

# 一些典型的软物质物理中的非平衡自组织现象

谭鹏 徐磊<sup>†</sup>

(香港中文大学物理系 沙田 香港)

**摘要** 在软物质物理中经常有自组织(self-organization)现象发生. 这一现象通常在非平衡的过程中产生, 并生成非常美丽和有趣的图案与结构. 具体例子包括胶体颗粒的扩散限制凝聚(diffusion limited aggregation, DLA), Hele-Shaw 盒中产生的流体分形结构, 凝胶的形成(gelation), 生物体自组织聚集, 以及颗粒类物质(granular material)运动产生的规则图案等. 这些现象在软物质物理研究中产生了很多重要结果. 文章以比较浅显的文字介绍这些软物质物理中的非平衡自组织现象.

**关键词** 自组织, 非平衡, 软物质物理

## Some typical self-organization phenomena in soft condensed matter physics

TAN Peng XU Lei<sup>†</sup>

(Physics Department, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, Hong Kong)

**Abstract** Self-organization is a common phenomenon in soft condensed matter, which often occurs in non-equilibrium processes and results in beautiful patterns. Specific examples include diffusion limited aggregation, pattern formation in Hele-Shaw cells, gelation, patterns in granular materials, and so forth. We will briefly describe these interesting processes in soft condensed matter.

**Keywords** self-organization, non-equilibrium, soft condensed matter physics

### 1 扩散限制凝聚(diffusion limited aggregation, DLA)

在很多系统中, 物质(分子, 胶体颗粒等)的运动主要表现为扩散的形式. 譬如自然界里的矿纹的形成过程, 实验室里的电沉积、离子沉积、电击穿等. 粒子在扩散的过程中可以聚集在一起, 形成具有分形结构特点的图案. Tom Witten 和 Len Sander 在 1981 年提出了扩散限制凝聚模型<sup>[1,2]</sup>. 在一个粒子做随机行走的系统中, 自由粒子被设定为一旦靠近就粘在一起, 并随时间增长形成团簇. 团簇快速生长的前端, 阻隔了随机行走的自由粒子的路径, 使粒子不断地停靠在团簇生长前端, 而很难进入被团簇包围的内部“峡谷”, 最终形成分形结构的团簇. 分形的维度  $D$ , 团簇的大小  $R$ , 以及粒子数  $N$  的关系表现为:  $N = R^D$ . DLA 模型的提出, 对理解扩散过程中的凝聚现象作出了重要的贡献.

最简单的 DLA 模型是在二维空间的中心固定一个粒子, 然后从空间的边缘处不断地逐个释放随机行走的自由粒子. 这些释放出来的自由粒子会接触到中心静止的粒子并聚集成团簇. 随着粒子的释放, 团簇不断长大, 最终形成 DLA 模拟的分形结构(见图 1 的二维模拟图). 在团簇以外的空间中找到粒子的几率密度  $P$  满足拉普拉斯方程:  $\nabla^2 P = 0$ . 二维 DLA 的分形维度在模拟中通常为 1.71, 三维是 2.50. 但是, 研究发现, 不同系统中分形维度存在差异, 目前还没有得到很好的解释.

### 2 在 Hele-Shaw 盒中的粘性指进(viscous fingering)

Hele-Shaw 盒是一种准二维的容器, 通常由两片非常接近的平行板以及其中的狭缝构成. 两板

2011-11-28 收到初稿, 2011-12-12 收到修改稿

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: xulei@phy.cuhk.edu.hk

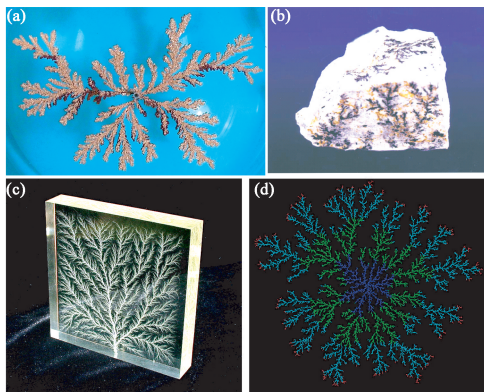


图1 自然界和模拟中的扩散限制凝聚现象 (a)电沉积中形成的团簇图案;(b)矿石上的团簇图案;(c)电击穿中的团簇图案;(d)二维 DLA 模拟中的团簇图案<sup>[3]</sup>

之间的狭缝用于容纳液体(或颗粒物质). 由于狭缝的垂直间距远小于水平尺寸,这一空间可近似认为是二维空间.

如果狭缝空间事先充满粘性较大的液体,然后注入另一种粘性较小的液体来取代它,就会发生粘性指进现象(viscous fingering),如图 2 所示. 在图 2 (a)–(c)的模拟中,粘性小的液体从下方进入狭缝,并在粘性大的液体中产生指进现象. 曲线代表不同时间下两种液体的界面,它随着时间不断向上推移. 为什么指进现象会产生? 原因在于:在 Hele–Shaw 盒中,流体的速度  $v = \frac{b^2}{12\mu} \nabla p$ , 正比于压强  $p$  的梯度 ( $b$  为狭缝间距,  $\mu$  为粘性较大的液体的粘度). 在这里,我们将图 2(a), (b), (c) 中显示的指状物图形称为 finger. finger 的尖端距离低压强的区域较近,压强梯度较大,因而速度快于 finger 后方的液体,所以 finger 尖端不断向前生长.

新生成的 finger 的宽度  $w$  通常由毛细管数 (capillary number)  $C_a$  决定:  $w = \pi b \sqrt{\frac{\sigma}{\mu v}} = \pi b \sqrt{\frac{1}{C_a}}$  ( $\sigma$  为表面张力系数). 因此,速度与粘滞系数越大,表面张力系数越小, finger 的宽度就会越小,并且分叉越严重. 图 2(a)–(c) 显示了随着  $C_a$  增加的这一演化过程<sup>[4,5]</sup>.

当毛细管数较大时,粘性指进将会自发产生分形结构. 当  $C_a$  趋近于无穷时,理论预测这一结构趋近于扩散限制聚集 (DLA) 的分形结构<sup>[5]</sup>. 由于  $C_a = \mu v / \sigma$ , 即  $C_a$  正比于速度,在实验上可以使用较高的流速来研究  $C_a \gg 1$  的情况. 图 2(d) 展示了这一情况,很显然的,它与图 2(e) 中的 DLA 模拟产生的结构有较大的相似性<sup>[6]</sup>. 但是,在通常情况下,由于液体的表面张力不可能达到零值,  $C_a$  在实验中无法真

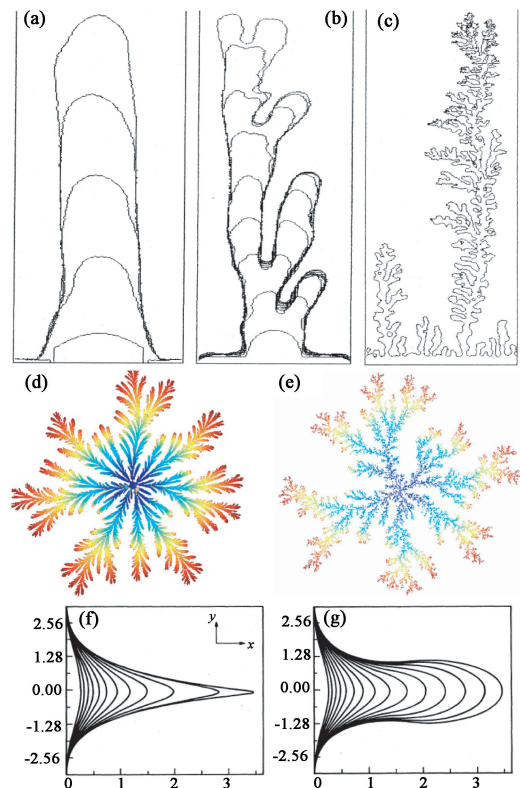


图2 (a)–(c)为粘性指进随  $C_a$  增加的演化;(d), (e) 为粘性指进与扩散限制凝聚的比较;(f), (g) 表示零表面张力与非零表面张力的指尖有着本质不同<sup>[4–6]</sup>

正达到无穷,因此这种极限的情况大多是在模拟中实现. 表面张力为零值和非零值的一个基本区别是 finger 尖端的形态. 当表面张力趋于零时,将产生很尖锐的指尖形态,并满足表达式  $y \propto x^{3/2}$  (见图 2(f), 原点在指尖处);而在非零值时,表面张力会导致比较圆滑的指尖形态(见图 2(g))<sup>[5]</sup>. 怎样在实验中来验证这些模拟的结论? 这就需要用到一些非常特殊的流体,比如颗粒物质 (granular materials).

颗粒物质(比如细沙粒)可以在外力作用下流动,因此可看作特殊的流体. 颗粒类流体与普通流体的一个重要区别是没有表面张力,所以它可以用来测试 Hele–Shaw 盒中粘性指进现象中的零表面张力极限情况.

在 Hele–Shaw 盒中,事先充满细小的玻璃珠,以此作为高粘度流体,然后注入空气作为低粘度流体,就可以观测到粘性指进的现象<sup>[7]</sup>. 图 3(a)–(c) 显示了压强由低到高的气体入侵的情况. 在低压低速下, finger 较细并且分叉较多;而随着压强和入侵速度的增加, finger 变得越来越粗并且分叉也大大减少. 这一趋势与普通流体的情况恰恰相反:在普通流体中, finger 宽度  $w$  随着  $v$  的上升而变细.

一系列系统的实验证明了颗粒类物质中的粘性

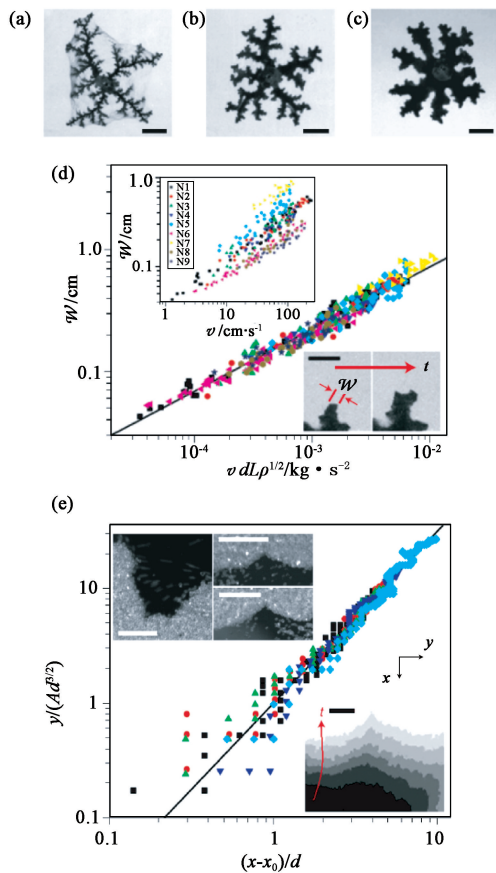


图3 (a)–(c) finger 随气流速度增加而变粗; (d) finger 宽度  $w$  正比于  $(v d L)^{1/2} \rho^{1/4}$ ; (e) 颗粒流体在 Hele–Shaw 盒中, 指尖是尖锐的尖端形态, 并满足表达式  $y \propto x^{3/2}$  [7] (图中  $x, y$  是横坐标,  $A$  是拟合参数,  $d$  是颗粒直径)

指进与普通流体有着本质的不同. 在颗粒类“流体”中, 由于没有表面张力, 毛细管数  $C_a$  已不复存在(无穷大). 因此在普通流体中出现的 finger 宽度  $w$  与毛细管数  $C_a$  之间的对应关系也随之消失. 一种全新的关系却建立起来:  $w$  现在由入侵速度  $v$ , 颗粒直径  $d$ , 颗粒密度  $\rho$ , 以及 Hele–Shaw 盒的大小  $L$  决定, 并满足关系式:  $w \propto (v d L)^{1/2} \rho^{1/4}$ . 这一对应关系由一系列不同参数的实验获得, 并在图 3(d) 中由不同颜色的数据点所表示(见《物理》网刊彩图). 值得注意的是, 实验中的最小尺度  $d$  与最大尺度  $L$  都进入了表达式, 这在普通流体实验中是不存在的.

一个最重要的零表面张力证据就是指尖是否为尖锐的尖端形态. 图 3(e) 左上方的插图证明了这一形态确实存在于颗粒“流体”中. 图 3(e) 主图中的数据进一步证明了这一形态满足关系式:  $y \propto x^{3/2}$ , 与模拟中的理论值吻合. 对分形结构的整体分析发现, 颗粒“流体”中的分形结构的确与扩散限制凝聚有着同样的维度(fractal dimension), 进一步表明了两者之间或许存在着紧密联系.

### 3 胶体系统中的凝胶化(gelation)过程

凝胶(gel)是一种日常生活中常见的物质, 例如果冻、护肤品等(见图 4(a)). 它通常由悬浮液(suspension)中的胶体粒子或高分子在一定条件下互相连接而成, 形成空间网状结构. 凝胶没有流动性, 因此可看作固体, 但是它的结构空隙中一般充满作为连续相的液体或气体. 空隙中充满气体的凝胶叫做气凝胶(aerogel). 由于 95%–99% 的体积可以被空气充满, 气凝胶也是世界上最轻的固体, 密度可以小到仅为空气的三倍或更小.

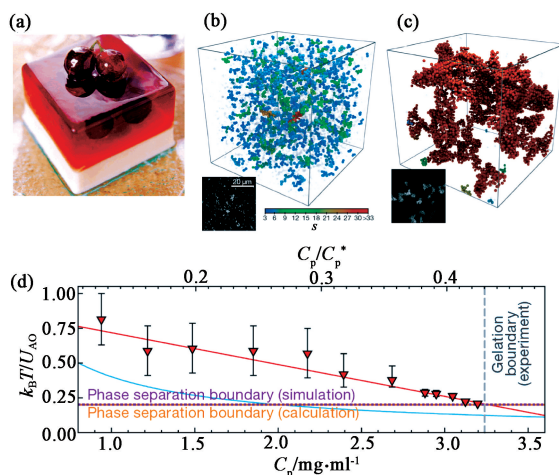


图4 (a) 食品中的凝胶[8]; (b) 凝胶化前的颗粒分布[8]; (c) 凝胶化后的网状结构; (d) 凝胶化恰好与相变点重合[8] (图中 Phase separation boundary (simulation) 的中文译名为“相分离边界(模拟)”; Phase separation boundary (calculation) 的中文译名为“相分离边界(计算)”; Gelation boundary (experiment) 的中文译名为“凝胶化边界(实验)”)

从均匀分布于液体中的无数颗粒个体转变为延伸至整个系统的网状结构, 这一过程就是凝胶化(gelation)过程. 它是软物质物理中一种非常重要的自组织过程. 近期的实验显示, 凝胶化过程与亚稳相分离(spinoal decomposition)可能存在着紧密的关系[8]. 实验使用直径  $1\mu\text{m}$  左右的胶体颗粒悬浮液, 并在其中加入几十纳米大小的高分子物质来产生颗粒间的短程吸引势. 在固定的胶体颗粒浓度下, 随着高分子物质浓度的增加, 吸引力会随之增加. 胶体颗粒先凝聚成较小的团簇(cluster), 如图 4(b) 所示; 在高分子物质到达某一特定浓度后, 颗粒连接成系统尺度的网状结构, 如图 4(c) 所示, 这就是凝胶化过程的微观机制.

有趣的是, 这一过程与亚稳相分离有着紧密的联系. 图 4(d) 显示了某一样品中的凝胶的产生. 数



据点代表在凝胶产生之前,随着高分子物质的浓度增加,颗粒间的吸引势  $U_{AO}$  不断上升.当实验线与竖直线相交时,系统恰好变为凝胶,这也正是实验线与水平线(代表亚稳相分离(spinodal decomposition))的交点.这一现象在多个不同样品中出现,表现出它的普适性.因此,这些实验迹象表明,由短程吸引势引起的凝胶化过程有可能与气体-液体相变类似,是一种相分离的过程.

#### 4 生物体的自组织聚集

在生物界中也广泛存在着自组织现象,比如鱼群、鸟群、以及细菌群落等(见图5).以鱼类为例,大约有  $1/4$  的鱼类终身生活在群落中,有  $1/2$  的鱼类一生中有一部分时间生活在群落中.研究显示,当把鱼群中的鱼孤立出来后,被孤立的鱼个体比群落中的鱼个体有着更高的呼吸频率,表明它们比在鱼群中时承受着更大的压力(stress)<sup>[9]</sup>.

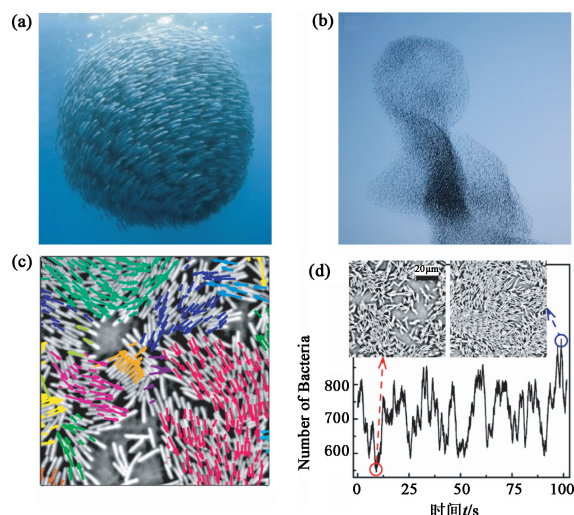


图5 鱼群、鸟群以及细菌中的聚集现象(图中 Number of Bacteria的中文译名为“细菌的数量”)

很多生物选择群落这种生活方式,是因为群落比单个个体有着觅食、繁衍、躲避捕食者等方面的巨大优势.在鲤鱼群的觅食实验中发现,随着鱼群中个体的增多,找到食物所花费的时间显著下降<sup>[10]</sup>.这是群落中的个体相互合作、信息共享的结果.鱼群在躲避捕食者方面的优势仍然没有最后的定论.一种假说是迷惑效应(confusion effect)<sup>[11]</sup>:当许多样子类似的个体在猎食者面前快速移动时,会导致捕食者的视觉感知超负荷并减慢它的捕获能力.但是同时鱼群较高的密度和较大的尺度又会增加捕食者的成功率.究竟哪方面的效应更重要,目前仍然没有最后的结论.

有意思的是,在微尺度生物(如细菌)中,自组织成为群落的现象也很普遍(见图5(c))<sup>[12]</sup>.在图5中,不同颜色的箭头代表了不同的群(见《物理》网刊彩图).箭头的大小和方向代表速度的大小和方向.非常明显的是,在同一个群中,不同个体在位置、方向、速度等方面都有长程的关联性(correlation).另外,由于细菌群的存在,导致了在任何一个固定的观察区,细菌密度随时间有较大的涨落(fluctuation).图5(d)的两张插图展示了同一观察窗在不同时间的细菌数目,很明显,二者之间有较大的不同.这种巨大的涨落与达到热力学平衡的多粒子体系涨落有着本质的不同.这些多种多样的生物自组织现象以及背后的成因和对个体所带来的影响在生物和物理的领域都是非常活跃的研究课题.

#### 5 表面活性剂分子(surfactant)在水中的自组织

表面活性剂是各种清洁剂的重要成分,分子通常由亲水性的头部(headgroup)和憎水性(通常亲油)的尾部(tail)构成.当溶于水时,它们可以自组织成各种各样的结构.在低浓度下,活性剂以单分子的形式存在;当浓度大于临界微胶粒浓度(critical micelle concentration, CMC)时,它们可以自组织生成微胶粒(micelle)、微脂粒(liposome or vesicle)和双分子层(bilayer sheet)等结构,如图6所示.

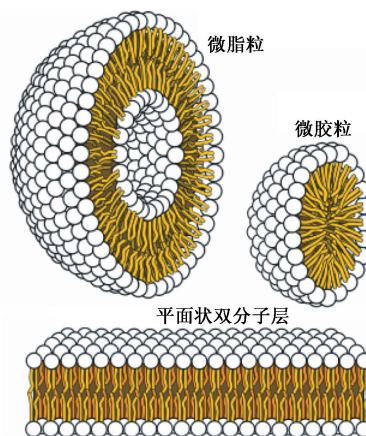


图6 微胶粒、微脂粒、以及平面状双分子层<sup>[13]</sup>

微胶粒和微脂粒都是球形结构,但是微胶粒由一层分子组成,而微脂粒是两层分子.在微胶粒结构中,亲水性的头部暴露在水中,“保护”着憎水性的尾部,从而使系统的表面能降低.微胶粒可以把附着在物体表面的油污包裹在中间亲油部分并随水流走,从而起到去除油污的作用.在微脂粒中,也是亲水性



的头部保护憎水性的尾部,并且由于双层结构,它的内部也充满着水.在某些特定条件下,这些分子还会形成平面状的双分子层.

## 6 颗粒物质运动中的自组织

颗粒物质是自然界、日常生活以及生产和技术中普遍存在的一类离散态物质.颗粒物质与其他软物质体系的主要区别是其尺寸较大,一般远大于 $1\mu\text{m}$ ,其势能通常比 $k_{\text{B}}T$ 大 $10^7$ 倍以上,因而颗粒体系中温度作用可忽略不计,即相当于处在 $T=0$ 的状态.颗粒物质组成的体系拥有非常多的非平衡亚稳态,在外力(如剪切、振动、重力、电场、磁场、流场)作用下,颗粒会获得能量,不断跳出亚稳态,最终能量会通过与其他颗粒的摩擦和碰撞而耗散,呈现出许多奇特的运动行为.

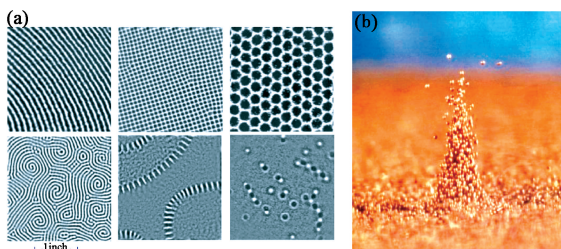


图7 (a) 颗粒物质在震床上,根据振动的频率和振幅,形成条带形状、正方形、六边形、旋线形状、界面形状、局域化形状的模式( $1\text{inch}=2.54\text{cm}$ );(b) 颗粒物质在震床上形成的孤波<sup>[14-16]</sup>

多层颗粒(10—30层)放置在水平放置并竖直振动的震床上,在适当的策动力频率 $f$ 和震床竖直加速度 $\Gamma$ 作用下,会形成驻波图案.譬如简单的条带形状、正方形、六角形状和更复杂的旋线形状、界面形状、局域化形状、孤波等<sup>[14-17]</sup>,如图7所示.颗粒物质在空气浮床上,在周期调制的气流作用下,也会形成有周期结构的驻波图案.分子动力学的模拟表明,在复杂图案的形成过程中,颗粒物质的高能量耗散率和颗粒之间的摩擦起了关键的作用.

颗粒物质的混合物,在外界流动或振动的激发下,会产生不同种类的颗粒相互分离的现象,并组装成奇特的图案.一个典型的例子是颗粒大小不同(或者形状不同)的颗粒物质混合体形成的沙堆,在崩塌的时候,会沿斜面方向出现层状的分离(见图8).在水平放置的滚筒中,会出现沿轴方向的分离现象;在水平振动的震床上,也会出现垂直振动方向的不同种类的颗粒相互分离的现象.类似的分离现象,几乎是流动或振动的颗粒物质的一个显著特性,然而这种特征目前还没有统一的物理解释.

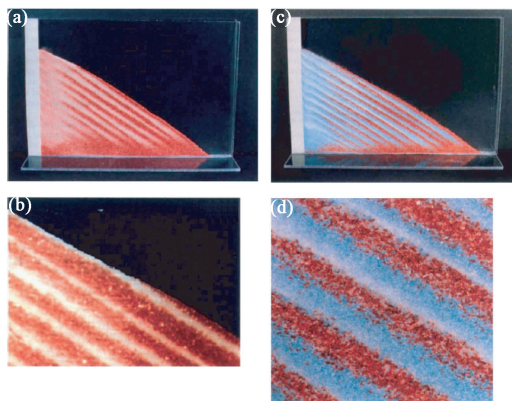


图8 由不同崩塌角的颗粒组成的混合物在崩塌的时候,形成层状沉积分离<sup>[14,18]</sup>(a)两种不同大小的颗粒(红色和白色)形成的分层结构;(b)为(a)的放大图;(c)三种不同大小的颗粒(红色、蓝色和白色)形成的分层结构;(d)为(c)的放大图(见《物理》网刊彩图)

## 7 结束语

以上介绍的都是软物质物理中在非平衡条件下产生的自组织现象.它们不仅能产生有趣的规则图案,而且与实际应用也有着紧密的联系.比如说,Hele-Shaw盒中的液体流动可以在一定程度上模拟石油开采中水和油的流动,微胶粒和微脂粒可以用于新型药品的制备,凝胶化过程在食品、化妆品等领域都有重要应用.因为软物质物理在日常生活中无处不在,我们有理由相信这方面的科研将会不断为大家带来有意义的发现.

### 参考文献

- [1] Witten T A, Sander L M. Phys. Rev. Lett., 1981, 47: 1400
- [2] Ball R, Nauenberg M, Witten T A. Phys. Rev. A, 1984, 29: 2017
- [3] Wikipedia. [http://en.wikipedia.org/wiki/diffusion\\_limited\\_aggregation](http://en.wikipedia.org/wiki/diffusion_limited_aggregation)
- [4] Liang S. Phys. Rev. A, 1986, 33: 2663
- [5] Bensimon D *et al.* Reviews of Modern Physics, 1986, 58: 977
- [6] Praud O, Swinney H L. Phys. Rev. E, 2005, 72: 011406
- [7] Cheng X *et al.* Nature Physics, 2008, 4: 234
- [8] Lu P *et al.* Nature, 2008, 453: 22
- [9] Partridge B *et al.* Behav. Ecol. and Sociobiology, 1980, 6: 277
- [10] Pitcher T, Magurran A, Winfield I. Behav. Ecol. and Sociobiology, 1982, 10: 149
- [11] Milinski H, Heller R. Nature, 1978, 275: 642
- [12] Zhang H, Beer A, Florin E L *et al.* PNAS, 2010, 107: 13626
- [13] Wikipedia. <http://en.wikipedia.org/wiki/Micelle>
- [14] Aranson I S, Tsimring L S. Rev. Mod. Phys., 2006, 78: 641
- [15] Umbanhowar P B, Melo F, Swinney H L. Nature, 1996, 382: 793
- [16] Melo F, Umbanhowar P B, Swinney H L. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 172
- [17] Umbanhowar P B, Swinney H L. Physica A, 2000, 288: 344
- [18] Makse H A, Havlin S, King P R *et al.* Nature, 1997, 386: 379