2010, ranked by total citations, from *Essential Science Indicators* database, 2006–2010. These were selected from 438 research fronts in materials science, which represent 6.6% of the 6,641 research fronts in all fields of the sciences and social sciences.

Rank	Field description within materials science	Core papers	Citations	Citation impact	Average year of core
1	Electronic properties of graphene	6	9,524	1587.3	2005
2	Polymer solar cells	15	6,656	443.7	2007
3	Multiferroic and magnetoelectric materials	31	6,509	210.0	2006
4	Titanium dioxide nanotube arrays in dye-sensitized solar cells	47	5,645	120.1	2007
5	ATRP and click chemistry in polymer synthesis	34	5,129	150.85	2006
6	Graphene oxide sheets	16	4,815	300.9	2007
7	Superhydrophobic surfaces	47	4,732	100.7	2007
8	High-Tc ferromagnetism in zinc oxide diluted magnetic semiconductors	48	4,667	97.2	2006
9	Highly selective fluorescent chemosensors	46	4,581	99.6	2007
10	Electrospun nanofibrous scaffolds for tissue engineering	45	4,577	101.7	2006

图 1 超疏水引起了广泛关注 (a) 在 ISI web of science 中每年收录的关于超疏水的文献数量; (b) 超疏水表面基于基本科学指标数据库中 2006—2010 年前 20 位材料科学前沿领域中排名第 7(只列出 10 位) [1]

Fig. 1. Superhydrophobicity attracts interest in diverse fields: (a) Number of papers indexed in the ISI web of science by the topic of "superhydrophobic"; (b) "superhydrophobic surfaces" were ranked 7 th in top 20 research fronts in materials science during 2006–2010 from Essential Science indicators [1].

向自然学习是自然科学的基本原则之一. 自 1990 年以来, 化学领域诺贝尔奖中超过 40% 的成果与生物化学界面有关 [2]. 受自然中诸多功能性生物界面的启发, 科学家们已经制备出许多具有优异特殊性能的界面材料.

1997 年, Barthlott 和 Neinthuis [3] 指出荷叶表面的微米尺度的结构导致了其超疏水的性质, 引起了科学家们尝试基于这种微米尺度的结构构筑超疏水材料的兴趣. 2001 年, Li 等 [4] 制备出了具有超双疏 (超疏水和超疏油) 性质的取向排列碳纳米管薄膜, 揭示了纳米结构在超浸润性质中的重要作用. Feng 等 [5] 进一步证实了微米/纳米多尺度结构是荷叶能够在空气中保持超疏水性的根本原因. 微米结构或纳米结构与微米/纳米多尺度结构的区别可以通过 Wenzel [6] 以及和 Cassie 和 Baxter [7] 的理论解释. Verho 等 [8] 也证实了微米/纳米多尺度结构对超疏水性的重要作用.

除了这种各向同性的静态浸润状态之外, 自然界中还有许多各向异性的动态浸润现象, 比如蝴蝶的翅膀. Zheng 等 [9] 通过研究发现蝴蝶翅膀表面的水滴可以沿某一个方向轻易滑落, 这证实了动态浸润性的存在.

除空气之外的其他介质, 关于水下或者油下浸润性的研究近年来同样备受关注. 2009 年, Liu 等 [10] 首次报道了鱼皮表面具有水下超疏油自清洁的性质. 自此之后研究者们开始关注非气相体系的浸润性研究, 例如充满液体的光滑表面 [11]、可开关控制的水下疏油表面 [12]. 除了二维平面, Jiang 等

还将二元协同概念延伸到了一维纳米通道和纤维领域. 最近, Jiang 等 [13] 进一步将超浸润的概念应用到界面化学领域的基础性研究, 发现了一系列化学反应的新媒介和制备纳米材料的新方法.

通过归纳总结不同介质中表面的超浸润状态, 如图 2 所示, Tian 等 [14] 提出了超浸润体系, 在这个体系中, 包含了各种多相超浸润状态, 包括空气中的超亲水、超亲油、超疏水和超疏油; 水相下的超亲油、超疏油、超亲气和超疏气; 油相下的超亲水、超亲气、超疏水和超疏气.

本文着重介绍了近年来仿生多尺度超浸润界面材料领域所取得的研究进展, 包括固体表面浸润性的基础理论、多尺度超浸润界面材料的仿生设计与制备以及仿生多尺度超浸润材料的应用, 并对仿生多尺度超浸润界面材料领域的发展现状和前景进行了总结和展望.

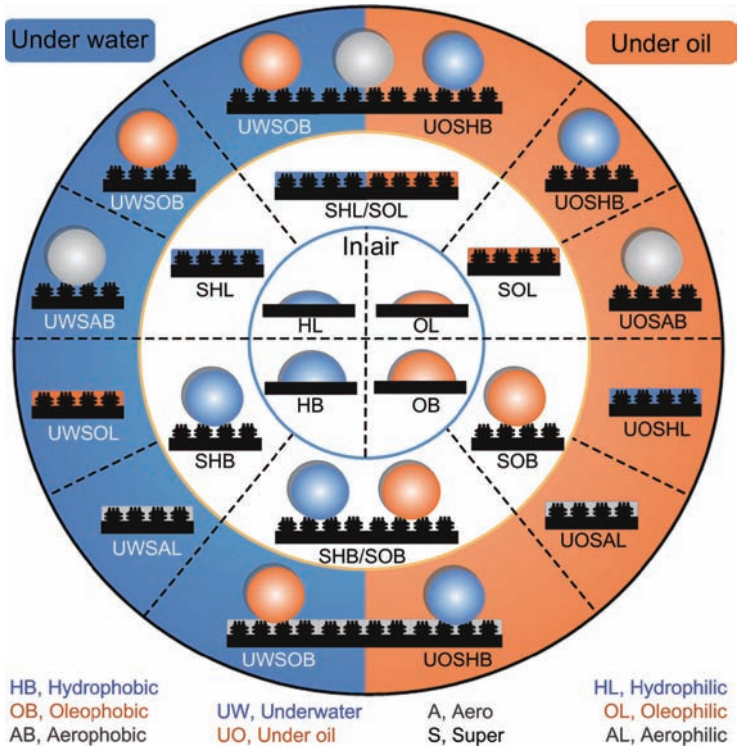


图 2 超浸润系统 中间部分为空气中平面基体上的, 亲水 (HL), 疏水 (HB), 亲油 (OL), 疏油 (OB) 性质; 超亲水 (SHL), 超疏水 (SHB), 超亲油 (SOL) 以及超疏油 (SOB) 的状态可以通过引入微/纳尺度的二元粗糙度结构获得; 左侧蓝色的半圆形区域分别是: 粗糙基底上的水下超亲油 (UWSOL), 水下超疏油 (UWSOB), 水下超亲气 (UWSAL) 和水下超疏气 (UWSAB) 性质; 右侧橙色的半圆形区域分别是粗超基体上的油下超亲水 (UOSHL), 油下超疏水 (UOSHB), 油下超亲气 (UOSAL), 油下超疏气 (UOSAB) 性质 [14]

Fig. 2. The system of "superwettability". The middle part: Hydrophilicity (HL), oleophilicity (OL), hydrophobicity (HB) and oleophobicity (OB) upon flat substrates in air. Superhydrophilicity (SHL), superoleophilicity (SOL), superhydrophobicity (SHB) and superoleophobicity (SOB) states can be generated in air via introducing micro/nanoscale two-tier roughness. Left blue circle: underwater superoleophobicity (UWSOB), superoleophilicity (UWSOL), superaerophobicity (UWSAB) and superaerophilicity (UWSAL) upon roughsubstrates; right orange circle: under-oil superhydrophobicity (UOSHB), superhydrophilicity (UOSHL), superoleophobicity (UWSOB) and superoleophilicity (UWSOL) upon rough substrates [14].

2 固体表面的浸润性

2.1 接触角与 Young 式方程

接触角于 19 世纪初由 Thomas Young 引入界面科学. 如图 3 所示, 一般情况下, 当固体表面接触到一个液滴时, 液滴不会在固体表面完全铺展, 而是在液滴边缘与固体表面呈现出一定的角度, 这个角度被称作接触角 (contact angle), 一般表示为 θ. 接触角定义为在静态的固-液-气三相接触中, 在三相交点处气-液界面的切线与固-液接触线之间的夹角. 液滴在理想光滑固体表面达到稳态时满足界面张力平衡方程 Young 式方程 [15]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta, \tag{1}$$

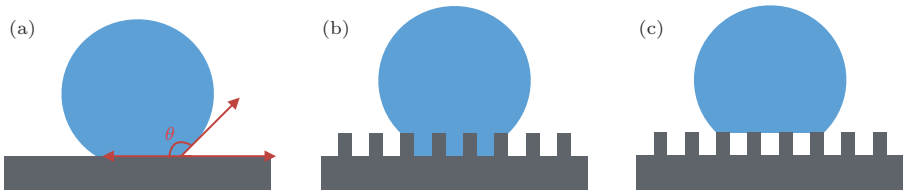


图 3 (a) 接触角示意图; (b) Wenzel 态示意图; (c) Cassie 态示意图

Fig. 3. The schematic diagram of (a) Contact angle; (b) Wenzel state; (c) Cassie state.

其中 γ_{SV}, γ_{SL} 和 γ_{LV} 分别代表固-气、固-液和液-气的表面张力, θ 代表平衡状态下的表观接触角.

接触角是判断某种液体能否浸润固体表面的重要指标. 基于 Young 式方程, 对亲液疏液体表面的分界线被定位为 90°. 而在 1998 年, Vogler [16] 对浸润性分界线重新进行划分, 从材料对水分子构型影响的角度将亲水疏水界限划分为 65°.

2.2 Wenzel 方程和 Cassie 方程

Young 式方程是理想状态下的表面张力平衡方程, 仅适用于光滑均匀的固体表面, 而在实际应用中, 科学家发现 Young 式方程并不适用于粗糙表面. 1936 年, Wenzel 在 Young 式方程中引入了粗糙度, 对理想状态 Young 式方程进行了修订 [6]:

$$\cos\theta_r = r \cdot \cos\theta, \tag{2}$$

其中, θ 和 θ_r 为固体表面的本征接触角和表观接触角; r 为固体表面的粗糙度因子, 定义为粗糙表面的实际固液接触面积与表观接触面积之比, r 的数值在理论上大于等于 1. 因此, 在 Wenzel 模型下, 固体表面粗糙度的增加会增加固体表面的亲疏水性.

Wenzel 方程揭示了粗糙表面表观接触角与本征接触角之间的关系, 然而在疏水粗糙表面与液体的接触中, 液体很难完全浸润固体表面, 这种情况下与固体表面相接触的包括了液体与空气. 非均相由不同化学成分组成的粗糙表面上 Wenzel 方程并不适用. 1944 年, Cassie 和 Baxter [7] 进一步拓展了 Wenzel 的理论并优化了 Young 式方程, 将表面组成分量加入了方程:

$$\cos\theta_r = f_1 \cdot \cos\theta_1 + f_2 \cdot \cos\theta_2, \tag{3}$$

其中, f_1, f_2 为两组分的表面组成分量, 加和为 1; θ_1 和 θ_2 分别为两种组分的本征接触角.

Wenzel 模型与 Cassie 模型是对 Young 式方程的重要补充, 也是超浸润界面体系重要的理论基础.

3 仿生多尺度超浸润界面材料的设计与制备

经过亿万年的进化与选择, 自然界中诞生了无数具有特殊功能的生物, 人们在惊奇大自然的无限魅力之余, 也在大自然的鬼斧神工中找到了无数灵感. 如图 4 和图 13 所示, 伴随着深入的观察和研究, 人们发现了众多生物为了适应生存需要进化而形成的具有特殊浸润性的功能界面. 这些发现为科学家设计超浸润功能界面材料提供了关键的灵感与思路, 而科学家也在复制自然超浸润界面的基础上, 做了进一步的组合提升, 衍生出了功能更为智能、更为实用的仿生多尺度超浸润界面材料.

3.1 超浸润二维界面功能材料的仿生设计制备

3.1.1 超疏水自清洁表面——荷叶表面

荷叶素有“出淤泥而不染”的清誉, 荷叶上滚过的露珠和雨滴往往能带走灰尘和污垢. 荷叶表面上的液滴呈现出 160° 左右的接触角, 并且液滴可以容易地从荷叶表面滚走并带走附着的灰尘, 这种卓越的自清洁功能被称作荷叶效应 (lotus effect). 1997 年, Barthlott 和 Neinhuis [3,17] 揭示了荷叶表面的微米乳突结构以及蜡物质是其拥有自清洁功能的关键. 而 Feng 等 [5] 进一步发现了超疏水荷叶表面的微纳米分层结构的复合作用, 在荷叶表面的微米乳突上以及乳突之间存在着树枝状的纳米结构, 这种多尺度结构在荷叶与液滴之间形成了空气层, 有效地阻止了乳突之间被水润湿. 基于荷叶效应的发现与深入研究, 科学家通过构造微纳米多尺度结构结合疏水物质制备了各种各样的仿生超疏水材料, 这也成为超浸润材料研究的基础. 自清洁玻璃等材料已经被广泛应用到了日常生活中.

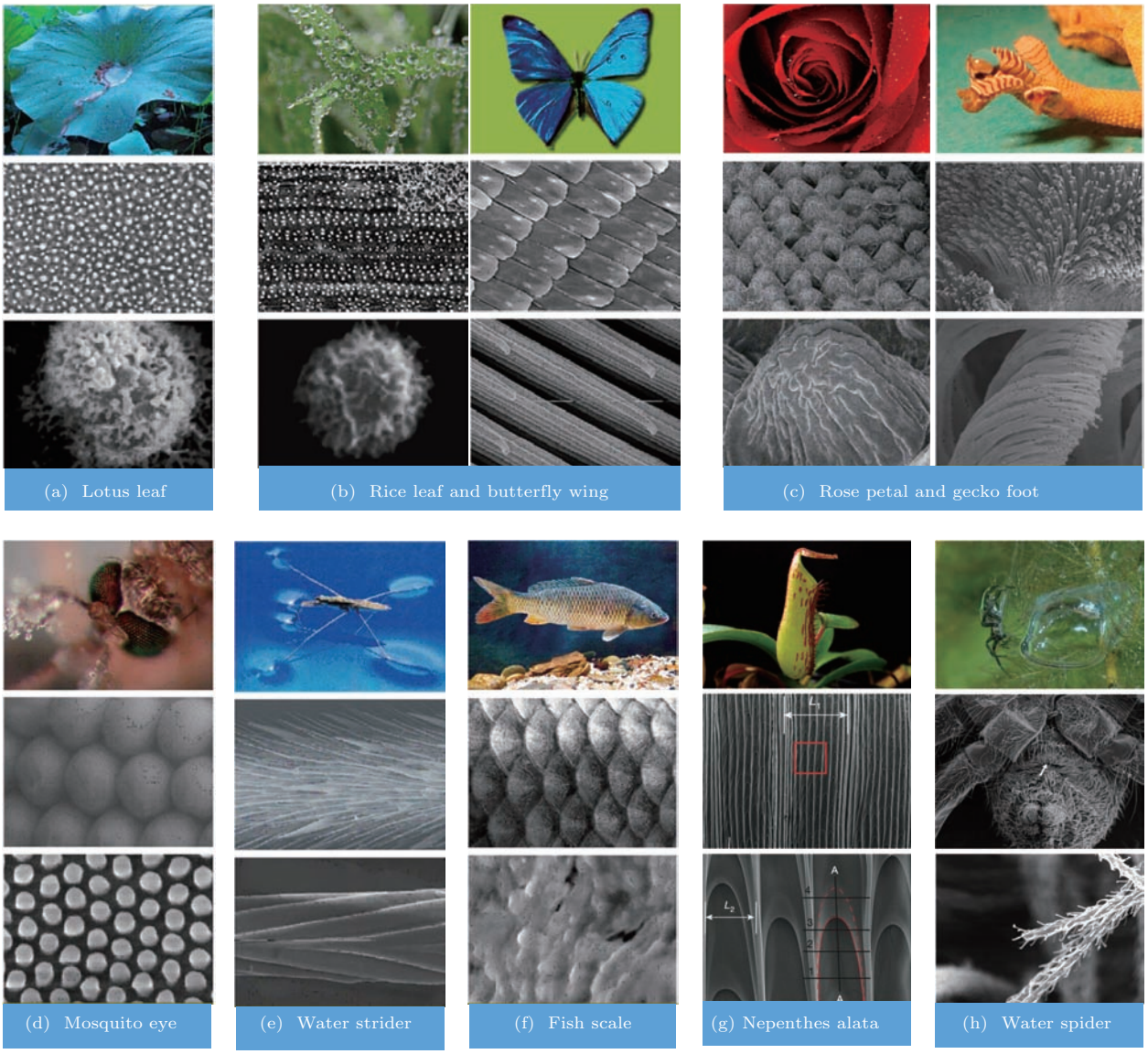


图 4 自然界中的超浸润界面 (a) 超疏水的荷叶[5]; (b) 各向异性浸润性的稻叶和蝴蝶翅膀[5,9]; (c) 超疏水高黏附的玫瑰花瓣和壁虎脚[21,23]; (d) 防雾的蚊子复眼[24]; (e) 强健超疏水水龟腿[27]; (f) 水下超疏油的鱼鳞[10]; (g) 定向输运液体的猪笼草口缘区[30]; (h) 水下超亲气的水蜘蛛

Fig. 4. Biological surfaces with superwettability: (a) Superhydrophobic lotus leaf[5]; (b) superhydrophobic rice leaf and butterfly wing with anisotropic wettability[5,9]; (c) superhydrophobic rose petal and gecko foot with high adhensive[21,23]; (d) superhydrophobic and anti-fogging mosquito compound eyes[24]; (e) robust superhydrophobic water strider legs[27]; (f) underwater superoleophobic fish scales[10]; (g) peristome surface of Nepenthes alata which can transport water continuously and directly[30]; (h) underwater superaerophilic water spider.

3.1.2 各向异性超浸润表面——水稻叶片、蝴蝶翅膀

荷叶表面上的水滴可以向任意方向滚动, 这说明荷叶表面的浸润性是各向同性的. 与荷叶不同, 水稻叶片拥有着各向异性的浸润性表现. 水稻叶片具有线形定向排列的突起阵列以及一维的沟槽结构. 在水平于叶片生长的方向上, 液滴的滚动角为3°—5°, 在垂直方向, 滚动角则为9°—15°. 稻叶表面乳突结构的线性定向排列为液滴提供了在两个方向上浸润的不同的能量壁垒[5].

蝴蝶翅膀是典型的各向异性浸润现象的另一个案例. 蝴蝶翅膀扇动时, 水滴会沿着轴心放射方向滚动从而使得液滴不会沾湿蝴蝶的身体. Zheng等[9]揭示了蝴蝶翅膀的表面呈现出方向性浸润特性的原因. 蝴蝶翅膀被大量的沿着轴心放射方向定向排列的微纳米鳞片覆盖. 这种高度方向性的微纳米结构有效地影响了水滴的润湿表现, 使得水滴可以容易地沿着放射方向滚走, 同时会在相反方向嵌

住. 两种不同的状态可以通过控制翅膀扇动的姿势或空气通过翅膀表面的方向来调整. 这种各向异性的黏附, 使得蝴蝶翅膀可以在湿度环境下定向清洁, 从而保证蝴蝶飞行时的稳定性, 避免灰尘的堆积.

水稻叶片和蝴蝶翅膀是各向异性浸润性的典型代表, 通过对定向排列的微纳米结构表面的研究, 科学家制备了一系列具有明显各向异性浸润性的材料. 如图5所示, Malvadkar等[18]制备了基于光诱导聚合的聚二甲苯类倾斜纳米阵列表面, 在此材料的表面上液滴可以定向的滚落. 同时, 当外加振动时, 液滴可以在表面上沿阵列倾斜的方向定向地进行传递. 而Chu等[19]利用精细加工技术制备了定向弯曲的硅基纳米线, 液滴在表面上表现出了定向的铺展, 液体可以沿硅纳米线倾斜的方向自发地定向铺展, 而在相反的方向上保持截然不同的不浸润状态. Cai等[20]发现了马面鱼皮的表面存在着油滴单方向滑动的性质, 通过硅橡胶二次复型技术, 制备了仿马面鱼皮各向异性浸润性功能表面, 从而将各向异性浸润性的研究发展到了水下的条件.

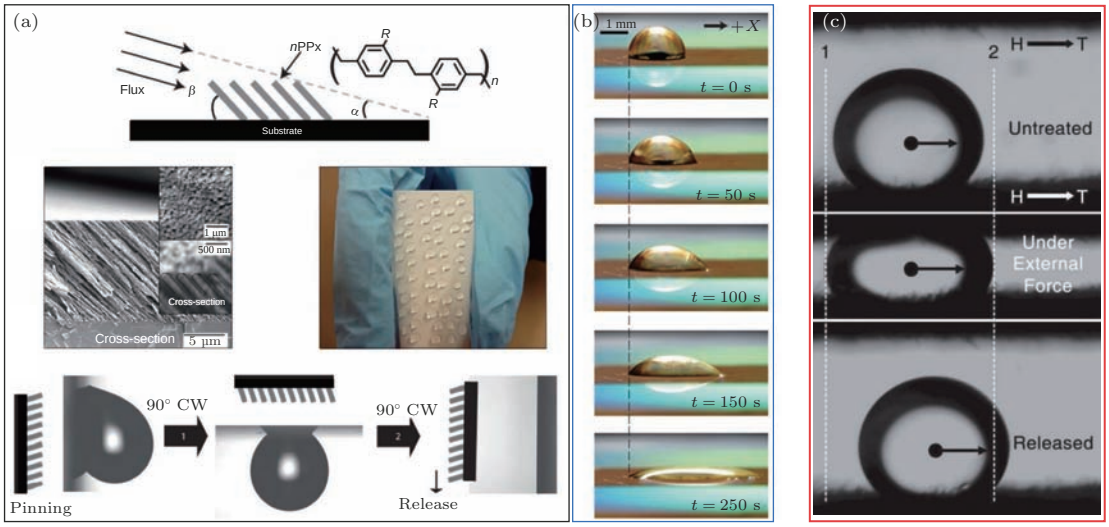


图5 具有定向浸润性的各向异性人造表面 (a) 具有定向浸润性的各向异性纳米膜[18]; (b) 各向异性亲水表面上的液体定向铺展[19]; (c) 具有各向异性水下疏油性能的仿马面鱼皮表面[20]

Fig. 5. Artificial surfaces with anisotropic wettability: (a) An anisotropic nano film with unidirtectional wetting properties[18]; (b) unidirectional liquid spreading on hydrophilic asymmetric surfaces[19]; (c) the filefish-inspired material with anicotropic underwater oleophobicity[20].

3.1.3 超疏水高黏附表面——玫瑰花瓣、壁虎脚

荷叶上的液滴可以轻易滚落, 而玫瑰花瓣上的液滴却往往牢固地附着在表面. 这些附着的小液滴可以使玫瑰花保持鲜丽水润的外观, 只有比较大的液滴例如雨滴才可以从玫瑰花瓣滚落. Feng等[21]探索了玫瑰花瓣的微观结构, 揭示了玫瑰花瓣高黏附特性的原理. 玫瑰花瓣表面由微米尺度的乳突组成, 而在乳突的尖端则是许多纳米尺度的折叠结构, 而这种纳米折叠结构正是导致玫瑰花瓣高黏附特性的关键因素. 气体可以存在于纳米折叠结构之中, 而水则可以轻松刺入微米乳突之间, 从而形成Wenzel状态的液滴镶嵌. 如图6所示, Bhushan和Her[22]深入地研究了高低两种不同黏附特性的玫瑰花瓣, 证实了微米乳突的高度以及纳米折叠结构的密度是影响玫瑰花瓣表面黏附力高低的关键, 从而进一步制备出了拥有不同黏附特性的仿玫瑰花瓣超疏水薄膜.

壁虎可以在光滑的墙面高速灵活地移动, 这归功于具有超高黏附作用的壁虎脚. 壁虎脚的表面为良好排列的微米刚毛(长度约110 μm, 直径约5 μm), 这些刚毛的末端则为上百个更小的纳米尺度末端组成. 由壁虎刚毛纳米末端和固体表面接触所产生的范德瓦耳斯力则是壁虎能够在各种角度墙面爬行的支持. 壁虎脚有着自清洁、超疏水以及对水的高度黏附性能. Autumn等于2002年首

次观察到壁虎刚毛的接触角约为160°, 而Jiang等进一步对壁虎脚表面的浸润性进行了表征, 壁虎脚与水的黏附力在10—60 μN的范围. 受到壁虎脚启发, Jin等[23]制备出了类似壁虎脚结构的拥有对水高黏附力的聚苯乙烯纳米管阵列膜, 该材料显示出了高黏附超疏水的特性(图7).

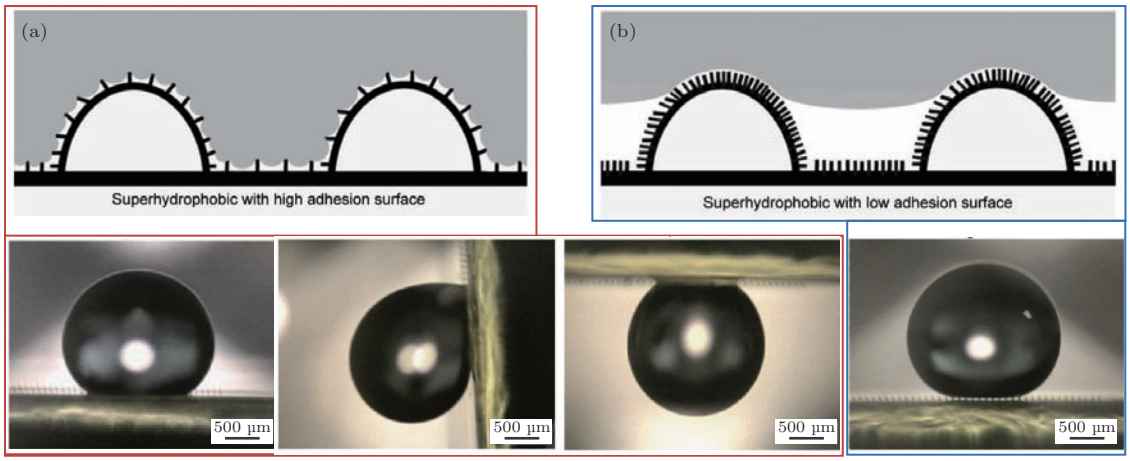


图6 不同纳米尺度超疏水表面表现对水不同的黏附力[22] (a) 拥有低密度纳米结构的高黏附超疏水表面; (b) 拥有高密度纳米结构的低黏附超疏水表面

Fig. 6. Surfaces with different nano structure exhibited different adhesive property[22]: (a) High adhesive surface with low density of nano structure; (b) low adhesive surface with high density of nano structure.

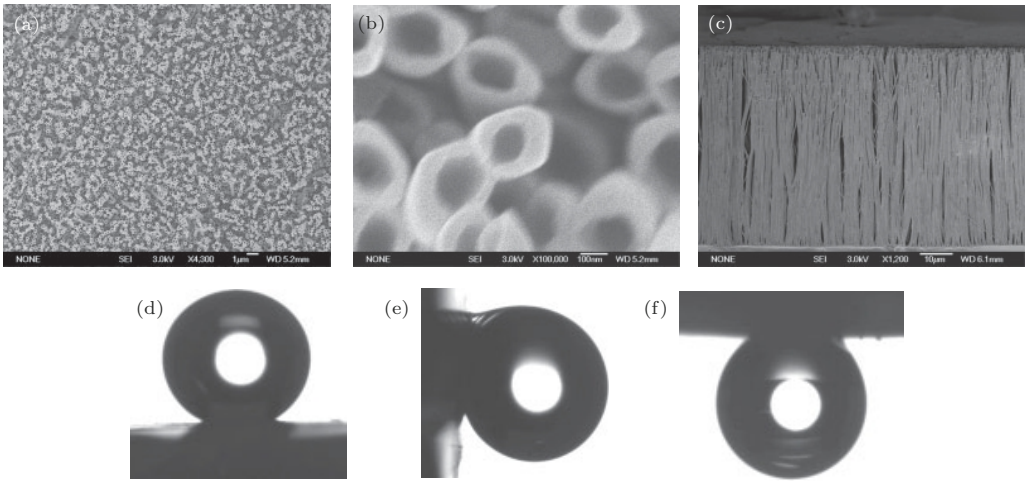


图7 超疏水高黏附聚苯乙烯纳米管阵列膜[23] (a), (b), (c) 膜表面微观结构; (d), (e), (f) 表面不同倾斜角度下的液滴黏附

Fig. 7. Superhydrophobic aligned polystyrene nanotube films with high adhensive force[23]: (a), (b), (c) Micro/nano structure of film; (d), (e), (f) droplet was captured by surface in different angle of inclination.

3.1.4 超疏水防雾表面——蚊子眼睛

蚊子可以在雾气和黑暗的环境中保持卓越的视觉. Gao等[24]对蚊子复合眼睛微观结构进行了研究. 蚊子复合眼睛排列有紧密的六边形小眼, 而在每个小眼上都排列有紧密的六边形突起. 这种独特的复合结构使得蚊子的复眼拥有了极强的疏水性. 当蚊子暴露于雾气环境中时, 可以发现在蚊子眼睛表面并不能形成极小的液滴, 而在蚊子眼睛周围的绒毛上雾气凝结了大量液滴. 这种极强的疏水性可以阻止雾滴在蚊子眼睛的表面附着和凝聚, 从而给蚊子带来清晰的视野. 这个发现为开发干性防雾表面材料提供了研究思路.

受到类似于蚊子眼睛的苍蝇复合眼睛的启发, Sun等[25]通过低成本的一步水热法制备了仿苍蝇复合眼镜分层微纳米结构, 如图8所示, 这种材料表面具有极大的接触角和极小的滚动角, 可以使表面的液滴轻易滚落. 通过实验证实了这种材料极强的防雾性能.

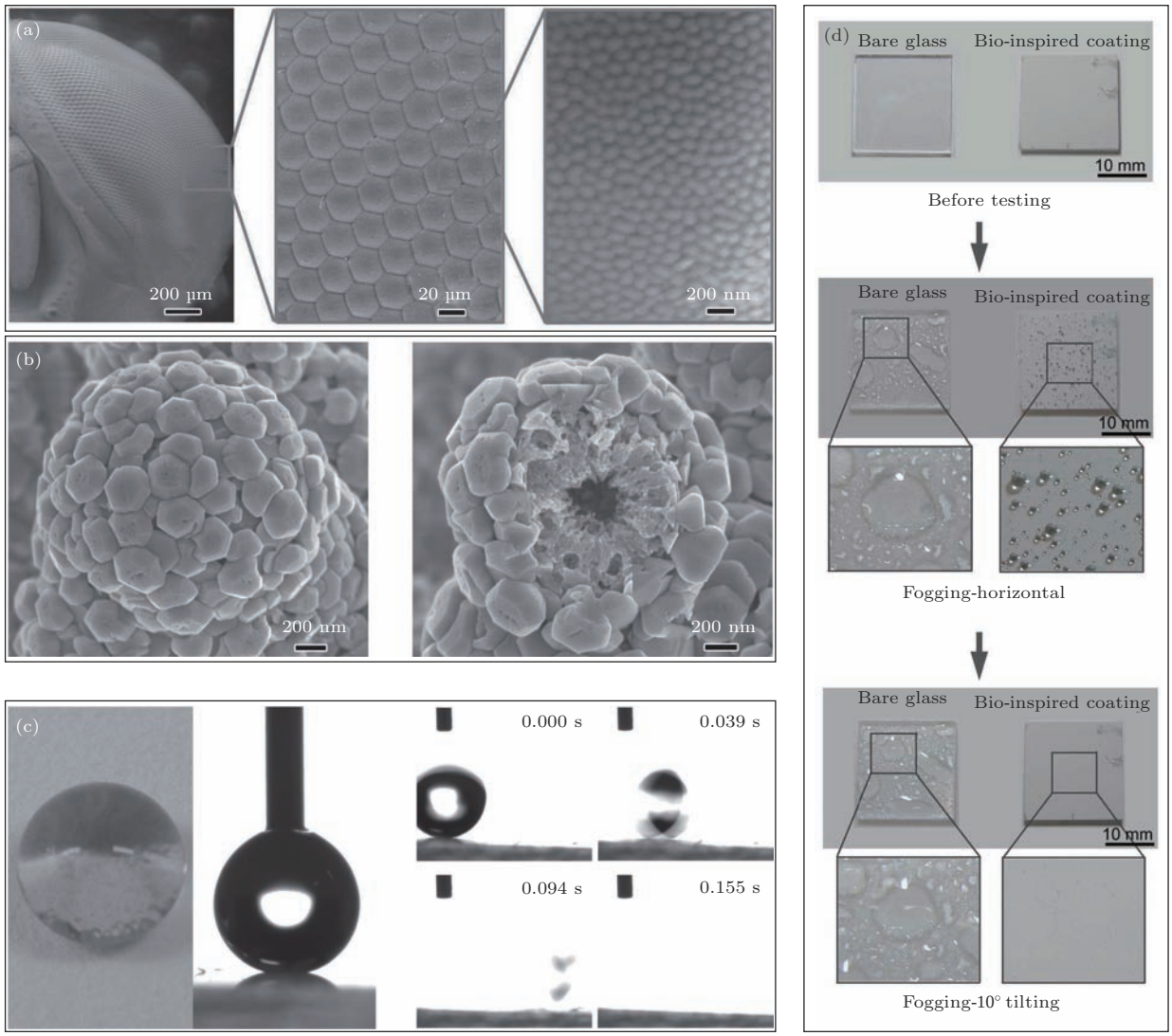


图 8 仿苍蝇复眼表面[25] (a) 苍蝇复眼结构; (b) 人工表面结构; (c) 人工表面具有极大接触角和极小的滚动角; (d) 人工表面可以有效延缓雾滴凝结

Fig. 8. Fly-eye inspired surface[25]: (a) The Micro/nano structure of fly eye; (b) structure of artificial fly-eye inspired surface; (c) the surface exhibited extremely high contact angle and low sliding angle; (d) bio-inspired surface could delay fogging condensing.

3.1.5 高强度超疏水表面——水黾腿

水黾可以在水面上轻松行走甚至跳跃. 早期的科学家认为水黾行走跳跃的能量来源于腿部滑动所带来的波动, 类似划船的效应. 而 Denny 认为, 若以此为理论依据, 则幼年水黾腿部游动过慢, 不足以产生波浪而推动其在水面移动. 2003 年, Hu 等[26] 利用高速摄像机捕捉到了水黾在水面上行走的过程. 他们的研究表明, 水黾转换自身动能到水面的关键因素是通过驱动多毛的腿部与水面形成半球形液面, 而弯曲液面给予水黾一个反作用力, 通过计算, 这个作用的总动量远远大于波浪的动量, 与水黾运动的动量相当. 2004 年, Gao 和 Jiang[27] 更深入地揭示了水黾在水面上站立和行走的秘密, 这就是其多毛腿部的强大超疏水性. 水黾在水面站立时, 其腿部与水面形成了大约 4 mm 深度的涡旋而不是刺入水面下方, 每一条腿所具有的强健持久的超疏水作用力可以支撑其大约 15 倍的体重. 同时, 水黾腿部的特殊微观结构也被发现, 大量有序的条状微米结构覆盖了水黾的腿部, 这些微米结构以约 20° 的角度定向排列. 而每个微米条状结构又由呈螺旋状的纳米沟槽组成. 这种独特的分层微纳米多尺度结构可以在水黾腿与水面之间有效地捕捉气体而形成有力的气膜. 水黾腿的强健超疏水能力为设计全新的水栖设备带来了灵感.

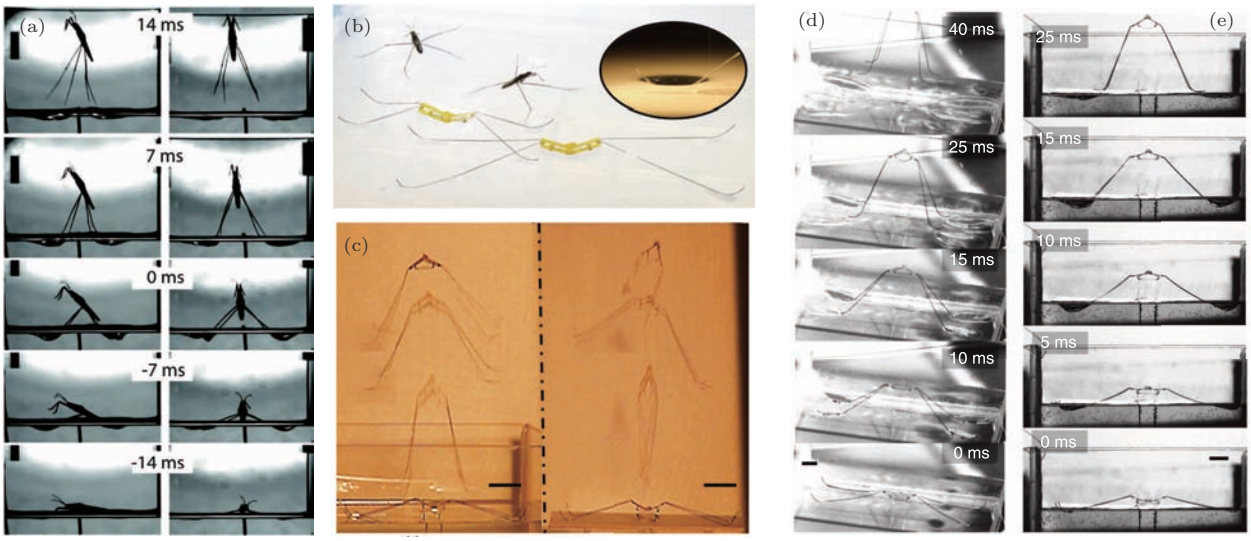


图 9 水黾和昆虫机器人[28] (a) 水黾跳跃过程侧视和正视图; (b) 不同腿长的水黾机器人和水黾; (c) 水黾机器人在水中跳跃可以达到地面上跳跃的高度; (d) 水黾机器人跳跃过程侧视图; (e) 机器人跳跃过程正视图

Fig. 9. Water striders and robotic insects[28]: (a) Jumping sequence of a water strider in side view and front view; (b) two robotic insects with different leg lengths; (c) superimposed frames of robot jumping on water and rigid ground; (d) jumping sequence of a robotic insect in side view and (e) front view.

最近, Koh 等[28] 通过对水黾在水面跳跃过程的观察研究和计算, 成功制备出了能够在水面跳跃的仿水黾微型机器人, 如图 9 所示. 这种机器人具备不俗的跳跃能力, 在水面上可以跳起与在地面上跳跃类似的高度, 表现出了非凡的特性. 美国、日本、中国等国科学家都成功研制出了不同功能的仿水黾机器人, 仿水黾机器人以其高效率、低扰动等特性在军事侦察、环境检测等军用民用领域有着广泛的应用前景.

3.1.6 超疏油自清洁表面——鱼鳞

鱼鳞在水下表现出了良好的自清洁和减阻的性能. Liu 等[10] 揭示了鲫鱼鱼鳞的水下超疏油和空气中的超亲水的性能. 鱼鳞通常会被一层很薄的黏液覆盖, 这为鱼鳞提供了很强的空气中亲水性能. 扇形的鲫鱼鳞片密集排列, 而在鱼鳞上则有定向排列的长度 100—300 μm、宽度 30—40 μm 的微米尺度乳突以及乳突上的粗糙纳米结构. 这种多尺度的组合结构可以在水下轻易地捕捉到水, 从而形成一个复杂的水相界面而导致疏油特性, 这在鱼鳞逆转被油浸湿的过程中起到了关键的作用. 这在油/水/固系统中有着潜在的应用.

如图 10 所示, 受到水下超疏油鲫鱼鳞片的启发, Liu 等[10] 通过模仿鱼鳞的天然结构, 在硅片表面制备了微纳米分层结构, 该表面在水中对二氯甲烷油滴具有接近 180° 的接触角, 同时在于水下油滴的接触分离过程中表现出了极低的黏附力. Su 等[29] 通过使用合适微观结构的磨砂玻璃, 无需额外的复杂修饰就成功制备了水下超疏油表面. 将这种磨砂玻璃制作成夹子可以轻松地移动水下油滴. 在水性介质中, 该夹子可以将苯乙烯的四氯化碳液滴作为微型反应容器来制备 1, 2-二溴苯乙烯. 水下超疏油材料在油/水/固三相系统中有着潜在的应用, 例如船舶防腐蚀、防止油溢出、微流体技术和生物黏附等.

3.1.7 定向液体输运自润滑表面——猪笼草口缘区

猪笼草是远近闻名的肉食性植物, 而捕虫笼是其捕获昆虫的关键所在. 在捕虫笼的开口部位, 有着极为湿润光滑的口缘区域, 昆虫一旦落上很容易滑落到捕虫笼中而被捕获. 最近, Chen 等[30] 揭示了猪笼草口缘区保持湿润的原因, 也就是口缘区的定向连续输运液体的能力. 这种定向输运液体的根本在于其多尺度的微纳米结构. 楔形盲孔组成的不对称沟槽, 能在运输方向上优化并加强毛细上升, 同时阻止反方向的回流, 从而完成单方向液膜的输运 (图 11). 这种无外部动力的液体输运方式对于开发设计新型定向流体输运系统具有指导意义, 在微药物传输、自润滑防黏医用器具设备的设计等领域具有光明的应用前景.

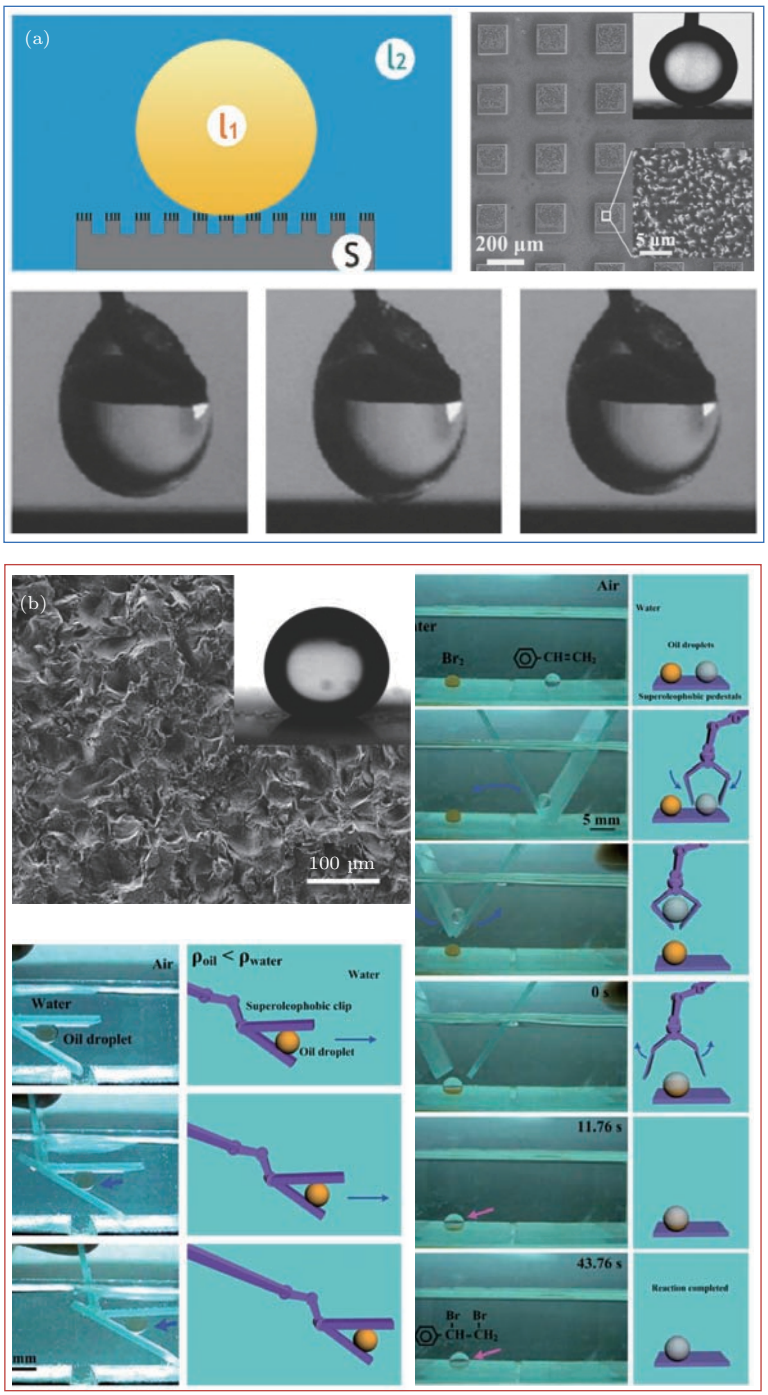


图 10 水下超疏油表面 (a) 水下超疏油表面对油滴表现出极低的黏附力[10]; (b) 水下超疏油材料可以移动水下油滴[29]

Fig. 10. Underwater superoleophobic surfaces: (a) Underwater superoleophobic surface showed low adhensive force to oil droplet[10]; (b) superoleophobic materials could manipulate oil droplets arbitrarily in water[29].

3.1.8 水下超亲气表面——水蜘蛛

水蜘蛛常年生活在水下, 产卵进食等一切活动都在水下进行, 它们会使用一种水下气泡蛛网, 在气泡蛛网中充满了空气以便于它们在水下呼吸. 这种气泡蛛网功能相当于一个腮部, 可以从水中提取氧气, 并向水外排出二氧化碳. 为了能够向水下蛛网补充氧气, 水蜘蛛会使用腹部的超疏水绒毛将水面的气泡搬运到水下. 通过测试气泡内外的氧气含量, Seymour 和 Hetz [31] 发现了一种气体交换机理, 这种机理与一些动物在水中用腮呼吸的机理类似. 随着气体被不断消耗, 气泡最终会破灭, 但这个过程是极度缓慢的. 实验结果证实, 这一过程持续时间大约为一天.

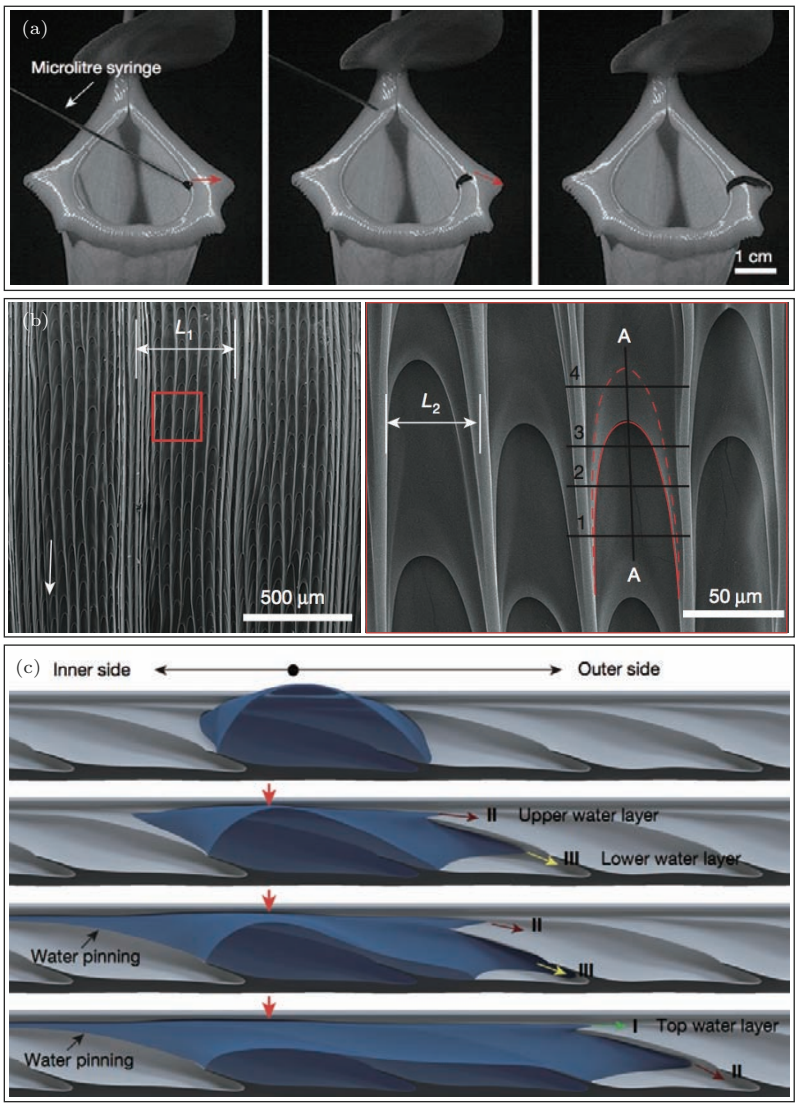


图 11 猪笼草口缘区的液体输运 [30] (a) 猪笼草口缘区液滴自内而外输运; (b) 猪笼草口缘区的微观结构; (c) 液体输运机理示意图

Fig. 11. Water transport on the peristome surface of Nepenthes alata [30]: (a) Droplet could be directionally transported from the inner side to the outer side; (b) surface features of the peristome; (c) illustration of the water-transport process.

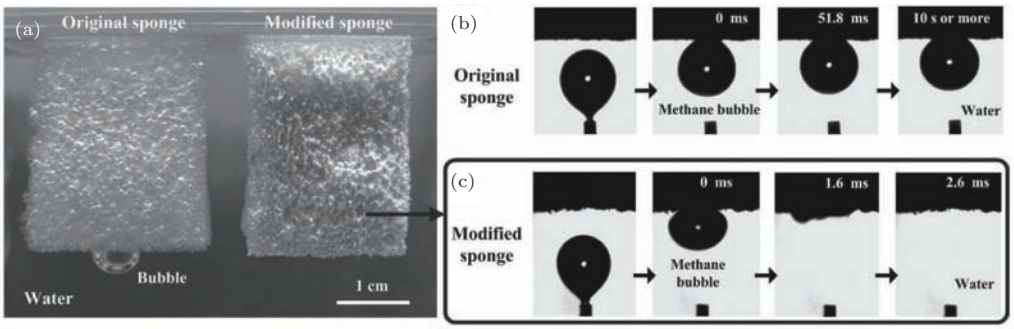


图 12 水下超亲气海绵 [32] (a) 普通海绵和修饰过海绵水下光学照片; (b) 气泡卡在普通海绵表面不能被吸收; (c) 超亲气海绵可以在 2.6 ms 内迅速吸收气泡

Fig. 12. Underwater superaerophilic sponge [32]: (a) Optical photograph of original/modified sponges; (b) the bubble pined itself to the original sponge surface; (c) the bubble could be absorbed on superaerophilic sponge surface within 2.6 ms.

这种水下呼吸的机理, 为科学家设计水下收集气体材料提供了灵感. Chen 等 [32] 开发了一种具有宏观多孔结构的超疏水海绵. 如图 12 所示, 这种多孔超疏水海绵展现出了卓越的水下吸气性能, 可以在水下高效收集甲烷气泡. 这一研究为解决海洋甲烷污染以及甲烷泄露事故提供了新的思路.

3.2 超浸润一维纤维材料的仿生设计制备

3.2.1 定向集雾纤维-蜘蛛丝

清晨的蜘蛛网上往往会挂满水珠, 这说明蜘蛛网可以高效地从潮湿空气中收集雾气. Zheng 等 [33] 发现筛孔蜘蛛的捕获丝在湿度环境下, 能够形成由纳米尺度纤维构成的周期性纺锤节结构. 这种微纳米多尺度结构可以使表面的能量梯度与拉普拉斯压差发生协同作用, 驱动微小的液滴方向性的输运到纺锤节上, 从而实现定向连续的雾气收集. 自然界中的超浸润纤维见图 13.

如图 14 所示, 受到蜘蛛丝的启发, 一系列的仿蜘蛛丝周期性纺锤结纤维被不同的方法制备出来 [34], 包括溶液浸涂法、流体浸涂法、电纺丝、微流体技术以及湿态自组装. Bai 等 [35] 利用溶液涂覆法, 利用 PMMA 等聚合物溶液在尼龙纤维上发生的瑞利不稳定性, 大规模制备得到了具有周期纺锤结构的仿蜘蛛丝纤维, 这种纤维具有类似蜘蛛丝的定向集水功能. 更进一步, Bai 等 [36] 研究了仿蜘蛛丝结构纤维与液滴之间的黏附行为, 理论分析了纺锤节结构与普通圆形纤维相比可以挂嵌更大液滴的原因. Xue 等 [37] 通过控制流体浸涂时拉丝的速度变化, 制备了具有梯度大小变化的仿蜘蛛丝周期纺锤节纤维, 通过观察发现液滴自发性由小纺锤节向大纺锤节移动, 最终实现了可调控的定向雾气收集与输运. 而 Feng 等 [38] 使用偶氮苯聚合物制备了具有微纳米多尺度结构的仿蜘蛛丝周期性纺锤结纤维, 实现了紫外光与可见光下液滴在纺锤结上的的聚集和分散, 实现了光响应性微小液滴的操控. Du 等 [39] 通过电纺丝制备了放射形排列的周期纺锤结结构的仿蜘蛛丝纤维阵列, 利用纺锤结结构的集水性能以及放射形分布纤维夹脚所产生的拉普拉斯压差协同作用进行高效率的集水.

3.2.2 高效集雾纤维——仙人掌刺

仙人掌以其顽强的生命力著称, 即使在极度干旱的环境下也能生存. Ju 等 [40] 通过对生长在沙漠的仙人掌的观察研究, 发现了仙人掌刺独特的分级结构. 在人工雾气流的实验条件下, 这种独特的微观分级结构可以有效地发生协同作用, 从而将水从雾气中高效地收集并输运到刺的根部. 对仙人掌刺高效集水输运性能的研究为解决干旱地区缺水这一问题提供了新的思路.

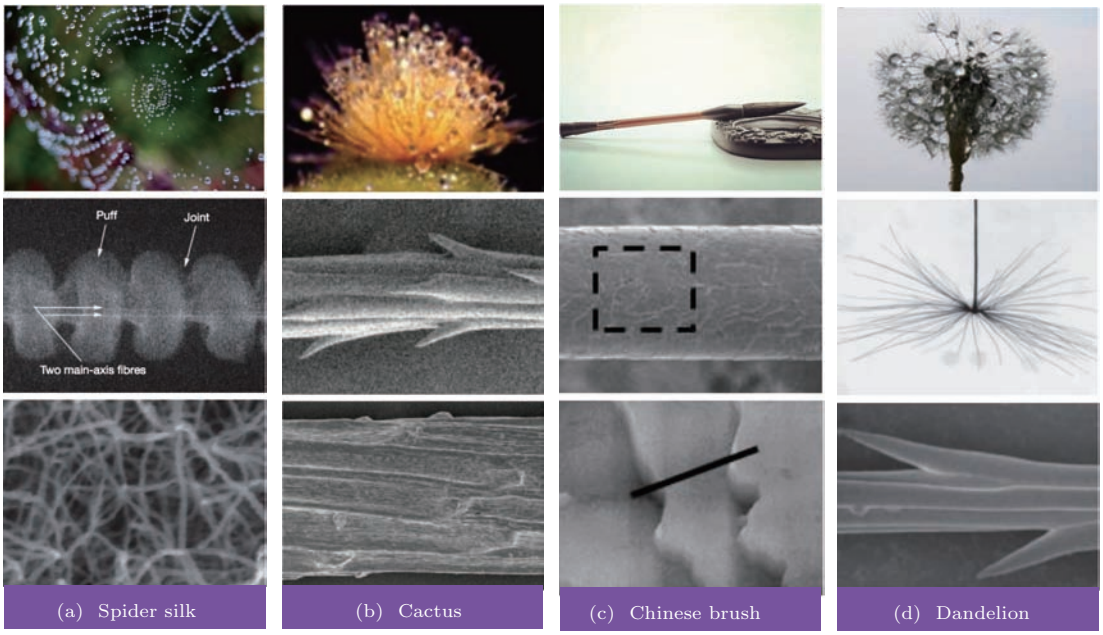


图 13 自然界中的超浸润纤维 (a) 蜘蛛丝 [33]; (b) 仙人掌 [40]; (c) 毛笔 [45]; (d) 蒲公英 [48]

Fig. 13. Biological fibers with superwettability: (a) Spider silk [33]; (b) cactus [40]; (c) chinese brush [45]; (d) dandelion [48].

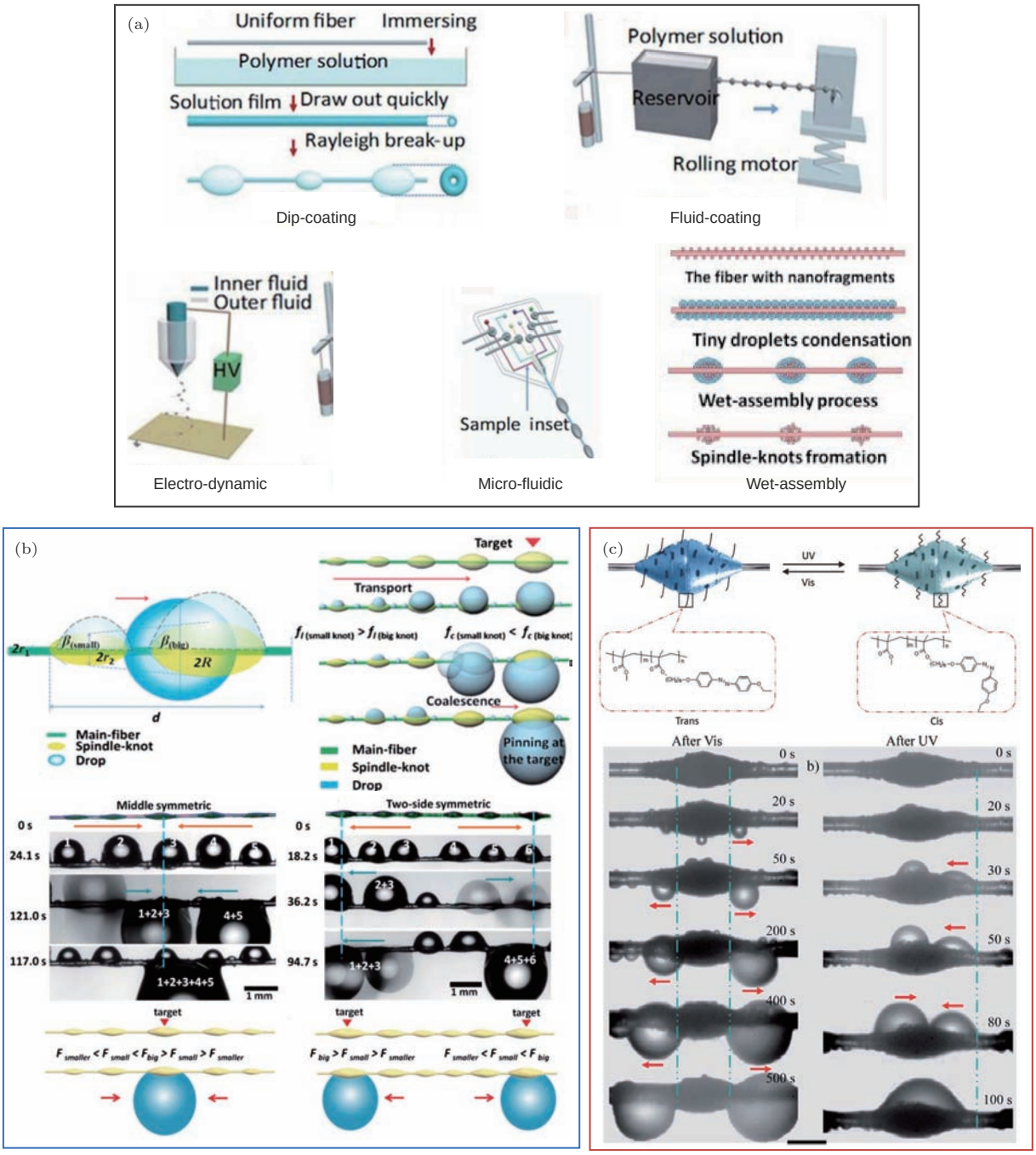


图 14 纺锤结纤维的应用 (a) 纺锤节纤维的制备方法[34,35]; (b) 纺锤节大小梯度变化的纺锤节纤维远距离液体输运[37]; (c) 光响应性液滴操控[38]

Fig. 14. Applications of spindle-knotted fibers: (a) Methods of spindle-knotted fibers fabrication[34,35]; (b) long distance transport on an increasing-size spindle-knotted fiber[37]; (c) photo-responsive directional droplet movement[38].

如图 15 所示, 受到仙人掌刺高效收集输运液体的启发, Ju 等[41] 通过反复提拉的电化学腐蚀方法成功制备了锥度可调节的锥形铜丝, 进而通过梯度修饰的方法成功在铜锥表面实现了化学梯度修饰. 这种具有浸润性梯度的铜锥具有比亲水或疏水单一浸润性铜锥更高的雾气收集效率. 而 Cao 等[42] 采用纳米粒子组装的方法制备了大面积的阵列结构, 将这种锥形阵列固定于亲水的纤维基底上, 表现出了高效的定向集雾性能. Li 等[43] 通过模仿仙人掌针刺的微观结构, 制备出了具有微纳米复合结构的亲油性锥形阵列, 利用锥形曲率梯度收集并驱动油滴, 实现了智能可循环的油水分离模式, 该材料可以将分散于水中的微米尺度液滴高效连续地进行收集, 是油水分离领域的重大突破.

Yu 等[44] 制备了亲水、超亲水、疏水、超疏水四种不同浸润性的铜锥, 通过观察证实超疏水铜锥在水下具有自发定向输运气泡的功能, 并研究了不同锥度超疏水铜锥传输气泡的功能差别.

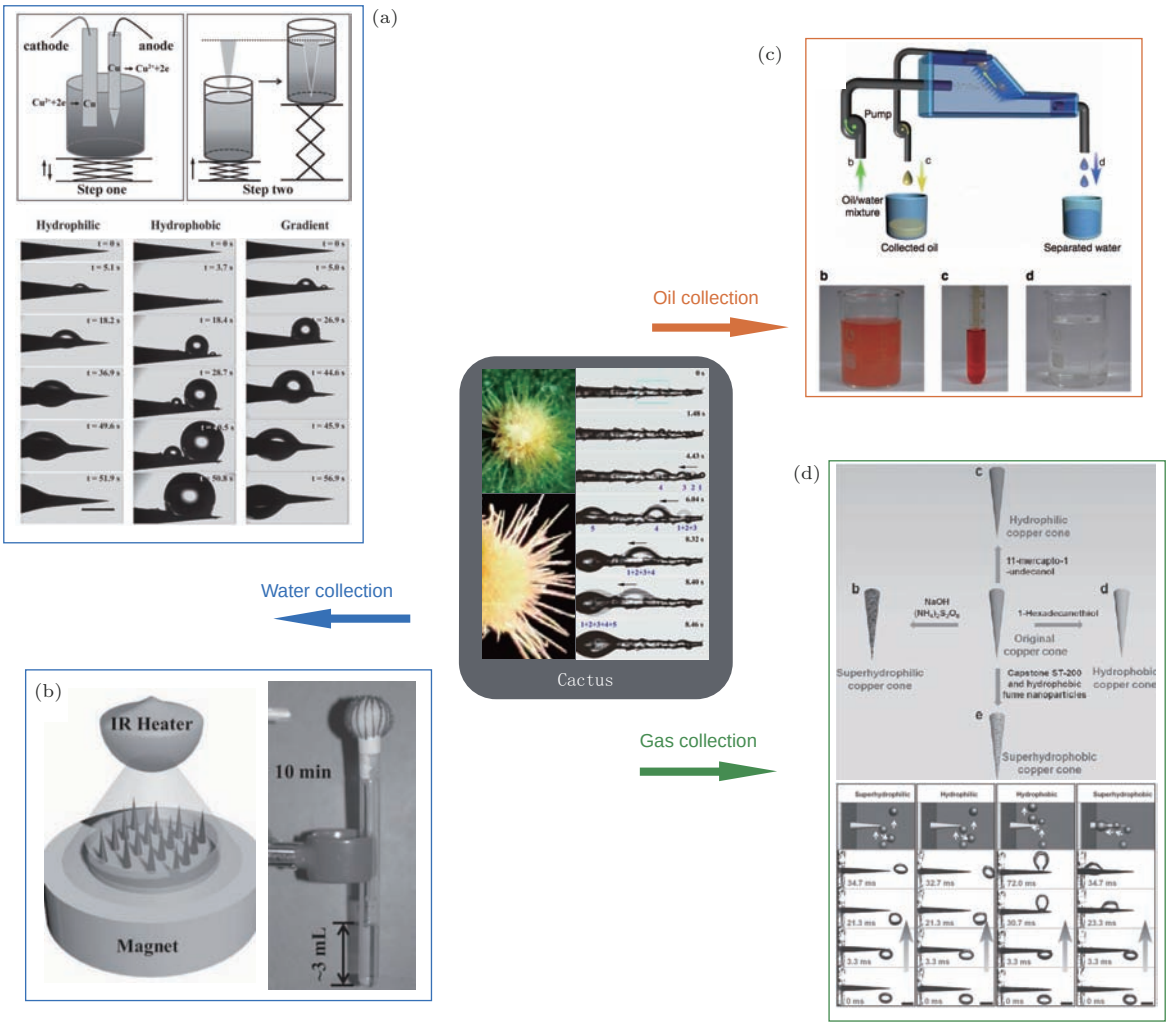


图 15 仿仙人掌锥形结构的应用 (a) 浸润性梯度铜锥的高效集雾[41]; (b) 仙人掌启发的连续集雾器[42]; (c) 仙人掌启发的水下定向吸油器[43]; (c) 不同浸润性锥形结构的气泡输运表现[44]

Fig. 15. Applications of bioinspired cones: (a) Efficient fog collection by copper cones with gradient wettability[41]; (b) cactus-inspired continuous fog collector[42]; (c) underwater cactus-inspired directional oil collector[43]; (d) bubbles transportation process on copper cones with different wettabilities[44].

3.2.3 可控输运液体纤维——毛笔

毛笔由动物秋毫制作而成, 是中国五千年历史中的重要书写工具, 是“文房四宝”之一. 而中国毛笔与西方油画笔的重要区别就是毛笔可以大量储存水性油墨并且能够可控地进行书写. Wang 等[45] 经过对毛笔纤维的研究, 揭示了毛笔可控输运液体的秘密. 毛笔的秋毫具有独特的各向异性微纳米结构, 包括直径向末端逐渐变小的锥形主要结构, 以及表面梯度排列的定向鳞片结构. 在各向异性黏附力、拉普拉斯力以及液体重力的协同作用下, 液滴在各向异性微纳结构的锥形秋毫之间达到动态平衡, 从而大量储存水性油墨. 受此启发, 使用新生的动物毛发可以直接书写出 10 μm 分辨率的微米尺度细线.

如图 16 所示, 受到毛笔的启发, Wang 等[46] 利用动态电化学法制备出了锥度可控的锥形铜纤维, 通过调控电化学反应条件, 实现了对表面微纳米复合结构的调控, 在合适的条件下使其与毛发尺度一致. 制备得到的锥形铜纤维可以实现高效的液滴操控, 操控重量是纤维本身 428 倍的液滴. 利用液滴在纤维的锥形尖端处所处的动态平衡是实现高

效液体操控的关键因素. 在前面对毛笔输运液体的研究基础之上, Wang 等[47] 进一步设计并构筑了拥有不同三维拓扑结构的纤维阵列, 实现了精确地调控液体的动态平衡, 从而进一步实现了对多种功能液体分子 (量子点、荧光染料、有机小分子和有机聚合物) 的可控输运, 制备了可精确调控的功能图案化表面 (宽度分辨率为 10 μm, 厚度的分辨率为 100 nm).

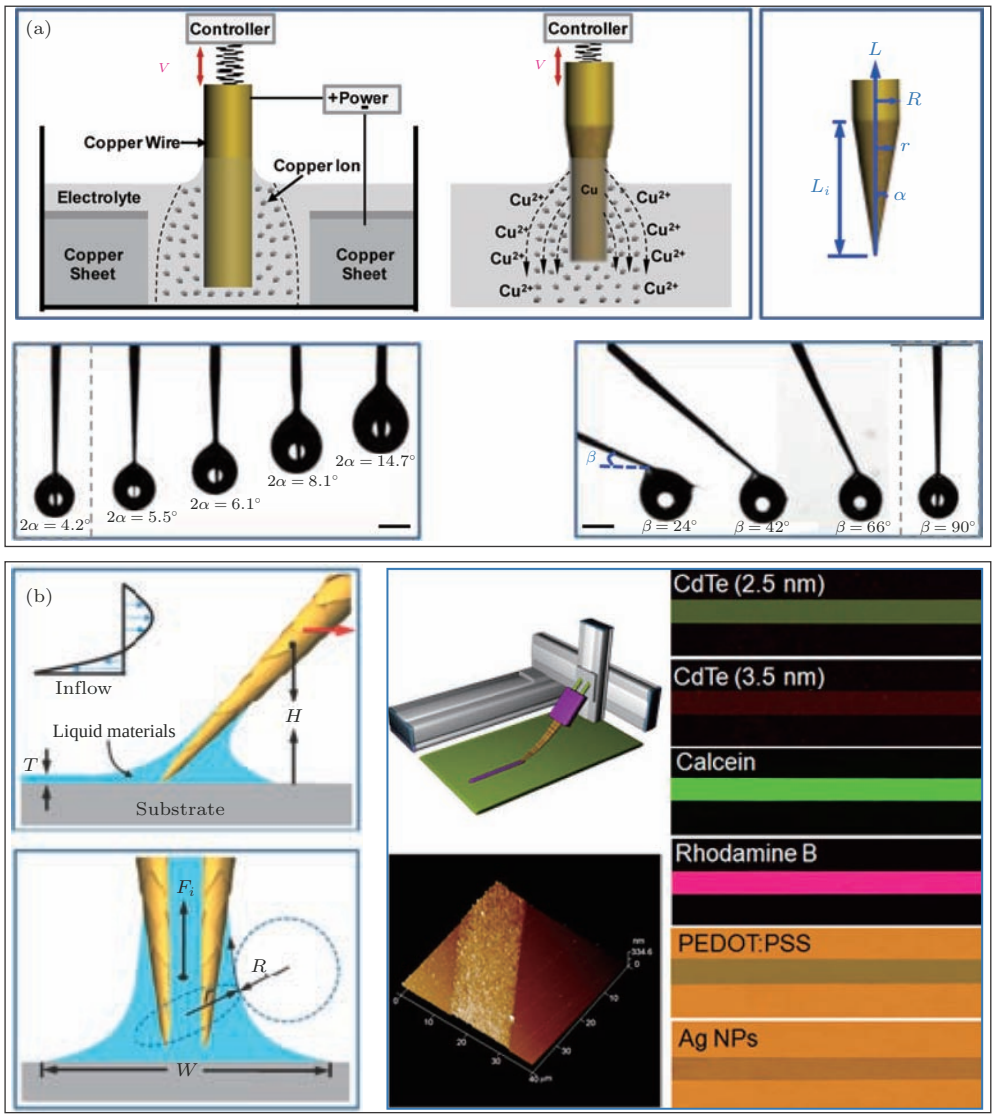


图 16 (a) 多尺度结构铜纤维不同角度下的高效液滴操控[46]; (b) 纳米厚度的微米线的可控书写[47]

Fig. 16. (a) Efficient liquid manipulation by multistructured conical copper wires[46]; (b) controllable patterning of functional nanothin microlines[47].

3.2.4 高效抓取液滴弹性纤维——蒲公英冠毛

自然界中的蒲公英冠毛可以在清晨雾气环境下抓取大滴的水珠, Meng 等[48] 发现单根蒲公英冠毛可以稳定容易地抓取质量为其自重 96 倍的液体. 研究表明, 开放式辐射状的空间分布是蒲公英弹性冠毛有效抓取液滴的关键因素, 其中单根冠毛以及中间圆盘的对水的高黏附性、单根冠毛形变产生的弹性以及冠毛独特的微纳米结构所产生的局部毛细现象的协同作用使得蒲公英冠毛可以稳定高效地抓取液滴.

4 仿生多尺度超浸润界面材料的应用

仿生超浸润界面材料的应用列于图 17.

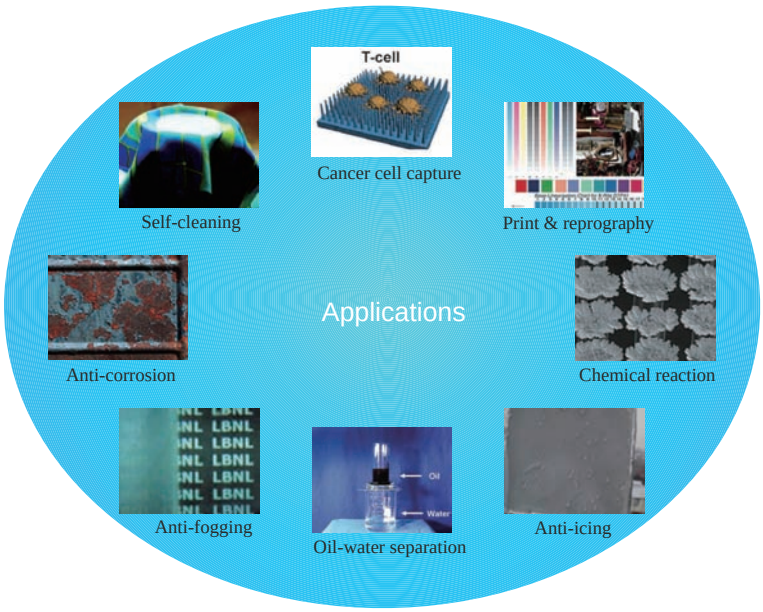


图 17 仿生超浸润界面材料的应用: 自清洁、防腐蚀、防雾、油水分离、防覆冰、化学反应、绿色印刷、癌细胞捕获

Fig. 17. Applications of bioinspired superwettable materials: self-cleaning, anti-corrosion, anti-fogging, oil-water separation, anti-icing, chemical reaction, printing and cancer cell capture.

4.1 自清洁

自清洁材料是材料智能化的典型代表, 在生活生产领域拥有极大的应用价值. 自清洁材料有效地解决了清洁高处玻璃、水下船舶等成本高昂以及人力浪费的难题. 自清洁涂层在玻璃以及纺织品等材料上的商业化应用已经带来了显著的经济效益和环境效益. 自清洁材料大致分为以下四类: 1) 基于二氧化钛光催化分解有机物的超亲水材料; 2) 基于荷叶效应的超疏水材料; 3) 基于壁虎脚刚毛效应的干态自清洁材料; 4) 基于鲫鱼皮效应的水下超疏油材料.

二氧化钛具有光降解和超亲水性, 这两种作用协同作用于自清洁材料表面的二氧化钛薄膜. 二氧化钛薄膜在光照下产生羟基自由基, 凭借极强的氧化性可以将绝大多数有机污染物氧化降解, 同时薄膜在光照下表现出超亲水性质, 形成水膜, 使薄膜表面具有自清洁防雾等性质. 目前, 基于二氧化钛薄膜的自清洁材料已经广泛应用于生活中, 例如国家大剧院所使用的自清洁玻璃.

荷叶上的液滴具有极大的接触角以及极小的滚动角, 这使得水滴可以轻松从荷叶表面滚落并带走灰尘. 而荷叶表面所具有的微纳米多尺度粗糙结构以及低表面能的蜡物质则是荷叶自清洁性能的关键. 受荷叶的启发, Jiang 等 [49] 研发出自清洁双疏纳米领带, 可以保证领带不被水和油污污染.

壁虎脚最为人知的就是其多尺度刚毛阵列结构的高黏附作用, 这使得壁虎能够飞檐走壁. 而壁虎长期在布满灰尘的墙壁爬行, 其黏附作用却能够得到有效保持, 这归功于壁虎脚脱尘的神奇能力, 与荷叶不同, 不需要水的参与, 壁虎脚的脱尘作用在奔跑中就能实现, 所以这种能力被称为干型自清洁. Yang 等 [50] 受到壁虎脚启发, 提出了功能表面自清洁的机理, 制备出可以主观调控的功能表面, 实现了对固体颗粒的自由操控.

鲫鱼鱼鳞拥有超亲水和水下超疏油的特性, 在油滴与鱼鳞之间形成一层水膜, 从而保证鱼鳞不被油滴污染. 诸多水下生物都具有超疏油的特性, Liu 等 [51] 发现, 文蛤壳的内表面的外套膜覆盖区凭借高能无机组分碳酸钙及该区域的表面微纳复合结构表现出了水下对油的超低黏附. 受此启发, 通过简单的氨水腐蚀法制备了水下对油超低黏附的高能无机氧化碳表面, 通过调节腐蚀时间可以调控氧化铜表面微纳结构的粗糙度, 进而调节表面对油的黏附力. 这一功能表面在水相设备抗油污等领域有着潜在的应用价值. Xu 等 [52] 通过层层自组装方法, 利用柠檬酸包裹的金纳米粒子和聚二烯丙基二甲基氯化铵制备超疏油、低黏附有机/无机杂化薄膜, 并在仿造海水中表现出很好的稳定性. 这一研究, 在防生物黏附、微流控、工业金属清洁和海洋防污涂层等领域有潜在的应用前景. Xu 等 [53] 受贻贝高机械强度“砖-混凝土”层状结构启发, 使用层层

自组装的方法, 制备出高机械强度、水下超疏油的仿海水环境中稳定性极高的微纳米涂层, 纳米压痕和磨损实验证实涂层的超疏油性质没有受到影响, 这种新型涂层在海洋防污及微流控等领域有着极高的应用价值.

4.2 防腐蚀

腐蚀给人们带来了巨大的经济损失, 是生产生活中面临的重大问题. 目前为止, 防腐蚀所采用的方法大多数是在表面覆盖一层含铬的重金属涂层, 由此带来的成本消耗以及健康损害不容忽视. 而超疏水涂层则是解决这一问题的有效方案. 无论是化学腐蚀还是电化学腐蚀, 溶液与材料表面的接触是必不可少的, 超疏水超亲气涂层在水下所产生的连续气膜则有效地隔绝了水和材料表面, 阻止了腐蚀的产生. Zhang 等[54] 在钛箔基底表面制备了二氧化钛转化膜, 经过化学修饰表现出超疏水性, 经过电化学阻抗测试发现, 基底在盐水电解质溶液中浸泡 90 天仍保持优良的耐腐蚀性. Yuan 等[55] 使用含氟的低表面能聚合物修饰铜基底制备了具有优异性能的抗腐蚀表面.

4.3 防 雾

雾气是自然界普遍存在的现象, 对玻璃、镜子等光学设备的使用有着极大的干扰和影响. 在日常生活和科技开发中, 防雾都是非常重要的技术手段. 利用超浸润性质进行防雾的材料主要分为两种: 1) 超疏水防雾材料; 2) 超亲水防雾材料.

具有防雾功能的超疏水材料是受到蚊子以及苍蝇等昆虫的复眼结构启发而制备的. 蚊子复眼独特的微纳米分级结构可以抵抗雾滴极大的拉普拉斯压力, 能够有效地防止雾滴浸入结构内部, 由于微纳尺度和线张力的作用, 复眼上液滴处于 Wenzel 态时的自由能高于 Cassie 态, 这抑制了雾滴在结构底部的形成. 而微米结构之间形成的液滴受毛细力的驱动在长大过程中自内而外排出, 形成大液滴滚落表面. 受到昆虫眼睛的启发, 科学家制备了多种干型防雾材料.

在雾气环境下, 超亲水防雾涂层上的液滴并不会形成分散附着分布而是迅速铺展形成连续的水膜, 从而起到防雾的作用. 常见的超亲水防雾材料有二氧化钛超亲水薄膜、超亲水聚合物薄膜以及超亲水粗糙结构多孔材料薄膜. Li 等[56] 通过精确地控制微纳米结构以及化学成分, 制备了蛾眼型仿生防反射防雾超亲水聚合物薄膜, 该薄膜在先进光学设备上有着广阔的应用前景. Park 等[57] 通过一步二氧化硅纳米粒子涂层法制备了具有防雾以及防反射性能的超亲水涂层, 这种涂层可以有效提高固态燃料敏化太阳能电池的效率.

4.4 油水分离

油水分离一直是困扰世界的难题. 随着工业发展, 海洋油污染、工业漏油事故频发, 如何高效地进行油水分离成为亟待解决的问题. 超浸润材料作为新兴智能材料, 为解决油水分离问题提供了新思路. 基于超浸润材料的油水分离材料主要分为两类: 1) 超疏水/超亲油材料; 2) 超亲水/超疏油材料.

Feng 等[58] 制备了有特氟龙涂层的超疏水/超亲油不锈钢网, 首次利用超亲油材料进行了油水分离工作. Zhang 和 Seeger[59] 通过化学气相沉积法制备了超疏水/超亲油聚酯织物. 该织物具有高分离效率并且可以回收再利用. Zhang 等[60] 制备了疏水亲油的碳纳米管海绵, 具有互通的三维网络结构, 该海绵具有极高的稳定性可以克服反复的压迫, 表现出高选择性和可回收能力. Sun 等[61] 制备了碳纤维气凝胶, 实现了对油和有机溶剂的高效可循环吸附. 通过分子设计, 以巯基-双键点击反应制备了含有硫醚链段的桥联倍半硅氧烷前驱体, 其凝胶可直接在室温下真空干燥得到优异弹性的气凝胶, 这种新型干燥技术极大地简化了气凝胶的制备, 经疏水改性后表现出优异的吸油性能, 可在几秒内吸附自重十几倍的甲苯, 实现快速油水分离. Zhang 等[62] 将荷叶表面微纳米多尺度结构与贻贝强黏附特性结合, 制备出利用聚多巴胺修饰的微粒表面, 进一步制得磁性超疏水/超亲油颗粒, 实现了油水分离并在磁场控制下对油进行定向输运.

最近, Xue 等[63] 设计了新型的超亲水/超疏油水凝胶网格涂层, 实现了选择性地从油水混合物 (汽油、柴油、植物油、原油等) 中将水排除, 该材料具有循环使用、抗油污染的特性. 与常用的超疏水/超亲油材料不同, 这项工作实现了油水分离功能材料的新尝试. Gao 等[64] 选择了超亲水/超疏油硝酸纤维素膜 (NC), 在膜上进行机械打孔, 得到了双尺度孔洞 p-NC 膜 (perforated NC 膜), 这种膜材料实现了高效率的油水分离. Wang 等[65] 通过纤维素溶解再生以及成孔剂占位的方法制备了多孔

纤维素海绵. 该材料无需化学修饰即表现出了空气中亲水亲油、水下超疏油的性质, 在各类水性溶液中对各种油滴均表现出超疏油的性质. 海绵表层的纳米尺度微孔有效地阻止了微小油滴的渗透, 而水则可以快速通过海绵实现油水分离. 该材料表现出了极高的分离效率以及良好的抗油污污染的性质.

4.5 防覆冰

覆冰问题对公路、飞机、雷达等其他室外设施设备的正常运行造成严重的影响和干扰, 而传统的除冰手段需要花费大量的人力物力. 生产生活中解决覆冰的方法主要分为两类: 防冰和除冰. 防冰是指采取有效的办法延缓固体表面结冰, 而除冰是指在结冰发生后, 到达一定界限时采取主动或被动手段除去固体表面覆冰. 基于仿生超浸润材料的防结冰策略主要分为两种: 1) 延缓和防止覆冰形成的超疏水防结冰材料; 2) 能够使覆冰轻易滑走的超亲水除冰材料.

Tourkine 等 [66] 揭示了超疏水多尺度表面可以有效地延缓结冰过程. 超疏水防结冰材料基于超疏水材料可以减少水滴与表面的接触面积, 从而延缓结冰速率, 同时可以减少水滴在材料表面的附着, 使水滴不易积累或在结冰之前滚落表面. 超疏水表面的气层可以作为隔绝传热的壁垒, 在这个过程中起到了关键作用. 当过冷度不大时, 过冷水结冰需要克服的能垒较大, 所以表面上的过冷水需要等一段时间后才能变冰. 因而, Zhang 等提出并构建了能使过冷水在结冰前自动移离的防冰表面材料. 受孢子与冷凝水合并时将表面能转化为动能后使孢子得以传播这个现象的启发, 构筑了能使冷凝水合并后自动快速弹离的表面材料. 通过制备对冷凝微米水滴具有系列黏附功的表面, 研究了冷凝水滴合并跳离与黏附功的相互关系, 提出了过冷水快速移离材料表面的阻力主要来源于固体表面对水的黏附力的结论. 针对冷凝水滴与材料表面的黏附功随着温度降低、过饱和度增加而变大, 使冷凝水滴跳离表面效率降低甚至无法跳离的情况, 利用气-液-固三相线钉扎效应 (pinning of the three phase contact line), 在具有纳米结构的材料表面上引入与冷凝水滴尺寸相当的微米结构, 使冷凝水滴在长大过程中由于在微米结构边界的钉扎效应而偏离球形, 从而增大了水滴的表面能. 同时利用三相线在微米结构边缘的钉扎效应, 减小了冷凝水滴与材料表面的接触面积, 使冷凝水滴与材料表面的黏附功变小, 实现了在零度以下、高过饱和度条件下, 冷凝水滴的能够高效率跳离的表面材料 [67]. 将这种材料应用于防冰试验, 发现表面上冰霜的生成得以大大延缓. 冷凝水的有效跳离不但对防覆冰有重要意义, 在雾水收集、冷凝换热及热二极管中都有重要的应用.

当过冷度较大时, 如零下 40 °C 或更低的温度, 冷表面上结冰不可避免. 针对这种情况, Chen 等 [68] 通过研究具有不同结构和化学组成的系列材料表面与冰的黏附功, 提出了决定冰黏附力的主导因素是机械锁交力的分析, 从而得出有微纳结构的超疏水表面不能有效降低冰黏附力的结论. 为了有效降低冰与材料表面的黏附力, 实现材料表面上的冰能在自然风力或自身重力的作用下自行脱落, 受滑冰运动启发, 进一步构建了亲水高分子和无机材料的复合涂层. 其中亲水高分子能降低水活性, 使液态水的冰点和冰的融点得以降低, 这样冰与基材之间能够形成一层液态水润滑层, 从而使基材表面的冰能在风力或重力的作用下自动脱离基材表面, 达到防冰的效果. 而无机材料的引入大大提高了涂层表面的机械强度和耐磨性, 能够延长涂层的使用寿命, 使这种复合涂层具有重要的实际应用意义 [69]. 另外, Dou 等 [70] 利用风洞试验证实了所制备的具有水润滑层的高分子涂层上的冰能在强劲风的作用下自动脱落.

超疏水表面的防覆冰作用主要在于通过使过冷液滴在结冰前滚落表面而延缓结冰, 适用于对覆冰更加敏感的设备, 其缺点是在湿度较大或温度极低的情况下效果不好. 而超亲水表面的防覆冰作用则在于在表面结冰后, 固体表面与覆冰之间形成由水构成的超润滑表面, 使得覆冰在风等外力作用下脱落表面, 适用于极低的温度条件以及可以耐受一定结冰而不影响正常工作的设备, 其缺点是覆冰受风力等造成的不均匀或不同期滑落可能会造成安全事故. 相对于传统的热力融冰法以及机械除冰法 (振动、刮铲、电磁), 两种仿生超浸润防覆冰表面都体现出了新型智能材料低能源浪费、低环境污染以及低人力浪费的优势.

4.6 化学反应

通常情况下, 浸润性并没有被考虑为影响化学反应的因素, 然而, 在涉及多相反应物生成物的化学反应体系中, 浸润性作为调节固-气-液相互作用的重要工具, 近年来已经得到了科学家积极的探索.

在气相参与或生成的电化学反应中, 界面的浸润性会显著影响气-液在固体电极表面的行为. Lu等[71]通过设计制备了具有微纳米粗糙结构的超亲水/超疏气MoS_2电极, 这种超疏气电极可以在电解水析出氢气的反应中凭借对生成物氢气的超低黏附使得氢气泡可以轻松脱离电极, 从而减小生成物浓度并避免因固-气黏附导致的电极与电解液的隔离, 从而得到了极高的析氢反应效率. 最近, Lu等[72]进一步制备了微纳米结构超亲水铜薄膜, 并将其运用于发生肼还原生成氮气反应的燃料电池, 获得了较高的电池效率以及良好的稳定性. 最近, Lei等[73]制备了超疏水/超亲气富氧酶生物传感器, 该表面可以在电解质中高效地收集氧气, 形成一层氧气膜, 为氧还原反应提供较大的三相接触界面, 实现了高效稳定的氧还原反应测试.

Wu等[74]使用超疏水微米硅柱阵列基底作为电极, 凭借基底的疏水性使液滴固定于硅柱顶端, 将电化学反应限域于硅柱顶端的固-气-液三相接触界面, 制备出形貌可以调控的“金花”阵列. Wang等[75]将硫化氢气体通过硅柱表面的连续气膜导入反应, 从而在三相接触界面发生反应生成各类金属硫化物, 比如CdS, PbS, MnS, Ag_2S, CuS以及CdS-PbS复合物, 通过对硅柱浸润性的调控实现了生成物形貌的控制. Ding等[76]探索了界面浸润性对微生物细胞外电荷传递过程行为的调控, 最终在亲水电极上实现了比疏水电极上增强十倍的生物电流. 研究证明亲水表面可以有效诱导还原态血红素分子更多地暴露于生物膜之外, 实现与溶液中核黄素分子的有效结合, 协同作用传递电子到电极上. 这项研究首次揭示了利用非电化学方法调控电荷传递行为的方法.

4.7 绿色印刷

传统印刷技术存在环境污染、资源浪费等问题, 而浸润性在印刷技术中扮演了重要的角色, 对于发展传统印刷技术的大量研究都聚焦于精准操控油墨在表面的图案化排列上.

平板印刷技术基于阳极氧化铝平板, 平板上的疏水性和亲水性区域选择性地被油性墨水和水浸润. 在彩色印刷中, 平板的浪费是影响印刷效率的关键性因素. Nakata等[77]发明了一项新的平板印刷技术, 利用钛基底上的超亲水和超疏水图案, 使彩色印刷的分辨率达到每英寸150行. 而氧化钛基底可以在紫外光催化分解之后回收再利用. 这项技术可以有效地减少资源浪费和环境污染. Tian等[78]报道了通过各向异性浸润性和各向异性实现的用于印刷技术的液体图案化浸润性转换. 在印刷过程中, 由超疏水氧化锌纳米棒阵列排列的表面图案的浸润性可以从Cassie 态转换为Wenzel态. 为了提高图案表面的机械强度和浸润性的可控性, 制备出了整齐排列的用于可再生印刷的纳米孔阵列, 这是一种新型的液体印刷技术.

基于对传统印刷技术的探索与改进, Tian等[79]提出了一种非感光、无污染、低成本的直接打印制版技术: 将特制转印材料精确打印在超亲水版材上, 通过转印材料与版材纳米尺度界面性质的调控, 在打印的印版上形成具有相反浸润性(超亲油/超亲水)的纳米微区, 实现直接制版印刷. 与现有印刷制版技术相比, 该技术摒弃了感光成像的思路, 有效缩短了制版流程, 大大降低了制版成本; 制备过程无需避光操作, 并彻底克服了感光冲洗过程中的化学污染问题; 此外, 用过的印版可以回收, 是一种绿色的高质量快速制版技术, 具有多方面的综合优势.

4.8 癌细胞捕获

癌症是当今世界上最具挑战性的医学问题之一, 全球癌症死亡人数持续增加, 成为导致人类死亡的重要因素. 对于癌症的治疗而言, 早期诊断非常重要, 发展高效选择性识别癌症早期诊断材料具有重要的意义.

Zhang等[80]通过电化学方法制备了与之相似的分型金纳米结构. 该结构可以通过增强与癌细胞的拓扑相互作用实现血液中痕量癌细胞的高效捕获. 通过施加微小的电压, 这些捕获的癌细胞又可以被高效地释放. 这一工作为血液中痕量癌细胞进一步的基因分析、抗癌药物的筛选提供了一个很好的平台.

近年来, 循环肿瘤细胞等稀有细胞的高效快速检测已成为肿瘤检测与研究的热点并开始临床应用. Yang 等[81] 以烟灰为模板, 快速有效地构筑了一种新型的树枝状纳米二氧化硅涂层. 在修饰肿瘤相关黏附抗体之后, 这种纳米涂层可以非常有效地从血液中直接提取稀有癌细胞. Li 等[82] 利用抗体修饰的还原氧化石墨烯基底与循环肿瘤细胞的多重匹配作用, 达到对循环肿瘤细胞非常高的特异性捕获.

Liu 等[83] 通过将柔性聚合物与特异性识别分子、表面结构相结合, 制备了软聚苯乙烯纳米管细胞捕获基底. 该基底能实现对血液中乳腺癌细胞的快速、高效、高特异性的捕获, 并且具有良好的细胞相容性.

4.9 其他应用

除了上面介绍的应用之外, 仿生多尺度超浸润表面还在微流体、集水、水下减阻等领域发挥了重要作用. 得益于对于液体的高移动速率, 低黏附超疏水表面成为基于液滴的微流系统的理想原件. Mumm 等[84] 制备了铜基超疏水表面, 可以用于线诱导的液滴微流体系统. 而在本文前段部分已经介绍了仿生蜘蛛丝纤维以及仿生仙人掌针刺材料的优异集水性能. 对于水下的超疏水材料而言, 由于气膜的存在可以显著减小材料表面在水下的阻力, 这种超疏水水下减阻材料在军事领域具有潜在的应用前景.

4.10 应用现状及前景分析

仿生多尺度超浸润界面材料以其独特的性质在建筑业、工农业生产、医疗、国防军事等领域具有较为广阔的应用前景. 目前, 具有自清洁功能的玻璃、优异防水性能的织物、金属以及合金表面的超疏水防腐蚀涂层、室外天线的防结冰涂层、以超浸润表面为基础的绿色打印纸版设备和超浸润微流体控制设备等已经在人们的生产生活中得到了较为广泛的应用. 超浸润界面材料符合新型环保的消费理念, 是新型智能材料中的研究前沿领域. 然而, 目前大多数的超浸润界面材料存在着实验条件苛刻、步骤繁琐以及成本高昂等问题, 许多良好性能的最新研发的超浸润材料并没有实现产业化. 同时, 已经投入市场的超浸润表面也存在着表面微观结构耐磨性低、易老化磨损、易污染等影响使用寿命的缺点. 目前, 相当一部分科学家已经在着力研究制备成本合理、恶劣条件下坚固耐用以及抗污染可循环使用的的超浸润界面材料, 而工业上制备工艺的优化以及制备方法的创新也将会使得超浸润材料在实际应用领域发挥更重要的作用.

5 结论与展望

本文主要介绍了仿生多尺度超浸润界面材料的发展历史、固体表面浸润性的理论基础, 自然界中特殊功能浸润性表面的原理揭示和仿生设计以及超浸润材料在生产生活中的应用前景. 基于超浸润材料的广阔应用前景, 越来越多的科学家将会对其进行更加深入的探索和研究. 在基础研究方面, 目前超浸润界面材料仅仅局限于水-固体系, 对水-油-固体系只进行了初步的探索性研究, 将水换成有机溶液或者气体, 把固体换成凝胶类材料, 将会使超浸润界面材料成为一个不可预测的庞大的对众多学科产生重大影响的科学前沿. 在应用研究方面, 目前为止, 超浸润界面材料已经在传统催化、电化学等领域取得了重大成就, 未来在对超浸润材料的深入研究基础上, 发展规模化制备技术, 实现仿生多尺度超浸润界面材料在资源、能源、环境和生物医学等领域的广泛应用指日可待.

参考文献

[1] Adams J, Pendlebury D 2011 *Global Research Report: Materials Science and Technology, Thomson Reuters Science Watch*

[2] All Nobel Laureates in Chemistry, Nobelprize.org

[3] Barthlott W, Neinhuis C 1997 *Planta* 2021

[4] Li H J, Wang X, Song Y L, Liu Y Q, Li Q S, Jiang L, Zhu D B 2001 *Angew. Chem. Int. Ed.* **113** 1793

[5] Feng L, Li S H, Li Y S, Li H J, Zhang L J, Zhai J, Song Y L, Liu B Q, Jiang L, Zhu D B 2002 *Adv. Mater.* **14** 1857

[6] Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem.* **28** 988

[7] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546

[8] Verho T, Korhonen J T, Sainiemi L, Jokinen V, Bower C, Franze K, Franssila S, Andrew P, Ikkala O, Ras R H A 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 10210

[9] Zheng Y M, Gao X F, Jiang L 2007 *Soft Matter* **3** 178

[10] Liu M J, Wang S T, Wei Z X, Song Y L, Jiang L 2009 *Adv. Mater.* **21** 665

[11] Wong T S, Kang S H, Tang S K, Smythe E J, Hatton B D, Grinthal A, Aizenberg J 2011 *Nature* **477** 443

[12] Liu M J, Xue Z X, Liu H, Jiang L 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 8348

[13] Su B, Wu Y C, Jiang L 2012 *Phys. Chem. Soc. Rev.* **41** 7832

[14] Tian Y, Su B, Jiang L 2014 *Adv. Mater.* **26** 6872

[15] Young T 1805 *Philos. Trans. R. Soc. London* **95** 65

[16] Vogler E A 1998 *Adv. Colloid Interface Sci. Lett.* **74** 69

[17] Neinhuis C, Barthlott W 1997 *Ann. Bot.* **79** 667

[18] Malvadkar N A, Hancock M J, Sekeroglu K, Dressick W J, Demirel M C 2010 *Nat. Mater.* **9** 1023

[19] Chu K H, Xiao R, Wang E N 2010 *Nat. Mater.* **9** 413

[20] Cai Y, Lin L, Xue Z X, Liu M J, Wang S T, Jiang L 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 809

[21] Feng L, Zhang Y N, Xi J M, Zhu Y, Wang N, Xia F, Jiang L 2008 *Langmuir* **24** 4114

[22] Bhushan B, Her E K 2010 *Langmuir* **26** 8207

[23] Jin M H, Feng X J, Feng L, Sun T L, Zhai J, Li T J, Jiang L 2005 *Adv. Mater.* **17** 1977

[24] Gao X F, Yan X, Yao X, Xu L, Zhang K, Zhang J H, Yang B, Jiang L 2007 *Adv. Mater.* **19** 2213

[25] Sun Z Q, Liao T, Liu K S, Jiang L, Kim J H, Dou S X 2014 *Small* **15** 3001

[26] Hu D L, Chan B, Bush J W 2003 *Nature* **424** 663

[27] Gao X F, Jiang L 2004 *Nature* **432** 36

[28] Koh J S, Yang E J, Jung G P, Jung S P, Son J H, Lee S I, Jablonski P G, Wood R J, Kim H Y, Cho K J 2015 *Science* **349** 517

[29] Su B, Wang S T, Song Y L, Jiang L 2011 *Soft Matter* **7** 5144

[30] Chen H W, Zhang P F, Zhang L W, Liu H L, Jiang Y, Zhang D Y, Han Z W, Jiang L 2016 *Nature* **532** 85

[31] Seymour R S, Hetz S K 2011 *J. Exp. Biol.* **214** 2157

[32] Chen X, Wu Y C, Su B, Wang J M, Song Y L, Jiang L 2012 *Adv. Mater.* **24** 5884

[33] Zheng Y M, Bai H, Huang Z B, Tian X L, Nie F Q, Zhao Y, Zhai J, Jiang L 2010 *Nature* **463** 640

[34] Chen Y, Zheng Y M 2014 *Nanoscale* **6** 7703

[35] Bai H, Sun R Z, Ju J, Yao X, Zheng Y M, Jiang L 2011 *Small* **7** 3429

[36] Bai H, Tian X L, Zheng Y M, Ju J, Zhao Y, Jiang L 2010 *Adv. Mater.* **22** 5521

[37] Xue Y, Chen Y, Wang T, Jiang L, Zheng Y M 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 7156

[38] Feng S L, Hou Y P, Xue Y, Gao L C, Jiang L, Zheng Y M 2013 *Soft Matter* **9** 9294

[39] Du M, Zhao Y, Tian Y, Li K, Jiang L 2016 *Small* 121000

[40] Ju J, Bai H, Zheng Y M, Zhao T Y, Fang R C, Jiang L 2012 *Nat.Commun.* **3** 1247

[41] Ju J, Xiao K, Yao X, Bai H, Jiang L 2013 *Adv. Mater.* **25** 5937

[42] Cao M Y, Ju J, Li K, Dou S X, Liu K S, Jiang L 2014 *Adv. Fount. Mater.* **24** 3235

[43] Li K, Ju J, Xue Z X, Ma J, Feng L, Gao S, Jiang L 2013 *Nat. Commun.* **4** 2276

[44] Yu C M, Cao M Y, Dong Z C, Wang J M, Li K, Jiang L 2016 *Adv. Funct. Mater.* DOI:10.1002/adfm.201505234

[45] Wang Q B, Su B, Liu H, Jiang L 2014 *Adv. Mater.* **26** 4889

[46] Wang Q B, Meng Q A, Chen M, Liu H, Jiang L 2014 *ACS Nano* **8** 8757

[47] Wang Q B, Meng Q A, Wang P W, Liu H, Jiang L 2015 *ACS Nano* **9** 4362

[48] Meng Q A, Wang Q B, Liu H, Jiang L 2014 *NPG Asia Mater.* **6** e125

[49] Cyranoski 2001 *Nature* **414** 240

[50] Xu Q, Wan Y Y, Hu T S, Liu T X, Tao D S, Niewiarowski P H, Tian Y, Liu Y, Dai L M, Yang Y Q, Xia Z H 2015 *Nat. Commun.* **6** 8949

[51] Liu X L, Zhou J, Xue Z X, Gao J, Meng J X, Wang S T, Jiang L 2012 *Adv. Mater.* **24** 3401

[52] Xu L P, Zhao J, Su B, Liu X L, Peng J T, Liu Y B, Liu H L, Yang G, Jiang L, Wen Y Q, Zhang X J, Wang S T 2013 *Adv. Mater.* **25** 606

[53] Xu L P, Peng J T, Liu Y B, Wen Y Q, Zhang X J, Jiang L, Wang S T 2013 *ACS Nano* **7** 5077

[54] Zhang F, Chen S G, Dong L H, Lei Y H, Liu T, Yin Y S 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 2587

[55] Yuan S J, Pehkonen S O, Liang B, Ting Y P, Neoh K G, Kang E T 2011 *Corros. Sci.* **53** 2738

[56] Li J, Zhu J, Gao X F 2014 *Small* **10** 2578

[57] Park J T, Kim J H, Lee D 2014 *Nanoscale* **6** 7362

[58] Feng L, Zhang Z Y, Mai Z H, Ma Y M, Liu B Q, Jiang L, Zhu D B 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2012

[59] Zhang J P, Seeger S 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 4699

[60] Zhang Y L, Wei S, Liu F J, Du Y C, Liu S, Ji Y Y, Yokoi T, Tatsumi T, Xiao F S 2009 *Nano Today* **4** 135

[61] Sun H Y, Xu Z, Gao C 2013 *Adv. Mater.* **25** 2632

[62] Zhang L, Wu J J, Wang Y X, Long Y H, Zhao N, Xu J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 9879

[63] Xue Z X, Wang S T, Lin L, Chen L, Liu M J, Feng L, Jiang L 2011 *Adv. Mater.* **23** 4270

[64] Gao X F, Xu L P, Xue Z X, Feng L, Peng J T, Wen Y Q, Wang S T, Zhang X J 2014 *Adv. Mater.* **26** 1771

[65] Wang G, He Y, Wang H, Zhang L, Yu Q Y, Peng S S, Wu X D, Ren T H, Zeng Z X, Xue Q J 2015 *Green Chem.* **17** 3093

[66] Tourkine P, Le M M, Quéré D 2009 *Langmuir* **25** 7214

[67] Zhang Q L, He M, Chen J, Wang J J, Song Y L, Jiang L 2013 *Chem. Commun.* **49** 4516

[68] Chen J, Liu J, He M, Li K Y, Cui D P, Zhang Q L, Zeng X P, Zhang Y F, Wang J J, Song Y L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 111603

[69] Chen J, Dou R M, Cui D P, Zhang Q L, Zhang Y F, Xu F J, Zhou X, Wang J J, Song Y L, Jiang L 2013 *Appl. Mater. Interfaces* **5** 4026

[70] Dou R M, Chen J, Zhang Y F, Wang X P, Cui D P, Song Y L, Jiang L, Wang J J 2014 *Appl. Mater. Interfaces* **6** 6998

[71] Lu Z Y, Zhu W, Yu X Y, Zhang H C, Li Y J, Sun X M, Wang X W, Wang H, Wang J M, Luo J, Lei XD, Jiang L 2014 *Adv. Mater.* **26** 2683

[72] Lu Z Y, Sun M, Xu T H, Li Y J, Xu W W, Chang Z, Ding Y, Sun X M, Jiang L 2015 *Adv. Mater.* **27** 2361

[73] Lei Y J, Sun R, Zhang X C, Feng X J, Jiang L 2016 *Adv. Mater.* **28** 1477

[74] Wu Y C, Liu K S, Su B, Jiang L 2014 *Adv. Mater.* **26** 1124

[75] Wang S S, Wu Y C, Kan X N, Su B, Jiang L 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 7007

[76] Ding C M, Lü M L, Zhu Y, Jiang L, Liu H 2015 *Angew. Chem.* **127** 1466

[77] Nakata K, Nishimoto S, Kubo A, Tryk D, Ochiai T, Murakami T, Fujishima A 2009 *Chem. Asian J.* **4** 984

[78] Tian D L, Chen Q W, Nie F Q, Xu J J, Song Y L, Jiang L 2009 *Adv. Mater.* **21** 3744

[79] Tian D L, Song Y L, Jiang L 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 5184

[80] Zhang P C, Chen L, Xu T L, Liu H L, Liu X L, Meng J X, Yang G, Jiang L, Wang S T 2013 *Adv. Mater.* **25** 3566

[81] Yang G, Liu H L, Liu X L, Zhang P C, Huang C, Xu T L, Jiang L, Wang S T 2014 *Adv. Healthcare Mater.* **3** 332

[82] Li Y Y, Lu Q H, Liu H L, Wang J F, Zhang P C, Liang H G, Jiang L, Wang S T 2015 *Adv. Mater.* **27** 6848

[83] Liu X L, Chen L, Liu H L, Yang G, Zhang P C, Han D, Wang S T, Jiang L 2013 *NPG Asia Mater.* **5** e63

[84] Mumm F, Helvoort A T J V, Sikorski P 2009 *Acs Nano* **3** 2647

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Bioinspired multiscale interfacial materials with superwettability*

Wang Peng-Wei[1)] Liu Ming-Jie[1)†] Jiang Lei[1)2)‡]

1) (*Key Laboratory of Bio-Inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China*)

2) (*Laboratory of Bioinspired Smart Interfacial Science, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 22 June 2016; revised manuscript received 1 August 2016)

Abstract

Nature always supplies inspirations to scientists and engineers. Many newfangled materials have been fabricated by learning from and mimicking nature. In daily life and industrial processes these bioinspired novel materials have been widely used. The special wettability of natural organisms is significant to their life and attractive to researchers, which inspires us to fabricate the functional interfacial materials with high performances. In the last decade, the bioinspired multiscale interfacial materials exhibiting superwettability have emerged as a new type of functional material. Superwettable materials offer great chances to solve numerous issues ranging from fundamental research to practical exploration, and from bionic philosophy to fabricating technology. Inspired by nature's example, researchers developed a series of scientific strategies of new materials and fabricating methods, technologies, and applications. Based on the requirement of developing advanced materials in the fields of energy, environment, healthcare and resource, superwettable materials possessing binary cooperative nanostructure have been widely investigated to solve scientific and technical problems. In this review, we firstly present the development history of bioinspired multiscale interfacial materials with superwettability and the theoretical basis of the wettability of solid surfaces. Secondly, the principles of superwettable functional surfaces in nature is revealed and the bionic designs of bioinspired materials are discussed in detail. Meanwhile the typical applications of superwettable materials such as self-cleaning, oil-water separation and green printing are introduced. Finally, the perspectives of the future development of bioinspired superwettable materials are proposed for further studying the superwettable materials.

Keywords: bioinspired, multiscale structure, wettability of solid surface, interfacial materials

PACS: 68.03.Cd, 68.08.–p, 68.35.Ct, 68.35.Np **DOI:** 10.7498/aps.65.186801

* Project supported by the National Basic Research Program for of China (Grant No. 2013CB933000), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21421061, 21431009, 21434009, 21504098), the Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJZD-EW-M03), and the 111 Project, China (Grant No. B14009).

† Corresponding author. E-mail: liumj@buaa.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jianglei@iccas.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

软物质中的理性连续介质力学基础

陈恩惠　杨锦鸿　李栋　赵亚溥

On the theoretical basis of rational continuum mechanics in softmatter

Chen En-Hui　Yang Jin-Hong　Li Dong　Zhao Ya-Pu

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, **65**, 188103 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.188103
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188103
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于第一性原理计算 Rh 含量对 Ir-Rh 合金力学性能的影响
Effect of Rh content on the mechanical properties of Ir-Rh alloy based on the first principle
物理学报.2016, 65(15): 156201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156201

钝感高能炸药三氨基三硝基苯高温高压下热力学性质的分子动力学模拟研究
A molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene under high pressure and high temperature
物理学报.2016, 65(6): 066201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066201

La^{3+} 存在形式对白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃性能的影响
Effect of existence form of La^{3+} on the properties of the Bayan Obo Mine tailing glass ceramics
物理学报.2015, 64(19): 196201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196201

一个新的自由能函数对介电高弹薄膜的多组等双轴预拉伸下力电耦合实验的预测
A new free energy model for predicting the qual-biaxial tests of dielectric elastomers
物理学报.2015, 64(18): 184601　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.184601

喷射成形 FGH4095 的热变形特征
Hot deformation behavior of spray formed FGH4095
物理学报.2012, 61(21): 218102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.218102

专题: 软物质研究进展

软物质中的理性连续介质力学基础*

陈恩惠[1)2)] 杨锦鸿[1)2)] 李栋[1)2)] 赵亚溥[1)2)†]

1) (中国科学院力学研究所, 非线性国家重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

(2016 年 8 月 9 日收到; 2016 年 9 月 12 日收到修改稿)

本文介绍了理性连续介质力学在软物质研究中的意义与特点, 简要回顾了软物质的理性连续介质力学背景与发展, 重点介绍了关于软物质主要力学模型的本构关系: 熵弹性、超弹性本构关系、黏弹性本构关系、多孔弹性介质本构关系、非牛顿流体本构关系, 以及近年来这些模型在生物体系如细胞、肌肉、血管、脑组织, 非生物体系如移动接触线、复合软材料, 以及 3D/4D 打印等体系中的应用. 在此基础上, 结合近几年国内外软物质力学研究进展与应用需求, 提出了学科关键科学问题和前沿问题, 指出了软物质理性连续介质力学在软物质-硬物质界面相互作用力学, 发展活性软材料多场耦合的弹性理论模型, 加强与其他相关学科的联系等方面的发展方向.

关键词: 软物质, 连续介质力学, 理性力学, 本构方程

PACS: 81.40.Jj, 83.10.Ff, 83.10.Gr, 46.05.+b **DOI:** 10.7498/aps.65.188103

1 引 言

软物质是指所有处于固体和理想流体之间的复杂态物质, 包括液晶、聚合物、薄膜、泡沫、表面活性剂、乳状液、胶体、颗粒物质、生物大分子、细胞、生物组织等[1−3]. 软物质研究是典型的多场耦合 (化学场、电场、磁场、热场等)、多学科交叉 (物理、力学、化学、生物等学科)、跨时间-空间尺度 (从纳秒到秒, 从原子尺度到宏观尺度) 的具有广泛研究对象的重要科学问题. 软物质除了具有柔软性和复杂性外, 一个基本特征是对微小的外界刺激产生大的响应, 诸如力、声、光、电、磁、热、pH 值等刺激, 均可能引起软物质的运动变形[4].

软物质具有极其广阔的应用前景, 与人们的日常生活、生命活动、工业技术发展、社会资源需求、自然与环境保护等各个方面密切相关, 占有重要的地位[5]. 例如, 药品、化妆品的作用机理, DNA、蛋白质等生物大分子及细胞、组织、器官等的运动、变形规律, 液晶等柔性电子器件的应用, 肿瘤等重大疾病的检测, 油气的开采、运输、分离、加工的过程, 以及泥石流等自然灾害的防范与预测等广泛的领域.

然而, 软物质作为复杂系统, 表现出许多独特的现象, 具有涌现 (emergence) 的特征, 即不能用其中单个个体的行为简单累加来推导整体现象[6,7]; 其运动变化规律不能用传统的流体、固体理论全面描述. 构成软物质的基元复杂, 多数是结构颇为复杂的链状和支状分子或分子集团 (如聚合物分子), 并且这些分子本身具有不同的官能团, 对周围介质具有不同的响应, 且可能自组装形成各种复杂结构 (蛋白质折叠等), 这种复杂性使得一般流体和固体的本构关系难以适用于软物质[3]. 软物质组成复杂, 常是多相集合体, 且往往涉及与硬物质的界面相互作用, 因此软物质的运动和变化规律

* 国家自然科学基金 (批准号: U1562105, 11372313)、中科院创新交叉团队项目、前沿科学研究重点计划 (批准号: QYZDJ-SSW-JSC019) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (批准号: XDB22040401) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yzhao@imech.ac.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

呈现出许多独特现象, 与一般流体和固体迥异. 软物质中结构单元之间的作用力弱, 表、界面作用力, van de Waals 力等在一般流体和固体中作用较小的力, 可能在软物质中起到主导作用. 此时传统的流体/固体理论已无法全面刻画软物质所呈现的许多独特现象. 因此软物质的力学理论研究受到了学术界的普遍关注, 已成为国际上受到普遍重视的学科领域.

理性连续介质力学是软物质运动变化规律研究的有力工具. 理性力学 (rational mechanics) 是力学中的一门横断学科, 研究对象不限于某一领域或某种物质, 横贯于众多力学分支学科中. 理性力学力图用统一的观点和严密的逻辑推理研究力学的带有共性的基础问题, 以建立力学的公理化体系 [8,9]. 理性力学是连续介质力学的理论基础. 连续介质力学最基本的假设是“连续介质假设”: 认为真实的流体和固体可以近似看作由连续的、充满全空间的介质组成, 物质的宏观性质受牛顿力学的支配. 连续介质力学是处理连续介质宏观性质的力学, 重点研究带有共性的公理体系、守恒律、建立本构关系所需的客观性要求等. 连续介质力学大致分为固体力学、流体力学和流变学. 其中, 流变学的内容与软物质存在很大重叠. 一切连续介质必须满足质量守恒定律、动量守恒定律、角动量守恒定律、能量守恒定律, 当考虑热力学时, 还需要 Clausius-Duhem 和 Clausius-Planck 不等式. 本构关系是介质应力张量和应变张量之间的关系, 也是连续介质力学的核心内容. 连续介质力学的八大本构公理分别为: 因果性公理, 确定性公理, 等存在公理, 客观性公理, 物质不变公理, 邻域公理, 记忆公理, 相容性公理 [10−13]. 如何建立具有普遍意义的本构关系, 是理性连续介质力学的核心问题, 而且也是最困难的问题. 因此研究软物质的理性连续介质力学, 必然是研究软物质运动和变形规律的基本任务. 软物质的理性连续介质力学已经有许多进展, 并且表现出广阔的应用前景, 如在神经心理学、脑科学 [14]、组织器官等生物医学领域得到了大量应用.

人们接触软物质已有很长的历史, 软物质前期的研究散布于流变学、生物医学等许多领域, 例如对液晶、聚合物、生物膜、泡沫、生物大分子、颗粒物质等若干体系的研究工作. 但将软物质作为一类普遍物质形态进行深入的物理研究还只有 20 年左右的时间. 自从 1991 年 Pierre-Gilles de Gennes 明确提出软物质的概念以来, 软物质物理已成为凝聚态物理领域的热点之一 [2]. 进入 21 世纪以来, 软物质的研究更加活跃, 这是因为软物质物理和化学是连接生命科学和纳米科技的重要桥梁. 相比于软物质在物理、化学、生物学科的研究, 软物质力学研究具有自身独特的优势, 力学的观点、力学建模方法和力学计算手段的引入, 为软物质带来深刻的鉴察力, 丰富了软物质研究的模型和方法 [15], 已经成为当前力学的研究前沿.

软物质研究对象的广阔性, 扩大了理性连续介质力学的研究对象, 拓展了理性连续介质力学的公理体系 [16]; 同时, 理性连续介质力学为软物质提供了有效的研究工具, 丰富了软物质的应用范围.

本文重点介绍软物质连续介质力学的主要模型及本构关系, 以及近年来这些模型在一些重要体系中的应用. 在此基础上, 结合国内外软物质力学研究进展和重大应用需求, 提出了软物质理性连续介质力学理论在固-液界面动力学、耦合外场作用、学科间交叉融合方面的发展方向.

2 理性连续介质力学基础

软物质研究体系具有多样性和多相性的特点, 为建立软物质的本构模型提出了大的挑战. 总体来看, 软物质中的理性连续介质力学具有广阔的应用前景和发展空间. 下面重点介绍目前软物质的几大类弹性本构关系: 熵弹性, 超弹性本构关系, 黏弹性本构关系, 多孔弹性介质本构关系, 非牛顿流体本构关系 [8].

2.1 熵弹性

软物质的弹性与硬物质的弹性存在显著的区别. 硬物质如陶瓷、金属在变形过程发挥主导作用的是“键力”, 主要为内能改变, 因此称为能弹性. 而软物质如 DNA、细胞膜在变形过程发挥主要作用的是“熵力”, 主要为微观构形数的改变, 即熵能项改变, 因此称为熵弹性. 熵弹性是软物质的基本特征之一 [2]. 熵弹性来自 Helmholtz 自由能的熵能项. 体系的 Helmholtz 自由能为 $F = U - TS$, 即内能 U 与熵能 $-TS$ 的和. 对于软物质, 变形过程的内能变化很小, 体系的自由能变化主要由熵变决定. 这里的熵 $S = k_{\mathrm{B}} \ln \omega$ 为构形熵, ω 为微观构形

数. 例如, 对于单分子力不能引起软物质中共价键破坏的情况, 影响的只能是体系的熵. 对于拉伸的大分子, 可能的微观构形数较少, 对应低熵状态, 而卷曲的大分子可能的微观构形数较多, 对应的熵增加. DNA 分子[17]、液晶、细胞膜等软物质是研究熵弹性的重要对象[18,19].

2.2 超弹性本构关系

超弹性是指物体某一点在任意时刻的内能密度完全由该时刻点的应变状态确定, 即材料存在一个弹性势能函数, 该函数是应变张量的标量函数, 其对应变分量的导数是对应的应力分量, 在卸载时应变可自动恢复. 超弹性的应力和应变为非线性关系, 以弹性能函数的形式一一对应. 多种软物质, 例如凝胶、橡胶、聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 等, 都属于超弹性体. 因此建立超弹性体的本构关系, 对于研究软物质力学是必不可少的. 超弹性体理论由 Green 于 1839 年创立[1,20], 因此又被称为 Green 弹性体. 1894 年, Finger[21] 完成了超弹性体的有限变形理论. 迄今已建立了多种超弹性体的本构模型. 常见的不可压缩弹性本构模型归为三类: 唯象型超弹性本构模型, 基于材料微结构的超弹性本构模型, 唯象和基于微结构的杂交模型 (Gent 模型).

2.2.1 唯象型超弹性本构模型

1) Ogden 模型

1972 年, Ogden[22] 得到了一种适用于不可压缩橡胶类材料大变形情形的本构关系, 即

$$W=\sum_{n=1}^{N}\frac{\mu_n}{\alpha_n}\left(\lambda_1^{\alpha_n}+\lambda_2^{\alpha_n}+\lambda_3^{\alpha_n}-3\right), \tag{1}$$

式中, μ_n 为材料常数 (剪切模量), α_n 为无量纲待定常数, λ_i $(i=1,2,3)$ 为三个方向上的主伸长比, N 为正整数. 在一些特殊取值情况下, Ogden 模型可退化为 neo-Hookean 模型, Mooney-Rivlin 模型或 Varga 模型[23].

Mooney-Rivlin 本构模型是在假设材料是各向同性的、体积变化和滞后可忽略的情况下得到[24]:

$$W=c_{01}\left(I_1-3\right)+c_{10}(I_2-3), \tag{2}$$

式中, c_{01} 和 c_{10} 为材料常数, I_1 和 I_2 分别为应变的第一、第二不变量.

Varga 模型为: 令方程 (1) 中 $N=1$, $\alpha_1=1$, 得到 Varga 模型 $W=\mu_1\left(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3-3\right)$. 由于 Ogden 模型中存在六个参数, 因此模型又被称为 Ogden 六参数本构模型.

2) 多项式模型

该模型是由 Rivlin 和 Saunders[25] 于 1949 年提出的, 它将应变能函数展开成第一主不变量和第二主不变量的多项式形式:

$$W=\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}c_{mn}\left(I_1-3\right)^m\left(I_2-3\right)^n,$$
$$c_{00}=0. \tag{3}$$

1993 年, Yeoh 发现在关于橡胶类材料的本构关系中, $\partial W/\partial I_1$ 应变往往比 $\partial W/\partial I_2$ 大得多, 于是可以忽略 $\partial W/\partial I_2$ 这一项的影响, 在此基础上给出了应变能函数[26]:

$$W=\sum_{i=1}^{\infty}c_{i0}\left(I_1-3\right)^i, \tag{4}$$

该模型称为 Yeoh 模型或退化的多项式模型, 只与第一应变不变量有关, 往往被用来表征填充有炭黑的橡胶材料的力学性能.

3) Veronda-Westmann 模型

1970 年, Veronda-Westmann 提出了该模型来表述皮肤的力学行为, 其应变能函数为[27]

$$W=a\left[\mathrm{e}^{\alpha\left(J_1-3\right)}-1\right]-b\left(J_2-3\right)+g\left(J_3\right), \tag{5}$$

a, b 是材料常数, $g\left(J_3\right)$ 是与应变第三不变量有关的函数. 在后来的研究中, 许多生物组织的本构关系都建立在这一本构模型的基础上. 例如, Humphrey 在 1987 年研究心肌时, 建立了本构方程:

$$W=c\left(\mathrm{e}^{Q}-1\right), \tag{6}$$

其中 c 是材料参数, 而 Q 是由以右 Cauchy-Green 张量为变量的函数. Martins 在 1998 研究骨骼肌时提出的本构关系:

$$W=c_1\left[\mathrm{e}^{c_2\left(J_1-3\right)}-1\right]+c_3\left[\mathrm{e}^{c_4\left(\lambda_f-3\right)}-1\right], \tag{7}$$

其中 J_1 是应变第一不变量; c_1, c_2, c_3, c_4 均为材料常数.

2.2.2 基于材料微结构的超弹性本构模型

1) Arruda-Boyce 模型

1993 年, Arruda 和 Boyce 基于橡胶材料中大分子网状结构的八链描述和其中单个链的非高斯

行为, 提出了一种用于描述该类材料变形的本构关系[28], 该模型有时也被称为八链模型.

2) neo-Hookean 模型

从橡胶类材料中无定形结构中的分子链状网络结构的统计力学出发, Treloar 在 1943 年给出了最简单的适用于橡胶类材料的超弹性本构关系[29]:

$$W = c_1 (I_1 - 3) = \frac{\mu}{2}(I_1 - 3), \tag{8}$$

该模型只与第一应变不变量有关. neo-Hookean 模型是 Ogden 本构模型的特例.

2.2.3 唯象和基于微结构的杂交模型——Gent 模型

1996 年, Gent 通过考虑分子链的极限伸长率的影响, 将应变能函数表示成第一应变不变量 I_1 的对数函数形式, 且包含两个材料常数 μ 和 $J_{\rm m}$[30]:

$$\begin{aligned} W_{\rm Gent} &= -\frac{\mu}{2} J_{\rm m} \ln\left(1 - \frac{I_1 - 3}{J_{\rm m}}\right) \\ &= -\frac{\mu}{2} J_{\rm m} \ln\left(1 - \frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3}{J_{\rm m}}\right), \end{aligned} \tag{9}$$

式中, μ 为微小变形时的剪切模量, $J_{\rm m}$ 为 $I_1 - 3$ 的最大值 (常数). 当 $J_{\rm m} \to \infty$ 时, Gent 模型将退化到 neo-Hookean 模型.

2.2.4 可压缩超弹性体的本构关系

对于可压缩超弹性体, 不仅要考虑形状畸变, 还要考虑体积变化. 相比于不可压缩超弹性体, 可压缩超弹性体的变形梯度和变形张量均需要分解为体积发生变化的部分和体积不变形状畸变部分. 用第二类 Piola-Kirchhoff 应力表示的可压缩超弹性本构关系为[31]:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{T} &= 2\frac{\partial W(\boldsymbol{C})}{\partial \boldsymbol{C}} = \boldsymbol{T}_{\rm vol} + \boldsymbol{T}_{\rm iso}, \\ \boldsymbol{T}_{\rm vol} &= 2\frac{\partial W_{\rm vol}(\rho_{\rm s})}{\partial \boldsymbol{C}} = \rho_{\rm s} p \boldsymbol{C}^{-1}, \\ \boldsymbol{T}_{\rm iso} &= 2\frac{\partial W_{\rm iso}(\overline{\boldsymbol{C}})}{\partial \boldsymbol{C}} = \rho_{\rm s}^{-2/3} \boldsymbol{P} : \overline{\boldsymbol{S}}, \end{aligned} \tag{10}$$

式中, 下标 vol 表示体积膨胀 (volumetric 或 dilatational) 变形, 下标 iso 表示保体积的畸变 (isochoric, distortional) 变形; $W(\boldsymbol{C})$ 为单位参考构形体积下的应变能函数, $\boldsymbol{C}$ 为单位参考构形体积下的右 Cauchy-Green 张量;

$$p = \frac{{\rm d}W_{\rm vol}(\rho_{\rm s})}{{\rm d}\rho_{\rm s}}; \quad \overline{\boldsymbol{S}} = 2\frac{\partial W_{\rm iso}(\overline{\boldsymbol{C}})}{\partial \overline{\boldsymbol{C}}},$$

$\overline{\boldsymbol{C}}$ 为修正的右 Cauchy-Green 变形张量, 满足 $\boldsymbol{C} = \rho_{\rm s}^{2/3}\overline{\boldsymbol{C}}$; $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{I} - \frac{1}{3}\boldsymbol{C}^{-1} \otimes \boldsymbol{C}$ 为相对于参考构形通过 $\boldsymbol{C}$ 表示的投影张量, $\boldsymbol{I}$ 为四阶等同张量; $\rho_{\rm s} = \rho_0/\rho$ 为参考构形和即时构形中物质的密度之比.

用 Cauchy 应力表示可压缩超弹性体的本构关系为

$$\boldsymbol{\sigma} = \underbrace{p\boldsymbol{I}}_{\boldsymbol{\sigma}_{\rm vol}} + \underbrace{\rho_{\rm s}^{-1}\bar{\boldsymbol{F}}\left(\boldsymbol{P} : \bar{\boldsymbol{T}}\right)\overline{\boldsymbol{F}^{\rm T}}}_{\boldsymbol{\sigma}_{\rm iso}}, \tag{11}$$

式中, $\boldsymbol{F}$ 为变形梯度, $\bar{\boldsymbol{F}}$ 为修正的变形梯度, 满足 $\boldsymbol{C} = \boldsymbol{F}^{\rm T}\boldsymbol{F}$, $\boldsymbol{F} = \rho_{\rm s}^{1/3}\bar{\boldsymbol{F}}$.

特别地, 对于横观各向同性超弹性体, 其弹性张量的独立常数减少到 5 个, 一点的应变和应力状态除了和局部的变形梯度张量有关外, 还和材料的对称轴, 即纤维方向有关. 应用如血管等纤维状的生物器官, 在第 3 节有详细讨论.

超弹性体的本构模型在各种活性软材料中已得到广泛应用, 例如柔性电子器件. 针对许多新出现的材料, 新的力学理论和模型还在完善和发展, 以更好地描述材料的性能.

2.3 黏弹性本构关系

许多生物组织, 如骨骼肌、关节、声带等软组织 (soft tissue) 的力学行为属于黏弹性力学的范畴. 早在十九世纪, 对黏弹性力学问题的研究就开始了[32–36]. 在黏弹性实验的基础上, 1867 年, Maxwell[37] 针对黏性气体提出了微分形式的黏弹性理论模型, 应力 σ 和应变 ε 之间的关系为如下微分形式:

$$\frac{{\rm d}\sigma}{{\rm d}t} = E\frac{{\rm d}\varepsilon}{{\rm d}t} - \frac{\sigma}{t_{\rm r}}, \tag{12}$$

式中, E 表示杨氏模量, $t_{\rm r}$ 表示弛豫时间. Maxwell 将弹性模量和弛豫时间的乘积称为“黏度系数”.

1874 年, Meyer[38] 针对固体的黏弹性, 建立了微分型的黏弹性理论模型, 他将应力表达为线弹性项和应变率相关的黏性项之和:

$$\begin{aligned} -X_y &= -Y_x \\ &= \underbrace{\mu\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)}_{\text{线弹性项}} + \underbrace{\eta\frac{\rm d}{{\rm d}t}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)}_{\text{和应变率相关的黏性项}}, \end{aligned} \tag{13}$$

式中, X_y 和 Y_x 为剪切应力, u 和 v 分别为 x 和 y 方向上的位移, μ 为剪切弹性模量, η 为黏度系数. Meyer 的黏弹性理论模型后来在一般性教科书中以“Kelvin-Voigt 黏弹性模型”冠名. 然而, Maxwell 和 Meyer 黏弹性模型仅适用于小变

形情形, 对于黏弹性大变形情况, 需要用 1950 年 Oldroyd [39] 建立的“Oldroyd B 模型”.

随后, Boltzmann [40] 也于 1874 年提出了积分型的黏弹性理论模型, 且认为 Meyer 的黏弹性模型缺乏广泛适用性. Boltzmann 首先针对线性黏弹性问题, 给出了如下叠加原理: 黏弹性物质的力学松弛行为是其整个历史上松弛过程的线性加和结果; 对于蠕变过程, 每个负荷对黏弹性物质的变形的贡献是独立的, 总的蠕变是各个负荷引起的蠕变的线性加和; 对于应力松弛, 每个应变对于黏弹性物质的应力松弛的贡献也是独立的, 总应力等于历史上诸应变引起的应力松弛过程的线性加和. 符合 Boltzmann 叠加原理的黏弹性称为线性黏弹性, 反之称为非线性黏弹性. 由该叠加原理可以得出描述黏弹性的积分方程, 由于只有一个积分参数, 所以又被称为 Volterra 型积分方程, 其本构模型可表示为:

$$\begin{cases} \text{蠕变}: \\ \varepsilon(t)=\dfrac{\sigma(t)}{E_{0\mathrm{c}}}+\displaystyle\int_0^t K\left(t-t'\right)\dot{\sigma}\left(t'\right)\mathrm{d}t', \\ \text{松弛}: \\ \sigma(t)=E_{0\mathrm{r}}\varepsilon(t)+\displaystyle\int_0^t F\left(t-t'\right)\dot{\varepsilon}\left(t'\right)\mathrm{d}t', \end{cases} \tag{14}$$

式中, $\sigma(t)$ 和 $\varepsilon(t)$ 分别为随时间 t 变化的应力和应变, $E_{0\mathrm{c}}$ 和 $E_{0\mathrm{r}}$ 分别为蠕变和应力松弛的即时弹性模量, 而 $K(t)$ 和 $F(t)$ 则分别为蠕变和应力松弛函数.

1972 年, 冯元桢基于多种软组织 (soft tissue) 的 1D 拉伸实验结果 [41], 通过应用 Boltzmann 叠加原理和黏弹性材料的应力松弛的积分型方程, 建立了“准线性黏弹性 (quasi-linear viscoelasticity, QLV) 理论”. 该理论假设软组织的应力松弛行为可表示为软组织的瞬态弹性响应 $\sigma^{\mathrm{c}}(\varepsilon)$ (针对软组织施加一个瞬态应变 Heaviside 阶梯型应变时, 软组织中的最大应力值) 和退化松弛函数 $G(t)$ (归一化的与时间相关的应力响应) 的积, 即

$$\sigma(t)=G(t)\sigma^{\mathrm{c}}\left(\varepsilon\right). \tag{15}$$

通过 Boltzmann 叠加原理, 瞬时应力可通过应变历史和退化松弛函数的卷积得到

$$\sigma(t)=\int_{-\infty}^t G\left(t-\tau\right)\frac{\mathrm{d}\sigma^{\mathrm{c}}\left(\varepsilon\right)}{\mathrm{d}\varepsilon}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\tau}\mathrm{d}\tau, \tag{16}$$

式中, 瞬态弹性响应 $\sigma^{\mathrm{c}}\left(\varepsilon\right)=a\left(\mathrm{e}^{b\varepsilon}-1\right)$, a 和 b 为待定材料常数.

为了说明许多生物软组织材料的应力应变关系以及滞后回路的应变率不敏感性, 冯元桢还给出了松弛谱. 近年来, 关于关节软骨、声带、骨骼肌的黏弹性力学研究蓬勃发展, 极大地丰富了黏弹性力学成果.

2.4 多孔弹性介质本构关系

多孔介质在很多工程领域中都占有重要地位, 比如土木工程、水力工程、石油开采等, 随着科研和工程领域的扩展, 近年来也被引入生物、医学等领域 [42−45]. 凝胶以及许多生物组织, 兼具聚合物网络和小的溶剂分子, 构成多孔弹性体. 自 1941 年 Biot 关于三维线性各向同性多孔材料 [46] 的开创性工作之后, 多孔介质的理论模型被逐渐补充完善. Biot 于 1955 年 [47], 1956 年 [48] 和 1973 年 [49], 分别将模型扩展到各向异性、动态和几何非线性问题, 补充加入了多孔材料的理论模型. 多孔弹性体的本构关系可基于微小变形下均匀各向同性弹性材料的本构关系加上孔隙压力项修正得到:

$$\begin{cases} \varepsilon_{ij}=\underbrace{\dfrac{\sigma_{ij}}{2}-\left(\dfrac{1}{6\mu}-\dfrac{1}{9K}\right)\sigma_{kk}\delta_{ij}}_{\text{经典弹性项}}+\underbrace{\dfrac{p}{3H'}\delta_{ij}}_{\text{孔隙压力附加项}}, \\ \zeta=\dfrac{\sigma_{kk}}{3H''}+\dfrac{p}{R'}, \end{cases} \tag{17}$$

上式中, p 为孔隙压强 (pore pressure); ζ 为无量纲量, 表征多孔介质中流体含量的改变, 其定义为单位体积多孔材料中流体体积的改变, 也可理解为多孔介质中液体的体积应变; K 和 μ 分别为排水后弹性固体 (drained elastic solid) 的体模量和剪切模量; H', H'' 和 R' 均具有应力的量纲, 表征的是固体、流体应力和应变之间的耦合, 三者之间只有两个是线性无关的. 事实上, 变形可逆性的假定使得功的增量成为一个全微分, 结合所需满足的 Euler 条件, 得到 $H'=H''$, 因此对于各向同性多孔弹性介质只有四个独立的本构参数.

经过以上分析可看出, Biot [46,47] 针对充液多孔介质的本构描述主要基于两个基本假定 [50]: 1) 应力张量、液体压强与应变张量、液体体积应变满足线性关系; 2) 变形过程的可逆性——针对一个封闭的变形循环, 无能量耗散.

流体渗透的多孔材料 (fluid-infiltrated porous material) 力学响应的一个重要特点是排水和非排水变形的巨大差异. 这两种情形分别代表了两种极限情况: 1) 非排水响应 (undrained response) 表征的是流体被陷在多孔固体中, 而流体的体积应变为零; 2) 排水响应 (drained response) 对应于孔隙压强为零的情形. 对于非排水响应, 孔隙压力正比于静水压强, 对于排水响应, 体积应变与球应力成正比. 各向同性的多孔弹性介质具有四个独立的弹性常数.

在线性各向同性弹性理论的基础上, 引入排水和非排水两种情况的 Poisson 比 (分别用 ν, $\nu_{\rm u}$ 表示), 可以得到线性各向同性多孔弹性介质的本构关系:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ij} = & \underbrace{\frac{1}{2\mu}\sigma_{ij} - \frac{1}{2\mu}\frac{\nu}{1+\nu}\sigma_{kk}\delta_{ij}}_{\text{经典弹性项}} \\ & + \underbrace{\frac{1-2\nu}{2\mu\,(1+\nu)}\alpha p\delta_{ij}}_{\text{孔隙压力附加项}},\end{aligned} \tag{18}$$

式中, α 为有效应力系数.

多孔弹性介质有两类扩散方程, 分别为依赖体积应变率 $\partial\varepsilon/\partial t$ 的针对孔隙压强 p 的扩散方程

$$\frac{\partial p}{\partial t} - \kappa M\nabla^2 p = -\alpha M\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + M\left(Q - \kappa\frac{\partial f_i}{\partial x_i}\right) \tag{19}$$

和有关流体体应变的扩散方程

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} - c\nabla^2\zeta = \frac{\beta c}{\mu}\frac{\partial F_i}{\partial x_i} + Q - \kappa\frac{\partial f_i}{\partial x_i}, \tag{20}$$

式中, κ 为渗透系数; f_i 为单位流体体积的体力; Q 为单位多孔固体所注入的流体体积率; β, M, c 分别为多孔弹性应力系数、Biot 模量、扩散系数 (或广义固结系数), 表达式如下:

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{\alpha\,(1-2\nu)}{2\,(1-\nu)}, \\ M &= \frac{2\mu\,(\nu_{\rm u}-\nu)}{\alpha^2\,(1-2\nu_{\rm u})\,(1-2\nu)}, \\ c &= \frac{2\kappa\mu\,(1-\nu)\,(\nu_{\rm u}-\nu)}{\alpha^2\,(1-2\nu)^2\,(1-\nu_{\rm u})}.\end{aligned}$$

Biot 的多孔介质弹性理论最初用于研究固体中流体的输运, 广泛应用于土木、水利、石油开采等工业领域, 随着科研领域的不断扩大, 该理论逐渐涉及生物组织、聚合物、胶体、薄膜、颗粒物质等领域. 该理论在凝胶中的应用详见第 3 节.

2.5 非牛顿流体本构关系

对一些软物质, 诸如大分子溶液、熔融物、肥皂液、悬浮液等复杂流体, 以上的弹性模型不再适用. 并且不同于空气、水等简单流体 (即牛顿流体, 指剪切应力与应变率成正比的流体), 这类软物质具有流体黏度与剪切速率、剪切历史有关、不能由牛顿流体的本构方程来描述的特点, 因此也被称为非牛顿流体或流变体. 尽管这类软物质不能用弹性理论模型来描述, 由于它们是软物质的一大类, 因此这里介绍这类物质的流体本构关系.

牛顿流体的本构方程如下:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma} &= -p\boldsymbol{I} + 2\eta\boldsymbol{d} \quad \text{或} \\ \sigma_{ij} &= -p\delta_{ij} + 2\eta\dot{\gamma}_{ij} \\ &= -p\delta_{ij} + \eta\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \nu_j}{\partial x_i}\right),\end{aligned} \tag{21}$$

式中, p 为静水压强, η 为动力黏度, 应变率张量为 $\dot{\gamma}_{ij} = (\nu_{i,j} + \nu_{j,i})/2$, ν 为速率.

非牛顿流体可以粗略分为两大类: 时间无关 (无记忆) 流变体和时间相关 (记忆) 流变体. 时间相关流变体分为触变体、震凝体和黏弹性体. 常用的时间无关行为的流变体分类, 是根据 1926 年 Herschel 和 Bulkley [51,52] 提出的具有广泛适用范围的流变体的本构关系, 如图 1 所示. 该关系被称为“Herschel-Bulkley 模型”:

$$\begin{cases}\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n, & \tau \geqslant \tau_0, \\ \dot{\gamma} = 0, & \tau < \tau_0,\end{cases} \tag{22}$$

式中, τ 为剪应力, τ_0 为初始屈服剪应力, $\dot{\gamma}$ 为剪切应变率. 当 $\tau_0 = 0$ 时称为无屈服应力的流变体, 而当 $\tau_0 \neq 0$ 时称为有屈服应力的流变体. k 为系数, n 为剪切应变率指数常数.

无屈服应力的非牛顿流体主要用经验性的幂律函数来描述. de Waele [53] 和 Ostwald [54] 给出了称为“Ostwald-de Waele 模型”:

$$\tau = k\,|\dot{\gamma}|^{n-1}\,\dot{\gamma}, \tag{23}$$

式中, k 为系数. 根据标度指数 n 取值的不同, 可分为如下三种情况:

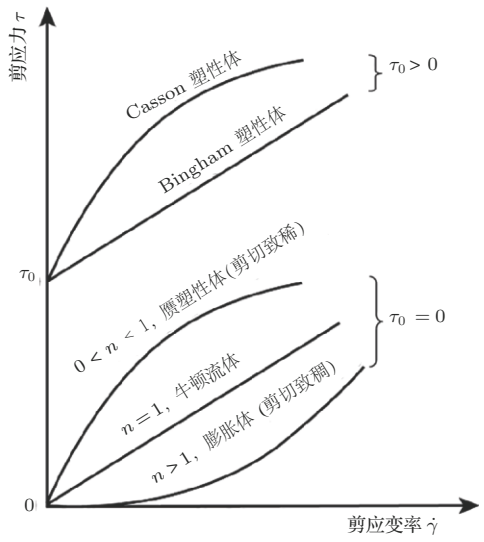


图 1 时间无关行为流变体的几种典型模型分类 [8]

Fig. 1. Classification of time-independent fluids [8].

1) $0 < n < 1$, 赝塑性流体, 黏度将随着剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的增大而逐渐减小, 因此, 该种流变体也被广泛地称为“剪切致稀”型流变体, 诸如油漆、番茄酱、米粥、全血以及很多高分子溶液和悬浮液等;

2) $n = 1$, 牛顿流体, 黏度系数不依赖于剪切速率 $\dot{\gamma}$;

3) $n > 1$, 膨胀流体, 表观黏度系数将随着剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的增大而逐渐增大, 因此, 该种流变体也称为“剪切致稠”型流变体. 例如, 浆糊或淀粉糊就是典型的剪切致稠流体.

对于有屈服应力的流变体模型 Bingham [55] 塑性体 (如牙膏等), 其本构模型为

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + \eta_{\rm p}\dot{\gamma}, & \tau > \tau_0, \\ \dot{\gamma} = 0, & |\tau| \leqslant \tau_0, \end{cases} \tag{24}$$

式中, τ_0 为屈服剪切应力, $\eta_{\rm p}$ 为塑性黏度系数. Casson 塑性体本构模型为

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + b\sqrt{\dot{\gamma}}, \tag{25}$$

式中, b 为待定材料常数.

Blair [56,57] 最早将 Casson [58,59] 流变模型用来描述血液的流变行为. 1958 年, Steiner 建议用 Casson 模型来描述熔化巧克力的流变特性 [60]. 在 Casson 模型的基础上, Heinz [61] 进一步结合油漆的流变特性给出了具有更广适用范围的流变体本构模型:

$$\tau^m = \tau_0^m + b\dot{\gamma}^m, \tag{26}$$

式中, m 被称为流动因子 [62]. m 的典型值为 2/3 以及在 0.5—0.75 范围的取值. 这些流变模型也在其他不同领域有着广泛的应用范围, 例如, 石油和能源领域广泛应用的钻井液的流变行为亦可由上述模型来描述, 流变模型中的相应参数需要由具体实验来确定.

3 本构关系在软物质中的应用

上述理论模型在诸多领域发挥了重要作用, 对解释软物质行为, 并对医疗、功能电子器件等方面的应用提供了必要的指导, 同时也在应用的驱动下不断发展、完善. 以下仅以细胞、肌肉、血管、组织, 以及移动接触线、凝胶、复合材料、3D/4D 打印技术等为例, 简要介绍连续介质力学体系下本构关系在软物质中的典型应用.

3.1 本构关系在生物组织中的应用

3.1.1 细胞本构模型

作为物理实体, 活细胞的结构和力学性质发生变化时, 有可能导致生理功能的丧失, 甚至可能引发疾病. 由于细胞与周围细胞外基质存在力学相互作用, 使得单细胞的力学性质可以决定整个生物组织的结构稳定性 [63]. 另一方面, 施加在生物组织上的力学荷载传递到单个细胞上, 进而影响细胞的生理功能. 尽管连续介质力学在活组织研究中已有一些成功应用, 但单细胞的力学研究仍然具有挑战性. 目前, 对于悬浮细胞, 通常采用液滴模型; 对于黏附的细胞, 通常采用固体模型; 对于黏附细胞的动态行为, 通常采用标度律结构衰减的模型; 而对于骨骼肌细胞力学, 通常采用两相模型研究 [64].

液滴模型最初是因中性粒细胞在微量注射器中的流变学特性而发展起来的, 根据细胞特点, 液滴模型又分为牛顿流体液滴模型、复合牛顿流体液滴模型、剪切致稀液滴模型、Maxwell 液滴模型, 分别描述相应类型的细胞.

白血球的行为采用如下牛顿流体本构模型 [65]:

$$\sigma_{ij} = \eta d_{ij} = \eta\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right), \quad i,j = 1,2,3, \tag{27}$$

这里的 d_{ij} 为工程应变率张量的分量, 相当于上文牛顿流体本构关系中的 $2\dot{\gamma}_{ij}$.

真核细胞由于细胞核的黏度和刚度明显比周围细胞质的大, 在实验观测中表现出无法用均质模型解释的非线性行为, 为了解释这种行为, 采用包含三层结构的液滴模型, 详见文献 [64].

大变形下细胞质的表观黏度依赖于剪切率, 表现出典型的剪切致稀行为. 标度律如下:

$$\tau = \eta_{\rm c} \left(\dot{\gamma}_{\rm m}\right)^{-n} \dot{\gamma}, \tag{28}$$

$$\eta = \eta_{\rm c} \left(\dot{\gamma}_{\rm m}/\dot{\gamma}_{\rm c}\right)^{-n}, \tag{29}$$

τ 为剪应力; η 为表观黏度系数; $\eta_{\rm c}$ 为在特征剪切应变率 $\dot{\gamma}_{\rm c}$ 时的特征黏度; $\dot{\gamma}_{\rm m}$ 为全过程的平均剪切应变率; n 为标度指数; $n = 0.52 \pm 0.09$. 根据前述无屈服应力流变体模型可以判断, 细胞属于剪切致稀流变体.

小变形下, 细胞迅速进入微量注射器时, 表现出类弹性行为, 此时适合用 Maxwell 本构方程描述 [66]:

$$\tau_{ij} + \frac{\eta}{k}\dot{\tau}_{ij} = \eta\dot{\gamma}_{ij}, \tag{30}$$

k, η 分别为弹性常数和黏度常数.

细胞固体模型为线弹性固体模型和线性黏弹性固体模型. 线弹性模型本构关系为应力应变成比例关系, 比例系数为剪切模型, 在此不再详细讨论. 线弹性模型显然不太适合描述细胞力学模型, 然而线弹性解作为黏弹性解的基础, 有一定研究意义.

线性黏弹性固体模型本构方程如下 [67,68]:

$$\tau_{ij} + \frac{\eta}{k_2}\dot{\tau}_{ij} = k_1\gamma_{ij} + \eta\left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right)\dot{\gamma}_{ij}, \tag{31}$$

k_1, k_2 分别为加载和卸载过程中细胞的弹性系数.

总体来说, 连续介质力学方法在预测活细胞整体变形方面成果可观. 但由于活细胞成分、结构的不均匀性和多尺度性, 今后需要更精确的力学模型来描述活细胞, 并考虑应用到对细胞内力传导的研究中.

3.1.2 细胞接触单连接模型

在上皮细胞间, 细胞接触不平衡力引发细胞的变形, 促使组织形态发生改变. 但其中仍然存在大量的未知机理, 主要的原因是无法直接准确地测量细胞的表面张力. Bambardekar 等 [69] 在 2015 年展示了利用光镊技术研究细胞接触的具体办法. 使用光镊捕捉并测量细胞的表面张力, 获得细胞在上皮组织形态改变初期的表面张力约为 100 pN. 在此基础上研究了组织形态改变时细胞间接触的力学特征以及组织内部局部变形的演变. 结合实验结果, 给出细胞“单连接”模型:

$$\dot{f} + \frac{k_2}{\eta}f = \left(k_1 + k_2\right)\dot{x} + \frac{k_1 k_2}{\eta}x, \tag{32}$$

$$f = k_t\left(x_t - x\right) - C_\eta\dot{x}, \tag{33}$$

其中 f 是水平回复力; x 是表面变形; k_1, k_2 是弹性常数; k_t 是光阱的刚度; C_η 是细胞质的阻尼系数. 在组织层次上的力学模型为

$$\dot{T} + \frac{k_2}{\eta}T = \left(k_1 + k_2\right)\dot{X} + \frac{k_1 k_2}{\eta}X, \tag{34}$$

其中 T 是张力, X 是伸长率. 相邻细胞间的界面 (以 $j = adj\,(i)$ 表示) 张力与黏性力保持平衡:

$$C_\eta X_i = \sum_{j=adj(i)} T_{ij}. \tag{35}$$

文中给出了准确测量细胞表面张力的方法及细胞表面张力的量级. 上述本构关系的建立, 有助于我们进一步了解细胞分化的微观机理, 并为解决相关的生理问题提供了指导.

3.1.3 声带肌本构模型

Zhang 等 [70] 于 2006 年建立了一个人类声带肌基频调整的本构模型, 该模型可以解释人们经验中声音基频随年龄、性别等因素变化的现象. 通过考虑超弹性平衡网状系统和无弹性与时间有关的网状系统的力学行为, 结合发声的理想弦模型, 建立了采用大应变的超弹性本构模型. 该本构模型中超弹性和含时参数与会导致声音基频改变的年龄性别因素相关. 在进一步的研究中, Chan 等 [71] 于 2009 年发现声带肌的应力应变响应呈现出高度非线性、滞后现象. 包含超弹性 (大应变)、平衡网络结构、时间依赖黏塑性的本构模型, 除声带肌大变形外, 能相当好地描述生物组织行为. 他们采用如下一阶 Ogden 模型:

$$w_i = \frac{\mu_i}{\alpha^2}\left[\left(\lambda_{i,1}^{\rm e}\right)^\alpha + \left(\lambda_{i,2}^{\rm e}\right)^\alpha + \left(\lambda_{i,3}^{\rm e}\right)^\alpha - 3\right], \quad i = A, B, C, \tag{36}$$

其中 $\lambda_{i,1}^{\rm e}$ 是 A, B, C 网状结构长度方向的主伸长比; $\lambda_{i,2}^{\rm e}$, $\lambda_{i,3}^{\rm e}$ 分别是横向主伸长比; μ_i 为材料剪切模量; α 为无量纲待定系数. 这种模型尽管已经能很好地描述声带肌 [72], 然而声带肌在微观结构上不完全是各向同性的, 因此力学性质也可能不完全是各向同性的. 下一步的研究中需要考虑这种各向异性作用.

3.1.4 骨骼肌本构模型

由于肌肉具有主动收缩和发力的能力, 使得肌肉有别于人体其他大部分软组织, 同时也导致了肌肉的主动行为和被动行为分别对应不同的本构关系[73,74]. 肌肉的特殊行为的数学处理从20世纪30年代就开始了[75], 但是这个时候力和收缩速度之间的方程是经验方程. 根据肌肉的生物力学特点, 目前通常采用准静态不可压横观各向同性超弹性体模型描述骨骼肌.

2011年Ehret等[76]提出该模型下的应变能函数形式为

$$W=\frac{c}{4}\left\{\frac{1}{a}\left[\mathrm{e}^{a\left(\tilde{I}_{\mathrm{p}}-1\right)}-1\right]+\frac{1}{b}\left[\mathrm{e}^{b\left(\tilde{J}-1\right)}-1\right]\right\}, \tag{37}$$

式中 $\tilde{I}_{\mathrm{p}}$, $\tilde{J}$ 为推广的不变量; a, b, c 均为材料常数. 肌肉主动行为和被动行为的不变量存在差异, 引起它们的本构关系不同.

主动行为对应的第二类 Piola-Kirchhoff 应力表示的本构关系为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{S}=\frac{\mu}{2}\Bigg\{&\mathrm{e}^{\alpha\left(\tilde{I}-1\right)}\left[\frac{w_0}{3}\boldsymbol{I}+\left(w_{\mathrm{p}}+w_a\right)\boldsymbol{M}\right]\\&-\mathrm{e}^{\beta\left(\tilde{K}-1\right)}\boldsymbol{C}^{-1}\left[\frac{w_0}{3}\boldsymbol{I}+w_{\mathrm{p}}\boldsymbol{M}\right]\boldsymbol{C}^{-1}\Bigg\}\\&-p\boldsymbol{C}^{-1}.\end{aligned} \tag{38}$$

被动行为对应的第二类 Piola-Kirchhoff 应力表示的本构关系为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{S}=\frac{\mu}{2}\Bigg\{&\mathrm{e}^{\alpha\left(\tilde{I}_{\mathrm{p}}-1\right)}\left[\frac{w_0}{3}\boldsymbol{I}+w_{\mathrm{p}}\boldsymbol{M}\right]\\&-\mathrm{e}^{\beta\left(\tilde{K}-1\right)}\boldsymbol{C}^{-1}\left[\frac{w_0}{3}\boldsymbol{I}+w_{\mathrm{p}}\boldsymbol{M}\right]\boldsymbol{C}^{-1}\Bigg\}\\&-p\boldsymbol{C}^{-1},\end{aligned} \tag{39}$$

$\boldsymbol{C}$, $\boldsymbol{M}$, $\boldsymbol{I}$ 分别为右Cauchy-Green应变张量、结构张量、单位张量; w_0, w_{p} 分别为各向同性成分、被动肌肉纤维、主动肌肉纤维的质量分数. 这种模型把肌肉的微观结构考虑进去, 且与实验符合得很好. 然而这种模型仍然具有局限性, 以后的发展应考虑针对真实肌肉的三维几何模型.

3.1.5 动脉血管的本构模型

Holzapfel等[77]在2000年对动脉血管开展了本构关系的研究. 他们采用的血管壁模型为厚壁非线弹性圆管, 由血管中层和动脉外膜两层组成. 每层均被认为是纤维增强材料, 纤维与材料的胶原成分一致, 且为轴对称. 得到的本构方程关于每层均为正交. 纤维取向由动脉切片的统计平均方向得到. 该模型与已有的动脉血管数据符合, 并且避开了现有的唯象模型在力学、数学与计算中的缺点. 具体来说, 血管壁每层均有各自的应变能函数. 假设每层的力学特征是相似的, 则应变能函数具有相同的形式, 仅材料参数的值不同. 根据血管的形变由各向同性部分和各向异性部分组成, 把应变能函数分为各向同性和各向异性两部分:

$$\begin{aligned}&W\left(\boldsymbol{C},\boldsymbol{a}_{01},\boldsymbol{a}_{02}\right)\\&=W_{\mathrm{iso}}\left(\boldsymbol{C}\right)+W_{\mathrm{aniso}}\left(\boldsymbol{C},\boldsymbol{a}_{01},\boldsymbol{a}_{02}\right),\end{aligned} \tag{40}$$

$\boldsymbol{a}_{01}$, $\boldsymbol{a}_{02}$ 为血管胶原纤维的单位方向矢量; $\boldsymbol{C}$ 为右Cauchy-Green应变张量.

引入两个张量, 定义为 $\boldsymbol{A}_i=\boldsymbol{a}_{0i}\otimes\boldsymbol{a}_{0i}$, $i=1,2$. 三个对称的二阶张量 $\boldsymbol{C}$, $\boldsymbol{A}_1$, $\boldsymbol{A}_2$ 的整基形成如下应变度量的不变量:

$$\begin{aligned}&I_1\left(\boldsymbol{C}\right)=\mathrm{tr}\boldsymbol{C},\\&I_2\left(\boldsymbol{C}\right)=\frac{1}{2}\left[\left(\mathrm{tr}\boldsymbol{C}\right)^2-\mathrm{tr}\boldsymbol{C}^2\right],\\&I_3\left(\boldsymbol{C}\right)=\det\boldsymbol{C}=1,\\&I_4\left(\boldsymbol{C},\boldsymbol{a}_{01}\right)=\boldsymbol{C}:\boldsymbol{A}_1,\\&I_5\left(\boldsymbol{C},\boldsymbol{a}_{01}\right)=\boldsymbol{C}^2:\boldsymbol{A}_1,\\&I_6\left(\boldsymbol{C},\boldsymbol{a}_{01}\right)=\boldsymbol{C}:\boldsymbol{A}_2,\\&I_7\left(\boldsymbol{C},\boldsymbol{a}_{02}\right)=\boldsymbol{C}^2:\boldsymbol{A}_2,\\&I_8\left(\boldsymbol{C},\boldsymbol{a}_{01},\boldsymbol{a}_{02}\right)=\left(\boldsymbol{a}_{01}\cdot\boldsymbol{a}_{02}\right)\boldsymbol{a}_{01}\cdot\boldsymbol{C}\boldsymbol{a}_{02},\\&I_9\left(\boldsymbol{a}_{01},\boldsymbol{a}_{02}\right)=\left(\boldsymbol{a}_{01}\cdot\boldsymbol{a}_{02}\right)^2,\end{aligned}$$

可以看到, 前五个不变量与各向同性超弹性体的五个不变量相同. 第三、第九不变量是常数; 第四、第六不变量是在两个纤维单位矢量上变形张量的平方, 清楚表明这两个不变量的物理意义, 属于各向异性部分. 如此, 应变能函数简化表示如下:

$$W(\boldsymbol{C},\boldsymbol{A}_1,\boldsymbol{A}_2)=W_{\mathrm{iso}}(I_1)+W_{\mathrm{aniso}}(I_4,I_6). \tag{41}$$

还可以进一步把各向同性应变能函数表示成含有材料参数的形式. 使用 neo-Hookean 模型, 可以把各向同性应变能函数表示为

$$W_{\mathrm{iso}}\left(I_1\right)=\frac{a}{2}\left(I_1-3\right), \tag{42}$$

式中 a 为材料常数.

本文中多次述及的 Raymond Ogden 由于其在固体力学特别是软物质力学领域引领性的研究

成果, 被授予 ICTAM (International Congress of Theoretical and Applied Mechanics, 世界力学家大会) 2016 Rodney Hill 奖.

3.1.6 脑组织的本构模型

对脑组织的力学行为建立模型是最迫切最复杂的课题之一. 在实际治疗中, 本构模型的选取对计算人脑的力学行为至关重要, 而计算大脑力学行为可以为指导显微手术治疗提供更好的视场. 精确可靠地通过计算预测脑组织的受压力程度, 对降低术后并发症具有重大意义. 机器人技术的发展, 尤其是自动外科手术工具的浮现, 对大脑、肝脏、肾脏等软组织的力学性能的精密检查提出了要求.

大脑生物力学的研究已经超过 40 年. 特别是有限元分析和其他有用的计算方法也长期被用来定量分析头部创伤等的动态过程研究. 不同的应用需要, 使得非线性、线性弹性模型, 黏弹性、多孔介质弹性、甚至纯弹性模型都可能在脑组织的力学分析中被使用. 在材料模型的选择中, 特征时间尺度非常重要. 冲击问题通常选取黏弹性模型, 长期过程如脑积水等, 可根据组织间隙液的运动选取多孔弹性介质模型或者混合模型. 在大脑成像应用中, 甚至会用到纯弹性模型 [78].

基于早期的实验结果, Pamidi 和 Advani [79] 于 1978 年, 以及 Mendis 等 [80] 于 1995 年提出人脑组织的非线性本构关系. Miller 和 Chinzei [81] 于 1997 年结合实验, 证明了基于多项式应变能函数, 含有依赖时间参数的非线性黏弹性模型, 对描述外科手术的低应变率压缩状态下大脑组织的变形行为是适用的. 他们使用的多项式模型的应变能函数为

$$W=\sum_{i+j=1}^{N} C_{ij}\left(J_1-3\right)^i\left(J_2-3\right)^j, \tag{43}$$

式中, J_1, J_2 分别为左 Cauchy-Green 应变张量的第一、第二应变不变量. 当假定脑组织初始为各向同性时, 能量由应变不变量决定. 如果认为脑组织不可压缩, 则应变能函数的前两项将化为适用于不可压缩橡胶材料的 Mooney-Rivlin 能量函数.

三十多年来, 许多研究团队对脑组织力学性质开展了研究, 以期在广泛的加载条件下建立统一的本构关系. 然而应变率达到冲击速率的实验非常有限, 限制了这方面的研究. 2014 年, Rashid 等 [82] 在体外抗拉实验中实现了应变率分别为 30, 60, 90 s^{-1}, 达到 30% 应变的情况. 他们使用各向同性不可压缩超弹性本构模型, 分别采用 Fung 应变能函数, Gent 应变能函数, 单项 Ogden 应变能函数, 结果发现 Fung, Gent, 单项 Ogden 模型的拟合结果都与实验结果非常符合. 该结果为掌握冲击作用下脑组织的行为提供了资料.

动物中的啄木鸟具有独特的脑结构, 可以在反复震荡的状态下不产生任何大脑损伤. 啄木鸟觅食时啄食树木的频率可达 25 Hz, 速度可达 7 m/s, 加速度可达 $-1200g$ (g 为重力加速度). 在高频率高速度冲击下, 啄木鸟如何保护自身大脑不受损, 引起了研究人员的兴趣 [83,84]. 研究人员 [83] 基于 CT 扫描技术, 获得啄木鸟的三维内部结构, 结合有限元计算, 分析啄木鸟身体结构如何分散撞击能量. 结果表明, 啄木鸟独特的身体结构, 使得撞击能量的 99.7% 以应变能储存在体内, 仅 0.3% 被脑组织吸收. 啄木鸟头部的结构, 如鸟喙、头盖骨、舌骨能有效降低大脑的应变能. 进入脑组织的冲击能量最终以热能形式耗散, 导致大脑快速升温. 这就是啄木鸟间歇性啄食树木的原因. 该研究结果可能为材料和器件的防震性能提供设计原则.

然而目前大脑组织的力学研究中尚有一些问题亟待解决, 例如各个本构模型所使用的假设, 需要实验的验证, 但对脑组织, 尤其是人脑开展高应变率冲击实验存在困难; 需要进一步考虑血液、脑脊液的流动对本构模型的影响等.

3.1.7 脑组织扩散张量成像技术

水分子在人脑组织中存在两种扩散方式, 在脑脊液及大脑灰质中的扩散近似为各向异性, 在脑白质中的扩散为各向异性. 因此, 获得水分子扩散的各向异性信息, 有助于研究脑组织细微解剖结构及功能改变.

扩散成像技术是基于水分子扩散对磁共振信号产生影响的现象, 通过测量体内水分子扩散运动状况的成像技术. 扩散信号强度由扩散加权因子和表观扩散系数 (apparent diffusion coefficient, ADC) 共同决定. 但 ADC 的值依赖于扩散敏感方向和扩散时间, 且只能反映一个方向上水分子的扩散强度. 利用三个相互垂直方向上施加射频脉冲测量三个方向的 ADC 平均值, 则从一定程度上更加真实地反映了水分子的扩散运动, 该技术称为扩散加权成像 (diffusion weighted imaging, DWI).

然而, 这种方法仍然不能全面正确地评估不同组织水分子的各向异性扩散特性.

扩散张量成像 (diffusion tensor imaging, DTI) 技术是 DWI 技术的深化与发展. 1994 年, Basser 等[85,86] 在六个不同方向上施加扩散敏感梯度, 计算出了不同方向的扩散率. 这种基于 DWI 技术, 在多个方向施加扩散敏感梯度的成像技术就是 DTI. DTI 技术是脑组织白质成像中的革命性创新, 不仅能更精确地反映水分子的扩散运动, 而且还能显示体内纤维性结构的走向, 为无创评价体内纤维性结构, 尤其是脑内纤维束的联系和病变开拓了新的前景.

在 DTI 技术中, 水分子的扩散情况用扩散张量 $\boldsymbol{D}$ 来表示:

$$\boldsymbol{D}=\begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix}. \tag{44}$$

基于该张量的本征值、本征向量等参数信息, 可以反映结构的生理、病理信息, 是描述局部微结构和各向异性组织结构特性的有效参数.

扩散张量 $\boldsymbol{D}$ 具有三个特征值 $(\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3)$ 和三个相应的特征向量. 最大特征值表示纤维走向. 扩散张量的迹

$$\mathrm{tr}\boldsymbol{D}=\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3, \tag{45}$$

由于旋转不变形, 在同一个体正常的同一结构内一致性程度较高, 因而在临床上常被用为诊断参数.

为区分脑组织中的各向异性程度, 目前已有一些评价指数, 常用的有: 各向异性分数、相对各向异性指数、容积比等.

各向异性分数 (fractional anisotropy, FA)

$$\mathrm{FA}=\sqrt{\frac{3}{2}\frac{(\lambda_1-\lambda)^2+(\lambda_2-\lambda)^2+(\lambda_3-\lambda)^2}{\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2}} \tag{46}$$

是指各向异性所致的扩散张量占整个扩散张量的比重, 具有旋转不变性和较高的信噪比, 可以提供较好的灰白质对比, 是目前临床应用最广泛的指数之一. FA 值越大, 表示扩散的各向异性越强. 图 2 所示为大脑的 FA 指数成像.

相对各向异性指数 (relative anisotropy, RA)

$$\mathrm{RA}=\frac{\sqrt{(\lambda_1-\lambda)^2+(\lambda_2-\lambda)^2+(\lambda_3-\lambda)^2}}{\sqrt{3}\lambda} \tag{47}$$

是扩散张量的各向异性部分与扩散张量总值的比值, 是张量特征值的归一化方差表示, 变化范围从 0 到 1 (各向同性扩散—无穷各向异性).

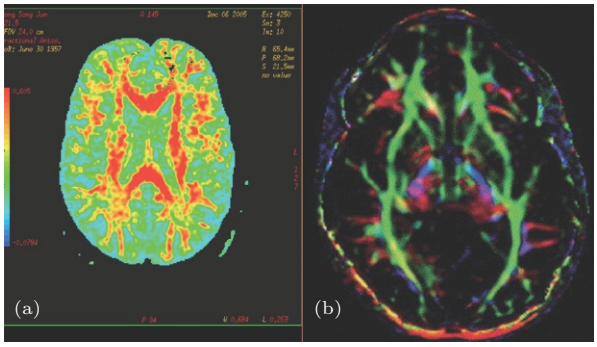


图 2 各向异性分数成像 (a) 普通 FA 图; (b) 彩色 FA 图[8]

Fig. 2. Imaging of fractional anisotropy: (a) Traditional FA imaging; (b) color coding of FA imaging[8].

容积比 (volume ratio, VR)

$$\mathrm{VR}=\frac{\lambda_1\lambda_2\lambda_3}{\lambda^3} \tag{48}$$

指椭球体积和一个半径为 λ 的球体积的比值, 其取值范围 1→0 对应各向同性扩散—无穷各向异性.

以上三个参数均可定量地反映水分子在组织中的扩散各向异性. 其中最常用的是 FA 值, 因为它是组织的物理特性, 对每个体素内纤维方向的一致性很敏感, 而且能够较好地体现白质内髓鞘的完整性、纤维的致密性和平行性. 最重要的是各个对象在不同时间、不同成像设备所获得数值具有可比性.

DTI 目前已在定量分析大脑发育、脑肿瘤检测[87]、脑白质变性等方面获得广泛而成功的应用, 在脑白质纤维的研究中具有广阔的前景, 比如可发现一些疾病的早期改变, 了解主要传导通路的损伤程度; 进行脑肿瘤的术前计划的制订及指导手术. 目前 DTI 最有前景的研究领域还在于将 DTI 技术和血氧水平依赖功能联合应用于脑科学的研究方面, 为脑科学的研究开辟了更广阔的前景. 当然, 目前 DTI 还存在很大的局限性, 还不能成为疾病监测中的金标准. 如何在活体证实 DTI 所追踪的白质纤维走行的精确度与人体是否符合就是当前研究的一个关键.

3.1.8 关节软骨的本构模型

对关节软骨的研究追溯到 1743 年 Hunter[88] 的工作. 软骨是两相组织, 含有质量分数 20% 的固

体基质和 80% 的组织间隙液. 这两相各自的力学性质及它们之间的相互作用, 决定了软骨的流变学行为. 压力作用下软骨呈现黏弹性行为, 突然施加负载荷, 关节软骨将立即发生弹性响应, 之后发生蠕变直至达到平衡状态, 这个时间通常长于 1000 s. 组织间隙液的渗透率与压缩状态有关, 并对软骨的黏弹性行为产生显著影响. 两相理论为描述关节软骨变形行为的主要流变学模型.

1980 年, Mow 等[89] 假定固体基质不可压、线弹性、无耗散, 流体不可压、无耗散, 并认为耗散只发生在两相的摩擦阻力之间, 发展了固体基质黏弹性耗散和组织间隙液弹性耗散的更具普遍性的本构方程. 考虑固体基质的黏弹性耗散和组织间隙液的黏性耗散项的本构方程, 结合实验, Mow 等得到了两相模型非线性渗透率, 和相对运动的摩擦阻力是产生软骨黏弹性性质的主要因素的结论.

后来在 1984 年, Mow 等[90] 进一步发展了关节软骨的黏弹性性质, 进一步探讨了依赖于压力的渗透率对组织间隙液流动的控制和对黏弹性的贡献. 在小应变假设下, 固体初等理论的各向同性应力应变关系为

$$\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{s}} = -\alpha p\boldsymbol{I} + E_{1\mathrm{s}}e\boldsymbol{I} + 2E_{2\mathrm{s}}\boldsymbol{e}, \tag{49}$$

式中, p 是流体表观压强; $E_{1\mathrm{s}}$, $E_{2\mathrm{s}}$ 分别为固体基质弹性模量; $\boldsymbol{e}$ 是固体基质的小变形张量. 更一般性的应力-应变关系在 Mow 和 Lai[91]1979 年的文章中有详细介绍. 研究组织液在组织的多种受压情况下的流动行为, 对于其他两相生物组织的研究, 例如半月板、鼻软骨、韧带等组织均具有促进作用. 然而此时该理论的假设尚缺乏充足的实验验证, 例如固体基质的不可压缩性、黏弹性假设等需要实验的证实. 关于两相本构模型对关节软骨功能的描述, 目前已经有大量实验和模拟方面的研究, 以修正本构模型, 使结果适用于处于不同条件下软骨组织的行为[92].

3.1.9 肝硬化后肝脏本构模型

肝硬化作为当代常见的都市病, 其主要的病理特征是肝脏节点纤维化. 纤维化的肝脏的弹性特征比正常的肝脏更为明显, 如 Yin 等[27] 的实验结果所示 (图 3). 数据表明硬化的肝脏是超弹性体. 该工作使用 Veronda 和 Westmann[93] 在 1970 年根据猫皮肤单向拉伸的实验结果提出的超弹本构模型, 来研究肝硬化后肝脏力学特性的研究. Veronda-Westmann 模型基于应变不变量 J_1, J_2, J_3, 其本构方程的完整形式为:

$$W = a\left[\mathrm{e}^{\alpha(J_1-3)} - 1\right] - b\left(J_2 - 3\right) + g\left(J_3\right), \tag{50}$$

a, b, α 是材料常数; $g\left(J_3\right)$ 是与应变第三不变量有关的函数. 硬化后的组织的应变能为

$$W_{\mathrm{p}} = \mu_1\chi^2\left(\ln^2\lambda_1 + \ln^2\lambda_2 + \ln^2\lambda_3\right) + g_1\left(J_3\right), \tag{51}$$

其中

$$\chi = \frac{\mu_0}{\left(2\omega - N - \phi\right)\left(\mu_1 - \mu_0\right)},$$
$$N = \frac{8\left(14\iota - 5\right)\iota^3}{9\left(1-\nu\right)},$$
$$\omega = \frac{1}{30}\left(1-\nu\right)\beta + \frac{N}{5},$$
$$\beta = \frac{15\left(1-\nu\right)\mu_0}{\mu_1 - \mu_0} + 2\left(4 - 5\nu\right);$$

μ_0 和 μ_1 分别是正常肝脏组织和硬化组织的剪切模量; ϕ 是硬化组织的体积分数; λ_1, λ_2, λ_3 分别是 Boyce 模型中链的三个主方向的伸长; ι 是硬化组织的半径与相邻组织距离之比; ν 是 Poisson 比. 总应变能为

$$W = \left(1 - 2\iota\right)W_{\mathrm{c}} + \phi W_{\mathrm{p}}. \tag{52}$$

该本构关系有利于进一步详细了解肝硬化的机理, 便于疾病的早期诊断和后期治疗.

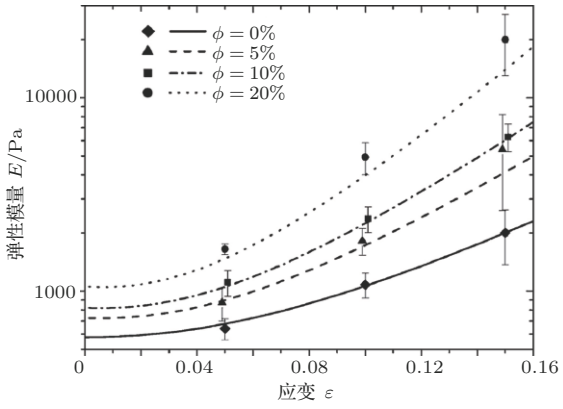


图 3 不同预加载应变下人体肝脏弹性模量的变化[27]

Fig. 3. Comparisons of effective elastic modulus between the proposed model and the experimental data with 5%, 10%, 15% uniaxial preload strain for human liver[27].

3.2 本构关系在非生物体系中的应用

3.2.1 移动接触线中的熵弹性

将一个液滴置于固体表面, 将有固、液、气三相共存, 同时有固-气、固-液、液-气三种界面共存. 其中, 固-气和液-气界面的夹角称为接触角, 固-液-气三相共存的形貌为一条闭合曲线, 称为三相接触线. 液滴在固体表面的润湿与铺展, 是固-气界面被固-液界面取代的动态过程. 对于铺展表面, 铺展过程伴随三相接触线不断向前推移, 形成移动接触线.

1984 年, Joanny 和 de Gennes [94] 提出了表面缺陷对三相接触线的“钉扎-畸变-去钉扎-跳跃”的物理图像. 对于有单个缺陷的表面, 三相接触线通过缺陷处时像被拉长的弹簧一样出现弹性行为, 如图 4 所示.

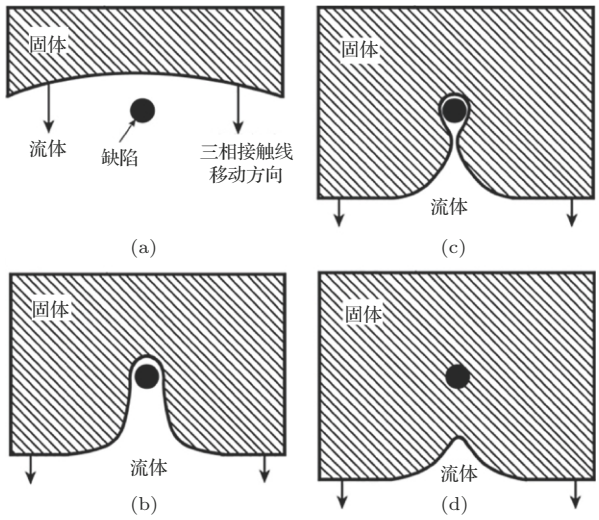


图 4 三相接触线通过单个缺陷时弹性行为的物理图像 [7]

Fig. 4. Schematic time sequence of the elastic motion of a triple contact line going through a defect [7].

当接触线离该缺陷较远时, 三相接触线和缺陷之间无相互作用; 当接触线遇到该缺陷时, 缺陷将对接触线进行“钉扎”作用, 此时将引起接触线局部的畸变, 移动接触线像弹簧一样被拉长. 随着接触线的前移和张力的进一步增大, 发生畸变的接触线和缺陷将发生“去钉扎”, 滑过该缺陷点并跳跃回未发生畸变的接触线整体部分 [7].

De Gennes 通过三相接触线畸变的幅值, 和三相接触线畸变引起的接触线额外的毛细力, 类比弹簧的胡克定律, 计算得到接触线的弹性系数 $k = \pi\gamma_{\rm lv}/\ln(L/d)$ ($\gamma_{\rm lv}$ 为液-气界面张力, L 为宏观液滴的尺度或可忽略重力影响的毛细尺度, d 为缺陷直径). 该物理图像于 1992 年由 Nadkarni 和 Garoff [95] 在实验上验证.

3.2.2 凝胶本构模型

凝胶兼具聚合物网络和小的溶剂分子. 聚合物网络的存在, 使得凝胶具有类似弹性固体的行为. 凝胶可以吸入大量的液体分子, 因此具有输运能力. 凝胶的这种组成, 导致凝胶构成多孔弹性体, 有诸多独特的性质, 在自然界和实际应用中广泛存在. 在外力或者化学势梯度的影响下, 聚合物网络发生变形, 与此同时, 溶剂分子发生迁移, 从而组织体现出多孔介质的弹性性质 [96].

Yoon 等 [97] 通过实验和理论两种方式研究了水凝胶 (hydrogels) 在膨胀和压缩过程中其内部溶剂的输运现象, 证实了此线性的多孔介质弹性理论依然可以描述诸如水凝胶的超弹性材料, 这项研究结果更加拓展了线性多孔介质理论的应用范围. 相应的本构模型为前述 2.4 节线性、各向同性多孔弹性介质本构模型. 由于线性多孔介质理论的简洁性, 这项研究结果拓展了其应用范围. 然而, 由于凝胶聚合物具有吸收大量溶剂的能力, 导致体积可以发生剧烈变化, 研究本构模型来描述凝胶的耦合变形和扩散行为仍然备具挑战性 [97−100].

3.2.3 蛋白质-矿物纳米级复合材料本构模型

在自然界中, 大量的蛋白质-矿物纳米级复合材料有着不同寻常的强度. 随着矿物晶体的尺寸缩小到纳米尺度, 材料对缺陷失去了敏感性, 材料强度则接近原子键的理论强度, 对其本构关系开展研究有利于优化该复合材料的断裂韧性. Ji 和 Gao [101] 在 2004 年为蛋白质-矿物纳米级复合材料提出了拉-剪链模型, 如图 5 所示.

在这一模型中, 蛋白质承受剪应力, 由较大纵横比的矿物质承担拉应力, 并假设应力主要沿矿物质的长度方向, 因此材料中的最大拉应力和平均拉应力可以写成

$$\sigma_{\rm m} = \vartheta\tau_{\rm p}, \quad \overline{\sigma}_{\rm m} = \vartheta\frac{\tau_{\rm p}}{2}, \tag{53}$$

$\tau_{\rm p}$ 为蛋白质受到的剪应力, $\vartheta = L/h$ 是矿物质薄片的纵横比, L 和 h 分别是薄片的长度和厚度.

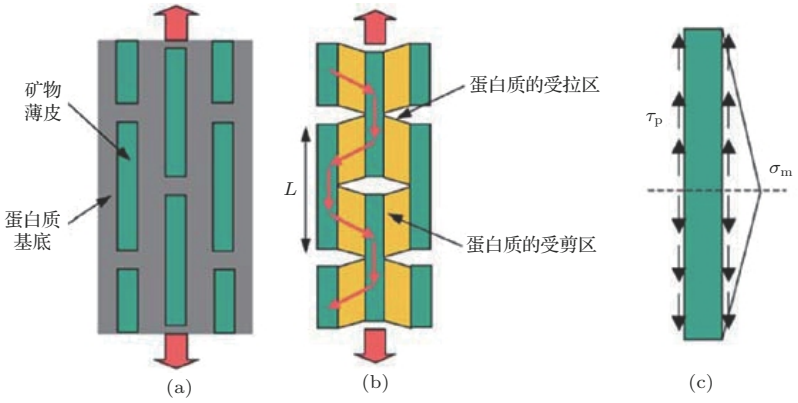


图 5 生物复合材料模型 [101]

Fig. 5. Models of biocomposites [101].

在表征材料的弹性时, 考虑到只有矿物质薄片承受拉应力, 因此材料的等效拉应力为:

$$\sigma = \phi\overline{\sigma}_{\rm m}, \tag{54}$$

ϕ 是矿物质的体积分数. 材料的等效应变是由蛋白质的剪应变和矿物质薄片的拉应变组成, 因此表示为

$$\varepsilon = \frac{\Delta_{\rm m} + 2\varepsilon_{\rm p} h\,(1-\phi)/\phi}{L}, \tag{55}$$

其中 $\Delta_{\rm m} = \sigma_{\rm m} L/(2E_{\rm m})$ 和 $\varepsilon_{\rm p} = \tau_{\rm p}/\mu_{\rm p}$ 分别是矿物质薄板的伸长和蛋白质的剪应变, $E_{\rm m}$ 和 $\mu_{\rm p}$ 分别是矿物质薄片的弹性模量和蛋白质的剪切模量. 结合 (53), (54), (55) 式可以得到材料的等效杨氏模量为

$$\frac{1}{E} = \frac{4\,(1-\phi)}{\mu_{\rm p}\phi^2\vartheta} + \frac{1}{\phi E_{\rm m}}. \tag{56}$$

在描述材料的黏弹性模型时, 利用玻尔兹曼叠加积分, 将其本构关系表示为

$$\varepsilon_{ij}(t) = \int C_{ijkl}\,(t-\tau)\,\frac{{\rm d}\sigma_{kl}}{{\rm d}\tau}{\rm d}\tau, \tag{57}$$

其中 $C_{ijkl}(t)$ 是蠕变柔量张量, τ 是弛豫时间. 每一份弛豫时间 τ_i 与一个柔量 $C^{(i)}_{ijkl}$ 相关联, 因此蠕变柔量可以表示为

$$C_{ijkl}(t) = C^{(0)}_{ijkl} + \sum_{i=1}^{n} C^{(i)}_{ijkl}\left(1 - {\rm e}^{-t/\tau_i}\right). \tag{58}$$

假设蛋白质松弛可用单一的弛豫时间来描述, 则蛋白质的一维应力应变关系表示为

$$\varepsilon(t) = C^{\infty}_{\rm p}\sigma + \left(C^{0}_{\rm p} - C^{\infty}_{\rm p}\right) \times \int_0^t \exp\left[-(t-s)/\tau\right]\dot{\sigma}(s){\rm d}s, \tag{59}$$

其中 $C^{\infty}_{\rm p}$ 是蛋白质的长期剪切柔量, $C^{0}_{\rm p}$ 是蛋白质的短期剪切柔量. 因此在瞬间加上载荷 $\sigma(t) = \sigma_0 H\,(t)$, 蛋白质的蠕变本构方程为

$$\varepsilon(t) = \left[C^{\infty}_{\rm p} + \left(C^{0}_{\rm p} - C^{\infty}_{\rm p}\right)\exp\left(-t/\tau\right)\right]\sigma(t), \tag{60}$$

因此, 蛋白质的蠕变柔量为

$$C_{\rm p} = C^{\infty}_{\rm p} + \left(C^{0}_{\rm p} - C^{\infty}_{\rm p}\right)\exp\left(-t/\tau\right), \tag{61}$$

由此可得生物复合材料的蠕变柔量为

$$C(t) = \frac{4\,(1-\phi)}{\phi^2\rho^2}\left[C^{\infty}_{\rm p} + \left(C^{0}_{\rm p} - C^{\infty}_{\rm p}\right)\exp\left(-t/\tau\right)\right] + \frac{1}{\phi}C_{\rm m}. \tag{62}$$

利用 Griffith 判据可以估计矿物质相的临界长度:

$$h^* \approx \alpha^2\frac{\gamma E_{\rm m}}{\sigma^2_{\rm th}}, \tag{63}$$

其中 γ 形成新表面所需能量. 如果裂纹极小且深度是材料厚度的一半, 则系数 $\alpha = \sqrt{\pi}$, $\sigma_{\rm th}$ 是完美材料的理论强度. 如果矿物相小于这一尺度, 则可以认定为完美晶体. 为了确定断裂区域的尺寸 w, 使用虚内键方法, 利用 J 积分得到断裂能量:

$$\varpi = w\int \sigma\,(\varepsilon)\,{\rm d}\varepsilon. \tag{64}$$

虽然这些蛋白质-矿物纳米级复合材料的结构通常非常复杂, 具有多尺度性和多级结构, 但同时又表现出非凡的简单和优雅性. 在生物复合材料中矿物相在材料的刚度上有着重要的贡献, 而蛋白质则在材料的韧性上扮演重要角色. 本构关系的建立有助于复合生物材料在生活和生产中的推广和应用.

3.3 本构关系在 3D/4D 打印中的应用

3D 打印又称增量制造、积层制造. 3D 打印基于三维模型, 在计算机控制下, 通过不断添加材料、逐层打印的方式, 获得目标形状和几何特征的三维

物体. 3D打印技术已经在汽车、飞机、建筑、服装、食品、生物组织、艺术等诸多方面具有广泛应用, 并具有速度快、打印范围广等优势.

3D打印常用的材料类型包括热塑性塑料、合金、光聚合物、金属粉末、石膏粉末等. 目前已有多种不同的工艺技术, 不同的技术区别主要在于层叠方法和使用的材料, 例如, 通过熔化或软化材料分层, 光刻加工液体原料, 在这些工艺过程中, 多种多样的软材料经过降温、光刻等过程固化, 从而形成目标形状并具备目标性能. 具体来说, 技术类型大致分为挤压沉积技术、颗粒材料组合技术、层压技术和光聚合技术[102]. 挤压沉积技术制作方法是熔融材料输出并即时硬化形成分层. 热塑丝或金属丝从卷轴上逐渐被输送到加热室, 然后由喷嘴输出. 喷头的移动和材料的输出由计算机监控操纵. 颗粒材料结合技术打印过程中, 使用烧结、激光、电子束等技术熔化粉末颗粒, 来完成部件的生产. 层压技术是将薄片材料层层压合在一起组合出成品. 光聚合是液态光聚物在可控光照射下, 进行逐层固化, 直到整个模型成型. 在这些技术过程中, 材料在温度场、压力场、化学场作用下经历了物理化学状态的转变. 因此, 为了提高产品力学性能, 提高打印过程的精度控制, 需要建立适当的本构关系描述材料在不同环境条件下的性质. 近些年来, 3D 打印逐步向 4D 打印技术过渡. 4D 打印技术是在 3D 打印的基础上, 使用具有“形状记忆”效应的材料, 使得打印出的构件可以在一定条件下实现原有形状和特定形状之间的相互转换. 下面以近期若干 3D 打印应用的重大突破为例, 介绍本构关系在 3D 和 4D 打印技术中的应用.

3.3.1 3D打印在大脑研究中的应用

Tallinen 等[103] 在2016年发表了有关大脑脑回和沟壑形成机理的工作. 他们通过核磁共振扫描得到了胎儿的大脑, 并根据发育中光滑胎儿大脑的核磁共振图像, 利用 3D 打印制成大脑模型. 将该大脑模型浸入溶液, 模型外层相对于内部膨胀, 以模仿大脑皮层的生长. 这种相对膨胀使得外层处于力学不稳定性, 产生的褶皱与胎脑的沟回非常相似. 随后, 他们利用有限元对大脑模型进行分析. 作者采用 neo-Hookean 模型, 假设大脑为 neo-Hookean 材料, 而 neo-Hookean 材料的应变能只和第一应变不变量有关, 因此文中作者给出的本构关系为

$$W=\frac{\mu}{2}[\mathrm{tr}(\boldsymbol{F}\boldsymbol{F}^{\mathrm{T}})I_1^{-2/3}-3]+\frac{K}{2}(I_1-1)^2, \quad (65)$$

上式中, W 是应变能密度, μ 是剪切模量, $\boldsymbol{F}$ 是变形梯度, I_1 是 $\boldsymbol{F}$ 的第一主不变量, K 是体积模量.

文中通过测量核磁共振的图像, 认为大脑皮层比白质更加柔软, 两者的剪切模量之比为 0.86. 模量的变化取决于公式 $\mu(y)=\theta(y)\mu_{\mathrm{c}}+[1-\theta(y)]\mu_w$. 其中函数 $\theta(y)=\left[1+\mathrm{e}^{10(y/h-1)}\right]^{-1}$ 用来区分大脑皮层和白质区域. 当 θ 从1变化到0, 表示从大脑皮层过渡到白质区域. 通过这些实验与数值计算分析, 他们证明了脑皮层力学不稳定性机理主要导致脑褶皱的形成.

3.3.2 3D打印在陶瓷生产中的应用

Eckel 等[104] 于2016年发表了有关3D打印方法制造陶瓷的工作. 他们提出了一种 3D打印制造陶瓷的新方法, 克服了原有3D打印陶瓷技术生产速度缓慢、生产过程须添加引起材料破裂倾向的物质的难题. 该方法生产的陶瓷材料高度致密, 并表现出高的强度和韧性, 且能被塑成复杂、弯曲且多孔的形状. 新方法采用立体平版印刷技术, 以陶瓷聚合物前体为基础, 随后进行高温烧结, 引起聚合物热解, 最终得到高度致密、几乎没有孔隙的陶瓷产物. 因为这些聚合物在多聚化时能截留紫外光, 所以在打印过程中无须再添加用于吸收紫外光的额外添加物. 这就克服了传统方法必须逐一添加每一层, 然后接触紫外光的缺陷, 因而大幅提升了生产效率. 同时, 由于没有添加物引起的材料的破裂倾向, 这种方法打印出的陶瓷是一种破裂倾向性很小的强韧材料. 在用电子显微镜分析终产物时, 研究人员没有发现孔隙或表面破裂.

这种新陶瓷材料具有高强度的两个原因是具有周期性的结构和材料高固有强度. 材料的弹性模量和断裂强度由 Gibson 和 Ashby[105] 给出:

$$\begin{aligned} E &\approx C_1(E_{\mathrm{s}})(\rho/\rho_{\mathrm{s}})^{n1}, \\ \sigma &\approx C_2(\sigma_{\mathrm{s}})(\rho/\rho_{\mathrm{s}})^{n2}, \end{aligned} \quad (66)$$

其中, E 为弹性模量; σ 为断裂强度; ρ/ρ_{s} 为材料相对密度; C_1, C_2 为与材料几何构形和加载方向有关的常系数. 指数 n_1, n_2 分别为 2 和 1.5. 材料的断裂强度为

$$\sigma=\sqrt{\frac{E\gamma r}{4ad_0}}, \quad (67)$$

式中, γ 为材料表面能, d_0 为原子间距, a 为裂纹半长, r 为裂纹尖端半径.

3.3.3 3D打印在纤维网制造中的应用

Giorgio 等[106]在2015年发表的文章中, 展示了一种利用3D打印制造高弹性纤维网的方法. 为了描述纤维网的变形, 文章通过每根纤维的变形构建了网状构件的本构关系. $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{O}$ 是定义在参考构形的相互正交的单位矢量, 用来描述纤维变形前的方向, $\boldsymbol{l}$ 和 $\boldsymbol{o}$ 是定义在当前构形的单位矢量, 用来描述纤维变形后的方向. 网状构件的变形用 $\boldsymbol{r}$ 表示, 由此可得纤维变形为

$$\lambda\boldsymbol{l}=(\nabla\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{L},\quad i\boldsymbol{o}=(\nabla\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{O}, \tag{68}$$

λ 和 i 是 $\boldsymbol{l}$ 和 $\boldsymbol{o}$ 方向上的伸长量. 用 Ξ 表示剪切变形:

$$\sin\Xi=\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{o}, \tag{69}$$

由 (68) 式可得

$$\nabla\boldsymbol{r}=\lambda\boldsymbol{l}\otimes\boldsymbol{L}+i\boldsymbol{o}\otimes\boldsymbol{O}, \tag{70}$$

Cauchy-Green 变形张量可以表示为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{C}&=\boldsymbol{D}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{D}\\&=\lambda^2\boldsymbol{L}\otimes\boldsymbol{L}+i^2\boldsymbol{O}\otimes\boldsymbol{O}\\&\quad+\lambda i\sin\Xi\,(\boldsymbol{L}\otimes\boldsymbol{O}+\boldsymbol{O}\otimes\boldsymbol{L}),\end{aligned} \tag{71}$$

其中 $\boldsymbol{D}$ 是变形梯度张量. 由 (68) 式得

$$U\boldsymbol{n}=(\nabla\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{L}\times(\nabla\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{O}, \tag{72}$$

其中 $U=\lambda i\,|\cos\Xi|$, $\boldsymbol{n}$ 是变形面的单位法向量.

网状构件变形的二阶导数为

$$\begin{aligned}\nabla\nabla\boldsymbol{r}=&\,(\boldsymbol{g}_l+K_L\boldsymbol{n})\otimes\boldsymbol{L}\otimes\boldsymbol{L}\\&+(\boldsymbol{g}_o+K_O\boldsymbol{n})\otimes\boldsymbol{O}\otimes\boldsymbol{O}\\&+(\boldsymbol{\Gamma}+T\boldsymbol{n})\otimes(\boldsymbol{L}\otimes\boldsymbol{O}+\boldsymbol{O}\otimes\boldsymbol{L}),\end{aligned} \tag{73}$$

其中, $\boldsymbol{g}_l=\lambda^2\boldsymbol{\Lambda}_l\boldsymbol{p}+(\boldsymbol{L}\cdot\nabla\lambda)\,\boldsymbol{l}$, $\boldsymbol{g}_o=i^2\Lambda_o\boldsymbol{q}+(\boldsymbol{O}\cdot\nabla\lambda)\,\boldsymbol{o}$, $\boldsymbol{\Gamma}=(\boldsymbol{L}\cdot\nabla i)\,\boldsymbol{o}+\lambda i\zeta_o\boldsymbol{q}=(\boldsymbol{O}\cdot\nabla\lambda)\,\boldsymbol{l}+\lambda i\zeta_l\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{p}=\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{l}$, $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{m}$, $K_L=\lambda^2\kappa_l$, $K_O=\lambda^2\kappa_o$, $T=\lambda\xi f$. 其中 κ_l 和 κ_o 是法向曲率, Λ_l 和 Λ_o 是测地曲率, ζ_l 和 ζ_o 是 Tchebychev 曲率, f 表征变形曲面的旋转量. 测地曲率和 Tchebychev 曲率分别表示为

$$\begin{aligned}U\Lambda_l&=\boldsymbol{L}\cdot\nabla(i\sin\Xi)-\boldsymbol{O}\cdot\nabla\Xi,\\U\Lambda_o&=\boldsymbol{L}\cdot\nabla\xi-\boldsymbol{O}\cdot\nabla(\lambda\sin\Xi),\\U\zeta_l&=U\cdot\Lambda_o+\lambda\boldsymbol{O}\cdot\nabla(\sin\Xi),\end{aligned} \tag{74}$$

$$U\zeta_o=U\cdot\Lambda_l-i\boldsymbol{L}\cdot\nabla(\sin\Xi). \tag{75}$$

综上, 应变能密度可以表示为

$$\begin{aligned}W=&\,w(\lambda,i,U)+\frac{1}{2}\big(A_l\,|\boldsymbol{g}_l|^2+A_o\,|\boldsymbol{g}_o|^2+A_\Gamma\,|\boldsymbol{\Gamma}|^2\\&+k_LK_L^2+k_OK_O^2+k_TT^2\big),\end{aligned} \tag{76}$$

$$\begin{aligned}&w(\lambda,i,U)\\=&\,\frac{1}{2}\left(E_L\chi_L^2+E_O\chi_O^2\right)-\aleph(\ln U+1-U),\end{aligned} \tag{77}$$

$$\chi_L=\frac{1}{2}\left(\lambda^2-1\right),\quad\chi_O=\frac{1}{2}\left(i^2-1\right), \tag{78}$$

其中 A_l, A_o, A_Γ, k_L, k_O, k_T, E_L, E_O, ξ 为材料常数.

这一本构关系被应用到有限元的模拟, 所得的结果与实验结果很好地符合, 证明了该本构关系的有效性.

3.3.4 4D打印——折叠技术的应用

折叠技术通常被形象地类比为折纸, 其在生产和生活的运用非常广泛. 例如在卫星的太阳能电池板上, 如果能使用 4D 打印技术, 则可以省去相关的传动装置, 从而有效地减少载荷. 在 2014 年, Qi 等[107]提出利用4D打印技术制造出曲率可变的的薄层, 从而使薄板在温度改变的情况下从二维变成三维构件. 曲率可变的薄层可作为构件中的铰, 利用温度的变化使得薄层应力失配从而实现弯曲. 将薄层简化为梁以描述薄层的弯曲, 提出材料的本构关系. 图6为铰结构和变形过程.

为了构建本构关系, 定义薄层总变形为 $\lambda^{\mathrm{total}}=l/L$, 其中 l 为薄层当前构形的长度, L 为参考构形中的长度, 薄层的变形分为受力产生的变形 λ 和由于温度改变产生的变形 $\lambda^{(T)}$. 因此, 总变形可表示为 $\lambda^{\mathrm{total}}=\lambda^{(T)}\lambda$.

另外, 铰的变形分为三步, 首先在一个较高的温度 T_{H} 使铰产生应变 ε_0. 此时薄层的拉伸为 λ_0 ($\lambda_0=1+\varepsilon_0$). 其中假设纤维和基底的应变一致, 则由于受力而产生的应变可表示为

$$\varepsilon_{\mathrm{M}}(t)=\ln\left(\frac{t}{t_1}\varepsilon_0+1\right)\quad(t\leqslant t_1), \tag{79}$$

其中 ε_{M} 是基底的 Hencky 应变, t_1 是变形时间. 其次, 在冷却阶段保持应变, 将温度降至 T_{L}. 冷却时间是 $t_2=(T_{\mathrm{H}}-T_{\mathrm{L}})/\dot{T}$, 其中 $\dot{T}$ 为冷却速度. 基底和纤维由于温度引起的变化为

$$\begin{aligned}\lambda_{\mathrm{M}}^{(T)}(t)&=1+\alpha_{\mathrm{M}}(T-T_{\mathrm{H}}),\\\lambda_{\mathrm{F}}^{(T)}(t)&=1+\alpha_{\mathrm{F}}(T-T_{\mathrm{H}}),\end{aligned} \tag{80}$$

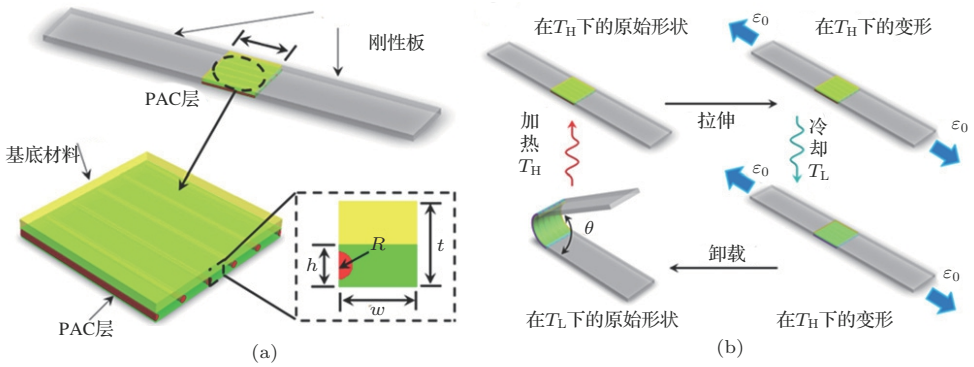


图 6 铰结构及其变形过程 [107]

Fig. 6. The construction and thermomechanical programming of hinges [107].

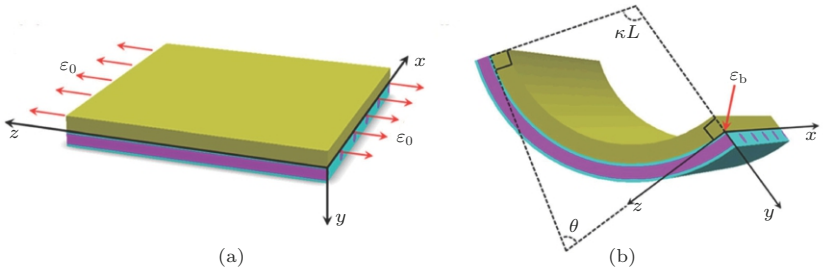


图 7 铰的弯曲 [107]

Fig. 7. Schematics of achieving bending of a hinge [107].

其中 α_M, α_F 分别是基底和纤维的热膨胀系数. 由此可以分别得出基底和纤维由于受力产生的变形为:

$$\begin{aligned}&\lambda_M(t)=\lambda_0/\lambda_M^{(T)}(t),\\&\lambda_F(t)=\lambda_0/\lambda_F^{(T)}(t)\quad(t_1\leqslant t\leqslant t_2).\end{aligned}\tag{81}$$

因此由于外力而产生的应变可以表示为

$$\begin{aligned}&\varepsilon_M(t)=\ln\left[\lambda_0/\lambda_M^{(T)}(t)\right],\\&\varepsilon_F(t)=\ln\left[\lambda_0/\lambda_F^{(T)}(t)\right]\quad(t_1\leqslant t\leqslant t_2).\end{aligned}\tag{82}$$

第三阶段将约束释放, 薄片会产生曲率 $\kappa(t)$. 图 7 为变形前后薄片的对比, 由于弯曲会在 $y=0$ 的面上产生变形 $\Delta\lambda(0,t)=1+\varepsilon_b(t)$, 在垂直于 y 轴的其他面上变形为

$$\Delta\lambda(y,t)=1+\varepsilon_b(t)+y\kappa(t),\tag{83}$$

所以在弯曲时的总变形为

$$\begin{cases}\lambda_M(y,t)=\Delta\lambda(y,t)\,\lambda_0/\lambda_M^{(T)}\\\lambda_F(y,t)=\Delta\lambda(y,t)\,\lambda_0/\lambda_F^{(T)}\end{cases}\quad(t>t_2).\tag{84}$$

Hencky 应变为

$$\begin{cases}\varepsilon_M\left(y,t,\lambda_0,\lambda_M^{(T)},\varepsilon_b,\kappa\right)\\=\ln\left(\lambda_0/\lambda_M^{(T)}\right)+\varepsilon_b(t)+y\kappa(t),\\\varepsilon_F\left(y,t,\lambda_0,\lambda_F^{(T)},\varepsilon_b,\kappa\right)\\=\ln\left(\lambda_0/\lambda_F^{(T)}\right)+\varepsilon_b(t)+y\kappa(t),\end{cases}\quad(t>t_2).\tag{85}$$

根据力平衡和力矩平衡:

$$\begin{cases}\sum F=\iint\sigma_M\left[\varepsilon_M\left(y,t,\lambda_0,\lambda_M^{(T)},\varepsilon_b,\kappa\right)\right]\mathrm{d}y\mathrm{d}x\\+\iint\sigma_F\left[\varepsilon_F\left(y,t,\lambda_0,\lambda_F^{(T)},\varepsilon_b,\kappa\right)\right]\mathrm{d}y\mathrm{d}x=0,\\\sum M=\iint\sigma_M\left[\varepsilon_M\left(y,t,\lambda_0,\lambda_M^{(T)},\varepsilon_b,\kappa\right)\right]y\mathrm{d}y\mathrm{d}x\\+\iint\sigma_F\left[\varepsilon_F\left(y,t,\lambda_0,\lambda_F^{(T)},\varepsilon_b,\kappa\right)\right]y\mathrm{d}y\mathrm{d}x=0,\end{cases}\tag{86}$$

通过求解上述方程组可以得到 ε_b 和 κ. 一旦得到 κ 可以通过几何关系

$$\kappa L+\theta=\pi\tag{87}$$

得到弯曲角 θ. 薄层的基底部分的本构关系为

$$\sigma_M=E_M(T)e_M,\tag{88}$$

其中, $E_{\mathrm{M}}(T)$ 是随温度改变的杨氏模量 $E_{\mathrm{M}}(T)=3N_{\mathrm{M}}k_{\mathrm{B}}T$, N_{M} 是交联密度, k_{B} 是Boltzmann常数, T 是绝对温度. 对于纤维, 其本构方程由两部分组成: 弹性响应的平衡分支, 黏弹性响应的非平衡分支:

$$\sigma_{\mathrm{F}}=\underbrace{E_{\mathrm{F}}(T)\varepsilon_{\mathrm{F}}}_{\text{Equilibrium}}+\underbrace{\sum_{m=1}^{n}E_{\mathrm{mon}}^{m}\int_{0}^{t}\frac{\partial\varepsilon_{\mathrm{F}}(T,t)}{\partial s}\exp\left[-\int_{\mathrm{s}}^{t}\frac{\mathrm{d}t'}{\tau_m(T)}\right]\mathrm{d}s}_{\text{Nonequilibrium}},\tag{89}$$

其中 $E_{\mathrm{F}}(T)$ 是随温度改变的杨氏模量 $E_{\mathrm{F}}(T)=3N_{\mathrm{F}}k_{\mathrm{B}}T$, E_{mon}^{m} 和 $\tau_m(T)$ 分别是第 m 个不平衡分支的杨氏模量和弛豫时间. $\tau_m(T)$ 可以表示为

$$\tau_m(T)=a_{\mathrm{T}}(T)\tau_m^R.\tag{90}$$

τ_m^R 是第 m 分支在参考温度下的弛豫时间, $a_{\mathrm{T}}(T)$ 计算方法是:

$$\log a_{\mathrm{T}}(T)=-\frac{C_1(T-T_{\mathrm{r}})}{C_2+(T-T_{\mathrm{r}})}\quad(T\geqslant T_{\mathrm{r}}),\tag{91}$$

$$\ln a_{\mathrm{T}}(T)=\exp\left[-\frac{AF_{\mathrm{c}}}{k_{\mathrm{B}}}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{\mathrm{r}}}\right)\right]\quad(T<T_{\mathrm{r}}),\tag{92}$$

其中 C_1, C_2 和 A 是材料常数; F_{c} 是构形能, T_{r} 是参考温度.

该本构关系成功地预测了材料的弯曲, 并且实现了让传统的折纸折叠成目标结构而“动起来”.

3.3.5 4D打印在仿生材料中的应用

在自然界中, 植物的纤维有着独特力学性能, 传统的金属的泊松比为 -1 到 0.5. 但是植物的纤维则可以大于 0.5. 基于此, Gladman 等[108] 利用植物细胞壁的力学特性, 制造出一种复合材料, 使得利用该材料构建的结构在水的浸泡下可以产生定向的弯曲变形. 材料的横向膨胀应变大于纵向膨胀应变. 构建的结构由两个组成一定夹角 θ 的纤维构成. 采用经典的 Timoshenko 模型描述结构的弯曲变形, 将应变分成弹性应变 $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{e}}$ 和膨胀应变 $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{s}}=\begin{pmatrix}\alpha_{//} & 0\\ 0 & \alpha_{\perp}\end{pmatrix}$, 即 $\boldsymbol{\varepsilon}=\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{e}}+\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{s}}$. 复合材料为满足正交异性弹性材料 $\sigma_{ij}=E_{ijkl}\varepsilon_{kl}^{\mathrm{e}}$, 其中弹性模量 E_{ijkl} 满足 $E_{xxxx}=E_{//}$, $E_{yyyy}=E_{\perp}$, $E_{xyxy}=E_x$. 在打印时, 第一层的纤维沿着 x 轴方向, 第二层沿着 $x\cos\theta+y\cos\theta$ 方向. 因此第二层的弹性模量为

$$E_{mnpq}(\theta)=\tau_{im}(\theta)\tau_{ij}^{-1}(\theta)\tau_{kp}(\theta)\tau_{lp}^{-1}(\theta)E_{ijkl},\tag{93}$$

应变为

$$\varepsilon_{ij}(\theta)=\tau_{ik}(\theta)\tau^{-1}(\theta)_{jl}\varepsilon_{kl},\tag{94}$$

其中 τ_{ik} 和 $\tau_{ij}^{-1}=\tau_{ji}$ 分别是旋转张量的分量及其逆. 定义膨胀位移为 $u^{\mathrm{s}}(x,y)=\int\mathrm{d}A\varepsilon_{ij}^{\mathrm{s}}$, 并且使第一层和第二层的位移相等, 即

$$\begin{aligned}&\int\mathrm{d}A\left[\varepsilon_{ij}^{\mathrm{s}(1)}+\frac{1}{a_1}E_{ijkl}^{-1}(0)M_{kl}\right]\\&=\int\mathrm{d}A\left[\tau_{ik}(\theta)\tau_{jl}^{-1}(\theta)\varepsilon_{kl}^{\mathrm{s}(2)}+\frac{1}{a_2}E_{ijmn}^{-1}(\theta)M_{mn}\right],\end{aligned}\tag{95}$$

$$\begin{aligned}M_{ij}=&\int_{-a_1}^{0}E_{ijkl}(0)\boldsymbol{\kappa}_{kl}z^2\mathrm{d}z\\&+\int_{0}^{a_2}E_{ijkl}(\theta)\boldsymbol{\kappa}_{kl}z^2\mathrm{d}z,\end{aligned}\tag{96}$$

其中 $\boldsymbol{\kappa}$ 是曲率张量, a_1 和 a_2 是层厚. 给定膨胀张量和弹性模量, 可以求解出曲率张量. 由此得到平均曲率 $H=\frac{1}{2}\mathrm{tr}\boldsymbol{\kappa}$ 和高斯曲率 $K=\det\boldsymbol{\kappa}$, 用来表征结构的弯曲.

利用该本构关系打印出来的网状结构, 在水中浸泡就可以弯曲成特定的形状, 如图8所示.

图8 用仿生 4D 打印制造的花朵[108]

Fig. 8. Complex flower morphologies generated by biomimetic 4D printing[108].

3D 和 4D 打印的独特优势, 使其在广阔的应用领域内有巨大发展潜力. 例如, 在一些地方, 3D 打印住房已经成为现实. 这种建筑方式与传统建筑方式相比, 具有快速、廉价的特点. 近年来, 更有学者设想在月球和火星上, 就地取材, 利用 3D 打印技术建设基地 [109]. 在蓬勃发展的各种 3D, 4D 打印技术中, 无疑地, 研究其中的本构关系将起到至关重要的作用.

4 学科发展前沿问题

软物质力学的出现和发展是典型的应用驱动, 因此软物质力学研究时需要针对几类有明确应用前景的对象. 近年来国内外软物质力学相关会议议题集中在活性软材料、柔性电子器件、微小液滴与界面相互作用、细胞生物组织、生物大分子、反应凝胶和离子聚合物金属复合材料、3D 打印、液晶、仿生材料、泥沙颗粒流、锂电池、形状记忆高分子材料等方面 [110−112]. 由此, 结合目前国内外的研究进展, 我们将连续介质力学框架内软物质力学的关键问题和发展方向进行了归纳, 主要分为以下几个方面.

1) 固-液界面动力学问题 [113]. 软物质所处的环境多涉及与硬物质的界面接触, 如壁虎、昆虫等生物通过爪垫处液膜在固体壁面自由爬行 [114], 自清洁表面固体的微结构与液滴相互作用, 脑组织发育过程褶皱的产生, 皮肤起皱现象. 能源方面, 亟需发展非常规油气资源开采技术, 我国页岩气储量世界第一, 但开采技术尚不成熟, 采收率仅为 5%—15%, 水力压裂作为页岩气开采的两个关键核心技术之一, 其研究将对我国能源问题的缓解起到极大的促进作用 [115], 因此, 研究压裂流体 (压裂液, 超临界流体等) 与井壁及岩体的相互作用, 包括压裂流体与岩石界面的吸附/解吸附问题, 在岩石表面的润湿/润湿反转问题, 油气在固体缝隙中的输运, 是油气开采中亟待解决的关键科学问题, 也是软物质-硬物质界面力学问题的难点. 软物质中亲液与疏液作用是最重要的分子相互作用 [2], 这种作用在胶体、液晶、聚合物等广阔的体系有着至关重要的作用 [116], 因此开展润湿/电 (磁、热等外场) 润湿问题的研究, 具有重要应用意义 [117]. 根据以上可以归纳出软物质在自然界和应用领域中广泛存在着固-液界面动力学问题. 固-液耦合界面的复杂性, 对传统连续介质力学提出新的挑战 [118], 同时也是当前构成软物质理性连续介质力学的重要组成部分.

2) 耦合外场作用, 构建本构方程. 微小的外场变化, 可能引起软物质体系的巨大响应, 这是软物质体系的基本特征之一. 例如, 介电高弹聚合物材料, 在较小的电场作用下, 可以发生大变形行为; 一些水凝胶类型对于环境温度、pH 值具有灵敏的力学响应; 胶体、颗粒体系对于添加的少量化学物质可能产生很大的力学、化学性质的改变. 这些对外场变化的敏感响应, 使得活性软材料在机器人、微流体、俘能器、石油采集、柔性电路转印、心脏或大脑贴膜传感器、人体智能贴膜传感器等各种领域有着广阔的应用前景, 而力学成果在软材料的制备、应用以及软材料与环境相互作用的分析中提供重要、甚至指导性支持的作用 [110]. 如何在传统的连续介质力学中耦合化学场、电场等外场作用, 以及将应力与扩散、化学反应结合, 以描述材料对于多种刺激的响应, 如光照、温度、pH 值、电场、磁场等引起的大变形, 成为软物质力学的一大挑战. 此外, 构建参数较少的本构模型来合理描述软物质复杂的耦合行为也是软物质理性连续介质力学建立的难点.

3) 加强学科间交叉融合. 例如, 软物质的自组织等行为, 可能无法使用现有的力学框架解释和预测, 需要发展新的理论, 切实结合生物学、化学等学科, 特别是由热力学出发的新理论; 血管、肌肉、脑组织等生物器官组织, 需要力学与生理学、解剖学、组织形态学领域的知识有机地结合起来 [119]; 胶体、表面活性剂、生物膜等类软物质的特性是基于他们的化学结构和官能团性质, 研究这类物质的行为, 必须在力学框架内结合化学特征考虑; 蛋白质、DNA、细胞膜等生物软组织具有复杂特性, 同时为软物质物理、力学非平衡态的研究提供了很好的背景和素材, 针对生命体系的非平衡态特性, 发展软物质物理和生物物理的非平衡态理论和模型也是软物质力学研究中的重要问题. 生物医学方面, 在疾病研究、预防、检测等方面的研究中, 诸如前述神经心理学、3D 打印组织器官, 及扩散张量成像技术在大脑发育、病变检测、脑手术方面的指导 [87], 肿瘤细胞迁移、干细胞分化、细胞吞噬等过程, 生物体生长、发育、重建、适应性变化和修复等之间的相互关系, 力学都发挥了无可替代的作用; 因此力学与

其他学科, 尤其是生命科学之间切实合作、有机结合, 扩大连续介质力学研究对象, 拓展学科的公理体系, 有助于解决诸如生理、医学等其他领域面临的复杂体系的难题, 也赋予力学新的发展动力.

5 结 语

理性连续介质力学为软物质运动变形规律的研究提供了有力的支撑. 软物质研究对象的广阔性、界面效应、多相性、作用力的多场耦合性、时间-空间尺度的多层次性, 则扩充了理性连续介质力学理论体系和应用范围. 总括来说, 软物质力学代表了当前力学的研究前沿, 具有很高的科学探索价值和广阔的应用前景[110]. 本文从软物质的理性连续介质力学理论出发, 重点阐述了熵弹性、超弹性体、黏弹性体、多孔弹性体、非牛顿流体的本构关系, 介绍了这些理论在一些具体软材料中的应用, 提出了学科关键问题和未来发展的一些研究方向.

参考文献

[1] Zhao Y P 2012 *Physical Mechanics of Surfaces and Interfaces* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [赵亚溥 2012 表面与界面物理力学 (北京: 科学出版社)]

[2] Ouyang Z C 2007 *Innovative Sci. Tech.* **5** 44 (in Chinese) [欧阳钟灿 2007 创新科技 **5** 44]

[3] Lu K Q, Liu J X 2006 *Introduction to Soft Matter Physics* (Beijing: Peking University Press) (in Chinese) [陆坤权, 刘寄星 2006 软物质物理学导论 (北京: 北京大学出版社)]

[4] Chen D T N, Wen Q, Janmey P A, *et al.* 2010 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1** 301

[5] Lu K Q, Liu J X 2009 *Physics* **38** 453 (in Chinese) [陆坤权, 刘寄星 2009 物理 **38** 453]

[6] Zhang G M, Yu L 2010 *Physics* **39** 543 (in Chinese) [张广铭, 于渌 2010 物理 **39** 543]

[7] Zhao Y P 2014 *Nano and Mesoscopic Mechanics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [赵亚溥 2014 纳米与介观力学 (北京: 科学出版社)]

[8] Zhao Y P 2016 *Modern Continuum Mechanics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [赵亚溥 2016 近代连续介质力学 (北京: 科学出版社)]

[9] Truesdell C 1959 *Appl. Phys. Lett.* **12** 75

[10] Eringen A C 1980 *Mechanics of Continua* (New York: Robert E Krieger)

[11] Truesdell C, Noll W 1965 *The Non-linear Field Theories of Mechanics* (Berlin: Springer)

[12] Eringen A C 2002 *Nonlocal Continuum Field Theories* (New York: Springer)

[13] Eringen A C 1974–1976 *Continuum Physics* (Vol. IV) (New York: Academic Press)

[14] Yang W 2013 *Celebration of Winning the State Supreme Science and Technology Award of Cheng Chemin and Seminar of the Development of Mechanics* **1** 16 (in Chinese) [杨卫 2013 庆祝郑哲敏先生荣获国家最高科学技术奖暨力学学科发展研讨会 **1** 16]

[15] Li S, Sun B 2012 *Advances in Soft Matter Mechanics* (Beijing: Higher Education Press)

[16] Capaldi F M 2012 *Continuum Mechanics: Constitutive Modeling of Structural and Biological Materials* (Cambridge: Cambridge University Press)

[17] Austin R H, Brody J P, Cox E C, Duke T, Volkmuth W 1997 *Phys. Today* **50** 32

[18] Ouyang Z C, Liu J X 1994 *From Soup Bubbles to Liquid Crystalline Biomembrane* (Changsha: Hunan Education Publishing House) (in Chinese) [欧阳钟灿, 刘寄星 1994 从肥皂泡到液晶生物膜 (长沙: 湖南教育出版社)]

[19] Xie Y Z, Liu J X, Ouyang Z C 2003 *Elastic Theory of Surfaces of Biomembrane-Vesicle* (Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers) (in Chinese) [谢毓章, 刘寄星, 欧阳钟灿 2003 生物膜泡曲面弹性理论 (上海: 上海科学技术出版社)]

[20] Ottosen N S, Ristinmaa M 2005 *The Mechanics of Constitutive Modeling* (Amsterdam: Elsevier)

[21] Finger J 1894 *Sitzber. Akad. Wiss. Wien.* **103** 1073

[22] Ogden R W 1972 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **326** 565

[23] Varga O H 1966 *Stress-strain Behavior of Elastic Materials; Selected Problems of Large Deformations* (New York: Wiley)

[24] Mooney M 1940 *J. Appl. Phys.* **11** 582

[25] Rivlin R S, Saunders D 1951 *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **243** 251

[26] Yeoh O 1993 *Rubber Chem. Technol.* **66** 754

[27] Yin H M, Sun L Z, Wang G, Vannier M W 2004 *IEEE. Trans. Bio-med. Eng.* **51** 1854

[28] Arruda E M, Boyce M C 1993 *J. Mech. Phys. Solids* **41** 389

[29] Treloar L R G 1943 *Trans. Faraday Soc.* **39** 241

[30] Gent A 1996 *Rubber Chem. Technol.* **69** 59

[31] Flory P 1961 *Trans. Faraday Soc.* **57** 829

[32] Weber W 1835 *Ann. Phys-berlin.* **110** 247

[33] Weber W 1841 *Ann. Phys-berlin.* **130** 1

[34] Kohlrausch F 1847 *Ann. Phys-berlin.* **148** 353

[35] Kohlrausch F 1863 *Ann. Phys-berlin.* **195** 337

[36] Kohlrausch F 1866 *Ann. Phys-berlin.* **204** 1

[37] Maxwell J C 1867 *Philos. Trans. R. Soc. London* **157** 49

[38] Meyer O E 1874 *Ann. Phys-berlin.* **227** 108

[39] Oldroyd J 1950 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **200** 523

[40] Boltzmann L 1874 *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Classe* **70** 275

[41] Fung Y C 1972 *Stress Strain History Relations of Soft Tissues in Simple Elongation* (In: Biomechanics: Its Foundations And Objectives) (New Jersey: Prentice-Hall)

[42] Weinbaum S, Cowin S C, Zeng Y 1994 *J. Biomech.* **27** 339

[43] Cowin S C 1999 *J. Biomech.* **32** 217

[44] Cowin S C, Cardoso L 2011 *Biomech. Model. Mechan.* **10** 39

[45] Sandino C, McErlain D D, Schipilow J, Boyd S K 2015 *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **44** 1

[46] Biot M A 1941 *J. Appl. Phys.* **12** 155

[47] Biot M A 1955 *J. Appl. Phys.* **26** 182

[48] Biot M A 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 459

[49] Biot M 1973 *Indiana. U. Math. J.* **23** 309

[50] Detournay E, Cheng A H D 1993 *Fundamentals of Poroelasticity* (In: Comprehensive Rock Engineering: Principles, Practice and Projects) (New York: Pergamon Press)

[51] Herschel W H, Bulkley R 1926 *Kolloid-Zeitschrift* **39** 291

[52] Herschel W H, Bulkley R 1926 *Proc. Am. Soc. Test. Mater.* **26** 621

[53] de Waele A 1923 *J. Oil Color Chem. Assoc.* **6** 33

[54] Ostwald W 1925 *Colloid Polym. Sci.* **36** 99

[55] Bingham E C 1922 *Fluidity and Plasticity* (New York: McGraw-Hill)

[56] Blair G W S 1959 *Nature* **183** 613

[57] Reiner M, Blair G S 1959 *Nature* **184** 354

[58] Casson N 1957 *Bull. Br. Soc. Rheol.* **2** 5

[59] Casson N 1959 *A Flow Equation for Pigment-oil Suspensions of the Printing Ink Type* (In: Rheology of Disperse Systems) (London: Pergamon Press)

[60] Steiner E H 1958 *Rev. Int. Chocolat.* **13** 290

[61] Heinz W 1959 *Mater. Prüfung* **1** 311

[62] Chevalley J 1975 *J. Texture Stud.* **6** 177

[63] Li J, Han D, Zhao Y P 2014 *Sci. Rep.* **4** 3910

[64] Lim C T, Zhou E H, Quek S T 2006 *J. Biomech.* **39** 195

[65] Yeung A, Evans E 1989 *Biophys. J.* **56** 139

[66] Dong C, Skalak R, Sung K L P, Schmid-Schönbein G W, Chien S 1988 *J. Biomech. Eng.* **110** 27

[67] Schmid-Schönbein G W, Sung K L, Tözeren H, Skalak R, Chien S 1981 *Biophys. J.* **36** 243

[68] Sato M, Theret D P, Wheeler L T, Ohshima N, Nerem R M 1990 *J. Biomech. Eng.* **112** 263

[69] Bambardekar K, Clément R, Blanc O, Chardès C, Lenne P F 2015 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 1416

[70] Zhang K, Siegmund T, Chan R W 2006 *J. Acoust. Soc. Am.* **119** 1050

[71] Chan R W, Siegmund T, Zhang K 2009 *Logop. Phoniatr. Voco.* **34** 181

[72] Smith S L, Hunter E J 2014 *J. Acoust. Soc. Am.* **135** 2041

[73] Grasa J, Ramírez A, Osta R, Muñoz M, Soteras F, Calvo B 2011 *Biomech. Model. Mechan.* **10** 779

[74] Martins J A C, Pires E B, Salvado R, Dinis P B 1998 *Comput. Method. Appl. M* **151** 419

[75] Hill A V 1922 *J. Physiol.* **56** 19

[76] Ehret A E, Böl M, Itskov M 2011 *J. Mech. Phys. Solids* **59** 625

[77] Holzapfel G A, Gasser T C, Ogden R W 2000 *J. Elasticity* **61** 1

[78] Kyriacou K S, Mohamed A, Miller K, Neff S 2002 *Biomech. Model. Mech.* **1** 151

[79] Pamidi M R, Advani S H 1978 *J. Biomech. Eng.* **100** 44

[80] Mendis K K, Stalnaker R L, Advani S H 1995 *J. Biomech. Eng.* **117** 279

[81] Miller K, Chinzei K 1997 *J. Biomech.* **30** 1115

[82] Rashid B, Destrade M, Gilchrist M D 2014 *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **33** 43

[83] Zhu Z D, Zhang W, Wu C W 2014 *Sci. China: Tech. Sci.* **57** 1269

[84] Wang L, Cheung J T M, Pu F, Li D, Zhang M, Fan Y 2011 *PLoS One* **6** e26490

[85] Basser P J, Mattiello J, LeBihan D 1994 *Biophys. J.* **66** 259

[86] Basser P J, Mattiello J, Lebihan D 1994 *J. Magn. Reson. Ser. B* **103** 247

[87] Jellison B J, Field A S, Medow J, Lazar M, Salamat M S, Alexander A L 2004 *Am. J. Neuroradiol.* **25** 356

[88] Hunter W 1743 *Philos. Trans. R. Soc. London* **42** 514

[89] Mow V C, Kuei S C, Lai W M, Armstrong C G 1980 *J. Biomech. Eng.* **102** 73

[90] Mow V C, Holmes M H, Lai W M 1984 *J. Biomech.* **17** 377

[91] Mow V C, Lai W M 1979 *Annu. Rev. Fluid. Mech.* **11** 247

[92] Sakai N, Hagihara Y, Furusawa T, Hosoda N, Sawae Y, Murakami T 2012 *Tribol. Int.* **46** 225

[93] Veronda D R, Westmann R A 1970 *J. Biomech.* **3** 111

[94] Joanny J F, de Gennes P G 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 552

[95] Nadkarni G D, Garoff S 1992 *Europhys. Lett.* **20** 523

[96] Wang P F, Zhao X H, Lin M, Lu T J, Xu F 2014 *Adv. Mech.* **44** 201411 (in Chinese) [王鹏飞, 赵兴红, 林敏, 卢天健, 徐峰 2014 力学进展 **44** 201411]

[97] Yoon J, Cai S, Suo Z, Hayward R C 2010 *Soft Matter* **6** 6004

[98] Cai S, Hu Y, Zhao X, Suo Z 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113514

[99] Hu Y, Suo Z 2012 *Acta Mech. Solida. Sin.* **25** 441

[100] Hu Y, Zhao X, Vlassak J J, Suo Z 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 121904

[101] Ji B, Gao H 2004 *J. Mech. Phys. Solids.* **52** 1963

[102] https://en. wikipedia. org/wiki/3D_printing

[103] Tallinen T, Chung J Y, Rousseau F, Girard N, Lefevre J, Mahadevan L 2016 *Nature Phys.* **12** 588

[104] Eckel Z C, Zhou C, Martin J H, Jacobsen A J, Carter W B, Schaedler T A 2016 *Science* **351** 58

[105] Gibson L J, Ashby M F 1997 *Cellular Solids: Structure and Properties* (Cambridge: Cambridge University Press)

[106] Giorgio I, Grygoruk R, dell'Isola F, Steigmann D J 2015 *Mech. Res. Commun.* **69** 164

[107] Qi G, Conner K D, Qi H J, Martin L D 2014 *Smart Mater. Struct.* **23** 094007

[108] Gladman A S, Matsumoto E A, Nuzzo R G, Mahadevan L, Lewis J A 2016 *Nat. Mater.* **15** 413

[109] Cesaretti G, Dini E, De Kestelier X, Colla V, Pambaguian L 2014 *Acta Astron.* **93** 430

[110] Chen W Q, Qu S X, Qian J, Zhan S G, Meng Q G 2012 *Adv. Mech.* **42** 361 (in Chinese) [陈伟球, 曲绍兴, 钱劲, 詹世革, 孟庆国 2012 力学进展 **42** 361]

[111] Yang Q S, Wei W, Ma L H 2014 *Adv. Mech.* **44** 201404 (in Chinese) [杨庆生, 魏巍, 马连华 2014 力学进展 **44** 201404]

[112] Witten T A 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 367

[113] Zhao Y P 2014 *Theor. Appl. Mech. Lett.* **4** 034002

[114] Zhang T, Zhang Z, Kim K S, Gao H 2012 *J. Adhes. Sci. Technol.* **28** 226

[115] Li D, Wang F, Yang Z, Zhao Y P 2014 *Sci. China: Phys. Mech.* **57** 2177

[116] Quéré D, de Gennes P, Brochard-Wyart F, Reisinger A 2004 *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves* (New York: Springer)

[117] Zuo P, Zhao Y P 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 287

[118] Yuan Q Z, Shen W H, Zhao Y P 2016 *Adv. Mech.* **46** 201608 (in Chinese) [袁泉子, 沈文豪, 赵亚溥 2016 力学进展 **46** 201608]

[119] Tao Z L 2010 *Adv. Mech.* **40** 113 (in Chinese) [陶祖莱 2010 力学进展 **40** 113]

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

On the theoretical basis of rational continuum mechanics in softmatter*

Chen En-Hui[1)2)] Yang Jin-Hong[1)2)] Li Dong[1)2)] Zhao Ya-Pu[1)2)†]

1) (*State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 9 August 2016; revised manuscript received 12 September 2016)

Abstract

Soft matter has become one of the most active fields since the 1990 s, for it has enormous interesting behaviors and a broad range of applications. Rational continuum mechanics, as a subject mainly dealing with the kinematics and deformation of materials modeled as continuous mass, is a main source of inspiration in the development of soft matter physics. Here we review the development of rational continuum mechanics and soft matter briefly, and focus on the basic mechanical models and constitutive relations relating to soft matter: entropy elasticity, hyperelasticity, viscoelasticity, poroelasticity, non-Newtonian fluid, and the constitutive equations of these models. We simultaneously introduce the applications of these equations in hot issues in recent years, such as brain, blood vessel, cartilage, muscle, gel, cell, three dimensional printing, etc. According to applications and advances in soft matter mechanics, we then propose the key scientific problems and research fronts: mechanics of the solid-liquid interfacial interactions, introducing multiple factors into constitutive equations to describe the complex behaviors of soft matter in coupling multi-physics, and enhancing connections between soft matter mechanics and soft matter physics, chemistry, biology, etc. Finally, we conclude that the rational continuum mechanics in soft matter could be further developed in energy development, fabrication and analysis of diverse soft materials, and biomedicine development areas.

Keywords: soft matter, continuum mechanics, rational mechanics, constitutive equation

PACS: 81.40.Jj, 83.10.Ff, 83.10.Gr, 46.05.+b **DOI:** 10.7498/aps.65.188103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1562105, 11372313), the CAS Interdisciplinary Innovation Team Project, the CAS Key Research Program of Frontier Sciences (Grant No. QYZDJ-SSW-JSC019), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB22040401).

† Corresponding author. E-mail: yzhao@imech.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

聚合物结晶理论进展

严大东　张兴华

Recent development on the theory of polymer crystallization

Yan Da-Dong　Zhang Xing-Hua

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 188201 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.188201
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188201
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

冷却速率对温敏聚N-异丙基丙烯酰胺胶体结晶过程的影响
Effect of cooling rate on crystallization process of thermo-sensitive poly-N-isopropylacrylamide colloid
物理学报.2016, 65(10): 106403　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.106403

不变本征算符方法求解含不同在位势的一维双原子链的色散关系
Solving dispersion relations of one-dimensional diatomic chain with on-site potential by invariant eigen-operator method
物理学报.2013, 62(15): 156301　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.156301

氟化时间对环氧树脂绝缘表面电荷积累的影响
Influence of fluorination time on surface charge accumulation on epoxy resin insulation
物理学报.2012, 61(15): 158201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.158201

专题: 软物质研究进展

聚合物结晶理论进展*

严大东[1)†] 张兴华[2)]

1) (北京师范大学物理系, 北京 100875)

2) (北京交通大学理学院, 北京 100044)

(2016 年 9 月 13 日收到; 2016 年 9 月 19 日收到修改稿)

本文简要回顾了高分子结晶理论发展的历史. 在介绍传统的Hoffman-Lauritzen理论的基础上, 总结了近年来高分子结晶实验特别是X光散射实验方面的最新进展. 介绍了建立在这些实验基础之上的一些新的结晶理论, 主要代表工作包括Strobl的中介相模型、Olmsted的spinodal辅助结晶理论、Muthukuamr的分子模拟与成核理论等.

关键词: 聚合物, 结晶, 理论, 模拟

PACS: 82.35.–x, 64.70.dg, 63.70.+h **DOI:** 10.7498/aps.65.188201

1 引 言

高分子结晶理论不仅是高分子物理中最后的理论难题之一, 也是材料物理最关心的问题之一. 在高分子材料这一目前应用最广泛的材料中, 超过2/3的种类可以结晶, 其结晶的程度和形态是影响材料相行为以及体系的力学性能、传热性能、光电性能等特性的关键因素. 在不同的结晶情况下, 材料可以是弹性体、塑料、纤维或胶黏剂. 高分子晶态的导电、传热以及光伏性能都要比无定形状态下有显著提升, 因而材料中晶体不同形态的设计和调控是发展和应用新型高分子材料的关键技术.

在过去的几十年中, 高分子结晶的实验研究取得了巨大的进展, 积累了大量的实验数据. 在结晶理论方面, 自Keller提出分子链的折叠理论以来, 人们提出了一系列不同的模型和观点, 其代表人物包括Fischer, Flory, Frank, Hoffman, Keller, Kovacs, Krimm, Point, Stein, Wunderlich等. 在20世纪六、七十年代一系列以结构为导向的学术会议上, 关于高分子结晶问题一直争论不断. 这些争论以1979年在剑桥召开的法拉第讨论会(Faraday Discussion)为标志[1]. 此后, 随着时间的推移, Hoffman, Lauritzen及其合作者的理论[2−4]逐渐被多数人接受, 特别是在美国. 原因是他们的理论图像比较简单易懂, 并且可以给出关于片晶厚度和生长率的相对简单的方程. 尽管也一直存在着争议, 但其基础并没有动摇. 到了20世纪八十年代, 这一理论被当成是高分子结晶的“标准模型”而被广泛应用.

进入20世纪九十年代, 实验上有了新的进展, 越来越多的传统理论所不能解释的现象凸现出来. 主要代表性的实验包括: 1) Keller及其合作者[5,6]发现在高压下聚乙烯首先形成无序的六角相, 然后才形成正交的晶体, 并推测在常压下也是如此; 2) Kaji及其合作者[7]发现在X射线散射实验中, 先于晶体结构的广角X射线散射(WAXS)峰出现之前已经出现了一个来自前导(有序)结构的小角X射线散射(SAXS)峰; 3) 温度依赖的SAXS实验发现片晶厚度在平衡熔点之下由过冷度控制[8].

基于Kaji等[7]的实验结果, Olmsted等[9]提

* 国家自然科学基金(批准号: 21374011, 21434001)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yandd@bnu.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

出了一个唯象的spinodal辅助的结晶理论. 这一理论可以解释上述Kaji等的散射实验, 但实验本身的可靠性却遭到了质疑. 这一质疑更多地来自于美国的结晶工作者. 此后, Muthukumar及其合作者[10−12]基于模拟的结果, 也提出了对上述散射实验新的理论解释[13,14].

与此同时, Strobl[15−17]根据大量温度依赖的散射实验数据, 发现在不同片晶厚度时具有不同的熔融、结晶、生长行为, 而且结晶线与熔融线在片晶厚度趋于无穷时不交于同一个温度, 并由此推测出片晶生长前端有一个预取向的中间相.

这些新的实验结果和理论模型的出现, 又引发了新的一轮关于结晶问题的争论. 与小分子晶体不同, 高分子晶体不仅要形成周期的空间结构, 同时分子链处于基态的螺旋构象且沿择优方向有取向. 可以看出高分子结晶是微观上多自由度、宏观上多相参与的复杂问题. 同时, 高分子具有数目巨大的内部自由度, 这导致构象熵对结晶起着关键的作用. 从形态上来讲, 高分子晶体一般并不是伸直链单晶结构, 而是由折叠分子链形成的片晶. 片晶与片晶之间是无定形结构区, 从而总体上表现为半晶态. 在不同尺度上半晶态的高分子表现为不同的形态特征. 在宏观上表现为尺度为微米—毫米的球晶, 它是由介观尺度上的片晶结构组成; 而在微观上, 则是伸直的螺旋链密排成晶格结构. 因此, 研究片晶的形成机理就构成了结晶理论的核心. 本文主要讨论片晶形成和生长的热力学和动力学理论.

2 高分子结晶特点与结晶的经典理论

经典的结晶理论是建立在热力学准平衡基础之上的, 它可以在一定程度上解决成核的早期过程、片晶厚度、片晶的生长速度等问题.

高分子的结晶温度介于熔融温度与玻璃化转变温度之间. 因此在研究片晶厚度之前先讨论一下与片晶形成相反的一个过程, 即一个已经形成的片晶在什么温度下可以熔融. 这一温度被称作片晶的熔融温度, 它可以由Thomas-Gibbs方程给出[18],

$$T_{\mathrm{m}} = T_{\mathrm{m}}^{0}\left(1 - \frac{2\sigma_{\mathrm{e}}}{l\Delta h}\right),$$

其中, T_{m}^{0}是片晶厚度为无限长时的熔融温度, T_{m}是片晶厚度为l时的熔融温度. σ_{e}为折叠表面单位面积的吉布斯自由能, Δh是在T_{m}^{0}下单位体积的熔融热.

最初提出的关于片晶厚度的理论是一次成核理论, 它试图解释片晶的厚度. 尽管人们很快发现这一理论是错误的, 但回顾一下还是很有启发意义的.

假设一个晶核的厚度为l, 链间距为a, 含有ν个分子链. 因此由于成核所产生的过剩吉布斯自由能为

$$\Delta G = 4la\sqrt{\nu}\sigma + 2\nu a^{2}\sigma_{\mathrm{e}} - \nu a^{2} l\Delta f,$$

其中, $\Delta f \approx \Delta h\Delta T/T_{\mathrm{m}}^{0}$是结晶后每单位体积吉布斯自由能之差. 上式对$l$和$\nu$求极值, 可得到成核位垒所对应的临界片晶厚度

$$l^{*} = \frac{4\sigma_{\mathrm{e}}}{\Delta f}.$$

事实上, 这一结论是不正确的. 但即使如此, l^{*}在数量级上还是正确的.

在一个已经形成的片晶侧表面上形成一个新的供片晶进一步生长的核的过程叫二次成核, 如图1所示. 实验表明, 二次成核对于决定片晶厚度更为重要. 如果仿照一次成核的方法, 则会得到

$$l^{*} = \frac{2\sigma_{\mathrm{e}}}{\Delta f}.$$

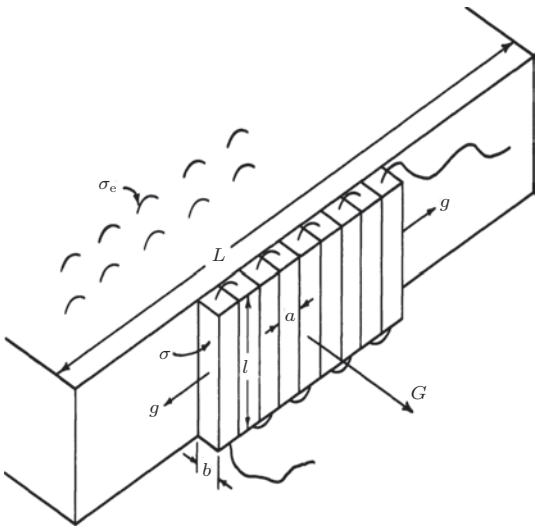


图1 表面成核和折叠结晶生长模型[18]

Fig. 1. Model of surface nucleation and growth of chain folded crystal[18]

将这一结果代入熔融温度公式, 则会得到$T_{\mathrm{m}} = T_{\mathrm{c}}$, 即在熔融温度结晶, 这显然是不对的. 因此, 片晶厚度应该介于一次核与二次核之间, 即

$$l^{*} = \frac{2\sigma_{\mathrm{e}}}{\Delta f} + \delta l.$$

在假设折叠链的厚度在成核之后不再变化的基础上, Hoffman和Lauritzen[2,3]于20世纪六十

年代初提出了富有影响的结晶理论(H-L 理论). 他们把分子链在片晶侧表面上的折叠当作一系列链段的顺序加成. 链段从熔体($\nu = 0$)转变成核上的第一个折叠链茎($\nu = 1$), 随后便沿着这一结晶的链茎依次折叠生长下去, 并形成稳定的生长速度. 在这一过程中, 自由能随链茎数目的变化如图 2 所示.

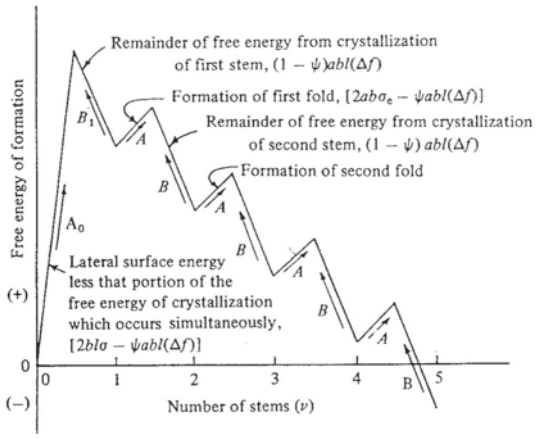


图 2 生成链折叠表面核的自由能[18]

Fig. 2. Free energy of formation of a chain-folded surface nucleus[18].

这一理论的核心是引入了一个参数 ψ, 它介于 0 到 1 之间, 描述在链茎数目从 ν 到 $\nu+1$ 这一过程中, 链茎的附着活化能与解附着活化能之间的分配比例, 也就是与吸附同时发生的链茎结晶的比例.

根据这一理论, 片晶厚度按照生长速率 $S(l)$ 的加权平均来得到的, 即

$$\langle l\rangle_{\rm av} = \int_{2\sigma_{\rm e}}^{\infty} lS(l)\,{\rm d}l \Big/ \int_{2\sigma_{\rm e}}^{\infty} S(l)\,{\rm d}l,$$

最后可以得到

$$\langle l\rangle_{\rm av} = \frac{2\sigma_{\rm e}}{\Delta f} + \left(\frac{k_{\rm B}T}{2b\sigma}\right) \times \frac{2+(1-2\psi)a\Delta f/(2\sigma)}{[1-a\Delta f\psi/(2\sigma)]\,[1+a\Delta f(1-\psi)/(2\sigma)]}.$$

对于 $\psi = 1$, 即吸附与结晶同时发生, 此时折叠表面生长的自由能位垒最小, 上式简化为

$$\langle l\rangle_{\rm av} = \frac{2\sigma_{\rm e}}{\Delta f} + \left(\frac{k_{\rm B}T}{2b\sigma}\right)\frac{4\sigma/a-\Delta f}{2\sigma/a-\Delta f} = \frac{2\sigma_{\rm e}}{\Delta f} + \delta l,$$

当 $\Delta f = 2\sigma/a$ 时, δl 为无限大, 即所谓的“δl 大灾难”.

对于 $\psi = 0$, 即先吸附再结晶, 此时折叠表面生长的自由能位垒最大, 上式简化为

$$\langle l\rangle_{\rm av} = \frac{2\sigma_{\rm e}}{\Delta f} + \left(\frac{k_{\rm B}T}{2b\sigma}\right)\frac{4\sigma/a+\Delta f}{2\sigma/a+\Delta f},$$

则意味着在这一情形下没有“δl 大灾难”. 调整参数 ψ, 可以得到与实验一致的理论结果.

稀溶液中生长的等规立构聚苯乙烯的理论与实验结果对比如图 3 所示.

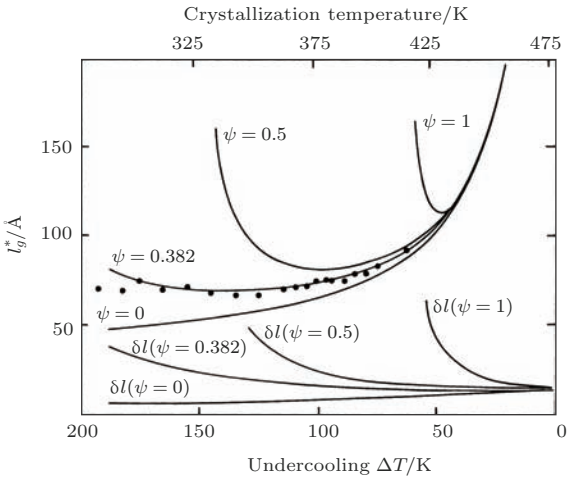


图 3 从稀溶液中生长的等规立构聚苯乙烯的片晶厚度 $l_{\rm g}^*$ 和 δl 随过冷度的变化在不同 ψ 下的理论值与实验值(圆点)对比[18]

Fig. 3. Lamellar thickness $l_{\rm g}^*$, and δl of isotactic poly(styrene) crystals from dilute solution as a function of undercooling for several values of ψ. The dots represent the experimental results[18].

此外, 经典结晶理论还可以给出了片晶的生长速度. 限于篇幅, 这里不再赘述. 有兴趣的读者可以参考 Bassett 的综述[18].

迄今为止人们关于高分子结晶的图像大多都是以 H-L 理论为基础的. 在过去的五十多年中, 虽然对于这一理论有很多修正和改进[19], 但却始终未改变其基本思想. H-L 理论的出发点是二次成核理论, 它假定片晶生长是始于一个具有限厚度的平坦的生长面. 片晶通过高分子的链段在生长表面上的表面能和内聚能的竞争来达到一个稳定的片晶厚度和生长速度. 尽管在很多方面, 特别是在研究片晶生长问题上, H-L 理论取得了很大成功, 但这一经典理论没有讨论初始核形成的动力学过程, 也忽略了晶体和熔体间的界面结构. 它是一个建立在一个个相继的准平衡热力学理论之上的赝动力学理论, 不是一个真正的动力学理论; 它忽略了高分子的链状构象特征在热力学和动力学中的作用, 而这些则是影响成核、生长的关键因素. 特别是在解释散射实验的结果时, H-L 理论表现得无能为力[7,15,16,20,21].

3 散射实验与理论模型的新进展

近年来随着实验上的最新进展, 特别是散射实验的进展, 人们提出了一些新的结晶理论和观点, 以下举几个最有代表性的例子.

3.1 Strobl的中介相模型

Strobl [15−17] 根据大量温度依赖的散射实验数据, 发现结晶线与熔融线在片晶厚度趋于无穷时不交于同一个温度; 而且, 在不同的温区 (对应于不同的片晶厚度) 具有不同的熔融行为. 其实验结果可总结于图4中, 它表示片晶厚度倒数随着温度升高的变化.

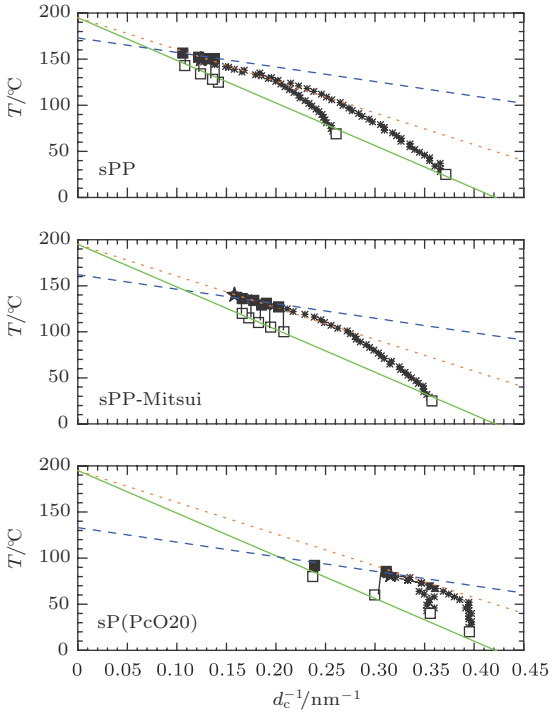


图4 sPP 的三个不同样品在不同温度下的结晶与熔融. 图中空心方块、实心方块、星形点分别代表在初始点、熔融点、重结晶过程的终点时片晶厚度的倒数. 对于不同的样品, 结晶线 (实线) 和重结晶线 (点线) 不变, 而熔融线 (虚线) 平移 [16]

Fig. 4. Three different samples of sPP, crystallized at various temperatures and heated: Inverse crystalthicknesses at the beginning (open squares), at melting points (filled squares), and at the end point of recrystallization processes (stars). All crystallization and recrystallization lines (dots) are identical, the melting lines (dashes) are shifted against each other [16].

从图4中的实验数据不难发现, 熔融线上有一个特殊点, 它对应于一个特定的片晶厚度: 当片晶厚度大于这一特定厚度时, 在加热过程中, 片晶由结晶线直接过度到熔融线而片晶厚度保持不变; 而当片晶厚度小于这一特定厚度时, 在从结晶线到熔融线的加热过程中, 片晶厚度随着温度升高而增加. 同时, 还存在一条被称之为重结晶的线, 它表示了在上述特殊点右侧片晶的熔融行为.

为使进一步的分析简明起见, 我们把图4中代表了熔融、结晶、重结晶行为的三条线重新画到图5中, 并可以用数学形式表示为:

$$\text{熔融线: } d_c^{-1}=C_f(T_f^\infty - T),\quad C_f=\frac{\Delta h_f}{2\sigma_e T_f^\infty},$$

$$\text{结晶线: } d_c^{-1}=C_c(T_c^\infty - T),$$

$$\text{重结晶线: } d_r^{-1}=C_r(T_c^\infty - T).$$

更多的实验结果显示, 结晶线与重结晶线都不随样品的化学结构 (如立构规整性和共聚单元含量) 而变化, 而熔融线则不然. 当化学结构无序性增高时, 熔融线会向低温移动. 可见, 熔融线是完整的片晶熔融时所对应的温度, 它高于结晶温度. 结晶并不是熔融的反过程.

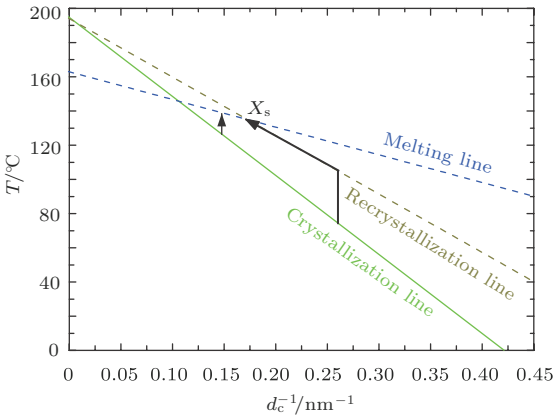


图5 sPP 结晶、重结晶、熔融的典型数据示意图. 在高温区和低温区升温时具有不同的熔融路径 [16]

Fig. 5. General scheme treating crystallization, recrystallization, and melting, exemplified with data of sPP. Pathways followed during heating processes subsequent to an isothermal crystallization at low temperatures (recrystallization before melting) and high temperatures (melting without prior recrystallization) [16].

进一步的实验表明, 在H-L理论中由以下方程控制晶体生长速率,

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{T_A^*}{T}\right)\exp\left(-\frac{T_G}{T_f^\infty - T}\right).$$

上述方程表明, 晶体生长率将终止于 $T = T_f^\infty$. 但新的SAXS实验数据表明, 上述方程中的 T_f^∞ 应由更低的温度 T_{zg} 所取代, T_{zg} 表示晶体生长率为零 (zero-growth) 时所对应的温度.

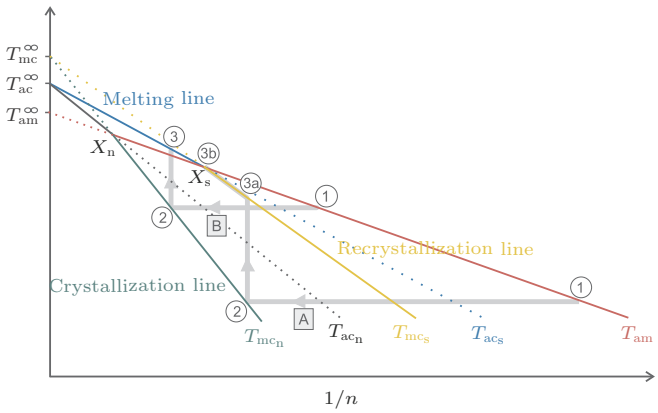


图 6 熔体相 (a)、中介相 (m)、初生晶体相 (c_n)、稳定晶体相 (c_s) 相图. 其中, $1/n$ 与片晶厚度成正比, 依赖于它的各种相转变用不同的线来表示. 例如 T_{mc_n} 对应于从中介相到初始晶体相的转变温度, 以此类推. 路径 A 和 B 分别表示在低温区和高温区中的等温结晶和后续的加热过程. 三相点 $X_n(X_s)$ 表示熔体相、中介相、初始晶体相 (稳定晶体相) 具有相同的吉布斯自由能 [16]

Fig. 6. T/n^{-1} phase diagram for polymer layers in a melt (label a) dealing with three phases: mesomorphic (m), native crystalline (c_n), and stabilized crystalline (c_s). Lines of size-dependent phase transitions: T_{mc_n} between mesomorphic and native crystalline layers, T_{ac_n}, T_{mc_s}, T_{ac_s}, and T_{am} with corresponding meanings. Two routes for an isothermal crystallization followed by heating: route A for low crystallization temperatures and route B for high crystallization temperatures. Triple points $X_n(X_s)$ with coinciding Gibbs free energiesof the melt, a mesomorphic layer, and a native (stabilized) crystalline layer with the same thickness [16]

这样我们可以把图 5 拓展到图 6 ($T_{zg} = T_{am}^{\infty} < T_f^{\infty} = T_{ac}^{\infty} < T_c^{\infty} = T_{mc}^{\infty}$). 可以做一条 T_{zg} 点与 X_s 点的连线, 得到 T_{am} 线; 它与结晶线相交于 X_n 点. 连接片晶厚度为无穷时的熔点 (即 T_{ac}^{∞} 点) 与 X_n 点, 可以得到 T_{ac_n} 线. 类似的做法可以得到 T_{ac_s} 线. 在这一相图中, 共有 5 条线, 除了前述的熔融线 (T_{ac_s})、结晶线 (T_{mc_n})、重结晶线 (T_{mc_s}) 外, 还多了两条线 T_{ac_n} 和 T_{am}. 这样, 就引进了新的中介相 (m) 以及初生晶体相 (c_n)、稳定晶体相 (c_s). T_{mc_n} 对应于从中介相到初始晶体相的转变温度, 以此类推.

这一相图对应于图 7 所示的结晶图像. 在这一结晶图像中有四个相, 从右到左无序依次为熔体相 (a)(包围着中介相的部分没有画出)、中介相 (m)、初生晶体相 (c_n)、稳定晶体相 (c_s). 从 m 相到 c_n 和 c_s 的过程分别对应于结晶线和重结晶线, 从 c_s 到 a 的过程则对应于熔融线. 这一结晶图像最核心的观点是片晶生长前端有一个中间相, 在这一层中分子链预取向. 这一层进一步转变为初始晶体, 再固化成稳定的片晶. 因此, 片晶的形成是一个两步的过程, 而最关键的还是第一步.

Strobl 的这一结晶图像具有一定的合理性, 逐渐有一些研究者认同这一新机理. 但是这一模型推测了一些相, 目前还没有足够的直接实验结果来证实这些相的存在及其性质, 因而这一模型的真实性和普适性还有赖进一步的实验和理论进展.

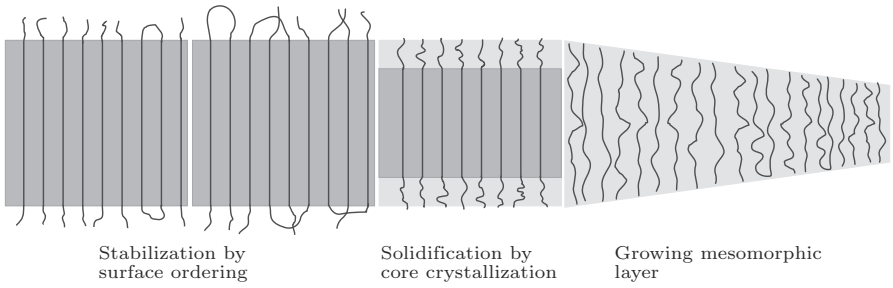


图 7 高分子晶体生长的多阶段模型 [16]

Fig. 7. Multistage model of polymer crystal growth [16].

3.2 Olmsted 的 spinnodal 辅助结晶理论[9]

传统的聚合物熔体结晶图像表明, 在经过一个成核诱导期后, 会观察到一个 WAXS 布拉格峰, 它对应于实空间中晶格的尺度; 同时伴随着 SAXS 峰, 对应于在无定形区域中的片晶间的距离; 而在诱导期之内, 没有 SAXS 峰出现. 然而, 最新的实验 [22−25] 报道了不同的聚合物熔体 (PET, PE, i-PP) 在诱导期内 (即 WAXS 布拉格峰出现前) 就有 SAXS 峰出现, 而且峰的强度随时间指数增长, 遵从 Cahn-Hilliard (CH) 理论, 它对应于 spinodal 分离过程. 这个峰随时间向小角方向移动 (对应于实空间中尺度增大), 并终止于布拉格峰的出现.

基于上述实验结果, Olmsted 及其合作者 [9] 提出了一个新的结晶图像. 他们认为, 聚合物链在

结晶之前必须调整到正确的构象. 例如, 聚乙烯链在晶相里为全反式(或zigzag)构象, 而在熔体中则为无规的反式或非对称构象. 通常认为构象序(链内)和结晶序(链间)同时发生; 但在这一理论中, 他们认为这一过程相继发生. 在聚合物熔体(以下也称液体)中, 链构象会与密度耦合, 从而导致构象意义上的相分离, 继而成核、结晶. 具有"正确"(螺旋)构象的链通常比有无序构象的链排列得更为紧密. 因此, Olmstead提出由构象-密度耦合能诱导液-液相分离的观点, 并提出了一个唯象的自由能,

$$f = f_0(\bar{\rho}) + f_*(\bar{\rho}, \rho_*) + f_\eta(\eta, \bar{\rho}, \rho_*),$$

其中, $\bar{\rho}$是平均质量密度, ρ_*是晶体密度在倒空间的展开系数, 它代表结晶比例的多少; f_0是无规链构象的自由能; f_*是结晶的自由能; 参数η表示链构象的无序程度, 即当温度从高温降到低温(低于结晶温度)时, 体系从完全无序($\eta = 0$)光滑地变化到完全有序($\eta = 1$); f_η描述了链构象分布随η的变化. 作者巧妙地猜测了一个f_η形式, 即

$$f_\eta(\eta, \bar{\rho}, \rho_*) = \frac{k_{\mathrm{B}} T \bar{\rho}}{2M_{\mathrm{B}}} \left[\eta^2 \cosh^2\left(\frac{\beta E}{2}\right) - \eta \sinh(\beta E)\right].$$

之所以取这样的自由能形式, 是因为它能使体系满足玻尔兹曼分布. 其中,

$$\eta(T) = \tanh(\beta E/2),$$

$\eta(T)$的这一形式使它能够满足上述随温度变化情形.

有了上述自由能形式, 就可以计算相图. 在典型的参数条件下, 其相图如图8所示. 可见, 在两相共存区包埋着一个液-液相分离区. 这里相分离指的是"构象上"的相分离(而不是组分上的), 也就是说存在着两种构象不同的液体, 密度越大些的液体中的高分子链越接近结晶所需要的排列. 这一相分离可以形象地用图9表示.

这样, 如果结晶过程直接从液相到晶相, 即从液相和晶相公切线所对应的相ρ_{L}相到ρ_{c}相(以ρ作为序参量), 就需要翻越一个较高的位垒, 使得结晶并不容易; 但如果先发生一个"构象意义上的"液-液相分离, 则从密度较高的一相(密度ρ_{L2})到晶相(密度ρ_{c})只须翻越一个很小的位垒, 从而使结晶变得更为容易. 如图10所示.

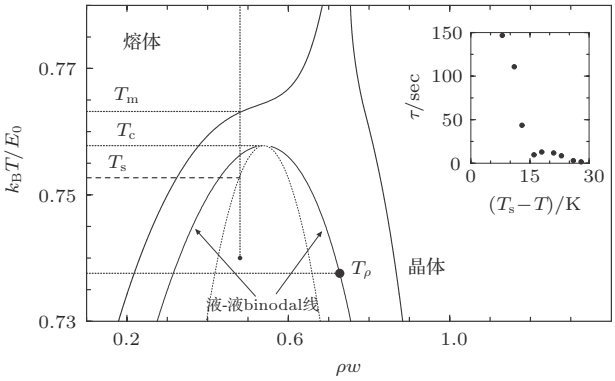


图8 构象-密度耦合诱导的液-液相分离的相图[9]

Fig. 8. Proposed generic phase diagram for a polymer melt [9]

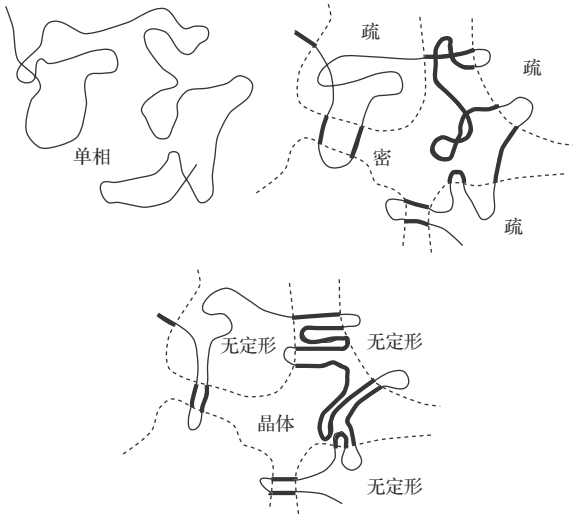


图9 后期段液-液spinodal相分离的示意图. 细线: 无序构象; 粗线: 与结晶一致的(螺旋)构象. 每根链都可看作是"构象意义上的嵌段共聚物"[9]

Fig. 9. Schematic representation of the late-stage spinodal texture for coexisting liquid phases with different conformations, showing a single chain; thin line: disordered conformation; thick line: correct (helical) conformation for crystallization. Each chain is a "conformational copolymer" [9].

按上述观点, 实验上的SAXS峰对应于spinodal结构的特征长度. 这一结构的粗化过程在诱导期结束时终止, 此时特征长度为ξ_{m}. 接着布拉格峰在WAXS中出现. 迄今为止并不清楚spinodal结构在诱导期结束时如何演化成了球晶, 但是spinodal结构最后的长度ξ_{m}控制了最初片晶的厚度.

这一理论的核心是构象-密度耦合. 一旦链段接受了正确的(螺旋的)构象, 持久长度将会增加, 这样链的密度就与取向序相耦合. 事实上, Imai等的退极化光散射发现了结晶的PET熔体的spinodal相中存在着取向涨落. 但是, 取向序不足以导

致相分离的转变, 向列相序参数只是使含η项的系数被重整. 在某些情况下, 伴随着构象序而来的链刚性的增强可能足以导致从各向同性排列到向列相转变, 对应于一个更为复杂的3步过程, 即熔体 → (各向同性的)液体1+液体2以及液体2→向列相 → 晶体.

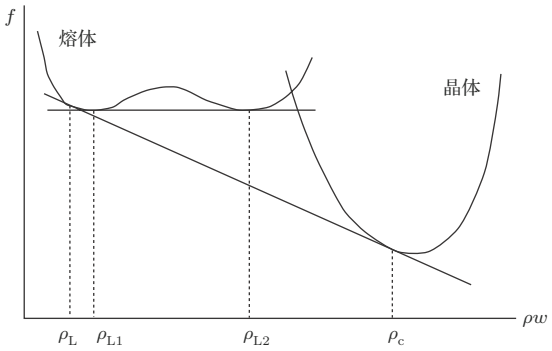


图10 给定温度之下的自由能密度示意图. 在该温度下密度为$\rho(\rho_{\rm L} < \rho < \rho_{\rm c})$的熔体将发生相分离, 进入液体(熔体)与晶体的两相共存区. 液体部分的公切线给出了亚稳态的液-液相分离双节线对应的密度$\rho_{\rm L1}$和$\rho_{\rm L2}$(参见图8)[9]

Fig. 10. Schematic free energy density plots at a particular temperature. At this temperature, a melt with density $\rho_{\rm L} < \rho < \rho_{\rm c}$ will phase separate into coexisting liquid and crystal phases at densities $\rho_{\rm L}$ and $\rho_{\rm c}$. The common tangent drawn on the liquid branch alone gives the densities, $\rho_{\rm L1}$ and $\rho_{\rm L2}$, on the metastable L-L binodal (see Fig. 8) [9]

这一理论的后续发展是利用含时金兹堡-朗道(TDGL)理论计算了SAXS峰的动力学[26]. 传统的CH理论给出的ω_q/q^2随q^2变化关系在q较大时是线性行为(图11(a)中实线和图11(b)中虚线), 这与实验结果不一致. 而利用上述Olmsted等所提出的包含取向序的自由能泛函, 结合TDGL理论, 则给出当q较大时对线性行为(CH理论所描述的长波涨落)的偏离, 与实验结果一致(图11(a)中实验点和图11(b)中实线). 其物理本质在于大q对应于小的实空间尺度, 因而是构象(或取向)涨落的尺度; 而只包含密度涨落(大空间尺度因而是小q)的CH理论则不能解释大q行为. 值得指出的是, 当q较小时这一理论同CH理论一样, 无法得到实验上能得到的ω_q/q^2随q^2减小而减小的行为. 然而, 实验上关于q较小时的解释也是有争议的. 有人认为q较小时ω_q/q^2随q^2减小是非本质的. 目前的理论对q较小时的解释究竟是否正确还有待于未来实验的检验.

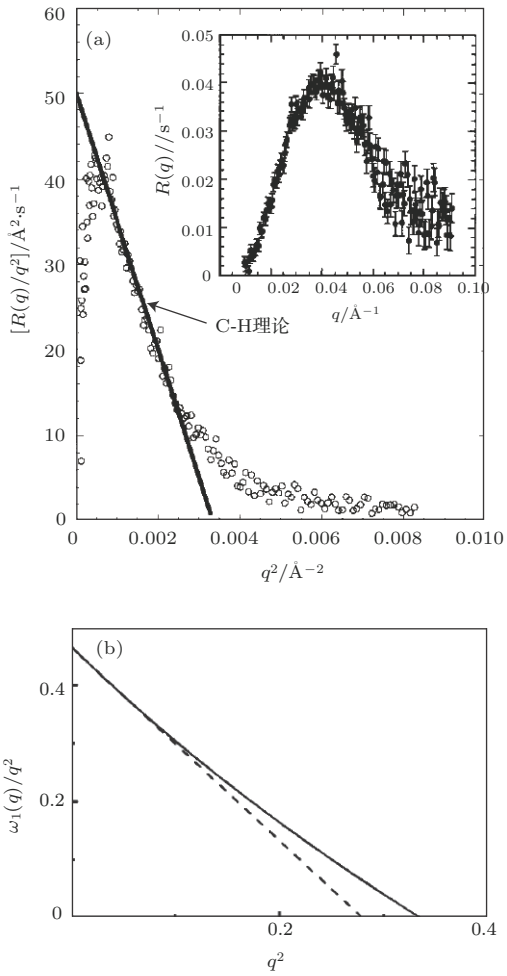


图11 实验结果(a)与构象辅助下的密度涨落成核理论(b)的对比. 取自文献[26]及其中参考文献[7]

Fig. 11. Comparison with the experimental results and the theoretical results of nucleation based on the spinodal-assisted theory. From Ref. [26] and Ref. [7] therein.

另一个重要的后续发展是关于结晶成核的spinodal机理的计算机并行计算模拟研究[27]. 研究者用了10^6个CPU计时(2048 Intel Xeon 2.4 GHz和4096 Intel Itanium Tiger 1.4 GHz), 模拟了足够大的体系, 可以看到与spinodal相分离相联系的长波涨落, 也就是图12中的直线部分; 同时, 也看到了大q^2时对线性行为的偏离.

Spinodal机理的反对者认为, Kaji等小组的散射实验结果并不可靠. 他们不认为可以从构象上把无规和取向的链看成是两个相, 不认同"构象上"的相分离. 此外, 在上述实验体系中, 结晶温度非常接近玻璃化转变温度. 是否只有在这种情形下才能观测到spinodal行为, 或者两者之间是否存在着内在的联系? 目前还没有这方面的研究.

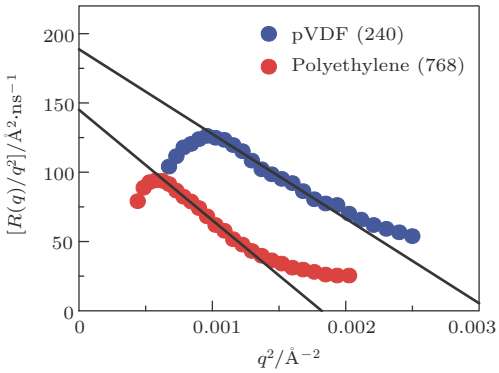


图 12 结晶成核早期过程的原子模拟. 其中直线部分满足 Cahn-Hilliard 行为, 说明其中 spinodal 相分离机理起主导作用 [27]

Fig. 12. The Cahn–Hilliard plot derived from the early stages of the nucleation process in atomistic simulations. The linear nature of the plot demonstrates the presence of a spinodal phase separation [27].

3.3 Muthukumar 的分子模拟与成核理论 [10−14]

Muthukumar 及其合作者 [10−12] 首先对聚合物结晶过程进行了计算机模拟. 模拟结果显示, 在成核之前同一根链会先生成几个连在一起的“子核” (baby nuclei), 继而这些子核的取向序增加并长大形成近晶的珠链, 最后形成具有折叠链结构的晶体 (如图 13 所示). 而且, 模拟中观察到, 子核之间的距离基本不变, 而连接于其间的单体的数目伴随着子核内单体的取向的增长而随时间增长. 他们以此来解释散射实验观测到的结构因子 $S(q,t)$ 随时间增长的规律, 并把散射峰位置 $q_{\max}$ 所对应的尺度解释为实空间中子核之间的距离.

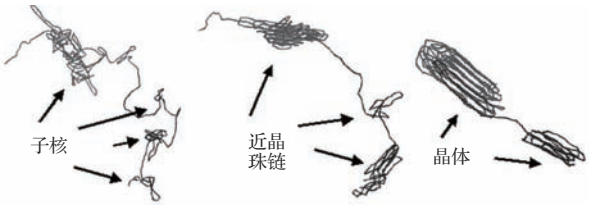


图 13 聚合物结晶成核机理的分子动力学模拟 [13]

Fig. 13. Growth of smectic pearls by reeling in the connector [13].

这一模拟结果与实验基本相符, 如图 14 所示. 但这里值得注意的是, 当 q^2 变大时, 模拟结果同样偏离线性行为. 而在其随后的理论中, 并不能解释甚至没有提及这一点.

在上述模拟结果的基础上, Muthkumar 等提出了如图 15 的模型来解释散射实验中 $q_{\max}$ 的起因, 这一模型包括由 m 个单体连接的两个晶粒 (分别由 N_1 和 N_2 个单体组成).

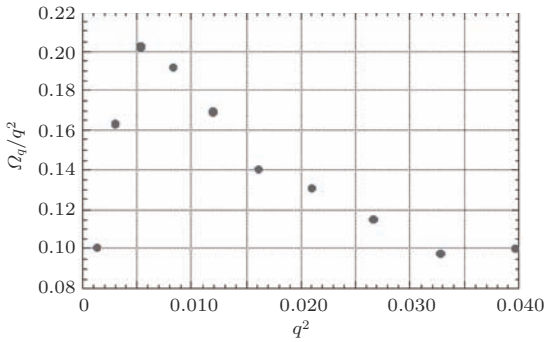


图 14 q/q^2 与 q^2 关系的分子动力学模拟结果 [13]

Fig. 14. Dependence of growth rate of density fluctuations on the square of the wave vector [13].

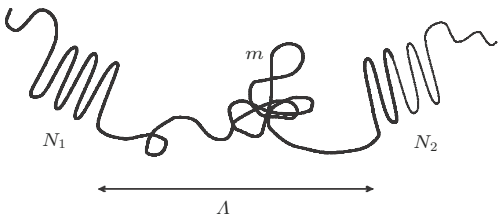


图 15 考虑连接熵的理论模型 [13]

Fig. 15. Model to consider connector entropy [13].

于是, 自由能可写为

$$\frac{F_0}{k_{\rm B}T} = -(N-m)\varepsilon + \frac{3}{2}\frac{\Lambda^2}{ml^2},$$

对自由能求极值, 就得到

$$\frac{\Lambda}{l} \sim \sqrt{m^*} \sim \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}.$$

这样, 最初的平均距离由 ε 决定, 因而也就是由过冷度决定.

此外, Muthukumar 等还用 Fokker-Planck 方程描述了晶粒的生长, 其结果在成核初期与实验数据符合得很好, 但后期并不相符.

为了解释密度涨落的增长, 即 ω_q/q^2 与 q^2 的关系, Muthukumar 提出如下的自由能形式, 它包括以下三项:

$$F \sim \sum_q \left(-\Delta T + q^2 + \frac{1}{q^2}\right)\psi_q^2,$$

其中, Ψ_q 是与波矢相关的密度差. 第一项来自于过冷度的贡献; 第二项来自于由密度梯度所导致的表面能的贡献; 第三项来自于由于链的连接性所导致的单体-单体间的关联. 这一自由能结合含时金兹

堡-朗道方程, 就得到与实验一致的散射光强随时间指数增长, 即 $I(q,t) \sim \exp(2\omega_q t)$, 而且

$$\omega_q = q^2\left(\Delta T - q^2 - \frac{1}{q^2}\right).$$

这样, 当 q 较小时,ω_q/q^2 随 q^2 的减少快速下降; 当 q 较大时, ω_q/q^2 随 q^2 的增加线性下降; 在两者之间有一个最大值. 这些都与实验结果一致. 可是, 当 q 更大时, 不能得到实验上 ω_q/q^2 随 q^2 增加对线性行为的偏离. 因此, 应当说目前还没有一个理论能够完全解释散射实验的结果, 或许每个理论都只抓住了某一个机理, 或许实验结果需要重新认识.

结晶中另一个重要的问题是片晶的厚度. 在传统的 H-L 理论中, 片晶厚度最主要的决定因素是晶体的表面能, 尤其是折叠表面能; 而在 Muthukumar 的理论中, 折叠面对自由能的贡献来自于折叠面上分子链环状 (loop) 部分的构象熵. 与之相对应, 片晶厚度不再像 H-L 理论中那样对应于鞍点, 而是对应于一个极小值. (图 16 中, (a) 是 Muthukumar 的理论, (b) 是 H-L 理论) 数值模拟的结果也证明了这一点.

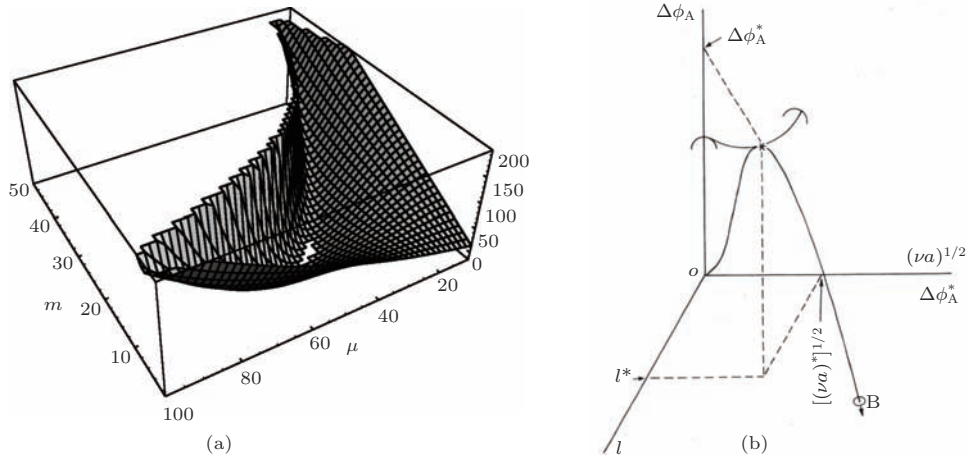


图 16 自由能与片晶大小关系的 Muthukumar 理论 (a) 与 Hoffman-Lauritzen 理论 (b) 对比 [13]

Fig. 16. Comparison Muthumar's theory with Hoffman-Lauritzen's theory of the size-dependent free energy [13].

最后, 还要谈到片晶生长的动力学问题. Muthukumar 等的模拟结果表明, 与 H-L 理论不同, 片晶生长过程中没有自由能位垒. 片晶的生长是通过新的分子链吸附、折叠, 然后在生长前缘重新调整以适应原来片晶的厚度.

4 结论与展望

高分子的结晶机理一直是高分子物理中的一个未解的难题. 关于这方面的争论和研究目前正在进行中. 一方面, 从经典的 H-L 理论到 Olmsted 的唯象理论和 Muthukumar 的分子理论, 都是局限在某一尺度上唯象地解释具体的问题, 而不是从高分子链的结构特征出发的普适性结晶理论. 另一方面, 现有的高分子物理理论方法 (如以高斯链为基础的场论方法) 还不能直接用于解决结晶问题. 因为在结晶过程中, 随着温度的降低高分子链的刚性不断增加, 高斯链模型已不再适用, 因此需要引进半刚性链模型. 考虑到分子链在晶体中的取向, 单体的自由度数目应为 6(包括 3 维平动和 3 个描述取向和扭转的欧拉角). 因此完善的结晶理论应建立在半刚性的蠕虫状链模型之上. 在过去的几十年中, 人们发展了很多理论方法来研究这一类高分子链的构象统计. 特别是近年来发展起来的单链平均场理论对于处理半刚性链是一个特别有效的方法 [28]. 这种方法利用对单链构象的采样代替求解扩散方程. 而对于半刚性链, 因为构象数目少, 所以采样量大为减少, 从而大大地降低了计算量, 使半刚性链体系热力学的建立成为可能.

本文重点讨论了片晶的成核与生长. 进一步, 片晶还会分叉、生长, 最终形成球晶. 关于片晶分叉的机理也是一个没有最终解决的问题. Jiang 等 [29] 提出了在片晶折叠表面由于位错或其他缺陷形成表面二次核的机理. 这里特别指出的是在折叠表面成核, 以区别传统理论中在片晶生长表面二次成核的观点.

在实验上, 关于高分子结晶机理的研究已经日

趋完备和成熟. 在过去的二十多年中, SAXS 和原子力显微镜 (AFM) 两种新的实验手段加入到结晶的研究中来. 传统的 WAXS 实验只能看到晶体形成后的结构, 只能通过类似于“考古”的方式来推演成核的早期过程; 而 SAXS 实验可以直接观察到成核早期过程中有序度的演化, 从而使结果更为可信. 散射实验的不足之处, 是它看到的只是有序行为的平均结果, 无法得到一些细节和局部的信息. AFM 的最大优势是可以在纳米尺度上对形成的晶体实行原位地观测, 看到晶体的形貌, 从而可以对片晶的生长、分叉以及球晶的形成、生长给出更为直观的图像. 但 AFM 无法给出分子链的取向信息, 因而无法给出成核的过程. 总之, 对于结晶这样一个复杂的问题需要多种实验手段相结合, 单一的手段则很难给出结晶过程的全貌.

综上, 目前高分子结晶研究的理论手段日益成熟, 实验积累日趋完善, 正是发展以微观高分子链模型 (如蠕虫状链、螺旋链) 和密度泛函理论为基础的结晶理论的大好时机.

参考文献

[1] Faraday-Discussion 1979 *Organization of Macromolecules in the Condensed Phase (Faraday discussions of the Chemical Society)* (Faraday Division, Chemical Society) **85**

[2] Lauritzen J I, Hoffman J D 1961 *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **64** 73

[3] Lauritzen J I, Hoffman J D 1961 *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **65** 297

[4] Hoffman J D, Davis G T, Lauritzen J I 1976 in *Treaties on Solid State Chemistry* (Ed. by N. B. Hannay) (Vol. 3) (New York: Plenum) p497

[5] Rastogi S, Hikosaka M, Kawabata H, Keller A 1991 *Macromolecules* **24** 6384

[6] Keller A, Hikosaka M, Rastogi S, Toda A, Barham P, Goldbeck-Wood G 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 2579

[7] Imai M, Kaji K, Kanaya T, Sakai Y 1995 *Phys. Rev. B* **52** 12696

[8] Hauser G, Schmidtke J, Strobl G 1998 *Macromolecules* **31** 6250

[9] Olmsted P D, Poon W C K, McLeish T C B, Terrill N J, Ryan A J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 373

[10] Liu C, Muthukumar M 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2563

[11] Muthukumar M, Welch P 2000 *Polymer* **41** 8833

[12] Welch P, Muthukumar M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **87** 218302

[13] Muthukumar M 2003 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **361** 539

[14] Muthukumar M 2005 *Adv. Polym. Sci.* **191** 241

[15] Strobl G 2000 *Eur. Phys. J. E* **3** 165

[16] Strobl G 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 1287

[17] Strobl G 2007 *The Physics of Polymer* (New York: Springer)

[18] Bassett D C 1981 *Principles of Polymer Morphology* (Cambridge: Cambridge University Press)

[19] Hoffman J D, Miller R L 1997 *Polymer* **38** 3151

[20] Imai M, Mori K, Mizukami T, Kaji K, Kanaya T 1992 *Polymer* **33** 4457

[21] Imai M, Kaji K, Kanaya T 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 4162

[22] Imai M, Kaji K, Kanaya T 1994 *Macromolecules* **27** 7102

[23] Ezquerra T A, Lopezcabarcos E, Hsiao B S, Baltacalleja F J 1996 *Phys. Rev. E* **54** 989

[24] Terrill N J, Fairclough J P A, Komanschek B U, Young R J, Ryan A J 1998 *Polymer* **39** 2381

[25] Kaji K, Nishida K, Kanay T, Mstsuba G, Konishi T, Imai M 2005 *Adv. Polym. Sci.* **12** 13

[26] Tan H G, Miao B, Yan D D 2003 *J. Chem. Phys.* **19** 2886

[27] Gee R H, Lacevic N, Fried L 2006 *Nature Mater.* **5** 39

[28] Tang J Z, Zhang X H, Yan D D 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 204903

[29] Jiang Y, Yan D D, Gao X, Han C C, Jin X G, Li L, WangY, Chan C M 2003 *Macromolecules* **36** 3652

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Recent development on the theory of polymer crystallization*

Yan Da-Dong[1)†] Zhang Xing-Hua[2)]

1) (*Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)

(Received 13 September 2016; revised manuscript received 19 September 2016)

Abstract

In this paper, the history and the recent development of polymer crystallization have been reviewed briefly. After introducing the conventional Hoffman-Lauritzen theory, the recent new experimental results, especially on X-ray scattering, have been summarized. Some new models of crystallization have been reviewed, such as Strobl's mesomorphic phase model, Olmsted's spinodal-assisted crystallization theory, and Muthukumar's molecular modeling of polymer crystallization.

Keywords: polymer, crystallization, theory, simulation

PACS: 82.35.–x, 64.70.dg, 63.70.+h **DOI:** 10.7498/aps.65.188201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21374011, 21434001).

† Corresponding author. E-mail: yandd@bnu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

场诱导软物质智能材料研究进展

巫金波　温维佳

Research progress of field-inducedd soft smart materials

Wu Jin-Bo　Wen Wei-Jia

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 188301 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.188301
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188301
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

液体火箭有机凝胶喷雾液滴蒸发模型及仿真研究
Model and simulation of liquid rocket organic gel spray droplet evaporation
物理学报.2012, 61(14): 148201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.148201

Nb/SnO_2复合薄膜的制备、结构及光电性能
Preparationand structure and optical-electrical properties of the Nb/SnO_2 composite thin film
物理学报.2011, 60(3): 038203　http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.038203

专题: 软物质研究进展

场诱导软物质智能材料研究进展*

巫金波[1)] 温维佳[1)2)†]

1) (上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444)

2) (香港科技大学物理系, 香港)

(2016 年 6 月 28 日收到; 2016 年 8 月 2 日收到修改稿)

场诱导软物质智能材料是指一类能够响应场作用并引起整个系统的量乃至质的改变的软物质材料. 在场 (磁场、电场、温度或者光等) 的诱导下, 材料内部微结构发生化学或者物理变化, 从而导致材料某些宏观性质 (机械、光学等) 出现较大的变化, 以达到某种智能控制的目的. 本文系统介绍了磁流变液、电流变液以及高分子凝胶等几种典型的场诱导软物质智能材料, 回顾了该领域近几年的研究及其应用进展, 探讨了研究的前沿问题及发展趋势, 特别指出了软物质智能材料的研究及应用呈现出的复杂性和跨学科性, 需要各个学科的协同发展, 才可能取得突破性进展.

关键词: 软物质, 智能材料, 场诱导, 电流变液

PACS: 83.80.Gv, 83.85.Cg, 61.82.Pv, 82.70.Gg **DOI:** 10.7498/aps.65.188301

1 引 言

软物质是指处于固体和理想流体之间的物质. 从物理学角度来看, 固体的组成结构是长程有序的, 而软物质可以总结为短程有序而长程无序[1]. 这一区别的本质在于两者内部原子动能的不同: 软物质中的基本单元 (原子或者分子) 的动能接近热运动能量 $K_{\mathrm{b}}T$; 而固体的基本单元的动能远小于热运动能量. 软物质的组成复杂, 其运动并不取决于组成单元中的原子或分子尺度的量子力学作用, 而主要是热涨落和熵导致了软物质体系复杂物相的变化, 这些驱动作用比原子或分子间键能弱得多, 表现出“复杂性”、“软”和“易变性”. 只要运用得当, 一些微弱的刺激就能引起整个软物质系统的量乃至质的改变 (如图 1 所示).

随着社会的发展和科技的进步, 人类不再满足于简单地使用原始材料, 而是想根据自己的意愿合成制备具有功能或者智能特性的材料. 智能材料是指具有可感知外部刺激, 如压力、温度、湿度、pH 值、电场或磁场等的改变而判断并处理这些外部刺激的新型功能特性[2]. 软物质“小作用, 大响应”的特点预示着它对于外部刺激可以具有特定而显著的响应, 它的属性中的某些参量可通过一个外部条件而改变, 并且这种变化是可逆的, 还可以重复多次. 如果将软物质的这些特殊的性质加以研究和利

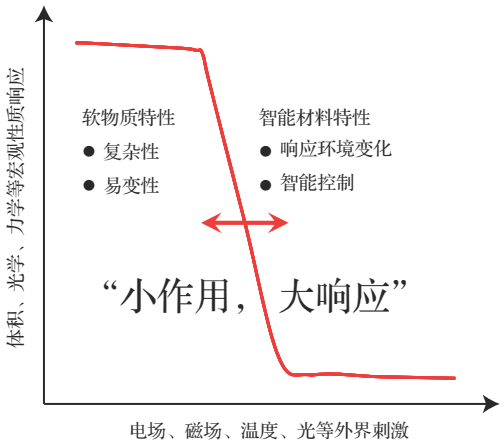


图 1 软物质智能材料的共性

Fig. 1. General characteristics of soft smart materials.

* 上海市科委科技基金 (批准号: 16111107402) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: phwen@ust.hk

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

用, 就可以制备出具有智能特性的软物质材料 (如图 1 所示).

智能材料是 20 世纪 80 年代中后期由美国和日本科学家先后提出的, 是继天然材料、合成高分子材料、人工设计材料之后的第四代材料, 是现代高技术新材料发展的重要方向之一. 概念形成初期, 日本高木俊宜教授和美国 R. E. Newnhain 教授将对环境具有可感知可响应等功能的新材料定义为智能材料 [3,4]. 发展至今, 智能材料这一概念得以不断扩充拓展.

一般来说, 材料根据发展的先后顺序分为一般材料、功能材料和智能材料. 功能材料是指那些具有优良的电学、磁学、光学、热学、声学、力学、化学、生物医学功能, 特殊的物理、化学、生物学效应, 能完成功能相互转化, 主要用来制造各种功能元器件而被广泛应用于各类高科技领域的高新技术材料. 而智能材料是功能材料高级的形式, 是新型功能材料, 它不仅能够感知环境变化, 还能根据这些属性做出相应的响应, 以达到某种智能控制的目的. 智能材料拥有传感功能、反馈功能、信息识别与积累功能、响应功能、自诊断能力、自修复能力和自适应能力七大功能. 由此可见, 智能材料是目前材料领域最前沿的研究领域. 智能材料的物理机理的研究和大规模应用将导致材料物理科学发展的重大革命. 而软物质的基础研究特别是场诱导软物质的物理研究将大大促进功能以及智能材料的发展和应用.

近年来, 软物质科学迅速发展, 软物质的研究横跨化学、生物、物理三大学科, 化学和生物学构成了软物质科学的实验基础, 物理学为软物质科学提供理论依据和发展的方向. 软物质材料更是成为化学、物理、材料和生物等学科交叉融合的重要领域和天然桥梁, 同时又与许多技术和工程问题密切相关. 智能材料可以根据其化学成分分为智能金属材料、智能无机非金属材料和智能高分子材料. 其中智能高分子材料属于软物质智能材料范畴, 例如高分子凝胶. 高分子凝胶是指三维高分子网络与溶剂组成的体系, 其大分子主链或侧链上有离子解离性、极性和疏水基团, 类似于生物体组织. 此类高分子凝胶可因溶剂种类、盐浓度、pH 值、温度的不同以及电、磁刺激和光辐射而产生可逆的、非连续的体积变化 [5−7].

为此, 研究人员从智能材料接受外界响应和应用范围的不同将场诱导软物质智能材料分为电、磁响应软物质材料、温度响应软物质材料、光响应软物质材料等几类.

电、磁响应软物质材料也已经应用在我们生活之中, 比如磁响应软物质——磁流变液和电响应软物质——电流变液, 不加外场时, 它们表现出类似 Newton 流体行为; 加外场时, 它们表现出 Bingham 流体特性, 随着外场的增强, 其屈服应力随着增大.

2 磁流变液

美国学者 Rabinow 在 1948 年发明了磁流变液 (magnetorheological fluid, MRF), 它是一种包含磁性纳米至微米颗粒的胶体悬浮液 (如图 2 所示) [8,9]. 这种胶体悬浮液在外加磁场的作用下, 纳米颗粒会产生很强的磁偶极相互作用力, 该结构会大幅增加流体的黏度, 可由液体变为“固体”, 当外磁场去掉之后, 磁流变液会迅速地从“固体”状态恢复为一般的液体状态并且是可逆的. 磁流变液主要分为经典的磁流变液 (conventional MRF)、反相的磁流变液 (inverse ferroluids, 又称磁性洞, magnetic holes) 和磁性乳浊液 (ferrofluid emulsions) 三种 [10] (图 3).

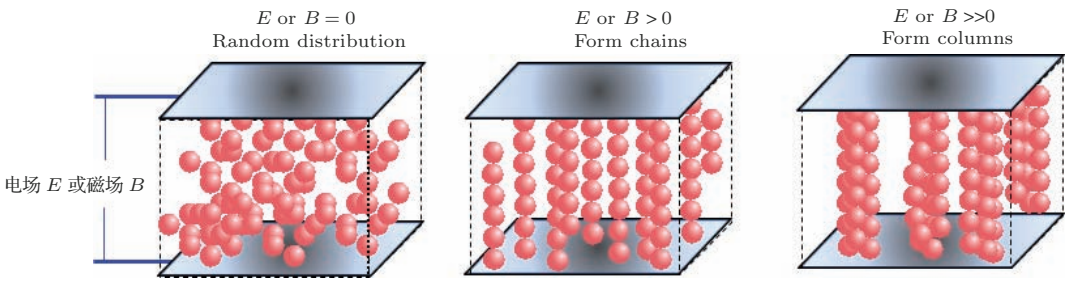


图 2 磁 (或者电) 流变液的工作机理 磁流变液, 红色颗粒为磁性纳米至微米颗粒; 电流变液, 红色颗粒为介电纳米至微米颗粒

Fig. 2. Working mechanism of Magnetorheological (or Electrorheological) fluid. In magnetorheological fluid (MRF) red particles are magnetic nano to micro particles; In electrorheological fluid (ERF), red particles are the dielectric nano to micron particles.

典型的磁流变液由3部分组成: 顺磁性或软磁性颗粒、低磁导率载液和添加剂.

制备磁流变液的软磁性颗粒, 即分散相, 一般有羰基铁粉、Fe_3O_4 [11]、铁合金[12]、铁钴合金及镍锌合金等. 其中羟基铁粉具有高饱和磁化强度($\mu_0 M_s = 2.1$ T)和低矫顽力, 成为应用最为普遍的磁性颗粒. 除上述软磁性颗粒之外, 最近研究人员采用以下新技术制备出复合软磁性颗粒.

第1类: 用聚合物包覆铁粉. 该方法可以减小软磁性颗粒的密度, 增加颗粒的表面积, 提高所制备磁流变液的沉降稳定性和再分散性[13]. Park等[14]用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆羰基铁粉制备出复合磁性颗粒.

第2类: 用软磁性颗粒包覆非金属材料. 该方法能减少颗粒的密度, 提高所制备磁流变液的沉降稳定性. Jun等[15]以聚合物为核, 以氧化铁颗粒为壳, 制备出理想的球形颗粒.

第3类: 用金属颗粒包覆软磁性颗粒. 该方法可以增强颗粒的磁饱和强度, 进而增强所制备磁流变液的屈服强度. Ulicny等[16]用化学镀的方法在羰基铁粉表面包覆一层镍粉.

对比以上几种颗粒, 羰基铁粉是制备磁流变液常用的软磁性颗粒, 目前商品化的磁流变液大多采用普通羰基铁粉制备, 颗粒体积分数可以高达50%, 但采用聚合物包覆的羰基铁粉是目前各国专家研究的热点. 微米级磁性颗粒由于是多畴磁性颗粒, 所以具有较高的磁饱和度, 一旦处于外加磁场中会有较强的相互作用, 进而有很强的磁流变效应. 但为了改进沉淀稳定性以及颗粒磁性, 相对于广泛应用的微米级球状磁性颗粒, 更小尺寸的磁性颗粒的研究也受到了相当的关注[17−20]. 此外, 棒状或线状等非传统球形的磁性材料也被认为是改善沉降性和磁流变效应的有效手段[21,22].

载液是软磁性颗粒所能悬浮的连续媒介, 也称连续相, 是磁流变液的重要组成成分. 如合成油、矿物油、水等液体[23]都可以作为载液, 其基本要求是非易燃、温度稳定性好、污染小. Bose和Roder[24]报道了用胶体作为载液制备出的一种磁流变弹性体, Fuchs等[25]以聚合胶体为载液制备出了一种磁流变聚合胶体.

添加剂包括分散剂和防沉降剂等, 其作用主要是改善磁流变液的沉降稳定性、再分散性、零场黏度和剪切屈服强度, 但过多的添加剂会影响磁性颗粒在外加磁场中的反应. 分散剂主要有: 油酸及油酸盐、环烷酸盐、磺酸盐(或酯)、磷酸盐(或酯)、硬脂酸及其盐、单油酸丙三醇、脂肪醇、二氧化硅等. 防沉降剂主要有: 高分子聚合物、亲水的硅树脂低聚物、有机金属硅共聚物、超细无定形硅胶以及有机黏土和含氢键的低聚物等. 此外, Chin等[26]用纳米级的磁性颗粒(Co-γ-Fe_2O_3, CrO_2)作为添加剂, 提高了磁流变液的沉降稳定性.

反相的磁流变液是将非磁性的颗粒分散在磁性载液中制成的[27,28]. 磁性液体(magnetic fluids), 也称为铁流体(ferrofluids), 指的是全部使用纳米尺寸的铁磁性颗粒作为分散相制备而成的体系. 每个纳米磁性颗粒仅包含单一磁畴并由于布朗运动可以具有极为良好的稳定性. 在外加磁场时, 铁磁流体中的微小磁性颗粒可以与非磁性颗粒结合进而形成类凝胶的网状, 从而增强磁流变效应. 由于有大量可选择及调控的非磁性颗粒, 相应地也存在很多修饰的方案, 反相磁流变液具有相当多的可调性[29], 并且铁流体作为药物载体在医疗方面有着诸多潜力[30,31]. 但此种磁流变液即使在很强的磁场下仍然不能具有很高的屈服应力, 总体磁流变效应偏低, 离实际生产尚有很大距离.

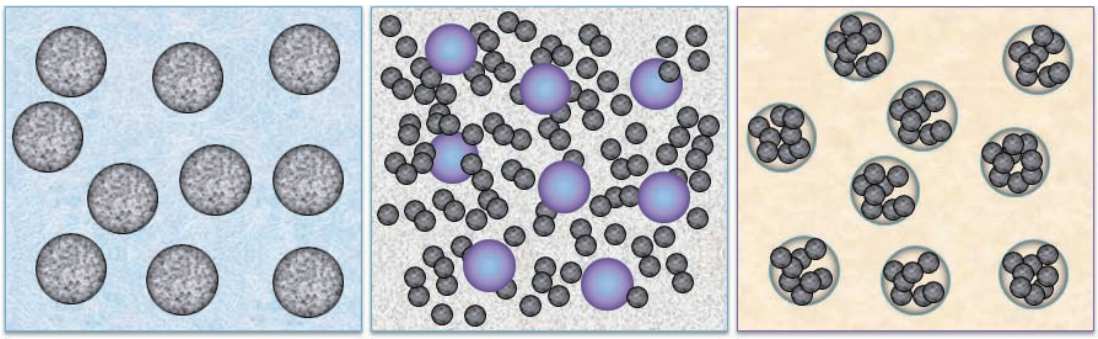


图3 磁流变液的分类 从左到右依次为: 经典的磁流变液、反相磁流变液、磁性乳浊液

Fig. 3. The classification of MRF. From left to right: classic MRF, inverse MRF, magnetic emulsion.

然而, 作为一种衍生自铁流体的体系, 磁性乳浊液具有离散、分离和磁性转运反应物等能力, 因此在微流控等领域有着多种应用[32,33]. 磁性乳浊液是由两种互不相容的液体组成, 其中一种需具有磁性[34]. 传统的制备方法是剧烈搅拌两种液体, 然后通过多次提纯和分离得到单一分散的产物. Montagne 等[33] 提出可以将事先制备的粗分散乳液注入剪切乳化搅拌机 (couette mixer), 通过控制剪切, 再在磁场下进行筛选得到单一尺寸分散的磁性乳浊液. 2011 年, 新加坡南洋理工大学的 Tan 和 Nguyen[35] 则通过微流控制备的方式, 利用 T 型结构 (T-junction) 和流动汇聚型 (flow-focusing) 提出了简易可控的磁性乳浊液制备法.

经过多年发展, 磁流变液研究已经获得很多有价值的理论、实验和应用的成果. 磁流变液的制备是工程应用的基础, 磁流变液在最初应用过程中遇到了稠化、沉降及磨损等难题, 提高以再分散性和沉降稳定性在内的性能指标对工程应用将产生重要意义. 当前应在以下几个制约工程应用的问题上开展深入研究: 如何提高磁流变液的再分散性、如何利用表面改性技术提高磁流变液的沉降稳定性、如何制备出高性能的磁流变弹性体以及如何利用纳米级添加剂改善磁流变液的综合特性等. 但随着稠化等问题的解决, 各工业国竞相展开了对磁流变液及器件的研究, 加速了磁流变液在汽车工业的应用 (如图 4 所示). 美国 Lord 公司的 Carlson 在磁流变液性能研究和应用开发方面取得了较为突出的成就, 该公司先后报道了多种合金制备的磁流变液并有多种商品化磁流变液产品上市[36−39]. 2002 年, 雪佛莱汽车首次将 Lord 公司生产的磁流变液减震器应用于汽车悬挂系统中. 之后的十几年中, 随着日新月异的技术改良和创新, 越来越多的高档轿车纷纷使用磁流变减震器, 它的优点是能耗低、反应迅速和连续可调. 作为减震器核心的磁流变阻尼器, 是一种半主动 (semi-active) 的机械装置, 在仅仅需要电池电力的提供下可以实现可控的阻尼力[40].

由于磁流变液需要磁场来控制, 需要电流较大, 能源消耗也较大, 所以科学家们研究出了另一种能耗非常低的电响应软物质材料——电流变液 (如表 1 所列). 电流变液 (electrorheological fluid, ERF) 与磁流变液工作原理类似, 只是悬浮的颗粒为介电性材料, 外加电场控制, 它们之间的相互作用力为电偶极相互作用 (如图 2 (电流变液) 所示)[41].

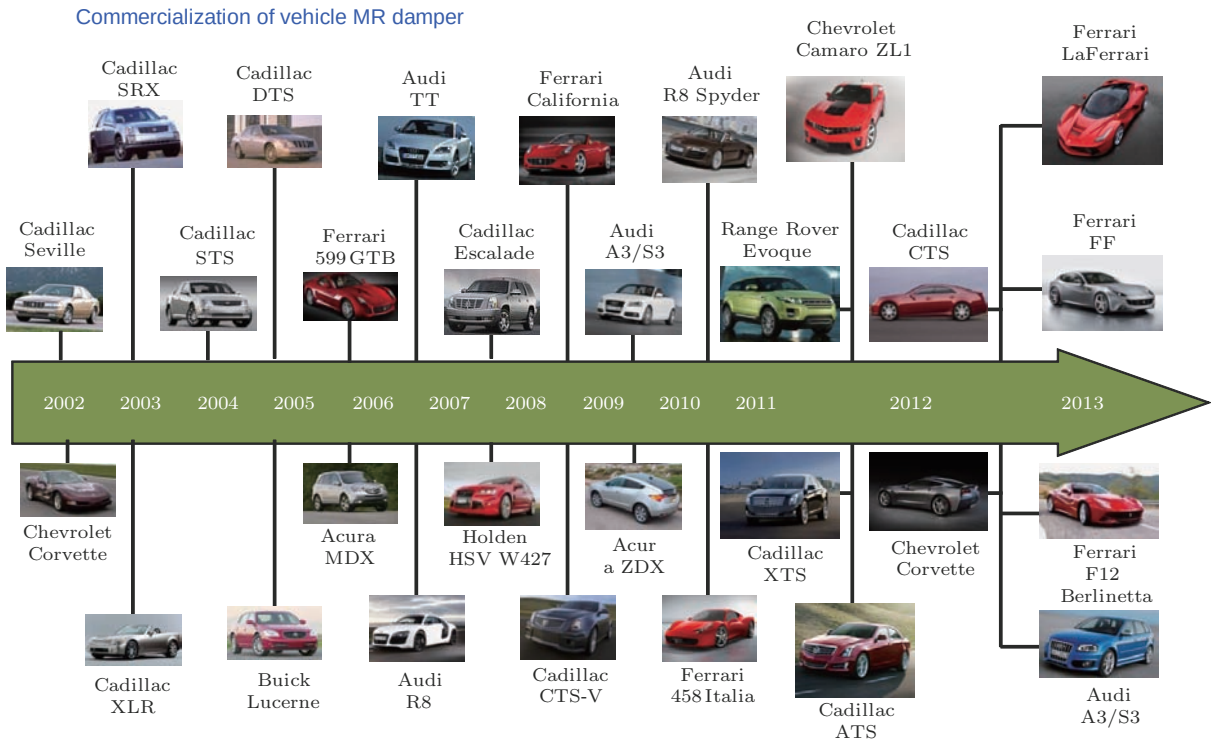


图 4 磁流变液在汽车工业的使用情况

Fig. 4. The applications of MRF in the automotive industry.

表 1 磁流变液与电流变液特性比较

Table 1. Feature Comparison of MRF and ERF.

特性	磁流变液	电流变液
最大屈服应力/kPa	50—100	40—120
电压	2—25 V(1—2 V)	2—5 kV(1—10 mA)
场强	～250 kA/m	～4 kV/mm
反应时间	毫秒级	毫秒级
密度/g·cm^{-3}	3—4	1—2
稳定性	不受大多数杂质影响	受水和导电杂质影响
温度范围/°C	−50—+150	−25—+150
耗能/J·cm^{-3}	0.1	0.001

电流变液的黏度会随着电场强度的增大而明显增大, 随着电场增大到一个阈值, 该液体就会发生由液相向固相的转变, 这一过程十分迅速, 通常发生在几毫秒的过程内[42]. 而且这样的转变过程具有可逆性. 这一过程也就意味着电流变液的流变特性会随着电场的变化而发生变化. 在不加外加电场时, 流体呈现出牛顿流体的特性, 但是在电场强度足够高的外加电场下, 对外呈现出宾汉流体的性质 (如图 5 (a) 所示).

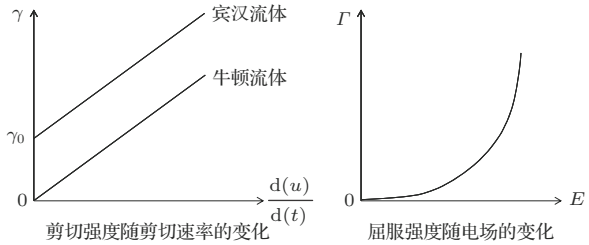


图 5 (a) ERF 剪切强度随剪切速率的变化; (b) 屈服强度随电场的变化

Fig. 5. (a) Shear stress versus shear rate; (b) yield stress versuselectric field strength.

3 电流变液

3.1 电流变液的成分

当前普遍应用的电流变液体主要是组分复杂的悬浊液[43], 其组分大致由以下三个部分组成: 1) 组成电流变液分散相的固体颗粒, 称之为分散相, 分散相颗粒具有高介电常数、较强的极化能力, 目前的分散相颗粒有无机材料, 例如金属氧化物、金属氢氧化物等, 一般来说颗粒尺寸在纳米到微米级别; 2) 用来分散固体颗粒的连续相液体, 称之为连续相, 作为连续相的基础液应具备较低的相对介电常数以及绝缘性能; 3) 改善电流变液体系的稳定性以及增强电流变效应的添加剂.

3.2 电流变液的微观原理

电流变效应的大致过程[44]: 电场作用下分散相粒子发生极化, 形成偶极子现象. 带偶极矩的粒子产生定向排列, 粒子从无序到有序, 成链成束或形成某种结构, 对外呈现电流变效应.

由于电流变液是一种构成十分复杂的悬浮液, 所以导致电流变效应的原因也十分复杂. 但是绝大多数的科研工作者都认为电流变效应产生的原因是来自于极化, 表 2 列出了几种极化类型[42].

不难发现, 电子和离子极化是一种快速极化过程, 其时间在 10^{-12}—10^{-15} s之间, 而偶极子转向极化和双电层极化是一种慢极化过程, 其时间在 10^{-2}—10^{-10} s之间.

实验证明, 在高频电场下只发生电子极化和离子极化, 电流变效应是很微弱的. 但是在低频和直流电场作用下, 由于各种极化同时发生作用, 电流变效应明显增强, 这是由于在低频率下都能跟上电场的变化, 从而对极化做出贡献.

表 2 四种极化形式的比较

Table 2. Response time of four kinds of polarization.

极化形式	具有这种极化形式的电解质	极化所用时间/s	与温度的关系
电子位移式极化	气体、液体、固体	10^{-14}—10^{-15}	在气体中温度上升极化削弱
离子位移式极化	离子式结构固体介质	10^{-12}—10^{-13}	温度升高极化增强
电偶极子转向极化	极性电介质	10^{-2}—10^{-10}	在某些温度出现最大值
双电层极化	固液两相悬浮液	10^{-2}—10^{-4}	温度升高极化削弱

同时, 实验数据表明, 高频时的电流变效应远远高于低频时的电流变效应, 这说明偶极子转向极化和双电层极化是产生电流变效应的主要原因.

3.3 纤维理论

纤维理论[45]是由Winslow在1949年提出[46]. 该理论认为, 原本无序的颗粒在电场的作用下会有序地排列形成纤维结构. 该理论的基础是基于颗粒之间的相互作用力, 但是这种作用力显然远远地低于研究人员在实验中测量到的实际值, 所以是不能很好地解释电流变效应的.

3.4 “水桥”理论

水桥理论由Stangroom在1983提出[47]. “水桥”现象就是当我们给两杯加满水的杯子通电后, 慢慢把两个杯子分开, 两个杯子之间溢出的水不会由于重力作用向下流, 而是在两个杯子之间形成一个“水桥”.

“水桥”理论认为, 对于具有水的电流变液体来说, 电流变效应产生的原因主要是由于基础液里的水分子之间的相互作用. 当加上一个外加电场后, 原本在颗粒的空隙中自由流动的离子向空隙的两端运动. 而在这些离子的周围就汇聚了许多水分子, 离子与离子之间聚集的水分子就产生类似于“水桥”的结构, 而正是这种“水桥”结构促使悬浮在液体中的小颗粒产生了紧密的联系. 当外加电场消失之后, 原本聚集的水分子又快速散开, 电流变效应随之消失. 但是这种理论有个致命缺点就是完全没有办法解释疏水性的半导体颗粒作为分散相的电流变液的电流变效应.

3.5 双电层极化理论

双电层极化理论由Klass和Martinek在1967年提出[48]. 在电流变悬浮液中, 由于大量的固体粒子和连续相基础液相接处, 在它们接触的表面上都会带上电荷, 从而形成带电粒子. 当然, 固体粒子带电可能是因为本身的电离, 其他离子在固体粒子表面的吸附也可能是固体粒子表面离子的溶解. 带电的固体粒子从而可以吸引基础液中的异性离子, 排斥同性离子. 使同性离子远离颗粒而在基础液中扩散. 所以在粒子的表面形成了一个正或者负电荷和在基础液中被吸引的负或者正电荷形成的双电层. 在没有施加外电场时, 这个双电层会均匀地分布在颗粒的表面. 当施加外电场时, 原本均匀分布的双电层开始发生变化. 颗粒上吸附的反离子受到电场的作用而发生定向偏移, 产生类似于离子的位移极化, 形成类偶极子结构, 而这个类偶极子结构在电场下开始定向移动, 有序排列. 目前很多学者都认为这是引起电流变效应的主要原因.

3.6 介电理论

在电流变液机理的研究过程中, 早期的双层理论和水桥理论可以在一定程度上解释含水的电流变液机理. 但是1985年Block和Kelly[49]制备出无水的电流变液后, 上述理论就不能很好地解释电流变效应了. 介电理论认为, 电流变效应的主要原因是电流变液中极性分子在强电场下发生诱导极化, 且分散相粒子远大于连续相液体的介电常数[50]. 但此阶段研制的电流变材料的力学性能、悬浮稳定性和温度使用范围距实际应用仍有较大差距, 难以满足工业、工程应用的实际需求.

介电理论认为, 由于分散相颗粒具有较大的介电常数, 正负电荷分布不均匀, 在较强的电场作用下发生诱导极化, 正电荷向负电极一方移动而负电荷向正电极一方移动, 形成偶极子, 相邻偶极子之间由于静电力相互吸引形成链状结构, 随着电场的增大, 链状结构变成柱状结构, 对外呈现出较强的屈服强度. 马红孺等运用第一性原理计算出介电型电流变液屈服强度的理论极限大约为10 kPa. 其屈服强度随电场的变化呈现二次关系 (如图5 (a)所示).

3.7 巨电流变液的重大突破

3.7.1 巨电流变液的材料

实验发现, 如果电流变液中的介电颗粒含水, 其电流变效应将会有显著提高. 而由于水的易挥发性, 这种电流变液难以实际应用, 但这启发了研究人员通过设计一种具有大分子电偶极矩的材料来增强电流变效应. 研究人员把具有巨电流变 (giant electrorheological, GER) 效应的纳米颗粒电流变液称之为巨电流变液, 此类电流变液在外加电场作用下所表现出的剪切强度远远超过了通常理论所预测的“上限”, 达到了100 kPa以上, 且响应时间小于10 ms, 同时还具有温度稳定性好、介电常数大、电流密度低和不沉淀等优点[51].

巨电流变流体由表面包裹尿素薄层的钛氧基草酸钡 (化学式为$BaTiO(C_2O_4)_2$) 纳米颗粒与硅油混合而成. 尿素薄层的存在, 改变了纳米颗粒的表面特性. 图6为外层含有尿素薄层

的 $BaTiO(C_2O_4)_2$ 纳米颗粒的透射电子显微镜 (TEM) 图像. 从图中可以看出, 纳米颗粒的尺寸在 30—70 nm 范围内, 表面尿素薄层的厚度在 2—5 nm 范围内. 当有外加电场作用于巨电流变液时, 纳米颗粒便沿电场方向排列成柱状结构, 如图 6 (b) 所示. 图 6 (c) 为某一柱状结构的放大图, 可以看到两颗粒的接触界面 (contact areas) 趋于平整, 说明尿素薄层具有一定的柔软度 (softness).

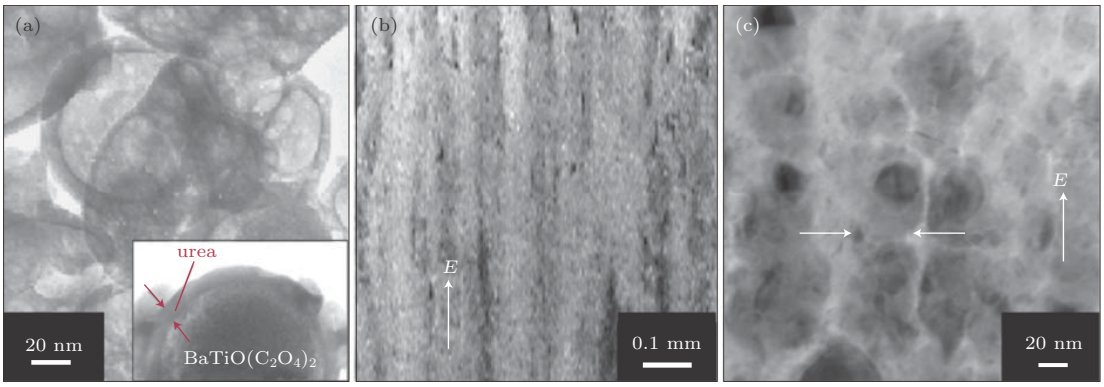


图 6 (a) 为表面包裹尿素薄层的 $BaTiO(C_2O_4)_2$ 纳米颗粒的 TEM 图像; (b) 和 (c) 为加上电场后巨电流变液的结构, (c) 中箭头所示为某一平整接触界面 [51]

Fig. 6. (a) TEM image of coated $BaTiO(C_2O_4)_2$ nanoparticles; (b) and (c) are the structures of giant ERF (GERF) under an applied file, The arrows in (c) indicate one of the flattened interfaces.

3.7.2 巨电流变液的机理

研究发现, 巨电流变液剪切强度与外加电场呈线性变化关系, 而不是通常的二次方关系. 如图 7 所示, 随着电场强度的线性增加, 巨电流变液的剪切强度也随之线性增长. 对于浓度为 30% 的巨电流变液, 当外加 4 kV/mm 的电场强度时, 其剪切强度大于 100 kPa. 图中圆圈所示为实验测得的在线性增长的外加电场下, 巨电流变液的剪切强度随电场变化的关系, 实线为有限元模拟结果. 由图可见, 有限元模拟结果与实验测量结果十分符合. 对于此类电流变液, 无论是剪切强度的大小还是剪切强度随外加电场的变化规律, 都与普通电流变液有着本质的不同. 利用传统的介电理论模型已经无法解释其作用机理, 其中必有传统电流变模型未考虑到的因素在起作用.

为解释巨电流变液的作用机理, 研究人员提出了“表面极化饱和”模型. 当有外加电场作用于巨电流变液时, 纳米颗粒先被极化, 沿电场方向排列成有序的结构. 当颗粒间相互接触、且电场增大到某个阈值时, 这些颗粒便会在接触部分形成饱和的极化层, 如图 8 所示. 饱和极化层之间的相互作用, 使得巨电流变液的剪切强度得到很大提高. 基于此模型, 研究人员通过数值模拟得到其中的静电场能量为

$$w_{\rm es} = -\frac{1}{8\pi}\int_{V_0} D\cdot E{\rm d}V - \frac{1}{4\pi}\int_{V_{\rm S}} {\rm d}V \int_0^E D\cdot \delta E.$$

颗粒接触时的弹性相互作用能为

$$w_{\rm el} = (\Delta L)^{5/2}\frac{2}{5D}\left(\frac{R}{2}\right)^{1/2}.$$

由这两种能量的作用导出相应电场下剪切强度的大小, 结果如图 7 中实线所示, 计算结果与实验结果十分匹配. 表面极化饱和模型的提出, 很好地解释了巨电流变液的作用机理.

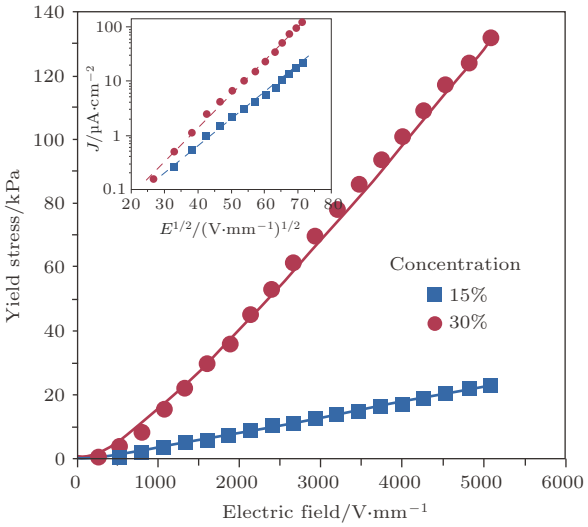


图 7 巨电流变流体的剪切屈服强度随外电场变化关系 [51]

Fig. 7. Static yield stress plotted as a function of applied electric field of GERF for two solid concentrations.

巨电流变液的发现引起了国内外的广泛关注, 英国出版的《新科学家》杂志发表了题为《“硬”液

体很快就应用于汽车刹车上》的文章. 美国福特汽车公司高级工程研究部的物理学家 John Ginder 称“这一技术为智能的电流变液体的应用找到了一条途径”, 标志着电流变材料研究的第 3 次浪潮的到来. 美国“联邦科学工程和技术协调会”的报告中, 将电流变液研究列为一个重要领域, 美国能源部“关于电流变液研究需求估量的最终报告”中指出, “电流变液有潜力成为电气-机械转换中能源效率最高的一种, 而且价格合理、结构紧凑、响应快速、经久耐用以及动态范围可变, 这些特性是任何其他电气-机械转换方法都无法做到的”. 巨电流变液的发现向人们展示出了电流变液的巨大应用价值. 一些西方国家的国防及工业部门也投入数以亿计的资金, 进行电流变材料及其阻尼器件的研究. 电流变液和磁流变液都可以应用在减震器、汽车离合器、机器人甚至健身器材等领域. 如果将来的减震器都是使用基于电流变液或者磁流变液的减震器, 市场前景无疑是巨大的, 将带来巨大的效益.

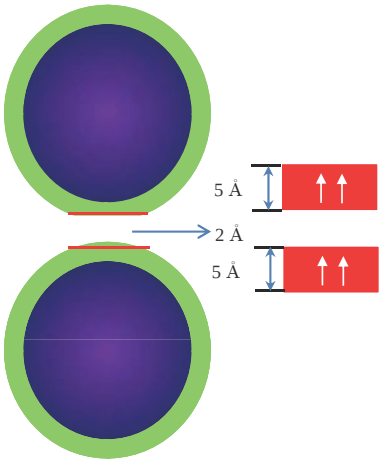


图 8 表面极化饱和模型, 图右侧所示为饱和极化层 [51]

Fig. 8. The model of saturation surface polarization [51].

4 智能水凝胶

水凝胶是一种能显著地溶胀于水、但在水中并不能溶解的亲水性聚合物凝胶, 是由高聚物的三维交联网络结构和介质共同组成的多元体系. 其大分子主链或侧链上含有离子解离性、极性或疏水性基团, 当水凝胶所处的环境刺激因素 (光、温度、电场等) 发生变化时, 水凝胶的形状、相力学、光学、渗透速率和识别性能随之发生敏锐响应, 即突跃性变化, 并随着刺激因素可逆性变化, 水凝胶的突跃性变化也具有可逆性 (如图 9 所示). 具有上述性质的水凝胶统称为智能水凝胶. 根据外界响应刺激不同, 智能水凝胶可以分为温度、光、化学和电响应水凝胶. 智能水凝胶在药物控释 [52,53]、物质分离 [54,55]、化学传感器 [56,57]、化学反应开关 [58,59] 等领域有重要的应用价值. 因此, 智能水凝胶的研究备受关注.

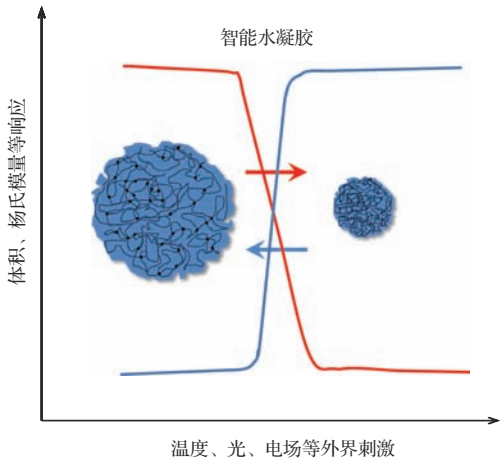


图 9 智能水凝胶刺激-响应示意图

Fig. 9. Schematic stimulus-response diagram of smart hydrogel.

含有醚键、取代的酰胺、羟基等功能团的高分子凝胶是温度响应软物质中最具代表性的一种, 如聚 (N-异丙基烯酰胺)(PNIPAm)、聚氧化烯醚 (PEO)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 等. 其中 PNIPAm 由于其广阔的应用前景, 成为当前温度响应软物质材料研究的热点, 其大分子链上同时具有亲水性的酰胺基和疏水性的异丙基, 使线型 PNIPAm 的水溶液及交联后的 PNIPAm 水凝胶呈现出温度敏感特性. 在常温下, 线型 PNIPAm 溶于水中形成均匀的溶液, 当温度升高至 30—35 °C 之间时, 溶液发生相分离, 表现出最低临界溶液温度 (LCST). 在 NIPAm 聚合过程中加入交联剂或经处理产生化学交联后, 就成为 PNIPAm 水凝胶. 它在室温下溶胀, 而在 33 °C 左右发生体积相变而收缩. 这种由温度敏感性而引起高聚物产生的智能型和记忆效应引起了人们很大的兴趣. 在对 PNIPAm 的研究中, 人们最关心的一个问题是 PNIPAm 产生这种热敏特性的机理, 这也是当前对 PNIPAm 研究的一个重点. 目前较容易被人接受的观点是: PNIPAm 分子内具有一定比例的疏水和亲水基团, 它们与水在分子内、分子间会产生相互作用. 在低温时, PNIPAm 与水之间的相互作用主要是酰胺基团与水分子间氢键的作用. PNIPAm 分子链在 LCST 以下溶于水

时, 由于氢键及范德瓦耳斯力的作用, 大分子链周围的水分子将形成一种由氢键连接的、有序化程度较高的溶剂化壳层. 随着温度上升, PNIPAm与水的相互作用参数突变, 其分子内及大分子间疏水相互作用加强, 形成疏水层, 部分氢键被破坏, 大分子链疏水部分的溶剂化层被破坏, 水分子从溶剂化层的排出表现为相变, 产生体积收缩即温度响应性的体积变化. 基于以上软物质材料设计的智能膜可以广泛用于智能玻璃. 这种玻璃能够感应和响应外部环境的变化, 在周围光、热或者电场的作用下, 智能玻璃能够从最初完全透明的状态转变为半透明或者不透明的状态[60,61]. 这种透光度改变的过程是可逆的, 并且透光度是可以随着温度、光强或者电场的变化而变化. 由于智能玻璃可以任意可逆地调节光的透过性, 所以它在工业和日常生活中的应用正受到越来越多的重视.

在水凝胶中引入对光敏感的基团或者分子即可制成光敏感型水凝胶.[62] 光响应水凝胶一般有三类: 1) 在高分子主链或者侧链引入感光基团, 感光基团吸收一定能量的光子后会发生异构化作用, 引起分子构型的变化, 同时改变了分子链间的距离及体系内亲疏水平衡导致相变发生; 2) 将感光性化合物添加到温度敏感型水凝胶中, 感光性化合物吸收光子后将光能转化为热能, 使得凝胶内部局部温度升高, 当温度高于凝胶的相转变温度引起凝胶相变响应; 3) 将遇光能够分解的光敏分子添加到高分子凝胶中, 在光刺激作用下凝胶体系中将产生大量离子引起凝胶内部渗透压的突变, 使得凝胶发生相转变. 光响应高分子材料 (例如液晶高分子、凝胶以及形状记忆高分子材料) 可以产生光致形变或具有形状记忆功能, 完成伸缩、弯曲、爬行、转动等一系列复杂的运动, 并且可以制作成多种柔性智能执行器, 在人工肌肉、微型机器人、微泵及微阀等领域有着广泛的应用前景[63].

软物质智能材料所包含的内容相当宽广, 而在实际中也已经有相当广泛的应用, 比如液晶, 它在显示器中有着不可取代的作用. 从20世纪70年代开发出第一台液晶显示器开始, 它经历了动态散射模式到旋转向列场效应模式的发展. 液晶显示器有很多优点, 比如说机身薄节省空间、省电不产生高温、低辐射以及画面柔和不伤眼睛. 在软物质中, 有一类材料, 在光照作用下, 分子内或者分子间会发生一系列的物理的或者化学的变化, 研究人员称之为具有光响应软物质材料. 伴随着分子结构与形态的改变, 材料表现出某些宏观性质的变化, 最具有代表性的就是光致变色材料和光响应高分子材料. 同时光能具有远程可控性、瞬时性等优异的特性, 因此光响应软物质智能材料受到了越来越多的关注. 光致变色材料在实际应用中有广泛的用途, 可以用来制备低能耗的显示器、可调波长滤光片和智能楼宇的变色玻璃等. 最近在光控智能软物质材料方面, 利用溶胶凝胶制备钒系氧化物复合物的方法, 提高溶胶凝胶过程中钒钨氧化物纳米材料的络合能力, 可以大大增强电子迁移概率, 提高光电转换效率. 在光电致变过程中, 可产生双氧水. 负载有二氧化钛和钒酸盐的氧化物会均匀地分散在溶胶中, 其中在紫外线照射之前和之后的吸收率变化明显. 在可见光照射下表现出高的活性, 从而用于抗细菌、抗肿瘤和光催化降解有机污染物方面, 功能明显[64,65].

5 总结与展望

软物质智能材料的发展呈现出的复杂性和跨学科性, 需要各个学科的协同发展, 才可能取得突破性进展. 软物质智能材料已经发展了30多年, 但是大部分研究成果只是停留在实验室, 未能推向工业化应用, 主要原因是因为软物质智能材料在应用过程中遇到的问题未能解决, 需要制备出高性能的软物质智能材料, 这是当前软物质智能材料的前沿研究.

例如电流变液的制备不仅涉及分散质的选择, 还需要选择合适的分散相以及添加剂. 特别是高性能巨电流变液的制备, 需要综合考虑各方面的因素. 电流变液之前的研究注重于分散质即介电颗粒材料的选择, 较少关注介电颗粒表面极化分子、分散相和添加剂的作用. 然而, 分散相以及添加剂会影响到纳米颗粒表面饱和极化, 不同的分散剂和添加剂会有不同的电流变效应. 目前大部分的实验结果是用硅油作为分散剂, 并没有系统地研究不同种类的分散剂对电流变液的影响, 需要实验上测试不同分散相对巨电流变液的影响, 同时也需要对它的影响做进一步科学分析和解释, 探讨固-液相的最佳匹配机理.

介电颗粒表面的极性分子在电场作用下的极化是巨电流变液机理的基础. 目前研究人员利用分子模拟的方法, 发现巨电流变液的极性分子在电场的作用下, 能够在分散相中形成按照电场取向的分

子链, 这进一步描述了极性分子的具体作用及其微观机理, 但是仍然需要实验的证实 [66].

电流变液的纳米介电材料的制备是当前电流变液的另一个研究前沿. 研究人员证实了介电材料的尺寸效应, 即尺寸越小电流变效应越大. 研究人员进一步制备除了中空多层多孔的纳米介电颗粒, 发现其电流变效应更好, 而且大大减小了其密度和沉淀效应, 为制备性能更强、稳定性更好的电流变液开辟了一条新的道路 [67].

提高水凝胶的响应速度和力学性能是智能水凝胶应用研究的重要方向之一, 且已经研究出具有快速响应特性的智能水凝胶 [68] 和高强度智能水凝胶 [69]. 但是响应速度和力学性能两个参数往往不能同时提高, 同时具有快速响应特性和高机械性能的智能水凝胶是当前的研究热点及难点 [70]. PNIPAm 的水凝胶热敏性相转变是由交联网络的亲水性/疏水性平衡受外界条件变化而引起的, 是大分子链构象变化的表现. 虽然人们对温度响应性的机理已有初步的认识, 但就疏水基团相互作用机理及其与相转变温度的关系而言, 定量方面尚有许多问题有待澄清, 重复性也有待提高.

介电弹性体是目前已经商业化的软物质智能材料, 使用电场能够控制弹性体的压缩形变. 这种材料的优点是分散剂为固体, 比磁/电流变液和高分子水凝胶更加稳定、重复性更好, 不会出现沉淀等问题, 其缺点就是需要极高的电场 (约 100 kV/mm). 将聚苯胺导电聚合物颗粒加入到聚二甲基硅氧烷弹性体中, 发现能够降低其所需电压. 其物理机理有待建立和研究 [71,72].

软物质智能材料在应用过程中遇到的许多实际问题需要解决, 总结起来包括合成简单、成本低、稳定性好、响应快速、性能增强、可重复使用、无环境污染等方面. 在实际应用中, 科研人员需要提出一些简单的合成方法以制备有一定智能特性的软物质材料, 因为对于工业应用来说, 简单的合成方法将制备出合格率高的和廉价的材料, 方便应用于现实生活中; 软物质本身的特性——液体溶液的流动性决定了它的稳定性要弱于固体, 而它的稳定性主要集中体现在化学物质的抗氧化、抗腐蚀、化学降解以及沉降性等方面, 于是如何提高软物质材料的功能稳定性是一个非常重要的问题; 对部件的腐蚀性、与容器/密封圈的相容性等也是软物质材料实际应用需要解决的问题; 智能材料会感知并响应环境的变化, 在特殊的条件下, 例如高速列车上, 快速响应是非常重要的条件, 在一般的应用中也需要比传统材料更短的响应时间; 在工业应用中, 除了成本是一个重要的阻碍因素之外, 另一个就是软物质材料的性能, 由于这是一个新兴的领域, 许多材料的性能与传统的材料相比还有很大的提升空间. 例如, 在电流变液发展的初期, 它的强度不能达到工业应用最低 30 kPa 的要求, 而在当时, 磁流变液具有这一强度, 因此在汽车减震器的应用中磁流变液的使用更早, 但是在 2003 年巨电流变液发明之后, 电流变液的强度经过短时间的发展, 现在已经超过了磁流变液的最高强度 (巨电流变液可以达到 250 kPa 以上) [41]. 因此, 材料性能的提高也是软物质材料发展道路上亟待解决的问题; 材料的多次重复使用也需要在今后的科研中解决, 因为不能多次重复使用会提高使用成本, 同时也会引入新的不稳定性; 无环境污染是对现代材料提出的新的要求, 在以前粗放式的发展模式中, 环境承受了太大的压力, 导致很多地区污染严重, 近年来我国非常重视环境保护, 对工业企业提出了严格的要求. 软物质材料中的有机污染物、重金属以及纳米颗粒等可能对环境造成的污染需要予以重视.

先进材料是我国制造业强国战略的物质基础, 改革开放以来我国科技事业取得了显著进展, 为国家经济发展提供了基础和驱动力. 目前我国正在推进“中国制造 2025”, 目的是要将中国制造全面升级为中国创造, 主攻方向是智能制造. 智能制造的实现离不开材料的创新与发展. 其中软物质智能材料的发展与应用具有特别重要的特性, 特别是面向工业化应用, 把材料与器件集成化, 做成可以实际应用的智能化器件. 同时, 智能材料的研究一直以来都是国家高精尖领域的热门项目, 而软物质的智能特性又是新兴发展起来的方向, 它的发展必将推动整个工程应用领域的许多技术革命及产品的升级换代. 图 10 以电流变液为例, 展示了软物质智能材料的发展路线图. 例如巨电流变液被认为是现在最有希望在高铁、国防、军工等方面获得广泛应用的软物质智能材料, 它可以用来制作性能优良新一代智能减震器, 而在这三个领域中, 智能减震是一个科研上的难点, 而巨电流变液正好符合装置简单、响应速度快、减震效果好等要求.

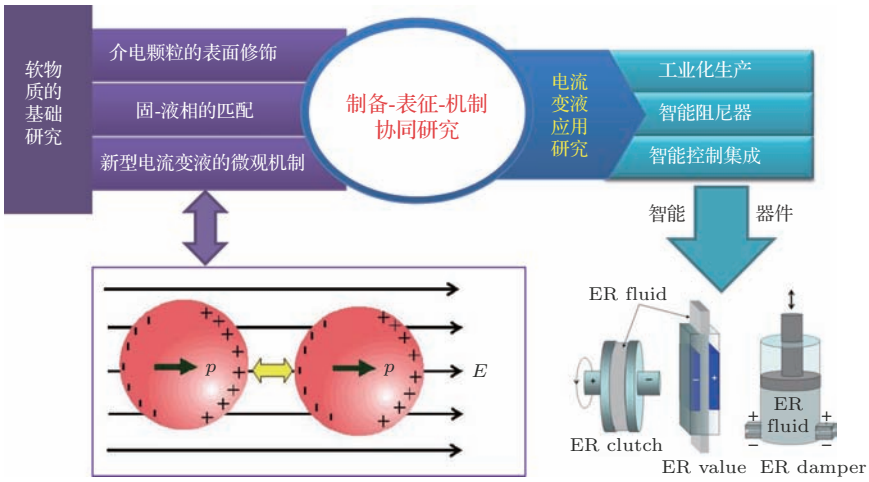


图 10 电流变液软物质智能材料的发展路线图

Fig. 10. Development roadmap of ERF smart soft material.

当然, 软物质智能材料在智能制造的应用仍然遇到了许多问题, 其中包括基础科学问题和工程技术问题. 未来5—10年, 软物质智能材料学学科重点发展包括:

1) 电、磁流变体固-液相的匹配及分散相的选择多样性, 其应用与环境保护问题;

2) 纳米颗粒材料的表面修饰以及表面活性剂对电、磁流变液性能的提高的基础物理机理;

3) 固相纳米材料颗粒沉淀及极限应用下物理特性评价;

4) 制备具有快速响应特性和高机械强度的智能水凝胶;

5) 软物质智能材料在不同的应用条件过程中的服役、失效问题.

随着社会经济的迅速发展, 人们对新材料的需求日益增加, 世界各国在材料的研发方面都投入了巨大的人力、物力和财力. 虽然我国在软物质智能材料研究领域取得了很多进步, 但是与发达国家相比, 在软物质智能材料的种类、数量和性能上尚有一定的差距. 希望集众多研究者的智慧, 促进我国软物质和材料科学在今后的发展过程中牢牢把握住软物质智能材料这一新的领域, 结合国家发展战略需求, 研发出响应性更灵敏、更快、重复性更好的软物质智能材料.

参考文献

[1] de Gennes P G, Badoz J (translated by Lu D W, Tang Y L, Sun D K) 2000 *Soft Matter and Hard Science* (Hunan: Hunan Education Press) (in Chinese) [P-G. 德热纳, J. 巴杜 著 (卢定伟, 唐玉立, 孙大坤 译) 2000 软物质与硬科学 (湖南: 湖南教育出版社)]

[2] Jiang C B, Zhao X P, Wang S B, Li Y 2006 *New Materials Industry Development Report in China-Aerospace Materials Special Issue* (in Chinese) [蒋成保, 赵晓鹏, 王树彬, 李岩 2006 中国新材料产业发展报告航空航天材料专辑]

[3] Yao K D, Xu M X 1993 *Mater Rev.* **9** 1 (in Chinese) [姚康德, 许美萱 1993 材料导报 **9** 1]

[4] Takagi T 1990 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **1** 149

[5] Osasa Y, Matsuda A 1995 *Nature* **376** 219

[6] Chen L 2004 *Intelligent High Polymer Materials* (Beijing: Beijing Industry Press) (in Chinese) [陈莉 2004 智能高分子材料 (北京: 化学工业出版社)]

[7] Lyon L A Meng Z, Singh N, Sorrell C D, John A S 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 865

[8] Lemaire E, Grasselli Y, Bossis G 1992 *J. Phys. II (France)* **2** 359

[9] Rabinow J 1948 *AIEE Trans.* **67** 1308

[10] Morillas J R, Carreón-González E, de Vicente J 2015 *Smart Mater. Struct.* **24** 125005

[11] Lopez-Lopez M T, Kuzkir P, Meunier A, Bossis G 2009 *J. Phys. Conf. Ser.* **49** 1

[12] Margida J A, Weiss K D, Carlson J D 1996 *Int. J. Mod. Phys. B* **10** 3335

[13] Choi H J, Park B J, You J L, Cho M S 2006 *Proc of the 10th Int Conf on ER Fluids and MR Suspensions* (Lake Tahoe, USA: World Scientific) p121

[14] Park B J, Park C W, Yang S W, Kim H M, Choi H J 2009 *J. Phys. Conf. Ser.* **49** 1

[15] Jun J B, Uhm S Y, Ryu J H, Suh K D 2005 *Coll. Surf. A* **260** 157

[16] Ulicny J C, Mance A M 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **369** 309

[17] Kormann C, Laun H M, Richter H J 1996 *Int. J. Mod. Phys. B* **10** 3167

[18] Shah K, Choi S B, Choi H J 2015 *Smart Mater. Struct.* **24** 057001

[19] Poddar P, Wilson J L, Srikanth H, Yoo J H, Wereley N M, Kotha S, Barghouty L, Radhakrishnan R 2004 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **4** 192

[20] Yamanaka S, Abe H, Naito M, Fujimoto T, Kuga Y 2012 *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **415** 239

[21] López-López M T, Vertelov G, Bossis G, Kuzhir P, Durán J D 2007 *J. Mater. Chem.* **17** 3839

[22] Bell R C, Karli J O, Vavreck A N, Zimmerman D T, Ngatu G T, Wereley N M 2008 *Smart Mater. Struct.* **17** 015028

[23] Barber D E, Carlson J D 2009 *J. Phys. Conf. Ser.* **149** l

[24] Bose H, Roder R 2009 *J. Phys.: Conference Ser.* **49** 1

[25] Fuchs A, Gerdaninejad F, Wang X J, Gregory H H, Hatice G, Cahit E, George K 2004 *J. Appl. Polym. Sci.* **92** 1176

[26] Chin B D, Park J H, Kwon M H, Park O O 2001 *Rheol. Acta* **40** 211

[27] Rosensweig R E 1997 *Ferrohydrodynamics* (Cambridge: Cambridge University Press)

[28] Skjeltorp A T 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 2306

[29] Ramos J, de Vicente J, Hidalgo-Alvarez R 2010 *Langmuir* **26** 9334

[30] Rusetski A N, Ruuge E K 1990 *J. Magn. Magn. Mater.* **85** 299

[31] Ganguly R, Gaind A P, Sen S Puri I K 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **289** 331

[32] Sun Y, Kwok Y C, Nguyen N T 2007 *Lab on a Chip* **7** 1012

[33] Montagne F, Mondain-Monval O, Pichot C, Mozzanega H, Elaissari A 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **250** 302

[34] Bibette J 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **122** 37

[35] Tan S H, Nguyen N T 2011 *Phys. Rev. E* **84** 036317

[36] Carlson J D, Catanzarite D M, Clair K A 1996 *Proc of the 5th Int Conf on ER Fluids and MR Suspensions and Associated Technology* (Singapore: World Scientific) p20

[37] Carlson J D 2000 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **10** 589

[38] Carlson J D, John C 1998 *US Patent* 5842547

[39] Carlson J D, Clair St K A, Chrzan M J 1999 *US Patent* 5878851

[40] Du H, Lam J, Cheung K C, Li W, Zhang N 2013 *Smart Mater. Struct.* **22** 105016

[41] Halsey T C 1992 *Science* **258** 761

[42] Wei C G 2000 *Electrorheological Technology: the Mechanism of Material, the Engineering Application* (Beijing: Beijing University of Science and Technology Press) (in Chinese) [魏宸官 2000 电流变技术: 机理, 材料, 工程应用 (北京: 北京理工大学出版社)]

[43] Gong L H, Cui Z S 2002 *Lubrication Engineering* **27** 66 (in Chinese) [龚烈航, 崔占山 2002 润滑与密封 **27** 66]

[44] Lu K Q, Shen R 2007 *Physics* **36** 742 (in Chinese) [陆坤权, 沈容 2007 物理 **36** 742]

[45] Zhang D H 2011 *Lubricating Oil* **26** 9 (in Chinese) [张东恒 2011 润滑油 **26** 9]

[46] Winslow W M 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 1137

[47] Stangroom J E 1983 *Phys. Technol.* **14** 290

[48] Klass D L, Martinek T W 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 67

[49] Block H, Kelly J P 1985 *GB Patent* 21750510

[50] Lu Y 2009 *Mater. Rev.* **3** 2 (in Chinese) [路阳 2009 材料导报 **3** 2]

[51] Wen W J, Huang X X, Yang S H, Lu K Q, Sheng P 2003 *Nature Mater.* **2** 727

[52] Seliktar D 2012 *Science* **336** 1124

[53] Liu Z, Liu L, Ju X J, Xie R, Zhang B, Chu L Y 2011 *Chem. Commun.* **47** 12283

[54] Stuart M A C, Huck W T S, Genzer J 2010 *Nat. Mater.* **9** 101

[55] Nagase K, Kobayashi J, Okano T 2009 *J. R. Soc. Interface* **6** S293

[56] Beebe D J, Moore J S, Bauer J M, Yu Q, Liu R H, Devadoss C, Jo B H 2000 *Nature* **404** 588

[57] Dong L, Agarwal A K, Beebe D J, Jiang H 2006 *Nature* **442** 551

[58] He X M, Aizenberg M, Kuksenok O, Zarzar L D, Shastri A, Balazs A C, Aizenberg J 2012 *Nature* **487** 214

[59] Kumacheva E 2012 *Nat. Mater.* **11** 665

[60] Gong X Q, Li J X, Chen S Y, Wen W J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 251907

[61] Li X, Gong X, Yi X, Sheng P, Wen W 2011 *Smart Mater. Struct.* **20** 075005

[62] Juodkazis S, Mukai N, Wakaki R, Yamaguchi A, Matsuo S, Misawa H 2000 *Nature* **408** 178

[63] Wang W, Wang X Z, Cheng F T, Yu Y L, Zhu Y T 2011 *Prog. Chem.* **23** 6 (in Chinese) [王威, 王晓振, 程伏涛, 俞燕蕾, 朱玉田 2011 化学进展 **23** 6]

[64] Wang C, Zhou B P, Zeng X P, Hong Y Y, Gao Y B, Wen W J 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 177

[65] Wang C, Gao X H, Gao Y B, Cao W B, Tian J X, Wu X X, Ye Z R, Zeng X P, Zhou B P, Wu J B, Fang Z Y, Wan J, Qin J H, Wen W J 2015 *J. Mater. Chem. B* **3** 8115

[66] Chen S Y, Huang X X, Nico F A, van der Vegt, Wen W J, Sheng P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 046001

[67] Lee S G, Lee J S, Hwang S H, Yun J Y, Jang J S 2015 *ACS Nano* **9** 4939

[68] Cho C E, Kim J W, Fernandez-Nieves A, Weitz D A 2008 *Nano Lett.* **8** 168

[69] Liu Z, Xie R, Ju X J, Wang W, Chu L Y 2016 *Chem. Indust. Engineer. Prog.* **35** 1812 (in Chinese) [刘壮, 谢锐, 巨晓洁, 汪伟, 褚良银 2016 化工进展 **35** 1812]

[70] Xia L W, Xie R, Ju X J, Wang W, Chen Q, Chu L Y 2013 *Nature Commun.* **4** 2226

[71] Pelrine R, Kornbluh R, Pei Q, Joseph J 2000 *Science* **287** 836

[72] Opris D M, Molberg M, Walder C, Ko Y S, Fischer B, Nüesch F A 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 3531

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Research progress of field-inducedd soft smart materials*

Wu Jin-Bo[1)] Wen Wei-Jia [1)2)†]

1) (*Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*Department of Physics, the Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China*)

(Received 28 June 2016; revised manuscript received 2 August 2016)

Abstract

The field-induced soft smart material is a kind of soft matter whose macroscopic properties (mechanical, or optical) can be significantly and actively controlled and manipulated by external field such as magnetic field, electric field, temperature or light. In this paper, we briefly review the research and application progress of the filed-induced soft smart materials in recent years and discuss the development problems and trend in this research area. In particular, we focus on three typical field-induced soft materials of smart materials: magnetorheological fluid, electrorheological fluid, and temperature and light sensitive polymer gel.

Keywords: soft matter, smart materials, field-induced, electrorheological fluid

PACS: 83.80.Gv, 83.85.Cg, 61.82.Pv, 82.70.Gg **DOI:** 10.7498/aps.65.188301

* Project supported by the Shanghai Committee of Science and Technology, China(Grant No. 16111107402).

† Corresponding author. E-mail: phwen@ust.hk

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

生物膜泡形状问题的理论研究

杨盼　涂展春

Recent advances of theoretical researches in morphologies of lipid vesicles

Yang Pan　Tu Zhan-Chun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 188701 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.188701
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188701
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

用弛豫法探寻新的双开口膜泡
Exploring new opening-up membrane vesicles of two holes by using the relaxation method
物理学报.2016, 65(6): 068701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.068701

荧光显微镜研究极端 pH 值诱导磷脂支撑膜的侧向再组织
Extreme pH-induced lateral reorganization of supported lipid bilayer by fluorescence microscope
物理学报.2014, 63(6): 068702　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068702

带电多孔二氧化硅纳米颗粒在硫醇/磷脂混合双层膜上的非特异性吸附
Nonspecific adsorption of charged mesoporous nanoparticles on supported thiol/lipid hybrid bilayers
物理学报.2013, 62(17): 178701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.178701

磷脂在膜结构间的交换: 温度和离子强度的影响
Lipid exhange between membranes: effects of temperature and ionic strength
物理学报.2013, 62(1): 018701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.018701

专题: 软物质研究进展

生物膜泡形状问题的理论研究*

杨盼 涂展春†

(北京师范大学物理学系, 北京 100875)

(2016 年 6 月 22 日收到; 2016 年 8 月 16 日收到修改稿)

生命活动中的物质代谢、能量转化、信息传递等过程都与生物膜的形态及功能密切相关. 本文综述了基于 Helfrich 自发曲率模型的闭合膜泡、开口膜泡的控制方程及其解析解, 并提出了经由开口膜泡边界条件证明分裂膜泡颈端条件的可能方案.

关键词: 生物膜, 自发曲率模型, 形状

PACS: 87.16.D–, 82.70.Uv **DOI:** 10.7498/aps.65.188701

1 引 言

细胞是构成生命的最小单元. 细胞膜是区分细胞和周围环境的屏障, 对调控细胞间的物质交换与信息传递起重要作用. 细胞内的细胞器如高尔基体、内质网、线粒体等, 也都是由膜结构包裹的相对独立的隔室. 这些膜结构统称为生物膜. 生物膜主要组成成分是脂类和蛋白质, 其中一种重要的脂类是磷脂, 它有一个亲水的极性头部和两条疏水的碳氢链尾巴. 从物理的观点来看磷脂分子可以被看作一个双亲的棒, 当一定量的磷脂分子分散在水中, 疏水性尾部避水彼此聚集, 亲水性头部朝向水相, 在水溶液中形成双分子层结构. 在脂双层结构面内, 分子位置无序, 可以扩散和流动; 同时在面外看, 长链脂分子指向几乎相同. 因此, 在生理状态下生物膜处于液晶态, 只能承受面外的弯曲形变, 而不能承受面内的剪切应变.

生物膜的简化模型很多, 目前被广泛接受的是 1972 年 Singer 和 Nicholson [1] 提出的流动镶嵌模型, 如图 1 所示, 脂质双分子层形成细胞膜的基本结构, 同时蛋白质分子部分或全部嵌入双分子层中, 沟通着细胞内外环境. 大多数蛋白质分子和脂质分子都可以以横向扩散的方式运动, 形象地说, 蛋白质像冰山一样漂浮在脂双层的“海洋”上, 因此细胞膜在结构和功能上分别表现出流动性及选择透过性的特点.

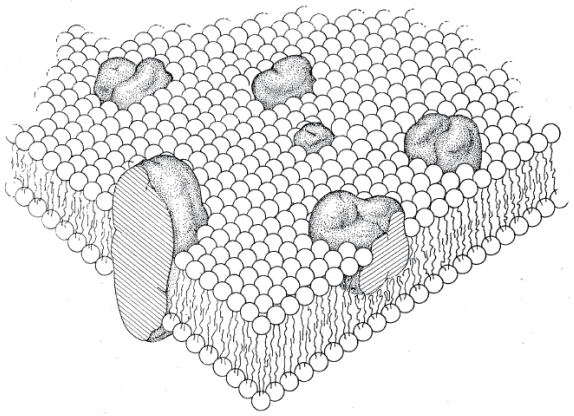


图 1 细胞膜的流动镶嵌模型 [1]

Fig. 1. Fulid mosaic model [1].

红细胞是一类非常典型的生物膜泡. 成熟的人类红细胞内没有细胞器, 作用在细胞膜上的力完全决定了红细胞的形状, 也就是说研究红细胞的形态改变可以揭示细胞膜的力学特征. 人类正常红细胞的双凹碟形状形成机理长期困扰着生物学家和物理学家. 1968 年, Fung 和 Tong [2] 假设红细胞膜的

* 国家自然科学基金 (批准号: 11274046) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tuzc@bnu.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

厚度各处不同, 提出了三明治模型试图解释红细胞的双凹碟形状问题, 但随后电子显微镜观测到膜厚度在微米尺度实际是均匀的[3]. Lopez 等[4] 认为红细胞膜表面电荷的非均匀分布是导致双凹碟形状的原因, 但 Greer 和 Baker[5] 通过实验测量显示红细胞膜表面电荷分布是均匀的. Murphy[6] 提出红细胞形态可能和细胞膜内非均匀分布的胆固醇有关, 但这种说法也在 1973 年被 Seeman 和 Cheng[7] 的实验否定. Canham[8] 将细胞膜看作不可压缩的板壳, 指出红细胞的双面凹碟形状应该是给定细胞膜面积和细胞体积后, 曲率弹性能

$$F_{\text{Canham}} = (k_{\text{c}}/2)\int (2H)^2\,\mathrm{d}A$$

极小化的结果, 但很快发现这个理论会导致红细胞出现观察不到的哑铃型. 由于没有认识到细胞膜处于液晶态, 这些理论都不成功. Helfrich[9] 抓住了脂双分子层作为细胞膜的主要成分实际上处于液晶态这一特征, 提出了自发曲率模型. 实验上观察到的脂双层膜厚度大约为 4—5 nm, 远远小于其横向尺度 (约为几个微米), 因而可以忽略生物膜的厚度效应. 此外, 膜内外两亲分子间发生翻转的时间尺度高达数分钟至数天, 因此可以忽略双亲分子的翻转行为. 忽略分子构型, 可以用嵌入三维空间中的连续二维曲面来描述生物膜. 通过类比 Frank 自由能, Helfrich 将膜的曲率能写做:

$$F_{\text{H}} = \int \left[(k_{\text{c}}/2)\,(2H + c_0)^2 + \bar{k}K\right]\mathrm{d}A, \qquad (1)$$

其中 $k_{\text{c}}\,(>0)$ 和 $\bar{k}(k \neq 0)$ 分别是膜的弯曲模量和高斯弯曲模量, 其中 k_{c} 的值与脂质分子具体构成有关, 测量值是能量尺度; H 和 K 分别是膜的局部平均曲率与高斯曲率. 方程 (1) 中的自发曲率 c_0 是反映膜内外化学环境不同、分子构型不同或膜内外两层化学组成不同的物理量. Canham 曲率能可以被看作是 Helfrich 曲率能在 $c_0 = 0$ 和 $\bar{k} = -k_{\text{c}}$ 时的一个特例. 基于 Helfrich 自发曲率模型, 生物膜的形状问题在过去近半个世纪得到了深入的研究, 也对红细胞的双面凹碟形也有了较好的理解.

2 闭合膜泡的形状方程及解析特解

本节我们基于 Helfrich 自发曲率模型介绍闭合膜泡的形状方程和几个典型解析特解.

2.1 形状方程

闭合膜泡的平衡形状是给定表面积和体积下, Helfrich 自由能 (1) 式取局部极小值的结果, 即对下述拓展的自由能

$$F_{\text{c}} = \int_A \left[(k_{\text{c}}/2)\,(2H + c_0)^2 + \bar{k}K\right]\mathrm{d}A + pV + \lambda A \qquad (2)$$

极小化, 其中拉格朗日乘子 p 的物理意义是膜的渗透压 (外压减去内压), λ 表示膜的表面张力.

对上述拓展的自由能 (2) 式进行一阶变分, 欧阳钟灿和 Helfrich 推导出相应的欧拉-拉格朗日方程[10,11]:

$$p - 2\lambda H + k_{\text{c}}(2H + c_0)(2H^2 - c_0 H - 2K) + 2k_{\text{c}}\nabla^2 H = 0, \qquad (3)$$

其中 ∇^2 是曲面上的 Laplace-Beltrami 算子. 该方程表征了膜法向上的受力平衡, 描述了闭合膜泡的平衡形状, 因此也被称作闭合膜泡的形状方程. 如果用直角坐标表示, 方程 (3) 将是一个四阶非线性方程, 不存在求解解析解的普遍方法.

2.2 四个典型的解析特解

最简单的特殊解是一个半径为 R 的球形. 此时形状方程可以化为

$$\tilde{p}R^2 + 2\tilde{\lambda}R - 2c_0 = 0, \qquad (4)$$

其中约化渗透压 $\tilde{p} = p/k_{\text{c}}$, 约化表面张力 $\tilde{\lambda} = \lambda/k_{\text{c}} + c_0^2/2$. (4) 式参数与根情况的讨论见表 1.

如图 2 所示, 当方程有 $R_{\pm}$ 两个根时, 若两根均大于零 (图右), 则对应着细胞的胞吐过程; 如果其中一个根为负 (图左), 则对应着细胞的胞吞过程.

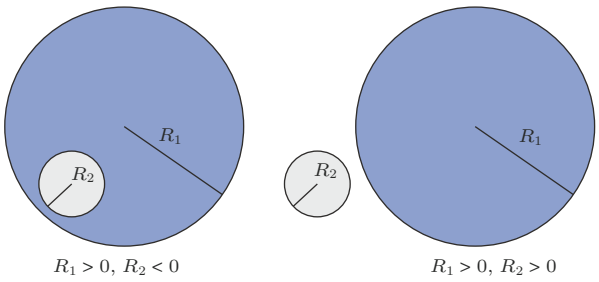


图 2 方程 (4) 有两不同解时, 分别对应细胞的胞吞 (左) 和胞吐 (右) 过程

Fig. 2. Practical situation corresponding to two solutions for Eq. (4).

表 1 方程 (4) 根的情况 (有实际意义)
Table 1. Root of Eq. (4) (practical).

参数情况	根数	有实际意义的根
$\tilde{p}=0,\ \tilde{\lambda}c_0>0$	1	$R=\tilde{\lambda}/c_0$
$\tilde{p}\neq 0,\ \tilde{\lambda}^2+2\tilde{p}c_0=0,\ \tilde{\lambda}\tilde{p}<0$	1	$R=-\tilde{\lambda}/\tilde{p}$
$\tilde{p}\neq 0,\ \tilde{\lambda}^2+2\tilde{p}c_0>0,\ \tilde{\lambda}=0$	1	$R=\sqrt{2c_0/\tilde{p}}$
$\tilde{p}\neq 0,\ \tilde{\lambda}^2+2\tilde{p}c_0>0,\ \tilde{\lambda}\neq 0,\ \tilde{\lambda}/\tilde{p}<0$	2	$R_{\pm}=-\tilde{\lambda}/\tilde{p}\pm\sqrt{\left(\tilde{\lambda}/\tilde{p}\right)^2+2c_0/\tilde{p}}$
$\tilde{p}\neq 0,\ \tilde{\lambda}^2+2\tilde{p}c_0>0,\ \tilde{\lambda}\neq 0,\ \tilde{\lambda}/\tilde{p}>0,\ c_0/\tilde{p}>0$	2	$R_{\pm}=-\tilde{\lambda}/\tilde{p}\pm\sqrt{\left(\tilde{\lambda}/\tilde{p}\right)^2+2c_0/\tilde{p}}$

当参量 p 超过临界值 $p_2\equiv 2k_{\rm c}\left(6-c_0R\right)/R^3$ 时, 膜泡就呈双面凹碟形; 当 p 进一步超过 $p_{\rm l}\equiv 2k_{\rm c}\left[l\left(l+1\right)-c_0R\right]/R^3$ 时, 膜泡将呈现出 l 阶多边对称性 [10].

形状方程 (3) 的另一个解析解是由一个半径为 r 的圆绕与该圆共面的某一轴旋转产生的曲面 (如图 3 所示), 旋转半径为 $R\,(R>r)$. 旋转环面的参数方程可写为 $Y=\{(R+r\cos\phi)\cos\theta,(R+r\cos\phi)\sin\theta,r\sin\phi\}$, 其中 $-\pi\leqslant\phi\leqslant\pi,0\leqslant\theta\leqslant 2\pi$.

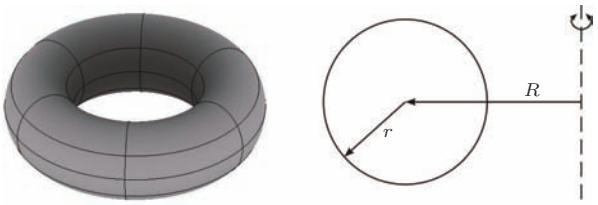


图 3 环面 (左) 及其生成曲线 (右)

Fig. 3. Torus (left) and its formation curve (right).

通过微分几何知识的计算, 形状方程 (3) 可以化为

$$\begin{aligned}&\left[\left(2c_0^2r^2-4c_0r+4\lambda r^2/k_{\rm c}+2pr^3/k_{\rm c}\right)/\rho^3\right]\cos^3\phi\\&+\left[\left(5c_0^2r^2-8c_0r+10\lambda r^2/k_{\rm c}+6pr^3/k_{\rm c}\right)/\rho^2\right]\cos^2\phi\\&+\left[\left(4c_0^2r^2-4c_0r+8\lambda r^2/k_{\rm c}+6pr^3/k_{\rm c}\right)/\rho\right]\cos\phi\\&+2/\rho^2+\left(c_0^2r^2-1\right)+2(pr+\lambda)r^2/k_{\rm c}=0,\end{aligned}\tag{5}$$

其中 $\rho=R/r$. 对于有限大小的 ρ, (5) 式仅当 $\cos^m\phi\,(m=0,1,2,3)$ 的所有系数均为 0 时才能得到满足. 于是得到 $p=-2c_0k_{\rm c}/r^2,\lambda=c_0\left(4-c_0r\right)/2r$ 以及

$$\rho\equiv R/r=\sqrt{2}.\tag{6}$$

1990 年, Ouyang [12] 首次从理论上预言了这一结果并很快被三个不同的实验组证实 [13−15]. 值得一提的是两个生成圆的半径之比恰好为 $\sqrt{2}$ 的情况不仅是形状方程 (3) 的一个特解, 还是 Willmore 方程 $\left(\nabla^2H-2KH+2H^3=0\right)$ 的一个解 [16]. 此外, Willmore 猜测对于三维欧几里得空间中的任何环面, 其平均曲率平方的积分均不小于 $2\pi^2$, 且最小值对应于半径比为 $\sqrt{2}$ 的圆环面. 这个猜想最终由 Marques 和 Neves [17] 利用极小曲面研究领域的 Min-max 理论成功证明.

除了具有轴对称特点的锚环形膜泡解以外, 膜泡的形状方程 (3) 还存在有非对称环面解 [18]. 直角坐标下 Dupin 四次圆纹曲面方程式为

$$\begin{aligned}&(x^2+y^2+z^2+a^2-c^2-\mu^2)^2\\&=4(ax-c\mu)^2+4(a^2-c^2)y^2,\end{aligned}\tag{7}$$

其中 $a>\mu>c>0$ 是实参数. 利用微分几何知识可得到平均曲率 H 和高斯曲率 K 的表达式, 代入 (3) 式得到使之成立的条件 $p=0,\lambda=0,c_0=0$ 和 $\mu^2=\left(a^2+c^2\right)/2$. 因此在特定参数下四次圆纹曲面形的膜泡也满足形状方程 (3), 是一个特殊的解析解.

考虑到轴对称条件, 任意旋转曲面可以由一条平面曲线绕 z 轴旋转得到. 该曲面可以被参数化为 $\left\{\rho\cos\psi,\rho\sin\psi,\int\tan\psi\,{\rm d}\rho\right\}$, 其中 ρ 是以曲面上一点到对称轴 (z 轴) 的距离, ψ 是轮廓线在该点的切向角 [9]. 于是, 形状方程 (3) 可以化为 [19]

$$\begin{aligned}&\frac{p}{k_{\rm c}}+\frac{\lambda h}{k_{\rm c}}+(c_0-h)\left(\frac{h^2}{2}+\frac{c_0h}{2}-2K\right)\\&-\frac{\cos\psi}{\rho}\left(\rho\cos\psi h'\right)'=0,\end{aligned}\tag{8}$$

其中 $h\equiv\sin\psi/\rho+(\sin\psi)'$, $K=\sin\psi\,(\sin\psi)'/\rho$, 撇号表示对 ρ 求微分. Zheng 和 Liu [20] 发现轴对称的形状方程 (8) 存在首次积分, 于是将其化为二阶

非线性常微分方程:

$$\frac{\Psi^3-\Psi\left(\rho\Psi'\right)^2}{2\rho}-\rho\left(1-\Psi^2\right)\left[\frac{(\rho\Psi)'}{\rho}\right]'-c_0\Psi^2+\frac{\lambda\rho\Psi}{k_{\rm c}}+\frac{p\rho^2}{2k_{\rm c}}=\eta_0, \tag{9}$$

式中 $\Psi\equiv\sin\psi$, η_0 为积分常数.

Naito 等[21] 得到了第一个关于红细胞双凹盘形的解析解, 当 $p=\lambda=0$ 时, 方程组

$$\begin{cases} z(\rho)=z(0)+\displaystyle\int_0^{\rho}\tan\psi(\rho')\,{\rm d}\rho' \\ \sin\psi=c_0\rho\ln\left(\rho/\rho_B\right) \end{cases} \tag{10}$$

满足形状方程 (3), 其中 $z\,(\rho)$ 是红细胞沿旋转对称轴的剖面轴轮廓线 (图 4).

当 $0<c_0\rho_{\rm B}<e$ 时, 上述方程代表了双凹碟形.

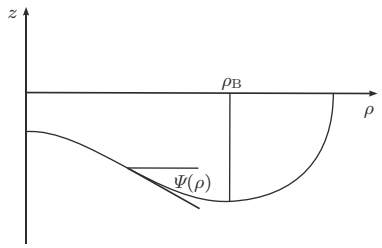


图 4 由方程 (11) 描述的解析解在一个象限的剖面图

Fig. 4. Sectional view of analytical solution corresponding to Eq. (11) in one quadrant.

此外, 形状方程 (3) 也存在着其他解析解, 比如常平均曲率曲面和柱面等, 但由于不可能对应现实的闭合膜泡, 在此不做讨论. 实际上, 寻找膜方程的解析特解是十分困难的事情. 目前仅有的对应于闭合膜泡的特解只有球面、环面、Dupin 四次圆纹曲面和方程 (10) 对应的双凹碟面.

3 开口膜泡边界条件

1998 年, Saitoh 等[22], 在实验上观察到了开口膜泡, 引发了对开口膜泡平衡方程及边界条件的研究. Capovilla 等[23] 利用应力张量和力矩张量研究了这一问题. Tu 和 Ouyang[24,25] 利用变分法导出了开口膜泡的形状方程和边界条件.

开口膜泡可简化为如图 5 所示的带边曲面, 边界曲线记为 C, 单位切向量记为 $\boldsymbol{t}$, $\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{t}$ 和曲面法线方向垂直. 开口脂膜的自由能可表达为

$$F=\int\left[\frac{k_{\rm c}}{2}(2H+c_0)^2+\bar{k}K\right]{\rm d}A+\lambda A+\gamma L, \tag{11}$$

其中 L 为边界曲线周长, γ 表示开口脂膜自由边界上的线张力.

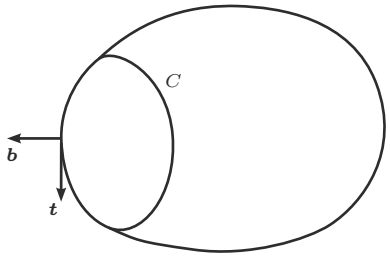


图 5 开口脂质膜泡简化示意图

Fig. 5. Schematic picture of opening-up vesicle.

利用外微分活动标架法对自由能方程 (11) 变分, 可以得到开口泡的形状方程[24–26]

$$2k_{\rm c}\nabla^2H+k_{\rm c}(2H+c_0)(2H^2-c_0H-2K)-2\lambda H=0 \tag{12}$$

和三个边界条件

$$\left[k_{\rm c}(2H+c_0)+\bar{k}\kappa_{\rm n}\right]\big|_C=0, \tag{13}$$

$$\left[2k_{\rm c}\partial H/\partial\boldsymbol{b}+\gamma\kappa_{\rm n}+\bar{k}\dot{\tau}_{\rm g}\right]\big|_C=0, \tag{14}$$

$$\left[\frac{k_{\rm c}}{2}(2H+c_0)^2+\bar{k}K+\lambda+\gamma\kappa_{\rm g}\right]\Big|_C=0, \tag{15}$$

其中 $\kappa_{\rm n}$, $\kappa_{\rm g}$, $\tau_{\rm g}$ 分别为边界曲线的法曲率、测地曲率和测地挠率; $\dot{\tau}_{\rm g}$ 表示 $\tau_{\rm g}$ 对曲线弧长的微商. 根据变分的物理意义, 方程 (12)—(15) 实际上是曲面及边界上的力与力矩平衡方程. 形状方程 (12) 表示曲面上的点在膜法向上的受力平衡; 方程 (13) 是边界曲线 C 上的点沿它的切矢量 $\boldsymbol{t}$ 方向的力矩平衡方程; 方程 (14) 和 (15) 分别代表边界 C 上的点沿膜法向与 C 的副法向 $\boldsymbol{b}$ 的受力平衡.

由于 C 上的点不仅要满足边界条件 (13)—(15), 也要满足形状方程 (12), 因此边界条件与形状方程之间存在相容条件. 特别是, 在轴对称情况下形状方程 (12) 可以转化为一个二阶常微分方程:

$$\cos\psi h'+(h-c_0)\sin\psi\psi'-\tilde{\lambda}\tan\psi+\frac{\eta_0}{\rho\cos\psi}-\frac{\tan\psi}{2}(h-c_0)^2=0. \tag{16}$$

对照边界条件 (13)—(15), 可以得到如下相容条件[27]:

$$\eta_0=0. \tag{17}$$

形状方程可进一步化为

$$\cos\psi h'+(h-c_0)\sin\psi\psi'-\tilde{\lambda}\tan\psi$$

$$-\frac{\tan\psi}{2}(h-c_0)^2=0, \tag{18}$$

同时边界条件也缩减至两个

$$\left[h-c_0+\tilde{k}\sin\psi/\rho\right]_C=0, \tag{19}$$

$$\left[\frac{1}{2}(h-c_0)^2+\tilde{k}K+\tilde{\lambda}-\sigma\tilde{\gamma}\frac{\cos\psi}{\rho}\right]_C=0. \tag{20}$$

根据边界线切矢量$\boldsymbol{t}$与旋转方向平行或是刚好相反, 可以确定$\sigma=1$或-1.

寻找满足上述形状方程和边界条件的解析解是十分困难的问题. 一个显然的平凡特解是半径$R=-\gamma/\lambda$的平面圆盘. 目前已经知道, 非零常平均曲率曲面(包含球面、柱面等等), Willmore曲面(如环面和Dupin四次圆纹曲面)、双凹碟面, 在一定的参数条件下能够满足形状方程(12). 可以证明, 在这些曲面上找不到简单光滑闭曲线能够同时满足上述三个边界条件(13)—(15)[27,28]. 目前仍没办法确定的一种情况是非平面的极小曲面, 当$c_0=0$和$\bar{k}=0$时, 形状方程(12)能够被满足, 而边界条件(13)—(15)退化为

$$\kappa_{\rm n}=0,\quad \kappa_{\rm g}=-\lambda/\gamma=\text{const}. \tag{21}$$

Tu和Ouyang[29,30]猜测, 在非平面的极小曲面上不存在满足(21)式的简单闭曲线.

4 分裂膜泡的颈端条件

细胞内的膜被细胞器之间的蛋白质、脂类等物质的运输主要是通过膜泡的出芽和融合过程完成的. 一个负载着蛋白质的膜泡可以从其供体区室表面出芽脱离, 并在另一靶表面融合从而达到运送蛋白质的目的. 在两个子膜泡分离的过程中, 肌动蛋白丝和肌球蛋白马达在它们连接处形成一个收缩环, 当肌球蛋白马达施加收缩力时, 连接处形成较周围细的分裂颈部, 颈部足够细时会被掐断, 一个大的膜泡分裂成两个子膜泡.

在不考虑收缩环的情况下, Seifert等[31]通过数值计算发现, 当颈部无限细小且分裂的两个子膜泡均为球形时, 半径R_1和R_2与自发曲率c_0之间存在如下关系:

$$\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}=c_0. \tag{22}$$

Fourcade等[32]选择了一个极小曲面连接两个半球作为测试解, 代入Helfrich自由能做变分, 从理论上解析地给出了Seifert等数值结果的合理性.

Jülicher和Lipowsky[33]将收缩环的作用看作两个子膜泡连接颈端的线张力, 并且考虑了两个子膜泡的弹性性质有所不同, 将膜泡的自由能表示为

$$\begin{aligned}F=&\int\left[\frac{k_{\rm c}}{2}(2H+c_0)^2+\bar{k}K\right]^{\rm I}{\rm d}A^{\rm I}\\&+\int\left[\frac{k_{\rm c}}{2}(2H+c_0)^2+\bar{k}K\right]^{\rm II}{\rm d}A^{\rm II}\\&+\lambda^{\rm I}A^{\rm I}+\lambda^{\rm II}A^{\rm II}+\gamma L+pV,\end{aligned} \tag{23}$$

其中I和II分别代表两个子膜泡(如图6所示). 通过数值研究, 他们发现不考虑高斯曲率的贡献时, 对于颈部尺寸无限小时的极限情况, 收缩环两侧附近的平均曲率满足如下恒等式:

$$k_{\rm c}^{\rm I}(2H_\varepsilon^{\rm I}+c_0^{\rm I})+k_{\rm c}^{\rm II}(2H_\varepsilon^{\rm II}+c_0^{\rm II})+\gamma=0, \tag{24}$$

其中$H_\varepsilon^{\rm I}$和$H_\varepsilon^{\rm II}$分别表示收缩环附近子膜泡I和II中的点的平均曲率. 不考虑收缩环的贡献γ、弹性性质一致即$k_{\rm c}^{\rm I}=k_{\rm c}^{\rm II}$且两子膜泡均为球形时, 上式退化为Seifert等的结果, 如(22)式.

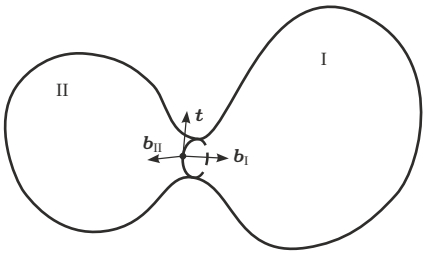


图6 两相膜示意图

Fig. 6. Schematic picture of two-phased vesicle.

Jülicher和Lipowsky采用Fourcade等相同的思路, 在轴对称的情况下给出了收缩环附近平均曲率关系式(24)的合理解释. 并且他们猜测(24)式的成立与否应该与对称性无关, 具有很强的普适性, 但是仍然缺乏一般性的证明[30].

由于对带边界的脂质膜的形状方程和边界条件有了较为充分的探讨, 对于膜泡的分裂过程, 可以将其中任何一个视为带边界的脂质膜. 分裂中的膜泡直观上可以认为是两个带边界的开口脂泡对接而成, 因此结合两个膜泡各自的边界条件, 就可以得到分界线上要满足的条件, 继而讨论极限情况, 有可能为颈端条件(24)式提供一个一般性的证明.

5 结 语

基于Helfrich自发曲率模型的生物膜弹性理论, 是近代生物膜的物理性质与其生物功能的研究走向定量化的一个重要方面. 生物膜弹性理论源起于对红细胞双凹盘形状的研究. 1973年, Helfrich提出的自发曲率模型为此后相关研究奠定了基础, 近半个世纪以来, 以Liopwsky, Seifert、欧阳钟灿研究小组等为代表的中外物理学家在自发曲率弹性模型上做了大量研究工作[33−35], 生物膜弹性理论得到了迅速发展, 取得了一系列与实验相符合的成功理论结果.

本文从理论上讨论了脂质膜泡形状问题的研究历史与现状, 主要介绍了平衡态膜泡的形状方程和几个特解、开口脂膜的形状方程与边界条件, 并指出利用开口脂膜的边界条件证明分裂膜泡颈端条件的可行性. 由于膜方程(3)本身是一个四阶非线性偏微分方程, 解析解的寻找十分困难. 轴对称情况已经有了相对充分的讨论, 使得形状方程降至二阶, 如能再找到一个守恒量将其转化成一阶常微分方程, 对于寻找膜方程的解析解来说将是一个巨大进展. 此外, 对于颈端条件的讨论将有助于我们更好地理解细胞分裂等生理过程.

除了本文涉及的几何理论研究方法, 还可以通过对曲面进行网格划分将二维曲面参数化, 从而描述出包括平均曲率在内的各个几何量, 借助Surface Evolver软件或利用基于粒子系统的模拟方法如相场法、自洽法、耗散粒子动力学等对生物膜泡的形态问题进行数值研究[36−43]. 此外作为最具前景的细胞靶向药物运输载体, 纳米粒子在物理穿透细胞膜和在细胞的内吞过程中与磷脂双分子层的相互作用已经得到了较为充分的研究[44−46]. 吞噬行为中细胞膜的形变情况, 也因可以一定程度反映并指导纳米粒子药物输运过程, 成为具有重要生物医学价值的前沿课题.

参考文献

[1] Singer S J, Nicolson G L 1972 *Science* **175** 720
[2] Fung Y C, Tong P 1968 *Biophys. J.* **8** 175
[3] Pinder D N 1972 *J. Theor. Biol.* **34** 407
[4] Lopez L, Duck I M, Hunt W A 1968 *Biophys. J.* **8** 1228
[5] Greer M A, Baker R F 1970 *Proceedings of the 7th International Congress of Electron Microscopy* Grenoble, France
[6] Murphy J R 1965 *J. Lab. Clin. Med.* **65** 756
[7] Seeman P, Cheng D, Lies G H 1973 *J. Cell Biol.* **56** 519
[8] Canham P B 1970 *J. Theor. Biol.* **26** 61
[9] Helfrich W 1973 *Z. Naturforsch. C* **28** 693
[10] Ouyang Z C, Helfrich W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2486
[11] Ouyang Z C, Helfrich W 1989 *Phys. Rev. A* **39** 5280
[12] Ouyang Z C 1990 *Phys. Rev. A* **41** 4517
[13] Mutz M, Bensimon D 1991 *Phys. Rev. A* **43** 4525
[14] Rudolph A S, Ratna B R, Kahn B 1991 *Nature* **3** 52
[15] Lin Z 1994 *Langmuir* **10** 1008
[16] Willmore T J, 1965 *"Al. I. Cuza" Iasi Sect. I a Mat. An. Sti. Univ.* **11B** 493
[17] Marques F C, Neves A 2012 *Annals of Mathematics* **179** 83
[18] Ouyang Z C, Liu J X, Xie Y Z 1999 *Geometric Methods in the Elastic Theory of Membranes in Liquid Crystal Phases* (Singapore: World Scientific)
[19] Hu J G, Ouyang Z C 1993 *Phys. Rev. E* **47** 461
[20] Zheng W M, Liu J X 1993 *Phys. Rev. E* **48** 2856
[21] Naito H, Okuda M, Ouyang Z C 1993 *Phys. Rev. E* **48** 2304
[22] Saitoh A, Takiguchi K, Tanaka Y, Hotani H 1998 *Proc. Nat. Acad. Sci.* **95** 1026
[23] Capovilla R, Guven J, Santiago J 2002 *Phys. Rev. E* **66** 021607
[24] Tu Z C, Ouyang Z C 2003 *Phys. Rev. E* **68** 061915
[25] Tu Z C, Ouyang Z C 2004 *J. Phys. A: Math. Gen.* **37** 11407
[26] Tu Z C, Ouyang Z C 2008 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5** 422
[27] Tu Z C 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 084111
[28] Tu Z C 2011 *J. Geom. Symmetry Phys.* **24** 45
[29] Tu Z C, Ouyang Z C 2014 *Adv. Colloid Interface Sci.* **208** 66
[30] Tu Z C 2013 *Chin. Phys. B* **22** 028701
[31] Seifert U, Berndl K, Lipowsky R 1991 *Phys. Rev. A* **44** 1182
[32] Fourcade B, Miao L, Rao M, Mortis M, Zia R K P 1994 *Phys. Rev. E* **49** 5276
[33] Jülicher F, Lipowsky R 1996 *Phys. Rev. E* **53** 2670
[34] Seifert U 1997 *Adv. Phys.* **46** 13
[35] Xie Y Z, Liu J X, Ouyang Z C 2003 *Elastic Theory of Surfaces of Biomembrane-Vesicle* (Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers) (in Chinese) [谢毓章, 刘寄星, 欧阳钟灿 2003 生物膜泡曲面弹性理论 (上海: 上海科学技术出版社)]
[36] Du Q, Liu C, Wang X 2006 *J. Comput. Phys.* **212** 757
[37] Du Q, Liu C, Ryham R, Wang X 2005 *Commun. Pure Appl. Anal.* **4** 537
[38] Yan J, Liu Q H, Liu J X, Ouyang Z C 1998 *Phys. Rev. E* **58** 4730
[39] Su Y C, Chen J Z 2015 *Soft Matter* **11** 4054
[40] Zhang P W, Shi A C 2015 *Chin. Phys. B* **24** 128707

[41] Zhou X H, Zhang S G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5568 (in Chinese) [周晓华, 张劭光 2006 物理学报 **55** 5568]
[42] Zhou X H, Zhang S G, Yang J Q, Qu X M, Liu Y S, Wang S G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6137 (in Chinese) [周晓华, 张劭光, 杨继庆, 屈学民, 刘渊声, 王斯刚 2007 物理学报 **56** 6137]
[43] Xia B K, Li J F, Li W H, Zhang H D, Qiu F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 248701 (in Chinese) [夏彬凯, 李剑锋, 李卫华, 张红东, 邱枫 2013 物理学报 **62** 248701]
[44] Yang K, Ma Y Q 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 579
[45] Ding H M, Ma Y Q 2012 *Biomaterials* **33** 5798
[46] Ding H M, Ma Y Q 2015 *Small* **11** 1055

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Recent advances of theoretical researches in morphologies of lipid vesicles*

Yang Pan Tu Zhan-Chun†

(*Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

(Received 22 June 2016; revised manuscript received 16 August 2016)

Abstract

Lipid membrane is a continuous barrier between cell and organelle, providing relatively separate room for the vital biological reaction to take place and guarantee substance, energy and information exchange between cells and organelles. Helfrich proposed a spontaneous curvature model to describe the free energy of lipid bilayer. This article reviews the equations describing the equilibrium morphologies of closed lipid membranes and lipid membranes with free edge based on the spontaneous model, and some analytic solutions are provided as well. The practicality of proving linking condition for splitting vesicle is also discussed.

Keywords: biomembrane, spontaneous curvature model, morphology

PACS: 87.16.D–, 82.70.Uv **DOI:** 10.7498/aps.65.188701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274046).

† Corresponding author. E-mail: tuzc@bnu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

驱动马达力学化学耦合机制研究进展

黎明　欧阳钟灿　舒咬根

Advances in the mechanism of mechanochemical coupling of kinesin

Li Ming　Ouyang Zhong-Can　Shu Yao-Gen

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 188702 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.188702
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188702
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于变分模态分解-传递熵的脑肌电信号耦合分析
Functional coupling analyses of electroencephalogram and electromyogram based on variational mode decomposition-transfer entropy
物理学报.2016, 65(11): 118701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118701

基于心音窗函数的心音图形化处理方法的研究
Research on heart-sound graphical processing methods based on heart-sounds window function
物理学报.2015, 64(5): 058703　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.058703

基于SPCNN与改进型矢量CV模型的乳腺X射线肿块分割方法
Mass segmentation in mammogram based on SPCNN and improved vector-CV
物理学报.2014, 63(7): 078703　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.078703

太赫兹双空芯光纤定向耦合器
Terahertz dual air core fiber directional coupler
物理学报.2013, 62(2): 028702　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.028702

太赫兹双芯光子带隙光纤定向耦合器
Terahertz dual-core photonic band-gap fiber directional coupler
物理学报.2012, 61(10): 108701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.108701

专题: 软物质研究进展

驱动马达力学化学耦合机制研究进展*

黎明[1)] 欧阳钟灿[2)] 舒咬根[1)2)†]

1) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

2) (中国科学院理论物理研究所, 北京 100190)

(2016 年 7 月 14 日收到; 2016 年 8 月 2 日收到修改稿)

驱动蛋白是细胞内重要的输运机器, 属于平动分子马达. 它有两个主要特征, 其一是持续性, 马达的两个头部在交替步行时至少有一头保持与微管吸附, 因此它能沿微管长距离步进而不脱轨; 另一个特征是马达的力学过程和化学过程是紧耦合的, 即马达每前进一步消耗一个三磷酸腺苷. 上述两个特征要求两个头部的核苷化学态及其与微管的相互作用需通过某个机构来协调统一, 其中的核心问题是力学化学耦合机制, 这也是所有化学驱动的分子马达的关键问题. 得益于单分子实验技术和分子动力学模拟技术的发展, 驱动马达力学化学耦合机制的研究在最近十年取得了重大突破. 本文重点从运动学、动力学、协同机制和发力机制等方面介绍驱动马达基础研究的进展及面临的问题.

关键词: 驱动马达, 单分子技术, 力学化学耦合

PACS: 87.16.Nn, 87.15.rp, 87.15.R– **DOI:** 10.7498/aps.65.188702

1 引 言

分子马达是实现化学反应 (标量过程) 与定向运动 (矢量过程) 之间相互转化的蛋白酶. 按运动形式可分为转动马达和平动马达. 平动马达可分为持续 (processive) 和非持续 (nonprocessive) 马达. 所谓持续马达是指那些沿轨道做长距离定向运动而不脱轨的马达. 如果定义马达在一个化学循环内吸附在轨道所占时间比为“占空比”(duty ratio), 则持续马达的“占空比”接近 100%, 可在细胞内独立担当各种任务, 如输运囊泡等. 驱动马达是持续的平动马达, 由于其体积小、结构精妙, 尽管发现较晚, 但研究得最透彻, 是平动分子马达研究领域的“氢原子”[1].

19 世纪 80 年代, 鱿鱼巨轴突中大的膜被细胞器的双向跳动[2] 现象吸引了科学家的注意. 而后在视频增强差分干涉对比显微镜 (video-enhanced differential interference contrast microscopy: VE-DIC)[3,4] 的辅助下, Allen 等[5−7] 和 Vale 等[8,9] 直接观察到鱿鱼巨轴突中 30—50 nm 囊泡或其他亚微米结构的定向运动现象. 最大的突破是 1985 年 Sheetz 小组的研究工作[10], 他们将鱿鱼巨轴突和牛脑中推动细胞器沿微管运动的“translocator”都分离了出来, 实现了体外的定量研究, 发现鱿鱼巨轴突中的“translocator”与牛脑中的是同一类马达, 并与已知的沿微管运动的动力马达 (dynein) 做了比较, 确认该“translocator”是另一类微管马达, 他们根据希腊字 kinein 的含义命名该“translocator”为驱动马达 (kinesin). 同年 Bardy 等[11] 也排除了牛脑中的“translocator”是大家熟悉的 dynein 的可能性. 得益于测序技术的发展, 驱动马达目前已累积了 14 个家族成员[12], 可以根据其马达催化域 (下文中称为头部) 在肽链中所处的位置分为 N 端或 C 端马达; 也可以根据马达所含有的肽链的数量分为单体、同型二聚体或异型二聚体等; 还可以根据运

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB932804)、国家自然科学基金 (批准号: 11574329, 11322543, 11105218) 和 The Joint NSFC-ISF Research Program (批准号: 51561145002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shuyg@itp.ac.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

动方向分为微管正向或反向马达. Vale及其合作者在1985年发现的马达被命名为kinesin-1, 称为传统驱动马达(下文简称驱动马达, 或kinesin), 它是同型二聚体N端正向马达, 始终是平动马达研究的重点.

上述细胞器运动的体外实验还揭示了一个重要事实: 驱动马达驱动细胞器沿微管运动需要消耗三磷酸腺苷(ATP). 这意味着驱动马达至少需要三个位点: 其一结合细胞器, 其二与微管相互作用, 其三则是水解ATP. 为此需要从分子结构上揭示这些位点及其功能. 1988 年, Bloom等[13]和Kuznetsov等[14]首先揭示了牛脑驱动马达是四聚体结构(见图1), 包括两条120—124 kD的重链和两条62—64 kD的轻链. 进一步研究表明两条重链通过茎区(stalk)的α螺旋缠绕形成二聚体, 每条重链的一端形成头部(head), 另一端与轻链构成扇形尾部(tail). 尾部负责结合细胞器, 头部则包含与微管的作用位点和ATP水解口袋[15]. 1993 年, Song

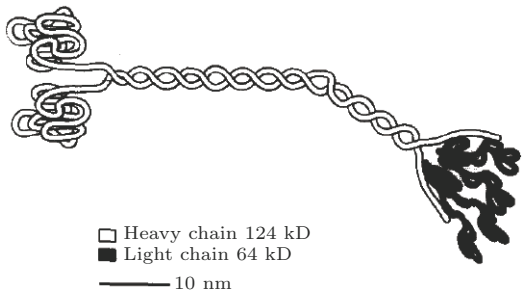


图1 传统驱动马达的四聚体结构[15]

Fig. 1. The quaternary structure of bovine brain kinesin[15].

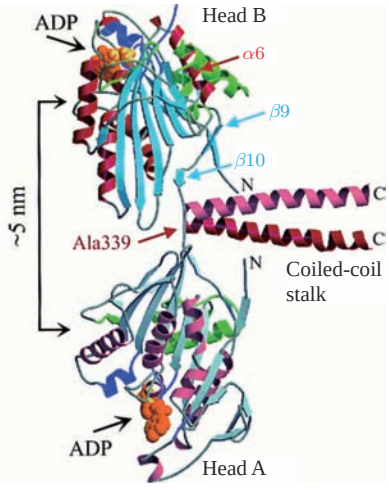


图2 传统驱动马达晶体结构图[19]

Fig. 2. The crystal structures of kinesin-1[19].

等[16]用克隆和化学交联等方法证明驱动马达头部吸附在B型微管的β亚基上, 且一个β亚基只能作用单个驱动马达头. 显然, 进一步解析头部结构是了解驱动马达运动机制的关键. 1996 年, Kull等获得了1.8 Å的头部晶体结构, 发现它是α螺旋以及β折叠相互重叠的球状结构, 且ATP催化结构域(口袋)与另一个大得多的肌球马达(myosin)的非常类似, 表明两类马达在催化ATP水解方面采取了相同的策略[17,18], 或许是生物进化中保守性的证据之一. 1997 年, Kozielski等[19]获得了驱动马达头部与茎区之间连接的颈链(neck-linker)结构(图2, β9—β10), 并猜测该结构在协调两头交替与微管作用方面发挥重要作用[20]. 1999 年, Rice等[21]证实颈链在ATP水解循环的不同阶段存在不同的状态: 当驱动马达前导头吸附微管并结合ATP时, 与其相连的颈链会前倾并与头部结合, 这一现象称为对接(docking); 当头部ATP水解并释放磷酸根(Pi)后, 颈链重新变得柔软且无定向. 作者由此猜测颈链对接是马达定向行走的根源.

尽管分子生物学家在驱动马达结构研究方面取得了重要进展, 但这些静态研究还远不足以揭示马达的运动机制. 要理解马达究竟如何动起来, 必须实现对马达运动的直接观测和操控. 这方面的突破得益于1990年前后一批单分子技术、尤其是光镊(optical tweezers)的出现. 光镊是1970年由贝尔实验室的科学家 Ashkin 等[22]利用光散射产生梯度力的原理开发出来的单分子操纵技术, 其操纵对象是直径10—10^4 nm的颗粒, 而力的大小$f = k\Delta x$, 此处k是弹性系数, Δx则是颗粒偏离光阱中心的距离, f约为pN(10^{-12})量级. 20世纪80 年代末, Ashkin 和 Dziedzic[23]首次利用光镊俘获了单个烟草花叶病毒和大肠杆菌, 开启了光镊与生命科学研究相结合的新时代. 从1993年开始, Block, Gelles和Vale等小组先后利用光镊开展了驱动马达的细致研究. 因为pN量级的施力不但能大大降低测量目标的热涨落幅度, 从而提升测量的时空分辨率, 还能观察不同外力下驱动马达的力学化学的耦合细节. 他们将微管固定在衬底上, 马达尾部连上聚乙烯小珠. 小珠可以被光阱中心俘获, 马达运动的轨迹由小珠轨迹表征, 小珠和光阱中心轨迹可以同时测量. 两者的距离Δx表示马达受力的情况(图3), 如果光镊位置固定, 则马达受的外力随马达位移Δx而变, 光镊被称为位钳(position

clamp); 反之, 如果外围伺服驱动装置驱动光镊随时维持 Δx 不变, 则马达受到恒定的外力, 光镊也被提升为力钳 (force clamp) [24]. 光镊实验揭示了马达运动的很多重要特征, 例如, 马达并不是在直径为 50 nm 的整个微管表面随机游动, 而是沿着单根原丝 (protofilament) 做直线运动, 并且可以沿微管连续运动 1 μm 左右的距离. 下面我们简要介绍单分子技术在驱动马达运动学、动力学、力学化学耦合机制等方面取得的重要研究成果.

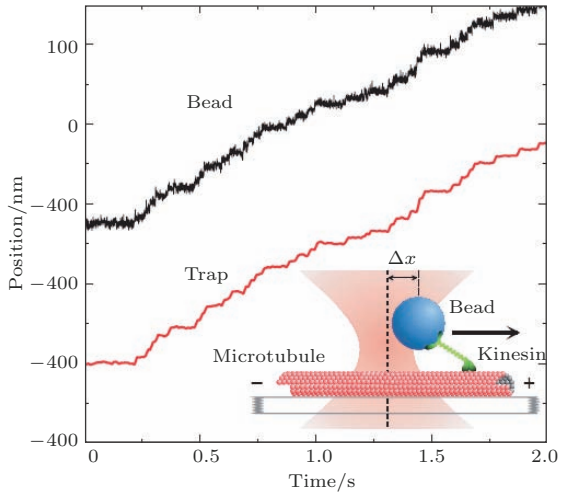


图 3 驱动马达的力钳实验装置示意图 [24]

Fig. 3. Single molecule motility experiment of kinesin-1 by force clamp [24].

2 运动学: 驱动马达是步行马达

1993 年, Block 小组 [25] 用位钳测得的马达轨迹 (图 4) 表明双头驱动马达整体是步进 (stepping) 马达, 步长是 8 nm, 对应于 B 型微管极性周期. 那么, 马达双头采取怎样的策略实现整体步进呢? 双头是步行还是跛行?

1993 年, Song 和 Mandelkow [16] 用克隆和化学交联等方法已经证明驱动马达头部吸附在 B 型微管的 β 亚基上, 且一个 β 亚基只能作用单个头部. 考虑到驱动马达两个头部的全同性, 可以合理地推断双头是交替地与微管作用从而产生步行的 (hand-over-hand, HoH). 但 2002 年, Gelles 小组 [26] 极具争议的实验引起了对步进模式的质疑. 该实验将马达茎区变短, 从而提高了硬度, 再在茎区末端横向粘上荧光细丝, 作者认为如果马达步行, 则双头交替会带动细丝做 180° 转动. 实验结果表明细丝转动没有超过 45°, 因此作者断言驱动马达是双头跛行的 (inchworm 或 limping). 该结果引发了一系列实验进行反驳, 最著名的两个反驳实验如下.

2004 年, Selvin 小组 [27] 利用荧光技术对驱动马达其中一头进行标记, 然后用单分子技术观察荧光轨迹, 发现马达其中一头的步长是 16.6 nm, 正好是微管极性周期的两倍 (图 5), 表明驱动马达是步行马达. 同年, Howard 小组 [28] 在体外的运动性 (motility) 实验中测量了底物 (ATP) 和产物 (ADP 和 Pi, 在此充当抑制剂的角色) 相当宽的浓度范围内的马达速度, 通过对实验数据的拟合和分析, 也排除了跛行模式. 马达的这个特征与两段颈链的总长度 (约 28 个氨基酸, 10 nm) 正好是匹配的: 如果颈链过短, 则马达两头无法同时稳定结合到微管上; 如果颈链过长, 则马达步长将不再是均匀的. 这暗示着马达颈链结构很可能经历了进化优化,

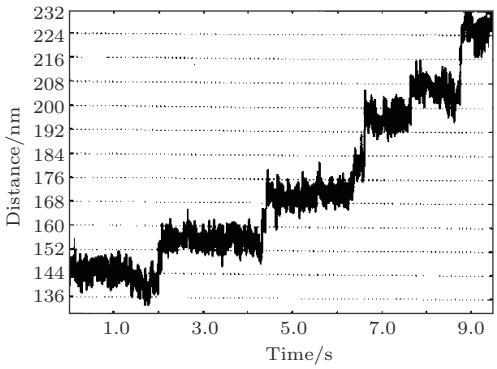


图 4 驱动马达 8 nm 步进轨迹 [25]

Fig. 4. The trajectory of 8 nm stepping of kinesin-1 [25].

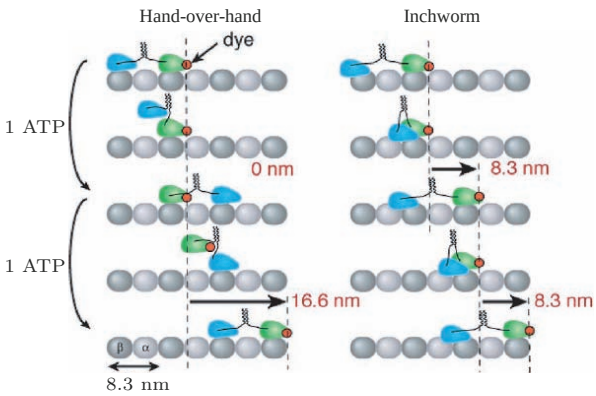


图 5 驱动马达步行和跛行原理图, 步行时每个头的行程是马达质心行程的两倍 (16.6 nm), 而跛行时每个头的行程等同于马达质心行程 (8.3 nm) [27]

Fig. 5. Single molecule experiment for kinesin-1 to distinguish between "hand-over-hand" and "inchworm". The hand-over-hand model (left) predicts that a dye on the head of kinesin will move alternately 16.6 nm, 0 nm, 16.6 nm, whereas the inchworm mechanism (right) predicts uniform 8.3 nm steps [27].

以保证马达按最整齐、最快捷的步伐前进(这与马达速度优化有关, 后文另有提及).

2010年, Ando 等[29]利用自己开发的高速高分辨原子力显微镜实时获取了另一个大体积的双头持续马达肌球蛋白V (myosin V)的步行影像. 这些结果似乎表明, 双头持续马达的步行模式可能是自然进化所偏爱的模式.

3 动力学: 驱动马达是力学化学紧耦合马达

大量实验确认驱动马达沿微管定向运动的驱动力是ATP水解, 那么, 这两个过程是如何耦合的? 这无疑是驱动马达乃至所有分子马达研究中的核心问题. 从物理学看, 耦合问题的实质是: 分子马达如何将标量过程(化学反应)转化为矢量过程(定向运动)? 简单地说, 产生定向运动意味着空间方向发生对称性破缺, 而标量过程本身并不具备任何方向性. 那么, 分子马达如何可能定向运动? 答案非常简单: 马达运动必须依附于轨道, 只要其与轨道之间的相互作用非对称即可. 具体到驱动马达, 就要求其行走的轨道(微管)必须是前后不对称的, 这使得马达两个头部都按明确的同一指向与微管上的β亚基结合, 导致马达的两个亚基(一前一后)构象有别(如图5), 于是马达就可能产生前后不对称的构象变化并进一步转化为定向运动. 这就是轨道极性对于马达运动的根本意义.

为了更深入地理解力学化学耦合的一般性原理, 人们提出过不少想法和模型. 其中, 等温化学棘轮学说最为清晰、简练地反映了标量过程与矢量过程耦合的实质(可参阅文献[30]), 是理解分子马达的重要概念框架之一. 广义棘轮学说(与下文提及的布朗棘轮模型区分)的要点大致如下: 马达所催化的化学反应并不直接推动马达运动 (极小尺度上的化学事件无法导致分子的大尺度定向形变), 而是赋予马达不同的内部化学状态(例如ATP结合态、ADP结合态、空态等); 处于不同内部态的马达与轨道的非对称相互作用势也不同(例如亲和能不同), 马达不仅会在各势能面上做单纯的布朗运动, 还会在化学反应驱动下(例如ATP结合、ATP水解、Pi释放、ADP释放等, 可参见图8)在各内部态即各势能面之间跃迁. 理论分析表明[30], 轨道极性(为运动提供方向性)以及化学过程非平衡(为运动提供能源)是马达运动的两个充要条件. 当化学反应处于平衡时(态态之间的跃迁均达到细致平衡), 尽管存在轨道极性, 马达分子也只能做单纯的热扩散; 而一旦化学反应处于非平衡(例如活细胞内ATP水解反应就远离平衡), 马达分子就会利用轨道极性产生净的定向运动. 换句话说, 化学过程对热运动进行“整流”从而产生定向运动. 这个结论与马达的分子结构、动力学等细节并无直接关系, 因此具有极强的普适性. 以驱动马达为例, 图5 HoH模型中后随头向前跨步的关键步骤最充分地展示了这一点. 粗略地看, 当后随头从后方位点脱离后, 会在颈链对接作用下以及颈链约束下做布朗运动, 直到它靠近、对准前方位点并最终与之稳固吸附. 在这一过程中, 与前方位点吸附这一局域“化学事件”(空间尺度约几个Å)实现了对后随头大范围热运动(若干nm)的整流.

除了上述原理性讨论, 人们还对驱动马达力学化学耦合的细节进行了深入细致的研究. 实验上的首要问题是确定马达每前进一步消耗的ATP的数目, 这个数是固定值还是呈现随机分布? 如果是前者, 那么表明马达的力学化学过程几乎是按确定的模式耦合的, 称之为紧耦合; 如果是后者, 则表明马达是松耦合的.

1997年, Gelles小组[31]同时测量了马达步进速度(平均位移除以时间)、ATP消耗速率与ATP浓度的关系, 发现两者都符合米氏关系, 并且马达每一步消耗的ATP数目大约为0.77, 接近于1(图6上), 似乎可由此推测马达是紧耦合的, 而且每前进一步消耗一个ATP. 但由于实验结果离散性较大, 由此尚不能完全肯定上述推测(例如, 可能每两步消耗1个ATP). 通过更精细的数据统计分析后(图6下), 作者进一步确认了马达每走一步消耗一个ATP. 1999年, Howard小组[32]优化了这种比对方案, 测得马达每步消耗ATP的数目约为1.08, 再次确认了上述结果.

不同于上述研究策略, Block和Bustamante等发展了更精细的单分子实验数据分析方法, 从而完全由单分子实验、而无需借助不确定性较大的ATP水解实验来研究上述问题. 由于仅凭马达平均位移的信息并不足以区分某些模型, 因此需要从位移涨落中提取更精细的信息. 为此, 这两个研究组都定

义了无量纲量“随机度” (randomness):

$$r \equiv \lim_{t\to\infty} \frac{\langle x^2(t)\rangle - \langle x(t)\rangle^2}{d\langle x(t)\rangle},$$

表征了马达位移涨落与平均值之间的关系, 可以用测得的马达轨迹$x(t)$ (图4)直接进行计算[33−35]. 另一方面, 采用化学主方程方法对马达的运动机制进行建模, 对于不同的模型(例如, 每步消耗一个ATP或两个ATP), 还可以从理论上计算相应的随机度. 将这些理论值与实验测量值进行比对, 就可以判定哪种模型更为合理. Block等[36]的理论分析表明, 只有马达一步消耗一个ATP的模型才能很好地拟合随机度的实验数据 (图7虚线).

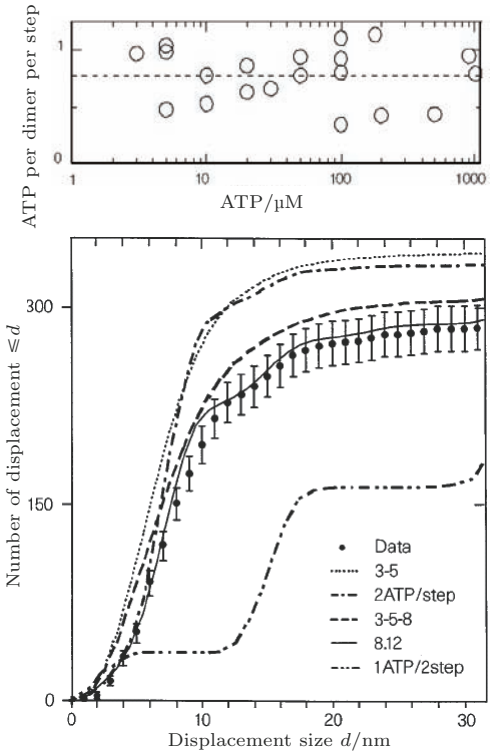


图6 上图为驱动马达每前进一步消耗的ATP数目(ATP消耗速率乘以步长再除以步进速度), 平均值约为0.77, 但分布较宽; 下图为不同力化学耦合情况下, 马达位移累积分布之间的比较[31], 图中标识为8.12的实曲线就对应着紧耦合机制, 即马达每前进一步消耗一个ATP

Fig. 6. Upper, The ratio of the rate of hydrolysis rate of ATP to stepping rate of kinesin-1 is equal to 0.77; bottom, Cumulative histograms of displacements of bead-labelled enzyme compared to histograms calculated for various enzyme mechanisms[31].

2008年, Vale小组[37]对颈链加长的变异型驱动马达开展了系统的单分子实验. 2011年, Block小组[38]进一步在高外力条件下对这类变体进行了定量的实验和理论研究. 这些研究都发现, 这类变异型马达的力学化学耦合效率有很大降低, 出现了无效水解现象, 变成了松耦合. 这反过来表明野生型马达在力学化学耦合方面已经达到了最优化, 也表明颈链部分对耦合效率有着重要的作用.

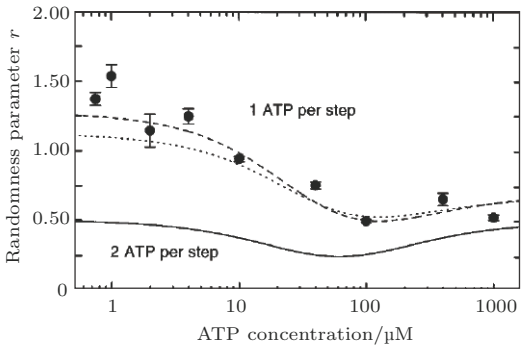


图7 随机度数据分析表明, 驱动马达每步进8 nm消耗一个ATP[36]

Fig. 7. Randomness shows that kinesin-1 consumes one ATP for each step[36].

4 驱动马达两头交替的协同机制

单分子实验不仅确定了驱动马达力学化学耦合的程度, 还揭示了耦合机制中的大量重要细节, 其中一个关键问题是马达两头的异步(out of phase)协同性, 即马达的哪个部件负责协调双头交替步进以维持马达持续性, 且保证每跨一步水解一个ATP? 生化实验、单分子实验和分子动力学模拟研究表明, 承担这个功能的是由14个氨基酸(amino acid: a.a.)组成的颈链(图2, β9—β10).

2008年, Vale小组[37]对颈链进行修饰(在其C端插入不同长度的spacer 短肽), 对上述问题进行了非常系统的研究. 他们发现马达的速度随spacer变长而下降, 步长变得不均一, 且马达每前进一步所消耗的ATP数目增加. 由于颈链大致可视为熵弹簧, 当马达两头都与微管结合时, 颈链内部会产生张力. 因此, 上述变化似乎可直观地归结为颈链张力的改变(之前已有此猜测, 例如文献[39]). spacer越长, 张力越小, 马达运动就越慢; 如果对spacer进行化学交联, 使得颈链上的张力部分恢复, 则马达速度升高, 这一点也得到了实验的证实. 因此, 可自然地认为颈链张力也是马达双头异步协同性的根源. 颈链张力越小, 两个头部的状态越相近, 则其异步性可能越弱, 两头同时处于弱吸附态的概率会增加, 即马达更容易从轨道脱落. 然而, 实验表明此时马达仍然能够步进, 其持续性并无显著改变, 暗示着两个头部之间的异步性仍然很好. 因此,

颈链在马达运动中可能扮演了很复杂的多重角色(例如杠杆、开关). 关于颈链如何影响甚至决定马达两头的协同性, 至今仍存在着不同理解, 下面介绍两个最典型的假说.

单分子实验揭示马达头部不同的核苷结合态导致其与微管的作用呈现三种不同程度[37,40]: "弱"吸附的ADP结合态、"中等"吸附的空态和"强"吸附的ATP结合态. 由于两头同时吸附在微管上的状态在整个过程中占很大比例, 从这个状态出发可衍生出两种机制.

1) 力学门控(mechanical gating, 图8左)[41]: 该机制将颈链内部张力的变化类比于直观的力传递. 当两头都吸附在微管上时, 前导头催化位点为空态, 后随头为ATP结合态, 与微管之间的吸附作用分别为"中"和"强". 在这种情况下, 两段颈链上会产生拉伸张力. 当前导头结合一个ATP时, 与之连接的颈链会向前倾斜并与头部对接, 这导致一个额外的张力通过整个颈链传递到后随头, 催化后随头上的ATP水解并释放Pi, 弱化了后随头与微管的吸附; 在颈链张力的作用下, 后随头从微管上脱落并向前做有偏布朗运动, 直至吸附到微管上的前方位点, 完成一次跨步. 按照这一设想, 即便没有ATP结合, 只需有正向辅助力也可替代内部张力作用在后随头上, 加速后随头上ATP的水解, 并加速其从微管上脱离. 甚至可以将颈链完全替换为其他spacer, 如DNA[42], 正向辅助力仍然可以加速后随头从微管脱离. 这些都得到了实验数据的支持[37,38], 表明颈链张力调控机制似乎是合理的.

2) 化学门控(chemical gating, 图8右)[32]: 该机制认为是颈链相对前导头的指向控制了头部与ATP的结合. 早期的生物化学研究[39]发现, 马达催化ATP水解的速率与马达是单头还是双头几乎无关. 将颈链加长[43], 也发现ATP水解的速率几乎不受影响. 这两个实验意味着颈链张力并不影响ATP水解. 进一步的单分子实验证明, 前导头上颈链后仰会阻碍其与ATP的结合, 只有当后随头上ATP水解使其从微管上脱离后, 导致前导头上颈链构象改变, ATP才能结合到前导头, 这样就造成两头之间的异步协同[44]. 颈链上的拉伸张力对此协同性没有决定性贡献(例如上面提到的2008年Vale小组的实验), 但可以影响马达的发力以及能量转化效率[45]. 早期的化学门控模型认为ATP结合触发完全的颈链对接, 导致后随头完全吸附到微管的前方位点. 而最近Block组更精细的研究表明, ATP结合只触发部分颈链对接, 导致悬空的后随头向前做有偏布朗运动, 但未与前方位点结合. 此后前导头上ATP水解, 完成整个颈链对接, 并使后随头完全吸附到前方位点上[46].

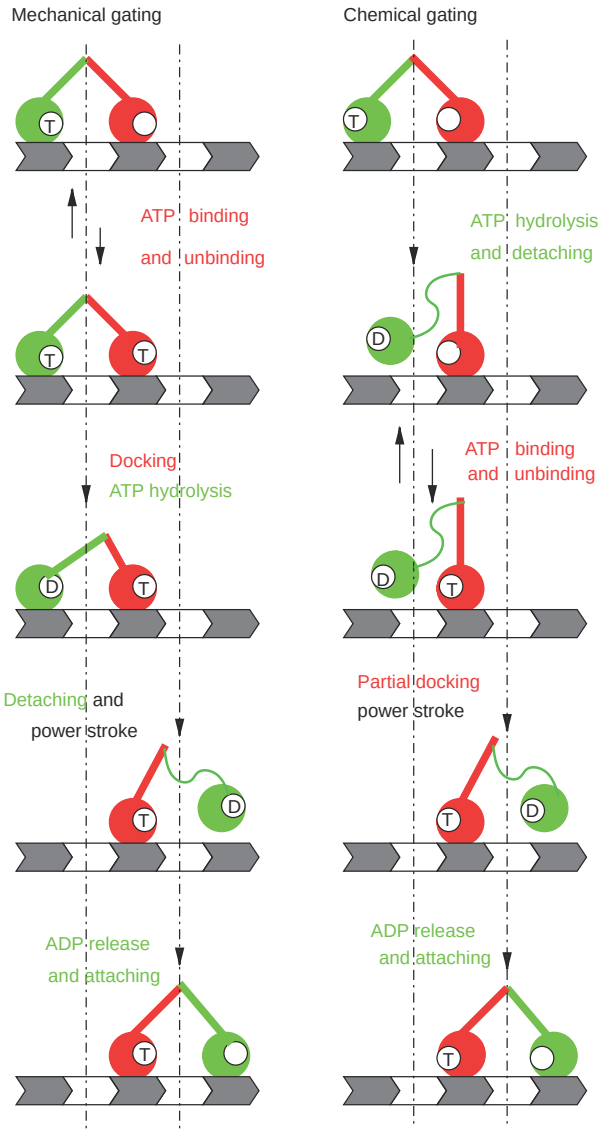


图8 左, 力学门控; 右, 化学门控

Fig. 8. Left, mechanical gating; right, chemical gating.

如果力学门控机制正确, 即颈链上的张力对后随头的脱离很重要, 那么当马达承受正向辅助力时, 后随头应该更容易脱落, 从而使得马达速度增大. 然而实验发现野生型马达在辅助力下的运动速度几乎不变[47], 意味着力学门控假说对野生型马达是不恰当的. 然而, 2015年Hancock研究组[48]利用最新发展的高精度单分子观测技术"相干散射显微镜"(interferometric scattering microscopy), 明确观察到当ATP浓度不太低的时候, 马达是在两

头吸附态、而不是在单头(前导头)吸附态中等待ATP结合, 而且后随头的脱落也需要ATP的结合. 因此似乎倾向于支持"力学门控"机制. 但实验又发现ATP水解发生在单头吸附态, 只有当前导头结合的ATP水解后, 悬空的后随头才能完全吸附到前方位点, 这一点与上述Block组的观测[46]一致, 似乎又支持"化学门控"机制. 总之, 由于各研究所使用的技术手段、实验条件以及数据分析方法都有差异(例如所涉及的时空尺度不同), 难以得到完全一致的结果. 到底哪种机制更合理, 目前还在争论当中.

尽管颈链张力对马达持续性可能没有决定性作用, 但它能显著影响马达的速度. 当颈链加长时, 其上的张力可能减小, 单分子实验观察到其速度也随之减小[37,38], 笔者近期的一项理论工作通过一个高度简化的力学化学棘轮模型也分析了这个问题[49], 对野生型马达颈链的长度(14 a.a.)给出了一个有趣的理解. 由于马达neck coiled coil相互缠绕得很紧密、很难撕开[50], 因此马达两个头部感受到的张力就是颈链(作为熵弹簧)产生的力, 尤其悬空头就是在这个力以及颈链对接作用下做有偏布朗运动. 我们对具有不同长度颈链的马达的运动速度进行了计算和比较, 结果表明, 颈链长度约为14 a.a. 时, 马达速度显示出最大值. 更短的颈链将导致悬空头难以吸附到前方位点, 使得速度降低; 更长的颈链则使得悬空头结合到后方位点的概率增加, 同样也使速度降低. 因此, 野生型马达的颈链长度很可能也达到了一定程度的进化优化, 以保证马达按最优的速度前进.

5 发力机制: 动力冲程(power stroke)还是布朗棘轮(Brownian ratchet)

前面已经提及, 大量单分子实验表明野生型驱动马达最高能承受约7 pN的负载力(又称为失速力, stall force), 并在行走过程中将化学能转化为力学能. 驱动马达对外发力的机制是什么? 分子中哪部分结构具体承担了这个功能? 这些问题也是马达研究中的重要内容, 至今已提出不少模型.

最为直观的是基于力学类比的动力冲程模型(power stroke), 这个想法最早源于对驱动马达结构的观察[21]. 该模型认为颈链与前导头的对接会将后随头向前"抛掷"(见示意图8), 这个过程被形象地称为动力冲程. 由于单分子实验中外力都加载在马达茎区, 在对接步骤中茎区会向前移动一段距离, 因此该模型认为颈链对接就是马达对外发力的根源. 这个移动距离目前还没有直接的实验测量数值. 早期实验中曾报道马达的每一步(8 nm)都含有两个子步(3和5 nm)[51,52], 其中某个子步可能就源于颈链对接, 但这个结果的准确性一直受到质疑. 对茎区移位的直接估计来自于另一项实验研究[53], 作者通过数据拟合估计这个值约2 nm. 在近期的一个粗粒化模拟工作中也观察到了这个数值[54], 其估值为2—3 nm左右. 类比于通常的力学经验, 不难理解, 当马达接近失速时, 对外做功的能量就是颈链对接前后的自由能之差. 然而, 按照一些研究的估计, 这个差值仅有1—$2k_BT$左右(约4—8 pN·nm)[55,56], 按位移2 nm粗略估算, 最多能提供4 pN左右的力, 不能解释失速力数值. 当然, 也可认为马达是在后随头的整个跨步过程(茎区位移8 nm)中发力, 于是可以用后随头从后方位点脱离到与前方位点吸附之间的自由能差来解释失速力. 这个自由能差(包含了颈链对接能量)的估值大约为5—$7k_BT$(约20—28 pN·nm)[53], 粗略估算也只能提供约3.5 pN左右的最大施力, 仍不能解释高达7 pN的失速力.

另一个关于失速力的估计源于高度简化的力学化学耦合假设, 将失速力与ATP水解自由能直接联系起来. 假设马达可进可退, 而且这两个过程在微观上是互逆的. 于是, 当马达接近失速时, 整个力学和化学过程都接近平衡态, 马达每一步(8 nm)对外所做的力学功近似等于水解一个ATP所释放的自由能$22k_BT$ (88 pN·nm), 由此可估算出对外发力为11 pN左右, 远大于实际观测值.

此外, 颈链变异型驱动马达的失速力与ATP浓度显著相关[38], 这是纯力学的动力冲程模型无法解释的; 而野生型驱动马达的失速力与ATP浓度无关[57], 这是简化的力学化学模型不能解释的. 从广义棘轮学说的基本思想出发不难理解为何上述模型都不能准确解释马达的失速力. 按照该学说, 马达发力的来源既包含能量学的因素(马达的构象自由能、与轨道的相互作用势、化学反应释放的自由能等), 也包含动力学的因素(扩散运动、化学反应速率等); 当马达承受外力时, 相关化学反应的速率都发生改变, 而不仅是体系能量态发生改

变, 前者对马达发力有实质性贡献. 上述两类简单模型都只考虑了系统的能量变化, 而忽略了动力学变化. 因此, 为理解马达失速力, 需要诉诸于更复杂的棘轮模型, 其中最简单的是布朗棘轮 (Brownian ratchet). 前面曾提及, 悬空的后随头在颈链约束下做随机运动, 并与前方位点吸附. 布朗棘轮模型假设, 与悬空头自身的布朗运动速率相比, 悬空头与后方位点的吸附速率趋于零 (悬空头一旦脱离就难以再吸附, 近似为反射边界[58]), 而与前方位点吸附的速率趋于无穷大 (一旦结合就不再脱离, 近似为吸收边界), 因此前方位点起到对悬空头热运动整流的作用, 使得马达前进并对外发力 (实验可参阅文献[53]; 详细的理论分析可参阅文献[59]). 显然, 按这个极端模型, 马达发力纯粹是由动力学而非热力学决定的. 为了调和动力冲程模型和布朗棘轮模型, 一些研究者认为马达每一步中都包含了两者, 例如近期的一些分子动力学模拟表明, 悬空头先是在动力冲程作用下向前移动一段距离, 而后在通过布朗运动寻找前方吸附位点, 直到最终与之稳定吸附[45,54]. 这类混合模型看似更为合理, 但为了精确理解驱动马达的失速力, 仅对悬空头的运动进行分析是不够的, 需要对马达的整个力学-化学耦合过程进行建模和计算. 这里值得一提的是最近发表的一篇理论文章[60], 作者从化学反应的微观可逆性原理出发, 用化学主方程方法, 对马达的化学动力学和热力学进行了非常一般性的讨论, 特别是着重分析了动力冲程与马达运动的定向性、失速力以及最优能量效率之间的关系, 得到的普适结论是与三者均无关 (粗略地讲, 这三者从根本上只取决于向前与向后步骤的动力学差异), 表明最直观的动力冲程模型在物理上反而是不恰当的. 驱动马达利用动力学而非热力学差异来做出向前走还是向后走的选择, 这一点非常类似于遗传信息处理过程中的分子机器 (DNA 复制酶、RNA 聚合酶、核糖体等), 后者也是利用不同底物在合成速度上的差异而不是热力学自由能上的差异, 从而实现对底物分子的甄别 (kinetic proofreading)[61]. 动力学选择 (kinetic selection) 在生物学中很可能是一个普遍现象.

由上述可知, 马达发力是一个很复杂的力学-化学综合效应, 原则上并不存在着单一结构元件作为发力机构. 不过, 由于动力冲程模型的流行, 人们习惯将颈链视为主要的发力元件, 并对此展开了大量实验和理论研究. 1999 年, Vale 等[21] 使用冷冻电镜、荧光共振能量转移等多种方法首次观察到了颈链对接这一大尺度构象转变, 但其分子细节一直不清楚. 直到 2008 年, Karplus 等[45] 才第一次用分子动力学模拟的方法研究了颈链对接过程, 发现当 ATP 结合到前导头的结合口袋中时, 会触发与之相邻的螺旋 $\alpha 4$, $\alpha 6$ 相继发生构象变化, 从而将颈链与前导头上长为 9 个残基的肽段 (cover strand, CS) 拉拢, 两者大致按照“拉链”的方式结合形成 β 片层结构 (cover-neck bundle, CNB), 造成颈链对接. 作者还粗略估算了形成 CNB 时对外产生的力, 并在一定的假设条件下得到大致为 7 pN 的失速力 (这个值似与实验测量值吻合, 但正如前所述, 这种基于动力冲程的估算原则上并不正确). 2008 年, Khalil 等[62] 通过实验对 CS 肽段进行变异或删除, 结果表明 CS 对于 CNB 的行程不可或缺. 实验上对 CS 进行变异后, 马达失速力会降低; 完全剔除 CS 后, 失速力会降到 1.5 pN. 这些都表明 CS 也是主要的发力元件. 当然, 如前所述, 实验中测到的失速力是多种因素的产物, 不太可能仅由 CNB 来解释. 颈链对接的贡献到底有多大, 有待于将来更精细的实验加以澄清.

6 马达的后退现象

当驱动马达所承受的负载力较大时, 单分子实验发现马达可以反向步行. 这种后退 (backstepping) 现象首先由 Block 小组在 1994 年发现[63]. 当外力很小时, 后退步骤是稀有事件, 偶尔夹杂在一系列前进步骤之间. 但当马达接近失速时, 后退的频率增大, 与前进的频率达到平衡. 外力继续增大时, 后退成为主导. 这一现象不仅有趣, 而且涉及到对马达步行机制的深入理解, 因此引起了广泛关注和研究.

2002 年, Yanagida 小组[64] 用光镊实验测量了野生型驱动马达在不同负载力、不同 ATP 浓度条件下前进和后退的现象, 发现了两个重要事实: 1) 不管是在前进过程中还是后退过程中, 每一步的等待时间 (dwell time) 都随 ATP 浓度的增加而减少, 表明两个过程都被 ATP 激活; 2) 马达前进和后退频率之比值并不依赖于 ATP 浓度, 这也表明马达的失速力不依赖于 ATP 浓度. 2005 年, Carter 和 Cross[57] 在更大的力范围内研究了持续的后退现

象, 进一步确认了上述事实. 这两个事实表明, 马达后退过程不可能是前进过程的逆过程. 因为如果两者是互逆过程, 那么前进过程消耗ATP, 后退过程就必然合成ATP, 则高浓度ATP会抑制后退过程, 这与第一点矛盾. 而且, 合成ATP是自由能升高的过程, 因此从热力学的角度可初步判断这个逆过程发生的可能性很低. 相比之下, 如果后退过程仍然水解ATP, 那么这条反应通路是释放自由能的过程, 发生的概率可能会更高. 另一方面, 正如上一小节分析的, 当马达接近失速时, 马达对外做功的能量等于ATP水解自由能, 因此失速力必然与ATP浓度相关, 这与第二点矛盾. 因此, 野生型驱动马达的完整运动过程不能用简单的可逆反应图描述(例如单圈循环通路图[65]), 而是需要用到更复杂的反应网络图. 2007年, Liepelt和Lipowsky[66]首次开展了这方面的系统理论研究, 他们对马达前进、后退过程分别进行建模. 前进过程与之前已有的模型一致, 认为ATP与前导头的结合触发了悬空后随头向前运动. 对于后退过程, 作者采取了大致镜像的图像, 认为ATP与后随头的结合触发悬空的前导头向后运动 (后随、前导仍按马达向微管正极方向前进来定义), 而且在前进、后退过程中都假设ATP发生水解, 由此建立了双圈循环通路图 (甚至三圈循环通路图模型). 这些模型不仅很好地解释了上述定性事实, 而且能定量拟合当时获得的主要实验数据. 2009年, Onuchic等[67]在对更多实验数据进行细致分析的基础上, 改进了Lipowsky等人的后退通路模型(认为后退并非前进过程的镜像, ATP起作用的方式在两个过程中是不同的), 对一些之前未曾很好理解的数据给出了更合理的解释. 虽然这些理论工作在细节上都还有进一步改进的余地, 但它们都强有力地支持了马达后退不是前进的逆过程这一观点.

2008年, Vale小组[37]对野生型和突变体(颈链加长)驱动马达持续的受力运动进行了系统的研究, 尤其观察到了野生型马达在无任何核苷的溶液中也能产生持续的向前或向后的步进, 这表明即便没有ATP结合、解离和水解等化学事件, 马达都可以在外力作用下产生持续的被动运动. 这一结果颠覆了之前认为马达行走必须要核苷参与的观点, 对运动建模和数据分析提出了更多的挑战. 2009年, Onuchic等[67]的理论模型第一次明确纳入了马达的被动后退行为(尤其在高负载力的情况下), 同时也考虑了前进过程的逆过程(其中存在ATP合成), 提出了更为复杂的多圈循环通路图, 对马达的运动行为进行了更全面的分析. 他们的结果表明, 在典型的核苷浓度以及外力下, 上述两个额外过程基本上可以忽略, 只有在极端条件下这些过程才可能变得显著. 这也进一步支持了野生型驱动马达“前进-后退”双通路模型.

2011年, Block等[38]进一步详细研究了外力作用下马达突变体(颈链加长)后退的运动学, 发现在高于失速力的力钳作用下, 马达后退速率与ATP浓度的关系符合米氏动力学, 由此提出了一个五态模型, 其中不仅包含前进、后退通路, 而且还引入了一个全新的无效水解通路(马达变成松耦合, 即, 马达每一步消耗的ATP分子数目不确定), 较好地解释了实验数据. 最新的一项理论工作对此进行了更深入的剖析[60], 在对突变体与野生型的动力学数据进行拟合及对比后, 表明两者在动力学上的差别可以恰当地归结于无效水解, 而这仅仅是因为对颈链进行了改动. 如果进一步的分析和理论工作能够确认这一点, 那这无疑会成为野生型马达趋于进化优化的另一个证据. 前面已经提及, 颈链的指向对马达两头的异步协同性至关重要; 而此处的结果表明, 颈链的长度会严重影响力学-化学耦合效率. 我们之前的理论工作也暗示颈链的长度与马达速度优化有密切关系[49]. 综合这些因素, 对于野生型马达来说, 颈链可能是决定其功能的最核心元件, 它似乎经过进化优化, 以保障马达工作在最优状态.

上述实验和理论工作都是针对体外实验体系的, 马达的后退行为是否具有真正的生物学意义, 目前尚不得而知. 如果这的确是体内驱动马达的生物学功能之一(例如与动力蛋白这类反向马达共同输运囊泡, 驱动蛋白的后退可以增加输运的协同性), 那么马达采取专门的后退机制、而不是直接逆转前进过程的机制, 就是非常必要的. 如上所述, 无论从热力学角度的粗略估计, 还是从动力学角度的分析[67], 都表明在有利于ATP水解放能的条件下, 后一过程几乎难以发生. 至于马达是如何利用自身结构(例如颈链)以及轨道极性来打破这种前进、后退的镜像对称性, 未来还需要通过分子动力学模拟等方法进行细节的研究, 这些研究甚至有望揭示野生型驱动马达更多的进化优化迹象.

7 总结与展望

驱动蛋白是生物物理学中研究最多最深入的少数几个生物分子马达之一. 自1980年代驱动蛋白被发现以来, 人们已经从结构、运动学、酶学等多方面开展了大量研究, 尤其是在单分子水平上的精细定量研究, 大致厘清了马达运动的机制, 初步揭示了其结构与运动特征之间的关系. 其中有的问题只涉及马达分子构象, 相对来说更容易进行研究, 目前已经有了明确结论. 例如马达的步态问题, 大量单分子实验都表明驱动蛋白(野生型)按照双头交替方式步进, 步长正好为一个轨道周期(8 nm). 又如, 在马达运动中扮演重要角色的颈链对接构象变化, 也在结构研究、分子模拟中明确观察到了. 但如果问题涉及ATP水解反应, 则研究难度就会大大增加. 虽然几个实验一致确认了马达的力学化学紧耦合特征, 但耦合的具体机制目前还有很多细节不清楚. 不同实验方法得出的图像不尽相同, 甚至有很大差异, 例如力学门控和化学门控之争、动力冲程和布朗棘轮之争. 这些争论背后的最关键问题在于目前的实验手段还无法直接同时观察马达的每个动作以及相应化学态的改变. 尽管从理论上看存在着这种可能, 例如未来的冷冻电镜技术或许可以获取马达行走过程中的主要构象并解析ATP催化口袋的状态(空态、ATP结合态、ADP结合态等), 但目前看来仍是一个巨大的挑战.

另一个还未得到澄清的重要问题是马达的能量学. 野生型驱动马达在一个力学化学耦合循环内水解一个ATP, 释放的自由能为80 pN·nm(生理条件下). 但它对外做功的上限是56 pN·nm (接近失速时), 最大能量转化率只有70%左右. (与之相比, 旋转马达ATP合酶正/反转可以合成/水解ATP, 两者是互逆的过程[68,69], 因而在接近失速时马达几乎处于平衡态, 其能量转化效率可以达到100%[70,71].) 由此可以推断驱动马达的水解、合成不是互逆过程, 马达始终工作在非平衡定态而不是接近平衡态 (前文指出, 这一点已获得了不少实验和理论工作的确认). 换句话说, 即便在接近失速的条件下, 马达的工作循环中也至少有一步是不可逆的. 那么, 到底是哪个或哪些不可逆步骤消耗了这30% 的剩余自由能? 根据前面描述的马达行走机制, 我们猜测这些自由能很可能损耗在后随头上ATP水解、以及后随头脱离微管这两个步骤中, 因为其他步骤在外力作用下都可以达到平衡, 而这两个步骤几乎不受负载力的影响, 即便在马达失速时, 这两个步骤都可能是不可逆的. 类似这样的推测还有待更多定量的实验和理论模拟研究来证实. 如何对马达结构进行改造从而提升其能量转化率(或至少提高失速力)? 这一问题对于深入理解和优化驱动马达的结构与性能都是非常重要的. 然而, 由于能量学参数比运动学参数更难测量, 目前还很难开展精确的能量学分析, 因此上述问题还未得到深入的研究. 这也是未来驱动马达研究中的重点、难点之一, 要求发展更新的实验测量技术以及更精确的分子模拟技术.

除上述基本问题外, 还有一个理论技术问题有待解决. 前文中我们没有专门讨论分子马达研究中的理论方法. 这里我们只想指出, 目前看来化学主方程方法依然是马达建模和实验数据分析中最直观、最便捷的方法. 尽管如此, 该方法中也涉及大量的待定速率参数(态态之间的跃迁速率). 如果只利用单分子实验中的少数几个观测量(例如马达速度、随机度等), 在模型拟合方面难免有过拟合之嫌. 如何从单分子实验数据中提取尽可能多的信息来适当拟合这些参数, 除了要求实验数据本身具有高质量之外, 还要求发展系统的统计分析方法. 尽管目前已有一些方法, 例如驻留时间分布(dwell time)、关联分析、隐马模型、贝叶斯推断等[72,73], 但这些方法各有优缺点. 如何将它们恰当地整合(甚至发展全新的方法), 从而更完备、更可靠地分析数据, 是未来理论与实验结合的重要方向.

参考文献

[1] Shu Y G, Ouyang Z C 2007 *Physics* **36** 735 (in Chinese) [舒咬根, 欧阳钟灿 2007 物理 **36** 735]

[2] Berlinrood M, McGee-Russell S M, Allen R D 1972 *J. Cell Sci.* **11** 875

[3] Allen R D, Allen N S, Travis J L 1981 *Cell Motil.* **1** 291

[4] Allen R D, Allen N S 1983 *J. Microscopy* **129** 3

[5] Allen R D, Metuzals J, Tasahi I, *et al.* 1982 *Science* **218** 1127

[6] Brady S T, Lasek R J, Allen R D 1982 *Science* **218** 1129

[7] Allen R D, Weiss D G, Hayden J H, *et al.* 1985 *J. Cell Biol.* **100** 1736

[8] Vale R D, Schnapp B J, Reese T S, *et al.* 1985 *Cell* **40** 449

[9] Vale R D, Schnapp B J, Reese T S, *et al.* 1985 *Cell* **40** 559

[10] Vale R D, Reese T S, Sheetz M P 1985 *Cell* **42** 39

[11] Brady S T 1985 *Nature* **317** 73

[12] Lawrence C J, Dawe R K, Christie K R, *et al.* 2004 *J. Cell Biol.* **167** 19

[13] Bloom G S, Wagner M C, Pfister K K, *et al.* 1988 *Biochemistry* **27** 3409

[14] Kuznetsov S A, Vaisberg E A, Shanina N A, *et al.* 1988 *EMBO J.* **7** 353

[15] Hirokawa N, Pfister K K, Yorifuji H, *et al.* 1989 *Cell* **56** 867

[16] Song Y H, Mandelkow E 1993 *PNAS.* **90** 1671

[17] Kull F J, Sablin E P, Lau R, *et al.* 1996 *Nature* **380** 550

[18] Sablin E P, Kull F J, Cooke R, *et al.* 1996 *Nature* **380** 555

[19] Kozielski F, Sack S, Marx A, *et al.* 1997 *Cell* **91** 985

[20] Case R B, Pierce D W, Hom-Booher N, *et al.* 1997 *Cell* **90** 959

[21] Rice S, Lin A W, Safer D, *et al.* 1999 *Nature* **402** 778

[22] Ashkin A, Dziedzic J M, Bjorkholm J E, *et al.* 1986 *Opt. Lett.* **11** 288

[23] Ashkin A, Dziedzic J M 1987 *Science* **235** 1517

[24] Visscher K, Schnitzer M J, Block S M 1999 *Nature* **400** 184

[25] Svoboda K, Schmidt C F, Schnapp B J, *et al.* 1993 *Nature* **365** 721

[26] Hua W, Chung J, Gelles J 2002 *Science* **295** 844

[27] Yildiz A, Tomishige M, Vale R D, *et al.* 2004 *Science* **303** 676

[28] Schief W R, Clark R H, Crevenna A H, *et al.* 2004 . *PNAS* **101** 1183

[29] Kodera N, Yamamoto D, Ishikawa R, *et al.* 2010 *Nature* **468** 72

[30] Jülicher F, Ajdari A, Prost J 1997 *Rev. Mod. Phys.* **69** 1269

[31] Hua W, Young E C, Fleming M L, *et al.* 1997 *Nature* **388** 390

[32] Coy D L, Wagenbach M, Howard J 1999 *J. Biol. Chem.* **274** 3667

[33] Chemla Y R, Moffitt J R, Bustamante C 2008 *J. Phys. Chem.* **112** 6025

[34] Svoboda K, Mitra P P, Block S M 1994 *PNAS* **91** 11782

[35] Schnitzer M J, Block S M 1995 *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology* **LX** 793

[36] Schnitzer M J, Block S M 1997 *Nature* **388** 386

[37] Yildiz A, Tomishige M, Gennerich A, *et al.* 2008 *Cell* **134** 1030

[38] Clancy B E, Behnke-Parks W M, Andreasson J O L, *et al.* 2011 *Nat. Struct. Mol. Biol.* **18** 1020

[39] Rosenfeld S S, Fordyce P M, Jefferson G M, *et al.* 2003 *J. Biol. Chem.* **278** 18550

[40] Kawaguchi K, Ishiwata S 2001 *Science* **291** 667

[41] Block S M 2007 *Biophys. J.* **92** 2986

[42] Miyazono Y, Hayashi M, Karagiannis P, *et al.* 2010 *EMBO J.* **29** 93

[43] Hackney D D, Stock M F, Moore J, *et al.* 2003 *Biochemistry* **42** 12011

[44] Dogan M Y, Can S, Cleary F B, *et al.* 2015 *Cell Rep.* **10** 1967

[45] Hwang W, Lang M J, Karplus M 2008 *Structure* **16** 62

[46] Milic B, Andreasson J O, Hancock W O, *et al.* 2014 *PNAS* **111** 14136

[47] Andreasson J O, Milic B, Chen G Y, *et al.* 2015 *Elife Sciences* **4** e07403

[48] Mickolajczyk K J, Deffenbaugh N C, Ortega Arroyo J, *et al.* 2015 *PNAS* **112** E7186

[49] Shu Y G, Zhang X H, Ouyang Z C, *et al.* 2012 *J. Phys: Condens. Matter* **24** 035105

[50] Bornschlögl T, Woehlke G, Rief M 2009 *PNAS* **106** 6992

[51] Coppin C M, Finer J T, Spudich J A, *et al.* 1996 *PNAS* **93** 1913

[52] Nishiyama M, Muto E, Inoue Y, *et al.* 2001 *Nat. Cell Biol.* **3** 425

[53] Taniguchi Y, Nishiyama M, Ishii Y, *et al.* 2005 *Nat. Chem. Biol.* **1** 342

[54] Zhang Z, Thirumalai D 2012 *Structure* **20** 628

[55] Wade R H, Kozielski F 2000 *Nat. Struct. Biol.* **7** 456

[56] Rice S, Cui Y, Sindelar C, *et al.* 2003 *Biophys. J.* **84** 1844

[57] Carter N J, Cross R A 2005 *Nature* **435** 308

[58] Fox R F, Choi M H 2001 *Phys. Rev. E.* **63** 051901

[59] Mather W H, Fox R F 2006 *Biophys. J.* **91** 2416

[60] Astumian R D 2015 *Biophys. J.* **108** 291

[61] Hopfield J J 1974 *PNAS* **71** 4135

[62] Khalil A S, Appleyard D C, Labno A K, *et. al.* 2009 *PNAS* **105** 19247

[63] Svoboda K, Block S M 1994 *Cell* **77** 773

[64] Nishiyama M, Higuchi H, Yanagida T 2002 *Nat. Cell Biol.* **4** 790

[65] Kolomeisky A B, Fisher M E 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 675

[66] Liepelt S, Lipowsky R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 258102

[67] Hyeon C, Klumpp S, Onuchic J N 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 4899

[68] Shu Y G, Ouyang Z C 2007 *Chinese Journal of Nature* **29** 249 (in Chinese) [舒咬根, 欧阳钟灿 2007 自然杂志 **29** 249]

[69] Shu Y G, Lai P Y 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 13453

[70] Toyabe S, Watanabe-Nakayama T, Okamoto T, *et al.* 2011 *PNAS* **108** 17951

[71] Toyabe S, Muneyuki E 2015 *New J. Phys.* **17** 015008

[72] Tsygankov D, Lindén M, Fisher M E 2006 *Phys. Rev. E.* **75** 95

[73] Chowdhury D 2012 *Phys. Rep.* **529** 1

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Advances in the mechanism of mechanochemical coupling of kinesin*

Li Ming[1)] Ouyang Zhong-Can[2)] Shu Yao-Gen[1)2)†]

1) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

2) (*Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 14 July 2016; revised manuscript received 2 August 2016)

Abstract

Kinesin is one of the most important linear motors for intracellular transport. It has two main features. One is its persistence: at least one head is attached to the microtubule during stepping, so that it can move a long distance before detaching. Another feature is the tight mechanochemical coupling: it consumes one adenosine-triphosphate for each step. Therefore, there should be a mechanism responsible for the coordination of the two heads to achieve the high persistence and tight coupling. The underlying mechanism is the mechanochemical coupling, which is the basic issue for all chemical-driven molecular motors. Owing to the developments of single-molecule experiments and molecular dynamics simulations, a breakthrough in the coupling mechanism has been made in recent decades. In this article, we review the progress of the relevant researches from the perspective of kinematics, energetics, coordination of two heads and force generating mechanism. We also present a personal perspective on the future studies of kinesin.

Keywords: kinesin, single molecule technology, mechanochemical coupling

PACS: 87.16.Nn, 87.15.rp, 87.15.R– **DOI:** 10.7498/aps.65.188702

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB932804), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574329, 11322543, 11105218), and the Joint NSFC-ISF Research Program (Grant No. 51561145002).

† Corresponding author. E-mail: shuyg@itp.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

弹性蛋白力学特性的单分子力谱

周浩天　高翔　郑鹏　秦猛　曹毅　王炜

Mechanical properties of elastomeric proteins studied by single molecule force spectroscopy

Zhou Hao-Tian　Gao Xiang　Zheng Peng　Qin Meng　Cao Yi　Wang Wei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 188703 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.188703
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188703
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

心率变异性分析在新生儿疼痛检测中的应用
Application of heart rate variability analysis to pain detection for newborns
物理学报.2014, 63(20): 208704　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.208704

全内反射瞬逝场照明高精度磁镊及其在DNA解旋酶研究中的应用
A pair of high resolution magnetic tweezers with illumination of total reflection evanescent field and its application in the study of DNA helicases
物理学报.2013, 62(16): 168703　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.168703

心磁信号广义S变换域奇异值分解滤波方法
A method for magnetocardiograms filtering based on singular value decomposition and S-transform
物理学报.2013, 62(14): 148702　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.148702

原子力显微镜观测生物大分子图像的一种处理方法
A new method to deal with biomacromolecularimage observed by atomic force microscopy
物理学报.2011, 60(9): 098703　http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.098703

专题: 软物质研究进展

弹性蛋白力学特性的单分子力谱*

周浩天[1)] 高翔[1)] 郑鹏[2)] 秦猛[1)†] 曹毅[1)‡] 王炜[1)]

1) (南京大学物理学院, 南京 210093)

2) (南京大学化学化工学院, 南京 210023)

(2016 年 5 月 30 日收到; 2016 年 8 月 18 日收到修改稿)

弹性蛋白是一类有着特殊力学特性的蛋白. 在生物体内它们是承受和传递力的主要媒介; 在生物体外, 它们更是被广泛地用作高强度的生物材料. 根据其功能不同, 弹性蛋白的力学特性也各异. 有些具有比较高的力学强度, 有些则具有较大的延展性和弹性. 科学家们很早就采用多种手段来人工合成弹性蛋白用于材料和纳米领域, 但对于弹性蛋白的力学特性和序列结构之间的关系还不甚明晰. 本综述介绍通过单分子力谱的实验方法来直接表征单根蛋白质在受力下结构的变化, 研究其力学特性. 基于 Bell 模型, 推导出了蛋白质解折所需力与拉伸速率之间的关系, 揭示了蛋白质力学强度的动力学特性, 当拉伸速率较低时, 解折叠力将正比于拉伸速率, 对于较大的拉伸速率, 解折叠力与拉伸速率成指数关系; 探讨了决定蛋白质力学特性的结构因素和调控蛋白质力学特性的实验方法; 介绍了单分子力谱测量的实验方法, 包括基于光镊、磁镊和原子力显微镜的单分子力谱技术, 着重介绍了原子力显微镜单分子力谱, 并特别介绍了多聚蛋白技术来提供单分子测量的“指纹谱”和提高测量效率; 论述了基于原子力显微镜单分子力谱研究蛋白质力学特性的最新进展, 包括提高原子力显微镜的稳定性和力分辨率的方法, 与荧光标记法相结合来提高实验效率的技术和高速扫描原子力显微镜; 阐述了如何通过单分子力谱实验来理性设计蛋白质材料的力学特性, 并对未来的研究热点做了展望.

关键词: 单分子力谱, 原子力显微镜, 多聚蛋白, 蛋白质材料

PACS: 87.64.Dz, 87.80.–y, 87.80.Nj, 87.85.jf **DOI:** 10.7498/aps.65.188703

1 蛋白质力学的重要性

作为生命体的重要组成物质, 蛋白质在生命活动中发挥着巨大作用; 作为一种生物纳米机器, 具有特异力学性质的蛋白质广泛地参与到各种细胞过程中[1−3]. 例如蛋白和DNA的穿膜过程、依靠分子伴侣的蛋白降解过程、分子骨架蛋白的力学抗性、力学信号到电化学信号的转换和细胞间的黏附等 (图 1). 在孤立体系中的蛋白或者是在多个蛋白复合物中的一个蛋白为了发挥特定的功能, 往往是通过结构的变化调整其分子内和分子间的相互作用力. 蛋白的稳定结构通常是由区域性的弱相互作用支持的, 包括静电力、范德华作用力、氢键和疏水作用. 而这些力也对稳定蛋白复合物间的分子间作用力具有重要作用. 因而, 对蛋白的力学性质进行研究是当今生物物理学的一个重要分支.

* 江苏省六大人才高峰支持计划和国家自然科学基金 (批准号: 21522402, 11374148, 11334004, 81121062) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qinmeng@nju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: caoyi@nju.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

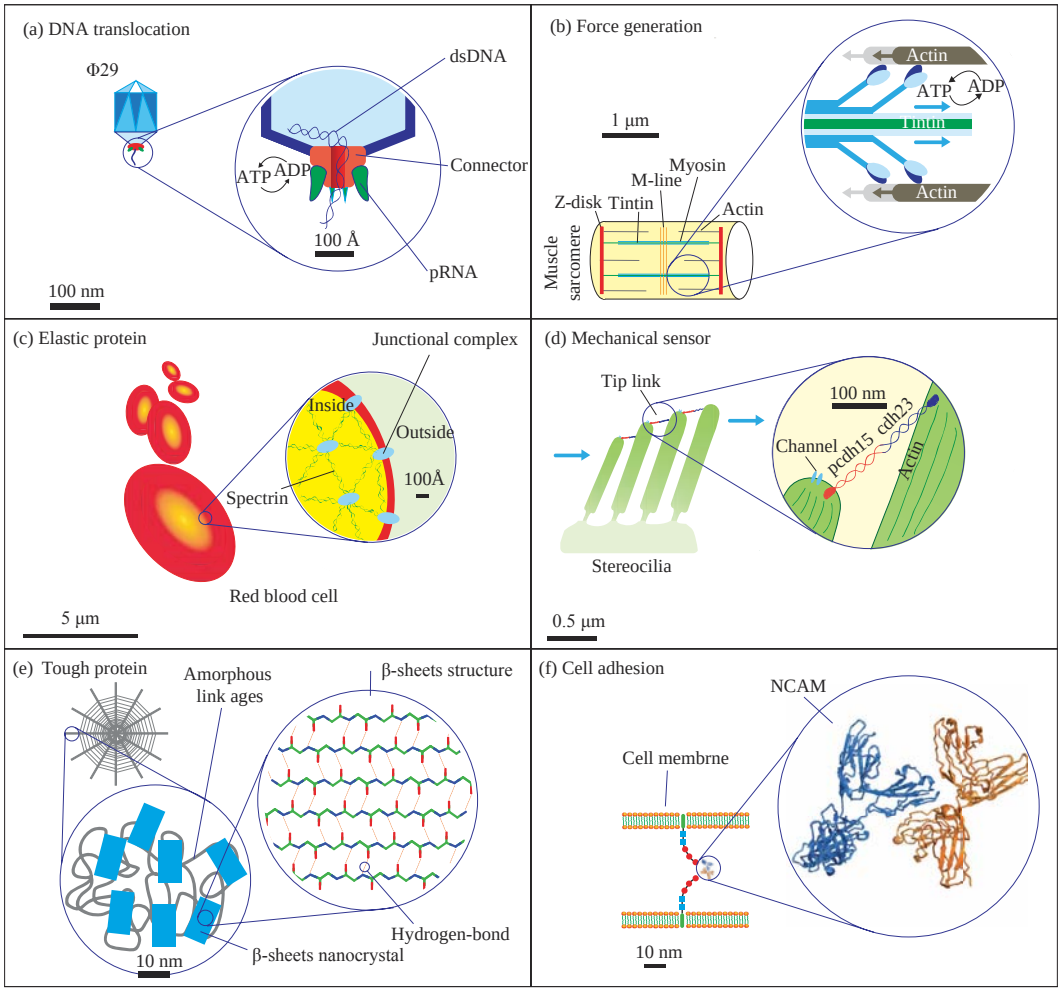


图 1 承受机械力的典型蛋白质 (a) DNA 在 $\Phi 29$ 噬菌体衣壳中的打包过程, 其中存在着自然界中已知的最强劲的分子马达之一; (b) 肌小节中, 通过 ATP 转化使肌球蛋白纤丝与肌动蛋白纤丝间发生相对运动, 致使肌小节收缩从而使肌肉产生力; (c) 蛋白质使细胞对外界的机械力产生抗性, 具有功能性作用, 比如, 红细胞中的 α-螺旋血影蛋白以及其他一些蛋白在维持红细胞特定的流体力学外形及其弹性有重要作用; (d) 蛋白质可将外界机械力信号转变为电信号, 如在哺乳动物耳内的硬纤毛的顶部有丝状蛋白相连, 该丝状蛋白由 cadherin 22 和 protocadherin 15 组成, 一端连接硬纤毛膜上的离子通道, 当硬纤毛受声波震动而歪斜时, 离子通道便会打开或关闭, 当偏转程度较剧烈时, 由于内外静电势的明显变化会使细胞去极化并激发听觉神经; (e) 蜘蛛丝的结构示意图, 蜘蛛的 dragline silk 具有极佳的力学特性, 其抗张强度可达凯夫拉的一半, 其韧性 (toughness) 超过钢铁和凯夫拉, 其韧性源自其结构, 蛛丝中, 由 β 片层结构组成的晶体连接于非晶的丝状结构中; (f) 神经元黏附分子 (NCAM) 作为一种胶黏蛋白促进神经细胞的黏附并调控轴突的生长, 对人类的记忆过程起着重要作用; 此外, NCAM 以及其他某些胶黏蛋白可作为肿瘤的抑制因子

Fig. 1. Proteins functioning as biological machines: (a) In the bacteriophage $\Phi 29$, DNA translocation is accomplished by one of the strongest biological motors ever known; (b) powered by the hydrolysis of ATP, the actin filaments are pulled inwards by a conformational change, which shortens the muscle sarcomere, with this motion, the muscle contracts and generate force; (c) proteins are of functional importance because they can resist mechanical force, for example, the spectrin, an α-helical protein, gives red cells their charactrized flow-optimised shape and their elastic properties; (d) proteins can convert mechanical signals into electrochemical signals, the sensory cells in the inner ear of mammals are equipped with bundles of large membrane-covered cell protusions, so called stereocilia; they can be pivoted by sound wave; in the tips of the cilia, there are protein tethers made of cadherin 22 and protocadherin 15, which are anchored in the membrane to an ion channel; when stereocilia deflects, it pulls these tethers and leads to the opening and closing of the ion channels; such a process changes the ion flux across the membrane; therefore, a deflection strong enough will eventually depolarize the cell and activate auditory nerve; (e) the dragline silk of spiders has excellent mechanical properties, its tensile strength can reach a half of that of Kevlar; its toughness outperforms both steel and Kevlar; such an exceptional feature roots in its structure; inside a typical fiber, crystalline regions are connected by amorphous linkages; the crystals are β-sheets that have assembled together; (f) neural cell adhesion molecule (NCAM) enhances the adhesion of neural cells and mediates the outgrowth of neurite, it plays an important role in memory consolidation; in addition, NCAM and other cell adhesion molecules function as tumor suppressors.

为了研究蛋白的力学性质, 自然就想到对其施加外力并观察其响应, 某些情况下, 蛋白中的氢键等分子间相互作用会因外力断裂, 导致其解折叠.

蛋白的天然构型体现了其最小的自由能. 蛋白质分子具有较弱的稳定性, 通常解折叠需要的自由能在5—15 kcal/mol[4], 同时解折叠的结构变化在纳米尺度, 因此相对应的生物解折叠力在pN级别. 蛋白会因为热运动而受到外力作用, 当其处于无规线团或者变性状态下, 构象是最多的, 也就是熵值最高. 当蛋白形成二级或三级结构, 熵值便减小. 实验上已经有几种单分子操纵技术可以通过施加pN级别的外力来克服蛋白内部的相互作用力[5], 从而破坏蛋白的天然三级结构. 1997年, Gaub等[6]采用原子力显微镜(AFM)施加外力在单个蛋白分子上的开创性实验成功解折叠了肌肉中的单个肌联蛋白. 该研究发现肌联蛋白可以抵抗150—300 pN的力. 随后, 一些课题组对其他有着不同的力学功能的蛋白的力学强度进行了表征[7−12]. 这些蛋白的力学强度各不相同, 与其力学功能有直接相关. 因此蛋白的力学强度定义为其在最高外力作用下仍然保持折叠的状态, 这是一个重要的生理参数. 而蛋白的延展性就表明蛋白在形变下却仍然没有断裂或者解折叠.

随着对蛋白力学性质了解的不断深入, 近年来采用蛋白人工构建新型材料的研究有了重要的进展[13−19]. 例如蛛丝蛋白(图1(e))被用于深入研究蛋白序列和结构与形成材料之间的相互关系. 这种方法也为制造下一代力学稳定的生物材料指明了方向[19]. 弹性蛋白在生物力学机器中是一个重要的功能基本单元, 因为它们具有理想的弹性力学强度和抗性, 这类蛋白已经被开始作为结构单元应用于构建具有优秀力学功能的生物材料. 受到肌肉肌联蛋白结构的启发, 科学家合成了同时具有力学性质和弹性功能的多组分聚合物材料. 这些研究表明了非共价的分子内相互作用对于得到高力学稳定性的蛋白和仿生聚合材料具有重要作用. 最近的研究发现, 人工合成的弹性蛋白的力学性质类似甚至超过了天然的蛋白. 另外, 人们已经能够利用已知的蛛丝蛋白的结构合成具有非常好的延展性和强度的人工材料[20]. 利用蛋白作为人工设计的仿生材料和生物功能材料应用到组织工程、润滑和医学领域, 受到了极大的关注.

为了利用蛋白构建人工新型材料, 或者应用到纳米力学系统中作为弹簧、转换器或者感应器, 我们需要构建一个蛋白“工具箱”, 其中的蛋白具有已知或者可以预料到的力学性质[21−24]. 尽管越来越多的蛋白被实验研究过, 但数量仍然有限. 因此发现决定蛋白稳定性和柔韧性的内在原因就非常重要. 为了解决这个问题, 我们非常希望能够有能力来推测材料在不同环境下的各种性质, 例如力学稳定性、延展性和柔韧性. 在最小尺度下理解它们的结构特性和力学性质, 才能让我们更有效和全面地利用它们. 蛋白力学特性的单分子力谱为此提供了有效途径.

2 从物理角度理解蛋白质的力学特性

因为所有的生物系统都存在力, 力学响应因蛋白质多种多样的机械性质而不同. 其中被动的力学响应蛋白包括: 组成坚硬结构的细胞骨架蛋白, 柔软的弹性区域的巨肌蛋白(titin). 力的主动适应是指分子力探测器 (sensor), 它把力引发的构象变化转变成生物信号. 其他的例子还有细胞吸附蛋白(cell adhesion protein), 改变它对其他配体的亲和性来调控吸附.

由于力是矢量, 它的方向是很重要的参考量, 但是在系综实验中很难控制分子层面的性质. 因此, 在单分子层面上研究蛋白质力学相关的功能更加本质. 另外, 单分子力谱(SMFS)还可以探测蛋白折叠和解折叠的能量面.

单分子力谱直接测量的物理量是力, 力的大小直接反映系统的机械强度. 沿着力的方向的反应坐标上的自由能垒将在力的作用下降低, 降低的值正比于施加的力. 而随着自由能垒的降低, 反应速率呈指数的增加. 如图2所示, 在力等于零时, 能量面的形状如图中黑色实线所示, 反应速率即体系逃逸这个不可逆的势垒的速率, 因此反应速率 $k_0 = A\exp[-\Delta G/(k_{\rm B}T)]$, 这里 ΔG 是这个反应需要跨越的势垒高度, $k_{\rm B}$ 为玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, A 是一个指前因子, 这个因子和能量面的形状有关, 可以由Kramers方程计算得到. 当在反应坐标的方向上施加力时, 自由能面的形状将发生变化, 沿着力的方向, 自由能逐渐降低, 自由能垒的降低等于两处的垂直距离 (如图2标注所示) Δx 和拉力 F 的数量积. 即 $F\Delta x$. 在蛋白解折叠研究中, Δx

也被称作解折叠距离. 因此施加力之后反应速率,

$$k = A\exp\left[-\frac{G - F\Delta x}{k_{\mathrm{B}}T}\right]. \tag{1}$$

结合之前的反应速率公式, 并令 $1/(k_{\mathrm{B}}T) = \beta$, 则

$$k = \exp(\beta F\Delta x). \tag{2}$$

这个公式也叫做 Bell 表达式 (Bell's expression) [25], 由 Bell 首先提出, 后来被 Evans 等拓展到研究受体-配体相互作用和蛋白质解折叠 [26,27]. Szabo, Hummer, Dudok 等对如何更好地分析单分子力谱数据也做出了很多贡献.

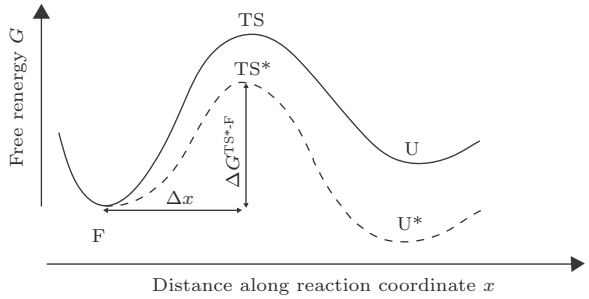


图 2 蛋白质折叠能量面 F 代表天然态, TS 代表转变态, U 代表去折叠态; 图中虚线显示在拉力的作用下, 去折叠自由能降低 TS* 代表自由能垒降低后的转变态, U* 代表自由能垒降低后的去折叠态, ΔG 代表在拉力的作用下, 这个反应需要跨越的势垒高度, Δx 代表解折叠距离

Fig. 2. The unfolding pathway of a protein depicted in a free-energy profile. F represents its native, folded state, TS represents a transition state, U represents a denatured, unfolded state. The distance between native and transition state is described by (Δx). The application of an external pulling force causes the free-energy profile to tilt (dotted line). With (TS) turns to (TS*), the energy barrier (ΔG) to reach the unfolded state (U*) is lowered.

除了 Bell 表达式之外, 还存在其他的计算自由能和力的关系的公式.

由于力是随着时间变化的, 所以在通过力的分布计算体系的具体性质时还需要做进一步的处理. 现假设系统的存活率 (survival probability) $S(t)$ 满足一阶反应速率方程, 即

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -k(t)S(t). \tag{3}$$

因此

$$S(t) = \exp\left[-\int_0^t k(t')\mathrm{d}t'\right]. \tag{4}$$

因为我们知道力和时间的关系, 所以时间依赖的 $k(t)$ 可以由 Bell 表达式 (2) 给出. 寿命 t^* 的分布是 $-\dot{S}(t^*)\mathrm{d}t^*$, 所以平均寿命为

$$\bar{t}^* = -\int_0^\infty t\dot{S}(t)\mathrm{d}t = \int_0^\infty S(t)\mathrm{d}t.$$

解折叠力或者断裂力的分布和寿命的分布有关, $p(F)\mathrm{d}F = -\dot{S}(t^*)\mathrm{d}t^*$.

假设力和时间是简单的线性关系 (此假设在分布比较窄或者平均值比较大的解折叠力分布下近似成立): $\beta F(t) = \kappa_s v t$, 这里 v 是拉伸速度, κ_s 是被 $k_{\mathrm{B}}T = \beta^{-1}$ 无量纲化的力的加载速率, 使用方程 (2) 和 (4), 得到

$$S(t) = \exp\left[-\frac{k_0}{\kappa_s v\Delta x}(\mathrm{e}^{\kappa_s v\Delta x t} - 1)\right]. \tag{5}$$

解折叠力的分布 $p(F)\mathrm{d}F = -\dot{S}(t^*)\mathrm{d}t^*$ 为

$$p(F) = \frac{\beta k_0}{\kappa_s v}\exp\left[\beta F\Delta x - \frac{k_0}{\kappa_s v\Delta x}(\mathrm{e}^{\kappa_s v\Delta x t} - 1)\right]. \tag{6}$$

平均解折叠力为

$$\begin{aligned}\beta\bar{F} &= \kappa_s v\bar{t} = \kappa_s v\int_0^\infty S(t)\mathrm{d}t \\ &= \frac{1}{\Delta x}\exp\left(\frac{k_0}{\kappa_s v\Delta x}\right)E_1\left(\frac{k_0}{\kappa_s v\Delta x}\right),\end{aligned} \tag{7}$$

这里 $E_1(x) = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-t}t^{-1}\mathrm{d}t$ 是指数积分. 在低速下, $\beta\overline{F} \approx \kappa_s v/k_0$; 在高速下,

$$\beta\overline{F} \approx \ln(\kappa_s v\Delta x\,\mathrm{e}^{-\gamma}k_0^{-1}), \tag{8}$$

这里 $\gamma = 0.5772\cdots$ 是欧拉常数.

从 (8) 式中可以看出, 平均解折叠力和加载速率的对数呈正比, 通过测量不同拉伸速度下 (也就是不同的力加载速率下) 解折叠力的平均值, 就可以通过拟合得到反应体系反应能量面的信息, 比如解折叠距离 Δx, 势垒高度 ΔG, 零力下的反应速率 k_0 等.

对于非简单的一级反应的体系, 模型也会随之变化, 实验中需要根据实验得到的结果分析并建立适当的模型进行计算. 因为单分子力谱可以表征系综实验中无法得到的物理量, 所以在生物物理研究中, 尤其是蛋白解折叠/折叠动力学、分子间相互作用的研究中有无法替代的作用. 而且在很多生物过程中, 蛋白受到力学信号的调控, 而 AFM 可以在蛋白上施加精细的拉力, 同时可以测量蛋白在拉力作用下的构象和功能变化, 在力学生物学中也同样有无法替代的作用.

那么从物理上考虑, 什么决定蛋白质的力学强度呢? 从上述能量面分析可以知道, 蛋白质的力学

强度是一个动力学参量, 其解折叠力的大小与测量的时间尺度也即力的变化速度 (loading rate) 直接相关. 因此, 在比较蛋白质力学强度时, 必须要保证所得到的解折叠力在同样的拉伸速度下所测得. 从能量面上考虑, 蛋白质的力学强度只与天然态与转变态之间的能垒和转变态到天然态的距离有关, 与蛋白质本身的热力学稳定性无关, 与蛋白质化学或者热变性的动力学参数也无关. 如果蛋白质的解折叠距离相差较大, 两个蛋白的相对力学强度在低的拉伸速度和高的拉伸速度下可能会有显著的差异. 最近的研究也发现, 蛋白质的力学强度与解折叠距离之间存在一定的相关性 [24].

由于力是一个矢量, 在考虑蛋白质的力学强度时一定要标明力的拉伸方向. 很多实验表明, 对同一个蛋白质进行拉伸, 如果拉伸方向不一样, 其力学强度会发生很大的差异. 这一特性也称作蛋白质的力学各向异性. 这方面的具体例子将在后面详细阐述.

3 从结构角度理解蛋白质的力学特性

从蛋白的单分子力学特征来说, 蛋白主要分为两类结构: 一类是表现为无规线团的无结构蛋白, 另一类是具有重复折叠蛋白基元的结构. 前者在力学功能上表现为熵弹簧, 具有很好的弹性性质, 可以像弹簧一样在受力下被拉伸和回复; 而后一种表现为震荡吸收的功能, 例如肌联蛋白和生腱蛋白, 可以在受较大外力下通过受力解折叠的方式吸收大量的外力从而保护组织. 下面我们将具体针对有序折叠的球形蛋白来探讨其结构与力学特性之间的关系.

3.1 蛋白质力学强度的决定因素

在自然界中天然存在的弹性蛋白是一类在其生物功能过程中会受到外力作用拉伸的蛋白. 所以通常情况下为了实现生物学功能, 这类蛋白应该具有较高的力学强度. 近年来大量的单分子力谱实验也证明了许多天然弹性蛋白具有较高的力学稳定性. 实验发现这类蛋白可以抵抗上百 pN 的拉伸力, 其中最著名的例子就是人类的肌肉蛋白中的肌联蛋白 (titin), 需要在 100—300 pN 下才会被解折叠 [6]. 但是具有生物力学功能是否就是蛋白具有高力学强度的决定因素呢? 非力学功能蛋白能否具有高力学强度呢?

早期的一些实验发现一部分非力学的功能蛋白稳定性不高, 例如 barnase [28]. 但是近年来更多的实验证明非力学功能蛋白也具有较高的稳定性, 例如 GB1 [29,30], protein L [31], GFP [32] 等蛋白的解折叠力都在 100—200 pN 甚至更高. 因此, 蛋白质的力学强度的决定因素是什么?

3.2 蛋白质拓扑结构与蛋白质力学强度之间的关系

实际上, 通过分析这类蛋白的结构我们发现, 力学功能蛋白具有高力学强度的原因并不是存在某种特异的共价结构, 而是那些决定蛋白三维结构的非共价力的蛋白内部的相互作用, 例如广泛存在于蛋白内的氢键、静电力相互作用, 疏水相互作用等. 同时分析那些具有高力学强度的非力学功能蛋白的结构, 也具有类似结构和作用. 再结合模拟蛋白力学解折叠实验的拉伸分子动力学结果, 最终发现由蛋白内的非共价力诱导形成的蛋白三维拓扑是蛋白力学强度的决定因素.

有序折叠的球形蛋白中受力的两个平行 β 折叠股中的受力点通常都在相反的方向形成一个剪切拓扑结构, 在 I27 蛋白中的 A 和 Gβ 折叠股的结构就是一个典型的剪切拓扑结构. 在力学解折叠实验中, 这两个 β 股间的各种相互作用, 例如主链氢键、疏水作用都需要被打破才能使得蛋白分子从两端拉伸. 因此这个剪切拓扑结构也就成为蛋白中的一个抵抗力学解折叠的力钳, 也是决定蛋白力学强度的分子基础.

单分子力谱实验和分子动力学模拟都验证了上述观点. 根据剪切拓扑结构决定蛋白力学强度的准则, 我们可以筛选出一些具有高力学强度的非力学功能蛋白.

此外, 蛋白质的力学稳定性也是蛋白力学强度的体现, 其受多种物理以及化学因素影响. 为了研究蛋白质的力学稳定性和结构的联系以及这种联系产生的机理, 我们首先需要确定出蛋白的哪个结构单元在承受力. 如果知道了这个结构单元, 就可以在这个结构上通过突变的方法来改变蛋白的力学稳定性, 并将蛋白作为一个观测器 (reporter). 比如 Ig27 蛋白, 决定它力学稳定性的是它的承受力的 β 片, 其上的氢键在加载拉力之后以一种剪切结构 (shear geometry) 共同承担这个拉力. 虽然有些蛋白没有任何力学功能, 但这种受力单元的存在也会使它们拥有非常强的力学稳定性, 比如细菌细胞

壁蛋白G的B1结构域(GB1)[29]. 在受力的β片区域做突变破坏氢键结构，之后将使蛋白质的力学稳定性急剧降低[33]. 不同于这样的β三明治的拓扑结构, 新设计的蛋白TOP7包含一个力的传导片层, 这个片层在受力β片之间, 它也显示出很强的力学稳定性[34]. 另外, 在蛋白受力区域之外的突变也可以降低蛋白的力学稳定性[35,36].

另外较大的蛋白质也经常表现出多个承受力单元, 使得蛋白的解折叠不是“全或无”的过程而是显示出一系列的中间态, 比如绿色荧光蛋白(GFP)[32]、强化黄色荧光蛋白(EYFP)[37]、T4溶菌酶 (T4 lysozyme)[38]、麦芽糖结合蛋白 (maltose-binding protein)[39] 以及巨肌蛋白激酶(titin kinase)[40,41].

3.3 如何人工调控蛋白质强度

在了解蛋白质力学强度的分子基础后, 我们便能够尝试人工调控蛋白的力学性质，这也是为将来设计应用在材料和生物医学上的弹性蛋白建立基础.

第一种方法便是通过改变蛋白的自身结构.

既然蛋白的拓扑结构决定蛋白的力学强度, 那么通过改变蛋白的氨基酸从而改变蛋白的结构就是一种最直接的方式. 例如蛋白I27中的AB和A'G 区域是其力学稳定性的决定区域, 也就是形成剪切拓扑结构的氨基酸序列. 通过点突变此区域的氨基酸序列就是最自然的调控I27蛋白力学稳定性的途径. 实验中通过将A'股中的残基变为脯氨酸(proline)的方法, 成功阻止了主链氢键的形成, 同时也影响到了该区域的疏水作用, 从而扰乱了β-sheets的结构. 实验结果也符合之前的推测: 通过proline取代在11, 13和15号位点后, I27 proline突变蛋白的解折叠力也大幅度下降. 此后大量的实验也验证了点突变对蛋白力学强度的影响, 通过点突变来调节力学中心的关键氨基酸相互作用也成为一种广泛的人工调控蛋白强度的手段. 需要注意的是尽管有大量实验结果的支持, 其中的分子机理还没有完全被理解. 而且这其中大部分的例子都是减小蛋白质的强度, 而人工尝试提高强度还是非常有限. 大部分成功的实验都是通过试错的方法得到.

蛋白的力学性质还和它的力学解折叠途径直接相关, 因此调节解折叠途径也是一种调节蛋白力学强度的手段. 其中一个经典的例子就是top7[34]. Top7是一种人工设计的非天然蛋白, 具有对中心β股对称的结构, 其解折叠拥有两种途径, 各具有不同的反应能垒. 实验中通过形成共价的二硫键阻止住其中一条解折叠途径, 从而提高了top7的力学性质. 除了通过突变的方法降低蛋白的力学稳定性, 研究者也发现了增强蛋白力学稳定性的方法. 通过在承受力的β片上突变一对面对面的组氨酸以形成一个配位结合位点, 使得GB1的力学稳定性上升了两倍. 但是在受力区域之外突变这样一个配位结合位点则没有任何效果[42]. 这项研究还有一个重要的意义就是在同一个实验中, 可以通过加入金属离子来切换蛋白的普通态和力学稳定态. 在蛋白中加入二硫键使蛋白的稳定性急剧增加, 使得蛋白可以抵抗nN量级的拉力而不解折叠[43]. 而蛋白的解折叠轮廓长度增量将因为二硫键的引入而缩短.

其次还可以通过特异性的蛋白-配体或蛋白-蛋白相互作用调节.

配体与蛋白的结合以及蛋白与蛋白相互间的结合在自然界中广泛存在. 配体结合会改变蛋白折叠与解折叠态间的动态平衡, 是一种很常见的调节蛋白热力学稳定性的手段. 例如自然界会利用蛋白复合物来构建达到热力学稳定的细胞工厂. 但是蛋白的力学稳定性和热力学稳定性之间没有必然的相关性, 需要实验上加以证明蛋白相互结合是否能提高蛋白的力学稳定性. 近年来已经陆续发现了一些例子, 例如配体MTX和NADPH与蛋白DHFR的结合会大幅提高DHFR的力学强度, 而抗体Fc 和Fab与蛋白GB1的结合也能显著提高GB1蛋白的力学强度. 研究发现, 配体结合确实可以影响蛋白的力学性质. NuG2是一个GB1的突变体, 拉伸速度400 nm/s时解折叠力为105 pN. 但是, 当IgG抗体的Fc片段存在时, 这个蛋白力学稳定性增加了100 pN以上[44]. 因为这样一种增强作用是由配体引起的, 所以改变配体的浓度可以测量配体和蛋白的解离常数. 另一个类似的实验就是GB1的另一种突变体GT18P, 在天然态下它没有结构, 近似于无规卷曲. 但是当抗体加入之后可以测量到100 pN的解折叠力[33].

很明显, 配体的结合会降低蛋白的自由能, 降低的自由能即配体的结合能. 但是, 这个结合能的降低却不一定影响蛋白的力学解折叠路径.

溶剂和温度都是影响蛋白的热力学稳定性的重要环境因素, 因此也能作用为影响蛋白力学强度

的手段. 改变蛋白溶剂的主要方式有加入化学变性剂、调节渗透压、加入拥挤剂等. 例如, 通过在GB1中加入化学变性剂, 发现蛋白的力学强度随之降低, 而且和化学变性剂的浓度成正比[45]. 和化学变性剂不同, 渗透物的加入能够稳定蛋白的结构, 从而增强蛋白的稳定性.

3.4 蛋白质力学强度与拉伸方向之间的关系

蛋白的稳定性不只是决定于蛋白的拓扑结构, 同时也被拉伸方向影响. 因此蛋白质力学强度一个重要的特性就是在不同的拉伸方向上具有不同的强度, 也就是各向异性. 这主要是因为和蛋白的热力学稳定性不同, 蛋白的力学解折叠是在一个特定的反应轴上进行的, 被施加外力的方向所决定的. 因此施加在同一个蛋白的不同方向上的外力得到的蛋白力学性质是不同的. 单分子力谱实验和分子动力学模拟结果都给出了直接的证据. 例如, 对于丙酮酸盐脱氢酶的一个小结构域E2lip3, 从不同方向拉伸的实验和分子动力学模拟[46]显示出这一性质. 同样, 对多聚泛素(ubiquitin polyprotein), 解折叠为200 pN, 此时的拉伸方向为N端和C端. 但若在Lys48和C端的方向拉伸, 蛋白的稳定性则降低了两倍[47]. 不同的解折叠路径在单分子动力学模拟中也得到证明[47]. 在Rief研究组的工作中, GFP在不同的位点被交联起来, 显示出了多种解折叠, 在拉伸方向的弹簧劲度系数从1 N/m到17 N/m不等(图3)[48].

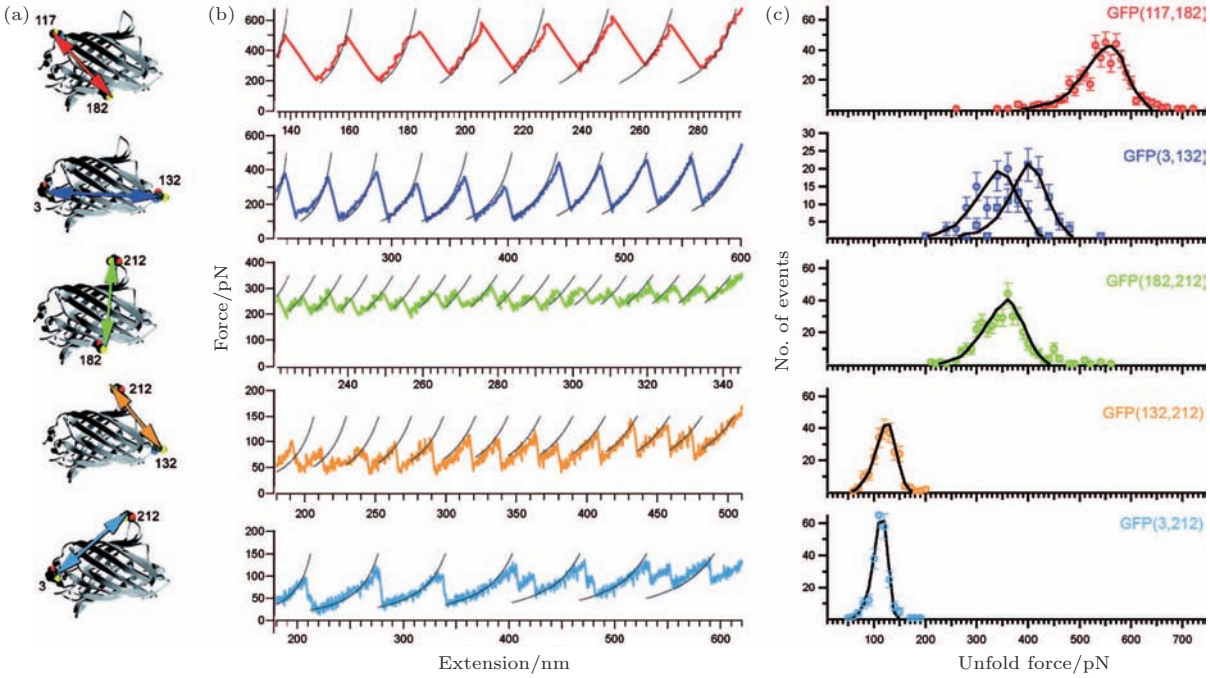


图3 绿色荧光蛋白(GFP)的力学强度与拉伸方向的关联[48] (a) 通过对不同位点的半胱氨酸进行突变, 便可改变单个GFP结构域在GFP聚合蛋白中的受力位点与方向; (b) 对以不同方式连接的GFP多聚蛋白的力谱; (c) 实验数据(圆圈)与Monte-Carlo模拟的断裂力分布曲线(黑色实线)相对比

Fig. 3. The mechanical stability of GFP at different pulling directions[48]: (a) By changing the location of cysteine mutations in GFP, the points and direction of force applied to an individual GFP monomer in GFP polyproteins can be manipulated; (b) SMFS profiles obtained by using GFP polyproteins that are linked differently; (c) comparison between experimental rupture force distributions (circles) and that of Monte-Carlo-simulation (black solid lines).

4 研究蛋白质单分子力学特性的实验方法

伴随着技术的发展和人们理念的创新, 新的方法不断出现, 这些困难逐渐被攻破. 新方法主要包括: 原子力显微镜(AFM)、磁镊、光镊、微针操控、生物膜力探针. 前面三种技术是现在较为广泛使用的(见图4), 它们的分辨率、探测时间等技术特征列在表1中. 相较于以前对于大量分子的总体性质的研究, 这些新的研究方法能够在单分子层面揭示单个分子的性质, 因此更便于发现生物分子的特有的性质. 以下对此三种仪器的工作原理做简要介绍.

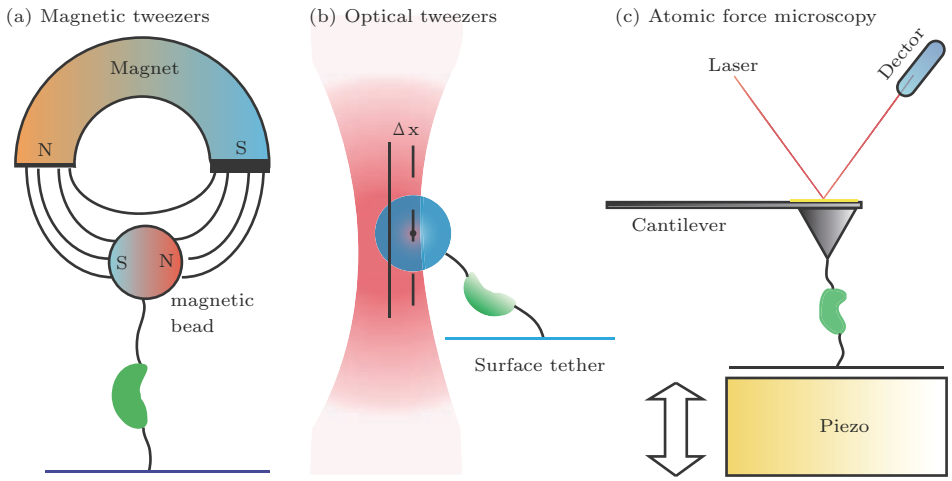


图 4 磁镊、光镊以及原子力显微镜的工作原理简图

Fig. 4. Simplified mechanism of magnetic tweezers, optical tweezers and atomic force microscopy.

4.1 磁镊的工作机理

使用磁镊 (magnetic tweezers) 通过磁力对单个蛋白质分子所附着的微小超顺磁 (superparamagnetic) 粒子进行操作, 即可控制使蛋白受力 (图 4 (a)). 此类颗粒的受力正比于磁场梯度, 即 $F = \mu\nabla B$, 其中 μ 是顺磁粒子在磁场 B 中的磁矩, 由于分子运动尺度较磁场的变化尺度为一小量, 粒子的磁矩通常可以作为常数处理. 因此磁镊本身具有保持恒力的特性, 避免了例如 AFM 等借助反馈机理保持恒力的方式. 颗粒的横向运动可通过质心跟踪法 (centroid tracking) 测定, 通过观测磁性粒子散射光与未散射光在明场显微镜 (bright-field microscopy) 中的干涉条纹进, 可确定轴向运动. 由此类干涉条纹标定出的运动的数量级可精确至 10 nm. 至于力的测量, 可将一个磁珠系于基板表面, 通过观测其布朗运动来实现. 由于该磁珠实际上相当于一个受到横向力并伴随有热运动的振子, 其横向力为 $F\langle X\rangle/L$, 其中 F 为磁珠所受磁力, $\langle X\rangle$ 为磁珠横向运动偏离平衡位置距离的统计平均值, L 为系磁珠的线长. 由能量均分定理, 可推导磁力为 $F = K_{\rm B}TL/\langle x^2\rangle$. 通常磁镊施加的力介于 0.05—20 pN[48].

4.2 光镊的工作机理

光镊 (opitcal tweezers) 采用紧密聚焦的激光束对介电小球施加辐射压来操控小球的运动 (图 4 (b)). 该小球的一端连至待测分子, 待测分子的另一端通常被固定在特定定表面. 近焦点附近的巨大电磁场梯度将引发小球极化, 其所受的力正比于光强梯度, 根据 $F = \alpha\nabla I_0$, 其中, I_0 为小球表面的激光强度, α 为小球的极化率, 改变光强梯度即可改变受力. 为此, 我们可以通过移动光镊或该分子所附着的基板使小球相对激光中心发生位移, 从而改变 ∇I_0 来控制力, 使用反馈机理, 分子所受外力可以被精确控制. 同时, 为了尽量减少强烈的激光对生物分子的影响, 用作光镊的激光波长通常选择为近红外波段, 大多数生物材料对此波段的光几乎不存在吸收, 同时酶催化系统也常被用来去除体系中容易引起荧光淬灭的因子, 如氧气. 小球的位置可由小球散射的激光进行测定. 陷阱的刚性可以通过小球的布朗运动频谱由其对流体黏滞力的响应来测定. 光镊的刚性一般为 0.01—1 pN/nm, 可以施加的力通常为 0.1—100 pN.

4.3 原子力显微镜的工作机理

AFM 的核心部分是一端固定, 另一端带针尖的悬臂 (cantilever), 通过针尖和样品表面的相互作用探测表面的形貌和力学性质 (图 4 (c)). 原子力显微镜不同于扫描隧道显微镜, 扫描结果基于针尖和样品间的原子力, 而不是电子的隧道效应, 因此它的针尖可以扫描非导体, 尤其适合化学和生物样本. 针尖扫描样品时, 针尖和样品的相互作用力使悬臂发生了形变, 由于胡克定理, 悬臂形变的大小正比于针尖和样品的作用力. 一束激光聚焦于悬臂的背面, 由于悬臂的形变, 反射的激光也发生偏转, 悬臂形变信号在这个过程中被光杠杆效应放大

了. 而随后反射激光照射入探测器, 探测器由四象限的光二极管构成, 象限之间电压差的变化正比于激光的偏转. 因此, 通过探测器电压即可表征针尖和样品的作用力. 在扫描样品表面的过程中, 通过调节针尖和样品的距离, 我们可以始终保持针尖上的作用力恒定, 即可得到样品的形貌图. AFM除了用于样品成像之外, 还可以进行单分子力谱测量. 如果保持样品水平位置不动, 在竖直方向上下移动针尖, 使之与样品接触并继续下压, 随后反向运动远离基板并拉伸样品, 在这个过程中可以通过针尖的弯曲程度得到样品的弹性信息. AFM的刚性为1—10^5 pN/nm, 所能施加的力为2—10^4pN.

表1 三种单分子力学方法的特点

Table 1. Comparison of three high-resolution, single-molecule measurement techniques.

	光镊	磁镊	原子力显微镜
分辨率/nm	0.1—2	5—10	0.5—1
测量时间/s	10^{-4}—10^{3}	10^{-3}—10^{5}	10^{-3}—10^{2}
刚性/pN·nm^{-1}	0.005—1	10^{-3}—10^{-6}	1—10^{5}
测量范围/pN	0.1—100	10^{-3}—10^{2}	2—10^{4}
位移范围/nm	0.1—10^{5}	5—10^{4}	0.5—10^{4}
典型应用	3D操控, 交互分析	系留检测, DNA拓扑结构	较大的拉力, 交互检测
附着类型	共价键或非共价特异性吸附	共价键或非共价特异性吸附	非特异性
特点	底噪、低漂移, 主动或被动力钳	力钳, 珠旋转, 特异性相互作用	高分辨率图像, 非常大的检测力范围, 主动式力钳
局限	光损失, 样品受热, 手柄较重	难于操控分子, 限于大分子, 手柄较重	探针刚性高, 检测力下限较大, 只适用与多聚或嵌合结构, 样品随机吸附

5 原子力显微镜单分子力谱

5.1 原子力显微技术的重要性

1986年, Binnig, Quate和Gerber发明了原子力显微镜. AFM具有很高的空间分辨率和力学灵敏度, 在物理、化学和生物领域有广泛的应用. 在生物学领域, 原子力显微镜可以在液体环境中对生物样品进行观测, 获得高分辨的图像, 可以在接近生理条件下测量生物样品的弹性和力等物理信号, 比如细胞、蛋白自组装体、细胞膜等. 因此AFM是探测生物样品的不可或缺的工具. 另外, 近年来, 人们将AFM应用于单分子生物物理的研究中, 发展发现了许多具有开创性的方法, 比如生物分子间的相互作用、蛋白质的力学解折叠、生物高分子在拉力作用下的构象变化等. 由于AFM可以测量pN级别的作用力, 因此在单分子探测上具有较高的精度. 另外, AFM比之光镊、磁镊等其他的单分子力测量仪器, 具有更广的力学测量范围, 可以测量从十几pN到几nN的信号, 通量也较前两者大, 因此在单分子领域有不可替代的作用[49,50].

5.2 原子力显微镜单分子力谱的诠释

在单分子生物物理研究中, 将待研究的生物高分子(比如DNA或者蛋白质), 吸附在基板上. 如果在下压的过程中接触到这个高分子并且此高分子因为非特异性相互作用导致一端吸附于基板上另一端吸附于针尖上时在反向拉伸的过程中, 就可以得到一条高分子的力谱曲线, 即高分子伸长量(extension)和高分子产生的拉力(force)的关系的力学拉伸曲线(force-extension curves). 如图5所示, 这里在基板上吸附了一个含有四个结构域的蛋白质, 当针尖下压时恰好接触到这个蛋白的一端, 因为非特异相互作用, 蛋白吸附在针尖上, 如图5(a)所示, 之后随着针尖上抬远离基板, 蛋白也被拉伸, 由于蛋白两端的拉力随着拉伸而变得越来越大(图5(b)所示), 最终导致蛋白的一个结构域解折叠, 解折叠之后整个高分子的轮廓长度增加了(即原本折叠在结构域中的多肽链变成了无规卷曲

被释放出来), 这将导致拉伸力急剧下降, 因而形成一个解折叠峰, 这个峰值即这个结构域的解折叠力 (图 5 C 所示). 随后蛋白分子再次随着针尖远离基板而产生越来越大的拉力, 并最终导致第二个结构域解折叠, 拉力再次急剧下降形成第二个解折叠峰, 峰值为第二个结构域的解折叠力. 随着针尖距离基板越来越远, 四个结构域均发生解折叠, 多肽链则继续被拉伸 (图 5 D). 最终多肽和针尖的相互作用打断, 多肽分子脱离针尖形成最后一个峰 (图 5 E). 应用单分子力谱可以得到蛋白解折叠力, 通过分析解折叠力的分布, 可以得到蛋白质的力学稳定性和自由能面的信息.

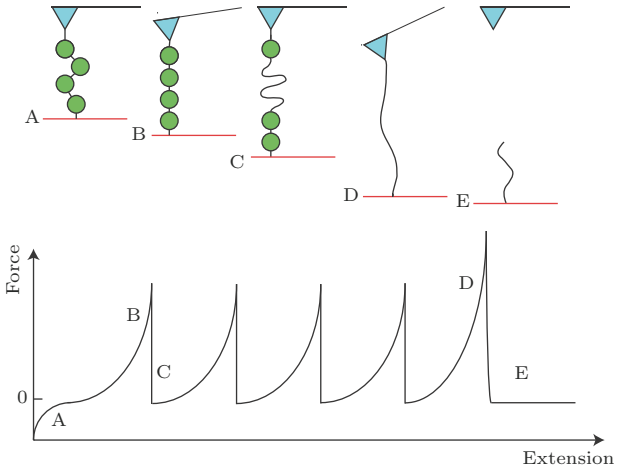


图 5 蛋白的单分子力谱实验示意图 图中的蛋白具有 4 个结构域, A, B, C, D, E 表示不同拉伸阶段所对应的力谱谱线

Fig. 5. Schematic of single-molecule force spectroscopy on a polyprotein The protein here has 4 domains. A, B, C D, E represent different states of the protein being stretched and the force spectroscopy.

5.3 应用多聚蛋白的优势

实际使用中, AFM 的探针针尖与基板上的蛋白接触时, 基板表面的一部分蛋白都会与针尖相互作用. 大部分情况下, 针尖最终可能只接触了完整蛋白的一部分, 而且蛋白可能已经变性. 因此, 针尖与基板间恰能有且仅有一个所要测量的且正确折叠的完整的蛋白的概率是很低的. 此外, 探针在接近基板的过程中, 力谱会出现无规的力涨落, 可能掩盖较短蛋白的真实力谱. 这些因素将导致力谱出现许多无意义图线, 增加对 AFM 力谱的解释的困难. 如何分辨真实待测蛋白的力谱与那些噪音或错误蛋白的力谱呢?

对此, 我们可以人工合成多聚蛋白 (polyprotein), 此类蛋白通常包含数个由连接肽串联而成的全同结构域. 由于结构域全同, 多聚蛋白力谱较天然蛋白更加规则, 每个峰之间存在的微小的变化仅体现了结构域展开过程中的随机性, 而非结构域本身氨基酸序列的变化. 通过产生一系列重复的特征谱线, 多聚蛋白给予我们更多机会彻底分析某个特定的结构域的折叠与解折叠特性. 此外, 多聚蛋白能有效提高实验效率. 即使针尖拾取了蛋白的某个随机片段, 其结果也将与蛋白片段无关, 因为所有结构域都是相同的, 因而无需使单个完整的蛋白质附着到基板和针尖之间. 此外, 多聚蛋白可以通过增加结构域数目从而提高蛋白的拉伸长度, 使最终的力谱免受力涨落的影响.

5.4 多聚蛋白的制备

首先, 将待表达的特定结构域及其连接肽所对应的特定 DNA 片段通过分子生物学方法制作出来, 即所谓聚合酶链式反应 (PCR) 引物, 接着通过 PCR 仪可以将上述特定 DNA 序列添加到质粒所对应的酶切位点间并大量复制, 通过对其酶切并纯化, 即可获得所谓的 “insert”. 同时, 将完整质粒也进行酶切获得 “vector”, 之后使用 DNA 连接酶, 即可获得所需要的质粒. 通过选择特定的酶切位点, 重复类似步骤, 即可控制特定结构域的重复次数或者嵌入其他序列. 最后将质粒转化进入大肠杆菌, 经过培养, 便可将其再复制并通过特定诱导使菌表达所需的多聚蛋白了, 之后一般需要浓缩纯化.

5.5 嵌合多聚蛋白 (chimeric polyproteins)

人们已经熟悉一部分蛋白结构域的力学特征及其相应的独特的力谱——“指纹谱”. 由此, 可将已熟知的特定结构域与有待研究的特定结构域组合, 借助指纹谱表征待测结构域的谱线. 例如构建如图 6 (a) 所示的嵌合多聚蛋白, 其中红色方框与绿色圆圈分别代表待测结构域和已知结构域. 假定测量时发现如图 6 (b) 的力谱图, 其中有四个全同的指纹谱, 之后紧随一具有更高的解折叠力 (peak unfolding force $F_{\rm un}$) 的谱线, 由此可推测此结构域具有较已知结构域更高的力学强度. 同理, 假设其具有相对更弱的力学强度, 其相对应的解折叠力较

其他的低, 因此力谱可如图6 (c) 所示, 首先一个较矮的峰对应待测结构域的力谱, 其后四个相同的谱线对应4个已知结构域. 当待测结构域与指纹蛋白具有相似的力学强度时, 单纯分析解折叠力已不能提供有效信息, 因此转而分析峰间距. 如图7 (a) 所示, 其中红色方框与绿色圆圈分别代表待测结构域和已知结构域, 图中所构建的嵌合多聚蛋白具有图7 (b) 所示的力谱, 由于随机的解折叠次序, 实际实验中将获得多种谱线, 图7 (b) 仅表示其中可能的3 条谱线, 通过测定峰间距, 可得如图7 (c) 中所示的解折叠力与峰间距的关系. 由此, 可明显看到待测结构域具有较已知结构域更小的解折叠长度. 因此, 可以根据相应的解折叠长度将力谱中待测结构域的谱线标记, 进行深入研究. 嵌合多聚蛋白减少了对力谱的繁复分析, 直接指明了待测结构域对应的谱线, 有效提高了实验效率[51].

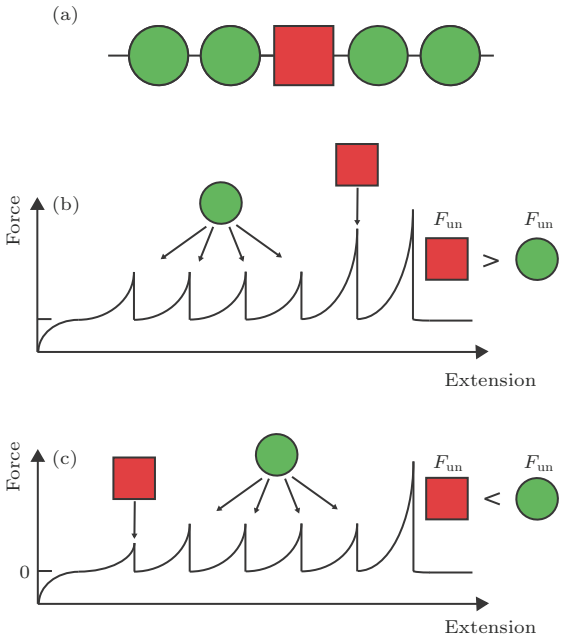


图6 嵌合多聚蛋白及其简化力谱 (a) 所设计的多聚蛋白的结构, 红色方框与绿色圆圈分别代表待测结构域和已知结构域; (b) 当红色结构域具有更高力学强度时, 其 F_{un} 应当更高; (c) 当红色结构域具有更低力学强度时, 其 F_{un} 应当更低

Fig. 6. Chimeric polyprotein and its theoretical force extension profiles: (a) A simplified Chimeric polyprotein, green circle and red square represent well-known domains and the domain under probe respectively; (b) suppose the red domain is mechanically stronger, the domain is likely to unfold last and its peak unfolding force(F_{un}) should be higher than the red one; (c) if the red domain is mechanically weaker, the domain should unfold first and its F_{un} should be lower than the red one.

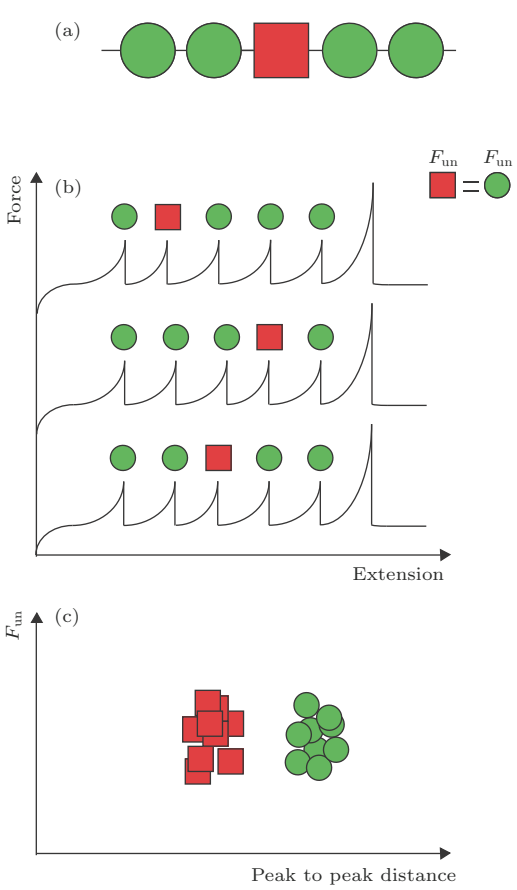


图7 嵌合多聚蛋白的简化力谱以及峰间距散点图 (a) 所设计的多聚蛋白的结构, 红色方框与绿色圆圈分别代表待测结构域和已知结构域; (b) 部分由随机解折叠次序导致的多种力谱; (c) 峰间距与解折叠力关系的散点图

Fig. 7. Chimeric polyprotein and its theoretical force extension profiles: (a) A simplified chimeric polyprotein, green circle and red square represent well-known domains and the domain under probe respectively; (b) possible force extension profiles result from a random unfolding sequence; (c) scatter plot of the peak-to-peak distances against the peak unfolding forces.

6 原子力显微镜实验的最新进展 (提高稳定性、提高力分辨率、与荧光结合、高速AFM)

除了生物样品的改进外, 近年来, AFM本身在技术以及方法上也有了重大的革新. 一方面, 这些新的技术使得AFM的稳定性和精确度得到了较大的提高, 另一方面, 由于AFM和其他技术的结合, 不但提高了AFM力谱测量的通量, 还使得整个测量的时间大大降低. 此外, 由Toshio Ando组发明的AFM高速成像技术使得AFM成像的速度大幅度提高, 以至于可以应用于一些生物大分子的动力学过程的直接测量.

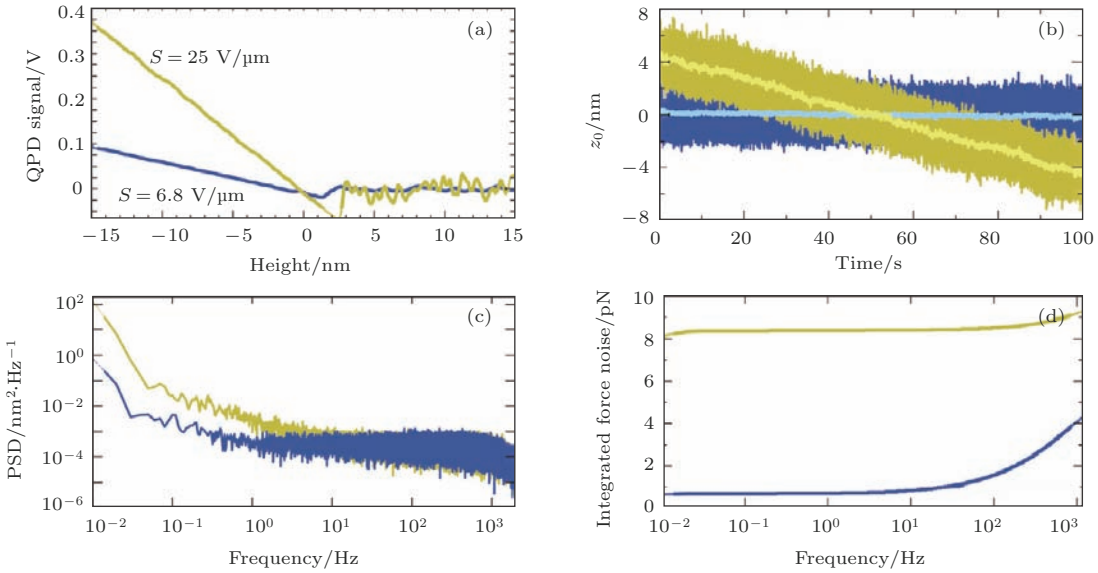


图 8 去除金镀层对 AFM 的灵敏度及精度的影响 (a) 两种针尖的力学灵敏度的对比; (b) 两种针尖的零力漂移的对比, 2.5 kHz 的高频宽数据由深色表示, 10 Hz 数据由浅色表示; (c) 针尖的平均功率谱 (PSD), 基于 5 个连续的 100 s 的数据; (d) 由图 (c) 数据所得的针尖的力学分辨率; 黄色曲线属于存在金镀层的针尖, 蓝色曲线代表金镀层被去除的针尖 [52]

Fig. 8. Comparison between gold-coated and uncoated cantilevers in sensitivity and precision: (a) Sensitivity between gold-coated and uncoated cantilevers; (b) time scale of zero-force position (z_0) of gold-coated and uncoated cantilevers. High-bandwidth 2.5 kHz data are represented in dark colors and 10 Hz data are in light colors; (c) an averaged power spectral density (PSD) records of five consecutive 100 s data; (d) integrated force noise based on records in (c); the gold profile represents gold-coated cantilevers while the blue represents the uncoated one. This figure is reprinted from Ref. [52] with permission from the American Chemical Society.

Tom Perkins 小组最近研究出一种亚 pN 精度同时可以在室温水溶液中进行测量的技术. 重要的是这样一种亚 pN 精度的测量可以在商业化的仪器上使用商业化的针尖进行. 该组的两个重要的研究结果分别是: 1) 力学稳定性和精度受到镀金涂层的限制; 2) 针体较小但是硬度大的针尖无法在时间小于 25 ms 时提高力学精度. 同时, 研究还发现在金镀层存在时, 零力漂移的速度远大于没有金镀层的情况 [52], 如图 8 所示.

此外, Matthias Rief 的研究小组从仪器上提高 AFM 较长时间范围的稳定性使得 AFM 在力学测量的分辨率上获得极大的提高接近了光镊的分辨率从而可以测量蛋白在受力情况下折叠态和去折叠态的相互转变 (图 9) [53], 这是传统的 AFM 力谱很难做到的. 另外, 该组发明了锁定力谱 (lock-in force spectroscopy) 技术该技术可以克服针尖的力漂移, 通过该技术, 实验中直接观察到了蛋白质的折叠过程 [54].

Hermann Gaub 研究组最近更是发展了一种基于微流控和体外蛋白表达的高通量蛋白力学测量技术 [55], 通过纳米分辨率的空间定位 [56], 可以很快地对多种蛋白力学强度进行精准的测量 (图 10).

AFM 的另一个无法取代的功能是生理溶液中生物样品在基板表面的高分辨成像. 最近 Toshio Ando 等对生物研究方面的 AFM 成像技术进行了发展, 无论是成像速度还是针尖对样品施加的力方面, 都获得了巨大的进步. 这些发展使得我们可以直接观察单个生物大分子的结构的动态变化以及动态的相互作用, 而这个技术是目前其他仪器无法实现的 (图 11) [57]. 因此, 高速 AFM 将对生物科学的发展起到极其重大的推动作用. 另外, 最近在溶液中 AFM 成像达到的分辨率也会扩展 AFM 在生物研究中的应用.

随着越来越多的基于 AFM 的单分子力学方法相继被开发出来, 天然态蛋白的力学性质以及通过力学性质得到的结构学和功能学的性质已经得以确定. 尤其是近年来 AFM 单分子力谱技术取得了巨大的进步, 相信通过日益成熟的研究手段, 未来 AFM 单分子力谱在生物学研究中将会成为愈发强大的工具.

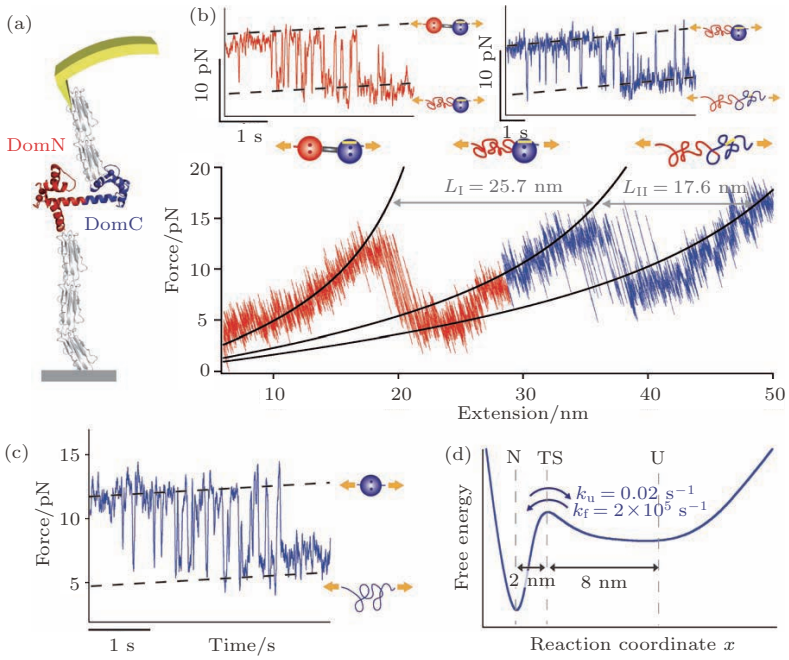


图 9 通过高稳定的 AFM 得到的钙调蛋白 (CaM) 的实验数据 (a) 实验装置示意图, 通过使用已知力学特性的 filamin 蛋白作为“把手”将 CaM 固定在 AFM 针尖与基板间; (b) 在 10 mM 钙离子浓度的情况下 CaM 的 N 端结构域 (DomN) 和 C 端结构域 (DomC) 的折叠态和去折叠态的相互转变, 其中红线代表 DomN, 蓝线代表 DomC, 通过蠕虫链拟合 (黑线) 来分辨 DomN 和 DomC. (c) 在 10 Mm 钙离子浓度下, 分离出的单个 DomC 的解折叠力和时间的关系; (d) 由数据重构出的蛋白质能量面. N 代表天然态, TS 表示转变态, U 代表去折叠态 [53]

Fig. 9. Experiment data on calmodulin protein by using low-drift AFM: (a) Schematic diagram of the AFM in this experiment, the calmodulin protein (CaM) is connected between cantilever tip and surface by using filamin domains as handles; (b) sample force-time profile of CaM at 10 mM Ca^{2+}, red lines represent the transition between folding and unfolding state of N-terminal domain of CaM (DomN), and those of DomC (C-terminal domain) are shown in blue, worm-like chain fit curves (black lines) are used to determine the contour length increase upon unfolding (ΔL), which enable the identification of individual domains; (c) force-time profiles of the transition region of individual DomC at 10 mM Ca^{2+}; (d) possible energy landscape for the folding of DomC at 10 mM Ca^{2+}. N represents native state; TS is transition state; U marks unfolded state [53].

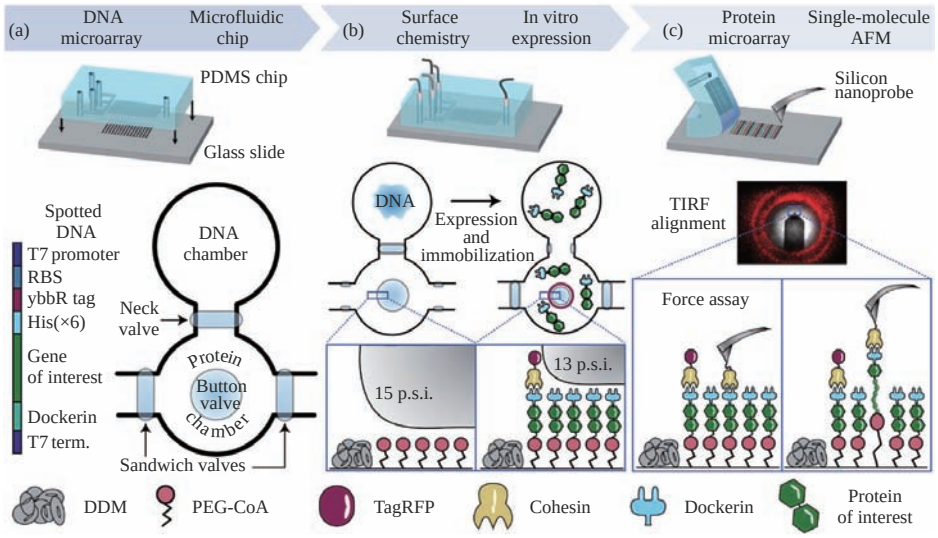


图 10 从基因到蛋白质力学测量的实验方法 通过微流控和体外表达相结合, 研究者可以直接将需要研究的蛋白表达并修饰于特定的位置, 再通过荧光方法定位, 最终用 AFM 对该蛋白进行力学测量 [55]

Fig. 10. A new process from DNA sequence to SMFS. By combing the use of microfluidic chip and DNA expression in vitro, researchers can now perform selective surface modification and express gene of interest in vitro directly. By using total-internal-reflection fluorescence/atomic force microscope (TIRF-AFM), the cantilever can be positioned in the center of the fluorescent rings in the protein array, performing SMFS measurements [55].

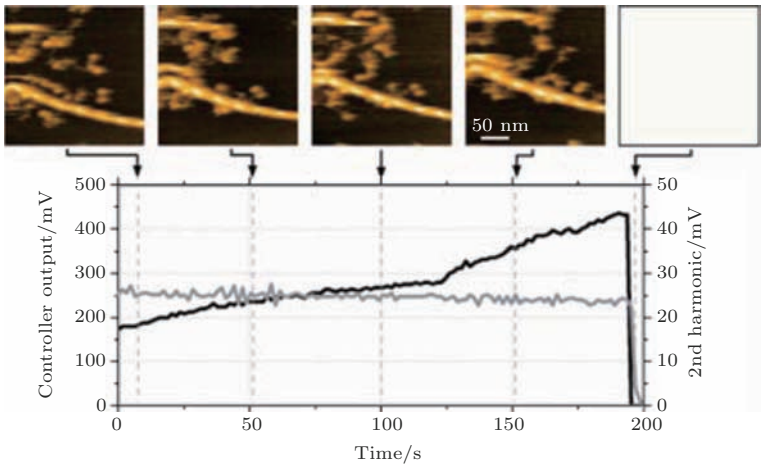


图 11 对附着在肌动蛋白纤维上的肌球蛋白 V 的连续成像 成像速度为 10 帧/s, 可以看到肌球蛋白在纤维上的行走, 上图是选取的五个时间点的成像结果 [57]

Fig. 11. Consecutive imaging of myosin V which is attached to actin filaments. The records were at a frame rate of 10 frames/s. The movement of the myosin can be showed by the photos. The above five images were taken at time points denoted by the arrow[57].

7 界面上的蛋白与固体相互作用

除此之外, 基于原子力显微镜的单分子力谱技术还可以用来研究蛋白与固体的相互作用. 在细胞的贴壁生长、细菌的吸附以及界面的生物膜的形成中, 蛋白和固体的相互作用起到非常重要的作用. 蛋白与固体的相互作用非常复杂, 涉及多种非特异的分子间相互作用, 比如疏水作用、配位作用、静电作用等.

当我们需要测量蛋白与固体的相互作用力时, 首先通过化学修饰的方法在针尖上修饰低密度的蛋白质, 使蛋白质通过共价键牢固地结合在针尖上. 实验时, 针尖靠近基板, 当针尖和基板接触之后, 由于蛋白质和固体基板间存在相互作用, 两者将结合, 随后针尖远离基板, 蛋白上施加的力逐渐增加, 最终两者解离, 针尖将不再受力. 力谱曲线中的峰则代表使蛋白和固体表面解离需要的断裂力. 通过分析断裂力的分布, 可以到的相互作用的动力学信息. 值得注意的是, 在力谱实验过程中, 和固体表面相互作用的蛋白数量可能不同, 如果有多个蛋白都和表面有相互作用的键产生, 则测量到的断裂力将不再能表征单分子的性质. 所以在实验过程中需要用各种手段来增加单分子事件的概率, 并降低多分子事件的概率. 最主要的方法就是调整针尖上蛋白的修饰浓度, 以及通过其他没有活性的基团修饰来稀释待研究蛋白的密度. 但是降低修饰密度会使得采样率也降低, 因此可能需要一万次以上的反复拉伸, 才可以得到足够多的拉伸曲线从而绘制出断裂力的分布直方图.

近年来, 在蛋白-表面相互作用的研究上也有长足发展. 比如Messersmith 小组对贻贝足丝蛋白和岩石表面的吸附过程的单分子研究. 研究不但发现足丝蛋白上的多巴对吸附过程的至关重要的作用, 还发现这种相互作用不只是简单的氢键, 而是一种配位作用 [58]. 更新的研究则发现, 足丝蛋白中的儿茶酚基团和固体产生了多样的相互作用, 因此足丝蛋白对不同的表面均有很好的吸附力 [59].

对蛋白和固体相互作用的研究揭示出吸附的机理, 阐明吸附过程中存在的相互作用种类, 并且可以定量测定蛋白-表面相互作用的力学参数, 这些研究得到的数据进而也指导我们设计和开发新型的仿生学材料. 因此具有重要并且无法取代的意义.

8 蛋白质力学从单分子到材料

弹性蛋白在很多生物力学过程和生物材料中作为最基本的结构单元, 提供所需要的弹性、力学强度、韧性和硬度. 理解这些基于蛋白的弹性生物材料的力学性质是一个多尺度的问题, 从原子和分子级别到宏观的级别. 揭示这些基本单元的原理对理解这个问题至关重要.

单分子力谱技术的发展提供了表征这些弹性

蛋白的力学性质的方法. 单分子原子力显微镜尤其适合研究弹性蛋白. 分子动力学模拟, 蛋白质工程和单分子AFM研究已经揭示出单个弹性蛋白分子设计的很多细节, 这些细节可以进一步指导我们对弹性蛋白的分子生物学工程. 研究者们正在从实验观察转为人工设计这些弹性蛋白, 使之具有特别的力学性质, 进而模仿甚至超越天然的弹性蛋白. Hongbin Li的研究组结合对多种蛋白力学性能的测试结果, 选择了两种合适的蛋, resilin和GB1, 通过融合, 模仿人类巨肌蛋白. 最终通过这样一种设计方案得到了一种力学性质特别好的仿生材料(图12)[23].

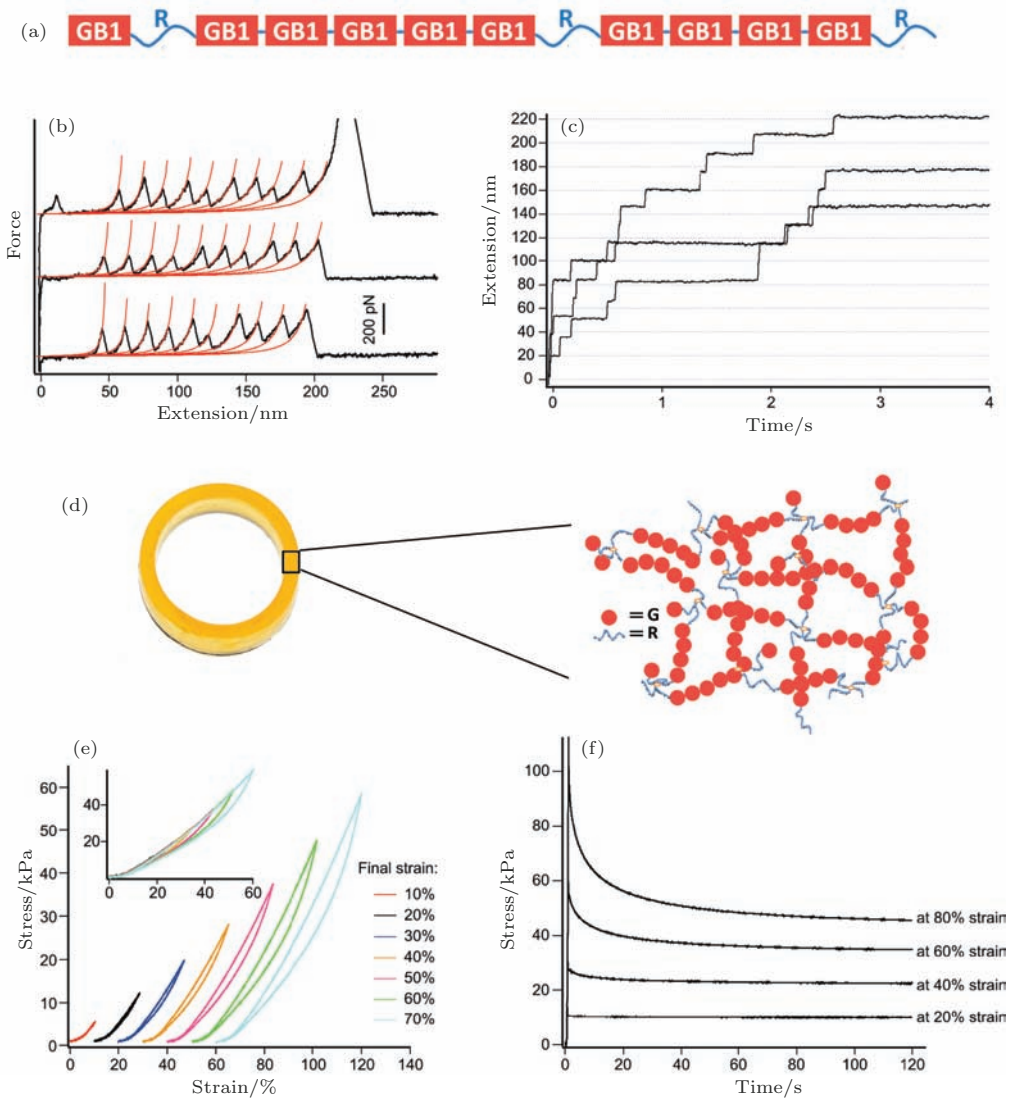


图12 通过自下而上的方法得到的基于弹性蛋白的生物材料 (a) 模仿巨肌蛋白设计的弹性蛋白GRG_5RG_4R. G代表GB1结构域, R代表resilin序列; (b) GRG_5RG_4R的力谱曲线, 开始一段比较平缓的曲线表示无结构的resilin序列的拉伸过程, 后面锯齿样图线为GB1解折叠过程; (c) GRG_5RG_4R的恒力拉伸曲线, 阶梯式的拉伸曲线是由GB1结构域解折叠所致; (d) 由GRG_5RG_4R制作的水凝胶环的照片以及其内部放大了的网状结构; (e) GRG_5RG_4R生物材料的应力-应变以及应力-松弛曲线; (f) GRG_5RG_4R生物材料在应变不变的情况下, 应力随时间的变化[23]

Fig. 12. Bottom-up approach can be used to rationally engineer the mechanical properties of elastomeric protein-based biomaterials: (a) Schematic of the sequence of an artificial elastomeric protein GRG_5RG_4R mimicking the sequence of muscle protein titin, G represents a GB1 domain and R represents the resilin repeat; (b) three typical force-extension curves of GRG_5RG_4R, the initial low-force spacer corresponds to the stretching of unstructured resilin sequences, and the sawtooth peaks correspond to the unfolding of GB1 domains; (c) three force-time traces for stepwise unfolding of GRG_5RG_4R under a constant force of 80 pN, each stair corresponds to the unfolding of a GB1 domain; (d) a picture of a ring-shape hydrogel made of GRG_5RG_4R protein and its proposed network structure; (e) and (f) the stress-strain and stress-relaxation curves for the hydrogels made of GRG_5RG_4R[23].

细胞的吸附一直以来都是生物学中非常重要的课题之一. 原子力显微镜的另外一个应用是测量单个细胞和基板的吸附过程, 进而研究细胞上的吸附蛋白的相互作用性质. 另外, 由于AFM可以直接测量蛋白和固体表面的相互作用, 而对这些相互作用的本质的理解将会直接应用于材料的设计, 例如对新型生物涂层材料以及水气界面的生物膜材料的研究起到指导作用. 此外, 比如真菌疏水蛋白形成的生物膜材料, 以及由儿茶酚构成的万能涂层, 这些都是在理解生物分子单分子层面的性质之后进而模仿设计的.

总之, 这些发现将在细节上指导我们自下而上设计蛋白质材料的力学特性, 并为我们的设计提供更多有用的信息.

参考文献

[1] Strong M 2004 *PLoS Biol.* **2** 305

[2] Berkemeier F, Bertz M, Xiao S, Pinotsis N, Wilmanns M, Grater F, Rief M 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 14139

[3] Bullard B, Garcia T, Benes V, Leake M C, Linke W A, Oberhauser A F 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 4451

[4] Scharnagl C, Reif M, Friedrich J 2005 *Biochim. Biophys. Acta* **1749** 187

[5] Neuman K C, Nagy A 2008 *Nat. Methods* **5** 491

[6] Rief M, Gautel M, Oesterhelt F, Fernandez J M, Gaub H E 1997 *Science* **276** 1109

[7] Oberhauser A F, Marszalek P E, Erickson H P, Fernandez J M 1998 *Nature* **393** 181

[8] Rief M, Gautel M, Schemmel A, Gaub H E 1998 *Biophys. J.* **75** 3008

[9] Rief M, Pascual J, Saraste M, Gaub H E 1999 *J. Mol. Biol.* **286** 553

[10] Rief M, Gautel M, Gaub H E 2000 *Adv. Exp. Med. Biol.* **481** 129

[11] Schwaiger I, Sattler C, Hostetter D R, Rief M 2002 *Nat. Mater.* **1** 232

[12] Urry D W, Parker T M 2002 *J. Muscle Res. Cell Motil.* **23** 543

[13] Guerette P A, Ginzinger D G, Weber B H, Gosline J M 1996 *Science* **272** 112

[14] Smith B L, Schaffer T E, Viani M, Thompson J B, Frederick N A, Kindt J, Belcher A, Stucky G D, Morse D E, Hansma P K 1999 *Nature* **399** 761

[15] Ardell D H, Andersen S O 2001 *Insect Biochem. Mol. Biol.* **31** 965

[16] Becker N, Oroudjev E, Mutz S, Cleveland J P, Hansma P K, Hayashi C Y, Makarov D E, Hansma H G 2003 *Nat. Mater.* **2** 278

[17] Elvin C M, Carr A G, Huson M G, Maxwell J M, Pearson R D, Vuocolo T, Liyou N E, Wong D C, Merritt D J, Dixon N E 2005 *Nature* **437** 999

[18] Lyons R E, Lesieur E, Kim M, Wong D C, Huson M G, Nairn K M, Brownlee A G, Pearson R D, Elvin C M 2007 *Protein Eng. Des. Sel.* **20** 25

[19] Heim M, Keerl D, Scheibel T 2009 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **48** 3584

[20] Wong J Y, McDonald J, Taylor-Pinney M, Spivak D I, Kaplan D L, Buehler M J 2012 *Nano Today* **7** 488

[21] Li H 2007 *Org. Biomol. Chem.* **5** 3399

[22] Li H 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 2643

[23] Li H, Cao Y 2010 *Acc. Chem. Res.* **43** 1331

[24] Hoffmann T, Tych K M, Hughes M L, Brockwell D J, Dougan L 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 15767

[25] Bell G I 1978 *Science* **200** 618

[26] Evans E, Ritchie K 1997 *Biophys. J.* **72** 1541

[27] Evans E, Ritchie K 1999 *Biophys. J.* **76** 2439

[28] Best R B, Li B, Steward A, Daggett V, Clarke J 2001 *Biophys. J.* **81** 2344

[29] Cao Y, Lam C, Wang M, Li H 2006 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **45** 642

[30] Cao Y, Li H 2007 *Nat. Mater.* **6** 109

[31] Brockwell D J, Beddard G S, Paci E, West D K, Olmsted P D, Smith D A, Radford S E 2005 *Biophys. J.* **89** 506

[32] Dietz H, Rief M 2004 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101** 16192

[33] Cao Y, Li H 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 512

[34] Sharma D, Perisic O, Peng Q, Cao Y, Lam C, Lu H, Li H 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 9278

[35] Balamurali M M, Sharma D, Chang A, Khor D, Chu R, Li H 2008 *Protein Sci.* **17** 1815

[36] Ng S P, Billings K S, Ohashi T, Allen M D, Best R B, Randles L G, Erickson H P, Clarke J 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 9633

[37] Perez-Jimenez R, Garcia-Manyes S, Ainavarapu S R, Fernandez J M 2006 *J. Biol. Chem.* **281** 40010

[38] Peng Q, Li H 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 1885

[39] Aggarwal V, Kulothungan S R, Balamurali M M, Saranya S R, Varadarajan R, Ainavarapu S R 2011 *J. Biol. Chem.* **286** 28056

[40] Puchner E M, Alexandrovich A, Kho A L, Hensen U, Schafer L V, Brandmeier B, Grater F, Grubmuller H, Gaub H E, Gautel M 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 13385

[41] Pernigo S, Fukuzawa A, Bertz M, Holt M, Rief M, Steiner R A, Gautel M 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 2908

[42] Cao Y, Yoo T, Li H 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 11152

[43] Grandbois M, Beyer M, Rief M, Clausen-Schaumann H, Gaub H E 1999 *Science* **283** 1727

[44] Cao Y, Balamurali M M, Sharma D, Li H 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 15677

[45] Cao Y, Li H 2008 *J. Mol. Biol.* **375** 316
[46] Brockwell D J, Paci E, Zinober R C, Beddard G S, Olmsted P D, Smith D A, Perham R N, Radford S E 2003 *Nat. Struct. Biol.* **10** 731
[47] Carrion-Vazquez M, Li H, Lu H, Marszalek P E, Oberhauser A F, Fernandez J M 2003 *Nat. Struct. Biol.* **10** 738
[48] Dietz H, Berkemeier F, Bertz M, Rief M 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 12724
[49] Hinterdorfer P, Dufrene Y F 2006 *Nat. Methods* **3** 347
[50] Muller D J, Dufrene Y F 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 261
[51] Hoffman T, Dougan L 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 4773
[52] Sullan R M A, Churnside A B, Nguyen D M, Bull M S, Perkins T T 2013 *Methods* **60** 131
[53] Junker J P, Ziegler F, Rief M 2009 *Science* **323** 633
[54] Schlierf M, Berkemeier F, Rief M 2007 *Biophys. J.* **93** 3989
[55] Otten M, Ott W, Jobst M A, Milles L F, Verdorfer T, Pippig D A, Nash M A, Gaub H E 2014 *Nat. Methods* **11** 1127
[56] Baumann F, Heucke S F, Pippig D A, Gaub H E 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 035109
[57] Ando T, Uchihashi T, Fukuma T 2008 *Prog. Surf. Sci.* **83** 337
[58] Lee H, Scherer N F, Messersmith P B 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 12999
[59] Li Y, Qin M, Li Y, Cao Y, Wang W 2014 *Langmuir* **30** 4358

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Mechanical properties of elastomeric proteins studied by single molecule force spectroscopy*

Zhou Hao-Tian[1)] Gao Xiang[1)] Zheng Peng[2)] Qin Meng[1)†] Cao Yi[1)‡] Wang Wei[1)]

1) (*School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China*)

(Received 30 May 2016; revised manuscript received 18 August 2016)

Abstract

Elastomeric proteins are a special class of proteins with unique mechanical functions. They bear, transduce mechanical forces inside cell, and serve as biomaterials of high elasticities and strengths outside cell. Depending on their functions, the mechanical properties of elastomeric proteins are very diverse. Some of them are of high mechanical stability and the others are of high extensibility and toughness. Although many elastomeric proteins are engineered for the applications in the fields of biomaterials and nanotechnology, the molecular determinant of the mechanical stability remains elusive. In this review, we summarize recent advances in the field of protein mechanics studied by using single molecule force spectroscopy. Force spectroscopy enables people to probe the unfolding properties of protein domains, thus paving the way for building special proteins with characteristic mechanical functions. To begin with, it is necessary to clarify the factors and their relations with the unfolding force, which is deduced based on Bell's expression. It turns out that the unfolding force is proportional to pulling speed when the speed is relatively small, and has a logarithmic relation in the high-speed approximation. After the external determinant of the force probe is clarified, some intrinsic factors are to be discussed. Hydrogen bound and electrostatic force, rather than covalent bond, contribute to the mechanical performances of proteins. Those interactions rely on the topology structures of protein molecules. By changing the structures of proteins, researchers now manage to change the mechanical characteristics of certain proteins. Since single protein

* Project supported by Six Talent Peaks Project in Jiangsu Province China and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21522402, 11374148, 11334004, 81121062).

† Corresponding author. E-mail: qinmeng@nju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: caoyi@nju.edu.cn

is unable to be detected by traditional optic microscope, three devices used to observe and manipulate single protein are introduced in the present paper. These include atomic force microscopy, magnetic tweezers and optical tweezers. Among them, a more detailed explanation of atomic force microscope (AFM) is provided, which briefly describes the basic mechanism and structure of AFM and possible explanation for the formation of force-extension curves. After that, several recent advances for improving the AFM based single molecule force spectroscopy techniques are highlighted. For example, Tom Perkins group [Sullan R M A, Churnside A B, Nguyen D M, Bull M S, Perkins T T 2013 *Methods* **60** 131] has discovered that the gold-stripped tip gives more accurate and reproducible results than a gold-coated one. Matthias Rief group [Schlierf M, Berkemeier F, Rief M 2007 *Biophys. J.* **93** 3989] has managed to increase the resolution of AFM, pushing it in pair with optical tweezers. Hermann Gaub *et al.* [Otten M, Ott W, Jobst M A, Milles L F, Verdorfer T, Pippig D A, Nash M A, Gaub H E 2014 *Nat. Methods* **11** 1127] combined the microfluidic chip and DNA expression in vitro to increase the yields of interpretable single-molecule interaction traces. Toshio Ando *et al.* [Ando T, Uchihashi T, Fukuma T 2008 *Prog. Surf. Sci.* **83** 337] have developed methods to increase the imaging speed of AFM. Finally, the rationally designing the mechanical properties of protein-based materials pioneered by Hongbin Li group is highlighted. They have discovered direct relationship between the mechanical properties of individual proteins and those of the protein materials. To sum up, with AFM, scientists now can explore mechanical properties of a wide range of proteins, which enables them to build biomaterials with exceptional mechanical features.

Keywords: single molecule force spectroscopy, atomic force microscopy, poly protein, biomaterials

PACS: 87.64.Dz, 87.80.–y, 87.80.Nj, 87.85.jf **DOI:** 10.7498/aps.65.188703

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

管腔结构软组织的三维形貌失稳

谢伟华　尹思凡　李博　曹艳平　冯西桥

Three-dimensional morphological wrinkling of cylindrical soft tissues

Xie Wei-Hua　Yin Si-Fan　Li Bo　Cao Yan-Ping　Feng Xi-Qiao

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 188704 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.188704
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188704
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

细菌运动中的物理生物学
Physical biology of bacterial motility
物理学报.2016, 65(17): 178703　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178703

低频振荡电位的能量和相位稳定性与偶极子电流活动相关性的仿真
Simulation on relationship between power/phase stability of low frequency oscillatory potentials and activity of dipole current
物理学报.2015, 64(14): 148701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.148701

一类弹性和阻尼双分段非线性约束系统周期响应特性研究
Cycle response characteristics research on a class of piecewise nonlinear elastic and damping double constraint system
物理学报.2015, 64(12): 124601　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124601

三维微纳米制造技术在癌症生物物理研究中的应用
3D micro/nano fabrication and its application in cancer biophysics
物理学报.2015, 64(5): 058705　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.058705

微环境促进的侵袭性肿瘤生长的元胞自动机模拟
Microenvironment-enhanced invasive tumor growth via cellular automaton simulations
物理学报.2015, 64(5): 058706　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.058706

专题: 软物质研究进展

管腔结构软组织的三维形貌失稳*

谢伟华 尹思凡 李博 曹艳平 冯西桥†

(清华大学工程力学系, 北京 100084)

(2016 年 8 月 4 日收到; 2016 年 8 月 17 日收到修改稿)

生物软组织生长失稳的研究, 有助于理解生物组织各种形貌的形成机制, 并为某些疾病的诊断和治疗提供参考. 本文基于连续介质力学方法, 利用体生长模型和增量变形理论, 分析了圆柱状生物软组织的三维形貌失稳. 结果表明, 在圆柱外边界自由时, 系统可能出现三种失稳形式——欧拉失稳、轴对称失稳和四方失稳; 而当圆柱外边界固定时, 系统可以发生轴对称失稳和四方失稳. 通过有限元模拟, 给出了在上述两种边界条件下圆柱状生物软组织失稳形貌的相图. 进而采用伪动力学方法, 研究了形貌的后屈曲演化特征.

关键词: 生物软组织, 生长, 管腔结构, 稳定性

PACS: 87.85.G–, 87.55.dh, 46.32.+x, 87.17.Pq **DOI:** 10.7498/aps.65.188704

1 引 言

生物体内许多器官具有柱状管腔结构, 它们在生理过程中发挥着至关重要的作用, 例如动物体内的气管承担着气体输运的任务, 血管负责血液的运输等. 管腔器官的内表面存在多种不同的几何形貌, 如人的空肠内壁存在轴对称形貌[1], 鸡的小肠绒毛具有六方形貌[2], 猫的食道内壁呈现环向和轴向耦合的形貌, 人体食道则具有环向褶皱[1]. 这些形貌的形成不仅与生物体的基因调控相关, 也与物理因素密不可分[3]. 生物软组织通常呈现非均匀的生长特征, 并由此产生残余应力, 进而影响软组织的形态. 当应力足够大时, 可导致结构失效或形貌转变, 例如产生裂纹和失稳等[4−6]. 本文主要关注软组织非均匀生长引起的形貌失稳.

近年来, 一些学者从弹性失稳的角度研究了圆柱管腔结构软组织的形貌形成机制[7−13]. 例如, Balbi 等[1] 首先将肠道黏膜等效成单层圆柱结构, 研究了其在生长作用下产生的四方失稳形貌. 之后, 他们[2] 将肠道处理成双层膜圆柱结构, 将黏膜层简化为内层, 将黏膜下层和肌肉层等效为外层, 研究了黏膜的二维、三维失稳模态. Shyer 等[12] 对鸡等动物的肠道表面形貌进行了实验观察和数值模拟, 揭示了动物的肠道在发育过程中产生不同形貌的力学机制. Han 等[14−17] 对人和动物体内的动脉、静脉和毛细血管等出现的弯曲和螺旋失稳形貌进行了研究, 解释了血管形貌形成的物理机制. 但是, 软组织产生不同失稳形貌的条件尚不清楚, 而且现有的工作主要集中于圆柱管腔结构的临界失稳上, 缺乏对其三维后屈曲演化的系统研究.

本文基于体生长模型和增量变形理论[9,18,19], 研究圆柱管腔结构在内层轴向生长时产生三维表面失稳形貌的物理机制, 讨论系统的几何、物理参数对临界失稳形貌的影响, 并利用有限元方法研究不同失稳模式的后屈曲形貌演化特征.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11432008, 11542005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fengxq@tsinghua.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

2 软组织失稳理论

2.1 管腔组织模型

考虑如图1所示的双层圆柱管腔结构, 内层为较硬的膜, 外层为软基底. 该模型可以模拟血管、肠道在不同环境下的生长与失稳. 例如, 可以将血管等效为双层圆柱结构的内层组织, 而血管外的基质等效为外层组织. 通过考虑外边界自由的双层圆柱失稳, 可分析血管周围的基质对血管失稳的影响[15,20]. 肠道的黏膜由内部的黏膜层、黏膜下层及外部的肌肉层组成, 外部的肌肉层提供约束和力学支撑[10,21−23], 故可以将其处理成固定约束. 建立如图1所示的柱坐标系, 初始构型 $\boldsymbol{X}(R,\Theta,Z)$ 中的内径为 A, 界面半径为 B, 外径为 C, 在生长后, 分别变形到当前构型 $\boldsymbol{x}(r,\theta,z)$ 中的 a, b 和 c. 假设圆柱的长度 L 在变形前后保持不变, 即约束圆柱两个端面 z 方向的位移. 从初始构型到当前构型的变形可用变形梯度张量 $\boldsymbol{F}=\mathrm{d}\boldsymbol{x}/\mathrm{d}\boldsymbol{X}$ 描述. 根据体生长理论, 可以将该乘法分解引入软组织的生长[18,24], 即将变形梯度张量表示为 $\boldsymbol{F}=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{G}$, 式中 $\boldsymbol{G}$ 为生长张量, $\boldsymbol{A}$ 为弹性变形张量.

基于不同管腔软组织所处的体内环境, 本文考虑两种类型的圆柱外表面边界条件, 其一是外表面自由, 如图1 (c) 所示; 其二是外表面固定, 如图1 (d) 所示. 在血管、肠道和气管等生物组织中, 圆柱内层的弹性模量大于外层的弹性模量, 因此本文假设 $\mu_{\mathrm{m}}>\mu_{\mathrm{s}}$, 其中 μ 为剪切模量, 下标 m 和 s 分别代表内层和外层的参数.

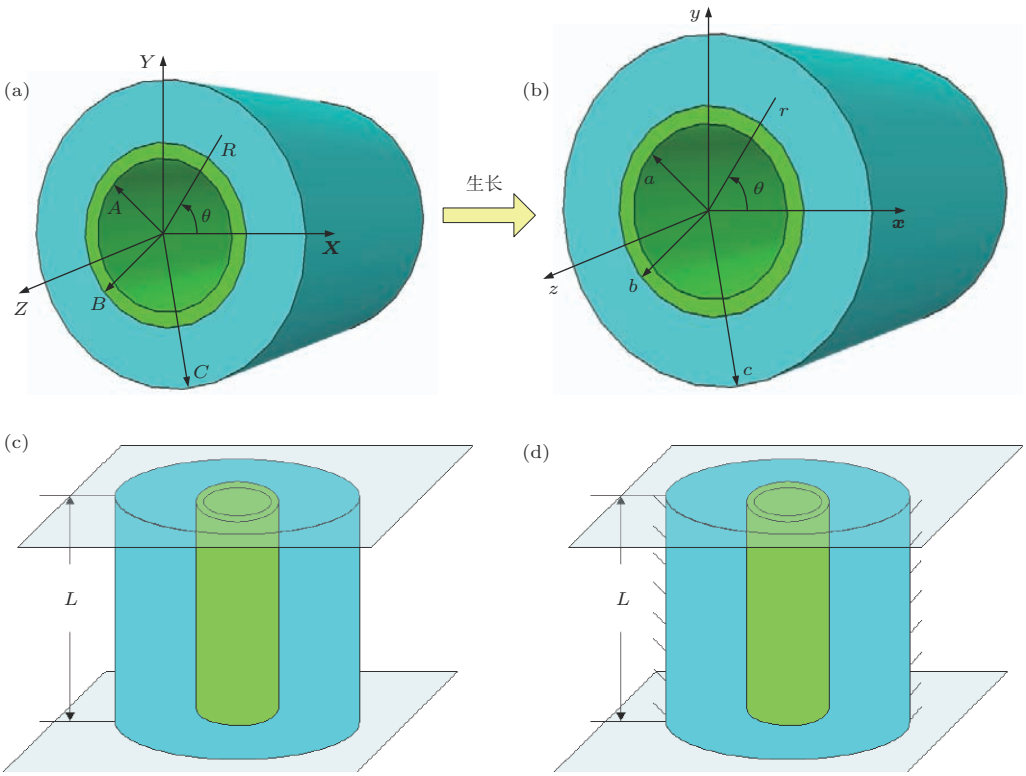


图1 圆柱管腔结构示意图 (a) 初始构型; (b) 当前构型; (c) 外表面自由边界示意图; (d) 外表面固定边界示意图

Fig. 1. Schematic diagram of a cylindrical lumen: (a) Initial state; (b) current state; (c) free boundary conditions; (d) fixed boundary conditions.

2.2 应力分析

生物体内组织的非均匀生长会产生残余应力. 对于本文研究的双层圆柱管状软组织, 通常外层的生长比内层慢, 导致内层产生压缩残余应力. 假设在内层和外层内各自均匀生长, 在这种情况下, 残余应力的水平仅取决于内层与外层生长的差别, 而与各自生长的幅值无关. 不失一般性, 本文仅考虑内层生长, 而外层不发生生长的情况. 采用不可压缩新胡克本构模型模拟软组织的力学响应, 其应变能函数表示为 $W=\dfrac{\mu}{2}\left(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2-3\right)$, 其中 $\alpha_i(i=1,2,3)$ 为弹性变形张量 $\boldsymbol{A}$ 的主值. 在失稳发

生前, 系统处于轴对称变形状态, 即$r=r(R)$, 由于约束了圆柱两个端面的z方向位移, 变形梯度张量$\boldsymbol{F}$在z方向的主值分量为1, 非对角线元素均为零, 即$\boldsymbol{F}=\mathrm{diag}(\partial r/\partial R, r/R, 1)$. 生长张量$\boldsymbol{G}$具有三个方向分量, 表示为$\boldsymbol{G}=\mathrm{diag}(g_1, g_2, g_3)$, 其中$g_i$为生长比. 由乘法分解$\boldsymbol{F}=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{G}$, 可知弹性变形张量$\boldsymbol{A}=\mathrm{diag}\left(g_3\alpha^{-1}, \alpha, g_3^{-1}\right)$, 其中$\alpha=r/(g_2R)$. 忽略体积力, 系统的平衡方程在当前构型中可由Cauchy应力张量$\boldsymbol{\sigma}$表示为$\nabla\cdot\boldsymbol{\sigma}=0$, 其在柱坐标系下的分量形式为

$$\begin{aligned}\frac{\partial\sigma_{rr}}{\partial r}+\frac{1}{r}(\sigma_{rr}-\sigma_{\theta\theta})&=0,\\ \frac{1}{r}\frac{\partial\sigma_{\theta\theta}}{\partial\theta}&=0,\\ \frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial z}&=0.\end{aligned}\tag{1}$$

本构关系可由应变能函数W表示为$\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{A}\cdot(\partial W/\partial\boldsymbol{A})-p\boldsymbol{I}$, 其中$\boldsymbol{I}$为单位张量. 代入新胡克应变能函数表达式, 可得径向应力$\sigma_{rr}=\mu g_3^2\alpha^{-2}-p$, 环向应力$\sigma_{\theta\theta}=\mu\alpha^2-p$, 轴向应力$\sigma_{zz}=\mu g_3^{-2}-p$, 其中$p$为拉格朗日乘子. 引入$p$, 可以保证弹性变形的体积不可压缩条件. 在给定边界条件下求解(1)式, 即得失稳前软组织的生长平衡构型.

2.3 稳定性分析

假设增量形式位移场为$\dot{\boldsymbol{x}}=u(r,\theta,z)\boldsymbol{e}_r+v(r,\theta,z)\boldsymbol{e}_\theta+w(r,\theta,z)\boldsymbol{e}_z$, 其中$u, v$和$w$为增量位移; $\boldsymbol{e}_r$, $\boldsymbol{e}_\theta$和$\boldsymbol{e}_z$分别为径向、环向和轴向的单位基矢量. 在柱坐标系中, 增量形式的变形梯度张量为

$$\dot{\boldsymbol{F}}_0=\begin{bmatrix}\dfrac{\partial u}{\partial r} & \dfrac{1}{r}\left(\dfrac{\partial u}{\partial\theta}-v\right) & \dfrac{\partial u}{\partial z}\\ \dfrac{\partial v}{\partial r} & \dfrac{1}{r}\left(\dfrac{\partial v}{\partial\theta}+u\right) & \dfrac{\partial v}{\partial z}\\ \dfrac{\partial w}{\partial r} & \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial w}{\partial\theta} & \dfrac{\partial w}{\partial z}\end{bmatrix}.\tag{2}$$

弹性本构的体积不可压缩条件要求增量变形满足$\mathrm{tr}\left(\dot{\boldsymbol{F}}_0\right)=0$[9], 由此可得

$$\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{1}{r}\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}+u\right)+\frac{\partial w}{\partial z}=0.\tag{3}$$

双层圆柱的三维失稳可能同时产生沿环向和轴向的形貌, 因此假设其增量位移具有如下形式[25]:

$$\begin{aligned}u(r,\theta,z)&=\tilde{u}(r)\cos(m\theta)\cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right),\\ v(r,\theta,z)&=\tilde{v}(r)\sin(m\theta)\cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right),\\ w(r,\theta,z)&=\tilde{w}(r)\cos(m\theta)\cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right),\\ \dot{p}(r,\theta,z)&=\tilde{\dot{p}}(r)\cos(m\theta)\cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right),\end{aligned}\tag{4}$$

式中m和n为非负整数. 为方便起见, 假设$N=\pi n/L$. (4)式的位移模式包括了几种常见的临界失稳形貌: 当$m=0$, $n\neq0$时, 为轴对称的失稳形貌; 当$m\neq0$, $n=0$时, 为环向失稳形貌; 当$m=1$, $n=1$时, 为欧拉失稳形貌; 当$m>1$, $n>1$时, 为四方失稳形貌. 将位移模式(4)式代入柱坐标系的平衡方程和边界条件, 并联立不可压缩条件(3)式, 可得平衡方程的增量形式为:

$$\begin{aligned}&c_1\tilde{u}''+c_2\tilde{u}'+c_3\tilde{u}+c_4\tilde{w}'''\\ &+c_5\tilde{w}''+c_6\tilde{w}'+c_7\tilde{w}=0,\\ &b_1\tilde{u}'''+b_2\tilde{u}''+b_3\tilde{u}'+b_4\tilde{u}\\ &+b_5\tilde{w}''+b_6\tilde{w}'+b_7\tilde{w}=0.\end{aligned}\tag{5}$$

式中参数b_1—b_7和c_1—c_7的表达式如下:

$$\begin{aligned}c_1&=N,\\ c_2&=\frac{N(-g_3^2+2g_3\Gamma\alpha^2+2\alpha^4)}{g_3^2r},\\ c_3&=-\frac{1}{g_3^4r^2}\{N[3g_3^4+(N^2r^2-4g_3^3\Gamma)\alpha^2\\ &\quad+g_3^2(-2+m^2)\alpha^4+2g_3\Gamma\alpha^6]\},\\ c_4&=1,\\ c_5&=\frac{-3g_3+4\alpha^2}{g_3r},\\ c_6&=\frac{3g_3^4-(N^2r^2+4g_3^3\Gamma)\alpha^2-g_3^2m^2\alpha^4}{g_3^4r^2},\\ c_7&=\frac{2\alpha^4(g_3N^2r^2+m^2\Gamma\alpha^2)}{g_3^3r^3},\\ b_1&=1,\\ b_2&=\frac{2(g_3+\Gamma\alpha^2)}{g_3r},\\ b_3&=-\frac{g_3^4+(N^2r^2-2g_3^3\Gamma)\alpha^2+g_3^2m^2\alpha^4}{g_3^4r^2},\\ b_4&=\frac{g_3^4-(N^2r^2+2g_3^3\Gamma)\alpha^2+g_3^2m^2\alpha^4}{g_3^4r^3},\\ b_5&=N+\frac{m^2}{Nr^2},\\ b_6&=\frac{g_3(-m^2+N^2r^2)+2(m^2+N^2r^2)\Gamma\alpha^2}{g_3Nr^3},\\ b_7&=-\frac{(m^2+N^2r^2)\alpha^2(N^2r^2+g_3^2m^2\alpha^2)}{g_3^4Nr^4},\end{aligned}$$

$\Gamma = g_2/g_1$.

自由边界条件为

$$d_1\tilde{u}' + d_2\tilde{u} + d_3\tilde{w}'' + d_4\tilde{w}' + d_5\tilde{w} = 0, \quad (6)$$

$$e_1\tilde{u}'' + e_2\tilde{u}' + e_3\tilde{u} + e_4\tilde{w}' = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\mu g_3^2(-N\tilde{u} + \tilde{w}')}{\alpha^2} = 0, \quad (8)$$

式中

$$d_1 = \frac{2N\mu g_3^2}{\alpha^2},$$

$$d_2 = \frac{N\mu(g_3^2 - 2g_3\Gamma\alpha^2 + \alpha^4)}{r\alpha^2},$$

$$d_3 = \frac{\mu g_3^2}{\alpha^2},$$

$$d_4 = -\frac{\mu g_3(g_3 - 2\Gamma\alpha^2)}{r\alpha^2},$$

$$d_5 = -\frac{\mu N^2}{g_3^2} - \frac{\mu m^2\alpha^2}{r^2},$$

$$e_1 = -\frac{\mu g_3^2 r}{\alpha^2}, \quad e_2 = -\frac{\mu g_3^2}{\alpha^2},$$

$$e_3 = \frac{\mu g_3^2(1-m^2)}{r\alpha^2}, \quad e_4 = -\frac{\mu r N g_3^2}{\alpha^2}.$$

固定边界条件为

$$\tilde{u} = 0, \quad \tilde{u}' = 0, \quad \tilde{w} = 0. \quad (9)$$

界面处连接条件为

$$\langle\tilde{u}\rangle = 0, \quad \langle\tilde{u}'\rangle = 0, \quad \langle\tilde{w}\rangle = 0,$$

$$\langle d_1\tilde{u}' + d_2\tilde{u} + d_3\tilde{w}'' + d_4\tilde{w}' + d_5\tilde{w}\rangle = 0,$$

$$\langle e_1\tilde{u}'' + e_2\tilde{u}' + e_3\tilde{u} + e_4\tilde{w}'\rangle = 0,$$

$$\left\langle \frac{\mu g_3^2(-N\tilde{u} + \tilde{w}'')}{\alpha^2} \right\rangle = 0, \quad (10)$$

式中 $\langle\cdot\rangle$ 表示物理量在界面处的跳跃值.

联立平衡方程、边界条件以及界面连续条件, 可将稳定性分析转化为特征值问题, 从而求得失稳的临界条件. 下面针对圆柱外表面自由边界条件和固定边界条件, 分别求解生长产生的应力场及其失稳发生的临界条件.

3 外表面自由的轴向生长失稳

3.1 应力和变形

由材料的不可压缩条件可知 $\det(\boldsymbol{A}) = 1$. 令 $J = \det(\boldsymbol{F}) = \det(\boldsymbol{G})$, 则 $r\partial r/\partial R = J$, 对此式积分, 得

$$r^2 - a^2 = J_{\rm m}\left(R^2 - A^2\right) \quad (A \leqslant R \leqslant B),$$

$$r^2 - c^2 = J_{\rm s}\left(R^2 - C^2\right) \quad (B \leqslant R \leqslant C), \quad (11)$$

式中 $J_{\rm m} = g_{1\rm m}g_{2\rm m}g_{3\rm m}$, $J_{\rm s} = g_{1\rm s}g_{2\rm s}g_{3\rm s}$. 由于圆柱的内外表面均为自由边界条件, 因此可先求解应力场, 进而得到参数 a 和 c 的值. 将径向平衡方程用 α 表示为

$$\frac{\partial\sigma_{rr}}{\partial\alpha} = \frac{\mu\left(\alpha^2 - g_3^2\alpha^{-2}\right)}{\alpha - \alpha^3 g_2 g_1^{-1} g_3^{-1}}. \quad (12)$$

对于双层圆柱的自由边界条件, 在 $\alpha_{\rm m} = \alpha_{am} = a/(g_{2\rm m}A)$ 及 $\alpha_{\rm s} = \alpha_{\rm cm} = c/(g_{2\rm s}C)$ 处, $\sigma_{rr}(\alpha) = 0$; 并利用界面法向应力和位移连续条件, 在 $\alpha_{\rm m} = \alpha_{bm}$ 及 $\alpha_{\rm s} = \alpha_{bs}$ 处, $\sigma_{rr\rm m} = \sigma_{\theta\theta\rm s}$. 联立以上各式, 可求解生长产生的应力场. 对于外边界自由的情况, 难以得到应力场的解析表达式, 本文通过数值方法求解.

选取参数为 $A/C = 0.45$, $B/C = 0.5$, $L/C = 2$ 和 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s} = 20$. 以下如无特殊说明, 均取此组参数. 假设圆柱内层发生轴向生长, 外层不生长, 取生长比为 $g_{1\rm m} = g_{2\rm m} = g_{1\rm s} = g_{2\rm s} = g_{3\rm s} = 1$, $g_{3\rm m} = 1.05$, 得到的应力场如图 2 所示. 可知, 在内层和外层的界面 $R = B$ 处, 法向应力 σ_{rr} 连续, 但是由于内层和外层的材料参数不同, $\sigma_{\theta\theta}$ 和 σ_{zz} 在界面处出现突跳、不连续的现象.

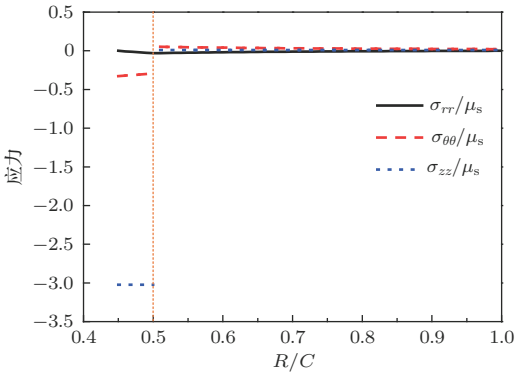


图 2 圆柱外边界自由时, 轴向生长产生的应力

Fig. 2. Stresses induced by axial growth under free boundary condition.

3.2 临界失稳分析

联立平衡方程 (5)、边界条件 (6)—(9) 式和界面连续条件 (10) 式, 可将转化为特征值问题求解, 得到发生形貌失稳时的临界生长比和波数. 具体方法为: 对于每组 (m, n) , 利用打靶法得到对应的生长比 g, 找到使得生长比 g 达到最小值的 (m, n) 组合, 此时系统的总势能最小, 对应于临界失稳状态. 得到的 m 和 n 即为临界波数, 对应的生长

比即为临界生长比 $g_{\rm cr}$. 假设圆柱内层发生轴向生长, 即 $\boldsymbol{G}=\mathrm{diag}\,(1,1,g)$, 而外层的基底不生长, 即 $g_{1\rm m}=g_{2\rm m}=g_{1\rm s}=g_{2\rm s}=g_{3\rm s}=1$, $g_{3\rm m}>1$. 图3给出了不同特征长度 L/C 下, 临界生长比 $g_{\rm cr}$ 随模量比 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ 的变化曲线. 固定圆柱特征长度 L/C, 随着 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ 的增大, $g_{\rm cr}$ 减小, 与二维失稳的结果一致.

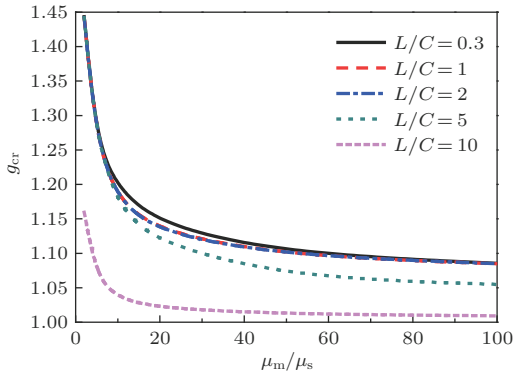


图3 内层与外层材料的模量比 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ 对临界生长比 $g_{\rm cr}$ 的影响

Fig. 3. Effect of modulus ratio $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ on critical growth ratio $g_{\rm cr}$.

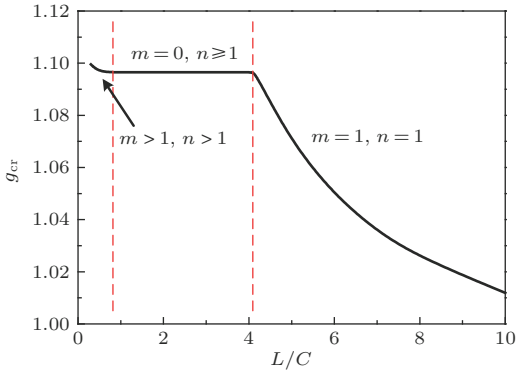


图4 临界生长比 $g_{\rm cr}$ 随着圆柱长度 L/C 的变化

Fig. 4. Variation of the critical growth ratio $g_{\rm cr}$ with respect to the cylinder length L/C.

图4给出了临界生长比 $g_{\rm cr}$ 随圆柱特征长度 L/C 的变化曲线, 其中取 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}=50$. 当 L/C 增大时, $g_{\rm cr}$ 先减小; 当 L/C 处于中间某一范围时, $g_{\rm cr}$ 基本不变; 继续增大 L/C 时, $g_{\rm cr}$ 减小. 当 L/C 变化时, 临界失稳的形貌也会发生变化. 当圆柱长度较短时 (如 $L/C=0.3$), 临界失稳形貌为四方形貌, 即 $m>1$, $n>1$. 当圆柱长度在适中范围时 (如 $L/C=2$), 临界失稳的形貌为轴对称形貌, 即 $m=0$, $n\geqslant 1$, 此时临界生长比 $g_{\rm cr}$ 不随长度变化. 在这两种情况下, 失稳模式表现出局部化, 即发生表面失稳. 当长度继续变长时 (如 $L/C=5$), 临界失稳表现为欧拉失稳形貌, 即 $m=1$, $n=1$, 此时内层膜和外层基底发生整体欧拉失稳. 这表明圆柱长度 L/C 对临界失稳的形貌和发生条件都有较大影响.

生物系统内管腔组织的黏膜层发生病变时, 可能导致黏膜层厚度的变化, 进而导致表面失稳形貌发生变化, 产生与正常软组织不同的形貌. 因此探讨黏膜层厚度变化对失稳形貌的影响对软组织病变具有临床参考意义. 下面讨论内层厚度 $H_{\rm m}/C$ ($H_{\rm m}=B-A$) 对失稳形貌的影响. 改变 $H_{\rm m}/C$ 的值, 结果如图5所示, 其中参数取值为 $B/C=0.5$ 和 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}=100$. 可见, 临界生长比 $g_{\rm cr}$ 随内层厚度 $H_{\rm m}/C$ 的增大而增大. 此外, 可以发现在 $H_{\rm m}/C=0.065$ 处, 曲线出现拐点. 该拐点对应于失稳形貌发生转变: 在内层较薄时, 出现轴对称失稳形貌 ($m=0$, $n\geqslant 1$); 而当内层较厚时, 出现四方失稳形貌 ($m>1$, $n>1$).

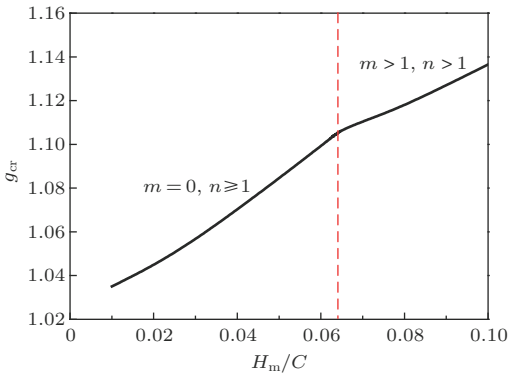


图5 临界生长比 $g_{\rm cr}$ 随膜厚 $H_{\rm m}/C$ 的变化

Fig. 5. Variation of the critical growth ratio $g_{\rm cr}$ with respect to the film thickness $H_{\rm m}/C$.

我们利用有限元程序 Abaqus 对上述理论解进行验证. 在模拟中, 内层设置为线弹性近似不可压缩材料 (取泊松比 $\nu=0.49$), 外层设置为超弹性不可压缩材料, 采用二阶杂交单元 C3D20RH 划分网格. 图6给出了有限元模拟得到的临界失稳形貌. 可见, 模量比 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ 和长度 L/C 对双层圆柱管腔结构的临界失稳形貌有显著影响, 在不同模量比和长度的情况下, 系统出现三种不同形貌的失稳, 即欧拉失稳、轴对称失稳和四方失稳, 与理论分析结果一致. 由图可知, 当 $L/C=2$ 时, 随着模量比 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ 的增大, 轴对称形貌的临界失稳波数减小, 波长增大.

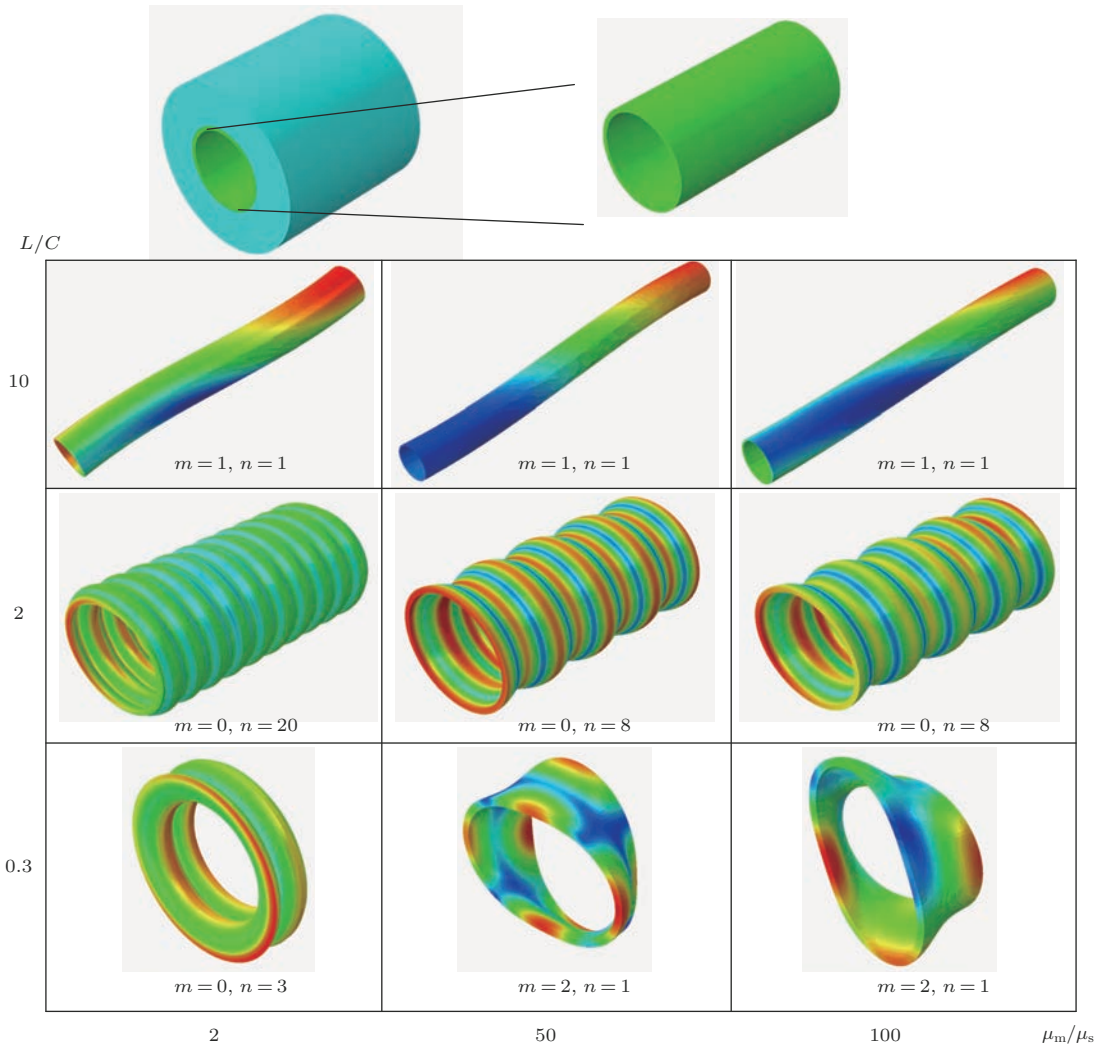


图 6 有限元模拟得到的临界失稳形貌图

Fig. 6. Critical buckling modes obtained from finite element simulations.

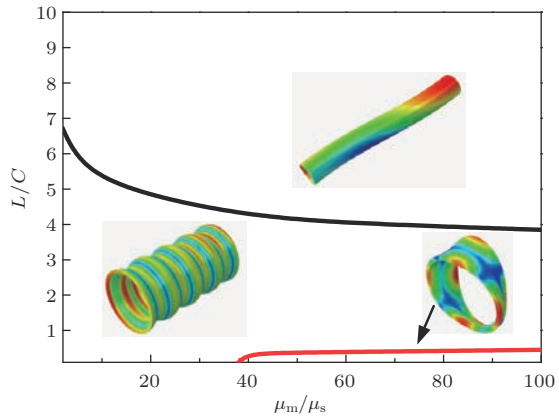


图 7 临界失稳形貌相图

Fig. 7. Phase diagram of critical buckling modes.

为了更清楚地显示 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ 和 L/C 对临界失稳形貌的影响, 可通过理论求解建立三种形貌的相图, 如图 7 所示. 对于圆柱外边界自由的情况, 主要出现欧拉失稳形貌和轴对称失稳形貌, 在小部分参数下会出现四方失稳. 原因在于当外边界自由时, 系统的环向约束相对较弱, 轴向生长不容易产生较大的环向应力, 四方形貌较难出现.

3.3 后屈曲形貌演化

临界失稳分析表明, 改变系统的几何和物理参数, 可能出现三种不同的临界失稳形貌, 本节采用有限元模拟分析这三种临界失稳形貌的后屈曲行为. 采用伪动力学方法模拟后屈曲演化, 将 Buckle 分析得到的节点位移乘以较小的系数后作为初始扰动, 引入构型中. 约束圆柱两端的轴向位移, 圆柱内外表面均为自由边界条件. 下面分别给出四方形貌、轴对称形貌和欧拉失稳形貌的后屈曲演化.

参数选取为 $A = 0.45$, $B = 0.5$, $C = 1$,

$L = 0.3$ 和 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s} = 100$, 模拟结果为四方形貌, 验证了理论结果. 后屈曲演化如图 8 所示, 初始失稳形貌为四方形貌, 随着内层生长量的增加, 波幅不断增大, 如图 8 (b) 和图 8 (c).

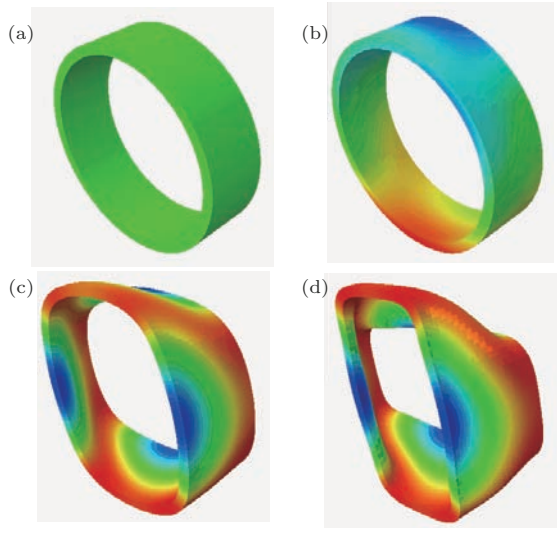


图 8 四方形貌的后屈曲演化

Fig. 8. Postbuckling evolution of square checkerboard morphology.

对于轴对称失稳, 选取参数 $A = 0.45$, $B = 0.5$, $C = 1$, $L = 1.5$ 及 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s} = 100$. 图 9 显示了后屈曲演化过程. 系统临界屈曲的形貌为轴对称形貌, 如图 9 (b). 随着生长量的增加, 轴对称形貌的波幅增大, 如图 9 (c). 继续增大生长比, 轴对称性被打破, 演化成六方的失稳形貌. 外层约束的存在, 使得系统除了产生轴向应力之外, 也产生了环向的压应力, 诱发系统产生环向失稳. 随着生长量的增大, 轴对称形貌被打破, 产生了环向和轴向耦合的六方形貌. 轴对称形貌向六方形貌的演化可以释放更多的弹性势能.

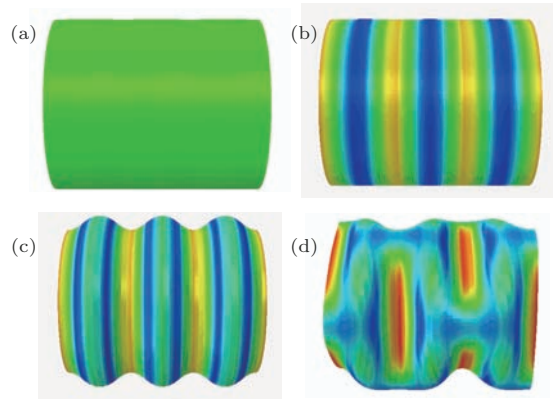


图 9 轴对称形貌的后屈曲演化

Fig. 9. Postbuckling evolution of axisymmetric wrinkling mode.

对欧拉失稳形貌的后屈曲演化, 参数选取为 $A = 0.45$, $B = 0.5$, $C = 8$, $L = 1.5$ 及 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s} = 60$. 当生长比超过临界生长比时, 出现欧拉失稳, 如图 10 (b). 随着生长比的增加, 欧拉失稳的波幅不断增大, 如图 10 (c). 继续增大生长比, 可导致端部周围产生波长较小的局部失稳, 形成多级形貌, 如图 10 (d) 和图 10 (e). 局部失稳出现的原因在于此处受到较大的压应力. 图 10 (f) 显示了外层的变化模式, 可见在欧拉失稳中, 外层和内层会一起发生变形. 这种全局欧拉失稳形貌与血管在基体组织中的一些形貌相类似.

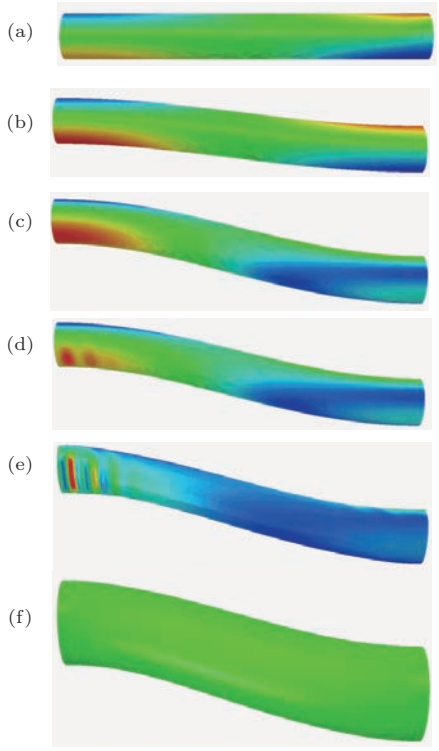


图 10 欧拉失稳形貌的后屈曲演化

Fig. 10. Postbuckling evolution of Euler wrinkling morphology.

4 外表面固支圆柱的轴向生长失稳

4.1 生长产生的应力和变形

当圆柱外表面固支时, 外边界条件为 $r(C) = C$. 积分 $r\partial r/\partial R = J$ 可得内层和外层的变形场分别为:

$$r^2 - a^2 = J_{\rm m}\left(R^2 - A^2\right) \quad (A \leqslant R \leqslant B),$$
$$r^2 - C^2 = J_{\rm s}\left(R^2 - C^2\right) \quad (B \leqslant R \leqslant C). \quad (13)$$

由 $r = b$ 处位移连续的条件, 可得 $a^2 = C^2 + J_{\rm s}\left(B^2 - C^2\right) - J_{\rm m}\left(B^2 - A^2\right)$. 通过平衡方程式、

外边界条件和内边界条件 $\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}=0$, 可得内层的应力场为:

$$\begin{aligned}\sigma_{rrm}=&\frac{\mu_{\rm m}g_{3\rm m}}{2g_{1\rm m}}\left[g_{1\rm m}g_{3\rm m}\left(\frac{1}{\alpha_{\rm m}^2}-\frac{1}{\alpha_{am}^2}\right)\right.\\&+2g_{2\rm m}\ln\left(\frac{\alpha_{am}}{\alpha_{\rm m}}\right)+\left(-\frac{g_{1\rm m}^2}{g_{2\rm m}}+g_{2\rm m}\right)\\&\left.\times\ln\left(\frac{g_{1\rm m}g_{3\rm m}-g_{2\rm m}\alpha_{\rm m}^2}{g_{1\rm m}g_{3\rm m}-g_{2\rm m}\alpha_{am}^2}\right)\right],\\\sigma_{\theta\theta\rm m}=&\mu_{\rm m}\alpha_{\rm m}^2-\mu_{\rm m}g_{3\rm m}^2\alpha_{\rm m}^{-2}+\sigma_{rrm},\\\sigma_{zzm}=&\mu_{\rm m}g_{3\rm m}^{-2}-\mu_{\rm m}g_{3\rm m}^2\alpha_{\rm m}^{-2}+\sigma_{rrm},\end{aligned}\tag{14}$$

式中 $\alpha_{am}=a/(Ag_{2\rm m})$, $\alpha_{\rm m}^2=\dfrac{J_{\rm m}\left(R^2-A^2\right)+a^2}{R^2g_{2m}^2}$.

外层的应力场为:

$$\begin{aligned}\sigma_{rrs}=&\sigma_{rrm}\big|_{\alpha_{\rm m}=\alpha_{bm}}+\frac{\mu_{\rm s}g_{3\rm s}}{2g_{1\rm s}}\left[g_{1\rm s}g_{3\rm s}\left(\frac{1}{\alpha_{\rm s}^2}-\frac{1}{\alpha_{bs}^2}\right)\right.\\&+2g_{2\rm s}\ln\left(\frac{\alpha_{bs}}{\alpha_{\rm s}}\right)+\left(-\frac{g_{1\rm s}^2}{g_{2\rm s}}+g_{2\rm s}\right)\\&\left.\times\ln\left(\frac{g_{1\rm s}g_{3\rm s}-g_{2\rm s}\alpha_{\rm s}^2}{g_{1\rm s}g_{3\rm s}-g_{2\rm s}\alpha_{bs}^2}\right)\right],\\\sigma_{\theta\theta\rm s}=&\mu_{\rm s}\alpha_{\rm s}^2-\mu_{\rm s}g_{3\rm s}^2\alpha_{\rm s}^{-2}+\sigma_{rrs},\\\sigma_{zzs}=&\mu_{\rm s}g_{3\rm s}^{-2}-\mu_{\rm s}g_{3\rm s}^2\alpha_{\rm s}^{-2}+\sigma_{rrs},\end{aligned}\tag{15}$$

式中 $\alpha_{bs}=b/(Bg_{2\rm s})$, $\alpha_{bm}=b/(Bg_{2\rm m})$, $\alpha_{\rm s}^2=[J_{\rm s}\left(R^2-A^2\right)+C^2]/(R^2g_{2\rm s}^2)$.

4.2 临界失稳分析

下面对于生长比 $g_{1\rm m}=g_{2\rm m}=g_{1\rm s}=g_{2\rm s}=g_{3\rm s}=1$, $g_{3\rm m}>1$ 的情况, 讨论不同材料参数和几何参数对临界生长比和临界形貌的影响. 由理论解可知, 圆柱的长度 L/C 对临界生长比和临界失稳形貌影响较小. 因此, 本节仅讨论模量比 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ 和内层厚度 $H_{\rm m}/C$ 的影响.

临界生长比 $g_{\rm cr}$ 随内外层模量比 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ 的变化规律如图 11 所示, 其中选取参数 $A/C=0.45$, $B/C=0.5$ 和 $L/C=2$. 结果表明, 随模量比 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ 的增大, $g_{\rm cr}$ 逐渐减小. 此外, 当 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}<17$ 时, 临界失稳的模态为轴对称形貌; 当 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}\geqslant 17$ 时, 临界失稳为四方形貌. 内层厚度 $H_{\rm m}/C$ 对临界失稳结果也有较大的影响.

临界生长比 $g_{\rm cr}$ 随 $H_{\rm m}/C$ 的变化曲线如图 12 所示, 其中选取参数 $B/C=0.5$, $L/C=2$ 和 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}=20$. $g_{\rm cr}$ 随着 $H_{\rm m}/C$ 的增大而增大. 在 $H_{\rm m}/C=0.057$ 处, 曲线存在一个拐点, 对应着临界失稳形貌的转变点. 当 $H_{\rm m}/C<0.057$ 时, 系统发生轴对称失稳; 而当 $H_{\rm m}/C\geqslant 0.057$ 时, 系统发生四方失稳.

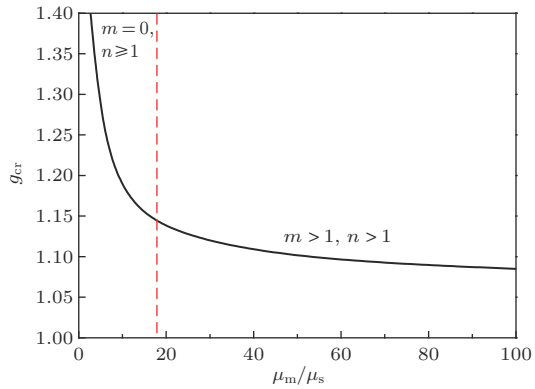


图 11 临界生长比 $g_{\rm cr}$ 随模量比 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ 的变化

Fig. 11. Variation of the critical growth ratio $g_{\rm cr}$ with respect to the modulus ratio $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$.

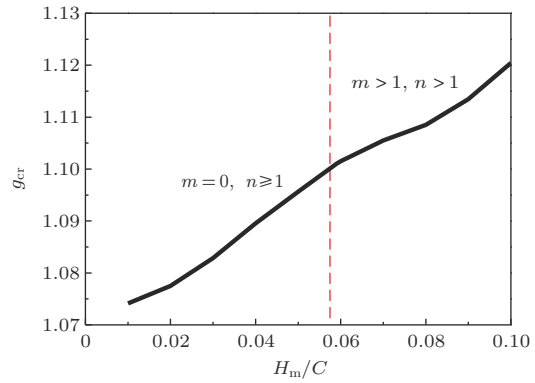


图 12 临界生长比 $g_{\rm cr}$ 随无量纲化的内层厚度 $H_{\rm m}/C$ 的变化

Fig. 12. Variation of the critical growth ratio $g_{\rm cr}$ with respect to the normalized inner layer thickness $H_{\rm m}/C$.

通过理论求解, 可以得到模量比 $\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s}$ 和内层厚度 $H_{\rm m}/C$ 对临界失稳形貌影响的相图, 如图 13 所示, 其中选取参数 $B/C=0.5$ 和 $L/C=2$. 结果表明, 在不同参数情况下, 可以实现轴对称形貌到四方形貌的转变. 这对于制备形貌具有参考意义, 也有助于理解生物管腔组织中丰富形貌的形成机制.

对比图 7 和图 13 可知, 当外边界自由时, 主要出现轴对称形貌和欧拉失稳形貌, 而外边界固定时, 主要出现轴对称形貌和四方形貌. 与外边界自由的情形相比, 外边界固定时四方失稳形貌可以在更大的参数范围内出现. 其原因在于, 当外边界自由时, 轴向生长产生的应力主要为轴向应力, 因此容易发生轴对称失稳与欧拉失稳; 而外边界固定时, 轴向生长除了产生轴向应力外, 还会产生较大

的环向应力, 因而激发环向失稳和轴向失稳相耦合的四方形貌.

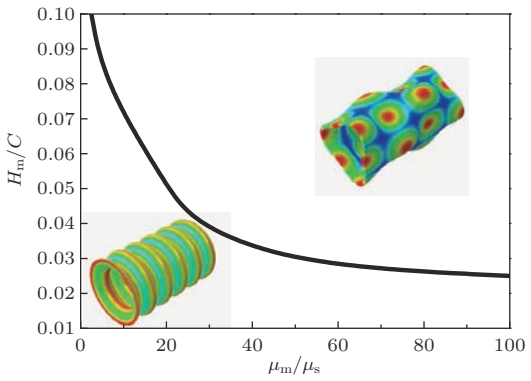


图 13 临界失稳形貌的相图

Fig. 13. Phase diagram of critical buckling modes.

4.3 后屈曲演化

本节采用有限元模拟固定外边界条件下轴对称形貌和四方形貌的后屈曲演化. 材料参数与单元选取与3.3节相同. 约束圆柱两个端面的轴向位移和外表面的位移. 四方形貌的演化如图14 所示, 其中参数取值为 $A = 0.45$, $B = 0.5$, $C = 1$, $L = 2$ 和 $\mu_m/\mu_s = 100$. 当生长比达到临界值时, 系统出现四方形貌, 如图14 (b) 所示. 随着生长比的增大, 四方形貌很快演化成六方形貌, 如图14 (c). 继续增大生长比, 六方形貌变得不规则, 如图14 (d). 在具有初始曲率的表面上, 六方形貌的总势能低于四方形貌[26], 因此在后屈曲演化中圆柱表面的四方形貌无法稳定存在, 将很快演化成六方形貌.

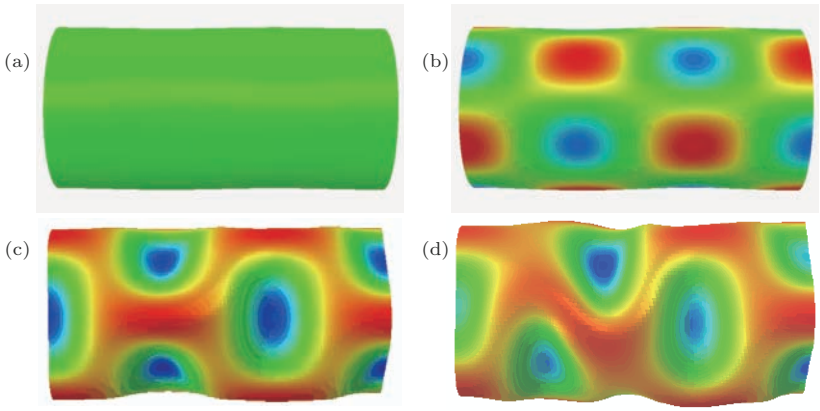


图 14 四方形貌的后屈曲演化

Fig. 14. Postbuckling evolution of square checkerboard mode.

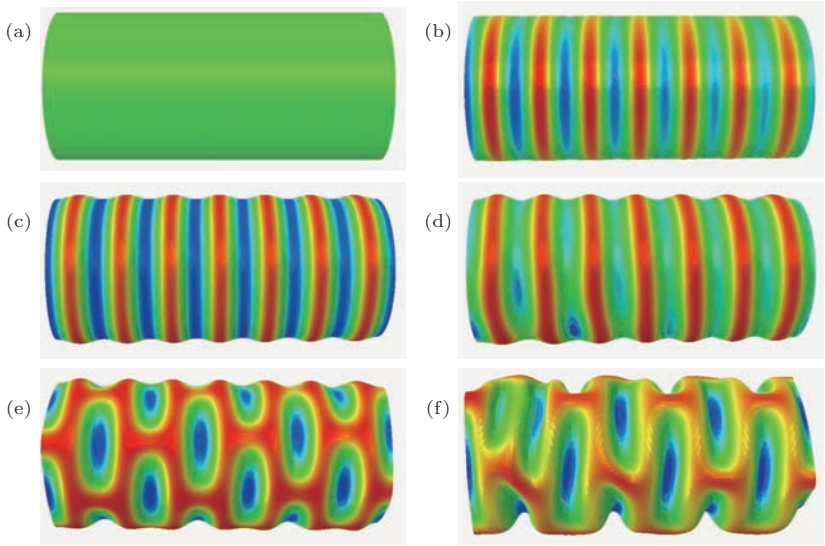


图 15 轴对称形貌的后屈曲演化

Fig. 15. Post-buckling evolution of axisymmetric wrinkling mode.

轴对称形貌的后屈曲演化如图15所示, 其中参数取值为$A = 0.48$, $B = 0.5$, $C = 1$, $L = 2$和$\mu_{\rm m}/\mu_{\rm s} = 70$. 临界失稳出现的是轴对称形貌, 如图15 (b), 随着生长比的增加, 轴对称形貌的波幅增大. 继续增大生长比, 轴对称形貌的环向对称性被打破, 如图15 (d)和图15 (e)所示. 随着生长比进一步增大, 六方形貌逐渐变得不规则, 如图15 (f). 这种由轴对称形貌向六方形貌的转变, 是由于外边界约束导致内层产生了较大的环向应力. 随着生长比的增加, 环向应力累积到一定程度后, 会导致环向和轴向的耦合与相互作用, 使得轴对称形貌演化为六方形貌.

5 结 论

本文利用体生长模型和增量变形理论研究了双层圆柱形软组织的三维生长失稳. 通过理论分析得到了多种典型的临界失稳形貌, 并利用有限元方法研究了不同临界形貌的后屈曲演化规律. 探讨了不同外边界条件对临界失稳与后屈曲演化的影响. 本文工作可为生物软组织的形貌形成提供物理机制的理解, 也对软组织病变等的诊疗具有参考意义.

参考文献

[1] Balbi V, Ciarletta P 2013 *J. R. Soc. Interface* **10** 20130109

[2] Balbi V, Kuhl E, Ciarletta P 2015 *J. Mech. Phys. Solids* **78** 493

[3] Li B, Cao Y P, Feng X Q, Gao H 2012 *Soft Matter* **8** 5728

[4] Fung Y C 1991 *Ann. Biomed. Eng.* **19** 237

[5] Goriely A, Destrade M, Ben Amar M 2006 *Q. J. Mech. Appl. Math.* **59** 615

[6] Li B, Jia F, Cao Y P, Feng X Q, Gao H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 234301

[7] Ben Amar M, Jia F 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 10525

[8] Ciarletta P, Ben Amar M 2012 *J. Mech. Phys. Solids* **60** 525

[9] Li B, Cao Y P, Feng X Q 2011 *J. Biomech.* **44** 182

[10] Li B, Cao Y P, Feng X Q, Gao H 2011 *J. Mech. Phys. Solids* **59** 758

[11] Moulton D E, Goriely A 2011 *J. Mech. Phys. Solids* **59** 525

[12] Shyer A E, Tallinen T, Nerurkar N L, Wei Z, Gil E S, Kaplan D L, Tabin C J, Mahadevan L 2013 *Science* **342** 212

[13] Xie W H, Li B, Cao Y P, Feng X Q 2014 *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **29** 594

[14] Han H C 2008 *J. Biomech.* **41** 2708

[15] Han H C 2009 *J. Biomech.* **42** 2797

[16] Han H C, Chesnutt J K, Garcia J R, Liu Q, Wen Q 2013 *Ann. Biomed. Eng.* **41** 1399

[17] Han H C, Ku D N, Vito R P 2003 *Ann. Biomed. Eng.* **31** 403

[18] Ben Amar M, Goriely A 2005 *J. Mech. Phys. Solids* **53** 2284

[19] Ogden R W 1997 *Non-Linear Elastic Deformations* (New York: Courier Dover Publications)

[20] Lee A Y, Han B, Lamm S D, Fierro C A, Han H C 2012 *Am. J. Physiol.* **302** H873

[21] Johnson F P 1910 *Am. J. Anatomy* **10** 521

[22] McLin V A, Henning S J, Jamrich M 2009 *Gastroenterology* **136** 2074

[23] Yasugi S 1993 *Dev. Growth Differ.* **35** 1

[24] Rodriguez E K, Hoger A, McCulloch A D 1994 *J. Biomech.* **27** 455

[25] Jia F, Li B, Cao Y P, Xie W H, Feng X Q 2015 *Phys. Rev. E* **91** 012403

[26] Cai S, Breid D, Crosby A J, Suo Z, Hutchinson J W 2011 *J. Mech. Phys. Solids* **59** 1094

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Three-dimensional morphological wrinkling of cylindrical soft tissues*

Xie Wei-Hua Yin Si-Fan Li Bo Cao Yan-Ping Feng Xi-Qiao†

(*Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 4 August 2016; revised manuscript received 17 August 2016)

Abstract

Investigations of the growth–induced deformations of soft biological tissues may help understand the underlying mechanical mechanisms of their morphogenesis and provide clues for diagnosing some diseases. In the framework of continuum mechanics, we establish a three-dimensional model to analyze the instabilities of cylindrical soft tissues induced by volumetric growth. The different three-dimensional wrinkling patterns under either free or fixed boundary conditions at the outer surface are considered. It is found that Euler buckling, axially symmetrical wrinkling, and checkerboard wrinkling may occur under the traction-free boundary conditions, while axisymmetric pattern and checkerboard pattern often appear under the fixed boundary conditions. Phase diagrams are constructed to predict the morphologies in terms of the geometrical and material parameters of the system. Besides, a pseudo-dynamic numerical method is invoked to simulate the postbuckling evolutions of the wrinkling patterns.

Keywords: soft biological tissue, growth, tubular organ, instability

PACS: 87.85.G–, 87.55.dh, 46.32.+x, 87.17.Pq **DOI:** 10.7498/aps.65.188704

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11432008, 11542005).

† Corresponding author. E-mail: fengxq@tsinghua.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

癌细胞体外实验模型及成型技术现状和展望

王高　王晓晨　刘婷　刘如川　刘雳宇

In vitro experimental models and their molding technology of tumor cell

Wang Gao　Wang Xiao-Chen　Liu Ting　Liu Ru-Chuan　Liu Li-Yu

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 188705 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.188705
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188705
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

物理学在肿瘤细胞的极性及迁移研究中的应用
Application of physics in the study of cell polarity during tumor cell migration
物理学报.2015, 64(5): 058707　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.058707

三维微纳米制造技术在癌症生物物理研究中的应用
3D micro/nano fabrication and its application in cancer biophysics
物理学报.2015, 64(5): 058705　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.058705

心率变异性分析在新生儿疼痛检测中的应用
Application of heart rate variability analysis to pain detection for newborns
物理学报.2014, 63(20): 208704　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.208704

心磁信号广义S变换域奇异值分解滤波方法
A method for magnetocardiograms filtering based on singular value decomposition and S-transform
物理学报.2013, 62(14): 148702　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.148702

专题: 软物质研究进展

癌细胞体外实验模型及成型技术现状和展望*

王高[1)] 王晓晨[2)] 刘婷[1)] 刘如川[1)†] 刘雳宇[1)‡]

1) (重庆大学物理学院, 重庆 401331)

2) (中国科学院物理研究所, 软物质物理重点实验室, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2016 年 8 月 8 日收到; 2016 年 8 月 24 日收到修改稿)

传统的癌症研究是通过观察实验小白鼠的活体组织切片了解肿瘤的形成及癌症的各阶段发展情况, 相比于活体实验, 癌细胞的体外实验因为可以灵活地操控实验变量和实时观测癌细胞生长和发育的特点从而得以快速发展. 但进一步的研究发现, 在诸如培养皿二维环境中培养的细胞的行为在很大程度上与其实际所处的三维环境中的细胞行为有着巨大的差异. 因此借助于微加工和微流体技术以及近年来蓬勃发展的生物 3D 打印技术、飞秒激光直写技术和水凝胶的紫外光固化等技术, 越来越多的癌细胞体外三维实验模型得以制造并用于癌症的研究. 但同时, 现有的技术也面临着精度与速度的矛盾和模型材料的生物相容性等问题. 本文讨论了二维及三维癌细胞体外侵袭转移实验的模型及制造技术的优缺点, 简要介绍了最新的研究进展, 分析提出了未来几年三维实验模型成型技术的发展方向, 为相关研究提供新的实验思路.

关键词: 癌细胞侵袭转移实验模型, 三维结构成型技术, 癌症生物物理

PACS: 87.19.xj, 87.80.–y, 87.17.Rt **DOI:** 10.7498/aps.65.188705

1 引 言

过去三十年来, 癌症研究中逐步建立的癌症侵袭-转移级联反应模型描述了癌细胞从原发灶脱离后入侵细胞外基质组织的局部侵袭行为 (local invasion), 然后经由内渗过程 (intravasation) 进入到淋巴管或血管系统并参与到机体的循环过程 (circulation) 从而扩散至全身, 当遇到合适的部位时再通过外渗过程 (extravasation) 从血管迁出并定植 (colonization) 于新的组织或器官. 但研究表明, 仅有近 1% 的癌细胞会发生上述的侵袭转移过程, 但却有 90% 以上的癌症致死与癌细胞在人体内的侵袭和转移相关[1,2]. 所以, 关于癌症侵袭转移的研究吸引了大批科研工作者, 促进了该领域的研究进展.

科学家们从不同角度对癌细胞的行为进行研究并总结出癌细胞不同的特征, 其中, 从生物学角度总结出癌细胞的八大特征, 包括: 具有持续的增殖信号 (sustaining proliferative signaling), 能规避生长抑制 (evading growth suppressor), 可进行侵袭和转移 (activating invasion and metastasis), 可以保持复制永生性 (enabling replicative immortality), 能诱导血管增生 (inducing angiogenesis), 可抗细胞凋亡 (resist cell death), 其能量代谢异常 (deregulating cellular metabolism) 并且可以逃脱免疫清除 (evade immunological destruction)[3]. 而从生物物理软物质的角度总结出癌细胞的四个特征是: 具有无限增殖能力 (reproductive immortality), 具有抗失巢凋亡能力 (anoikis resistance)[4], 会进行定向迁移 (directional mobility), 形变能力得到增强 (increased deformability)[5]. 不同的考

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB837200)、国家自然科学基金 (批准号: 11474345) 和重庆市前沿与应用基础研究计划 (批准号: cstc2013jcyjA10047) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liu@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: phyliurc@cqu.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

察角度催生了不同的研究思路, 传统的癌症研究侧重于分析癌症内部的分子机理及其作用的信号通路, 而癌症生物物理研究者倾向于研究癌细胞群体的侵袭和转移的模式与途径, 并考察细胞间的协作与共进化关系, 从而分析癌症的特征.

一般将癌细胞的侵袭模式分为单细胞运动、多细胞运动和组织整体动态行为三大类. 其中, 单细胞运动不会导致癌细胞的扩散和组织破坏, 而组织整体动态行为则是与肿瘤的恶化密切相关的一种侵袭模式. 癌细胞侵袭模式的多样性与多种因素相关, 包括细胞间的连接、超细胞收缩性和细胞黏附性等. 近年来科学家们发现, 动物细胞生长的物理材料表面并不是只起到一般的机械支撑作用, 细胞能够借助其附着的材料表面感知周围环境的机械力学属性 [6]. 细胞的形态结构形成、增殖分化和迁移等都需要锚定在一定属性的表面才能正常进行, 否则细胞会发生失巢凋亡现象. 可见, 细胞所处的环境对细胞的生长和发育及细胞行为都具有极其关键的作用, 这也强调了在进行癌细胞的体外模拟实验时, 实验模型尽可能高的仿真度才能保证实验结果的可靠性.

对癌细胞转移的研究发现, 蛋白异常是癌细胞发生转移的主要内部原因, 若细胞 E-caderin 发生变化, 则细胞与细胞之间的连接会松散, 同时细胞与基质间的连接也会变得不稳定 [7−9]. 当 Rho 家族蛋白异常时, 癌细胞的迁移能力迅速加强从而可以脱离原发灶 [10]. 由于癌细胞的形变能力被加强, 使得其能够穿过由胶原蛋白纤维构成的微孔状细胞外基质, 像金属蛋白酶的产生则会降解一部分细胞外基质, 从而加剧了癌细胞向血管和淋巴管的渗透 [11,12]. 细胞的迁移与细胞上黏着斑的分布有关. 研究表明, 细胞是通过分泌可以附着在基质表面的蛋白, 并通过细胞跨膜表面受体与之相结合形成黏着斑, 从而锚定在基质表面上的; 而细胞在附着表面的运动则是通过其前端伸出的伪足中新生的黏着斑的拉扯, 及后端黏着斑的收缩共同驱动, 从而产生迁移运动的. 由此可见, 不仅癌细胞的侵袭实验要求实验模型的高度仿真, 癌细胞的转移实验也对实验模型的仿真度提出了很高的要求.

癌细胞对环境因素的敏感促使科研工作者们不断改进实验模型, 同时发展新的实验手段. 从小白鼠的活体实验到体外培养皿中的实验, 实现了癌细胞的灵活操纵和实时观测, 但研究发现, 癌细胞在培养皿等二维生长环境中的行为与实际的三维环境的中的癌细胞行为有较大的差异 [13−15], 因此构建比较接近于细胞生长的实际环境的三维结构模型是十分必要的.

2 癌细胞的侵袭转移实验模型

本节将分别介绍传统的二维环境下癌细胞的侵袭转移实验模型以及借助微加工微流体芯片技术、生物 3D 打印技术、飞秒激光三维直写技术和水凝胶的紫外光固化等技术构造的三维结构中癌细胞的侵袭转移实验模型. 对比两类实验模型的优缺点, 并对这些技术的使用和发展进行分析.

2.1 二维癌细胞侵袭转移实验模型的构建

研究癌细胞的行为及癌细胞侵袭转移的调控因素对于癌症的有效治疗和控制癌症的扩散具有极其重要的意义. 通过实验控制癌细胞生长的环境因素, 定量分析实验结果以便理解癌细胞侵袭转移过程中的各种细胞行为. 目前, 运用较为广泛的实验模型有两类: 琼脂平板 (agar plate) 和侵袭小室 (boyden assay).

1) 琼脂平板实验是在培养皿中均匀铺上琼脂或明胶, 让其形成一层凝胶, 然后在凝胶层上制造一些腔体, 将细胞和需要测试的趋化因子放在其中, 趋化因子会经由琼脂或明胶扩散形成有一定浓度梯度的状态, 细胞受不同浓度的趋化因子的吸引而逐渐扩散. 在一定时间内通过统计另外一端腔体中细胞的数量便可以推测出细胞的迁移运动能力.

2) 侵袭小室是由上腔体和下腔体构成的, 两腔体之间由过滤层相隔, 过滤层可根据实验需要由细胞外基质成分构成. 将有侵袭性的细胞放在上层腔体中而在下层腔体中注入含测试趋化因子的液体. 细胞受趋化因子的吸引便会从上层腔体经由过滤层的小孔进入到下层腔体中. 一定时间后统计下层腔体中的细胞数量则可量化此类细胞的侵袭扩散能力.

上述两种实验装置被广泛用于癌细胞的侵袭转移实验中, 因其比较直观并且可方便地调控实验参数, 受到科学家们的青睐. 但其缺点也是明显的, 不论是琼脂平板还是侵袭小室, 癌细胞在迁移扩散过程中实际所处的环境都是二维的. 侵袭小室虽然

上下腔体提供了三维环境, 但当其经过小孔时会紧贴小孔壁向下迁移, 所以依旧是一般的二维运动. 所以, 若想模拟出癌细胞在人体内所处的三维实验环境, 则需要构建新的实验装置.

Trepat 等[16] 和 Irimia 等[17] 使用微流体芯片对癌细胞的迁移进行了研究, 包括实时观测细胞间力的大小分布和观察单个细胞在微米级管道中的动力学行为, 如图 1 所示. 两实验装置可直观地表明癌细胞的一些特征, 但其仍旧是二维表面的癌细胞行为. 而 Wu 等[18] 研究发现, 在三维条件下, 持续性随机行走模型不能很好地描述方向相关性较强的细胞运动情况.

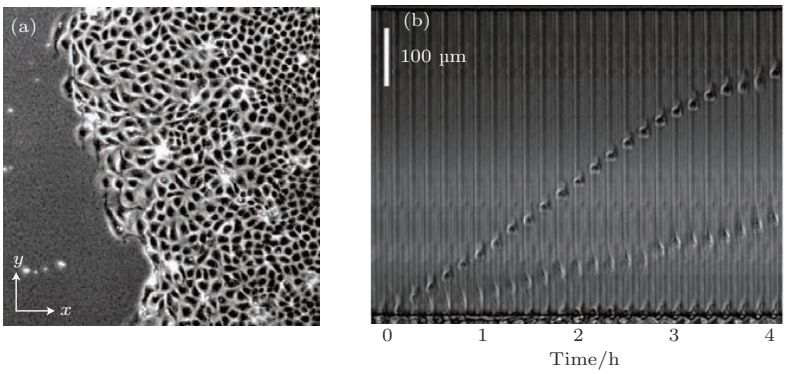


图 1 (a) 细胞在平面上繁殖, 达到饱和后向四周移动[16]; (b) 从时间上连续观察乳腺肿瘤细胞 MDA-MB-231 随微米级管道自下方向上方迁移[17]

Fig. 1. (a) Cell reproduce on the plane, and spreading when reach saturation[16]; (b) observing MDA-MB-231 breast cancer cells' moving in micron channel over time[17].

2.2 三维癌细胞侵袭转移实验

二维癌细胞侵袭转移实验的不足使得科学家们将目光投向三维高仿真实验模型. 要同时兼顾到模型的仿真度和材料的生物相容性, 导致构建体外模拟癌细胞生存环境的三维结构变得十分困难, 需要同时结合材料、生物、物理和信息学等相关领域的先进技术[19,20]. 最近几年, 快速发展的生物 3D 打印技术、飞秒激光三维直写技术、水凝胶的紫外光固化技术和微加工与微流体芯片等先进技术为构建实验所需高精度三维结构带来了良好的契机.

2.2.1 生物 3D 打印技术

相较于一般使用固体或金属为材料的普通 3D 打印, 生物 3D 打印在使用的材料上有很大的不同, 因为要考虑到生物兼容性问题, 所以生物 3D 打印的材料偏向于凝胶类. 可以将细胞和凝胶通过喷头按一定的流量喷出, 一层一层累积成三维立体结构, 文献 [21, 22] 借此技术发展了活组织的快速成型技术, 也有研究团队借助海藻酸钠和氯化钙的固化反应将混合细胞的海藻酸钠通过 3D 打印技术固化成三维微孔结构, 用于研究成骨细胞和间质干细胞在该结构中的存活率[23], 如图 2 所示. 生物 3D 打印可以将细胞和具有生物兼容性的材料累积构造成各种各样的形状用于对人体内不同的组织结构进行高度仿真, 相比二维结构中的实验具有更高的准确性. 但形成的三维结构很难用现有的设备对结构内部的细胞进行实时观察和跟踪, 这也是当前三维结构观测的主要难题.

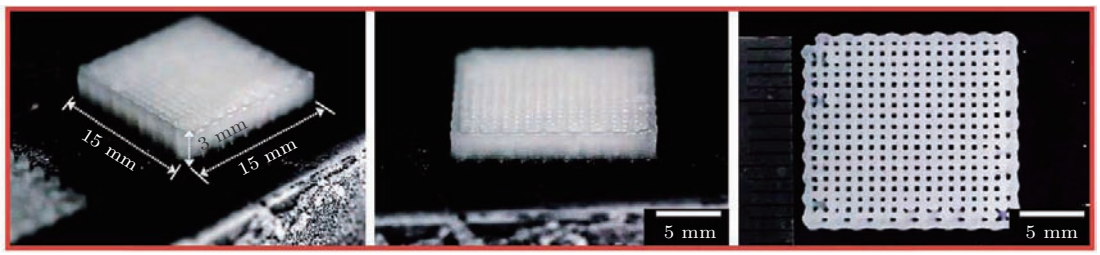


图 2 利用海藻酸钠和 $CaCl_2$ 的固化反应由 3D 打印技术制造的三维微孔结构[23]

Fig. 2. Producing 3D micro pore structure with sodium alginate and $CaCl_2$ reaction[23].

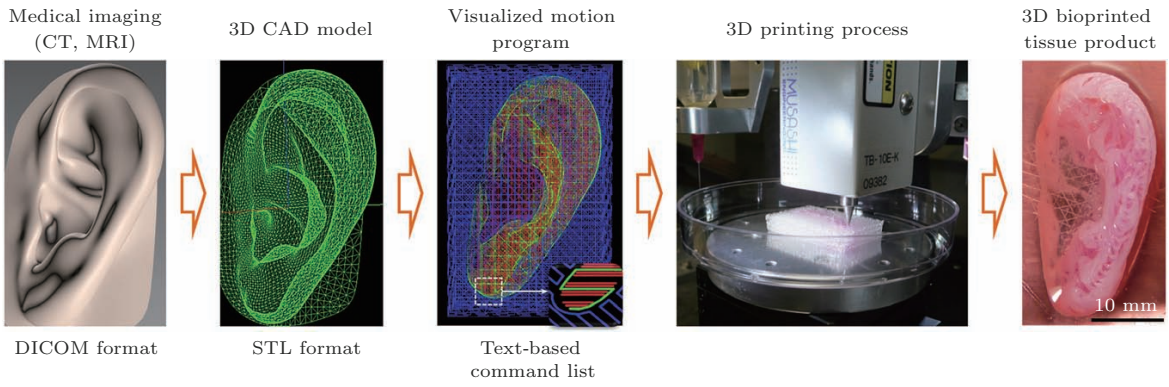


图 3 模拟靶组织或靶器官的 3D 模型自动化打印的 CAD/CAM 处理, 将医学图像数据转化为三维 CAD 模型, 然后编程为包含结构数据的可视化动作程序, 通过气动压力喷出材料实现 3D 打印 [24]

Fig. 3. CAD/CAM process for 3D model, which is imitating target tissue or organ, and it could be printed automatically. The model is made with medical image data, and the structure data is involved in program, which could be printed by 3D bioprinter [24].

维克森林大学最新研制出的完整组织器官打印机 (ITOP), 可进行稳定的宏观组织打印, 包括颌骨和颅顶的骨头、软骨和骨骼肌等 [24]. 图 3 所示为人耳结构的 3D 打印, 其使用水凝胶和生物降解物质作为打印材料, 可为医疗和医学研究带来极大的便利, 并对组织工程的研究产生重要影响.

2.2.2 飞秒激光三维直写技术

飞秒激光三维直写技术是利用双光子聚合化学反应, 促使光引发剂和光敏化剂吸收双光子, 使得聚合物发生单体链式聚合反应, 从而使材料发生固化. 因为该技术利用的是激光, 所以其优势在于精度特别高, 可以制造出非常精细的立体结构 [25−27]. Buckman 等 [28] 利用该技术制造了如图 4 所示的精细组织支架, 而 Kim 等 [29] 用其制作微型机器人, 用于研究细胞在这些支架和微型结构上的生长及分布情况. 但考虑到加工过程是使用激光逐点固化, 所以该技术无法将细胞与材料的混合物固化, 并且加工的时间比较长.

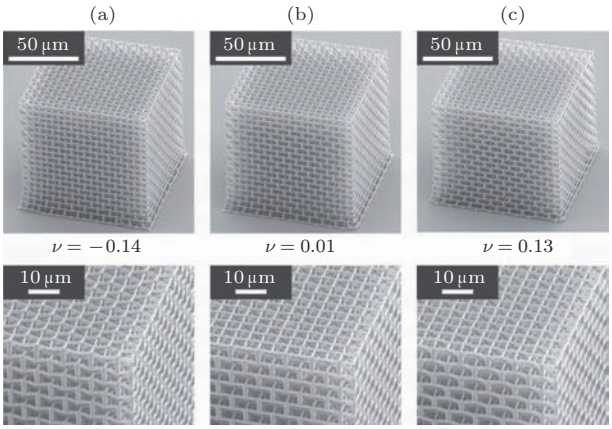


图 4 利用三维激光直写技术制造的组织支架结构 [28]

Fig. 4. Organization structure made by direct femtosecond laser writing technology [28].

2.2.3 水凝胶的紫外光固化技术

水凝胶的紫外光固化技术原理是利用水凝胶材料在紫外光下会发生聚合交联固化作用, 从而制造出有一定强度的三维结构 [30−32]. 相较于飞秒激光三维直写技术, 水凝胶的紫外光固化是采取投影面扫描的办法一次成型一个面, 然后逐层扫描得到立体结构, 所以成型速度大大提高.

图 5 所示为 Soman 等 [33] 制作的通过水凝胶的紫外光固化技术制造三维支架的结构原理图, 包含了紫外光源、三维平台、光学系统和注入系统等. 水凝胶的紫外光固化可以保证结构的精度, 而且成型的速度也相对较快, 所以目前该技术是非常被看好

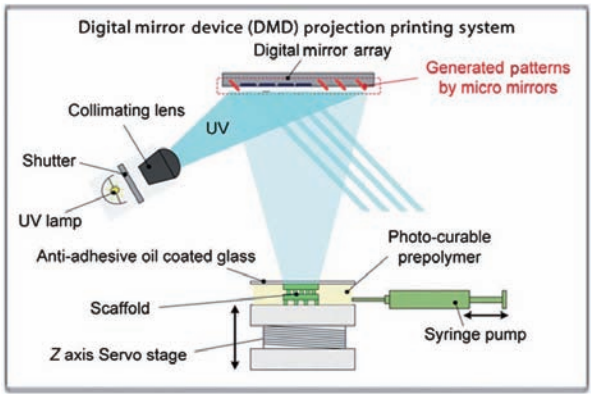


图 5 紫外光固化水凝胶的结构原理图 [33]

Fig. 5. Structural schematic diagram of UV curing hydrogel technology [33].

的一种三维结构成型技术. 不过, 该技术主要应用于打印生物兼容性支架, 并将细胞种植在支架上[33]. 而此过程无法保证在打印包含细胞结构时, 胞内结构如DNA等在紫外线的照射下不被破坏. 所以该技术若要成熟广泛地使用还要很多工作要做.

2.2.4 微加工与微流体芯片技术

通过离子刻蚀技术, 将微加工工艺硅片制造出三维高台结构的技术, 被科学家用来研究不同细胞在高台结构上的移动特征和不同细胞群体的差异性行为, 从而分析癌细胞入侵血管的过程[34]. 图6所示为刘雳宇研究组[34]关于前列腺肿瘤转移性和非转移性细胞在模拟三维微结构中的侵袭实验结果. 对比两种细胞在微型高台结构上的不同表现, 特别是LNCaP细胞在二维表面并没有出现这样的接触抑制现象, 更加引起科学家们对癌细胞在二维环境条件下的实验结论的怀疑, 并进一步激励科学家们探索癌细胞在三维实验模型下的各种行为特征.

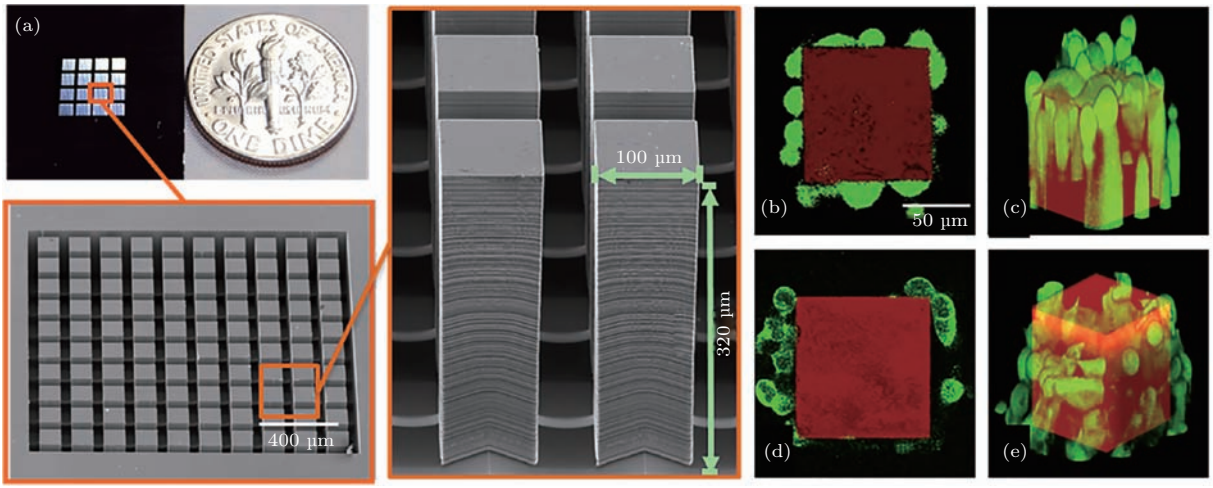


图6 绿色荧光染色的前列腺肿瘤细胞在高台垂直平面上爬行的形态 (a) 为硅片上利用离子刻蚀技术造出的微型阵列结构; (b) 和 (c) 为转移性PC-3细胞; (d) 和 (e) 为非转移性LNCaP细胞, 可以看到非转移性癌细胞LNCaP由于空间的接触抑制机理导致三维空间的高台上表面始终不能被占据, 而转移性的PC-3细胞会占满整个高台[34]

Fig. 6. GFP-tagged prostate tumour cells crawl on the vertical plane of hathpace: (a) Miniature array structure is produced by ion etching technology on silicon slice; (b), (c) metastatic PC-3 cells; (d), (e) non-metastatic LNCaP cells; it shows that LNCaP cells couldn't occupy the upper surface of hathpace but metastasis PC-3 cells could occupy the whole upper surface[34].

刘雳宇组[35]也通过微流体芯片技术研究发现胶原蛋白纤维的取向会在很大程度上促进癌细胞向血管的内渗转移进程. 图7所示为胶原纤维在癌细胞入侵细胞外基质和穿透人工基底膜时起引导作用的实验过程. 由此提出的"组织疗法"概念, 即通过改变组织内胶原纤维的取向从而将癌细胞侵袭的概率降至最低, 为癌症的治疗提供了一个全新的思路.

微加工可以在硅片这样的固体材料上制造实验需要的三维结构, 这是上述其他三种技术难以做到的, 对于模拟一些癌细胞侵袭转移的过程具有极高的重要性. 但微加工和微流体芯片对制造精度要求较高, 且结构对芯片的模具依赖性高, 在一些情形下也很难满足实验需求.

2.2.5 生物4D打印技术

最近报道的生物4D打印技术是将包含有局部经过结构设计的纤维素纤维的水凝胶复合物打印成三维结构, 然后将此结构置于水中, 因其各向异性的吸水膨胀行为, 一段时间后便可按设计形成稳定的复杂结构, 如图8所示. 但图8中的结构所使用的材料是N, N-二甲基丙烯酰胺, 所以该结构不具有可逆性. 若使用热敏性材料N-异丙基丙烯酰胺, 则可以通过加热和冷却, 实现结构的可逆变化[36]. 此技术在三维结构的基础上增加了时间维度, 可以使结构随时间产生灵活的变化, 有望为相关生物组织结构领域的研究带来突破性进展, 但其制作的难度特别高, 且制作的周期较长, 很大程度上阻碍了该技术的使用.

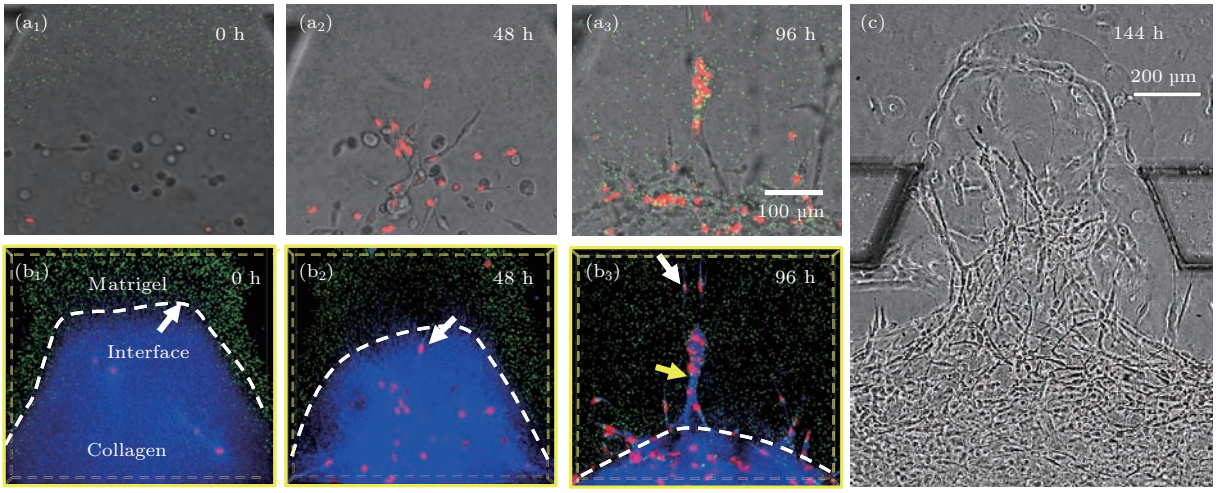


图 7 MDA-MB-231 细胞向复合细胞外基质的侵袭进程被加强 (a_1)—(a_3) 是每隔 48 h 在明场光下拍摄的侵入基质的细胞; (b_1—b_3) 是在反射式荧光条件下拍摄的图像, 绿色为人工基底膜区域, 蓝色为胶原蛋白区域, 其中红色的是侵袭性细胞, 可以清晰地看到 96 h 时, 在同一观察视野下, 有胶原纤维的引导, 这些细胞形成团块并侵入了坚硬的基底膜, 形成了溪流型的侵入形状; (c) 显示了在 114 h 时, 细胞穿透了基底膜区域, 表明了胶原蛋白纤维对 MDA-MB-231 细胞侵袭作用具有极大的促进作用 [35]

Fig. 7. The process of MDA-MB-231 cells invading into the composite ECM is enhanced: Panels (a_1)–(a_3) show cells' condition images under the bright-field, and they are taken every 48 h; panels (b_1)–(b_3) show cells' condition images under fluorescent with combined with reflective mode, in these images, green field is Matrigel, blue field is collagen, and red spots are invading cells; these images indicate that at 96 th hour, cells have invade into rigid Matrigel along the direction of collagen; panel (c) show that at 144 th hour, cells have broken through the Matrigel; it is clear that collagen could enhance MDA-MB-231 cells' intravasation process [35].

由上述对近年来广泛使用的癌细胞侵袭转移实验模型的加工制造技术的介绍可以看出, 三维结构的制造不仅要选择适当的材料保证细胞的存活率, 还要有一定的精度和尽可能快的成型速度, 这就对现有的加工制造技术提出了更高的要求. 另外, 三维立体结构相对于普通的二维模型在癌细胞行为的实时观测上也遇到了很大的难题, 特别是当立体结构的透明度低时, 这样的观测更是难以实现.

3 癌细胞体外侵袭转移实验的困难与发展方向

癌细胞在人体内的各种行为具有很大的差异性和复杂性, 所以在体外建立各种模型模拟癌细胞的行为本身也是极其困难的, 但随着科学技术的日新月异及科学家们日复一日的努力, 现今的癌细胞体外侵袭转移实验已经取得了很多实实在在的成果, 为人类战胜癌症增添了许多新的力量. 但同时, 我们也发现目前的技术在一定程度上仍难以满足实际的实验需求, 主要体现在以下几个方面.

1) 具有生物相容性的材料在成型时很难模拟癌细胞在人体内的实际环境机械力学属性. 这会导致细胞在模型结构中的行为与实际的细胞行为有较大的差异.

2) 三维结构成型时, 若使用激光或紫外光, 则难以将细胞与材料混合后进行固化. 一方面, 细胞可能在固化过程中直接死亡; 另一方面, 存活下来的细胞很难保证其没有发生基因突变或者内部结构的破坏.

3) 目前的三维结构成型技术的速度不是很快, 这会导致细胞在模型的各个部位处存在的时间有很大的差异, 由此带来的实验误差是很难估量的. 同时, 速度太慢的成型技术也会极大地影响实验的效率.

4) 相比于二维模型, 三维结构在模拟癌细胞的实际行为上迈出了重要的一步, 但同时, 癌细胞在三维结构中行为的观测却成了一个很大的难题. 而且在三维结构中, 若想对细胞进行操纵, 也将是一件极其困难的事.

这些困难的出现, 在一定程度上阻碍了癌细胞体外侵袭转移实验的研究, 使得实验结果很难准确反映出癌细胞的真实特征. 不过, 这些困难更激发了科研工作者攻克癌症的坚定步伐. 同样, 这一个个难关的攻克将在未来几年里引领癌细胞的体外侵袭转移实验上的突破. 我们预计突破点可能如下:

图 8 用 4D 生物打印技术制作复杂花朵形态 (a), (b) 简单的花朵可由 90°, 0°, −45° 和 45° 纤维构成; 在花瓣变形过程中, 双分子层控制每片花瓣的弯曲方向 (比例尺: 5 mm, 插入图为 2.5 mm); (c) 打印的结构; (d) 使结构膨胀; (e) 花状结构呈现出一系列有天然兰花的形态结构; (f) 经过此打印过程, 此兰花结构展示了四种不同的形态: 弯曲、扭曲、花冠周围的褶皱和中央区域的漏斗形状 (比例尺: 5 mm) [36]

Fig. 8. Complex flower morphologies generated by biomimetic 4D printing: (a), (b) Simple flowers composed of 90°, 0°, −45° and 45° cellulose fibrils (scale bars, 5 mm; inset = 2.5 mm); (c) printed structure; (d) make the structure swollen; (e) this flower structure demonstrate a lot of morphologies that a native orchid have; (f) after the printing process, the flower structure shows four different morphologies: bending, twisting and ruing corolla surrounding the central funnel-like domain (scale bars, 5 mm) [36].

1) 将细胞包被在具有生物相容性的材料中, 然后再与成型材料混合进行立体结构的制造, 解决生物相容性与材料机械力学属性的矛盾;

2) 发展无害光源或能使细胞屏蔽有害光源的立体结构成型技术, 保证细胞能够存活且结构不被破坏的情况下快速建立三维立体模型;

3) 进一步发展微加工与微流体芯片技术, 使用高密度的微通道实现在三维空间中对细胞的操控及实验变量的精细调控;

4) 改进现有的细胞观测技术或发展新型观测技术, 实现对三维立体结构中细胞行为的实时观测和测量.

可以相信, 随着科学技术的快速发展及科学家们对癌症研究的深入, 人类在和癌症的斗争中将有更大的把握赢得胜利.

参考文献

[1] Sleeman J, Steeg P S 2010 *Eur. J. Cancer* **46** 1177
[2] Steeg P S, Theodorescu D 2008 *Nat. Clin. Pract. Onco.* **5** 206
[3] Hanahan D, Weinberg R A 2011 *Cell* **144** 646
[4] Frisch S M, Ruoslahti E 1997 *Curr. Opin. Cell Biol.* **9** 701
[5] Xu W, Mezencev R, Kim B, Wang L, McDonald J, Sulchek T 2012 *PLoS One* **7** e46609

[6] Discher D E, Janmey P, Wang Y L 2005 *Science* **310** 1139
[7] Liu W F, Nelson C M, Pirone D M, Chen C S 2006 *J. Cell Biol.* **173** 431
[8] Pishvaian M J, Feltes C M, Thompson P, Bussemakers M J, Schalken J A, Byers S W 1999 *Cancer Res.* **59** 947
[9] Nieman M T, Prudoff R S, Johnson K R, Wheelock M J 1999 *J. Cell Biol.* **147** 631
[10] Poincloux R, Collin O, Lizarraga F, Romao M, Debray M, Piel M, Chavrier P 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 1943
[11] Chabottaux V, Noel A 2007 *Clin. Exp. Metastasis* **24** 647
[12] Hegedus L, Cho H, Xie X, Eliceiri G L 2008 *J. Cell Physiol.* **216** 480
[13] Pampaloni F, Reynaud E G, Stelzer E H 2007 *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **8** 839
[14] Meyer A S, Hughes-Alford S K, Kay J E, Castillo A, Wells A, Gertler F B, Lauffenburger D A 2012 *J. Cell Biol.* **197** 721
[15] Sung K E, Su X, Berthier E, Pehlke C, Friedl A, Beebe D J 2013 *PLoS One* **8** e76373
[16] Trepat X, Wasserman M R, Angelini T E, Millet E, Weitz D A, Butler J P, Fredberg J J 2009 *Nat. Phys.* **5** 426
[17] Irimia D, Toner M 2009 *Integr. Biol.* **1** 506
[18] Wu P H, Giri A, Sun S X, Wirtz D 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 3949
[19] Malda J, Visser J, Melchels F P, Jungst T, Hennink W E, Dhert W J A, Groll J, Hutmacher D W 2013 *Adv. Mater.* **25** 5011
[20] Derby B 2012 *Science* **338** 921
[21] Zorlutuna P, Annabi N, Camci-Unal G, Nikkhah M, Cha J M, Nichol J W, Manbachi A, Bae H, Chen S, Khademhosseini A 2012 *Adv. Mater.* **24** 1782
[22] Xu T, Zhao W, Zhu J M, Albanna M Z, Yoo J J, Atala A 2013 *Biomaterials* **34** 130
[23] Ahn S, Lee H, Lee E J, Kim G H 2014 *J. Mater. Chem. B* **2** 2773
[24] Kang H W, Lee S J, Ko I K, Kengla C, James J, Yoo J, Atala A 2016 *Nat. Biotechnol.* **34** 312
[25] Gill A A, Ortega I, Kelly S, Claeyssens F 2015 *Biomed. Microdevices* **17** 27
[26] Selimis A, Mironov V, Farsari M 2015 *Microelectron. Eng.* **132** 83
[27] Wang J, Auyeung R C, Kim H, Kim H, Charipar N A, Pique A 2010 *Adv. Mater.* **22** 4462
[28] Buckmann T, Stenger N, Kadic M, Kaschke J, Frolich A, Kennerknecht T, Eberl C, Thiel M, Wegener M 2012 *Adv. Mater.* **24** 2710
[29] Kim S, Qiu F, Kim S, Ghanbari A, Moon C, Zhang L, Nelson B J, Choi H 2013 *Adv. Mater.* **25** 5863
[30] Cha C, Soman P, Zhu W, Nikkhah M, Camci-Unal G, Chen S, Khademhosseini A 2014 *Biomater. Sci.* **2** 703
[31] Hong S, Sycks D, Chan H F, Lin S, Lopez G P, Guilak F, Leong K M, Zhao X 2015 *Adv. Mater.* **27** 4035
[32] Soman P, Kelber J A, Lee J W, Wright T N, Vecchio K S, Klemke R L, Chen S 2012 *Biomaterials* **33** 7064
[33] Soman P, Fozdar D Y, Lee J W, Phadke A, Varghese S, Chen S 2012 *Soft Matter* **8** 4946
[34] Liu L, Sun B, Pedersen J N, Yong K A, Getzenberg R H, Stone H A, Austin R H 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 6853
[35] Han W, Chen S, Yuan W, Fan Q, Tian J, Wang X, Chen L, Zhang X, Wei W, Liu R, Qu J, Jiao Y, Austin R H, Liu L 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* doi/10.1073/pnas.1610347113
[36] Sydney Gladman A, Matsumoto E A, Nuzzo R G, Mahadevan L, Lewis J A 2016 *Nature. Mater.* **15** 413

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

In vitro experimental models and their molding technology of tumor cell*

Wang Gao[1)] Wang Xiao-Chen[2)] Liu Ting[1)] Liu Ru-Chuan[1)†] Liu Li-Yu[1)‡]

1) (*College of Physics, Chongqing University, Chongqing 401331, China*)

2) (*Key Laboratory of Soft Matter, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 8 August 2016; revised manuscript received 24 August 2016)

Abstract

Traditional cancer researches focus on the analyses of the mice biopsy in order to understand the formation of cancer and the stage of cancer development. In contrast to *in vivo* experiments, *in vitro* investigation of cancer cells provides the flexible manipulation of the experimental parameters and the real time observation of the growth and reproduction of cancer cells, thus has been developing rapidly. However, further studies have demonstrated that cells' behavior in a two-dimensional (2D) environment, e.g. Petri dish, is dramatically different from that in a three-dimensional (3D) environment. Therefore, with assistance of bio-microfluidic chips, 3D bio-printing, direct femtosecond laser writing technology and UV curing hydrogel technology, an increasing number of 3D models have been developed to investigate the behaviors of cancer cells *in vitro*. Nevertheless, the existing technology is also facing the contradiction between accuracy and speed requirements, as well as the biocompatibility and biodegradability of scaffold materials in use.

In this paper, we first summarize and compare present 2D models, e. g. Agar Plate and Boyden Assay, and the developing 3D models *in vitro* experimental approaches as mentioned above, and discuss the merits of these fabricating technologies. Then we focus on the recent progress and achievements of 3D bio-techniques, especially the successful applications in probing the invasion behaviors of cancer cells. Though significant progress has been made from 2D to 3D approaches and these *in vitro* experimental models are becoming more flawless in simulating the *in vivo* environment of cells, the following challenges remain: 1) biocompatible material with the appropriate mechanic properties simulating the environment *in vivo*; 2) the viability of cells in the complex 3D model with of biomaterial, especially during the laser or UV-assisted gelation of hydrogels; 3) the speed and resolution of the present 3D fabrication technologies; 4) the in situ observation and control of cells. Nevertheless, with the development of 3D bio-technologies, breakthroughs can be expected in solving those problems, and thus will guide the 3D experimental models for the invasion of cancer cells in next few years. This will eventually help people in the war towards cancers, and at the same time provide new experimental approaches for other relevant researches in the interdisciplinary fields of biology, physics, chemistry, materials and engineering.

Keywords: invasion and metastasis experimental models of tumor cell, 3D shape molding technology, cancer biophysical

PACS: 87.19.xj, 87.80.–y, 87.17.Rt **DOI:** 10.7498/aps.65.188705

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB837200), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474345), and the Fundamental and Advanced Research Program of Chongqing, China (Grant No. cstc2013jcyjA10047).

† Corresponding author. E-mail: liu@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: phyliurc@cqu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

软物质实验方法前沿: 单分子操控技术

钱辉 陈虎 严洁

Frontier of soft matter experimental technique: single molecular manipulation

Qian Hui Chen Hu Yan Jie

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 188706 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.188706
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188706
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

空间散斑场捕获大量吸光性颗粒及其红外显微观测
Trapping of multiple particles by space speckle field and infrared microscopy
物理学报.2014, 63(2): 028701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.028701

红外显微观测被俘获吸光性颗粒
Infrared microscopic observation of trapped absorbing particles
物理学报.2013, 62(20): 208702 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.208702

全内反射瞬逝场照明高精度磁镊及其在DNA解旋酶研究中的应用
A pair of high resolution magnetic tweezers with illumination of total reflection evanescent field and its application in the study of DNA helicases
物理学报.2013, 62(16): 168703 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.168703

时间飞行法测量光阱刚度的实验研究
Calibration of optical tweezers using time of flight method
物理学报.2012, 61(22): 228702 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.228702

泽尼克多项式校正全息阵列光镊像差的实验研究
Aberrations in holographic array optical tweezers corrected with Zernike polynomials
物理学报.2012, 61(18): 188701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.188701

专题: 软物质研究进展

软物质实验方法前沿: 单分子操控技术*

钱辉[1)] 陈虎[1)†] 严洁[2)3)4)‡]

1) (厦门大学物理科学与技术学院, 生物仿生与软物质研究院, 福建省柔性功能材料重点实验室, 厦门 361005)

2) (新加坡国立大学生物力学研究所, 新加坡 117411)

3) (新加坡国立大学物理系, 新加坡 117542)

4) (新加坡国立大学生物影像科学中心, 新加坡 117546)

(2016 年 8 月 2 日收到; 2016 年 8 月 26 日收到修改稿)

传统的分子生物学实验方法基本都是系综的方法, 测量的信号来自大量的生物分子的平均响应, 这不利于得到生物分子的构象转变与功能的动力学细节. 另外, 很多生物大分子如细胞骨架蛋白、分子马达等在行使功能的时候都会受到或者产生力的作用, 传统的实验方法也难于研究生物分子的力学响应. 最近 20 年左右发展起来的单分子操控技术可以实现对单个分子的操控, 同时测量单个分子在拉力作用下的力学响应. 最为常用的单分子操控技术主要包括光镊、磁镊和原子力显微镜, 不同的技术有不同的特点和适用范围. 本文对几种常用的单分子操纵技术的特点, 包括物理原理、可以施加的力的范围与精度、可以测量的分子长度范围与精度等做一个系统的介绍. 另外, 单分子操控技术在生物大分子如核糖核酸 (DNA), 脱氧核糖核酸 (RNA) 和蛋白质的构象转变, 相互作用, 以及分子马达的功能机理等方面已经取得的丰富成果也给出概括性的介绍. 本文对生物学家系统的了解单分子操控技术和如何应用该技术解决自己的生物问题提供一个有益的参考.

关键词: 单分子操控, 磁镊, 光镊, 原子力显微镜

PACS: 87.80.Nj, 82.37.Rs **DOI:** 10.7498/aps.65.188706

1 引 言

生物大分子在生命活动中处于核心的位置. 不同于无机物和有机小分子, 生物大分子如蛋白质、核糖核酸 (RNA)、脱氧核糖核酸 (DNA)、以及多糖等是生物体所特有的, 他们共同组成了生命的基本单元——细胞. 蛋白质、DNA 和 RNA 是实现具体生物功能的执行者和生命信息的载体. 随着生命科学的蓬勃发展, 越来越多具体的生物过程需要理解它们的分子作用机理 [1]. 这些生物大分子的构象转变和相互作用决定了它们的生物功能. 因此, 理解它们的作用机理需要精确测量它们在不同的化学与物理环境下的构像转变以及相互作用 [2]. 生物大分子的结构和功能吸引了生物化学、生物物理领域的研究者的广泛兴趣, 各种不同的实验手段被利用来研究生物大分子的结构和功能的分子机理.

在生物体中, 生物大分子可以感受溶液中不同的离子强度、pH 值等而发生相应的构象变化 [3,4]. 传统的生化方法可以用来研究在不同的溶液环境下生物大分子的构象变化与相互作用. 传统的分子生物学实验方法如凝胶电泳、光吸收谱、光散射、晶体衍射等都需要测量样品里面包含宏观数目的分子, 而测量得到的物理量是样品中所有分子的平

* 国家自然科学基金 (批准号: 11474237, 11574310)、111 计划 (批准号: B16029)、中央高校基本科研业务费 (批准号: 2013121005) 和新加坡生物力学研究所新加坡国家研究基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenhu@xmu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: phyyj@nus.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

均性质. 但是在生物大分子发生构象转变的过程中, 不同的分子经常处于不同的构象, 而大量分子的平均性质往往隐藏了这种分子之间的个性差别. 因此, 传统生化方法无法提供生物大分子构象与相互作用的精密信息. 对于生物大分子的一些瞬态、中间态, 传统的实验方法很难得到, 也就无法对分子构象与相互作用动力学过程进行直接测量. 另外, 传统的实验方法中样品中的分子一般是在溶液中自由扩散的, 而在生物体内有许多生物大分子如细胞骨架蛋白、分子马达蛋白等会受到拉力的作用[2,5,6]. 研究生物大分子的力学性质是传统的生化实验方法所不容易实现的. 由于缺乏对生物分子在单个分子水平上的定量理解, 许多生物模型还停留在定性描述与猜想的阶段.

在最近的20多年里, 单分子实验技术蓬勃地发展起来. 其中一类是单分子荧光技术[7,8], 一类是单分子操控技术[9−12]. 二者都是以单个生物分子作为测量对象, 单分子荧光技术依靠各种荧光标记手段和具有单光子探测灵敏度的相机进行研究, 单分子操控技术将所研究的单个分子连接在力学探针上面, 对分子施加拉力或控制分子的伸长, 分子的力学响应和构象转变可以通过测量到的拉力伸长曲线来表征.

单分子荧光技术可以被用于体外和体内的各种情况下. 在只有单个荧光分子被测量, 或者不同的荧光分子的图像没有重叠时, 通过图像分析可以得到远远高于光学衍射分辨率的定位精度, 大量的荧光分子在不同的时刻分别被以纳米的精度定位, 然后重新组合在一起, 就构成了超高分辨的荧光显微图像[13,14]. 2014年诺贝尔化学奖授予了超高分辨成像技术. 另外一种单分子荧光技术是单分子福斯特共振能量转移技术(FRET), 通过在分子的不同位点标记doner 和acceptor两种荧光分子, 测量两种荧光分子的发光强度可以得到他们之间的能量转移效率和相应位点之间距离的信息, 这样能够直接测量生物分子构象变化以及相互作用的精密信息以及动力学过程[15,16]. 单分子荧光技术的主要限制是需要对分子进行荧光标记以及由于荧光湮没现象无法进行长时观测.

荧光技术是被动的观察, 而单分子操控可以对所研究的分子进行主动的力学操控, 通常这类技术可以将单个纳米尺度的生物大分子连接于微米尺度的小球或者微悬臂梁之间, 对其进行拉伸并测量分子的伸长和产生的拉力. 针对该分子在力学拉伸下的形变进行精密测量, 能够获得该分子的构象转变的动态信息以及力学稳定性. 此外, 由于分子相互作用一般会导致分子形变; 因此, 这种单分子力学响应测量也能够获取分子动态相互作用的精确信息. 由单分子力学响应测量不需要对生物分子进行荧光标记, 所以可以对单个分子进行长时间测量. 目前最为流行的单分子操控的实验技术有原子力显微镜[17]、光镊[18]、和磁镊技术[19], 另外还包括早期的光纤微针技术[20]和最新发展的声压力谱技术[21]. 本文主要介绍几类最常见的单分子操控技术及其应用.

2 几种典型的单分子操控技术

基于生物分子力学响应的单分子操控技术, 如原子力显微镜、光镊和磁镊等, 由于其实验操控单分子的实验方法不同, 各自有其最适合的实验对象和实验条件, 包括适合测量的生物大分子的种类、分子伸长的范围、所施加的拉力大小的范围、可以达到的空间精度和时间精度、所需要控制的缓冲液条件和温度等[12]. 目前, 几种常用的单分子操控技术的技术指标排序是: 设备稳定性——磁镊(实验时间尺度可达数小时), 光镊(实验时间尺度范围分钟到小时), 原子力显微镜(实验时间尺度范围秒到分钟); 空间分辨率——原子力显微镜(< 1 nm), 光镊(nm), 磁镊(nm). 时间分辨率——原子力显微镜(< 1 ms), 光镊(< 1 ms), 磁镊(> 1 ms). 下面我们介绍三种最常见的单分子操控技术的原理.

2.1 原子力显微镜

原子力显微镜单分子操控技术利用一个微悬臂梁拉伸连接于微悬臂梁与基底表面的生物分子. 分子的伸长可以通过压电陶瓷控制的微悬臂梁或基底的移动来控制, 而分子承受的拉力可以通过微悬臂梁的弯折来测量. 原子力显微镜最初是用于对样品形貌的扫描成像, 其所用的微悬臂梁的尺寸较大, 弹性系数也比较大, 这会影响到拉力的精度和分子构象转变的动态响应时间. 适合力谱测量的微悬臂梁往往具有较小的尺寸和弹性系数.

对于微悬臂梁的弯折角度的测量是利用一束激光打到微悬臂梁的背面并被反射, 利用四象限光

电探测器得到反射激光的位置来得到微悬臂梁的弯折情况. 所以, 其测量具有非常高的时间分辨率和空间分辨率 [22,23].

利用原子力显微镜进行力谱测量时, 特别是蛋白质去折叠的测量过程中, 微悬臂梁需要进入到蛋白质分子所适合的溶液环境中, 这往往会使得微悬臂梁的弹性性质发生缓慢的变化. 另外, 基底与微悬臂梁的相对位置也会发生一定的机械漂移. 这些系统的漂移虽然是随时间缓慢变化的, 但时间稍微长一些就会产生很大的影响. 所以原子力显微镜的单分子力谱测量一般要在若干秒钟的时间内完成, 使得它难于测量比较慢的动力学过程. 原子力显微镜进行力谱测量的示意图如图 1 所示.

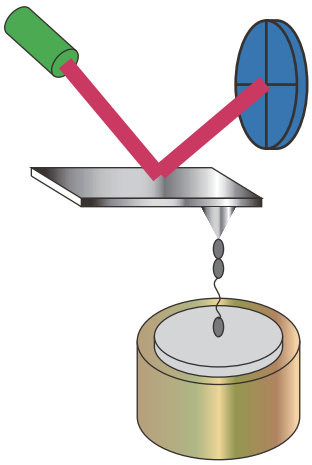


图 1 原子力显微镜进行力谱测量的示意图 蛋白质被连接于基底与微悬臂梁的针尖之间. 随着压电陶瓷控制基底的收缩, 蛋白质被拉伸, 其感受到的拉力由微悬臂梁的偏折得到. 当蛋白质发生构象转变或去折叠时, 其伸长和拉力都会发生跳变

Fig. 1. Schematic figure of atomic force microscope measuring force spectroscopy of proteins. The studied protein is linked in between substrate and the tip of micro-cantilever. Piezo-actuator controls the movement of substrate along force direction to stretch protein. Force is measured from the deflection of micro-cantilever with calibrated spring constant. During the experiment, when protein unfolds from stable compact structure to flexible polypeptide, the extension and force will jump suddenly.

原子力显微镜还可以用来研究配体和受体的相互作用. 配体和受体分别被特异性的连接到基底和微悬臂梁探针上, 然后通过接触使他们结合在一起, 稍稍后撤探针并保持一个恒定的拉力. 当配体和受体断开时, 微悬臂梁会回复到偏折为零的状态. 这样测得的拉力依赖的配体-受体解离时间对于研究其功能具有重要的生物意义. 一般情况下解离时间会随着拉力增大而指数依赖的快速减少, 但也存在一些情况解离时间会随着拉力增大而增长, 这就是著名的 catch bond 现象 [6,24,25].

2.2 光 镊

光镊是利用高度汇聚的激光来制作一个可以束缚直径为几百纳米到几个微米的小球的光势阱. 当把小球通过一个生物分子连接到一个固定表面时, 或者将生物分子连接于两个小球之间时, 移动光势阱的位置就可以对该分子进行拉伸 [26,27]. 分子所受拉力的大小可以通过小球在光势阱中离开平衡位置的距离来进行确定. 原子力显微镜和光镊两种技术在物理上等价于将生物分子连接一个已知弹性系数的微弹簧, 并通过控制微弹簧位置实现对生物分子的力学拉伸与测量. 在测量中, 控制量是弹簧末端的位置, 被测量是生物分子长度和拉力.

光镊等效势阱的弹性系数可以通过控制光强方便地进行调节, 一般实验中常用的弹性系数比原子力显微镜的微悬臂梁要小, 可以有更高的测力的精度. 光镊所操纵的小球可以在光学显微镜中观察到, 同时可以高精度地移动没有连接的小球. 所以, 光镊可以全程控制单分子测量的连接、拉伸、测量的过程, 也可以与微流控系统相配合, 实现溶液条

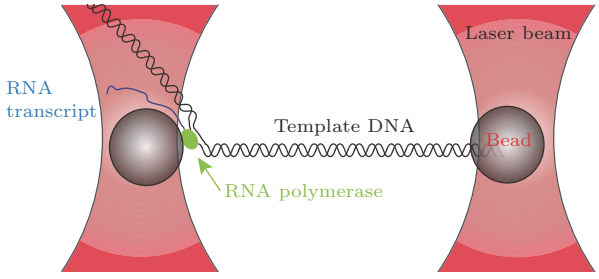


图 2 光镊对 RNA 聚合酶研究的示意图 RNA 聚合酶被连接在一个小球上, DNA 被连接在另外一个小球上, 在基因转录的过程中, 由于 RNA 聚合酶沿着 DNA 模版的运动, 连接于两个小球之间的 DNA 片段会缩短. 通过测量 DNA 的伸长和拉力, 可以得到 RNA 聚合酶进行基因转录的动力学过程

Fig. 2. Schematic figure of optical tweezers studying the mechanism of RNA polymerase. RNA polymerase is anchored on the surface of a bead, while DNA is linked to another bead. During the process of gene transcription, DNA segment between two beads will be shortened. Through detailed measurement of DNA extension and tension, the dynamic process of gene transcription can be studied.

件的控制. 图2给出了光镊对RNA聚合酶研究的示意图.

2.3 磁 镊

不同于原子力显微镜和光镊, 磁镊利用有梯度的磁场对顺磁性小球施加可以控制大小的拉力, 然后通过显微镜的图像分析测量所连接的分子的伸长变化[28]. 由于其产生作用力的原理不依赖于显微镜(例如光镊)或者微悬臂梁的光反射测量系统(例如原子力显微镜), 可以做到拉力控制和光学测量的相互独立, 这使得磁镊具有及其高度的稳定性[29−31]. 在测量中, 磁镊的控制量是拉力, 被测量是长度. 相比原子力显微镜和光镊, 磁镊测量结果的解释具有更好的理论简单性. 此外, 磁镊可以轻易通过旋转磁场对分子施加扭转控制, 在DNA超螺旋结构研究领域具有非常重要的作用.

磁镊控制的是拉力的大小, 如果是没有连接的磁球, 会在恒定的拉力作用下飞到样品槽靠近磁铁的侧面上. 所以需要在施加拉力之前先做好分子与磁球和基底表面的连接. 然后施加外力, 对样品进行筛选, 找到单个分子连接的磁球进行测量.

磁镊可以方便地控制磁球的转动, 进而对DNA引入超螺旋[19]. 改变磁场的设计也可以测量DNA在被扭转时收到的扭矩的大小[32,33]. 当磁场的磁力线方向与拉力方向相同时, 磁球可以自由转动, 这样可以得到DNA扭转变化的信息[34]. 磁镊对DNA进行拉伸的实验示意图如图3所示.

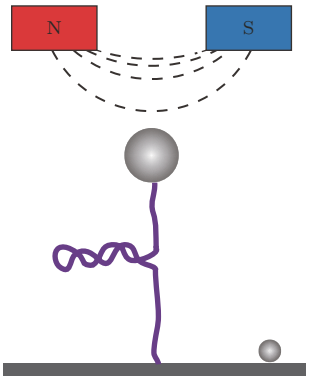


图3 磁镊对DNA进行拉伸的实验示意图. 一条双链DNA被连接于玻璃表面与超顺磁球之间, 通过调节永久磁铁的高度位置可以改变DNA拉力的大小, 通过旋转磁铁在DNA上产生扭矩和超螺旋

Fig. 3. Schematic figure of DNA stretching by magnetic tweezers. Double stranded DNA is linked between coverslip surface and super-paramagnetic tweezers. Force can be controlled by changing the vertical position of permanent magnets, while torque and supercoil can be induced by rotating the magnets.

3 单分子操控技术的理论基础

不同的单分子操控实验技术都是在测量生物大分子的拉力伸长曲线. 生物分子的弹性形变、熵弹性性质、和构象转变都可以通过其拉力伸长曲线得到反应. 对于特别感兴趣的构象转变的细节, 还可以在临界拉力附件的恒定拉力下测量分子构象转变的动态过程[35].

3.1 高分子的拉力拉伸曲线

几乎所有的生物大分子都是高分子, 即有多个单元构成的长链状分子. 例如DNA或RNA是由核苷酸单元构成的高分子, 蛋白质是由氨基酸残基构成的高分子. 我们首先需要了解高分子的拉力伸长曲线. 具体研究某种生物大分子, 其弹性性质可能在不同的拉力范围由其不同的性质所主要决定, 需要具体问题具体分析. 比较小的折叠好的蛋白可以被看作纳米刚体, 其拉力伸长曲线由热力学决定, 具有简单的解析解[35]. 因此, 过去十多年的单分子操控研究已经使得大部分生物高分子不同构象的拉力伸长曲线获得的相当完备的理论理解.

很多生物大分子构象的力学响应都可以用特定的高分子模型来描述. 例如对于一个柔性的高分子链状分子, 在外加拉力不是特别大的情况下, 一般柔性连接链(free joint chain, FJC)的模型可以给出其熵弹性性质[18], 对于一个由N段长度为b的短棒自由连接在一起的高分子模型, 其全长是$L=Nb$. 在受到拉力f时其伸长满足如下方程:

$$\frac{z}{L}=\coth\left(\frac{fb}{k_{\mathrm{B}}T}\right)-\frac{k_{\mathrm{B}}T}{fb},$$

其中z代表分子在拉力方向的平均伸长, k_{B}是玻尔兹曼常数, T是绝对温度.

而对于局部具有一定的弯曲弹性的高分子, 虫链(worm-like chain, WLC)是适合的模型来描述其在很大拉力范围内拉力拉伸响应[36−38]. 在较大拉力作用下, 虫链的伸长与拉力的关系满足

$$z=L\left(1-\sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{4Af}}\right),$$

虫链中反应高分子弯曲弹性的参数是驻留长度 A, 在没有外力作用下, A 是虫链在三维空间中局部切向量延高分子链的相关长度. 在小力近似下, 虫链的弹性性质是高斯链的线性弹性. 对大力和小力小的公式进行插值近似处理, 可以得到一个被广泛使用的虫链的拉力伸长方程 [36]:

$$\frac{fA}{k_{\mathrm{B}}T}=\frac{z}{L}+\frac{1}{4\left(1-z/L\right)^{2}}-\frac{1}{4}.$$

3.2 生物大分子的稳定性

生物大分子的功能依赖于其特定构象. 通常, 一个生物分子可以具有不同构象, 实现不同功能. 比如双链 DNA、单链 DNA、四链体 DNA、Z-DNA 等, 都是不同的 DNA 构象. 类似 DNA, 蛋白质也可以具有不同构象, 比如不同的折叠结构以及去折叠结构. 单分子操控技术提供了一种不同的研究生物大分子构象稳定性的方法. 当该分子受到特定拉力作用时, 分子的自由能 G 除了其内部相互作用的部分外还有一项来自外力的贡献:

$$G=G_0-fz,$$

其中 G_0 是分子内部相互作用贡献的自由能, $-fz$ 是由于外力 f 作用引入的能量项.

由于生物大分子的不同构象通常具有不同的力学拉伸曲线, 外力能影响不同构象之间的相对稳定性, 能导致不同构象之间的热力学转变. 如果不同构象的拉力拉伸曲线已知, 那么通过测量该分子的外力导致的构象转化可以直接获取该分子的构象稳定性. 拉力作用下的两种状态的自由能差 ΔG 由方程给出:

$$\Delta G=\Delta G_0-\int_0^f\Delta z(f)\,\mathrm{d}f,$$

其中 ΔG_0 是拉力为零时两种状态的自由能之差, $\Delta z(f)=z_2(f)-z_1(f)$ 是所研究的分子的两种不同状态在拉力 f 下的伸长之差, 其中 $z_1(f)$ 和 $z_2(f)$ 是分子的状态 1 和状态 2 在一定拉力下的伸长.

3.3 生物大分子之间的相互作用

一个生物大分子的功能通常基于它与其他生物分子的结合. 因此, 生物大分子与其他分子相互作用是传统生化的研究重点. 单分子操控技术提供了一种新型的测量方法. 这是因为当一个生物大分子与其他分子结合时, 通常会伴随纳米尺度的形变, 这种形变可以被单分子操控技术直接探测到. 此外, 一个生物大分子与其他分子结合状态与去结合状态可以被看作两个不同构象, 通常具有不同的拉力伸长曲线. 因此, 拉力大小会影响该生物大分子与其他分子的结合强度. 通过测量结合强度与拉力的依赖关系, 经常可以直接获得生物大分子与特定分子结合的物理特性. 比如, DNA 弯折蛋白, DNA 硬化蛋白, 以及 DNA 嵌入蛋白会导致完全不同的 DNA 力学响应 [39]. 相比传统体生化实验, 这种单分子操控生化测量具有更高的精度和实时性, 提供更丰富的物理信息等优点.

4 单分子操控技术的应用

几种单分子操纵技术虽然都是在测量分子的拉力伸长响应, 但各自有最适合的研究体系. 下面分别介绍原子力显微镜、光镊、和磁镊的典型研究体系.

4.1 原子力显微镜对于蛋白质去折叠的研究

原子力显微镜被广泛应用于蛋白质去折叠、配体受体相互作用方面的研究. 在实验过程中, 蛋白质首先以一定密度连接到基底上, 然后用微悬臂梁的针尖压在表面上, 蛋白质会以一定的概率和针尖连接上, 或者是非特异性连接, 或者和经过修饰的针尖的特异性连接. 然后控制压电陶瓷来对蛋白质进行拉伸, 当蛋白质没有发生去折叠转变时, 拉力随着拉伸的进行而非线性的增加. 拉力会使蛋白质的自然构象变得不稳定而增大去折叠转变的概率. 当蛋白质去折叠突然发生时, 整个蛋白质分子的总长度会增长. 长度的突然增加使得微悬臂梁的偏折减小, 分子感受到的拉力也就突然降低. 继续拉伸可以使拉力重新非线性的增加. 非线性的拉力伸长曲线主要反应的是去折叠后多肽链的熵弹性的响应, 可以用虫链的模型来解释.

针尖有时候会和表面有一定的非特异性相互作用, 即使没有所研究的蛋白质连接于基底与针尖之间, 也会得到类似的测量信号. 为了更容易排除非特异性连接造成的干扰, 蛋白质样品往往被通过基因工程方法构造成多个相同的结构域连接在一起的蛋白质, 这样人们可以同时对多个结构域进行拉伸 (图 4). 蛋白质去折叠的过程是一个随机过程,

虽然连接在一起的蛋白质结构域受到同样的拉力作用, 但是它们不会同时发生去折叠转变. 只要有一个结构域去折叠, 拉力就会突然减小, 继续拉伸拉力会重新增大. 这样就会得到一条锯齿状的拉力拉伸曲线. 通过分析去折叠拉力的分布与拉伸速度的依赖关系, 可以得到蛋白质去折叠过渡态的重要信息.

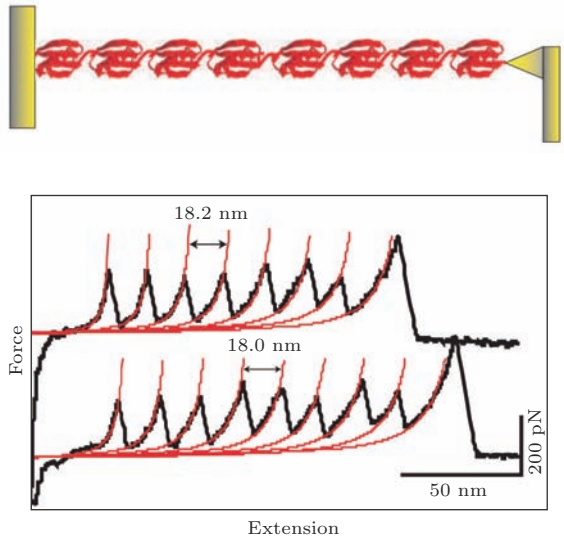


图 4 连接在一起的 8 个蛋白质 GB1 结构域同时被原子力显微镜拉伸. 在拉伸过程中, 拉力拉伸曲线可以用一系列的总长逐渐增加的虫链模型来描述. 每一个拉力的尖峰对应一个 GB1 结构域被去折叠成多肽链 [40]. 图从文献 [40] 中取得并经过修改

Fig. 4. Eight concatenated repeats of protein GB1 are stretched by atomic force microscope. During the process of stretching, the force-extension curve can be modeled by a series of worm-like chain with increasing contour length. Each force peak in the saw-tooth pattern of force-extension curve corresponds to the unfolding of one GB1 domain. Figure was adapted from [40].

原子力显微镜也可以研究蛋白质在恒定拉力作用下的去折叠过程, 这需要在系统中加入负反馈机理来实时的调节蛋白质分子的伸长, 使得蛋白质受到一个恒定的拉力 (即微悬臂梁的偏折保持一个恒定的角度), 这种模式叫作 force-clamp 模式 [41,42]. 在某个时刻蛋白质发生去折叠, 拉力减小, 反馈机理会控制压电陶瓷迅速拉伸分子使得拉力回复到原来的设定值. 这样得到的伸长随时间的变化是一组台阶状的曲线, 每个台阶对应一个结构域发生去折叠转变. 由于反馈机理很难做到十分完美, 系统具有有限的响应时间, 所以实际蛋白质受到的拉力是一个大小为设定值的拉力与反馈噪音的叠加. 有时候拉力反馈系统会对所研究的分子的构象转变的动力学过程造成一些影响.

4.2 磁镊对于DNA蛋白质相互作用的研究

双链 DNA 和单链 DNA 在不同的溶液环境下的弹性性质已经被细致的研究过了, 例如, 双链 B-DNA 的拉力拉伸曲线在小于 30 pN 拉力区间内可以用总长可延展的虫链模型来描述 [36], 在 30—60 pN 区间可以用耦合了螺旋的虫链模型来描述 [43], 在 65 pN 左右会发生过度拉伸的构象转变, 过度拉伸转变的本质高度敏感于温度、溶液中盐浓度等条件, 在高温低盐条件下会转变成单链 DNA, 在低温高盐条件下会转变成一种新的 DNA 构象——S-DNA [44,45].

在体内, 很多种蛋白质会和 DNA 结合在一起, 起到 DNA 组织和基因调控的重要作用. DNA 蛋白质的复合体的拉力拉伸曲线一般会和裸露的 DNA 有所差别, 并且这种差别与 DNA 与蛋白质的相互作用模式密切相关. 所以, 我们可以通过测量 DNA 蛋白质复合体的拉力拉伸曲线来研究他们之间相互作用的性质.

DNA 与蛋白质的相互作用模式主要有如下几种: 缠绕 (如核小体) [46], 弯折 (如低浓度时的 HU, Fis) [47,48], 交联 (如有二价阳离子存在时的 HNS), 协作性覆盖并硬化 (如没有二价阳离子存在时的 HNS) [49]. 不同的相互作用模式具有典型的拉力拉伸曲线, 这样通过磁镊单分子的测量, 不仅可以得到其相互作用的结合常数, 还可以得到相互作用模式、解离和结合的速率及其协作性等信息 (图 5).

4.3 磁镊对于蛋白质折叠的研究

蛋白质折叠与去折叠的单分子研究主要是用原子力显微镜力谱技术, 但是原子力显微镜受到力的精度和稳定性方面的限制. 近年来, 光镊也被用来研究蛋白质的折叠与去折叠过程, 当需要较大外力时, 光镊中聚焦激光的热效应不可忽略. 另外光镊总需要在所研究的蛋白质上连接一条或两条 DNA 作为手柄使得两个小球不要距离太近.

最近我们发展了利用磁镊研究蛋白质折叠、去折叠及相互作用的技术. 在蛋白质的氨基端和羧基

端标记了可以特异性结合的标记后, 所研究的蛋白质可以直接被连接于玻璃基底与超顺磁小球之间, 不需要DNA手柄就可以进行蛋白质的拉伸实验. 当然, 如果加了DNA手柄, 我们可以利用DNA在65 pN发生过渡拉伸构象转变的性质对拉力进行更高精度的标定. 在没有DNA手柄时, 依赖超顺磁球的热运动也可以对拉力进行标定(小于10%误差). 通过调节永久磁铁的位置, 拉力可以在0—200 pN范围内调节. 200 pN可以使得最稳定的蛋白质在几秒时间内发生去折叠.

磁镊是严格的恒定拉力系统, 不需要复杂的反馈系统, 而且整个系统非常稳定, 可以连续对单个分子进行若干个小时甚至几天的测量. 虽然在时间分辨率和空间分辨率上与光镊和原子力显微镜有些差距, 但其特点使得它更适合研究在体内承受拉力的而且力学稳定性非常好的蛋白质的折叠、去折叠特性(如肌肉中的蛋白质titin)(图6)[35].

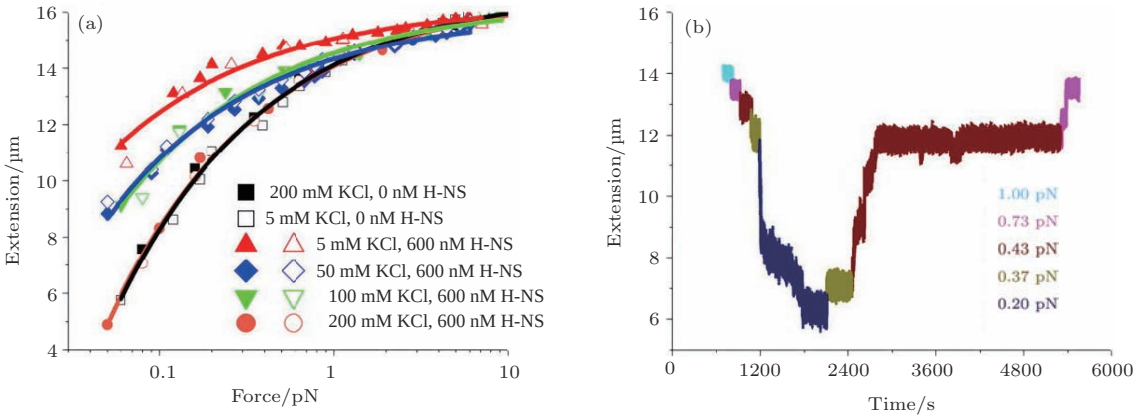


图5 利用磁镊对的DNA与蛋白质HNS相互作用的模式与强度的测量 (a) 在溶液中没有二价阳离子时, HNS协作性的覆盖在DNA上形成复合物, 复合物的总长保持不变, 但是弯折硬度增加(可以从虫链模型拟合得到的驻留长度得到); (b) 在溶液中有Mg离子存在时, 在拉力缩小到0.2 pN时, 由于HNS可以与DNA的不同位点同时结合, 使得DNA发生交联凝聚, 长度持续性的缩短. 图从文献[49]中取得并经过修改

Fig. 5. The interaction models of HNS with DNA at different environment condition were studied by magnetic tweezers: (a) Without divalent ions like magnetism and calcium in the solution, HNS will polymerize along DNA to form a rigid rod-like complex with the same contour length as naked DNA and longer persistence length; (b) with divalent ions in the solution, DNA will condense to decrease its length when force is dropped to 0.2 pN, which indicates that HNS with divalent ions can cross-link DNA. Figure is adapted from Ref. [49].

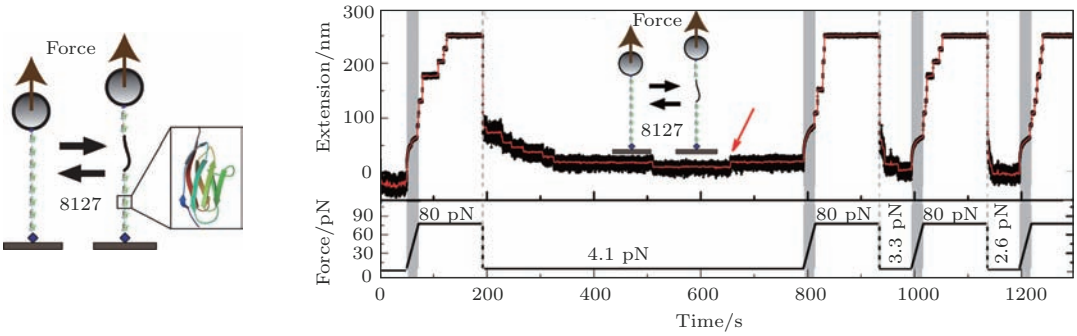


图6 利用磁镊研究蛋白质折叠与去折叠. 肌肉蛋白titin中的I27结构域被连接于玻璃表面与超顺磁球之间. 当拉力增加到80 pN时, 蛋白质的伸长发生阶梯状的增长, 其中每个阶梯是一个蛋白质结构域发生去折叠转变. 当拉力减小到4 pN左右或更小时, 蛋白质的伸长阶梯状的缩短, 显示每个蛋白质结构域独自折叠成自然状态的结构. 图从文献[35]中取得并经过修改

Fig. 6. Study of protein folding and unfolding by magnetic tweezers. I27 domain in muscle protein titin was linked between coverslip surface and super-paramagnetic bead. When force increased to 80 pN, extension of protein increases stepwisely, which indicates the unfolding of each protein domain. When force was relaxed to 4 pN or less, extension of proteins dropped stepwisely, showing the folding process to its native state independently. Figure was adapted from Ref. [35].

5 讨论、结论与展望

单分子操控技术作为新兴的生物物理实验技术, 经过20年余年的发展, 已经在研究蛋白质、核酸等生物大分子的功能机理等方面方便得到了广泛的应用. 由于其技术的独特性, 对于研究生物大分子的力学响应、分子马达的作用机理等方面是其他技术所无可取代的. 在单分子操控技术最初的发展阶段, 人们需要在实验室中自主设计和搭建这些设备, 这对于生物背景的研究者是一个巨大的障碍. 随着单分子操控技术的日益成熟, 现在市场上已经有越来越多的商业化的单分子操控设备, 在技术指标和易用性方面在不断地提升, 这必将进一步推动单分子操控技术的广泛应用.

单分子操控技术还在进一步的发展中. 按照所研究的具体问题的需要, 单分子技术在实现更高的稳定性[50], 更高的时间与空间分辨率[51,52], 与其他生物物理技术的结合从而提供更多的测量信息方面还在不断地进步[53,54].

传统的单分子操控技术只能测量所施加外力的两个末端的伸长变化, 生物分子的构象变化需要在其首末端伸长上有所体现才能进行测量. 单分子操控技术的另一个重要的发展方向是与荧光技术相结合, 进而可以测量除了伸长之外更多的信息. 目前在光镊[53], 磁镊[54]中, 都已经发展了与荧光技术相结合的实验方案, 使得我们在对单分子进行操控的同时测量分子相互作用与构象变化的更加多维度的信息.

感谢陈虎实验室的袁国华和严洁实验室的乐世敏、姚明曦的有益讨论.

参考文献

[1] Lewin B 2004 *Genes VIII* (Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall)
[2] Moore S W, Roca-Cusachs P, Sheetz M P 2010 *Dev. Cell* **19** 194
[3] Fersht A R 1995 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **5** 79
[4] SantaLucia J, Hicks D 2004 *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **33** 415
[5] Visscher K, Block S M 2000 *Nat. Cell Biol.* **2** 718
[6] Zhu C 2014 *Ann. Biomed. Eng.* **42** 388
[7] Bustamante C, Cheng W, Mejia Y X 2011 *Cell* **144** 480
[8] Xie X S, Choi P J, Li G W, Lee N K, Lia G 2008 *Annu. Rev. Biophys.* **37** 417
[9] Bockelmann U 2004 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **14** 368
[10] Strick T R, Dessinges M N, Charvin G, Dekker N H, Allemand J F, Bensimon D, Croquette V 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 1
[11] Wang M D 1999 *Curr. Opin. Biotechnol.* **10** 81
[12] Neuman K C, Nagy A 2008 *Nat. Methods* **5** 491
[13] Huang B, Bates M, Zhuang X 2009 *Annu. Rev. Biochem.* **78** 993
[14] Huang B, Babcock H, Zhuang X 2010 *Cell* **143** 1047
[15] Roy R, Hohng S, Ha T 2008 *Nat. Methods* **5** 507
[16] Weiss S 1999 *Science* **283** 1676
[17] Rief M, Gautel M, Oesterhelt F, Fernandez J M, Gaub H E 1997 *Science* **276** 1109
[18] Smith S B, Cui Y, Bustamante C 1996 *Science* **271** 795
[19] Strick T R, Allemand J F, Bensimon D, Bensimon A, Croquette V 1996 *Science* **271** 1835
[20] Cluzel P, Lebrun A, Heller C, Lavery R, Viovy J L, Chatenay D, Caron F 1996 *Science* **271** 792
[21] Sitters G, Kamsma D, Thalhammer G, Ritsch-Marte M, Peterman E J G, Wuite G J L 2015 *Nat. Methods* **12** 47
[22] Fisher T E, Marszalek P E, Fernandez J M 2000 *Nat. Struct. Biol.* **7** 719
[23] Javadi Y, Fernandez J M, Perez-Jimenez R 2013 *Physiology* **28** 9
[24] Liu F, Ouyang Z C 2006 *Phys. Rev. E* **74** 051904
[25] Thomas W E, Vogel V, Sokurenko E 2008 *Annu. Rev. Biophys.* **37** 399
[26] Zhang X, Ma L, Zhang Y 2013 *Yale J. Biol. Med.* **86** 367
[27] Moffitt J R, Chemla Y R, Smith S B, Bustamante C 2008 *Annu. Rev. Biochem.* **77** 205
[28] Gosse C, Croquette V 2002 *Biophys. J.* **82** 3314
[29] Chen H, Chandrasekar S, Sheetz M P, Stossel T P, Nakamura F, Yan J 2013 *Sci. Rep.* **3** 1642
[30] Chen H, Fu H, Zhu X, Cong P, Nakamura F, Yan J 2011 *Biophys. J.* **100** 517
[31] Chen H, Zhu X, Cong P, Sheetz M P, Nakamura F, Yan J 2011 *Biophys. J.* **101** 1231
[32] Lipfert J, Skinner G M, Keegstra J M, Hensgens T, Jager T, Dulin D, Köber M, Yu Z, Donkers S P, Chou F C, Das R, Dekker N H 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 15408
[33] Lipfert J, Kerssemakers J W J, Jager T, Dekker N H 2010 *Nat. Methods* **7** 977
[34] Lipfert J, Wiggin M, Kerssemakers J W J, Pedaci F, Dekker N H 2011 *Nat. Commun.* **2** 439
[35] Chen H, Yuan G, Winardhi R S, Yao M, Popa I, Fernandez J M, Yan J 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 3540
[36] Marko J F, Siggia E D 1995 *Macromolecules* **28** 8759
[37] Bustamante C, Marko J F, Siggia E D, Smith S 1994 *Science* **265** 1599
[38] Smith S B, Finzi L, Bustamante C 1992 *Science* **258** 1122
[39] Yan J, Marko J F 2003 *Phys. Rev. E* **68** 011905
[40] Cao Y, Li H 2007 *Nat. Mater.* **6** 109
[41] Cao Y, Li H 2011 *Langmuir* **27** 1440

[42] Fernandez J M, Li H 2004 *Science* **303** 1674

[43] Broekmans O D, King G A, Stephens G J, Wuite J G L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 258102

[44] Zhang X, Chen H, Le S, Rouzina I, Doyle P S, Yan J 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 3865

[45] Zhang X, Chen H, Fu H, Doyle P S, Yan J 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 8103

[46] Brower-Toland B, Wang M D 2004 *Methods Enzymol.* **376** 62

[47] Skoko D, Yan J, Johnson R C, Marko J F 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 208101

[48] Xiao B, Johnson R C, Marko J F 2010 *Nucleic Acids Res.* **38** 6176

[49] Liu Y, Chen H, Kenney L J, Yan J 2010 *Genes Dev.* **24** 339

[50] King G M, Carter A R, Churnside A B, Eberle L S, Perkins T T 2009 *Nano Lett.* **9** 1451

[51] Edwards D T, Faulk J K, Sanders A W, Bull M S, Walder R, LeBlanc M A, Sousa M C, Perkins T T 2015 *Nano. Lett.* **15** 7091

[52] Neupane K, Manuel A P, Woodside M T 2016 *Nat. Phys.* **12** 700

[53] Comstock M J, Ha T, Chemla Y R 2011 *Nat. Methods* **8** 335

[54] Lee M, Kim S H, Hong S C 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 4985

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Frontier of soft matter experimental technique: single molecular manipulation*

Qian Hui[1)] Chen Hu[1)†] Yan Jie[2)3)4)‡]

1) (*Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, Fujian Provincial Key Lab for Soft Functional Materials Research, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

2) (*Mechanobiology Institute, National University of Singapore, Singapore 117411, Singapore*)

3) (*Department of Physics, National University of Singapore, Singapore 117546, Singapore*)

4) (*Centre for Bioimaging Sciences, National University of Singapore, Singapore 117546, Singapore*)

(Received 2 August 2016; revised manuscript received 26 August 2016)

Abstract

Biomolecules such as proteins and nucleic acids play critical roles in biological processes. Traditional molecular biological experimental techniques usually measure the properties of an ensemble of molecules. The detected signal originates from the average response of large number of molecules, which often conceals the detailed dynamic information about conformational transitions. In addition, many biomolecules, such as cytoskeleton proteins and molecular motors, are subjected to stretching forces or are able to generate force while playing their biological roles in vivo. It is difficult for traditional experimental methods to be used to study the mechanical response of biomolecules. Single molecule manipulation techniques developed in recent twenty years are capable of manipulating and measuring the property of single molecule. Especially, the force response of single molecule can be measured in high precision. The most popular single molecular manipulation techniques are atomic force microscope, optical tweezers, and magnetic tweezers. Here we introduce the principle, capability of force and extension measurement, spatial and temporal resolutions of these three techniques. Applications of single molecular manipulation techniques in the conformation transitions of DNA, protein, and their interactions, and mechanism of molecular motors will be briefly reviewed. This review will provide a useful reference to biologists to learn and use single molecular manipulation techniques to solve biological problems.

Keywords: single molecular manipulation, magnetic tweezers, optical tweezers, atomic force microscope

PACS: 87.80.Nj, 82.37.Rs **DOI:** 10.7498/aps.65.188706

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474237, 11574310), the 111 Project, China (Grant No. B16029), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2013121005), and the National Research Foundation of Singapore through the NRF Investigatorship and the Mechanobiology Institute (to JY).

† Corresponding author. E-mail: chenhu@xmu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: phyyj@nus.edu.cn