

# 膠體中的物理簡介

王冠斐、賴山強

國立中央大學物理系 複雜液體實驗室

e-mail: wgf@cliq.phy.ncu.edu.tw

膠體系統是一種很難有明確定義的系統，舉凡溶劑中的懸浮著巨大粒子的系統，幾乎都可以稱作膠體系統，利用「微非均質性」(micro heterogeneous)此一概念，可形容大多數之膠體溶液系統，但膠體及非膠體溶液體系間之分界並不明顯，常使的這個概念仍不清楚。膠體也可以說是一種物質的型態 (state)，但是這種型態其實並不是一般物理系統中所說的「固態、液態、氣態」...等，可由單一成分原子或單一成分的分子所形成的物態，「膠體態」的形成必須由膠體粒子本身和膠體粒子所懸浮其中的溶劑兩者共同存在才能組成。這樣的系統常見的諸如：氣膠(aerosols)、化妝品(cosmetics)、染料(dyestuff)、印墨(ink)、油漆(paint)、藥物(pharmaceuticals)..等，因此，膠體系統，幾乎都是所謂的「多成分系統」(multi-component system)。但由於膠體粒子的大小通常遠超過溶劑分子的大小，而人們所感興趣的大部分也是膠體粒子本身的行為，所以，在膠體科學的理論計算上，膠體系統中的溶劑的影響，常常被處理成一種「背景係數」，如此可將膠體系統從「多成分系統」簡化成「單成分系統」(one component system)來加以計算。

膠體系統的粒子大小差異甚大，其粒徑大小分

佈範圍從 10 奈米 (nanometer) 至 10 毫米 (micrometer) 都有，而當膠體粒子懸浮於水溶劑中，膠體粒子常因表面分子解離而導致膠體粒子表面帶電，以及水溶液中分佈著膠體粒子所解離出來之的反離子。因此，實驗上，常常透過加入電解質的方式，影響膠體粒子系統的行為表現。

在膠體系統中，懸浮膠體粒子的分佈狀況，存在著各種不同的豐富變化，因此，在膠體科學中，依據膠體粒子懸浮在溶液中的結構與動態行為，又常常被引入「固態、液態、氣態」等概念與理論，來加以描述各種不同之膠體粒子的分佈狀況，而膠體粒子分佈狀況的變化，又和膠體系統中膠體粒子的解離與帶電、解離後反離子分佈所產生的「遮蔽效應」(screening effect)，加入電解質後對遮蔽效應所產生的變化...等電行為相互影響，因而過去凝態物理中的許多涉及電物理與多體物理的理論便紛紛的被引介到膠體科學的理論計算上，尤其在實驗設備日新月異的進步下，讓許多微觀現象得以觀察，更逐漸吸引許多物理學家的投入膠體科學的研究。

本實驗室的研究工作，便是藉由物理領域中的統計力學、凝態理論與熱力學等理論計算，進行膠體粒子系統之液態玻璃相變、以及低密度液態-高

密度液態相分離、液態-固態相分離，以及可逆與不可逆現象的探討。

### 一、玻璃（過冷液態）與液態之相變行為

一個處於平衡的液態系統，系統中的粒子具有很自由的擴散(diffusion)行為，當我們將系統的溫度急速下降（也就是一般所謂「過冷」

(supercool)的過程)，系統的密度會逐漸增加，粒子運動漸趨緩慢，導致粒子因為周圍其他粒子的出現與運動的緩慢，而逐漸的減緩其擴散行為。當系統密度增加到粒子被周圍其他粒子團團圍住，而無法穿出其周圍粒子所建構的「圍籠」時，這種「圍籠效應」(cage effect)將使得粒子的流動性大幅的下降，進而使系統的巨觀行為從高流動性的液態進入無流動性的固態。此外，由於在過冷現象中從液態進入固態的過程極為迅速，往往導致系統粒子無法有充足的時間，進行「晶化」(crystalizing)的調整，將系統排列成具有週期性的晶體結構，導致整個系統被凍結在「無序」(disorder)的固態結構上，這種無序的固態，這便是所謂過冷所形成「玻璃」。

玻璃態比晶態的能量還高，所以在相同的溫度下，相對於晶態，玻璃態屬於一種「不穩定態」(unstable state)、或「暫態」，系統將慢慢的透過「熱擾動」(thermal fluctuation)的協助，逐漸的向「晶態」的方向調整。但由於這種「暫態」存在的時間有時長到對物質行為發生足夠的影響、實驗上可以測量，並具有非平衡理論上的探討價值，這便引起物理學家對這種特殊之非平衡態探討的興趣。

系統究竟什麼時候會進入「沒有滲透行為」的

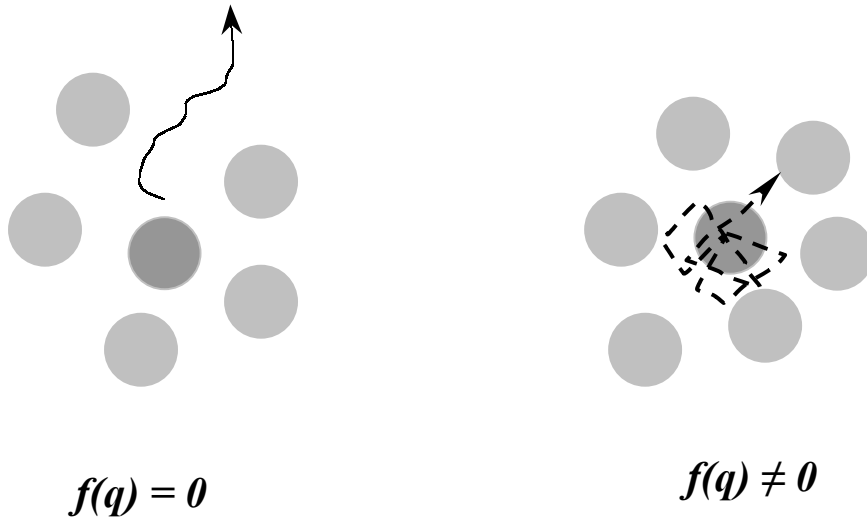
玻璃態中，是一個極為有趣的問題，由於系統粒子間有相互運動的關係，因此，這種導致玻璃化結果之「圍籠效應」是否形成，其實是一種極為複雜的集體行為。在微觀尺度中，粒子並非靜止不動，因此「圍籠效應」無法直接由系統中粒子的密度，或是靜態的幾何關係來推算，最重要的是，既然系統仍然處於一種「隨著時間變化」中的「暫態」，平衡統計中最重要的「遍歷(ergodic)假設」便無法成立，這意味著系統粒子「該時刻」的行為，其實不只與「該時刻」該粒子與系統中其他粒子的行為有關，更與「上一個時刻」中該粒子自己的行為有關，粒子在系統中是否具有滲透行為，其實是一種動態的過程，在缺乏「遍歷假設」的基礎下，粒子動態過程中其物理量的時間平均值(time average)，無法由靜態的樣本平均值(ensemble average)加以取代，而圍籠效應是否形成，會因為粒子間的碰撞行為，經由粒子與粒子間的緊密關係傳遞出去，然後經過一段時間後，碰撞的效應又會迴授到原來的粒子，而形成所謂的記憶效應(memory effect)的問題。

有鑑於此，模耦合理論 (Mode coupling Theory) 將描述粒子分佈之密度--密度關聯函數  $R(q,t)$  與記憶效應 (memory function) 結合在一起，以便完整推測過冷液態中粒子的擴散行為。尤其當系統溫度降到某一臨界值，經由記憶效應傳達之回授動作，導致粒子被其周圍粒子圍住，束縛在一固定位置附近「振動」，而無法產生滲透行為時，系統便由液態進入玻璃態（過冷液態），此時，由於粒子被束縛在一固定位置附近振動，我們可以得到一個用來描述固態系統中粒子，相對於某一中心位置作振盪運動的 Debye-Waller 因子  $f(q)$  (圖

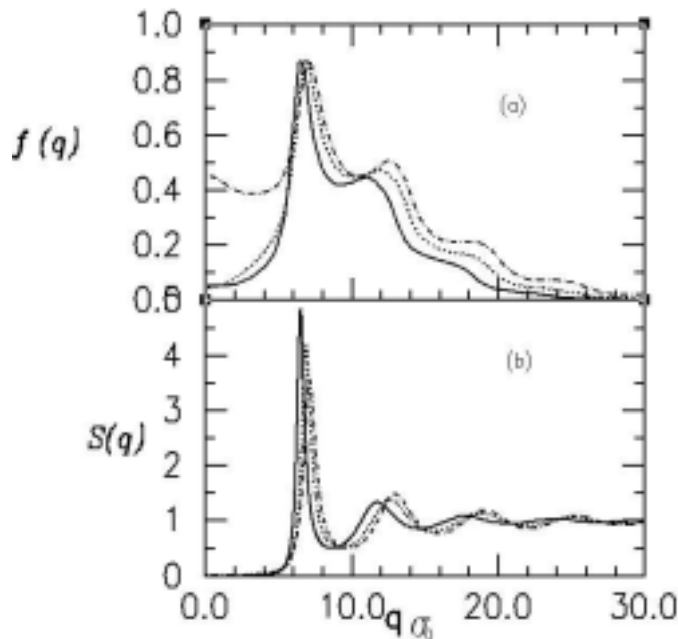
一、

過去模耗合理論用來探討玻璃相變的對象多針對理想化單元素系統，如液態金屬系統，然而由於此類系統玻璃態存留的暫態的時間相當短，因此幾乎不可能由實驗數據獲得對照。因此，膠體粒子

體積龐大、擴散緩慢、不易結晶等特性，讓系統處於暫態的時間尺度大幅的拉長，正好提供了探討玻璃-液態相變一個絕佳的實驗環境，也因而膠體粒子系統，近來已成為觀察玻璃-液態相變的主要實驗參考對象。



圖一：模耗合理論中粒子，具滲透行為（不具振盪運動）之液態（左圖），與具振盪運動玻璃態之粒子微觀尺度示意圖。



圖二：各種不同屏蔽效應下，膠體粒子系統進入玻璃態之結構因子與Debye-Waller因子  $f(q)$  與結構因子  $S(q)$  圖，圖中「實線」為屏蔽效應較低之系統，「虛線」屏蔽效應較高之系統，「點虛線」最高。

## 二、膠體系統之相分離 (phase separation) 研究

一般物理系統中所說的「固態、液態、氣態」等物質狀態，多半是指一個物質系統只具有一種物質型態的情形。而所謂的「相分離」，則是指在某些特定的物理條件下，該系統將「同時存在」兩種不一樣的物質型態，這兩種不一樣的物質型態是以一種在微觀尺度下仍具有單一物態（或「物質相 (phase)」）之均質性 (homogenous) 分佈的特性，但中觀尺度觀察時，則有兩種不同的「物質相」同時存在系統中，而出現區域性不均質分佈的現象，而產生相分離的系統中的某一種物態（物相），有時也叫共存相 (coexisting phase)。

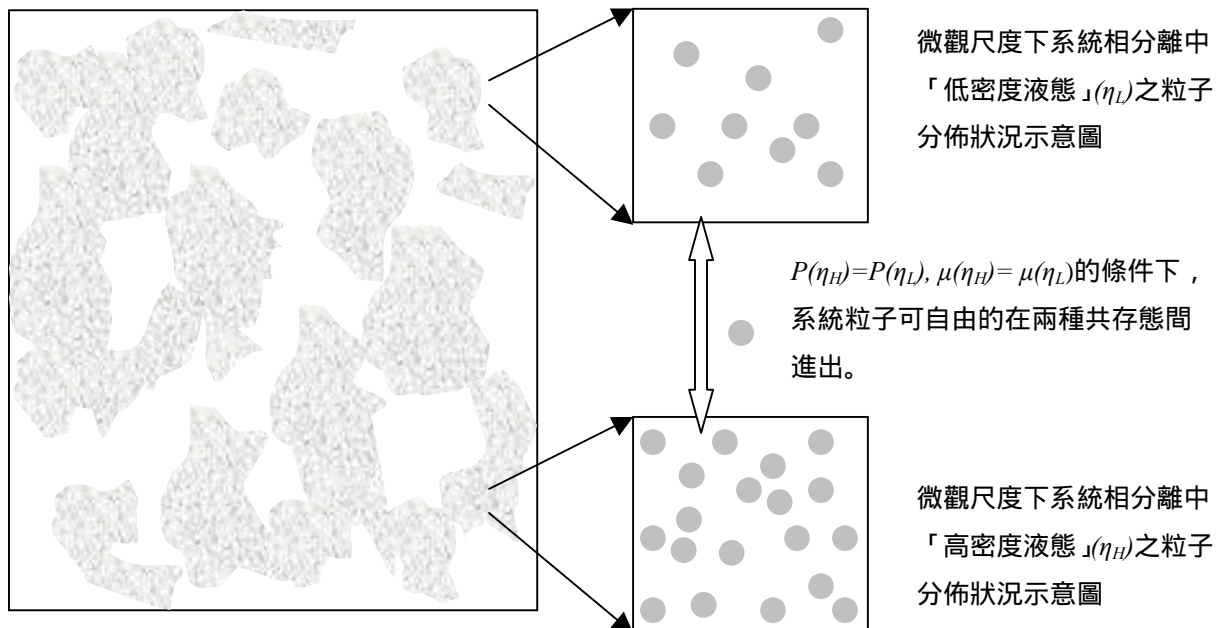
相分離現象中，共存之「物質相」的組合相當

複雜，常見的有「液態--固態」共存，「高密度液態--低密度液態」共存，「高密度固態--低密度固態」共存...等相分離下的共存組合，目前在實驗上比較容易觀察到的則只有前面兩者。

相分離現象能否發生，最重要的條件在於，物質系統能否找到同時滿足  $\eta_1$  與  $\eta_2$  兩共存態的「壓力」與「化學能」均相等的條件，也就是

$$P(\eta_1)=P(\eta_2), \quad \mu(\eta_1)=\mu(\eta_2)$$

相分離的現象才可能發生，其中  $\eta_1$  與  $\eta_2$  所指的物態，可以是同一種物態下，不同密度（或稱「堆積比」 (volume fraction)）的兩種物質態，也可以是完全不同的兩種物質態之下（如「液態」與「固態」）的兩個不同的密度。在「壓力」與「化學能」

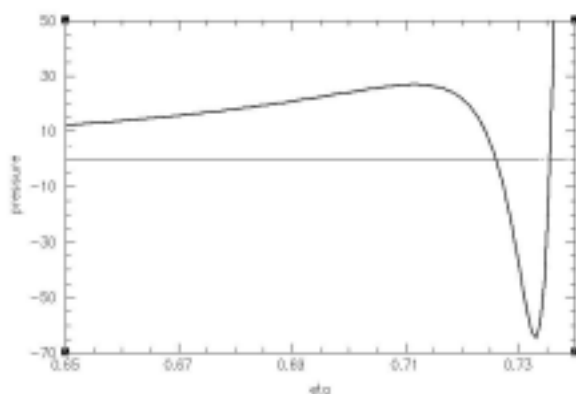


中觀尺度下系統相分離之示意圖。圖中灰色區域代表「高密度液態」( $\eta_H$ )，白色區域代表「低密度液態」( $\eta_L$ )

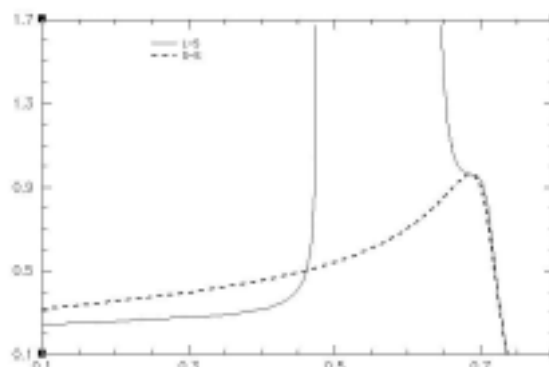
圖三：中觀尺度與微觀尺度之相分離現象示意圖

均相等的條件下，物質系統的粒子可以自由的在兩種共存物態之間進出，也因而才使得兩態可以平衡的共存（圖三）。

導致膠體系統發生相分離的物理機制很多，諸如長程(long-range)之凡德瓦爾(van der Waals)吸引力，加入高分子，反離子過渡屏蔽等現象，均會導致膠體系統發生相分離的現象，這些機制最重要的貢獻，在於造成系統「自由能」(free energy)對密度微妙的變化，進一步導致在「壓力」對「密度」的座標圖上形成一凡德瓦爾迴線(van der Waals loop)（圖四），如此，才可能形成在不同的密度下具有相同的壓力的現象，對於「相同物態結構」下的「高密度--低密度」共存現象（如「高密度固態--低密度固態」共存、「高密度液態--低密度液態」共存），凡德瓦爾迴線是發生的必要條件，但對於「不同物態結構」下的共存現象（如「液態」與「固態」），則不必然需要凡德瓦爾迴線。



圖四：膠體系統中不同堆積比 (volume fraction) 下之壓力變化圖，此圖為典型之凡德瓦爾迴線(van der Waals loop)。



圖五：膠體系統之低密度固態-高密度固態相分離（虛線）液態-固態相分離（實線）之理論計算相圖，該圖中橫軸為系統粒子之堆積比，縱軸為溫度（以系統吸引力之最深之「井深」為單位）。

### 三、可逆與不可逆之凝聚(aggregation)現象

膠體系統中之重要物理性質為膠體粒子具有凝聚(aggregate)之特性，由於不論在染料、印墨、或藥物等實際系統中，均勻分佈一直是膠體應用上重要的要求，因此，如何不讓膠體系統因膠體粒子的凝聚，而產生沈澱現象，便是過去膠體科學重要的工作。

分散在液體中之膠體粒子經常發生碰撞(encounters)，故膠體溶液之穩定性需視碰撞時膠體粒子間之交互作用力而定，引起膠體凝聚之主要原因為膠體粒子間之長程(long-range)之凡德瓦爾(van der Waals)吸引力。為抵消此種吸引力並促進膠體溶液的穩定性（也就是避免凝聚現象的發生），需考慮其相對的長程的電荷排斥力(repulsive)，來加以克服，而這些長程庫倫力的由來，大多由於膠體粒子溶解在溶液中時，其粒子表面分子的解離現象所致。當膠體系統中加入電解質時，由於電解質對膠體之庫倫作用力所產生之屏蔽效應(screening effect)，將導致膠體粒子間庫倫庫倫作用力的減低，而增加了凝聚作用的形成。

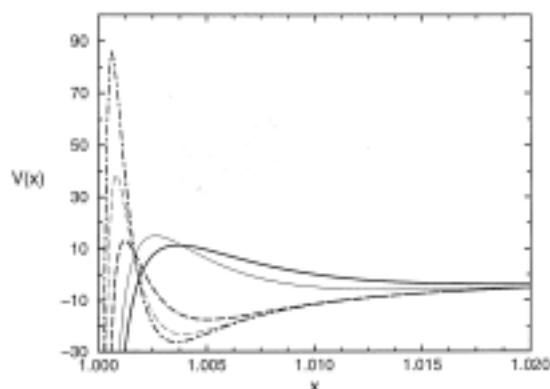
KOTERA等人曾作了一個有趣的實驗，若以聚苯乙烯(polystyrene)分子材料做成膠體粒子，以氯化鉀NaK作為電解質來控制系統的穩定性，其選擇實驗條件為室溫下293K，並使膠體粒子懸浮在水中，發現若假定膠體的吸引力大小為 5 KbT，並藉由改變此膠體的大小和帶電量，則可清楚的觀察到可逆與不可逆的凝聚現象。

所謂可逆與不可逆凝聚的現象發生的原因是，膠體粒子間作用力的位能，需由凡德瓦爾吸引力，與庫倫斥力兩者組成，因而造成在不同的距離，有不同的淨位能的現象(見圖六)，當粒子掉入第二位能井(距離較遠的位能井)時而產生凝聚現象時，由與井深較低，所以，粒子間的凝聚可能會因為熱擾動或機械擾動而被破壞，這種凝聚現象，叫做可逆凝聚，但如果粒子掉入第一位能井，那麼便形成「永不翻身」的不可逆凝聚了。

圖六中，當膠體的大小為3500埃(anstron)(粗實線)和4160埃(粗虛線)時，帶電膠體因其第一極小位能深井使得此膠體系統產生了不可逆的凝聚現象，若改變膠體的大小為7580埃(細實線)、10780埃(細虛線)和13740埃(點虛線)時，並且增加膠體系統的電解值濃度，將可發現此膠體系統形成了一個高的住能屏障和足夠低的第二極小住能井，使得帶電膠體被短暫的束縛在此住能井內，為了證實其是否真的為可逆的凝聚現象，作者利用機械力擾動此帶電膠體系統，發現此帶電膠體由凝聚態的相轉變成單一而分散的相，因此證實了由第二極小住能井所造成的凝聚現象是可逆的。

#### 五、「單成分系統」對偶等效位能的計算：

不管是可逆與不可逆之凝聚現象的計算、或是相分離之相圖的計算，或是玻璃液態相變計算中所



圖六

需的結構因子計算，其實均涉及了如何將「多成分系統」的位能簡化成「單成分系統」(one component system)位能，以方便建構出一個正確合理的自由能的問題。

在著名的 DLVO 理論中，已有談論如何透過電雙層的模型，計算膠體粒子對偶位能的方法，但此一理論需限制稀薄溶液的條件下，但一般膠體系統可能進入高濃度的範圍，在實用上有其困難。因此，如何將高濃度的相關效應合理的加入至「單成分系統」的等校對偶位能中，這類行的研究是典型的統計物理問題，現階段仍有不少工作從事這一方面的計算，此一部分留待以後有機會再加以詳談。

#### 參考文獻：

1. D. V. Robert and J. V. Marjorie, *Colloid and interface chemistry* (Reading, Mass: Addison-Wesley, 1983).
2. R. J. Hunter, *Foundations of colloid science* (Oxford :Clarendon Press ,1987)
3. J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, London, 1986)
4. J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, *Liquids Freezing and Glass Transition* (North-Holland, Amsterdam, 1991)
5. G.F. Wang and S. K. Lai, *Phys. Rev. Lett.* 82, 3645-3648(1999)