

软凝聚态物质物理学*

马红孺

(上海交通大学应用物理系 上海 200240)

陆坤权

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘 要 软物质是指其某种物理性质在小的外力作用下能产生很大变化的凝聚态物质,典型的例子包括液晶、高分子体系、胶体、微乳液等。软物质的结构和性质主要不是由内能,而是由熵来决定。文章较通俗地介绍了软物质的概念,仔细分析了熵在软物质中所起的作用,同时详细介绍了聚合物体系、胶体及生物膜等几种典型的软物质。通过硫化橡胶和无管虹吸等十分有趣的例子,说明了聚合物对流变性质的影响;通过分析硬球胶体的相变及相分离等行为说明了熵力的概念;仔细分析了电稳定胶体的相互作用,并介绍了 DLVO 理论以及近年来发现的对这一理论的偏离,特别是约束条件下同号带电胶球的长程吸引相互作用及其对此现象的一些解释;对生物膜也作了初步介绍。人们对软物质的研究和理解目前还处于一个非常原始的阶段,深入研究和理解软物质的各种性质必将促进人类对自然和人类自身的认识。

关键词 软物质,熵力,胶体,生物膜

THE PHYSICS OF SOFT CONDENSED MATTER

MA Hong- Ru

(Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

LU Kun- Quan

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The physics of soft matter is the study of materials which possess certain physical properties that respond strongly to small applied forces. Typical examples are liquid crystals, polymers, colloids, microemulsions, etc. Physically the structure and properties of such materials are determined mainly by entropy rather than by energy. We will review the basic concepts of soft matter, the role of entropy and give a detailed introduction to representative soft matters such as polymers, colloids and biological membranes. The effect of polymers on rheological properties is discussed from the interesting tube-less siphon phenomenon; the entropic force is introduced through the phase transition and phase separation of hard sphere colloids. The interaction of charge stabilized colloids and DLVO theory are presented in some detail and accounts are also given of the newly found long-range attraction between similarly charged colloid spheres. The study and understanding of soft matter is only in its preliminary stage; further research and a deep understanding of this kind of material will greatly enhance the understanding of the world around us in daily life and of mankind itself.

Key words soft matter, entropic force, colloid, biological membrane

1 什么是软物质

软物质的研究在过去 20 多年有了非常大的发展,以法国著名物理学家 P. G. de Gennes 1991 年获得诺贝尔物理学奖为标志,软物质研究作为物理学的一个重要研究方向得到了广泛的认可。目前每年发表于各类物理学杂志的有关软物质的论文逐年增

加。我们以一个非常熟悉的例子来说明软物质的概念,考虑电子手表的液晶显示器,液晶分子在非常小的电场的驱动下(由钮扣电池提供)每秒钟都在翻转,或抽象地说,分子系统对很小的扰动给出很大的变化。这里以电扰动为例给出了软物质的概念,实际

* 国家杰出青年科学基金资助项目

2000 - 01 - 05 收到初稿,2000 - 03 - 15 修回

上扰动的类型是完全任意的,可以有磁扰动、热扰动、机械扰动、化学扰动、掺杂等。软物质的特征在于系统性质在小扰动下产生强的变化。高分子体系 (polymers)、很多生命物质、胶体 (colloids)、微乳液 (microemulsions)、流变体等都是软物质的典型例子。

我们以简单的弹簧为例来体会“软”和“硬”的含义,硬弹簧的弹性模量大,很大的外部应力只能使系统产生很小的形变。硬弹簧的另一个重要特征是,它通常是一个比较好的简谐系统,其运动特性基本上可用胡克定律描述。而弹簧“软”意味着弹性模量小,很小的外力就能使系统产生很大的变形,而且这种变形比较复杂,通常表现出明显的非线性特征(胡克定律的线性特征只是在微小形变时才得以体现)。

我们知道,一个热力学系统的平衡态由系统的自由能

$$F = E - TS$$

的极小值决定,其中 E 为系统的内能,而 T 和 S 分别是系统的温度和熵。在硬物质材料中,内能(主要是相互作用能)对自由能的贡献远远超过熵,因此在这类系统中,物质的结构和性能主要由内能决定,而热涨落只是起着微扰作用。但对于软物质系统而言,构成物质的分子间的相互作用通常比较弱(对应于软弹簧的较小的弹性模量),或者在系统位形(结构)发生变化时,内能几乎不发生改变。这不仅意味着系统在外部的微小扰动下容易产生复杂的变形和流动,还意味着热涨落对系统的结构和行为有着很大的甚至是决定性的影响,即系统的特性不像硬物质那样基本由基态及基态之上的元激发(或称为准粒子)所决定,而是在很大程度上取决于系统的熵。在硬物质中,粒子间的相互作用决定了系统偏离能量极小时的恢复力的特性,而在软物质中,是由熵的变化产生系统偏离熵极大状态时的恢复力。软物质系统对外界扰动的响应基本上由这种“熵力”所驱动。

软物质在北美被称为复杂流体,这是由于软物质在较长的时间尺度(小时,天)上表现出可流动性。所谓复杂,是指它不同于一般的流体系统,不满足牛顿流体的规律,在宏观上或小的时间尺度上表现出一些固态物质才具有的特征,是一种兼有液态和固态特性的特殊系统。

大多数软物质系统都包含有机大分子,这些系统长期以来都是化学家、生物学家研究对象。近几年来已有越来越多的物理学家开始关注这个领域,并对一些系统的物理特性进行了研究。但对这些

系统的认识还非常不完整,许多理解还局限于一些定性的猜测。

在后面的几节中,我们将分别讨论几种目前研究较多的软物质体系。液晶是软物质的杰出代表,鉴于已经有很多关于液晶的介绍文章和书^[1,2],本文将不再介绍。“熵力”在软物质研究中非常重要,我们将用专门一节讨论。

为了节省篇幅,本文不给出原始文献,而只是给出一些重要的书和总结性文章,文献[3-8]包括了本文涉及的大部分内容。本文第二节的事例均取自 De Gennes 及其同事的科普书^[1]。

2 聚合物体系

聚合物体系是由简单的组成单位重复多次聚合而成的长分子链,常见的有聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等,聚合量级通常为 $N=10^3-10^5$ 。化学家能够使一个简单的结构单元重复 10^5 次而不发生错误,这是非常了不起的技术。我们周围有很多基于链状分子的物质,如木料、食品、化纤、生命体等等。

由于聚合物的分子很长,作为一个合适的模型,聚合物可以近似地看成由 N 个长度为 a 的单体连接形成的链,这里每个单体不必为前述的重复分子单元,而是长度为 a 的硬棒,单体之间顺序相连,通常单体之间的相互作用可取为各种方式来模拟实际系统。在溶有这类长链分子的稀溶液中,长链分子基本处于自由状态,其形状非常类似于布朗粒子的无规运动的轨迹(通常称为随机行走),长链分子两端的间距可用 N 步随机行走距离的方均根值来度量:
 $\langle R^2 \rangle = \langle (\sum r_i)^2 \rangle = \langle \sum r_i^2 \rangle + 2 \langle \sum r_i \cdot r_j \rangle = Na^2$,
 即

$$R = \sqrt{Na}$$

由于实际分子具有体积排斥效应,自回避无规行走模型能更好地描述这类系统,由这种模型计算得出长链两端的方均根间距为

$$R = aN^\nu,$$

$$\nu = 3/(d+2),$$

其中 d 是系统的空间维数,一维情况下, $R = aN$, 链是完全伸直的。而对于 $\nu=1/2$ 的随机行走模型,只是在四维情况下才和自回避无规行走模型一致。这两种模型在 N 很大时表现出比较明显的差异,如对于 $N \approx 10^5$, 在三维情况下, $N^{3/5}/N^{1/2} = N^{0.1} \approx 3$, 如果把聚合物链形成的团在流体中的阻力用斯托克斯模型近似,则通过系统的流动特性测量可以得到上

述指数的估计.长链分子通常具有高度的柔软性并因此而具有很大的熵值.大多数情形下每个单体除连接部分外相互之间不存在相互作用,而且连接部分的相互作用能与它们的相对夹角无关,因此系统在自由状态下的位形由熵的极大值决定.若将链的两端分开 R 的间隔,将导致系统熵减小 $\Delta S = -3R^2/2Na^2$,即拉伸长链分子会导致系统熵减小,从而导致自由能增加. $\Delta F = -T\Delta S = 3TR^2/2Na^2$,系统产生的恢复力——熵力为 $f = -\partial F/\partial R = 3TR/Na^2$.这一纯粹来源于熵的力与来源于相互作用能量梯度的力一样真实,当我们拉伸橡皮筋时,其恢复力主要来源就是这种熵力.随着溶液浓度的提高,链与链之间会发生交叠,在稠密极限情形,会出现非常有趣的现象,此时系统回到无规行走情况,排斥体积似乎不存在.这一现象经过了多年的探索和实验结果的不断验证后,最终得到了化学家的承认.

聚合物的统计物理和动力学行为完全是经典的,为了理解聚合物的性质并不需要引入量子力学.但另一方面,聚合物的统计物理和动力学与量子力学有很大的相似性,对于单个有向链,如果我们把链长与量子力学的时间相对应,可以得到与量子力学几乎完全相同的薛定谔方程,如果把单个链的统计配分函数与量子力学的路径积分表述比较,这种相似性表现得更为清楚.多个链的情形与相互作用玻色系统相对应,但比量子力学情形更为复杂,因为除了等时相互作用之外,还有不等时相互作用.近一个世纪量子力学研究的大量重要成果只要适当地改变符号和其物理内涵,就可以应用到聚合物的问题上来.而在稠密极限下,聚合物的趋于自由的特征与高密度电子的趋向自由有一定的相似性,组成聚合物的单元之间的相互作用被周围的链所屏蔽,在高密度情形下的屏蔽可以非常强.对于物理学家来说,接受聚合物在高密度趋向自由的结论要比化学家容易得多.

溶液中聚合物的形态对系统的流变特性有很大的影响.下面通过一些典型的例子予以说明^[1].

(1) 印第安人的靴子和硫化橡胶

大约在 2500 年前,生活在亚马逊河流域的印第安人用一种称为巴西三叶胶的橡胶树的汁液涂抹在脚上.大约 20 min 后,这种奇怪的液体就凝结成了固体,成了一双靴子.这种有趣的相变现象在现代生活中也经常可以看到,女士们用以美容的一种称为“面膜”的物质天天在她们的脸上发生着类似的“液—固相变”.发生这种相变的原因现在已经比较清楚,这

些液体中含有大量的链状有机分子,由于这些链状分子之间的相互作用非常小,它们各自流动的行为几乎是完全独立的.但当这些物质暴露在空气中时,就会有少量的氧进入这些物质.氧原子所特有的化学活性使其在长链分子的某些位置和碳原子发生了化学反应,其结果是将两条长链分子在反应位置打了结,从而使这些长链交连成了网,成了固体(见图 1).

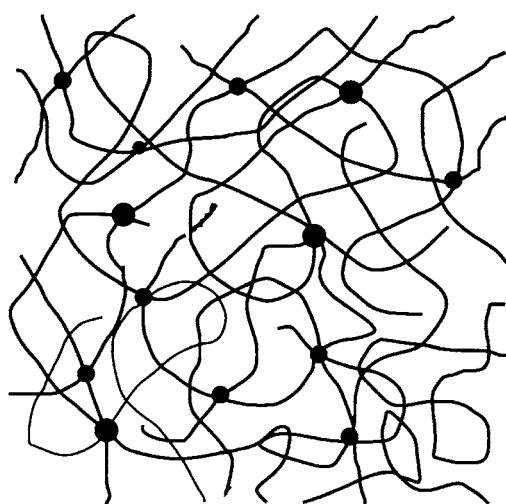


图 1 橡胶分子通过氧化而发生固化的示意图
(黑点表示经氧化而交连的点)

显然这种固体和一般意义上的固体有很大的不同,由于进入系统的氧的含量很少,从微观上看,大部分地方的分子行为与处在液态时没有大的区别.核磁共振测量的结果表明,从任一局部的范围(若干个原子的尺度)观察,系统仍然处于液态.因此这是一种微观上的液体,宏观上的固体.

印第安人的橡胶靴子很不耐用.由于氧原子的高度活性,它会继续在结点处和橡胶分子反应,最终又使结点断开,使靴子成了一些碎片.1839 年,化学家固特异(Goodyear)将胶液放在硫中煮沸,制成了硫化橡胶.硫和氧在周期表中处于同一列,也具有很高的化学活性.它象氧一样能有选择地和橡胶分子中的某些碳原子反应,并将长链连接起来形成柔软有弹性的固体.但硫的活性比氧低,它将链分子连接以后就终止了反应,从而使耐久性得到了极大的提高.

硫化橡胶是一种典型的软物质,微量的化学掺杂(硫原子和碳原子之比为 1:200)就使系统的特性发生了极大的改变,由液体转变成了交连状的固体.

(2) 无管虹吸和航船提速

在普通的液体中掺入微量的长链分子也可导致

系统的流变特性发生显著的变化.其中无管虹吸和航船提速是两个典型的例子.众所周知,由于大气压强的作用,液体会表现出虹吸现象.发生虹吸的必要条件有两条:(a)出口必须低于入口,这是能量守恒定律所要求的;(b)入口必须没入液面,这是因为液体几乎没有切变模量.

在水中溶入极微量的长链分子聚氧乙烯[polyoxyethylene, 分子式为 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_N$, $N \sim 10^4$], 比例约为每升水溶入 100 mg, 可以观察到 20cm 的无管虹吸现象.

目前对该现象的理解只是一些可能的定性猜测,其中之一是溶入水中的长链分子在水处于静止状态时呈扭曲状(使系统的熵最大),但当水处于流动状态时,这些分子处于伸展状态,它们像拉长的弹簧一样,对水有一种拉伸的力,以此抵消水柱的重力.

另一个现象发生在巴黎的一个用于船模航行试验的水池内.由于经济方面的原因,池内的水不常更换.时间长了池内滋生出一种藻类,它会分泌出一种称为多糖的长链分子.水中的长链分子极大地减小了船航行时的阻力,使船速增加了 40%.当实验人员在池中投放了氯后,藻类生存的环境被破坏,多糖长链消失,船速也恢复到原来的水平.一般认为该现象也和链状分子的形态及其对水流造成的失速作用有关,但其中的细节尚未认识清楚.除此之外,还有很多别的性质,如湍流损失大大降低等.这些现象尽管已经发现快 50 年了,还没有得到很好的理解.这些都是小掺杂导致强变化的著名例子.

3 胶体

胶体系统是指微小颗粒散布于分散介质中而形成的系统.颗粒的尺寸一般在几纳米到微米之间,形状可以是球形、柱状或其他形状.这样的颗粒比原子的尺度大很多,使得量子效应并不重要,但同时又足够小,在常温下可以表现出布朗运动,从而不会在引力的作用下很快沉淀.胶体系统广泛存在于自然界,颗粒和分散介质都可以处于气、液或固态:如雾就是水的颗粒在空气中而成的胶体系统;烟、尘则是固态颗粒散布在空气中而成的胶体系统;其他胶体系统如肥皂泡(气在液中)、牛奶(液在液中)、牙膏(固在液中)、面包、泡沫塑料(气在固中)、珍珠(液在固中)、玛瑙(固在固中)等.许多日常用品如白色的油漆,黑色的墨汁都是常见的胶体(白漆的主要成分是

水和 TiO_2 微粒,而墨汁的主要成分是水 and 碳黑颗粒).

胶体从本质上说是一种不稳定的系统.其中的颗粒之间存在着一种与分子极化有关的吸引作用(通常称为范德瓦耳斯吸引).对于极小的颗粒,周围溶剂分子的无规碰撞可以抵消这种吸引,从而使系统达到稳定.但对于较大的颗粒,由于被溶剂分子的无规碰撞在很大程度上表现为一种平均效果,颗粒本身的布朗运动就不足以抵消颗粒间的范德瓦耳斯吸引,因而最终导致颗粒的絮结和沉淀,使胶体系统遭到破坏.如墨汁放置较长时间会产生碳和水的分离.因此研究胶体的基本课题之一就是保护和维持胶体系统的稳定.通常的稳定方法有静电稳定方法和体积稳定方法等.

稳定胶体系统的途径之一可通过静电排斥来实现.例如在水中(其 pH 值呈中性)许多氧化物颗粒都带有一定的负的表面电荷,颗粒间因同类表面电荷引起的斥力可以抵消颗粒间的范德瓦耳斯吸引,从而使颗粒保持其分离状态.

英国科学家法拉第曾做过一个这方面的实验.他将两块连接电池两极的纯金电极放在水中碰击放电.电火花导致一些细小的金的颗粒落入水中,水因此也呈现出微微的红色.这种悬浮液系统非常稳定.为判断这种稳定性的来源,法拉第在悬浮液中又溶入了一些食盐(NaCl).溶液很快变成蓝色,颗粒发生了絮结,从而在系统中出现了一些大的结构.仔细的研究发现,金颗粒本身带有负电荷,胶体系统的稳定就是因颗粒间的静电排斥实现的.系统中溶入食盐后, Na^+ 离子吸附在带负电的颗粒表面上,由于颗粒所带的电荷被中和,失去了排斥作用,从而使颗粒在范德瓦耳斯吸引作用下产生聚集.

将很少量的一种称为阿拉伯橡皮糖的物质溶入碳黑悬浮液中,就可使得这种胶体在若干年内稳定不变,其原因是橡皮糖中含有多糖长链分子.这种分子的一端和水分子有很强的亲和力,而另一端和碳分子有很强的亲和力.因此这些链形分子一端吸附在碳颗粒上,另一端飘浮在水中.这样整个碳颗粒被裹了一层外套.两个颗粒在范德瓦耳斯力作用下吸引到一起后,亲水的链端之间的排斥作用阻止了颗粒的絮结.这就是所谓的体积稳定方法,目前得到了广泛的应用,但对于不同的系统,选用的聚合物也会有所不同.

一般对胶体的研究主要是讨论其中微粒的行为.一个简单的数学模型是把些微粒看成是大小

相同的硬球.对实际物体而言,低温时固相(晶格)的形成主要依赖与粒子间的吸引势,但物质液相的性质主要取决于粒子间的排斥势.因此硬球模型通常用于描述系统的液相特性.实验上发现聚苯乙烯球的行为特性和硬球模型所描述的非常相像.

即便对于简单的硬球模型系统,它的配分函数也无法精确求得.在过去近一个世纪的研究中,人们对于硬球系统的认识不断深化,利用积分方程理论[如 Percus-Yevick 方程、超网链方程(HNC)、平均球近似(MSA)以及分子动力学模拟等]仔细研究了硬球系统的平衡结构和相变等一系列性质.硬球胶体是目前了解得比较清楚的胶体系统.硬球系统在不同的密度下可以处于不同的状态,在 $\phi < 0.49$ 以下为液态,在 $0.49 < \phi < 0.54$ 之间为固液共存状态,而在 $\phi = 0.54$ 以上为固态.固态的结构目前认为是 fcc,但还没有完全确定.由于硬球之间没有相互作用,其相互作用能量总是零,因而硬球系统的相变完全由熵来决定.一种简单的物理论证可以通过计算自由体积来做出,从完全处于密堆的 fcc 结构出发,此时的体积密度为 $\phi_0 = \sqrt{2} \pi/6 = 0.74048 \dots$,设想把整个系统均匀放大而保持硬球的大小不变,则硬球不再互相接触,此时的体积密度为 ϕ ,每个硬球可在一定的范围内运动.如果硬球的平均位置保持为 fcc 结构,可以近似求出硬球的自由体积为 $V(\phi_0 - \phi)$,从而自由体积对熵的贡献为 $S_{FV} \sim K \ln(V[\phi_0 - \phi])$;如果硬球处于液态,则同样的计算得到 $S_{FV} \sim K \ln(V[\phi_R - \phi])$,其中 $\phi_R = 0.64 \dots$ 为无规密堆的体积密度.另一方面,固体结构下硬球的相对取向大致确定,在融化体积密度下,取向的涨落大致为 $0.1 \pi/3$,而液态的相对取向涨落大致为 $\pi/3$,因此固态的取向熵为 $S_0 \sim K \ln(0.1 V^{1/3})$ 而液态的取向熵为 $S_0 \sim K \ln([V(\phi_R - \phi)]^{1/3})$,这里 V 为单位硬球的体积,长度以热波长 $\lambda = h/\sqrt{2mKT}$ 为单位.当 ϕ 很小时,取向熵占主导地位,为液态;当 ϕ 增加到固化体积密度时,固态和液态的熵可以比拟,而随 ϕ 的继续增加,固态的熵将超过液态的熵从而发生相变.固态的熵大于液态的熵这一结果也许与我们熟悉的概念有所不同,在物理上这一点是十分清楚的.尽管随机密堆有许多种状态,但在任何一种状态中,由于所有的粒子紧靠在一起,对每个粒子而言,不存在自由运动空间,因此状态之间不能产生渡越.系统一旦取定了某个状态,这个状态实际上是被冻结的,因此对应于低熵状态.而对六角密堆结构,由于其空间密度较无规密堆大,可以设想在保留晶格框架的

前提下将格点间距拉开,使系统的空间占据率达到和随机密堆的情形相等($\phi = \phi_R$).此时,因每个粒子在格点附近都有了相当的自由空间,相应的熵值就大于密堆情形.因此当从液态增加粒子的密度时,仅从熵的角度考虑,系统更倾向于周期点阵的结构.由于其他结构对应的自由体积较小,固态的可能结构应为 fcc 或 hcp 结构,这两种结构具有相同的体积密度,两者都可以由六角密排面堆积而成,fcc 对应于 ABC 的周期重复排列,而 hcp 则对应于 AB 的周期重复排列^[9].理论上, A, B, C 三种密排面可以任意次序排列(无需周期排列),都可以得到相同的体积密度,如 BABACACBC...等,称为随机六角密堆(rhcp).

胶体物质构成的晶格的切变模量 Y 相对于一般的硬物质而言极其微小.由于胶体中与能量相关的物理量只有温度,从量纲分析可知: $Y \approx KT/v$, 其中 $v \propto (\phi_0 - \phi) a^3 \propto 0.1 a^3$ 为一个粒子的自由体积.晶格间距 a 小于 $1 \mu\text{m}$ 时,切变模量 Y 约为 0.1 Pa ,是一般硬物质(如铝 Al)的 10^{12} 分之一.对于带电的胶体,库仑作用可导致 Y 增加.由于切变模量很小,胶体晶格提供了在通常环境中研究晶格融化的实验对象.

与硬球胶体完全不同的另一类胶体是由带电胶球散布于电解溶液中而成.通常各种胶体颗粒的表面都带有电荷,因此这种胶体系统是实验上比较容易制备而同时在自然界较多存在的胶体,具有重要的实用价值.带电颗粒的静电相互作用一般是长程相互作用,因而这种胶体小球被称为软球.带电胶球的相互作用是一切理论研究的出发点,这里我们介绍 DLVO 理论,在下面还将介绍一些最新的进展.

考虑 N_C 个电荷为 q_C 的带电胶球处于电解液中,电解液的介电常数为 ϵ ,液体中具有电荷为 q_+ 和 q_- 的离子,离子数分别为 N_+ 及 N_- .为了保证电中性,必有 $N_C q_C + N_+ q_+ + N_- q_- = 0$.胶体系统中的电势满足泊松方程: $\epsilon \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4 \pi \rho(\mathbf{r})$, 而电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 由离子和胶球的分布给出为 $\rho(\mathbf{r}) = q_C n_C(\mathbf{r}) + q_+ n_+(\mathbf{r}) + q_- n_-(\mathbf{r})$, 式中 $n_C(\mathbf{r})$, $n_+(\mathbf{r})$ 和 $n_-(\mathbf{r})$ 分别为胶球、正离子和负离子的数密度分布,由玻尔兹曼分布给出: $n_i(\mathbf{r}) = n_{i0} \exp [q_i \phi(\mathbf{r})/KT]$, 其中, n_{i0} 由归一化条件 $N_i = \int d\mathbf{r} n_i(\mathbf{r})$ 确定,这里 $i = C, +, -$.上述方程构成一组求解电势的方程组,在给定的边界条件下,可以用来求解电势 ϕ 并进而得到带电胶体小球的相互作用.这

组方程称为泊松 - 玻尔兹曼方程。泊松 - 玻尔兹曼方程的求解非常困难, 只有在一些十分特殊的情况下才能求得解析解, 一般只能用数值方法求解。如果 $q_i \phi(r) / KT \ll 1$, 则泊松 - 玻尔兹曼方程中的电荷密度可以线性化, 得到 $\rho(r) = -(q_c^2 n_{c0} + q_+^2 n_{+0} + q_-^2 n_{-0}) \phi(r) / KT$, 由此可以得到电势满足的方程 $\nabla^2 \phi(r) = \kappa^2 \phi(r)$, 其中 $\kappa^2 = 4\pi(q_c^2 N_c + q_+^2 N_+ + q_-^2 N_-) / V \epsilon KT$, κ^{-1} 具有长度量纲, 称为 Debye 长度。这个方程叫做 Debye 方程。如果只有一个位于原点的胶球, 胶球带电荷 q_c , 均匀分布在胶球表面上, 在无穷远电势为零的边界条件下, Debye 方程的解可容易求得为

$$\phi(r) = \frac{q_c \exp(\kappa a_c) \exp(-\kappa r)}{\epsilon (1 + \kappa a_c) r},$$

其中 a_c 为胶球的半径。对于两个相距为 r 的相同胶球, 其相互作用可求出为

$$U_R(r) = \frac{q_c^2}{\epsilon} \left| \frac{\exp(\kappa a_c)}{1 + \kappa a_c} \right|^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r}.$$

除了上述静电相互作用外, 胶球之间还有一项基于 London van der Waals 相互作用的吸引作用, 其表达式为

$$U_A = -\frac{A}{6} \left| \frac{2a_c^2}{r^2 - 4a_c^2} + \frac{2a_c^2}{r^2} + \ln \left| \frac{r^2 - ra_c^2}{r^2} \right| \right|,$$

这里 A 是 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}J 的数量级。如前所述, 这一吸引作用在两个胶球接触时有一非常大的极小值, 因此一般中性胶球所构成的胶体是不稳定的, 要发生聚沉, 最终所有胶球粘结在一起。胶球带电后, 静电排斥相互作用给出一个很高的势垒, 从而阻止胶球的聚沉, 使胶体稳定。胶球之间的总相互作用为排斥相互作用和吸引相互作用之和

$$U(r) = U_R(r) + U_A(r).$$

这样一种相互作用和基于这一相互作用的胶体理论称为 DLVO 理论, 在胶体理论研究中占有重要位置。

最近芝加哥大学物理系 David G. Grier 教授的小组对带电胶球的相互作用进行了一系列系统的实验研究。利用一些十分巧妙的实验方法和数据分析方法, 他们对于各种不同条件下一对胶球的相互作用进行了比较直接的测量, 其主要结论是, 当两个胶球被限制在两个玻璃板之间时, 随着玻璃板的不断靠近, 带有同号电荷的胶球之间会出现长程静电吸引相互作用, 较早时, 利用摄像显微技术, Kepler 等也测量到处于约束条件下胶球的静电吸引相互作用。

这些实验结果无法用前面介绍过的 DLVO 理论给予解释, 事实上, 在最近的一份预印本中, Goulding 和 Hansen 证明在线性 PB 方程的框架内, 一对靠近表面的胶球之间的相互作用总是排斥的, 而且按照 $1/R^3$ 的方式衰减。Ise 的课题组在过去十多年来对带同号电荷的胶球的吸引相互作用进行了研究, 他们的研究仍然在线性范围内进行, 而且有一些批评。目前倾向于认为吸引相互作用的来源必须在完整的 PB 方程中去找。最近, Bowen 和 Sharif 用有限元方法求解了在一个圆柱内的 PB 方程, 得到了两个胶球的相互作用, 他们发现完整的 PB 方程可以得到静电吸引作用。由于他们求解的是一个二维系统, 几何配置与实验有较大差距, 因此还不能与实验直接比较, 而求解与实验排置相同的几何条件下的 PB 方程由于计算上的复杂性, 至今还未见报道。

从现有的实验和计算结果我们大致可以得到如下结论: (1) 胶球的吸引相互作用无法从线性化的 PB 方程中得到, 但可从完整的 PB 方程中求出; (2) 只有当胶球靠近表面时才会出现吸引相互作用; (3) 吸引相互作用与胶体中离子的浓度关系密切。如何给出一个吸引相互作用来源的物理图像还是一个完全没有解决的问题, 上述三个因素如何导致吸引相互作用目前也很不清楚。有鉴于此, 还需要大量的理论和实验工作去分析和理解这一现象。由于 PB 方程是一个非线性方程, 解析解无法作出, 而基于有限元或其他数值方法的求解即便能给出结果, 也很难从中得到正确的物理图像, 因此, 在理论研究方面, 除了大量的数值计算外, 特别需要建立或改进 DLVO 理论, 对吸引相互作用给出物理解释。

对同号电荷胶球吸引相互作用的理解将对一系列胶体及生物体的现象提供帮助, 一些非常有意义的问题包括: 何种几何配置具有吸引相互作用? 非线性是如何起作用的? 如何消除或产生这一吸引相互作用? 吸引相互作用如何影响生物大分子(如蛋白质、DNA 等)的结构和性质? 回答这些问题, 构成一系列有趣而且具有重要应用价值的研究课题。

除了同号带电胶球的吸引相互作用, 最近宾夕法尼亚大学的研究小组又提出了异号电荷相斥的概念, 从他们的分析, 这一概念似乎比这里描述的同号电荷相吸的概念容易理解。

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得多, 因此其各种弛豫时间都较慢, 再

加上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。

4 熵力

不同大小的胶球构成的胶体系统提供了熵力的令人瞩目的实例。为简单起见,考虑有两种直径相差很大(例如10倍)的胶球散布于分散体系构成的胶体。在两种胶球的体积密度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,大球的位型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耗尽力(depletion force)。同

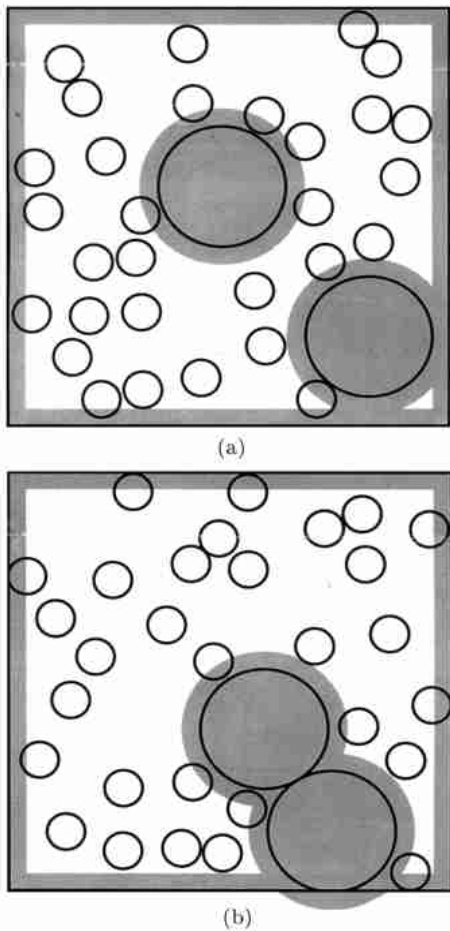


图2 熵力示意图

时,由图上也可看出,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:当体积密度增加时,大球和小球将产生相分离。实验上看到的现象要复杂得多,在适当的条件下,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。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。

熵力有一些直接观察结果。图3的两张照片清楚表明熵力的作用:在图3(a)中,直径为825nm的球悬浮于油中,从容器表面只能看到很少的球,大球分布于油中;在图3(b)中,当加入直径为69nm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。另外一个有趣的例子是当在胶体中加入小球时,位于容器角上的大球被推离角落,这是由于在角落的大球对小球有更大的排斥体积。

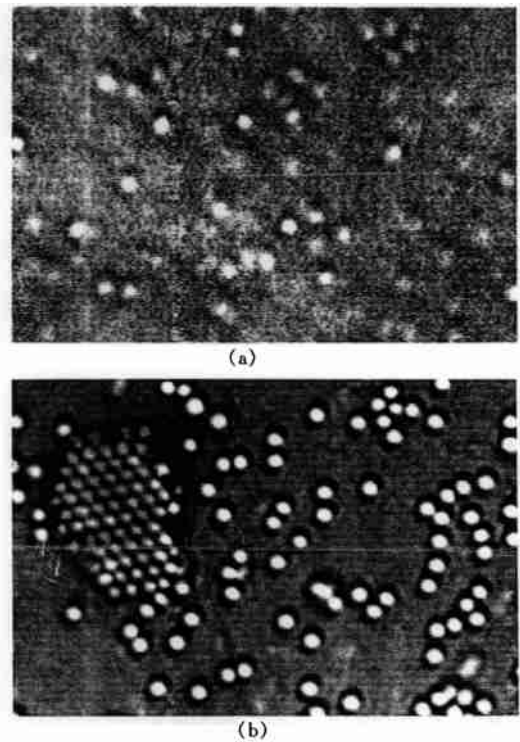


图3 表明熵力作用的两张照片

- (a) 直径为825nm的球悬浮于油中时容器表面的照片;
- (b) 加入直径为69nm的小球后容器表面的照片

熵力的物理图像是清楚的,但定量理论研究则非常困难。目前大部分工作是分子动力学模拟,由于熵的计算和自由能的计算在模拟计算中非常困难

(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多,构造计算熵的模拟方法并对熵力及其后果进行定量的计算是一个很有意义的研究课题.

将小球加入硬棒溶液也会导致棒间产生吸引的熵力.就像不同尺寸的二元硬球混合溶液一样,在一定的条件下,小球和硬棒的混合溶液也会形成多粒子元胞的周期结构.

5 膜和表面活性剂

膜是一种二维的具有柔软性的面.通常由双亲性表面活性剂或生物上非常重要的脂类分子形成.表面活性剂(如洗涤液)和脂类分子是一种两端具有不同选择亲和性的链状分子,一端亲水而另一端亲油.在水、油和双亲分子的三元混合物中,这类分子通常被吸引到油和水的界面位置,也能处于水与空气的界面上.这些分子能极大地降低系统的表面能或界面能,形成像乳剂、泡沫类的系统.

当表面活性剂溶解于水中时,这类分子可自发形成各种不同的结构,以避免厌水端与水接触.当表面活性剂的浓度较高时,他们形成双层膜,这种膜可以具有不同的拓扑结构,如延展的二维曲面、闭合面(如球状、梨状等)以及复杂的类似于铜的费米面形状的多连通形状.这些膜是柔软和类流体的,其形状非常容易改变,膜中的分子在膜内可自由扩散.

膜的最低能量状态定义了一个平面,如果膜是自由的,且不处于张力状态,则具有形变的膜的状态由 Helfrich 自由能决定:

$$F_{\text{mem}} = \frac{1}{2} \int dS \left| \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right|^2 \approx \frac{1}{2} \int dS (\nabla^2 h)^2, \quad (1)$$

这里 R_1 和 R_2 为局部曲率半径, $1/R_1 + 1/R_2$ 是局部平均曲率, κ 为弯曲硬度,具有能量的量纲.第二种表示形式是对相对于平面偏离 $h(x, y)$ 的简谐展开.硬度 κ 通常为 KT 的数量级.由于 F_{mem} 对于均匀平移和旋转不变,而膜的法向在 $|\nabla h|$ 为一小量时由 $N \approx (-\partial_x h, -\partial_y h, 1)$ 给出.因 ∇h 代表 N 的一个旋转,不改变能量,故展开式中没有 $(\nabla h)^2$ 的项,最低阶贡献由 $(\nabla^2 h)^2$ 给出.膜具有二维流体的所有激发模式和特点,同时还具有一个高度涨落模式,其长波激发能由 $\varepsilon_p = \kappa q^4$ 给出.这一能量由于平移和旋转对称性同时破坏而正比于 q^4 ,这与大多数 $\sim q$ 和 $\sim q^2$ 型的激发模式有很大不同.膜能够保持

其取向的最大长度称为持续长度,可通过令膜法向矢量的相关函数等于 1 来决定:

$$\langle [N(x) \cdot N(0)]^2 \rangle = \frac{k_B T}{\kappa} \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \frac{|1 - e^{iq \cdot x}|^2}{q^2} = \frac{k_B T}{2\pi\kappa} \ln |x| / \xi. \quad (2)$$

由此得到持续长度为 $L_p = \xi^2 \pi \kappa / k_B T$.在超过 L_p 的量级,自由膜将不再为平面,而是复杂的揉皱的位型结构.

一种非常有意义的膜的结构是所谓的泡囊.这是一种尺度很大、相当柔软的物体,它具有不让水中溶质透过的特性.泡囊的性质主要与表面活性剂不溶于水的特性有关.泡囊在表面的活化剂分子数固定后能自动对表面进行调节,使泡囊的表面张力下降到零.由于泡囊不具有表面张力,其形状就允许产生很大的涨落,使它可以通过一些非常狭小的区域(如红血球通过毛细血管).另外在泡囊表面穿孔不会使它像肥皂泡(具有有限的表面张力)一样发生破裂,穿孔后它会自行弥合(自愈),泡囊表面的自愈作用实际上就是熵力驱动的结果.

另一种重要的形态是层状相,其中最常见的是双层.皂类物质都具有这种结构.如果形成的层非常柔软,层和层之间可能发生无序的交叠,形成多种不同的拓扑结构,这种形态称为海绵相.

生物膜是膜的一类,中国科学院理论物理研究所欧阳钟灿院士与其合作者对其研究做出了重大贡献.目前国内已经有几篇非常好的介绍文章^[10],本文不再讨论.

6 结束语

我们现在正处于两个世纪的界面区域.在 20 世纪,人类创造了灿烂的文明,我们在科学技术上取得的成就是史无前例的.但是人类在激光、超导、航天、通信、计算机等技术方面的开拓和应用大都建立在我们对硬物质世界的深刻认识和理解的基础上.现在我们已经越来越感受到软物质时代急切的步伐.生物医学、分子生物学、遗传工程在 20 世纪已经获得了相当的成就,但更重大的突破和进展依赖于我们在软物质领域更深层次的认识.目前我们对许多软物质表现出的宏观特性的微观机制的认识还处于起步甚至是空白阶段,在这个领域,人类还处于经典力学的伽利略时代的前期.我们还没有找到或建立起类似于胡克定律、元激发概念、线性响应理论等那

样的能描述或近似描述软物质运动的理论和规律。如果我们能够找到或建立了这样的运动规律,必将极大地促进人类对自然和对人类自身的认识。

参 考 文 献

- [1] De Gennes P G, Prost J. The Physics of Liquid Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1993
- [2] 谢毓章. 液晶物理学. 北京: 科学出版社, 1988 [XIE Yu-Zhang. Physics of Liquid Crystals. Beijing: Scientific Press, 1988 (in Chinese)]
- [3] Sood Ajay K. Structural Ordering in Colloidal Suspensions. In: Solid State Physics, Volume 45, edited by Ehrenreich H and Turnbull D. Academic Press, 1991
- [4] Lubensky T C. Solid State Commun., 1997, 102(3): 187
- [5] de Gennes P G, Badoz J. Fragile Objects: Soft Matter, Hard Science, and the Thrill of Discovery. Copernicus, New York: Springer Verlag, 1996 (台湾“天下远见”公司有繁体字中译本《固、特、异的软物质》, 郭兆林、周念慈译, 台北, 1999)
- [6] Daoud M, Williams C E. Soft Matter Physics, Berlin: Springer, 1999
- [7] Gompper G, Schick M. Self Assembling Amphiphilic Systems, San Diego: Academic Press, 1994
- [8] 欧阳钟灿. 科学, 1999, 51(5): 3-6; 刘寄星, 欧阳钟灿. 生物膜形状的液晶模型理论. 见甘子钊, 韩汝珊, 张学群主编, 生物科学中的物理学, 北京: 北京大学出版社, 1996, 161-175. [OU-YANG Zhong-Can. Science, 1999, 51(5): 3-6 (in Chinese); LIU Ji-Xing, OU-YANG Zhong-Can. The Liquid Crystal Theory of the Shape of Biomembranes. In: Physics in

the Bioscience, edited by GAN Zi-Zhao, HAN Ru-Shan, ZHANG Xue-Qun, Beijing: Peking University Press, 1996, 161-175 (in Chinese)]

- [9] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 第一章, 1988. [HUANG Kun, HAN Ru-Qi. Solid State Physics, Beijing: Higher Education Press, 1988, Chapter 1 (in Chinese)]
- [10] 欧阳钟灿. 物理, 1999, 28: 15 [OU-YANG Zhong-Can. Wuli (Physics), 1999, 28: 15 (in Chinese)]



作者简介

马红孺, 男, 1960年4月生, 1987年毕业于南京大学物理系, 获博士学位. 现为上海交通大学教授、博士生导师. 理论物理“长江学者特聘教授”、上海交通大学物理学博士后流动站负责人、理论物理研究所所长、应用物理系副系主任、美国物理学会会员、上海市物理学会理事. 主要从事生命物质和软物质理论的研究.



陆坤权, 男, 1939年生, 中国科学院物理研究所研究员、博士生导师. 研究领域为 X 射线吸收精细结构、液态物理、软物质和颗粒物质.

现代热力学基础简介*

王 季 陶

(复旦大学电子工程系 上海 200433)

摘 要 从热力学基本定律的现代表达式($d_t S \geq 0$, $d_t S$ 是体系的熵产生)能直接预测同时发生的反应有发生反应耦合[$d_t S_1 < 0$, $d_t S_2 > 0$ 和 $d_t S_1 + d_t S_2 \geq 0$; $d_t S_1$ 和 $d_t S_2$ 是反应的熵产生]的可能, 但是长期以来无法得到定量证明. 在激活低压气相生长金刚石的热力学研究中, 发现该体系就是反应耦合的定量化例证, 相应地得到了一个非平衡零耗散热力学[$d_t S_1 < 0$, $d_t S_2 > 0$ 和 $d_t S_1 + d_t S_2 = 0$]的全新热力学分支领域. 非平衡定态相图的计算就是该领域的重要结果, 并与大量的金刚石气相生长实验相符. 非平衡零耗散体系是在外界强制条件下的一种定态体系, 强制条件减弱为零时就成为平衡体系. 现代热力学对开放体系相关的近代高新科技领域有重要意义.

关键词 热力学, 反应耦合, 非平衡定态, 相图, 金刚石, 开放体系

* 国家自然科学基金、国家“八六三”高技术计划、教育部科技司和外事司、科技部基础研究司资助项目
2000-01-07 收到初稿, 2000-02-28 修回