



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

软物质前沿科学丛书

生物膜弹性理论精要

Essentials of Elastic Theory of Biomembranes

涂展春 欧阳钟灿/著

非外借



科学出版社



龍門書局



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

软物质前沿科学丛书

生物膜弹性理论精要

Essentials of Elastic Theory of Biomembranes

涂展春 欧阳钟灿 著

科学出版社
龙门书局

北京

内 容 简 介

本书简要介绍了生物膜的组分与物理状态、弹性和形状的基本概念,并着重总结了生物膜的弹性理论及其最新进展.基于 Helfrich 的自发曲率弹性模型,本书讨论了脂质泡的形状方程及其解析特解、带边脂质膜的控制方程及其特解、出芽脂质囊泡的颈端连接条件、脂质膜的应力张量和力矩张量、手性膜的弹性理论.与其他的著作不同,在弹性问题的数学处理上,本书主要运用外微分和活动标架法,而不是惯用的张量分析方法;在素材的选取上,本书力求保留物理内涵丰富而数学处理上较为优美和简洁的内容.

本书适于对生物问题感兴趣的数学和物理专业的研究生阅读,对物理生物学研究方向的学者也有参考价值.

图书在版编目(CIP)数据

生物膜弹性理论精要 / 涂展春, 欧阳钟灿著. —北京: 龙门书局, 2019.1
(软物质前沿科学丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目 国家出版基金项目

ISBN 978-7-5088-5523-3

I. ①生… II. ①涂… ②欧… III. ①生物膜-弹性理论 IV. ①Q73

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 268733 号

责任编辑: 钱 俊 崔慧娴 / 责任校对: 杨聪敏

责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 无极书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京虎彩文化传播有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 1 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2019 年 1 月第一次印刷 印张: 9 3/4

字数: 178 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

软物质前沿科学丛书编委会

顾问委员:

Stephen Z. D. Cheng (程正迪) Masao Doi

江 雷 欧阳颀 张平文

主 编: 欧阳钟灿

执行主编: 刘向阳

副 主 编: 王 炜 李 明

编 委(按姓氏拼音排列):

敖 平	曹 毅	陈 东	陈 科	陈 唯	陈尔强
方海平	冯西桥	厚美瑛	胡 钧	黎 明	李安邦
李宝会	刘 锋	柳 飞	马红孺	马余强	舒咬根
帅建伟	苏晓东	童彭尔	涂展春	王 晟	王 威
王延颀	韦广红	温维佳	吴晨旭	邢向军	严 洁
严大东	颜 悦	叶方富	张何朋	张守著	张天辉
赵亚溥	郑志刚	周 昕			

丛 书 序

社会文明的进步、历史的断代,通常以人类掌握的技术工具材料来刻画,如远古的石器时代、商周的青铜器时代、在冶炼青铜的基础上逐渐掌握了冶炼铁的技术之后的铁器时代,这些时代的名称反映了人类最初学会使用的主要是硬物质。同样,20 世纪的物理学家一开始也是致力于研究硬物质,像金属、半导体以及陶瓷,掌握这些材料使大规模集成电路技术成为可能,并开创了信息时代。进入 21 世纪,人们自然要问,什么材料代表当今时代的特征?什么是物理学最有发展前途的新研究领域?

1991 年诺贝尔物理学奖得主德热纳最先给出回答:这个领域就是其得奖演讲的题目——“软物质”。以《欧洲物理杂志》B 分册的划分,它也被称为软凝聚态物质,所辖学科依次为液晶、聚合物、双亲分子、生物膜、胶体、黏胶及颗粒等。

2004 年,以 1977 年诺贝尔物理学奖得主、固体物理学家 P.W. 安德森为首的 80 余位著名物理学家曾以“关联物质新领域”为题召开研讨会,将凝聚态物理分为硬物质物理与软物质物理,认为软物质(包括生物体系)面临新的问题和挑战,需要发展新的物理学。

2005 年, *Science* 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。“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。

进入新世纪,软物质在国外受到高度重视,如 2015 年,爱丁堡大学软物质领域学者 Michael Cates 教授被选为剑桥大学卢卡斯讲座教授。大家知道,这个讲座是时代研究热门领域的方向标,牛顿、霍金都任过这个最著名的卢卡斯讲座教授。发达国家多数大学的物理系和研究机构已纷纷建立软物质物理的研究方向。

虽然在软物质研究的早期历史上,享誉世界的大科学家如爱因斯坦、朗缪尔、弗洛里等都做出过开创性贡献,荣获诺贝尔物理奖或化学奖。但软物质物理学发展更为迅猛还是自德热纳 1991 年正式命名“软物质”以来,软物质物理不仅大大拓展了物理学的研究对象,还对物理学基础研究尤其是与非平衡现象(如生命现象)密切相关的物理学提出了重大挑战。软物质泛指处于固体和理想流体之间的复杂的凝聚态物质,主要共同点是其基本单元之间的相互作用比较弱(约为室温热能量级),因而易受温度影响,熵效应显著,且易形成有序结构。因此具有显著热波动、多个亚稳状态、介观尺度自组装结构、熵驱动的顺序无序相变、宏观的灵活性等特

征. 简单地说, 这些体系都体现了“小刺激, 大反应”和强非线性特性. 这些特性并非仅仅由纳观组织或原子或分子的水平结构决定, 更多是由介观多级自组装结构决定. 处于这种状态的常见物质体系包括胶体、液晶、高分子及超分子、泡沫、乳液、凝胶、颗粒物质、玻璃、生物体系等. 软物质不仅广泛存在于自然界, 而且由于其丰富、奇特的物理学性质, 在人类的生活和生产活动中也得到广泛应用, 常见的有液晶、柔性电子、塑料、橡胶、颜料、墨水、牙膏、清洁剂、护肤品、食品添加剂等. 由于其巨大的实用性以及迷人的物理性质, 软物质自 19 世纪中后期进入科学家视野以来, 就不断吸引着来自物理、化学、力学、生物学、材料科学、医学、数学等不同学科领域的大批研究者. 近二十年来更是快速发展成为一个高度交叉的庞大的研究方向, 在基础科学和实际应用方面都有重大意义.

为推动我国软物质研究, 为国民经济作出应有贡献, 在国家自然科学基金委员会中国科学院学科发展战略研究合作项目“软凝聚态物理学的若干前沿问题”(2013.7~2015.6) 资助下, 本丛书主编组织了我国高校与研究院所上百位分布在数学、物理、化学、生命科学、力学等领域的长期从事软物质研究的科技工作者, 参与本项目的研究工作. 在充分调研的基础上, 通过多次召开软物质科研论坛与研讨会, 完成了一份 80 万字研究报告, 全面系统地展现了软凝聚态物理学的发展历史、国内外研究现状, 凝练出该交叉学科的重要研究方向, 为我国科技管理部门部署软物质物理研究提供一份既翔实又前瞻的路线图.

作为战略报告的推广成果, 参加本项目的部分专家在《物理学报》出版了软凝聚态物理学术专辑, 共计 30 篇综述. 同时, 本项目还受到科学出版社关注, 双方达成了“软物质前沿科学丛书”的出版计划. 这将是国内第一套系统总结该领域理论、实验和方法的专业丛书, 对从事相关领域的研究人员将起到重要参考作用. 因此, 我们与科学出版社商讨了合作事项, 成立了丛书编委会, 并对丛书做了初步规划. 编委会邀请了 30 多位不同背景的软物质领域的国内外专家共同完成这一系列专著. 这套丛书将为读者提供软物质研究从基础到前沿的各个领域的最新进展, 涵盖软物质研究的主要方面, 包括理论建模、先进的探测和加工技术等.

由于我们对于软物质这一发展中的交叉科学的了解不很全面, 不可能做到计划的“一劳永逸”, 而且缺乏组织出版一个进行时学科的丛书的实践经验, 为此, 我们要特别感谢科学出版社钱俊编辑, 他跟踪了我们咨询项目启动到完成的全过程, 并参与本丛书的策划.

我们欢迎更多相关同行撰写著作加入本丛书, 为推动软物质科学在国内的发展做出贡献.

主 编 欧阳钟灿

执行主编 刘向阳

2017 年 8 月

前 言

细胞是构成生命的基本单元. 细胞膜是细胞内部与外部环境交换物质、能量和信息的屏障, 也是使细胞成为独立生命个体的根本保障. 细胞内的细胞器, 如内质网、线粒体、高尔基体等, 也是由各种形态的膜结构包裹, 从而成为细胞内相对独立的隔室. 脂质和蛋白质是构成这些膜结构的主要组分. 脂质分子呈长棒形, 具有双亲性: 一头亲水, 另一头亲油 (即疏水). 当一定量的脂质分子分散在水中时, 由于疏水作用, 它们通常能够自组装成脂双层结构. 在生理条件下, 这种脂双层结构处于液晶态, 即脂质分子面内位置无长程序 (液体特征), 脂质分子面外指向几乎相同而具有长程序 (晶体特征). 在液晶态, 脂双层结构能够承受面外的弯曲变形, 而不能承受面内的静态剪切应变. 细胞膜和细胞内膜均是以脂双层膜为基本架构, 蛋白质像冰山一样镶嵌在脂质分子的海洋中, 此即著名的 Singer-Nicholson 流体镶嵌模型 (Science, 1972, 175:720). 对于细胞膜来说, 其胞浆的一侧还有许多长链蛋白质细丝构成的网状交联结构, 交联点为镶嵌在脂质膜中的蛋白质. 网状交联结构几乎不能承受面外的弯曲变形, 但是能够承受一定的面内剪切形变. 细胞膜的这种复合结构, 既能够承受面外的弯曲应变, 也能够承受面内的剪切应变.

生物膜弹性理论源于对人类正常红细胞双凹碟形状的研究. 成熟期人类正常红细胞直径约为 $8\mu\text{m}$, 最大高度为 $2\sim 3\mu\text{m}$, 细胞膜厚度约为 5nm . 它们没有内部细胞器, 其双凹碟形状完全由膜的物理性质决定. 著名的生物力学家冯元桢试图用三明治模型 (两层板中间夹着液体) 理解双凹碟形状, 他与合作者发现, 必须假定红细胞膜的厚度在微米尺度上有显著变化才能够解释红细胞的双凹碟形状 (Fung & Tong, Biophys. J., 1968, 8: 175). 但是, Pinder 利用电子显微镜发现红细胞膜的厚度在微米尺度上几乎是均匀的 (J. Theor. Biol., 1972, 34: 407). Canham 将红细胞膜视为不可压缩的板壳, 认为在给定红细胞面积和体积情况下, 双凹碟形状使得板壳的曲率弹性能取极小值 (J. Theor. Biol., 1970, 26: 61). 实际上, 该极小自由能是简并的, 另外一种哑铃形状也对应相同的自由能, 但是在实验中没有观察到. 1973 年, Helfrich 认识到细胞膜的脂双层处于液晶态, 膜内外存在非对称的因素 (包括脂质分子的分布、离子的浓度的差异等). 他类比于液晶弹性理论, 提出了膜的自发曲率弹性模型 (Z Naturforsch C, 1973, 28: 693). 通过这个模型可以很好地理解红细胞的双凹碟形状.

Helfrich 的自发曲率弹性模型开辟了生物膜弹性理论这一新的研究方向. 在国际上, 以 Lipowsky 和 Seifert 为代表的学者在 Helfrich 的自发曲率弹性模型基

基础上做了大量的研究工作, 本书作者及其合作者也在生物膜泡形状的几何理论方面做出了一些成果. 这些工作极大地推进了生物膜弹性理论的发展, 1999 年出版的 *Geometric Methods in the Elastic Theory of Membranes in Liquid Crystal Phases* 一书对这些工作进行了系统的总结. 近年来, 生物膜泡的形状研究取得了一些重要的新进展, 包括开口脂质泡形状方程与边界条件、脂质膜的内应力、手性膜的弹性理论等. 特别是, 外微分和活动标架法等一系列新的工具被引入生物膜弹性理论的研究, 极大地推动了该方向的发展. 本书的主要目的是系统地总结生物膜的弹性理论及其最新进展. 与其他的著作不同, 在弹性问题的数学处理上, 我们主要运用外微分和活动标架法, 而不是惯用的张量分析方法. 在选取材料上, 我们力求保留物理内涵丰富而数学处理上较为优美和简洁的内容, 特别是补充了不少最新研究成果.

在内容上, 本书分为 9 章. 第 1 章, 生物膜的化学组成与物理状态, 主要介绍细胞膜的分子构成与聚集状态, 简要介绍液晶的相关理论, 刻画细胞膜的简化模型以及一些里程碑式的事件. 第 2 章, 生物膜的弹性, 主要介绍弹性的基本概念, 分析生物膜 (包括脂质双层膜、膜骨架网络、复合膜) 的形变模式, 利用量纲分析方法估算相应的弹性模量. 第 3 章, 生物膜的形状, 介绍描述生物膜形状的几何基础和物理基础, 简要回顾肥皂膜泡和红细胞形状问题的研究历史, 阐述利用对称性来构造自由能的思想. 第 4 章, 脂质泡的形状方程及其解析特解, 介绍基于活动标架法和外微分的曲面变分理论, 导出脂质泡的形状方程, 并给出相应的几类典型特解. 第 5 章, 带边脂质膜的控制方程及其特解, 处理带边界的曲面变分问题, 导出带边脂质膜的控制方程与相容条件, 分析解析特解的存在性, 提出准精确解的概念. 第 6 章, 出芽脂质囊泡的颈端连接条件, 对 Jülicher 和 Lipowsky 提出的分裂状态的脂质囊泡的颈端条件猜想进行了精细化, 并在一般情况 (无轴对称假设) 下证明了该猜想成立. 第 7 章, 脂质膜的应力张量和力矩张量, 通过变分原理和外微分方法给出了脂质膜的应力张量和力矩张量的一般表达式, 并用这些张量讨论了脂质囊泡的形状方程, 带边脂质囊泡的边界条件以及两相膜的连接条件. 第 8 章, 手性膜的弹性理论, 简要回顾手性膜研究中的 Helfrich-Prost 模型、Selinger-Schnur 模型和 Komura-Ou-Yang 模型, 着重叙述手性膜的一个简化理论. 第 9 章, 总结与展望, 主要探讨正文中没有涉及的一些问题以及未来有待解决的几个问题.

我们希望以上 9 章的内容能够使读者对生物膜的弹性理论, 特别是对形状问题的研究有较为深入的理解. 如果本书能够吸引更多的年轻人进入这一领域, 开展进一步的研究, 笔者将感到无比的荣幸.

最后, 感谢巫浩和张一恒认真阅读了本书的原稿并提出宝贵的修改意见, 也感谢国家出版基金对本书的资助.

涂展春

2018 年 3 月 5 日于北京

目 录

第 1 章 生物膜的化学组成与物理状态	1
1.1 细胞的膜结构	1
1.2 脂质分子的双亲性	2
1.3 脂质分子形成的超结构	5
1.4 脂质双层膜的液晶态	7
1.5 细胞膜的简化模型	8
参考文献	10
第 2 章 生物膜的弹性	12
2.1 自由能与弹性	12
2.1.1 内能弹性与熵弹性	13
2.1.2 弹性模量	14
2.2 脂质双层膜的弹性	15
2.2.1 面内压缩模量	15
2.2.2 面外弯曲模量	16
2.3 膜骨架网络的弹性	18
2.3.1 二维应变分析	18
2.3.2 膜骨架简化模型	20
2.3.3 面内压缩模量与剪切模量	21
2.4 复合膜的弹性	22
参考文献	22
第 3 章 生物膜的形状	24
3.1 形状的数学描述	24
3.1.1 空间曲线	24
3.1.2 曲面论: 外微分与活动标架法	26
3.1.3 曲面上的曲线	29
3.1.4 曲率张量、平均曲率和高斯曲率的几何意义	31
3.2 平衡构形与自由能泛函	32
3.2.1 肥皂膜泡的形状	34
3.2.2 红细胞的形状问题	35
3.3 自由能泛函的构造	36

3.3.1	生物膜的局部对称性决定自由能泛函	37
3.3.2	脂质双层膜的自由能泛函	38
	参考文献	39
第 4 章	脂质泡的形状方程及其解析特解	41
4.1	曲面变分理论	41
4.1.1	标架变分	41
4.1.2	霍奇星算子	44
4.1.3	斯托克斯定理与格林恒等式	47
4.2	闭合脂质泡的自由能及其变分	48
4.2.1	曲面基本几何量的变分	48
4.2.2	自由能的一阶变分	50
4.2.3	自由能的二阶变分	52
4.3	闭合脂质泡形状方程	54
4.3.1	普遍形状方程	54
4.3.2	轴对称形状方程	54
4.4	形状方程的特解	58
4.4.1	球形泡及其稳定性	58
4.4.2	克利福德环面	60
4.4.3	双凹碟面	61
4.4.4	Dupin 环面	62
4.5	准精确解	63
4.5.1	极小曲面	63
4.5.2	非零常平均曲率曲面	64
4.5.3	类 Delaunay 波纹柱面	65
4.6	轴对称形状方程的哈密顿-雅可比表示	65
4.6.1	轴对称形状方程对应的拉格朗日函数	65
4.6.2	哈密顿-雅可比方程及其解	67
	参考文献	68
第 5 章	带边脂质膜的控制方程及其特解	71
5.1	带边界的曲面变分问题	71
5.2	带边脂质膜的控制方程与相容条件	74
5.2.1	控制方程	74
5.2.2	相容条件	75
5.3	解析特解	76
5.3.1	不存在性定理	76

5.3.2 带边极小曲面	77
5.3.3 准精确解	78
参考文献	79
第 6 章 出芽脂质囊泡的颈端连接条件	81
6.1 颈端条件猜想	81
6.2 两相膜的形状方程和分界线的连接条件	83
6.3 轴对称情形下颈端条件猜想的证明	85
6.4 一般情形下颈端条件猜想的证明	88
6.5 关于颈端条件的几点说明	91
参考文献	92
第 7 章 脂质膜的应力张量和力矩张量	94
7.1 应力张量和力矩张量	94
7.1.1 膜片的力和力矩平衡方程	94
7.1.2 应力张量和力矩张量的表达式	95
7.2 形状方程与应力张量的关系	97
7.3 带边脂质膜的边界条件	99
7.4 两相膜的连接条件	101
7.5 关于未定的拉格朗日乘子的讨论	102
参考文献	103
第 8 章 手性膜的弹性理论	104
8.1 Helfrich-Prost 模型	104
8.2 Selinger-Schnur 模型	105
8.3 Komura-Ou-Yang 模型	106
8.4 手性膜的简化理论	110
8.4.1 自由能的构造	110
8.4.2 无边手性膜的控制方程	111
8.4.3 带边手性膜的控制方程	113
8.4.4 手性膜控制方程的解析特解	114
参考文献	121
第 9 章 总结与展望	123
9.1 细胞膜的弹性及力学稳定性	123
9.2 膜的非局域弹性理论	126
9.2.1 面积差弹性理论	126
9.2.2 存在非局域相互作用的膜	127
参考文献	127

附录	129
A. 流形、外微分与斯托克斯定理	129
B. $\nabla, \bar{\nabla}, \tilde{\nabla}, \nabla^2, \nabla \cdot \bar{\nabla}$ 和 $\nabla \cdot \tilde{\nabla}$ 的张量表达式	130
C. $d * d\Omega_3$ 和 $d\tilde{*}d\Omega_3$ 的变分	131
D. 极限形状的分裂囊泡颈端局部形态分析	134
参考文献	139
索引	140

第 1 章 生物膜的化学组成与物理状态

本章简要介绍细胞的质膜和内膜系统, 包括其组分脂质分子的双亲性、脂质膜的液晶态、细胞膜的简化模型等.

1.1 细胞的膜结构

细胞是构成生命的基本单元. 当我们用显微镜 (包括光学和电子显微镜) “解剖” 一个动物细胞时, 将会看到如图 1.1 所示的各种细胞器, 包括细胞膜、细胞骨架 (微管、微丝和中间细丝)、中心体、线粒体、高尔基体、内质网、核糖体、细胞核、溶酶体、过氧化物酶体等. 其中细胞膜和核膜是细胞的两种重要的膜结构; 细胞膜是细胞内部与外部环境交换物质、能量和信息的屏障, 也是使细胞成为独立生命个体的根本保障. 核膜包裹着细胞核, 保护细胞的遗传物质, 同时也允许细胞核内外的物质、能量和信息交流. 线粒体、高尔基体、内质网、溶酶体、过氧化物酶体均是由各种形态的膜结构包裹的细胞器, 它们是细胞内相对独立的隔室, 是细胞“工厂”的工作流程中不可缺少的“车间”.

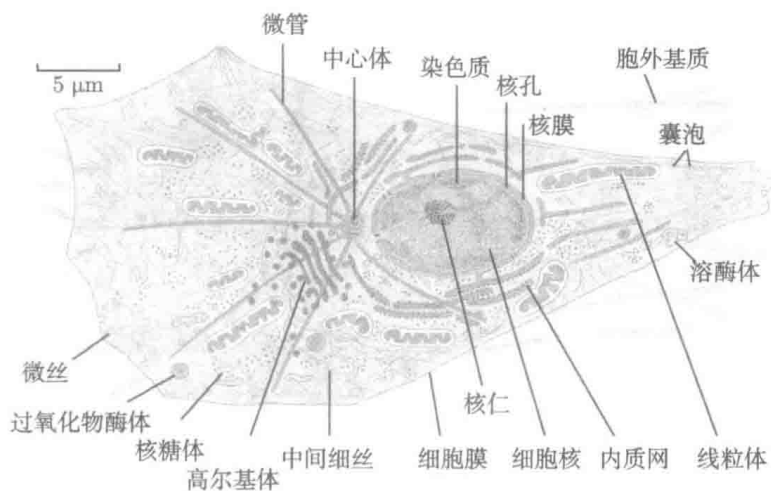


图 1.1 动物细胞的各种细胞器的示意图 [1]

从图 1.1 粗略看来, 膜结构占了非常大的比重, 由此可见生物膜 (包含细胞膜和细胞内膜结构) 对于细胞的生命过程十分重要, 可以毫不夸张地说, 没有生物膜就没有生命.

1.2 脂质分子的双亲性

从化学组分来看,生物膜主要由脂质和蛋白质构成。脂质分子形成的双层膜是构成生物膜这种准二维结构的母板。脂质分子呈长棒形,具有双亲性,极性的头部基团是亲水的,而非极性的尾部基团是疏水的。生物膜中丰度最高的脂质是磷脂,它们具有一个极性头部基团和两条非极性烃链,其中一条包含不饱和碳碳双键,使得该条烃链(脂肪酸尾巴)局部弯折,另一条通常是饱和的。动物细胞中的主要磷脂分子是甘油磷脂。图 1.2 给出了甘油磷脂分子的化学结构式、原子空间堆积图及其简化示意图。主要构成如下:两条长链脂肪酸通过酯键结合在甘油骨架的相邻碳原子上,第三个碳原子与磷酸基相连,磷酸基又与胆碱相连。

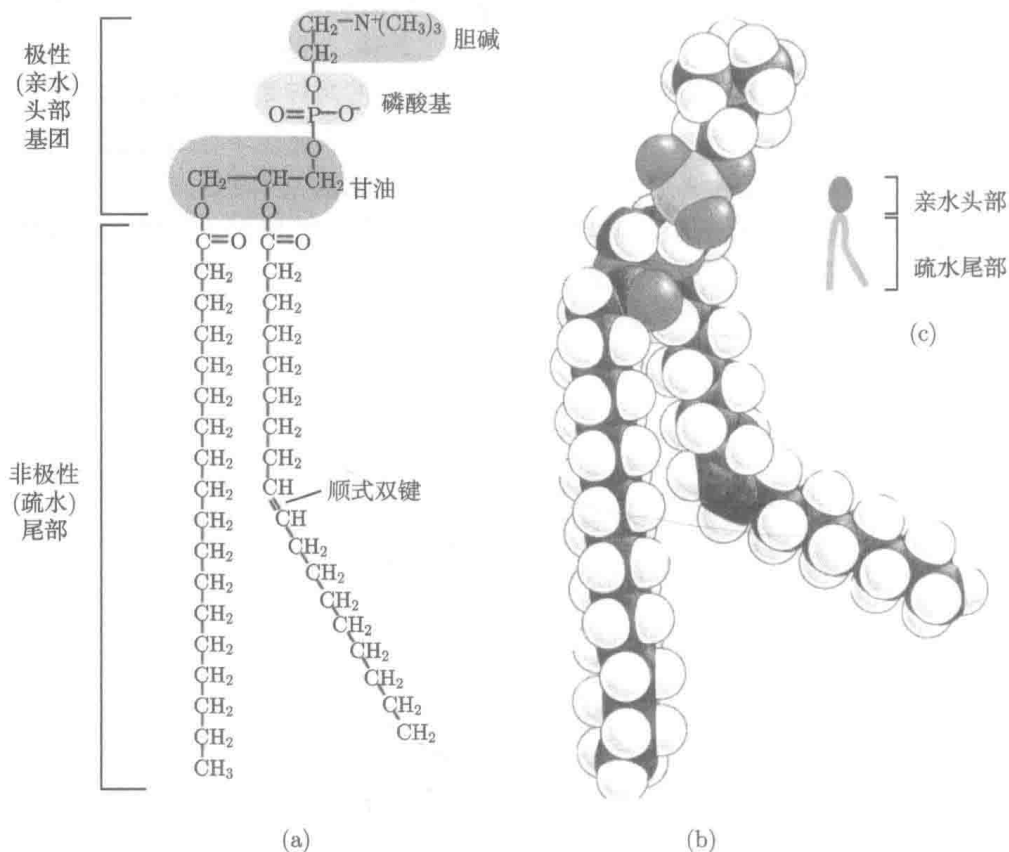


图 1.2 甘油磷脂分子结构^[1]: (a) 化学结构式; (b) 原子空间堆积图; (c) 简化示意图

鞘磷脂是另一类重要的磷脂,如图 1.3 所示,它的骨架是鞘氨醇而不是甘油。鞘氨醇可视为一条长的酰基链,一端连接两个羟基和一个氨基。将氨基上连接一条脂肪酸尾巴,末端羟基连接一个磷酰胆碱从而构成鞘磷脂。磷酰胆碱和剩余的一个羟

基均是极性的亲水基团. 鞘氨醇的烃链以及氨基上连接的脂肪酸尾巴是非极性 (疏水) 的.

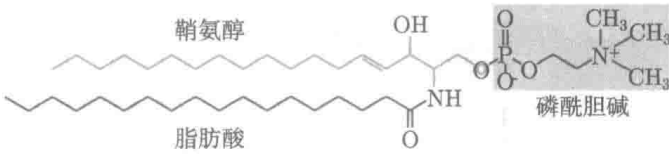


图 1.3 鞘磷脂化学结构式 [1]

除了磷脂之外, 细胞膜中还包含一种重要的脂质 —— 胆固醇. 胆固醇的显著特征是包含刚性的甾环结构, 如图 1.4(a)~(c) 所示, 环的一端与一个极性的羟基相连, 另一端连接一条较短的非极性烃链. 当胆固醇分子插入脂质双层膜中时, 由于极性头部基团很小, 其周围的磷脂分子的头部像撑开的雨伞一样遮挡着整个胆固醇分子, 如图 1.4(d) 所示. 胆固醇分子由于具有刚性的甾环结构, 能够减小周围脂质分子的流动性. 生物膜适度的流动性对细胞生命过程十分重要. 胆固醇是调节生物膜流动性的关键分子.

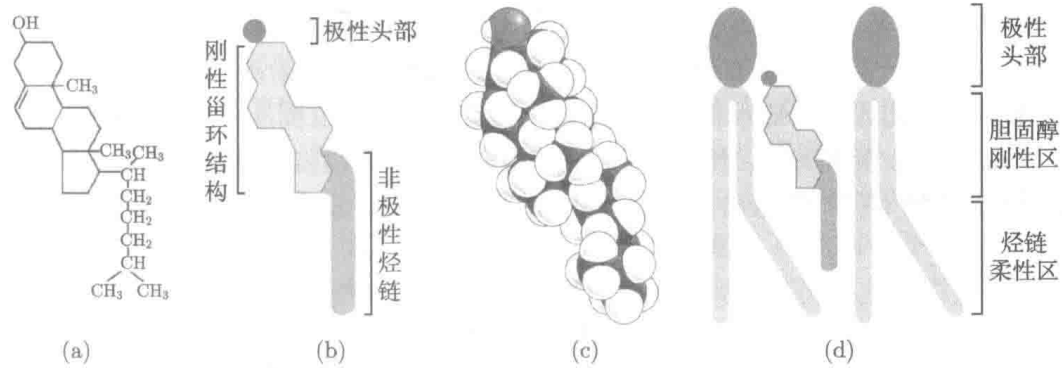


图 1.4 胆固醇分子结构及其在脂质双层膜中的作用 [1]: (a) 化学结构式; (b) 简化示意图; (c) 原子空间堆积图; (d) 胆固醇分子与磷脂分子相互作用

脂质分子之所以表现出亲疏水特征, 是生命之源 —— 水的独特性质所决定的. 如图 1.5(a) 所示, 水分子由一个氧原子和两个氢原子构成. 尽管水分子整体上呈现电中性, 但由于氧的负电性较强, 负电荷向氧原子偏离, 正电荷向氢原子偏离, 因而表现出很强的极性. 当两个水分子相互靠近时, 一个水分子的氧原子会吸引另一个水分子的氢原子, 形成一种十分重要的非共价键 —— 氢键. 当大量水分子互相靠近时, 例如在生理条件下, 相邻水分子中的氧原子形成图 1.5(b) 所示的四面体型网络. 每个氧原子和它周围 2 个水分子中的氢原子形成氢键. 该图展示的是氢键网络的静态结构, 每个水分子周围有 4 个氢键. 在液态水中, 由于热运动的原因, 这个网络中的某些氢键突然被打断, 一些氢键继而又产生, 平均来看每个水分子周围约有

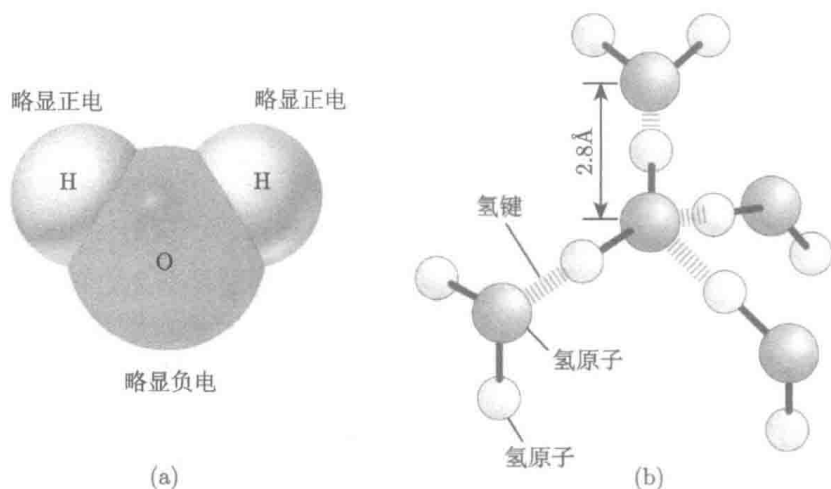


图 1.5 水分子及其形成的氢键^[2]: (a) 水分子示意图; (b) 水分子形成的氢键网络

3.5 个氢键.

当极性基团 (如羟基) 浸入水中时, 它能够参与水分子氢键网络的形成, 对氢键网络影响不大, 因而是亲水的. 但是非极性基团不能够参与水分子氢键网络的形成, 导致水分子氢键网络的熵减少, 整个体系的自由能会被抬高, 这是不利的. 因此, 非极性基团表现出疏水特性. 疏水作用的量级可以通过图 1.6 所示的粗粒化模型^[2]加以考虑. 粗略来讲, 水分子的氢原子指向四面体的顶点有 6 种不同的方式, 这导致水分子的 6 种可能取向, 因此中心水分子的熵为 $k_B \ln 6$, 这里 k_B 是玻尔兹曼常

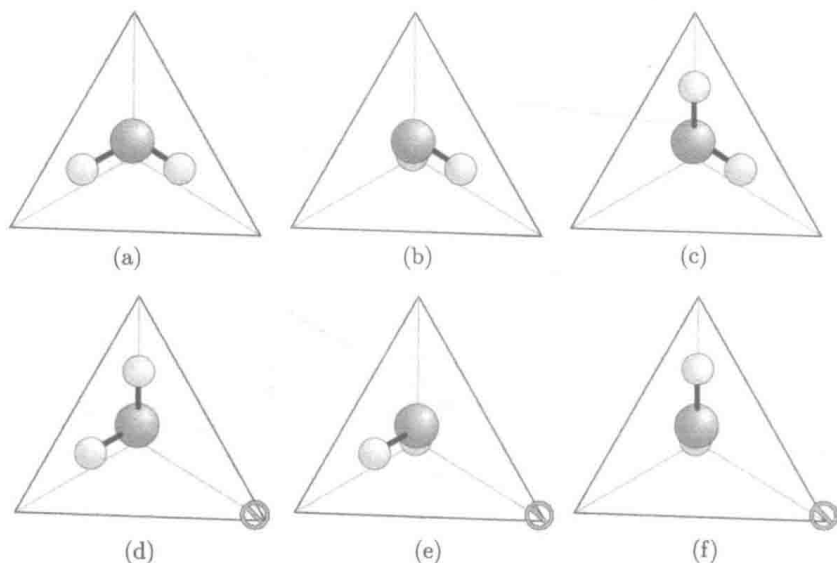


图 1.6 四面体网络中的水分子的取向. 每个图像显示了允许与邻近水分子形成氢键的水分子的不同排列. 氢键在图中没有被氢占据的顶点的方向上^[2]

量. 如果四个最近邻的水分子中有一个被非极性基团取代, 那么, 由于失去一个形成氢键的伙伴, 可能的取向变为 3 个. 例如, 假定移去图 1.6 中的右下角的水分子, 而被非极性基团取代, 那么在图示氧原子和缺失的水分子之间不能形成氢键. 结果, 图 1.6 中 (d)~(f) 三种构形被禁止了, 于是中心水分子的熵为 $k_B \ln 3$. 由此可见, 插入的非极性基团导致该中心水分子的熵减少, 即 $\Delta S = k_B \ln 3 - k_B \ln 6 = -k_B \ln 2$, 从而自由能增加了

$$\Delta G_1 = -T\Delta S = k_B T \ln 2, \quad (1.1)$$

其中, T 为水的热力学温度, 又称开氏温度.

我们将疏水基团浸入水中的自由能代价称为疏水自由能. 根据水分子尺寸, 可估算出 1nm^2 约有 10 个水分子覆盖, 因此单位面积疏水自由能为

$$\gamma_{\text{hy}} = 10\Delta G_1/(1\text{nm}^2) = 10 \ln 2 (k_B T/\text{nm}^2) \approx 7k_B T/\text{nm}^2. \quad (1.2)$$

那么, 表面积为 A 的疏水基团浸入水中, 疏水自由能为 $\Delta G = \gamma_{\text{hy}} A$.

1.3 脂质分子形成的超结构

脂质分子具有双亲性: 极性头部基团亲水, 非极性尾部疏水. 当一定量的脂质分子分散在水中时, 由于疏水作用, 它们通常能够自组装成图 1.7 所示的各种超结构. 在这些结构中, 亲水的头部互相靠在一起, 与水形成氢键网络; 而疏水的尾巴被头部基团形成的结构“遮挡”着, 不与水接触. 当脂质分子很少时, 分散在水中较易形成胶束 (图 1.7(a)). 当脂质分子适量时, 可形成脂质双层膜结构 (图 1.7(b)). 带裸露边的双层膜结构生长到一定尺寸时, 倾向于形成无边界的脂质

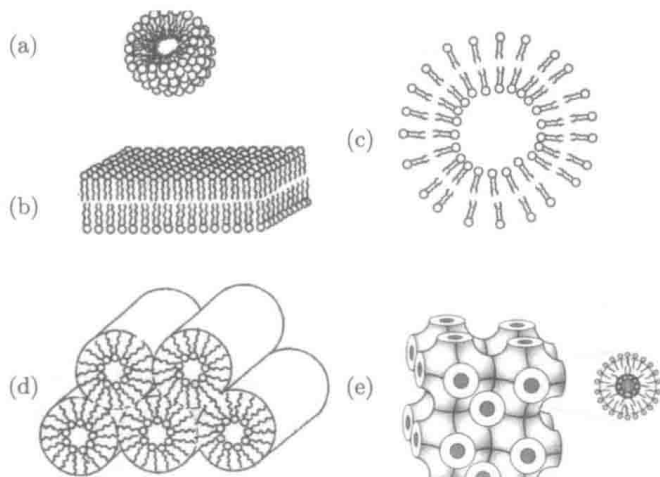


图 1.7 脂质分子形成的超结构: (a) 胶束; (b) 双层膜; (c) 囊泡; (d) 六角相; (e) 立方相