

有限时间尺度内分子指向相关的 不对称扩散研究*

盛楠¹ 涂育松² 方海平^{1,†}

(1 中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

(2 扬州大学 扬州 225009)

2014-06-05 收到

† email: fanghaiping@sinap.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20140702

Asymmetrical diffusion with orientation- dependence of molecules on a finite timescale

SHENG Nan¹ TU Yu-Song² FANG Hai-Ping^{1,†}

(1 Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(2 Yangzhou University, Yangzhou 225009, China)

摘要 传统的经典扩散理论常常将分子和物体假设为球形，这些分子和物体的扩散是无偏移各向同性的。然而，当我们在纳米尺度去看分子和物体时，这些分子和物体呈现出各种不对称的结构。进一步，当我们观察的时间有限到小于几十纳秒时，我们会看到这些分子和物体的自由扩散表现出与它们的初始方位相关的特性。对于像甲醇分子这样的小分子，在约100 ps的有限时间内，常温下，不对称扩散能占到总扩散的10%左右。这样的不对称扩散丰富了分子的扩散理论，对生命和其他自然界现象的理解具有重要的意义，同时也可能提供一种通过控制分子的方向来驱动分子的方法。

关键词 有限时间，不对称扩散，指向相关，纳米尺度

Abstract In the classic diffusion theory, the diffusion of molecules and objects is isotropic, since they are usually assumed as spheres. When we see those molecules and objects down to nano-scale, most of them exhibits various asymmetrical structures instead of spheres. Correspondingly, the diffusion of these molecules and objects displays orientation-dependent behaviour when the observation time is less than dozens of nanoseconds. Take methanol for instance, the drift of diffusion is about 10% of the total diffusion within a finite time interval of 100 ps. This observation of asymmetrical diffusion within finite time scales extends the theory of molecular diffusion and is of great importance to the understanding of life and nature phenomenon. Such asymmetrical diffusion also suggests a method for driving molecules by controlling their orientations.

Keywords finite timescale, asymmetrical diffusion, orientation-dependence, nanoscale

1 引言

生命离不开扩散，生命活动中所发生的各种化学反应，大部分都是通过物质的扩散来进行

的。因此，理解和更好地应用物质扩散的规律具有十分重要的意义。早在1738年，伯努利发表著作《流体力学》时就提出，气体由大量向各个方向运动的分子组成，分子对表面的碰撞就是气压的成因，热就是分子运动的动能。1827年，罗伯

* 国家自然科学基金(批准号: 11175230)资助项目

特·布朗通过显微镜观察水中由花粉所迸裂出的颗粒呈现不规则随机运动,即布朗运动,间接地验证了水分子和水分子热运动的存在^[1-3]。1859年,麦克斯韦提出了分子麦克斯韦速度分布率,这是物理历史上第一个统计定律^[4]。20世纪初,爱因斯坦发表了关于布朗运动的重要论文^[5],从理论上描述了布朗颗粒在长时间下的扩散规律,建立了布朗运动扩散理论。直到现在,布朗运动扩散理论一直被广泛使用。

根据分子运动论的思想,布朗粒子的扩散满足扩散方程,对于一维情况,扩散方程的形式为

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

其中 $f(x,t)$ 为布朗粒子的概率密度函数, D 为扩散系数,假设布朗粒子初始位置为 x_0 处,其概率密度函数的解为

$$f(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}. \quad (2)$$

根据所得的概率密度函数,求解位移的平均值可以得到:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (x-x_0) f(x,t) dx = 0. \quad (3)$$

说明布朗粒子的扩散没有偏向性,其向各个方向的扩散是概率均等的。我们同样可以计算位移平方的平均值:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (x-x_0)^2 f(x,t) dx = 2Dt. \quad (4)$$

从(4)式可以看出,布朗粒子扩散位移平方的平均值是时间的线性增长关系,其增长的速度与扩散系数有关,(4)式也被称为布朗粒子扩散的均方位移关系。根据(3)式和(4)式,我们可以看出,根据分子运动论得到的布朗粒子扩散规律为:布朗粒子的扩散是无偏移各向同性的,布朗粒子扩散的均方位移是时间的线性增长关系,其增长的速度与扩散系数有关。这种经典的布朗粒子扩散规律得到了众多理论和实验的直接或间接验证,已经被人们广泛运用,甚至被用于描述尺寸比布朗粒子小很多的分子扩散行为规律^[6-9]。

但经典的布朗粒子扩散规律毕竟是简单的理论近似,由于布朗粒子的尺寸比周围溶剂分子要大得多,在一个时刻,布朗粒子会同时受到大量的溶剂分子对其的相互作用,同时,我们观察布朗粒子运动的时间间隔较长,在两次记录布朗粒子位置之间的时间内,溶剂分子已经与布朗粒子发生了大量的碰撞,溶剂分子的具体位置分布对于布朗粒子来说并不是非常重要。所以,在经典布朗运动扩散理论中,是假定溶剂分子均匀连续分布在布朗粒子周围的,如图1(a)所示。而布朗粒子是溶解在均匀连续分布的溶剂中,其动力学方程为

$$m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} + \zeta(t). \quad (5)$$

(5)式为朗之万动力学方程,其中 γ 为布朗粒子在溶剂中运动时的阻尼系数, $\zeta(t)$ 为由于溶剂分子热运动,布朗粒子受到的随机力部分。朗之万方程是描述布朗运动的经典动力学方程,它将布朗粒子与溶剂分子的相互作用分解成了仅与速率有关的阻尼项和与速度无关的随机项两部分,该方程仅仅将溶剂分子对布朗粒子运动的影响以等效的方式体现在了方程之中,而并没有将溶剂分子直接体现在方程中。

对于发生在有限时间尺度内的扩散,其行为可能与经典布朗运动扩散理论不一样。2006年,Han等人观察了椭球形状的布朗粒子在有限时间尺度内的扩散,发现其在长轴方向上的扩散比短轴方向上的扩散要快^[10],虽然对于长时

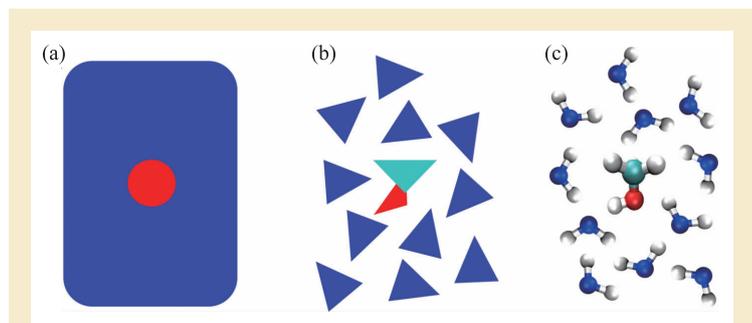


图1 (a)经典布朗运动扩散理论中布朗粒子所处环境示意图。红色圆为布朗粒子,蓝色为被假设为均匀连续分布的溶剂分子;(b)真实分子所处环境示意图,蓝绿色三角形和红色三角形一起代表真实分子所具有的复杂分子结构(例如甲醇分子,蓝绿色三角形:甲基;红色三角形:羟基),蓝色三角形为离散分布在扩散分子周围的溶剂分子;(c)甲醇分子处于水分子环境中。水分子(O:蓝色;H:白色),甲醇分子(C:蓝绿色;O:红色;H:白色)

间的统计结果来说, 椭球形状布朗粒子的扩散在不同方向上的差异是可以被忽略的, 等同于球形布朗粒子的扩散, 但有限时间内, 椭球布朗粒子由于其形状的各向异性的确导致了各向异性的扩散。

纳米尺度下是一个全新的世界, 由于作为保持物质性质的最小不可分单位——分子只有纳米大小, 所以在纳米世界中, 一切(包括溶剂)都不再是连续的了; 同时纳米尺度下分子事件也常常是在有限时间尺度内发生的, 这时分子的运动并不是完全随机的, 例如分子的指向需要时间旋转, 在一定时间内分子指向的关联并不为零。分子的动力学行为既处于非连续的复杂环境里, 又发生在有限时间尺度内, 因此, 它会具有很多与宏观动力学不同的新特性^[11, 12], 所以分子的扩散行为应该会和布朗粒子的扩散行为不一样。由于溶剂分子与扩散分子体积接近, 真实的扩散分子并不像布朗粒子那样有大量的溶剂分子所包围, 而是仅有几个溶剂分子与之直接接触, 所以无论是扩散分子还是溶剂分子, 其自身结构和位置都无法被忽略, 如图 1(b)所示。同时由于真实分子的质量远远小于布朗粒子, 其运动速度要比布朗粒子的运动速度快很多。所以真实分子的扩散行为要比布朗粒子的扩散行为更快、更复杂。真实分子的扩散行为可能会出现基于布朗粒子研究得到的经典扩散理论所不能解释的新现象^[13-16]。

2 有限时间尺度内分子指向相关的不对称扩散研究进展

研究纳米尺度下的分子扩散动力学行为就不能再使用球形颗粒模型和连续溶剂环境了, 而是要使用真实的分子结构和离散的水分子进行分子动力学的研究。我们选取甲醇分子作为研究对象, 甲醇是最简单的醇类, 其结构如图 2 所示, 具有一个甲基基团($-\text{CH}_3$)和一个羟基基团($-\text{OH}$), 只有两个重原子(碳原子和氧原子), 由于甲基基团自身的电偶极较羟基基团来说要小, 所以从电荷相互作用来说, 甲醇分子并不是各向同性的。而作为一般采用的溶剂分子——水分子

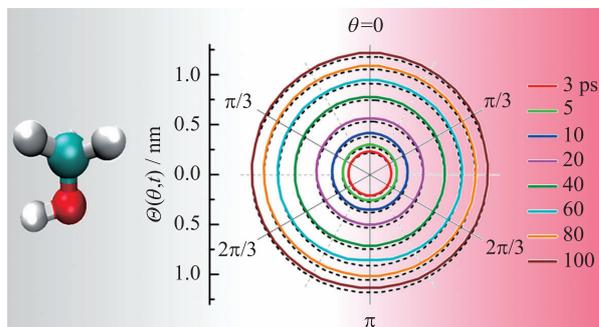


图2 甲醇分子结构和甲醇分子在不同方向上的平均扩散距离。彩色的实线圆为不同时间甲醇分子在不同方向上的平均扩散距离 $\Theta(\theta, t)$, 黑色虚线圆为各向同性标准圆^[16]

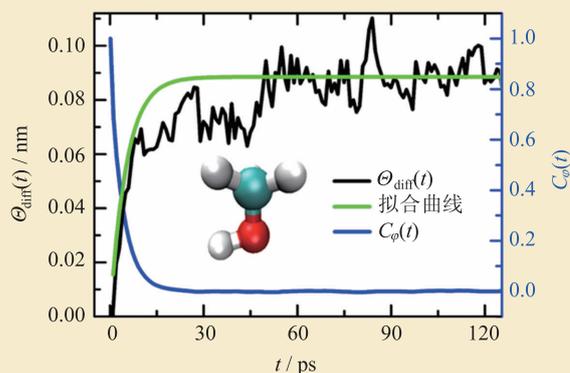


图3 甲醇分子指向方向上的平均扩散距离与其相反方向上的平均扩散距离差 Θ_{diff} 随时间的变化(黑色)和甲醇分子自身指向与初始指向($\theta=0$ 方向)之间关联函数 $C_{\phi}(t)$ 随时间的变化(蓝色)。绿色的线为指数拟合曲线^[16]

是极性分子, 所以在甲醇分子自身结构的不同方向上, 与水分子的相互作用也不尽相同, 我们发现这样各向异性的相互作用最终导致甲醇分子在水分子中的自由扩散产生了不对称的现象^[16]。如图 2 所示, 甲醇分子在其指向方向(羟基指向甲基方向)的扩散更多一些, 而在甲基指向羟基方向的扩散要少一些。这说明甲醇分子在两个重原子连线上的一维扩散运动, 具有方向偏好。甲醇分子更偏好向甲基方向扩散。这个结果是与经典布朗粒子扩散理论完全不一样的。

为了更定量地刻画甲醇分子扩散中的不对称漂移, 我们将 $\theta=0$ 方向上的平均扩散距离与 $\theta=\pi$ 方向上的平均扩散距离相减, 得到平均扩散距离差, 用 Θ_{diff} 来表示。我们同时计算了甲醇分子在时刻 t 的指向与初始指向($\theta=0$ 方向)之间的关联, 用 $C_{\phi}(t)$ 来表示。图 3 展示了 Θ_{diff} 和 $C_{\phi}(t)$ 随

时间的变化,可以看出,在较短的时间内,平均扩散距离差 Θ_{diff} 随时间不断增长,而这时甲醇分子的当前指向与初始指向之间有显著的关联。在大约 15 ps 之后, Θ_{diff} 随时间的增长不断放缓,几乎不再增长,而是趋近于一个平台值,说明甲醇分子在初始指向方向上扩散的偏差饱和了,同时甲醇分子的当前指向与初始指向之间的关联也从 15 ps 开始趋向于零。我们发现甲醇分子的当前指向与初始指向之间的关联是指数衰减的,并对平均扩散距离差 Θ_{diff} 作了一条具有相同特征时间的指数拟合曲线,如图 3 所示,发现该曲线较好地拟合了平均扩散距离差 Θ_{diff} 随时间变化的规律,说明甲醇分子平均扩散距离差 Θ_{diff} 随时间的变化

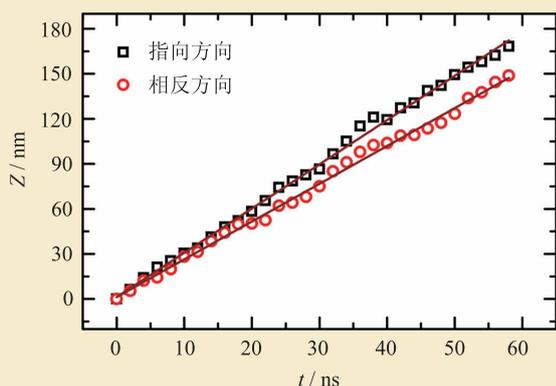


图 4 在固定甲醇分子指向的情况下,对甲醇分子施加外力的系统中甲醇分子的运动轨迹。两个系统施加的外力大小相等,一个方向为甲醇分子指向方向(黑色空心方框),另一个方向为甲醇分子指向方向的相反方向(红色空心圆)。直线为线性拟合^[16]

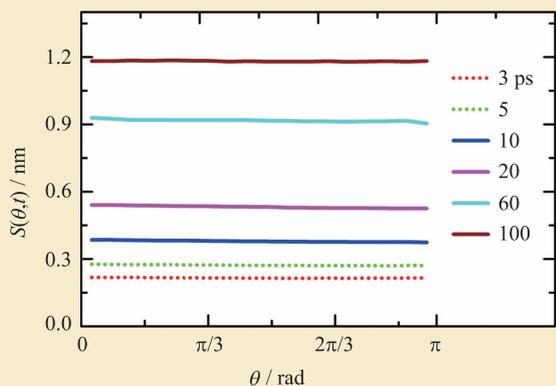


图 5 甲醇分子在不同时间间隔(彩色线)内,在各个方向上每次扩散距离的数值平均 $S(\theta, t)$ ^[16]

和其自身指向与初始指向之间关联随时间的变化呈现十分明显的反相关关系,也就是说,甲醇分子在 $\theta=0$ 方向上的不对称扩散是与甲醇分子自身指向和初始指向之间的关联相关的。只要甲醇分子当前指向与初始指向之间的关联不为零,甲醇分子在初始指向方向上的不对称扩散就不断累加,而当甲醇分子当前指向与初始指向关联消失之后,甲醇分子在初始指向方向上的不对称扩散就趋近饱和了。

由于甲醇分子在初始指向方向上的不对称扩散行为与其自身指向和初始指向之间的关联相关,所以我们认为甲醇分子扩散行为的不对称特性来源于甲醇分子自身结构的不对称性质。为了分析甲醇分子自身不对称结构对其动力学的影响,我们固定了甲醇分子的分子指向,并设置了两个对照系统,其中一个对甲醇分子施加一个恒定的、方向为甲醇分子指向方向(羟基指向甲基方向)的外力,观察其动力学轨迹,另一个系统对甲基分子施加与第一个系统中大小相等但方向相反的外力,观察其动力学轨迹。图 4 显示了两个系统中甲醇分子在其外力方向上的运动轨迹,可以看出,两个系统中的甲醇分子都很快进入到匀速运动状态,说明两个系统中的甲醇分子所受到的合外力都几乎为零,也就是说,两个系统中甲醇分子所受到的阻尼力大小相等。但是我们发现,处在匀速运动状态的甲醇分子在不同系统中的速度并不相同,即轨迹的斜率并不相同。这说明对于相同的甲醇分子,其在指向方向上运动时的阻尼系数比在相反方向上运动时的阻尼系数要小。这也就证明了由于甲醇分子自身的不对称结构,其在指向方向上向前和向后一维运动的动力学性质并不相同。

进一步研究表明,甲醇分子的不对称扩散行为并不是由于其在指向方向上的扩散每次都比在相反方向上的距离要远,而是由于甲醇分子在其指向方向上扩散的概率比在相反方向上扩散的概率要大,我们之前通过大量样本统计平均得到的平均扩散距离 $\Theta(\theta, t)$ 是由以下两部分共同作用产生的:

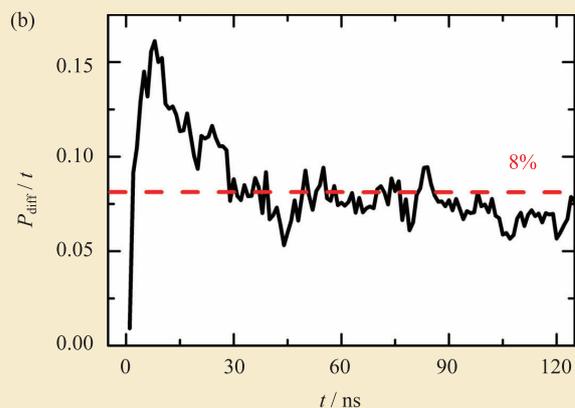
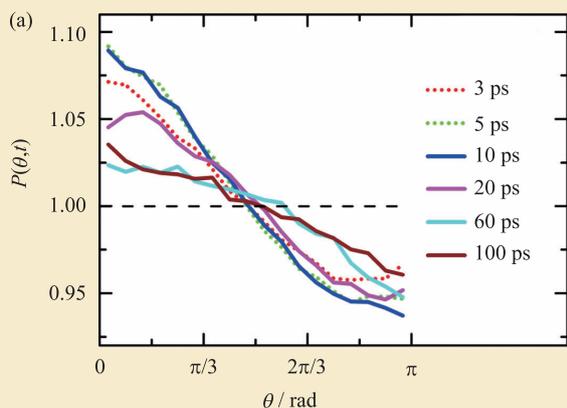


图6 (a)甲醇分子在各个方向上扩散的概率 $P(\theta, t)$ 。彩色的线为不同时间甲醇分子在各个方向上扩散的概率。如果甲醇分子的扩散是各向同性的, 那么甲醇分子在各个方向上扩散的概率 $P(\theta, t)=1$ (黑色虚线); (b) $\theta=0$ 方向和 $\theta=\pi$ 方向扩散概率的差值随时间的变化^[16]

$$\Theta(\theta, t) = S(\theta, t) \times P(\theta, t) \quad (6)$$

其中 $S(\theta, t)$ 为甲醇分子在各个方向上每次扩散距离的数值平均(图5), $P(\theta, t)$ 为甲醇分子在各个方向上扩散的概率(图6(a))。可以看出, 在不同方向上甲醇分子每次扩散的距离都差不多, 只有微小的差异。而在不同方向上甲醇分子扩散的概率差异较大, 以10 ps时为例, 甲醇分子在 $\theta=0$ 方向上的扩散概率达到109%(100%表示各向同性扩散时的概率), 而在 $\theta=\pi$ 方向上的扩散概率只有93%, 其差值达到了16%。图6(b)显示了甲醇分子在 $\theta=0$ 方向和在 $\theta=\pi$ 方向上的扩散概率差值随时间的变化, 可以看出, 概率差值在10 ps左右达到最大, 超过15%, 在30 ps到120 ps之间一直保持在8%左右。

这样的不对称扩散行为是普适的。在图7中我们也展示了甘氨酸分子的不对称扩散行为。甘氨酸又名氨基乙酸, 是20种氨基酸中分子量最小、也是最简单的一个。在中枢神经系统, 尤其是在脊椎里, 甘氨酸是一个抑制性神经递质。假如甘氨酸受体被激活, 氯离子通过离子接受体进入神经细胞导致抑制性突触后电位。而甘氨酸在突触与神经细胞之间的扩散距离非常短, 只有纳米尺度, 同时扩散所发生的持续时间也非常短, 所以研究甘氨酸分子在短时间内的扩散行为具有重要的意义。需要注意的是, 由于甘氨酸在水中会发生两性电离现象, 所以甘氨酸在水中的

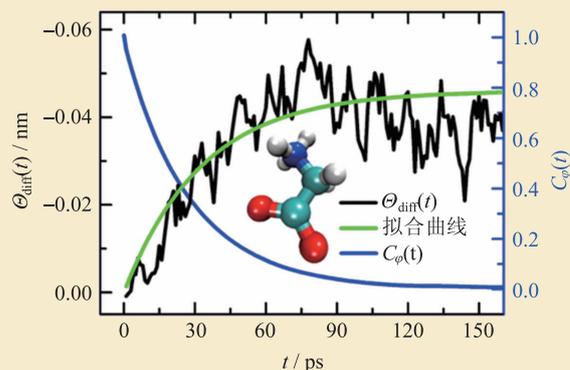


图7 甘氨酸在水中的分子结构, 甘氨酸分子羧基指向氨基方向上的平均扩散距离与其相反方向上的平均扩散距离差 Θ_{diff} 随时间的变化(黑色)以及甘氨酸分子自身指向关联函数的衰减(蓝色)。绿色的线为指数拟合曲线^[16]

结构与化学式不同。如图7所示, 水中的甘氨酸分子包括一个带负电的已电离的羧基($-\text{COO}^-$)、一个带正电的已电离的氨基($-\text{NH}_3^+$)和中间的 α 碳, 侧链只有一个H原子。所以甘氨酸只有5个重原子, 却带有一个正电基团和一个负电基团。无论从分子结构上来说还是从电荷分布上来说, 都是具有不对称性的。如图7所示, 甘氨酸分子在羧基指向氨基方向的扩散比在其相反方向的扩散要少, 所以甘氨酸分子在羧基—氨基连线上的平均扩散距离差 Θ_{diff} 是负值, 其平均扩散距离差 Θ_{diff} 随时间的变化同甲醇分子类似, 在较短时间内, Θ_{diff} 随时间的增长而增长, 在大约90 ps之后, Θ_{diff} 不再增长, 而是在一个平台值附近涨落。这样的变化规律也与甘氨酸分子自身指向关

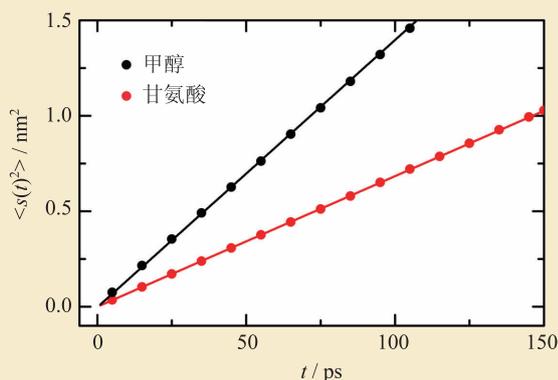


图8 甲醇分子(黑色点)和甘氨酸分子(红色点)在水中扩散的均方位移随时间的变化。直线为线性拟合^[16]

联的衰减呈现明显的反相关关系。说明这种由于分子自身结构的不对称,导致分子产生与其自身指向相关的不对称扩散行为,是具有普适性的。

有意思的是,不对称的分子在有限时间尺度内具有与其自身指向相关的不对称扩散的特性,但其扩散的均方位移依然与经典布朗运动扩散理论一致。例如,我们计算得到的甲醇分子和甘氨酸分子在水中扩散的均方位移,同样得到很好的时间线性关系(图8)。

3 结束语

随着纳米技术的不断发展,理解和应用纳米尺度下分子的动力学规律,成为当前人们日益迫切的需求,特别是在生命科学研究中,研究的尺度已经小到了分子的级别,能够得到分子在细胞内以及细胞之间的有限时间内的动力学规律,会

对研究生物体内各种化学反应和生物信号传导提供巨大的帮助^[17-21]。例如,神经递质分子在神经细胞之间扩散传递神经信号,其扩散距离就在纳米尺度,而扩散时间也是有限时间尺度内的,很可能我们就不能用经典布朗运动扩散规律来分析神经递质分子的扩散行为。在有限时间尺度内观察分子的动力学行为时,分子的热运动不再是完全无序的,而是具有一定的关联时间(10 ps)^[22],具有关联时间的热噪声会导致分子的运动规律与经典理论中将热噪声近似为白噪声所得到的规律不同^[23],分子自身指向与其初始指向之间关联的衰减并不是瞬间的,而是具有一定的时间,在这段时间内,分子自身的不对称结构会影响其动力学行为,使得其扩散行为在其初始指向方向上发生漂移。这种不对称扩散的偏差并不会不断增大,而是在分子指向的关联衰减为零之后就不再增长了,所以其偏差的绝对数值并不是很大,当扩散的时间很长、扩散距离非常大的时候,如此小的偏差是可以忽略的,这也能解释为什么宏观尺度并没有观察到明显的不对称分子扩散现象。然而,在纳米尺度下,这样的偏差并不能忽略,例如甲醇分子在120 ps时间之内,其不对称扩散偏差能占到扩散距离的8%左右,事实上,在生物世界,如细胞内,生物分子很有可能利用这种不对称性的扩散以实现在有限时间内的纳米距离的迁移。作为这样的与指向相关的不对称扩散的推论,如果能够人为控制分子的指向,我们可以利用这种分子指向相关的不对称扩散规律控制分子的定向运动^[24]。

参考文献

- [1] Ford B J. The Microscope, 1991, 39: 161
- [2] Einstein A. Investigations on the Theory of the Brownian Movement. Dover Publications. com, 1956
- [3] Langevin P. Cr. Hebd. Acad. Sci., 1908, 146: 530
- [4] Mahon B. The Man Who Changed Everything: The Life of James Clerk Maxwell. Wiley, 2003
- [5] Einstein A. Ann. Phys-Berlin, 1905, 17: 549
- [6] Dzugutov M. Nature, 1996, 381: 137
- [7] Heitjans P, Kärger J. Diffusion in Condensed Matter. Springer, 2005
- [8] Calvo-Munoz E M *et al.* Phys. Rev. E, 2011, 83: 011120
- [9] Netz P A, Starr F, Barbosa M C *et al.* J. Mol. Liq., 2002, 101: 159
- [10] Han Y *et al.* Science, 2006, 314: 626
- [11] Wan R Z *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11: 9898
- [12] Wang C L *et al.* Physical Review Letters, 2009, 103: 137801
- [13] von Hansen Y, Gekle S, Netz R R. Physical Review Letters,

- 2013,111:118103
- [14] Wang B, Anthony S M, Bae S C *et al.* P. Natl. Acad. Sci. USA, 2009, 106:15160
- [15] Sheng N, Tu Y S, Guo P *et al.* J. Hydrodyn., 2012, 24:969
- [16] Sheng N, Tu Y S, Guo P *et al.* Sci. China Phys. Mech. Astron., 2013, 56:1047
- [17] Ball P. Chem. Rev., 2008, 108:74
- [18] de Groot B L, Grubmuller H. Science, 2001, 294:2353
- [19] Eggeling C *et al.* Nature, 2009, 457:1159
- [20] Phillips R, Kondev J, Theriot J. Physical Biology of the Cell. Taylor & Francis Group, 2009
- [21] Berg H C. Random Walks in Biology. Princeton University Press, 1993
- [22] Zhu Z, Sheng N, Wan R Z *et al.* Intrinsic Auto-Correlation Time of Pico-Seconds for Thermal Noise in Water. J. Phys. Chem. A (under review)
- [23] Wan R Z, Hu J, Fang H P. Sci. China Phys. Mech. Astron., 2012, 55:751
- [24] Tu Y, Sheng N, Wan R *et al.* Inherent Fluctuation-mediated Equivalent Force Drives Directional Motions of Nanoscale Asymmetric Particles—Surf-riding of Asymmetric Molecules in Thermal Fluctuations. ArXiv e-prints 1307, 6096 (2013)



中国光博会




第16届 中国国际光电博览会



精密光学展

2014年9月2-5日
深圳会展中心

同期展会



OPTICAL COMMUNICATIONS EXPO
光通信展



LASERS INFRARED APPLICATIONS EXPO
激光红外展



LED Technica
技术及应用展



global sources
电子工程盛会

同期论坛



中国国际光电高峰论坛
CHINA INTERNATIONAL OPTOELECTRONIC CONFERENCE



了解更多精彩活动
添加CIOE官方微信

观众预登记优先启动
登录 WWW.CIOE.CN
马上有礼

了解更多展会信息, 请详询:

 **+86-755-8629 0901**

 **CIOE@CIOE.CN**