

從布朗運動到液體微觀動力

文/溫偉源、伊林

愛因斯坦所發表的三篇曠世巨作迄今已有 100 週年。其中一篇關於布朗運動的論文雖不若另兩篇關於光電效應及特殊相對論的文章為一般民眾所熟知，其對物理的影響卻是相同深遠。愛因斯坦為布朗運動這個現象做出了理論的架構，同時也拓寬了統計物理的新疆界。布朗運動在 1828 年由比利時植物學家布朗 (Robert Brown) 發現。當他在顯微鏡下觀測花粉在水里的運動軌跡，發現花粉運動呈現有趣且複雜的行為。他做出結論：『當我仔細檢視在水裡的顆粒的行為模式，我發現大部分的顆粒有明顯的運動。這些運動讓我認為他們並非來自水的流動或蒸發，而是來自顆粒本身。』他起初認為所觀測的顆粒行為是有機微粒如花粉獨有，因此認為應是其中的“原生分子” (Primitive molecule) 所致，造成花粉進行集體游動 (Swarming) 等複雜行為。後來陸續的研究發展揭示無機微米顆粒也可有類似運動，布朗更大膽的認為他找到了所有的物質進行微觀運動的原動力。

然而後續的發展似乎讓這個想法難以立足。在愛因斯坦發表他的布朗運動理論前，有許多的實驗工作對上述問題進行探究。漸漸的大家發現似乎流體的性質如溫度，所用流體之選擇和顆粒的大小對其運動的影響比所選之顆粒種類來的重要。其中最值得一題的工作是由里昂的 Gouy 所作。他在 1888 年的論文中以精確的實驗歸納出此類的運動乃是與微米顆粒的大小有很大關係，同時也排除了當時其他一些臆測如強光或電場驅使等效應。尤其重要的是他也是第一位將微米顆粒運動歸功於周遭液體分子熱運動且量測得出不同的顆粒的運動速度約為液體分子運動速度的一億份之一。另外後續有 Exner 經實驗量測得運動速度與顆粒直徑成反比並與溫度成正比，只可惜他誤把所觀測微粒速度當作液體的速度而造成其估算值差

了許多數量級。無論如何，經過超過半個世紀的研究，儘管實驗上的理解大致抵定，完整的理論還要等到愛因斯坦的工作才算完成。

愛因斯坦一生似乎鮮少閱讀別人的研究論文，對所處理的問題之發展現況也常是不甚了了。在他 1905 年關於布朗運動的論文中，他甚至如此說：『在此文中我將會根據熱的分子運動理論研究在顯微鏡下微觀尺度粒子的運動……也許這些粒子的運動與所謂的布朗分子運動是相同的……然而我所有的有關於後者的資訊太過於不精確，我想我不能對此多加判斷了。』，即可見當時愛因斯坦對上一段所論及的實驗進展並不知曉。後來在 1906 年他的下一篇論文中，他在開場說道：『在我的文章問世不久之後……Jena 的 Siedentopf 告訴我關於他和其他的一些物理學家，如在里昂的 Gouy 教授早已通過實驗確定所謂的布朗運動其實是由液體分子的熱運動所造成的……我在上一篇文章的理論工作中所描述的顆粒運動不僅在性質上，甚至在運動軌跡的數量級都與所謂的布朗運動吻合……』隨後他又寫了三篇相關論文，奠定了我們現在對布朗運動瞭解的基礎。

愛因斯坦從一維隨機走動 (Random Walk) 的數學框架開始，計算以每一次單顆水分子對微粒碰撞造成在空間某方向作向左或向右固定位移 l 的假設下，在一段時間 t 後微粒在許多水分子隨機碰撞造成平均總位移 $\langle x \rangle = 0$ ，而其均方位移與時間 t 成一次方正比，既 $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ ，其中 D 即為巨觀量測之擴散係數。結合經典熱力學中的波茲曼分佈，再計算水分子在一定溫度 T 下的速度分佈下，其作用在一顆微米尺度 a 之微粒之速度為 $6\pi\eta a$ ，可量得其擴散常數 $D = KT/6\pi\eta a$ ，其中 η 為巨觀黏滯係數。由以上公式，

我們可以瞭解在水里的微粒的運動其實是周遭水分子在熱擾動下隨機推擠碰撞的結果。透過量測均方位移 $\langle x^2 \rangle = 2KTt/6\pi\eta a$ 我們可將微粒的運動與巨觀的溫度及黏滯係數作關聯。以上關係被廣泛的稱為擾動—耗散關係 (Fluctuation-Dissipation Relation)。

事實上上述公式成立的條件必須在熱平衡下，意即所觀測時間尺度遠比詳細分子動力來的長。微米顆粒相較周遭液體分子遠大許多，其同時所遭受到液體分子碰撞數目亦很多。在一定的溫度下，依照平衡統計，我們可知液體分子的速度分佈是一高斯分佈 (Gaussian Distribution)。微米尺度顆粒位移展現的動力所反映的乃是這些速度分佈下液體分子在平衡時間尺度以上隨機碰撞疊加的結果。一旦超過平衡時間尺度，我們所能觀測到的動力學將只會呈現單一時間尺度，意即在公式裡的擴散係數 D 乃是在如此長時間的量測時間尺度下唯一展現的時間尺度，這也是為甚麼愛因斯坦的計算得以成功的原因。然而詳細的液體分子動力似乎不應只有一種簡單的方式，所展現的時間尺度也不應只有一種。試想數以億萬計的水分子以最近距離排列方式靠攏並在熱擾動下移動，可以想像在達到熱平衡之前的運動必定不可以獨立顆粒在等效場運動的方式來描述，其中所含的時間尺度也必是多重的。液體分子形成一強耦合網路，使得其中任一分子的運動皆與其相鄰分子息息相關。在熱擾動下，上述強耦合網路形成一準激發系統使得其運動特質為一門檻型 (Threshold type) 的反應。

在達到熱平衡前的微觀液體分子動力學之所以到現在還是一個開放的議題與其所需觀測技術的時間與空間解析力限制有關。液體分子為奈米等級尺度，其在室溫下的速度可達數千米/秒，實非目前儀器所能解析。因此液體微觀非平衡動力必須藉由量測模型系統 (Model System) 來瞭解。早在上世紀初佩林 (Jean Perrin 1870-1942, 1926 年諾貝爾獎得主) 即以膠體溶液模擬分子尺度的凝體。膠體顆粒懸浮在溶液裡，藉由複雜交互作用如靜電排斥，立體排斥及體積排除作用 (Electrostatic, steric and excluded volume

interaction) 等力形成固體或液體狀態。上述模型凝體的微觀動力可藉由光散射或直接觀測得到。一般而言，由於這種液體的『分子』顆粒大小及溶液黏滯性質遠比真實液體來得大許多，所以其動力也極慢。我們在此提供另一系統也可用以達到相同目的，同時由於相對的黏滯係數遠小使得其動力相形更快。我們將在接下來的篇幅裡描述此系統——微粒電漿液體。

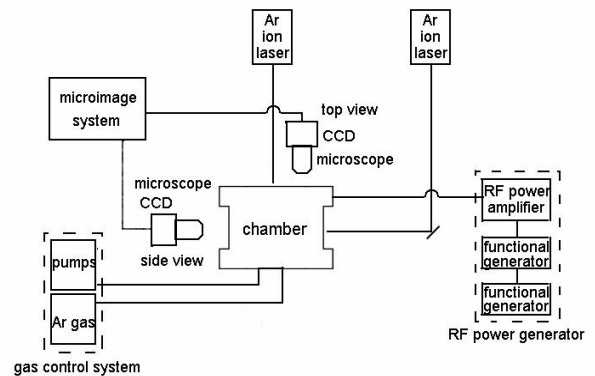


圖 1：微粒電漿系統實驗裝置示意圖。

若將微米左右直徑的微粒置於電漿中則形成所謂微粒電漿系統 (dusty plasma)。一個微米尺度微粒於電漿中可載一萬個左右負電子，可懸浮於電漿中，並透過荷電微粒間巨大的庫倫力形成一強耦合之電漿體。若將背景熱擾動降低，懸浮微粒可排列成整齊晶格狀態，稱之為電漿晶格。電漿中形成微粒電漿晶格的理論預測早在 1986 年由日本學者 Ikezi 完成，然遲遲未見實驗證實。我們於 1993 年利用電漿技術合成微粒，發展微粒電漿阱，使懸浮微粒排列成整齊晶格狀態，並可透過系統控制轉換至液態與氣態[4]。微粒間距約數百微米，可利用光學顯微鏡配合數位影相處理技術，追蹤微粒位置。就凝體物理、統計物理觀點言，可利用此系統，透過直接觀測了解強耦合多體系統微觀結構與動態行為。圖 1 為微粒電漿系統裝置示意圖。微粒電漿液體的瞬間空間排列及其運動軌跡可經由 CCD 量測 (圖 2)。其中圖 2 (a) 所示為 200 秒曝光時間下的微粒電漿晶體，微米顆粒在其中被侷限在各自位能阱內晃動，其平移與轉動整齊度皆很好。相對的就液體狀態而言，在同樣的曝光時間下，

顆粒可以跳躍至不同的位置(圖 2 (b))。在圖中可以清楚的看見微粒在較短的曝光時間下進行時空上非同質的運動行為(圖 2 (c),(d))。某些微粒在上述時間裡被卡在某位能阱裡只能作局域的高頻晃動,稱之為受限運動(Caged Motions)。這種運動的特質是顆粒的位移方向傾向與前一瞬間相反,長久下來其均方位移與時間的幕次比低於一次方。另外一群顆粒則在累積足夠建設性熱擾動後進行集體線狀跳躍式運動(Collective String like Hopping Motions)。通過顆粒間的強庫侖耦合,導致一旦空間中某顆粒跳躍,造成局域的結構變化而產生局域應力並帶動其相鄰顆粒的運動,形成一快速跳躍的顆粒團簇。這種運動模式將造成其均方位移與時間的幕次比高於一次方。圖 2 (f) 是瞬間的結構對圖。很明顯的這種時空異質性將導致多重時間及空間尺度的運動模式,與熱平衡後的布朗運動並不相同。如此看來,愛因斯坦的計算在甚麼條件下方能成立呢?熱擾動下布朗運動成立條件對應到的是何種微觀圖像呢?

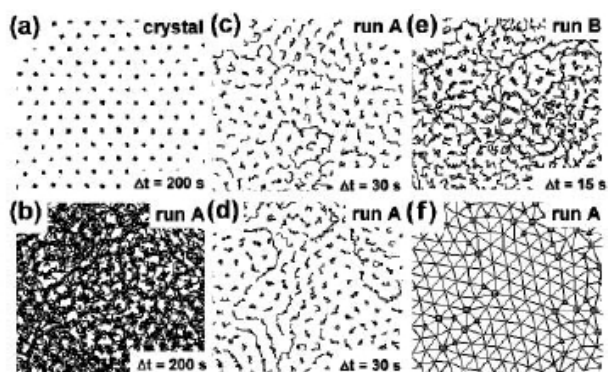


圖 2:(a) 在 200 秒曝光下的微粒電漿晶格,(b) 同樣曝光時間下的微粒電漿液體態,(c),(d) 較冷液體的運動軌跡呈現時空非均勻性,(e) 較熱液體在更短曝光時間下呈現更頻繁的跳躍。(f) 相對應的空間結構圖。

圖 3 是上述實驗的統計分析圖。其中圖 3 (c) 為微粒的均方位移。可以清楚的看見其斜率在不同時間尺度呈現不同的數值。我們大致可將此曲線分為三個區域。在最短的時間尺度 I 內 (< 2 秒) 絕大部分的顆粒只能做受限運動,升高液體的溫度(意即增高平均熱擾動強度)使這個時間變短,意味著微粒在更短

時間內就能累積足夠的建設性熱擾動進行集體線狀跳躍式運動,使曲線往上偏折,斜率變高。第二區 II 即為顆粒進行集體線狀跳躍式運動所造成,其均方位移與時間的幕次比大於一次方。在等待足夠久之後顆粒已能夠經歷足夠多的運動狀態而達熱平衡,使得在 III 區曲線回復到如布朗運動般與時間成一次方正比。同時可見在對應的時間(約 2 秒)所量得的非高斯參數(Non-Gaussian Parameter)亦達到最高(圖 3 (b))。我們可看到其實在此時間量得的顆粒運動速度分佈(圖 3 (a))與高斯分佈相差不多,只有在其分佈尾部有分歧,意即某些少量的特快顆粒運動就足以造成高斯參數的變化。其對應的結構整齊度也於發生集體線狀跳躍式運動時降低(圖 3e)。

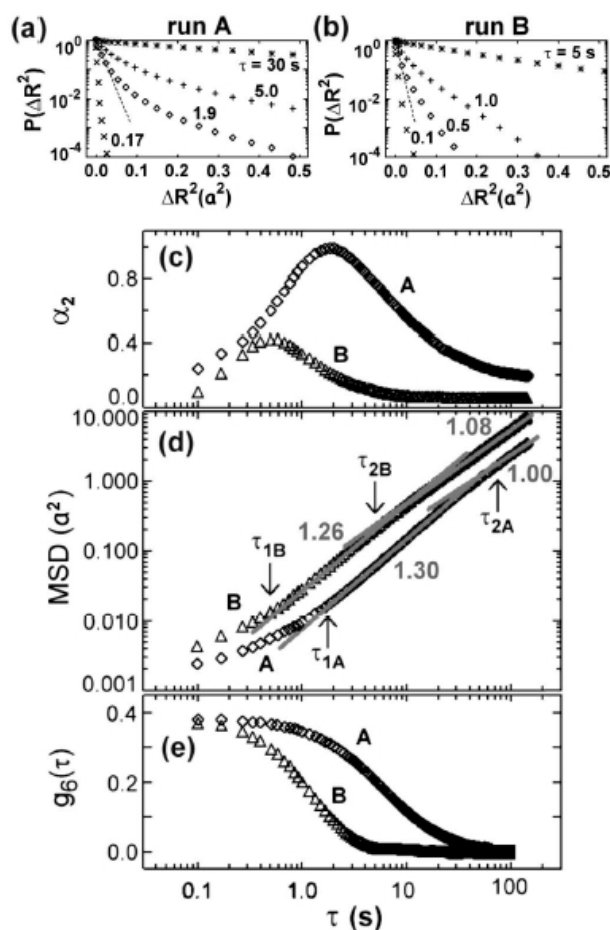


圖 3:(a),(b) 較冷與較熱的液體的平方位移在不同的統計時間下偏離高斯分佈的程度不同。(c) 其對應的非高斯參數,(d) 均方位移,(e) 轉動整齊度的時間相關函數。(摘自參考資料 5)

布朗運動將微米顆粒的運動與看不見的奈米液體分子運動作連接。如今我們更可以改進的實驗技術和建立模型實驗系統瞭解在達到熱平衡之前的液體微觀動力學。愛因斯坦的工作如今仍然啟發現在的研究者。

參考資料：

1. A. Einstein, Ann. d. Phys., **17**, 549 (1905)
2. M. Gouy, Journ. De Phys., **7**, 561 (1888)
3. A. Einstein, Ann. d. Phys., **19**, 371 (1906)
4. J. H. Chu and Lin I, Phys. Rev. Letts. **72**, 4009 (1994)
5. Y. J. Lai and Lin I, Phys. Rev. Letts, **89**, 155002 (2002)

6. W.Y. Woon and Lin I, Phys. Rev. Letts, **92**, 065003 (2004)

作者簡介

溫偉源，國立中央大學物理博士，現職國立中央大學物理系博士後研究員，研究專長為電漿物理、生物物理、軟物質物理。

Email: s0242005@cc.ncu.edu.tw

伊林，美國羅格斯大學物理博士，現職國立中央大學物理系教授，研究專長為電漿物理、非線性動力學、複雜系統。

Email: lini@phy.ncu.edu.tw