

视觉中国供图

不是晶体也不是非晶体 次晶态金刚石这样“诞生”

◎ 实习记者 都 芑

近日,北京高压科学研究中心研究员缙慧阳等人在高温高压条件下合成了一种新形态的金

刚石——次晶态金刚石。该项成果的问世在结构拓扑上链接了非晶态和晶态,对于揭示非晶材料复杂的结构本质具有深远意义。

该研究成果在线发表于权威学术期刊《自然》杂志。

在晶体与非晶体之间

围绕在我们身边的固体物质,无论是尘埃沙砾还是金属宝石,其本质都是由原子在空间中堆积而成的。而根据原子的堆积是否有序,固体物质又可以被划分为晶体和非晶体。在晶体中,原子只在三维空间内具有特定的堆积次序,其晶体结构可以用一个小的结构单元周期性表达。且在宏观视角下,我们无法分辨出其不连续性,因此我们通常认为,在晶体材料中原子的排布是均匀且规则的。同时,这也使得晶体材料的各个部分具有相同的物理、化学性质。

而与此相对,非晶体材料中的原子则缺乏长程的周期性排列,仅存在着短程有序性,即每个原子只在短程范围内呈现出一定的有序性。因此从宏观上观察,其原子排列呈现出普遍的无序性。而这种非晶体在结构上的差异,也直接导致其在力、声、光、电、磁、热等各方面材料性能上表现出极大不同。我们日常随处可见的玻璃便是最典型的非晶体材料之一。

缙慧阳表示,传统意义上一般将原子在0—0.5纳米直径范围内呈现出的有序性称为短程有序,0.5—2.0纳米范围内呈现出的有序性称为中程有序,大于2.0纳米的则称为长程有序。但他也提到,在实际的工作中,更常采用的方法是以

有序配位壳层的数量来定义空间有序性,这是考虑到不同材料之间由于键长等差异导致的空间尺寸差异。

然而物质世界变幻无穷。研究人员发现,当温度升高时,晶体中的长程有序性会显著降低,逐渐向短程有序过渡,此时理解两种状态之间的差别变得异常困难。

那么对固体,尤其是强共价和类共价固体来说,在长程有序和短程有序之间,是否存在一种中间态?为了探索这一结构之谜,理论科学家们提出了一种“次晶态”结构模型。“1930年以来,次晶态的概念偶尔出现在科学界,1950年德国霍斯曼教授基于一些软物质的发现,提出次晶态作为独立于晶体和非晶体的一种状态。”缙慧阳说,该概念在1980年前后逐渐被推广到聚合物、胶体、生物材料,甚至一些熔融态金属和合金、玻璃中。然而,在共价键合和类共价键合的材料中,科学家们却一直未能在自然界或实验室中发现这种完全由中程有序的次晶组成,而又不具有长程有序性的物质状态。尽管其曾经在半导体材料硅中提出过,但含量只有不到18%,而对于同族的金刚石来说,则一直没有相关研究涉及,更没有实验现象和证据。

处理后的富勒烯“不负众望”

但科学界不是没有过尝试。自次晶态概念被提出后,科学家们一直试图将这一状态从理论概念拓宽到各种各样的物质中。

缙慧阳介绍,2017年北京高压科学研究中心研究员曾微丹等便曾利用金刚石对顶压机结合激光加热技术,成功在40—50吉帕和1800开尔文的压强、温度条件下合成出非晶态金刚石,然而极高的压强限制了合成样品的尺寸。该项成果成功地确定了sp³键合的非晶金刚石的真实存在,并且能够将其保留下来。

而且,科学界与工业界已经掌握了制备纳米

级金刚石的技术,且纳米金刚石在各个领域得到了非常广泛的应用,具有广泛的实用价值。基于这样的研究背景,缙慧阳团队决定利用当下最先进的中程有序高温高压技术,突破传统大体积压机的压力范围,进行30吉帕以上压强的毫米级样品的研究。

缙慧阳和团队选取了不同特点的前驱物,分别是富勒烯、玻璃碳和洋葱碳,旨在探索不同前驱物在高压下的结构及微结构的转变过程和路径。和预想中的一样,研发团队在30吉帕压强下,1800开尔文以上的高温范围内,观察到了纳

围绕在我们身边的固体物质,无论是尘埃沙砾还是金属宝石,其本质都是由原子在空间中堆积而成的。而根据原子的堆积是否有序,固体物质又可以被划分为晶体和非晶体。我们通常认为,在晶体材料中原子的排布均匀且规则,而非晶体的原子排列呈现出普遍的无序性。

三个因素协调是关键

米金刚石的形成。但是只有富勒烯在30吉帕和1500—1600开尔文的压强、温度条件下出现了能够保留到常压的、具有中程有序的非晶金刚石,这是此前从未有过的发现。

但仅是发现还不够,要想对其进行深入细致的研究,还要求研究者能够对这种截留的具有中程有序的非晶金刚石进行详细结构表征和模型构建。于是,缙慧阳及其合作者通过X射线、对关联函数、谱学、透射电镜等方法对其结构与

微结构进行表征,并采用先进的大尺度分子动力学模拟对其进行详细对比和模型构建,最终将其识别确定为次晶态金刚石。这种结构的金刚石本质上是在非晶基体中引入纳米尺寸的中程有序结构。其发现不仅使研究者深入理解了这种特殊的金刚石,掌握了其独特性,更是填补了非晶结构和晶体结构之间原子排列尺度上的缺失环节,为深层次理解非晶材料的复杂结构提供了密钥。

为,发现并成功截留次晶这种亚稳状态的关键正是在于对压强、温度和时间的有效把控,只有实现三者的完美协调,才能取得理想中的结果。

另一方面,此次研究能够取得突破性进展,同样离不开大腔体高温高压技术的发展。根据缙慧阳介绍,大腔体压机技术目前已经相对成熟,但在常规的压力组装方式下,传统大腔体压机的压力极限一般为27吉帕。而北京高压科学研究中心的科研人员通过改变碳化钨压砧的几何形状和对一级压砧进行精确控制,将压力提升到了30—50吉帕。同时,缙慧阳团队还利用高质量的碳化钨压砧,不进行任何调整,优化组装方式,实现了2000摄氏度下毫米量级的30吉帕高压。

除了填补理论上的空白,次晶态金刚石的合成更具备广泛的应用价值。次晶态金刚石除了具有和普通晶体金刚石相当的力学性能以外,还有非常独特的可调节的光学性能。“这意味着次晶态金刚石可能会是一个极端条件下非常好的窗口材料。”缙慧阳指出,由于次晶态金刚石具有非常宽的荧光峰和较高的热稳定性,预期未来将在包括生物医学等在内的多个领域产生更加广泛的应用。

一骑红尘妃子笑,荔枝究竟从哪来?

◎ 本报记者 叶 青 通讯员 陈芑辰

“一骑红尘妃子笑,无人知是荔枝来。”千百年来,荔枝都是备受人们喜爱的佳果。而它究竟是不是土生土长的“中国果”?我国科学家花了整整12年时间解码荔枝基因组,最近终于揭开其起源驯化面纱,找到荔枝起源于中国云南的有力证据。



视觉中国供图

1月4日,《自然·遗传学》刊发了这一出自于华南农业大学研究员李建国和教授胡桂兵所负责的荔枝基因组项目的研究成果。“基因组是植物性状形成的‘导航图’,解码荔枝基因组,不仅能全面提升对荔枝重要经济性性状形成机制的认知,研发相应的育种和栽培调控技术,还能为推动其他无患子科植物,如龙眼的相关研究提供重要参考。”中国科学院院士刘耀光评价道。

力证荔枝发源于我国云南

集万千宠爱于一身的荔枝佳果,在我国的栽培记录可追溯到2300多年前。它的美味让无数人为之倾倒。

可是,围绕荔枝也有不少争议:有人说它的出生地并非在中国云南;农户嫌它大小年结果现象突出,导致供应链不稳;科学家说它缺乏基因组序列信息,制约基础研究的深度。

“相比于柑橘、苹果、桃等其他大宗水果,荔枝在基础研究水平上的差距较大,且育种技术落后。破译荔枝基因组密码,对开发新的育种技术,促进基础研究具有重要作用。”研究人员表示。

12年前,华南农业大学园艺学院研究员李建国所在的研发团队决定破译荔枝基因组密码,揭开其起源驯化面纱。“在没有基因组的时代,哪个地方生长有野生荔枝,它可能就被认为是起源地。最初在我国南部发现了野生荔枝,可后来在越南也发现了野生荔枝,究竟哪里才是荔枝真正的出生地呢?”李建国说。

研发团队在众多荔枝中挑选出妃子笑作为研究对象,“因为它是我国栽培范围最广、产量最高、鲜果销售期最长的一个主栽品种。”研究人员说。研究中,研发团队利用二代Illumina、三代PacBio、Hi-C和10XGenomics等最新的基因组测序数据,通过优化基因组组装策略,完成妃子笑荔枝基因组假染色体水平的组装。

“令我们想不到的是,妃子笑基因组的杂合度高达2.27%,这在植物中非常少见。杂合度高为项目前期的基因组组装带来了很大的挑战。”华南农业大学园艺学院院长胡桂兵感叹道。

最终,研发团队利用72份荔枝资源重测序数据,鉴定到高质量的SNPs位点,提出了荔枝“一个起源中心、两个独立驯化事件”假说。

“云南是野生荔枝的起源中心,它沿着西江传播,在海南形成野生荔枝种群的一个主要栖息地;此后,云南和海南野生荔枝分别独立驯化为特早熟和晚熟品种,特早熟品种和晚熟品种再进一步杂交形成早熟与中熟品种。”李建国打趣道,“我们发现妃子笑中的两个单倍体基因组,一个和云南野生荔枝是一家人,另一个和海南野生荔枝是一家人。”

有望解决荔枝产期短的问题

在解决荔枝“我从哪里来”的重大问题的同时,研发团队还解锁了荔枝鲜果成熟期高度集中、保鲜期短、季节性过剩严重的调控机制。

荔枝鲜果上市主要在5至7月,比较集中。“这一问题出现的根本原因是荔枝中熟品种多,

加之两广为中纬度的中熟产区,开花期集中,这导致果实成熟期相近,在短时间内集中上市。”国家荔枝龙眼产业技术体系首席科学家、华南农业大学研究员陈厚彬说。

在研究中,他们从基因组层面对荔枝开花调控机制进行了系统性研究,发现荔枝中一段特定的DNA序列缺失,可能是导致荔枝不同花期形成的重要因素。“这一段DNA序列缺失与荔枝花期早晚关系紧密。”华南农业大学园艺学院教授夏瑞楠解释道,“来源于云南的特早熟品种基因组有这个缺失,但海南的晚熟品种中没有这个缺失,而妃子笑作为特早熟和晚熟的杂交种,则是‘杂合’的缺失。”他解释,妃子笑的两条同源染色体中,一条(来源于特早熟的父本)有这个缺失,而另外一条(来源于晚熟的母本)没有这个缺失,这也正好与妃子笑的开花期在特早熟和晚熟之间相对应。

“开花期和成熟期是荔枝品种最重要的特征。这个DNA序列缺失可以开发为简便的分子标记,用于不同花期荔枝品种的选育。这对于把荔枝产期从过去的2个月延长至4个月甚至更长时间,减少鲜果季节性销售压力,提升荔枝种植效益非常重要。”陈厚彬表示,借助荔枝全基因组信息,未来结合更大范围资源收集、重测序和其他多维组学技术,可以揭示荔枝一些复杂经济性性状形成的遗传规律和分子调控机制,为破解某些优质荔枝品种低产与“大小年”结果及改善果实贮藏性提供技术研发新思路。

新知

世界首个油麻藤豆荚化石 在越南北部被发现

科技日报讯(记者赵汉斌)东亚植物区系来源于何处,是备受植物地理学关注的重要科学问题之一。有大量证据表明,热带亚洲成分在其中有很大贡献。记者1月6日从中国科学院西双版纳热带植物园(以下简称版纳植物园)获悉,该园研究人员近期在越南北部发现了世界首个油麻藤豆荚化石,为东亚植物区系的热带亚洲起源学说提供了古植物学的证据。

了解热带亚洲的新生代植物多样性变化历史,是解决东亚植物区系来源问题的关键途径。油麻藤属是豆科菜豆族刺桐亚族的攀缘木质大藤本,该属植物现在广泛地分布于世界泛热带地区,在热带亚洲尤其常见,是热带雨林和热带山地雨林中层间藤本中最为优势的类群之一。然而,如此常见的植物类群鲜有化石报道,这主要是热带地区新生代古植物研究的不充分造成的。化石记录的缺乏,为解释这一类群的生物地理学造成了很大的困扰。

版纳植物园古生态组与越南国家自然博物馆自2016年起合作开展越南新生代古植物学的研究。古生态组越南籍博士研究生阮伯雄按照计划到越南安沛省安沛市开展野外工作,在中统统地层中采集了大量保存精美的植物化石,油麻藤属大型豆荚化石就是其中之一。在助理研究员黄健和研究员苏涛的远程指导下,他对这批化石材料开展了深入细致的研究。基于形态分类比较,将其定为现生白花油麻藤的相似种。

白花油麻藤属于油麻藤属大果亚属,现今广泛地分布于华南地区。此次发现的化石,不仅是此属世界首个确定的记录,也表明了华南植物区系与越南北部植物区系在地质历史上的密切关系。研究成果已在国际著名古植物学专业期刊《古植物学和孢粉学综述》上正式发表。

兼顾高亮度与低空间相干性 无散斑成像质量获提升

科技日报讯(陈科 罗洪焱)1月6日,电子科技大学官网发布消息称,该校信息与通信工程学院饶云江教授团队,首次在国际上实现了输出功率大于100瓦,且散斑对比度低于人眼散斑感知阈值的多模光纤随机激光器,并在无散斑成像中取得突破。相关成果作为封面文章发表在德国物理期刊《物理年鉴》上。

随着无散斑成像在各个领域中的广泛应用,越来越多的应用场景对成像光源的性能提出了更高的要求。但由于常规激光器的高空间相干性,大量相干光子会发生干涉并产生散斑噪声,严重影响成像质量。过去,对于常规光源来说,高亮度与低空间相干性,这两个特性是不可兼得的。

为解决常规激光成像的散斑噪声问题,饶云江团队在取得高功率随机光纤激光突破性进展的基础上,首次将其应用于无散斑成像,运用主振荡功率放大技术等,实现了输出功率大于100瓦、散斑对比度低于人眼散斑感知阈值的多模光纤随机激光器。基于该新光源的无散斑成像实验结果表明,光纤随机激光器功率的增加可激发出更多的有效空间模式,有效降低了输出光场的散斑对比度,提高了无散斑成像质量,解决了高功率和低空间相干性不可兼容的经典难题。

饶云江表示,多模光纤随机激光器具有低噪声、高光谱密度及高效率等综合优势,可望作为新一代高功率低相干性光源用于全视场、高损耗等场景的无散斑成像。“如何实现高质量无散斑成像是成像领域的热点研究课题,因此发展低空间相干性高功率激光光源对于无散斑成像具有重大意义。”他说。

柔性电子器件制备有了新技术 或拥有广泛应用前景

科技日报讯(记者吴长锋)记者1月4日从中国科学技术大学(以下简称中国科大)获悉,该校信息学院赵刚课题组提出了一种结合纳米纤维静电纺丝和液态金属模板印刷的新型柔性电子器件制备技术。相关研究成果日前发表于国际期刊《ACS纳米》上。

随着物联网的高速发展,简单的柔性电子器件已经不能满足日趋复杂的应用场景,因此亟待研究与开发多功能与高集成度的柔性电子系统。目前,材料和制造技术仍然是制约柔性电子发展和商业化的主要因素,因为在柔性电子设备制造过程中,研究人员不仅要考虑其物理、化学和功能特性,还要考虑用户的舒适度和安全性等。同时,日益严峻的环境和能源问题给人类社会的发展也带来了巨大的挑战,电子器件的可回收性、自愈性和可重构性也成为开发人员需要考虑的关键问题。通过传统材料和制造工艺获得的柔性电子器件往往不能同时兼顾上述性能,并且制造过程通常需要昂贵的设备、复杂的步骤、高标准的操作环境和指定的材料特性。受限于这些因素,柔性电子的大规模集成和封装以及多层柔性电子器件的制造仍然是一个棘手的问题。

针对上述挑战,中国科大信息学院赵刚课题组提出了一种简单、快速、绿色化的柔性电子器件制备技术。通过静电纺丝技术获得热塑性聚氨酯(TPU)纳米纤维膜作为柔性基底,然后利用模板印刷在基底膜上构造液态金属(LM)图案化电路。此外,可以通过逐层组装的策略来参数化制备柔性电路、电阻器、电容器、电感器及它们的复合器件。该方案制备的柔性电子器件具有优异的拉伸性、透气性和稳定性,同时它们是多层和可重构的。