

# 軟物質物理淺介

中央大學物理系 陸駿逸

## 一、前言

軟物質(soft matter)研究探討柔軟的材料的巨觀物性與微觀結構之間的關聯。除了「軟物質」,「軟凝態物理」(soft condensed matter physics)與「複雜流體」(complex fluids)也幾乎當成同意辭來用。相較於物理的各領域,軟物質的研究要來的年輕。題材上它牽涉了液晶,高分子物理,膠體界面科學,及最近很活躍的顆粒子(如乾沙子)的研究。這個領域裡頭,實驗和理論的發展很均衡。由於可研究的實驗系統相當多,題材也多樣。是一個入門門檻不高,卻不難找到有趣的新問題的領域。由於軟物質的研究成長的很快,Physical Review 及 European Physical Journal 等國際期刊也在近幾年重新調整學門分類來集中刊載軟物質的研究論文,於 Phys. Rev. E 及 Eur. Phys. J. E。台灣學界近年來研究軟物質的研究人員數量也有顯著的成長。本文不可避免的絕對是掛一漏萬,無法完整列全主要的研究方向。我們將試著就此學門的許多不同面向加以介紹。

### (A) 為什麼這麼雜? 為什麼稱為一個領域?

為什麼軟物質物理研究的題材這麼雜? 三、四十年前,在液晶,高分子物理,膠體界面科學等方向的研究都是獨自發展。而軟物質物理的成形是由原先獨立發展的這幾個學門融合而成。由於這種由下至上的發展方式,軟物質物理研究的課題互相牽連成網。這和一些以少數幾個中心思想發展開來的學門有很不相同的特色。可能更恰當的問題是:為什麼這幾個領域會相關? 原因有幾個:(1)有些實驗系統本身就是幾個領域的交集,例如會形成液晶相的煙草病毒懸浮液便又是膠體懸浮液,又是液晶。底下會提到的共聚高分子是個類似的例子,又是高分子,又形成液晶相。(2)把各學門研究的系統加以組合,可以造出新系統。一個

著名的膠體與高分子的混合系統是西洋墨水。古早以前埃及人把類似中國的墨水配方中加入會吸附的高分子(阿拉伯膠),使得黑墨顆粒不容易沉澱,就不用每次寫字得先磨墨了。(3)研究這幾個學門的許多實驗工具或手段接近,如光散射,相圖測量。並且很多基本的物理概念相連通,如都立足於統計物理及連體力學。這使得同時研究這幾個領域的題目不致造成太大負擔。反而一個領域的突破促進了其他領域中平行問題的進展。例如研究界面濕潤相變的理論方法,在幾年間完全用到生物膜的吸附問題,與雙層膜層狀液晶相圖計算上。反觀以往各學門各自發展的方式,有時限制了研究人員的視野。

### (B) 跨領域的學門中物理學家扮演的角色

從軟物質研究的歷史看來,物理學家起步的慢。例如說化學家對高分子物理早期的發展有主要的貢獻。化工界對於膠體界面科學也有長久且主要的貢獻。物理學家的投入有時帶來新的研究工具。以高分子物理為例,中子散射等新實驗,得到了前所未有的新結果。舉另一個例子,物理學家也幫助開發在溶液中運作的原子力顯微鏡。

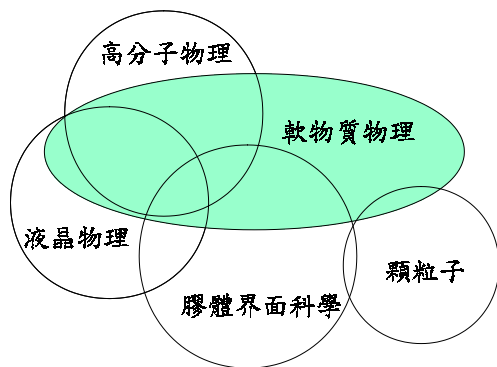
除了引進新工具,物理學家提問題的角度也可能不同。物理學家對普適性的物性興趣特別高。舉一個例子,如研究高分子在溶液中的型態分布時,其大小 $R$ 和分子長度 $L$ 有一個關係 $R = CL^\nu$ 。對許多不同的高分子與溶劑的組合,次方都差不多,約 $\nu \approx 0.6$ 。次方關係的存在,與次方的值是個比較普適的性質。相較之下,係數 $C$ 則和單體的化學結構密切相關,普適性低。物理學家花了好些努力,把高分子型態的碎形特性弄清。研究其標度轉換對稱,確立了次方關係的基礎。建造重整化群理論來準確計算這些普適的次方。新理論的準確預測也和仔細的散射實驗結果吻合。這種高度的選擇

問題的態度特別以法國物理諾貝爾獎得主迪健 (P.-G. De Gennes) 的書「高分子物理學中的標度概念」[1]發揮到極致。該書的風格與其提問題的角度強烈的影響法國軟物質物理近二十年的發展。

物理學家並擅長找出許多看似極不相同的系統間暗藏的有趣的關聯。例如迪健將層狀液晶的相變理論和超導體的相變理論建立了準確的類比。液晶分子空間上的一維週期排列和超導體電子波函數相位的週期變化是其數學類比的起點。這個類比觀點一旦建立，人們接著追問第二類超導體的液晶類比，因而使後繼的研究者預測並實驗找到了新的液晶相 Twist Grain Boundary Phase。另一個例子是溶液中高分子的自由能與自身磁化的磁性系統的自由能也有一個奇特的數學類比[1]。

## 二、與其他學門的互動

軟物質物理與高分子物理，液晶，膠體界面科學之間，不是簡單的從屬，但關係密切。可以用以下簡單的示意圖來表達他們的關係。



圖一 各學門之間的重疊關係

### (A) 統計物理

由於軟結構很容易受熱運動影響。統計物理是軟物質物理的基礎，就像是量子力學在固態物理中扮演的角色。平衡統計力學處理如液晶相變或是膠體懸浮液相變等熱力學問題。非平衡統計力學，配合連體力學，用來研究實際的動力學問題，例如高分子流變學。

### (B) 連體力學

軟物質在兩方面牽涉到連體力學。其一是

軟物質由於其複雜的大結構，其個別成分的彈性與整體的淨力平衡都是不簡單的問題。其二是，巨分子或大結構在溶劑中的運動(熱運動或是受到外加流場擾動)引起周圍流體運動，也受到阻力。這需要做流體力學的分析。通常慣性的影響不大，用到所謂的低雷諾數流體力學。

### (C) 生物物理

生物的組成材料多是軟物質。生物材料的許多特性，如活躍的熱運動，電解質溶液中的靜電交互作用，分子的自組行為，正是軟物質的研究焦點。許多研究軟物質的領頭學者也同時從事生物物理的研究。目前對生物膜，DNA 力學與結構，微管(microtubules)，actin filaments 等重要生物材料的研究都和軟物質物理有密切的互動。

## 三、平衡結構的起源

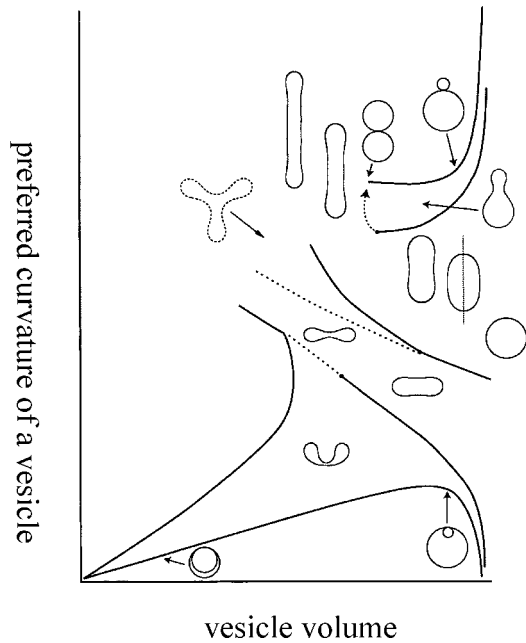
底下我們舉幾個例子，看看結構是如何產生的。

### (A) 最低能量：生物膜

生物膜是由一頭親油，一頭親水的脂質分子自組而成的雙層膜結構。生物膜的力學性質目前已瞭解的相當多了。例如直接用細小的滴管來施力，進行力學的力與變形關係的研究。由於彈性係數大，生物膜出現的型態是使彈性能最低的型態。研究大尺度生物膜型態時，常把厚度只有四，五個奈米的生物膜視為一個幾何面。其因為彎曲所引起的彈性能可以寫為

$$H = \int_{Area} \frac{\kappa}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{2}{R_0} \right)^2 dA + \int_{Area} \bar{\kappa} \frac{1}{R_1 R_2} dA$$

其中  $\kappa$  是彈性係數，約是熱能的數十倍。 $R_1$ ， $R_2$  是曲面的曲率半徑，反向彎曲則為負值。 $R_0$  是曲面自然的彎曲半徑。對雙層膜來說，兩面對稱， $R_0$  應為零。但若是當雙層膜的兩側分子數一開始分布不均勻，由於分子從一側翻到另一側速率緩慢，瞬時間可視  $R_0$  是不為零。如下圖[2]，一個封閉球面(vesicle)可因其內包水量的多寡，以及暫時的  $R_0$  值，有很豐富的型態變化。實驗上的確看到許多這樣的型態與型態之間的變化。



圖二 在不同的條件下，Vesicle 最穩定的型態 [2]

當生物膜是個封閉面時，上式的第二項是個拓樸學上的不變量。彈性係數  $\bar{\kappa}$  是一個控制拓樸性質的重要物性參數。彈性係數  $\bar{\kappa}$  為正時，雙層膜喜歡形成馬鞍的形狀，使  $R_1$  與  $R_2$  異號。



圖三 處處是馬鞍形，且均曲率為零的 cubic 對稱曲面

彈性係數的值受成份，pH，溫度等因素影響。實際的雙層膜在適當的條件下可以形成處處是馬鞍形的 cubic 對稱曲面。

類似的彈性也能用來計算油，水，界面活性劑的相圖(微乳液)。那兒界面活性劑在油與水的界面形成單層膜，其型態的彈性也能用以上的法來描述。

### (B)由熱運動自然產生的結構

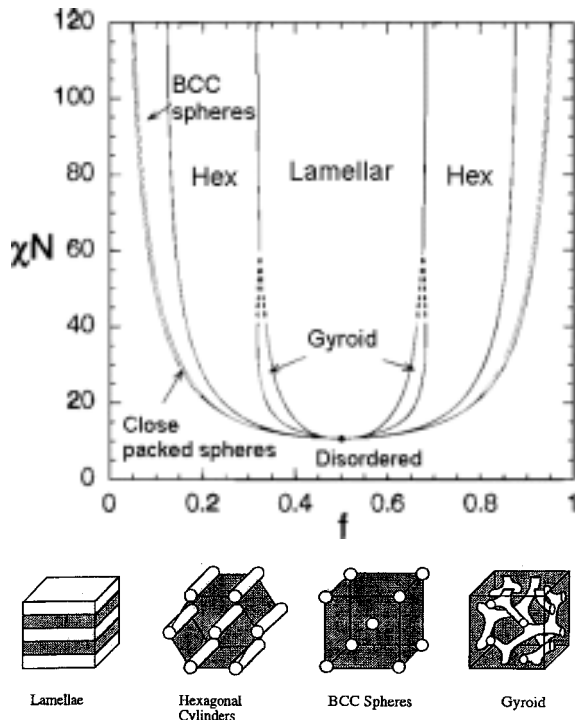
熱運動主導的結構中，最容易想像的可能是高分子像無規則行走(random walk)之軌跡的型態。若高分子是無限長，則這是個碎形結構，有各種尺度間的自相似特性。眾多可能的型態顯示高分子具有豐富的內部 entropy。若高分子的兩端被固定，則 entropy 略減。如果兩個固定點的距離越拉越大，則 entropy 隨著距離增加逐漸減少。(全拉直時，只有一種型態，entropy 為零。)Entropy 隨著距離的變化其實是橡膠彈性的由來。這和一般晶體的彈性產生原因不同：晶體的彈性是因其能量隨拉伸而變化來產生的。這個例子顯示熱運動產生的結構，也控制著物性。

沒有相互吸引或排斥力的球形膠體懸浮顆粒提供了另一個有趣的例子。當顆粒不多時，混亂的排列方式提供最多的排法，即最大 entropy。但是當顆粒多到一個程度以上，無序的排列將使許多的顆粒幾乎被卡死。反而大致週期式的排列使每一個顆粒都能在局部略做運動。仔細計算的結果指出，高粒子濃度下，週期排列的 entropy 是比較大的。Entropy 大的排列方式不一定比較亂！棍狀分子在高濃度下產生相列型液晶的原理也和此相仿。人們已經利用膠體懸浮液在高濃度下形成的晶體做光子晶體的應用[3]。

### (C)自組分子的傑作

軟物質研究對於分子的自組(self-assembling)有一些經典的研究結果。研究的最清楚的是界面活性劑 surfactant(如肥皂分子)，與段狀共聚高分子(block copolymer)，如 AAAAAA...BBBBBB...，其中 A 與 B 具不同的化學結構。當 A 與 B 相互的吸引力不若 A 與 B 自身的吸引力時，A 與 B 便各自聚集成區。由於 A 段與 B 段有化學鍵相接，A 區和 B 區頂多長大到分子尺寸。若化學合成反應可以控制 A 段與 B 段的長度，可以如圖四，調 A、B 比例與溫度，做出許多有趣的結構。

由於分子自組出來的結構在介觀尺度。以分子自組來製做微結構在應用上是極有前景的做法。人們已經應用這個方法來製作奈米顆粒或奈米模板。

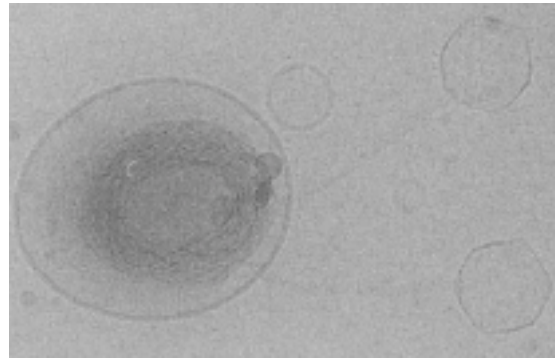


圖四 AB 段狀共聚高分子的理論相圖以及其部分結構之示意圖。其中  $N$  是高分子的總長， $f$  是單體 A 所佔的比例。能量參數  $\chi$  通常隨溫度下降而增加。結構之示意圖中，黑與白代表 A 或 B 較密集的区域。本圖取自[4]

#### (D) 更複雜的作用力產生的結構

DNA 雙螺旋在生理電解溶液中帶負電(磷酸根帶負電)。同帶負電的鄰近 DNA 一般預期會兩兩相斥。實驗卻顯示同帶負電的 DNA 有時會相吸！數十根相吸的 DNA 形成一叢粗大的結構。圖五[5]顯示長 DNA 自動捲成的環。實驗上讓 DNA 互相吸引的關鍵在於加入多價的正離子。近幾年仔細的計算與模擬指出，多價正離子在兩根大致平行的 DNA 中可以造成吸引力。一價正離子則沒有這個效應。DNA 若互相歪斜也只能感受到斥力。進一步的理論也企圖解釋實驗觀測到的另一特性：這些 DNA 叢似乎都只聚集到數十根而不會長的更粗。

類似對 DNA 電性的研究也正在探討染色體中 DNA 與帶正電的蛋白質 histone 之間如何纏繞，以及何時會鬆開[6]。這當然是細胞調控的很精準的結構。這一類型的工作，由膠體科學的角度出發，慢慢澄清生物內一些神奇的結構調控之物理基礎。



圖五 噬菌體的 DNA 在加入高價數正離子後形成像線圈般的排列[5]



圖六 染色體是由帶負電的 DNA 雙螺旋與帶正電的(球狀)蛋白質 Histone 纏繞而成。本示意圖摘自[7]

## 四、動力學的探討

對一些形狀或作用力單純的分子來說，分子的化學結構就決定了物性。軟物質的材料軟且分子形狀與排列多變，物性取決於其結構。以上提到的各類辦法形成的平衡結構，可以進一步探討其力學、光學等等特性。當軟物質被外力作用，非平衡的結構也可能產生，形成複雜的動力學問題。

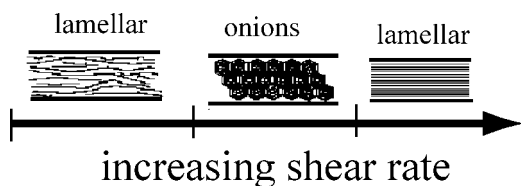
### (A) 高分子擴散：接近平衡之動力學的例子

先考慮簡單的分子擴散運動。高分子如何擴散呢？長長的分子在運動時總是會撞到鄰近的高分子，這是個多體問題。撞到之後，擋路的高分子不見得會讓開(他自己也走不遠)。若遇到的高分子遲遲不讓開，則是個對運動的限制(non-holonomic constraint)，這使得這個複雜的多體問題完全不能用微擾法來處理。令人驚訝的是，一個高分子受限於(想像的)管子中居然可以很好的近似原來的複雜問題[1]。這個想法，稱為高分子的 reptation model，可以導出擴散時間正比於分子量的三次方，與動態散射實驗量出來的結果吻合。

### (B) 複雜流體的力學性質：流變學

軟物質的流變學是一個極具挑戰的領域。流變學研究流體的力學構成方程，即形變率與應力之間的關係。不斷的外加形變影響分子排列或結構，而分子的排列影響力的傳遞。(例如一組串聯與並聯混雜的彈簧，其彈性和其連結方法有關。)在給定的外加形變下，熱運動也使軟物質試著回到熱平衡的結構。一個成功的例子是高濃度高分子溶液的流變學，那兒 reptation model 得出定性與定量都不錯的流變構成方程。在稀薄溶液中，也有有趣的問題。例如只要加入很少量的高分子便可以有效的抑制亂流的產生。高分子是較一般分子大的多，的確可能干擾亂流中小尺度的漩渦。但至今為止，這個現象仍缺乏仔細的理論分析。

軟物質在流場下有時會產生新排列，非平衡態下的結構可能和平衡結構大不相同。一個漂亮的例子是肥皂分子自組的水溶層狀液晶。在穩定剪切流場下，隨著剪切率的變化，自組雙層膜產生重組，如下圖。

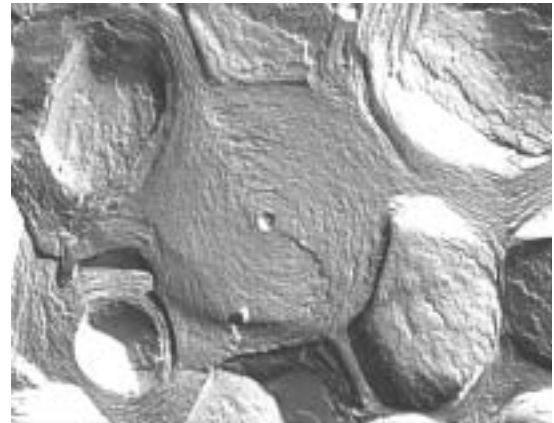


圖七 水溶層狀液晶在適當的剪切率 (shear rate) 範圍內形成 onions 結構

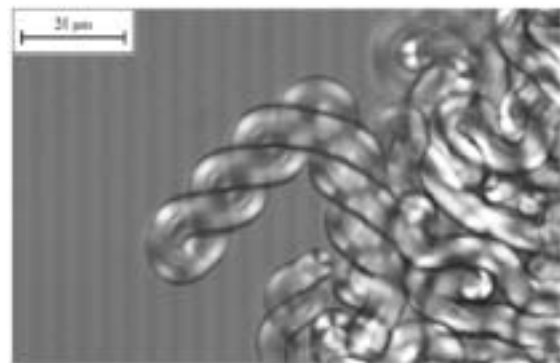
在適當的剪切率範圍內，數百層雙層膜捲成像洋蔥球一般的結構，大小十分整齊，是個很穩定的暫穩態。由於流場引起的結構重組有很高的普適性，不易受化學成分的限制，因而極具應用價值。對此結構重組的現象，Roux 有很詳盡的實驗研究[8]。其理論解釋至今仍是一個充滿挑戰的問題。

### (C) 其他外加場造成的結構

外界的擾動不一定是力或形變。看起來單純的擴散過程也可以造就古怪的結構。圖九是某一界面活性劑，由高濃度時的層狀液晶相擴散到鄰近的水中，所產生的漂亮管狀結構[9]。對於什麼因素決定管徑？為什麼管子會扭曲？等等明顯的問題，目前瞭解的實在還太少。



圖八 Onions 形成類似晶體的堆疊構造[8]。每一 onion 為數百層雙層膜包成的洋蔥結構。



圖九  $C_{12}E_3$  在水中形成的 Myelin 結構[9]

## 五、結語

本文簡單介紹幾個軟物質研究中不同類型的問題。軟結構的起源，以及它如何影響物性，一直是研究的焦點。在軟結構的形成機制上，目前仍處在收集比較有趣的個案之階段。未來將慢慢有更系統性的分類。近幾年內，物質的各級教課書也 續出版[10,11,12]。有興趣的讀者也可同時參考 review 文章(如[13])。最後並提醒讀者，在這個領域中，沒能瞭解的問題並不罕見，歡迎您的加入。

### 參考文獻

- [1] P.-G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979).
- [2] H.-G. Dobereiner, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **5**, pp. 256-263

- (2000).
- [3] 李奕成、陳家俊“光子晶體的製作與應用”  
自然科學簡訊，第十四卷第二期 53 頁。
- [4] M.W. Matsen and F. Bates, *Macromolecules*  
**29**, pp. 1091-1098 (1996).
- [5] O. Lambert, L. Letellier, W. M. Gelbart, and  
J.-L. Rigaud, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **97**,  
pp.7248-7253(2000).
- [6] K.-K. Kunze and R. R. Netz, *Phys. Rev. Lett.*  
**85**, 4389 (2000).
- [7] A.J. Yobin, and R.E. Morel, *Asking about  
Cells.*, (Harcourt Brace, New York, 1997).
- [8] D. Roux, in *Soft and Fragile Matter:  
Nonequilibrium Dynamics, Metastability and  
Flow*, M.E. Cates and M.R. Evens ed. (IOP,  
London, 2000).
- [9] P.B. Warren, M. Buchanan, *Current Opinion  
in Colloid & Interface Science* **6** (2001)  
pp.287-293.
- [10] R. A. Jones *Soft Condensed Matter* (Oxford  
University Press, Oxford, 2002).
- [11] I.W. Hamley, *Introduction to Soft Matter.*  
(John Wiley and Sons, New York, 2000).
- [12] M. Daoud, C. E. Williams, ed. *Soft Matter  
Physics* (Springer Verlag, 1999).
- [13] T. A. Witten “Polymer solutions: A  
geometric introduction” *Rev. Mod. Phys.*, **70**,  
pp.1531-1544 (1998).

## 台大物理系楊信男教授榮膺 美國物理學會會士

擁有四萬名會員的美國物理學會在今年 11 月初完成本年度的會士遴選工作，結果台大物理系楊信男教授也是入選者之一，消息傳來，系上同仁均感振奮。美國物理學會每年都會接受各界的提名，然後從中遴選總數不超過所有會員人數 0.5% 的人授予“會士”榮譽，遴選的主要標準為其在物理研究工作上的貢獻。美國物理學會遴選楊教授為會士的說明為：「由於他在核三體力與光激核致生  $\pi$  介子的動力理論方面的開創性貢獻，以及他在以光激核致生  $\phi$  介子反應探測核子的奇異成份的研究工作」。楊教授在美國紐約州立大學石溪分校完成博士學位，其後分別在布魯克海文國家實驗室及西雅圖華盛頓大學從事博士後研究各二年而於 1976 年回國。所以他獲得“會士”榮譽的研究工作，大部份均在國內完成，甚為難得。