

在液體裏跳布朗舞步的膠體粒子

文/林耿慧

我記得很清楚研究所一年級時，我第一次在顯微鏡下看到布朗運動的興奮。我們觀察的是在水裏的聚苯乙烯膠體球(polystyrene colloidal particles)。這些膠體小球直徑約半微米，不分方向地以小跳躍的方式到處移動著，我由衷地覺得它們在跳舞，看著看著，我的腳都忍不住跟著動了起來。帶我的研究生在尋找如何讓小球排列成晶體狀的條件。即使小球排列整齊緊緊相臨，還是能觀察到它們不安份的在小空間裏微微顫抖。這些小球神奇的舞步從此勾引我，踏上探索它們性質的研究之路。

狹義來說，膠體系統是指奈米(nm)到微米(μm)大小的固體粒子均勻分佈在液體中。廣義來說，兩種不互溶的介質巨觀上相互分布均勻，但是微觀上是不均勻的分布，不均勻分佈的尺度在奈米到微米之間。這類系統對化工學家而言並不陌生，在日常生活中的冰淇淋、油漆、化妝品、沙拉醬等都屬於膠體系統，例如冰淇淋是將空氣打入固態（主要是油脂），而 Hagen Daaz 冰淇淋昂貴的原因是它的固態含量是各廠牌最高的，冰淇淋的口感與空氣和固態油脂混和均勻程度及平均大小有密切關係，由此可知掌控這類系統對食品、煉油、製藥與化妝品工業非常重要。在這篇文章，我只討論狹義的膠體，為什麼物理學家對這個膠體系統有興趣？我將為你們述說這膠體粒子和它們的布朗之舞。

布朗運動是膠體系統的一大特徵，要瞭解這個運動的源由是十九世紀到二十世紀初物理界的一大問題，在 1828 年植物學家布朗(Robert Brown)有系統性的描述他在顯微鏡下看到小粒子做不規則的運動，之後 Gouy 很仔細的排除各種外在原因如液體蒸發，顯微鏡晃動，而確認布朗運動是微小粒子的自發現象，但是沒有好的微觀解釋。一直到 1905 年，愛因斯坦

(Albert Einstein)寫下他被引用最多的論文，由微觀的角度並量化解釋這個現象，粒子在液體的不規則運動事實上是來自於液體分子隨意的撞擊。因此他也預測粒子平均平方位移(mean square displacement)隨時間線性增加。

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt,$$

$\mathbf{r}(t)$ 是粒子在時間 t 的位置，且 $\mathbf{r}(0)=0$ ， D 是擴散係數。他更進一步的指出造成布朗運動的原動力(液體分子隨意的撞擊)也是黏滯力的來源。擴散係數與黏滯係數 f 的關係是

$$D = \frac{k_B T}{f} = \frac{RT}{N_A f},$$

k_B 是玻茲曼常數(Boltzmann constant)， T 是溫度，或者 R 是氣體常數， N_A 是亞佛加厥常數(Avogadro's number)。這是所謂的 Einstein-Smoluchowski 關係式。愛因斯坦更進一步闡明粒子部份的熱能表現成動能，系統靠這種碰撞傳遞機械能的機制來達到熱平衡，這是著名的 fluctuation-dissipation theorem 的最初步的例證。當此解釋出來時，單一原子或分子的存在並未有直接的實驗證據支援。但 Boltzmann 的統計力學是建立在個別分子行為總合的假設，在當時有很多相左的理論，例如認為物質是連續體，沒有各別原子分子組成大物體的概念。在 1910 年，法國科學家柏林(Jean-Baptiste Perrin)巧妙的測量膠體粒子在重力場下的平衡分佈，支持了個別分子的存在理論，並測量出亞佛加厥常數，為此他獲得 1926 年的諾貝爾物理獎[1]。

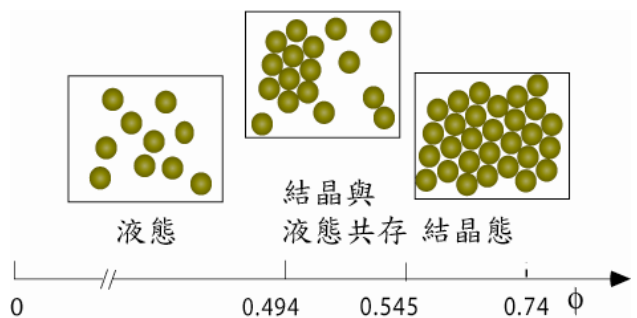
Perrin 的實驗結果與氣體分子在重力下的分佈相同，顯示膠體粒子雖然是比原子或分子大很多的粒子，但是它們很多相態是相似的。物理學家將膠體粒

子當做“大型原子”來研究結晶過程(crystallization)或者玻璃相(glass)，因為有更多可用的實驗儀器來測量膠體粒子所對應空間尺度($\sim 1 \mu\text{m}$)與時間尺度($\sim 1 \text{msec}^{-1} \text{sec}$)，而在原子的尺度則困難多了。膠體粒子是個理想的模型系統(model system)來解答很多統計物理的問題。例如在理論統計力學上常討論的系統是硬球模型(Hard Sphere)，當兩個球狀粒子球心之間距離等於半徑和時，之間作用力為無限大，而大於這距離時，沒有任何作用力。在自然世界裏的確很難找到這樣的系統，原子之間有各種作用力存在。但在膠體粒子系統，科學家可以做出近似硬球的系統。關於硬球系統，在六零年代末 Hoover 和 Ree 由理論計算與模擬預測當體積分量增加，硬球將會從不規則排列的液體狀態變成規則排列成結晶的固體(solid)，這個結凍相變 (freezing) 發生在體積分量 (volume fraction) $\phi=0.494$ ，溶化(melting)發生在 $\phi=0.545$ 。但粒子之間沒有吸引力，驅使結晶的力實際上是熵(entropy) [2]。這個現象抵觸一般概念，熵越大系統越“亂”，在此我們確看到熵越大，有序(ordered)的狀態的出現。這在當時也是一個爭議的預測。一直到八零年代，Pusey 和 van Megen 在膠體球系統成功地驗證即始粒子之間沒有吸引力，也能從液態變成固態[3]。要了解這個現象，先從了解熵 S 的定義：

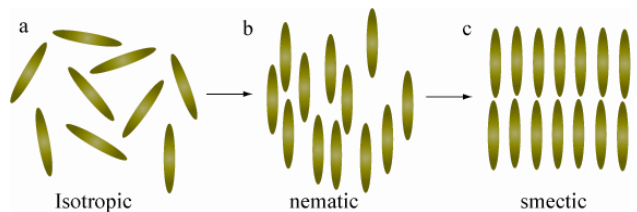
$$S = k_B \ln \Omega$$

其中 Ω 是系統可以存在的狀態數目。一個很直觀的解釋是膠體小球在液體裏進行著布朗運動探索可用的空間，當球多到互相擠靠，在排列整齊成結晶狀的狀態下，球反而會有比較多自由空間運動，也就是可存在的狀態比較多，所以在結晶相的熵(entropy)比非結晶相的熵還要高。同樣的原因，如果是膠體粒子形狀是柱狀(rod-like)，當體積比變大，相態會從等向性(isotropic)到向列性(nematic)到層列性 smectic[圖二]。因為在柱狀膠體粒子的布朗運動不但有位移的自由度(translational degrees of freedom)也有旋轉的自由度(rotational degrees of freedom)。所以當柱狀粒子密度多到旋轉時總是互相擋路，此時犧牲它們的旋轉自由度

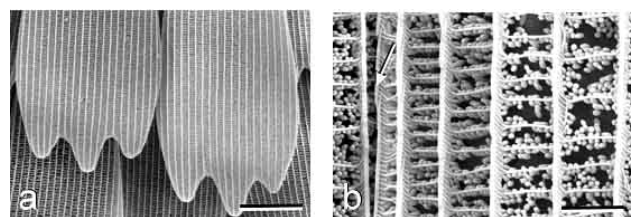
排列成同樣方向時，粒子的位移空間增加，整體的熵增加，當柱狀粒子濃度再增加，類似球狀粒子，空間位置上有序的排列出現。如果想成一個停車場內如何停最多輛車，還有增加車能開的自由空間，就能很直觀的了解這種排序現象。這種自發性的排列(self-assembly)更是非常引人的現象。自然界裏有不少有序的圖案[見圖三]，在這些有序圖案產生多少是靠這種自發性排列？我們能瞭解這種排列的過程和方法，利用相同的機制來排列奈米組件，達成真正由下往上(bottom-up)的製程嗎？



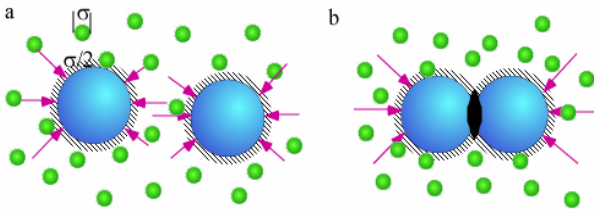
[圖一] 硬球的相圖。其中小圖示意微觀看到的狀態。是體積分量。



[圖二] 柱狀膠體相圖示意圖。左至右是隨著濃度增高會產生的相圖。



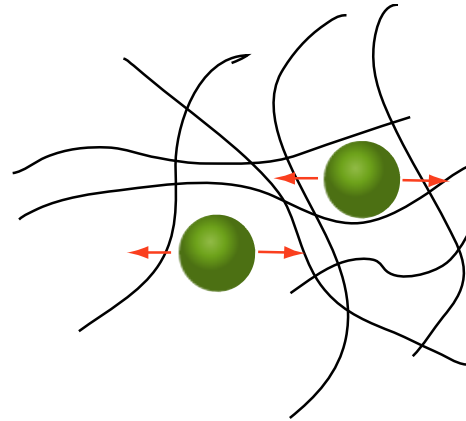
[圖三] 蝴蝶翅膀在電子顯微鏡下的圖案。在圖 a 中比例尺是 $20 \mu\text{m}$ 。在圖 b 是 $2 \mu\text{m}$ 。圖來源 <http://www.bio.leidenuniv.nl/~eew/G3/stages/Image8.jpg>



[圖四] 空乏力(depletion interaction)的來源。系統中若有大小兩種不同的粒子，在這裏我們考慮圓球。兩者之間的作用力如硬球作用力。小球直徑為 σ ，小球作布朗運動，撞擊著大球，相當於對大球施於滲透壓。從大球球心至大球半徑加小球半徑這範圍內(斜線區加上大球本身)，因硬球作用力，小球球心無法進入，所以該區稱作空乏區(depletion zone)，當大球距離夠遠(圖 a)，大球所受到的滲透壓是各方面均勻，但當大球球面之間距離小於小球直徑時，空乏區開始重疊，大球之間不容許小球的的存在，兩邊的滲透壓大於中間，造成兩個大球互相吸引，這個位能相當於小球的滲透壓作功，而小球能運動的空間增加了相重疊的空乏區的空间(圖 b 黑色區域)[5]。另一個考慮這個問題的觀點是直接考慮 a, b 兩種情形的熵，在 b 圖因為小球可運動的空间比 a 多，熵比較高。

在適當的狀態下膠體粒子可呈現硬球作用力，但多半的時候，他們彼此間有很多其他作用力，這些作用力影響它們的穩定性，如果粒子之間的吸引力遠大於熱動能 $k_B T$ ，粒子將相吸聚在一起，最終失去布朗運動而沉澱。早在十九世紀中 Faraday 就人工合成出金膠體奈米粒子(gold sol)，那些粒子目前在英國的博物館裏展覽著，還穩定的在溶液裏，悠悠地進行布朗運動。Faraday 發現溶液裏鹽的濃度過高時，膠體粒子會不可逆地聚在一起沉澱。一般而言膠體粒子在水裡是帶電的，粒子相斥以保持穩定性。而水裡有大量的正負離子，帶與膠體粒子相反電性的離子會聚集在膠體附近，屏壁膠體粒子所造成的電場，當屏壁距離過短，粒子之間的凡得瓦力克服彼此間的斥力，則膠體粒子將不可逆的相吸在一起(因為凡得瓦力的為能遠大於熱能 $k_B T$)，最終沈澱下來。瞭解粒子之間電作用力與凡得瓦力的理論多在二十世紀初完成，貢獻者有如 Schultz, Hardy, Helmholtz, Smoluchowski, Gouy, Chapman, Derjaguin, Landau, Verwey 和 Overbeek 等人。膠體作用力中有一個很特別與熵息息相關的作用力稱作空乏力(depletion interaction)，當系統裏混有兩種不同大小的膠體粒子時，小粒子的布朗運動會造成大粒子之間的吸引力，詳細解釋請見圖四。這作用

力清楚地闡釋了布朗運動，熵與滲透壓之間的關係。



[圖五] microrheology 的示意圖。布朗小球的移動與環境有關。這裏舉的例是小球在高分子網路裏(polymer network)。小球的晃動與高分子互相如何連結成網路有關。

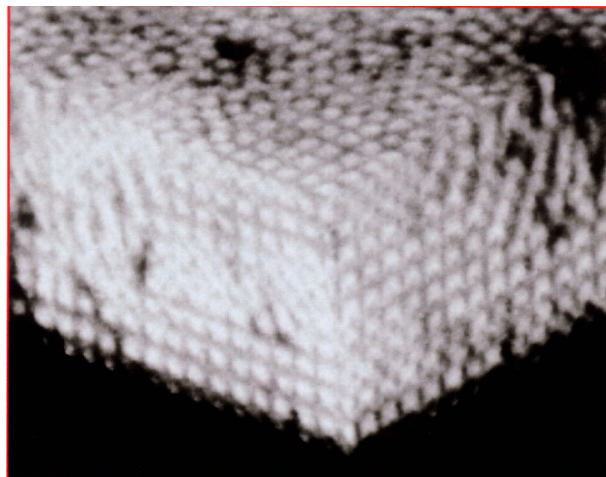
除了研究膠體粒子豐富的相態和彼此之間的作用力，科學家也利用它們布朗運動的特質來研究它們所在環境的特性。如果膠體粒子在純液體中，它的平均平方位移則與時間成正比，係數與液體的黏滯係數成反比。但如果膠體粒子在固體裏 -- 純彈性物質(elastic medium)裏，任何膠體粒子的熱運動將會被儲存成彈性能。而每一個自由度粒子有 $1/2 k_B T$ 的能量，所以當時間越久，粒子的平均平方位移會是常數，乘上彈性係數將會等於熱能 $1/2 k_B T$ 。許多物質既非純液體也非純固體而是兩種特性都有，將膠體粒子置入並觀察其行為[見圖五]，可以告訴我們該物質的特性。這個利用膠體粒子測量物質的彈性與黏滯係數的研究稱做小尺度流變學(microrheology)[6]，相對於巨觀的流變學(rheology)是從巨觀地外在施與應力來觀察物體的形變。Microrheology 的優點是研究量少的樣品或者單一細胞內，但仍有一些限制，例如物質必需是均勻的，否則在不同地方測量到的數值會不同。近來有另一個方法突破這個限制，觀察兩個膠體粒子之間的相關運動，當一個膠體粒子往左移動，在附近的膠體粒子很有大的機率會往左移。直覺能告訴我們這兩者之間的相關運動與之間的介質相關，經過理論分析，此測量量也能告訴我們物質的彈性與黏滯性，這個研究方法叫做 2-point microrheology[7]。關於這方面不管是實驗或理論，各方面研究是方興未艾，很多測量的結果沒有令人滿意的解釋，例如在一個非平衡態

的系統，要如何解釋不同粒子的相關運動，相信膠體粒子能帶給我們更多關於這方面的瞭解。

研究膠體粒子的實驗方法很多，接下來我把焦點集中在光學方法，略過大部分細節，有興趣的讀者可以閱讀更多參考資料。在早期多仰賴光散射(light scattering)，藉由光干涉測量系統在空間上或時間上的變化。若膠體粒子過小，能使用 X-ray 或中子散射，這樣的測量是大量平均(ensemble average)下來的結果，並且結果需仰賴模型來解釋，推算出物體的性質，而非直接觀測。在 Einstein 的論文有建議直接以光學顯微鏡來觀察，Perrin 也是以顯微鏡直接觀察。現在光學錄影顯微鏡(video microscopy)的發達，科學家能自動化記錄長時間的影像並且量化膠體粒子的位置，還有螢光顯像(fluorescence microscopy)的普及，科學家能看見遠小於光波長粒子如蛋白質或 DNA。還有光鑷子(optical tweezers)的發明及其應用在生物學上，科學家能用光鑷子來操控膠體粒子的位置與偵測極微小的移動，此技術在測量分子馬達(motor protein)的移動，精確度目前可達 DNA 鹼基對間距 0.34 nm (one base pair spacing) [9]。這十年來商業快速共軛共焦顯微鏡(confocal microscope)的出現，科學家們能追溯個別膠體粒子(particle tracking)在三度空間裏隨著時間的演化，許多過去無法觀查的現象，如結晶的過程或者玻璃的演化(glass)，現在都能看得一清二楚[圖六，10]，這些能直接觀察的特性在大部份原子或分子系統無法做到，讓膠體粒子變成研究多體物理的最佳利器。

雖然膠體粒子的布朗運動的發現是近兩百年前，微觀的解釋是一百年前的事情。但是這方面的研究從未停止，充滿了挑戰性的問題，許多具有創意的想法及應用。放寬角度來看，一個細胞體內是充滿了膠體粒子，這些膠體粒子的物理性質對細胞的影響是如何？如果細胞內到處都是布朗運動，為什麼它仍然能有序的執行它的生命過程？我們對這個自然界本質的了解還在淺顯的地步，到目前多半是在平衡系統。在非平衡系統，系統漲落(fluctuation)是如何影響系統的演化，還是個所知甚少的領域。至於這領域的應用更是

無限，就如前面所提，如何克服(或利用)奈米材料布朗運動，讓奈米元件大量的有序化，將是讓奈米科學工業化最重要的一步。只要持著與布朗，柏林和愛因斯坦等人相當的好奇，堅持與想像，可以期待在這個世紀在這方面做出重要與突破性的研究。



[圖六] 由共軛共焦顯微鏡照得的三維膠體晶體圖片[8]。

- [1] J. B. Perrin, Discontinuous Structure of Matter, Nobel Lecture, 1926.
- [2] W. G. Hoover and F. H. Ree, "Melting transition and communal entropy for hard spheres", *J. Chem. Phys.* **49**, 3609 (1968).
- [3] P. N. Pusey and W. van Megen, "Phase-behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres", *Nature* **320**, 340 (1986).
- [4] P. M. Chaikin & T. C. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge, 1995.
- [5] S. Asakura and F. Oosawa, "Interaction between Particles Suspended in Solutions of Macromolecules", *J. Polymer Sci.* **33**, 183 (1958).
- [6] T. G. Mason and D. A. Weitz, "Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids", *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1250 (1995).
- [7] J. C. Crocker *et al.*, "Two-point Microrheology of Inhomogeneous Soft Materials", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 888 (2000).
- [8] Keng-hui Lin *et al.*, "Entropically Driven Colloidal

Crystallization on Patterned Surfaces”, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1770 (2000).

[9] M. J. Schnitzer, S. M. Block, “Kinesin hydrolyses one ATP per 8-nm step”, *Nature* **388**, 386 (1997). S. M. Block, *Biophysical Meeting* (2005).

[10] E. R. Weeks, *et al.*, “Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition”, *Science* **287**, 627 (2000). U. Gasser *et al.*, “Real-space Imaging of Nucleation and Growth

in Colloidal Crystallization”, *Science* **292**, 258 (2001).

作者簡介

林耿慧, 賓州大學物理博士, 哈佛大學化學博士後研究員, 中央研究院物理所助研究員。

E-mail: khlin2phys.sinica.edu.tw

健仁氣體股份有限公司

一個以服務為經營宗旨的氣體經銷商

給您一個完整的氣體資訊 讓您的使用更安全



提供-----

工業用焊接氣體、醫療用、排氣
測試用氣體、各種比例混合氣、
各類稀有特殊用氣體 N_2O WF_6
 Xe LHe Ne SiH_4 Kr 等

【歡迎來電洽詢】

各類氣體相關零配件
液態低溫容器 壓力容器
新竹縣竹北市泰和里博愛街
760 巷 6 號
電話：(03) 5516256
傳真：(03) 5551732