

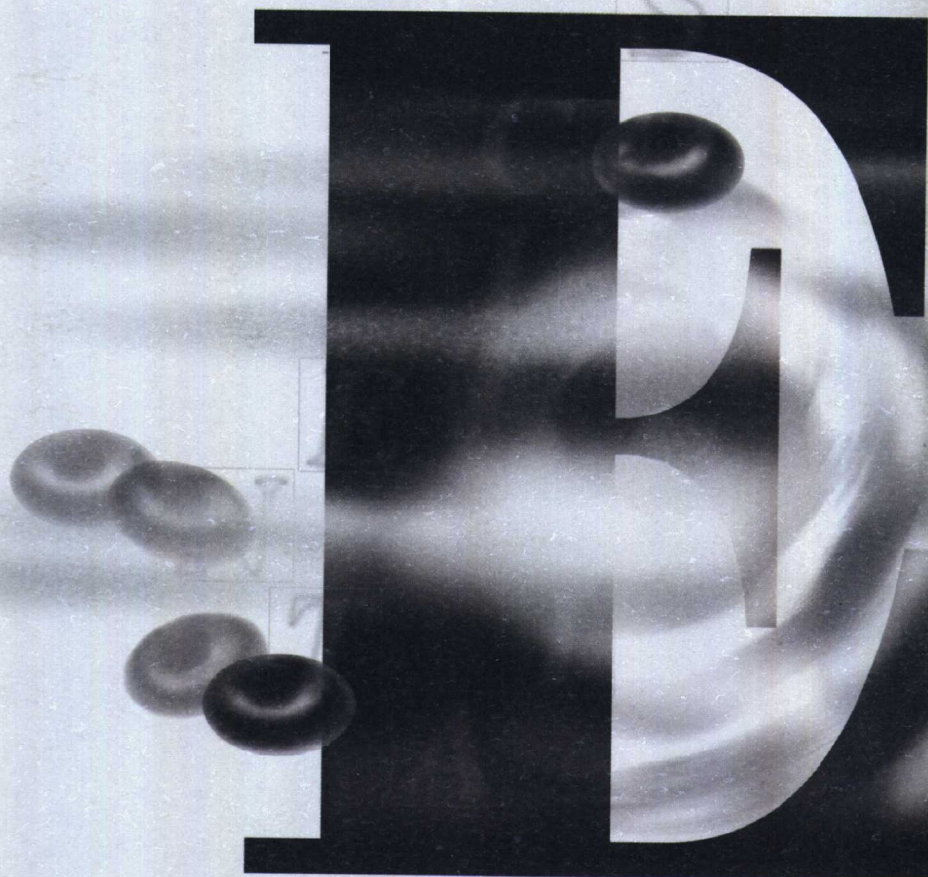


科学前沿丛书

生物膜泡曲面弹性理论

Elastic Theory of
Surfaces of
Biomembrane-Vesicle

谢毓章 刘寄星 欧阳钟灿 著



上海科学技术出版社

科学 前沿丛书

生物膜泡曲面 弹性理论

谢毓章
刘寄星 著
欧阳钟灿

上海科学技术出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

生物膜泡曲面弹性理论 / 谢毓章, 刘寄星, 欧阳钟灿
著. —上海: 上海科学技术出版社, 2003.12

(科学前沿丛书)

ISBN 7 - 5323 - 7215 - 4

I . 生... II . ①谢...②刘...③欧... III . 生物膜
—曲面—弹性理论—研究 IV . Q73

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 079051 号

责任编辑 毛文涛

上海科学技术出版社出版发行

(上海瑞金二路 450 号 邮政编码 200020)

上海新华印刷有限公司印刷 新华书店上海发行所经销

2003 年 12 月第 1 版 2003 年 12 月第 1 次印刷

开本 787 × 1092 小 1/16 印张 16.25 插页 4 字数 237 千

印数: 1—1 500 定价: 37.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,
请向本社出版科联系调换

出版说明

科学技术是第一生产力。21 世纪,科学技术和生产力必将发生新的革命性突破。

为贯彻落实“科教兴国”和“科教兴市”战略,上海市科学技术委员会和上海市新闻出版局于 2000 年设立“上海科技专著出版资金”,资助优秀科技著作在上海出版。

本书出版受“上海科技专著出版资金”资助。

上海科技专著出版资金管理委员会

内 容 提 要

由各向同性材料形成的肥皂泡之类的膜泡一般都是圆球形的,而人类红细胞却呈现双凹圆盘形。这曾是一个令人困惑的难题。

本书总结了自引入液晶模型研究生物膜泡的形状以来生物物理方面已经取得的大量有价值的成果。本书第一章和第二章分别介绍了生物膜的液晶模型、张量和经典微分几何学;第三章介绍液体膜曲面弹性理论,提出了膜泡形状的普适方程式;第四章介绍了普适方程的一些特殊解,给出并分析了一些特殊形状的生物膜泡;最后一章介绍了倾斜手征性类脂双层膜理论。

本书由浅入深,阐述精辟,可供大学物理系和生物系高年级学生以及研究生使用,也可供相关研究人员参考。

《科学》前沿丛书》序

人类文明发展的长河正浩浩荡荡地流向又一个千年,在世界格局的综合国力竞争中,基础研究的发展水平已经成为一个民族的智慧、能力和国家科学技术进步的基本标志之一。

基础研究是人类对未知世界的探求,它在各门学科的前沿上展开,以认识客观世界的物质结构、各种基本运动形态和运动规律为己任,它的重大发现常常带来社会生产的革命性变化。

基础研究在科学前沿向未知领域迈进的每一步,都有赖于创新,创新是基础研究的灵魂,而创新需要很高水平的理论思维。正如 19 世纪的一位伟人所说,一个民族想要站在科学的最高峰,就一刻也不能没有理论思维。

自然科学的理论来自关于自然现象和探索实践认识的总结。这种总结通过去粗取精、去伪存真、由此及彼、由表及里的过程,实现关于自然规律认识的飞跃,在人类认识自然的知识体系上编织出新的结点。这样的结点往往又是在新的高度编织下一个结点的支撑点。一个民族想要攀登到科学的最高峰,进行高水平的理论思维,既需要一批批科学家不懈地在科学前沿上探索,也需要他们不断地进行这种实现认识上飞跃的总结。

著书立说,对一个专题或一个领域的研究成果,进行去粗取精、去伪存真、由此及彼、由表及里的总结,使之系统化、理论化,是提高理论思维水平和持续创新能力的必须。在攀登科学高峰的历程中,一部好的基础科学学术著作常常能为众多继续向上攀登的人们提供一块坚实的平台。因此,出版好基础性研究领域的学术著作,是一件十分有意义的工作。

《科学》杂志的编者和出版者,自 1915 年《科学》创刊以来,始终以传播科学为己任,在办好刊物的同时,积极地参与出版科学著作这件有意义的工作。在 20 世纪的最后五年,《科学》的出版者——上海科学技术出版社推出了一套《科学专著丛书》,出版了 14 部专著,受到了科学界和出版

界的欢迎和好评。

我高兴地看到,在迎来 21 世纪之时,作为上述努力的继续,该社又推出这套《**科学**前沿丛书》,着重于从基础性研究的前沿交叉领域选题,出版学术著作。我期望,这套丛书的编者、作者和出版者能通力合作,通过自己的辛勤劳动,以一部部精心选题、精心著述、精心编辑、精心出版的著作,参与铺筑通向中国科学再度辉煌的大道!

周光召

(《**科学**》杂志编委会主编)

2001 年元旦

前 言

由各向同性材料形成的肥皂泡之类的膜泡一般都是圆球形的。另一方面,静止的人类成熟红细胞却呈现双凹圆盘形。如何解释这种双凹圆盘形曾是一个令人困惑的问题。1973 年 Helfrich 教授根据红细胞处于液晶态这个观点,类比于层状相液晶,提出了一个描述液晶态膜泡的自由能密度表达式。根据这个表达式,应用数值计算,证实了双凹圆盘形膜泡的存在。1987 年在 Helfrich 自由能密度表示式的基础上得出了一个液晶态膜泡需要满足的膜泡形状方程式。由于它是一个高阶偏微分方程式,至今还没有人从数学上对这个方程式进行过比较详尽的讨论,也未能提出这个方程式解的普适性质。目前唯一的办法仍然是设想一个具体形式的图形解,在代入方程式后看看能不能在一定条件下成为这个方程式的一个特解。经过努力,至今也有了一定数量的具体成果。

为了总结这方面已经获得的成果,1996 年欧阳钟灿建议写一本题为 *Geometric Methods in The Elastic Theory of Memembranes in Liquid Crystal Phases* 的小册子,并得到了新加坡世界科学出版社的同意,可以加以出版。当时我们仅仅做了一些粗略的分工。随后欧阳钟灿去了日本,从而难于随时进行讨论,并且拖延了完成全书的时间。1998 年欧阳钟灿回国后,在刘寄星参加之下,匆忙地对稿件作了整理就付印出版了。因此,全书结构有欠完善,并且稿件中也有一些错误,我们深感歉仄。

在此,我们以英文版为基础进行修订,增加一些在英文版出版后出现的成果,出版一本原英文版的中文修订版,并简明地定名为“生物膜泡曲面弹性理论”,以代替原英文版的比较复杂的书名。中文版的主要内容基本上是英文版的中文译文。本书由谢毓章提供初稿,经欧阳钟灿进行修改而定稿。

谢毓章 清华大学物理系 中国科学院理论物理研究所

刘寄星 欧阳钟灿 中国科学院理论物理研究所

北京 2002 年 5 月

目 录

第一章 液晶态生物膜简介	1
§ 1.1 液晶	1
1.1.1 神奇物质	1
1.1.2 取向有序	3
1.1.3 热致液晶的分类	4
1.1.4 溶致液晶的类别	6
§ 1.2 两亲分子和溶致液晶	8
1.2.1 两亲分子	8
1.2.2 两亲分子单层	9
1.2.3 分子胶束	10
1.2.4 相图	11
§ 1.3 生物膜的相变	11
1.3.1 流体镶嵌模型	11
1.3.2 类脂双层	12
1.3.3 类脂双层的相变	13
1.3.4 类脂双层的分类	14
§ 1.4 液晶生物膜的生物化学简介	16
1.4.1 链长效应	16
1.4.2 双键效应	17
1.4.3 离子条件效应	17
1.4.4 胆甾醇效应	18
1.4.5 生物膜的复杂性	19
§ 1.5 合成类脂双层和膜泡	20
1.5.1 制备合成膜泡用的类脂物	20
1.5.2 多层片状膜泡	21

1.5.3 单个双层膜泡	21
参考文献	22
第二章 张量和经典微分几何学简介	24
§ 2.1 张量	24
2.1.1 反变张量和协变张量	24
2.1.2 商定律	28
§ 2.2 空间曲线	29
§ 2.3 曲面	31
2.3.1 第一基本形式	31
2.3.2 曲面的法线和切面	34
2.3.3 第二基本形式	35
§ 2.4 张量的微分	36
2.4.1 克氏符号	36
2.4.2 协变微分和内禀微分	39
§ 2.5 与曲面有关的一些量	42
2.5.1 Weingarten 方程式、高斯方程式和第三基本形式	42
2.5.2 曲面上的曲线	44
2.5.3 曲面上曲线的法曲率	45
2.5.4 曲率线和主曲率	46
2.5.5 平均曲率和高斯曲率	48
§ 2.6 曲面上的二维微分不变量	50
2.6.1 标量场的梯度	50
2.6.2 曲面上矢量的散度和拉普拉斯算符	53
2.6.3 曲面上矢量的旋度	55
2.6.4 曲面上的面积元	58
2.6.5 一些微分不变量	59
参考文献	59
第三章 液体膜曲面弹性理论	61
§ 3.1 红细胞形状问题	61

3.1.1 细胞膜	61
3.1.2 细胞膜形状的高度可变性	63
3.1.3 解释双凹圆盘形状困难	64
§ 3.2 液晶态流体膜的曲面弹性理论	64
3.2.1 液晶态的流体膜	64
3.2.2 Helfrich 处理方法	65
3.2.3 二维微分不变量的推导	69
3.2.4 从 Landau-de Gennes 理论看自曲率	73
3.2.5 从液晶角度看 Helfrich 弯曲能量	77
3.2.6 自曲率与弯电效应	78
§ 3.3 膜泡形状普适方程式	80
3.3.1 一些基本量的变分	80
3.3.2 普适形状方程式	87
附录 式(3.78)的证明	91
参考文献	93

第四章 普适形状方程式的一些特殊解

§ 4.1 球形膜泡	96
4.1.1 球形膜泡的变形	96
4.1.2 三阶能量变分和球形膜泡的稳定性	100
§ 4.2 圆柱形膜泡	104
§ 4.3 对称椭球形膜泡	106
4.3.1 扁椭球形膜泡的约束条件	108
4.3.2 长椭球形膜泡的约束条件	111
4.3.3 对称扁椭球形膜泡的形状能	114
4.3.4 对称长椭球形膜泡的形状能	119
§ 4.4 克利福德锚环	121
§ 4.5 迪潘四次圆纹曲面	127
§ 4.6 双凹圆盘形膜泡	133
4.6.1 轴对称曲面的形状方程式	133
4.6.2 成熟红细胞	135

4.6.3 双凹圆盘形解的各种形状	137
4.6.4 双凹圆盘形解的变异	141
§ 4.7 具有恒定平均曲率的回转曲面和它的扩展曲面	142
§ 4.8 非圆截面柱面	148
§ 4.9 轴对称膜泡的欧拉-拉格朗日形状方程式	170
§ 4.10 双层膜的不稳定性和周期性形变	180
§ 4.11 非轴对称膜泡的一些数据	186
4.11.1 模型、软件和计算过程	187
4.11.2 主要结果	190
4.11.3 讨论	196
参考文献	196
第五章 倾斜手征性类脂双层理论	200
§ 5.1 强手征性的倾斜手征性类脂双层的自由能表 示式	200
§ 5.2 强手征效应下倾斜平衡和曲面平衡方程式	204
§ 5.3 螺旋面	207
§ 5.4 螺旋式绕带	208
§ 5.5 螺旋式扭曲带	212
§ 5.6 球形膜泡	217
§ 5.7 倾斜手征性类脂双层自由能普适公式	220
§ 5.8 其余弹性常数的影响	225
§ 5.9 高螺距与低螺距结构的倾斜类脂双层	229
参考文献	236
索引	238

第一章 液晶态生物膜简介

本书的目的是向读者介绍一下自 1973 年 Helfrich 教授根据液晶曲面弹性理论提出流体膜的定量理论以来在这方面已经取得的一些主要理论成果。为方便读者起见,在这一章先对最基本的所谓液晶态(liquid crystal state)生物膜作一些简单介绍。首先解释一下什么是不同于通常所谓的固态、液态和气态这三种物态的液晶态物质。构成液晶态物质的分子都是长形或扁形的大分子,也就是在结构上具有各向异性的大分子。目前所知道的液晶都是由有机分子构成的。像液态物质的分子那样,处于液晶态的分子没有位置有序性,但是它们的排列则具有取向有序性。由于温度改变而在一定温度范围内出现液晶态的系统称为热致液晶系统。由溶质和溶剂两种组元形成的液晶态系统称为溶致液晶系统。本章将简单地介绍一下两亲分子与水的系统,特别是处于液晶态的生物膜和生物膜的相变。在这部分讨论中将包括影响类脂双层相变的分子因素这一涉及生物膜的生物化学内容。最后将简单地介绍一下制备合成膜泡的方法。后面这部分内容对研究膜泡形状转变的实验工作者可能会有些帮助。本章的内容主要取材于几本大家熟知的书^[1]。本书中的许多图解都取自 Datta 所写的那本书中^[1]。

§ 1.1 液晶

1.1.1 神奇物质

自 1960 年以来已经出版了几本很好的关于“液晶”这一新的物质形态的书^[2, 3]。在诺贝尔奖获得者 de Gennes 所写的那本名著^[2]中,他提到液晶既优美又神秘。这种状态表明液晶同日常所知的处于固、液、气三

态的物质有着不同的特点。首次遇到液晶这个名词的时候,人们都会感到有些困惑:一个物体怎么能同时处在液态和结晶态这两种截然不同的状态?

为了解答这个问题,最好是简略地从其历史发展谈一谈。液晶是1888年植物学家 Reinitzer 发现的。他观测到胆甾醇苯酸酯 $C_6H_5CO_2C_{27}H_{45}$ (简称 CB) 晶体有两个“熔点”:在 145.5°C 时胆甾醇苯酸酯成为一种混浊的液体,继续加热到 178.5°C 时混浊液体突然会变成清亮的液体。当时人们还不知道一种纯粹的物质会处在混浊液体的状态。开始,Reinitzer 曾怀疑这是杂质引起的问题。但是即使他把 CB 高度纯化之后,“两个固定熔点”的现象仍然继续存在。这就使得“杂质观点”受到怀疑了。Reinitzer 当时建议,请物理学家 Lehmann 同几位化学家合作,对它进行系统的研究。结果发现,大量的物质都具有这种“两个固定熔点”的现象。实验证实:这些混浊的液体在光学上具有与晶体类似的双折射现象。从此以后,处在“两个熔点”之间的物质就被赋予“各向异性液体”、“仲晶体”、“介晶体”种种的名称。目前已经一致接受了 Lehmann 首先使用的“液晶”这个名称。这一新的物质状态同各种物质状态之间的关系见图 1-1。

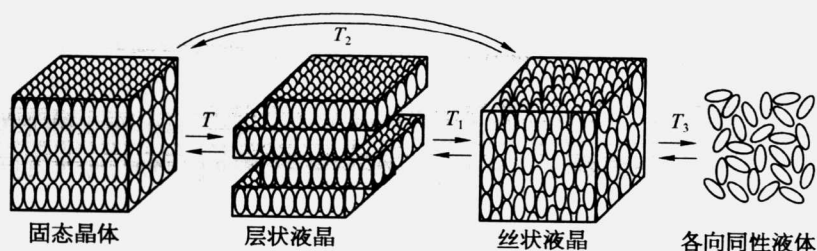


图 1-1 两种液晶态与固态和液态之间的关系

实验发现,并非所有物质都能处于液晶态^[2, 3]。液晶态可以出现在某些轴比在 $4:1 \sim 8:1$ 之间的由长分子构成的有机化合物。不过应该注意到,一些盘形分子也可以形成液晶^[3]。基本上可以说,分子几何形状上的各向异性是出现液晶态的基本要素。液晶可以像普通液体那样流动,但是它的其他一些物理性质是各向异性的。例如,像双折射和旋光性这些光学各向异性使它显出了结晶相的特点。

1.1.2 取向有序

为了理解液晶态的性质,可以先回顾一下晶体的点阵结构。晶体中,各个分子都是位于三维周期性的点阵上,这是一种具有长程位置有序的状态。很容易辨认出结晶态的 X 射线衍射图案呈点状布拉格反射,与之相反,各向同性液体中的分子就只有短程有序性。它们的 X 射线衍射显示出只有宽的、扩散的布拉格反射。在液晶中分子长程位置有序消失了,但它们的取向有序(orientational order)却具有长程性。也就是说,在宏观尺度上,从热平均来讲,分子的长轴取向都相同。因此,液晶的 X 射线衍射图案既不同于晶体衍射图案的点状结构,又不同于各向同性液体的图案,而是具有一些由于柱对称引起的环状结构。

要想说明液晶相的取向有序性需要引用两个物理量:分子的局域从优取向 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ 和有序的程度 $S(\mathbf{r})$ ($\mathbf{r}$ 是液晶中的位矢)。 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ 称为指向矢(director),是一个单位矢量。 $S(\mathbf{r})$ 称为有序参数^[2]。取向场和有序参数场的同时存在反映了液晶态的长程取向有序性。有序参数 S 是度量分子长轴排列整齐程度的物理量,通常定义为

$$S = \int_0^\pi 2\pi P_2(\cos \theta) f(\theta) \sin \theta d\theta \quad (1.1)$$

式中 θ 为分子长轴的局域取向与指向矢 $\mathbf{n}$ 之间的夹角, $f(\theta)$ 是对应于当地温度的分子取向分布函数, $P_2(\cos \theta) = (3\cos^2 \theta - 1)/2$ 就是二阶勒让德多项式。由于 $2\pi f(\theta) \sin \theta d\theta$ 正是与 $\mathbf{n}$ 成 θ 角和 $\theta + d\theta$ 角的锥体内的分子份数,因此式(1.1)就是 $P_2(\cos \theta)$ 对所有分子取向的平均值。这里需要提醒读者的是:对于盘形分子(discotic molecule),指向矢可以取分子短轴(垂直于分子平面)的平均取向。

对于各向同性相,分子长轴的分布是无规则的,也就是说 $f(\theta) = 1/4\pi$; 从而式(1.1)给出 $S = 0$ 。在分子完全整齐排列的条件下, $f(\theta) = \delta(\cos \theta - 1)/(2\pi)$, $\delta(x)$ 是狄拉克 δ 函数,而 $S = 1$ 。从这两个极端情形就可以看出取 $P_2(\cos \theta)$ 的平均值作为有序参数的优点了。实际的情形是,在液晶态和各向同性态之间的相变温度 T_c 条件下, S 的数值在 0.3 到 0.4 之间;而在远低于 T_c 温度时, S 的数值大约为 0.8。相变理论中有序参数的变化反映了相变的性质。有序参数的数值可以通过光学、磁

学或核磁共振等等方法加以测定。

取向有序性的存在也表明液晶具有以指向矢 n 为旋转轴的柱对称性。这些都是在隐含液晶分子具有镜面对称(也就是点群理论中的 $D_{\infty h}$ 对称)的假设条件下得出的结论。不过有些液晶分子具有空间螺旋对称性,也就是 D_{∞} 对称性。具有这种对称性的液晶在光学上具有二向色性,也就是说对偏振光中的一个分量的吸收大于对另外一个分量的吸收。这种分子具有旋光性,它们可以使偏振光的偏振方向发生旋转。要想区分液晶中这两种不同的对称性,在液晶相变理论中需要引进另外的有序参数——螺旋性有序参数(helicity parameter)。宏观上,螺旋性有序参数由媒质的宏观螺旋结构的螺距表现出来。本书中对具有 $D_{\infty h}$ 对称性的和对具有 D_{∞} 对称性的生物膜(biomembrane)都将有所讨论。它们将被分别称为流体膜(fluid membrane)和倾斜手征性膜(tilted chiral membrane)。不过,在本书的讨论中,将只使用螺距这个宏观螺旋有序参数而不引入微观螺旋有序参数。

1.1.3 热致液晶的分类

液晶态从组分上大体可以分为两类:热致液晶和溶致液晶。前者属于单组分系统而后者包含不止一个组分。生物膜这种类脂物和水系统是含有两个组元的溶致液晶。不过应该注意到,这样的分类并不是严格的,如在改变温度时溶致液晶状态可能发生变化。实际上,至今对液晶态相变的认识主要还是从研究热致液晶的相变得来的。因此,在下面的讨论中将更多地侧重于热致液晶。

根据 Friedel 引用的分类法^[4],热致液晶(thermotropic liquid crystal)可以分成三个亚类:丝状液晶(nematic liquid crystal)N,螺状液晶(cholesteric liquid crystal)Ch 和层状液晶(smectic liquid crystal)S。它们是以具有不同焓值的液晶分子的排列方式加以区别的。图 1-2 说明了这种区别。从图上可以看出,螺状液晶的分子具有螺旋式的排列,因此也常常被称为扭曲丝状液晶(TN)。

三种不同热致液晶相的名称本身就包含着它们各自结构的特征。“丝状”表示“线段”形式,它来源于整体液晶中出现有线段状的内错。在实验观测中,从这种线状的结构就可以认证出这种丝状相的存在。

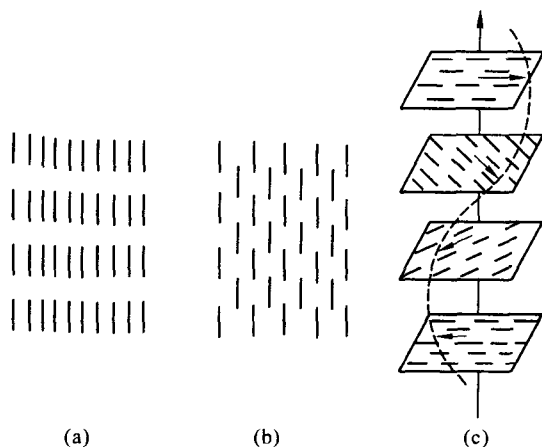


图 1-2 热致液晶态

(a) 层状相; (b) 丝状相; (c) 螺状相。

丝状液晶具有一定程度的长程有序性,但是不存在长程平移有序性。 N 相具有 D_{∞} 对称性,它的局域对称轴[指向矢 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$]在媒质中可以缓慢而平滑地从一点改变到另外一点。指向矢的改变主要是受边界条件、向错的分布以及电场或磁场之类外场的影响产生的。如果不存在这些有影响作用的因素,丝状液晶中的指向矢将保持均匀一致。

如果构成液晶的分子是手征性的,或是在丝状液晶中掺进了一些手征性分子,那么在较低的温度条件下,丝状液晶可以改变成螺状相液晶。其中指向矢 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ 的空间变化会引发一个具有长程有序的周期性螺旋结构。如果螺旋轴沿 z 轴方向,这个螺旋结构就可以用式(1.2)表示。

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = [\cos(2\pi z/p), \sin(2\pi z/p), 0] \quad (1.2)$$

式中 p 是螺旋结构的与温度相关的螺距。当温度升高到一定的中肯值 T_{ChN} 时,螺距趋于无限大。这时指向矢场变成一个与 x 轴方向平行的均匀场,液晶从而呈现出丝状相的特征。因此,螺距是空间螺旋性这一新增加的有序度的量度。 T_{ChN} 可以用来度量从 Ch 到 N 的相变。因此,丝状相可以分成两类:一类不含手征性分子,而且也不能变为螺状;另一类则含有手征性分子而可以处于螺状相。这样需要引用两个名词来区别它们:通常的丝状(N)相和手征性丝状(N^*)相。在下面的讨论中会经常用