

复杂而有序的软物质

厚美瑛

法国物理学家德·热纳 (P. G. De Gennes) (图 1) 在 1991 年获得诺贝尔物理奖时, 以“软物质”为题演讲, 首次用“软物质”一词概括所有“软”的东西, 包括普通的流体和当时美国学者惯常称呼的“复杂流体”, 从此推动了一门 21 世纪跨越物理、化学和生物三大学科的重要交叉学科的发展。



图 1 1991 年诺贝尔物理奖得主德·热纳

我们通常对软物质的理解, 直觉是指容易变形的东西。德·热纳取软物质这个名词也是出于这一层通俗易懂的寓意。自然界中软物质无所不在, 生命体是最显而易见的一类软物质。生物体的组成部分基本上也都是软物质, 例如细胞、体液、蛋白、DNA 等。日常生活和生产过程中软物质更是广泛存在, 例如橡胶、墨水、洗涤液、饮料、乳液及药品和化妆品, 等等。

对软物质这个词的理解虽然容易, 对它下定义可就没那么容易了。德·热纳当年的定义是对小作用起大响应的所有物理化学体系。英国的《软物质》期刊编委缪瓦德的定义更进一步指出所有由非共价键, 亦即不依赖电子间的共享, 而是靠正负电荷间的吸引力束缚在一起的物质称之为软物质。非共价键的吸引力较弱, 因之很小的力就可以将它打断。非共价键主要出现于超分子化学中, 包括有离子键、氢键、疏水相互作用和范德瓦尔斯力, 一般的量级在 1~5 千卡/摩尔, 与热涨落 kT 同一个量级。《软凝聚态物质》一书的作者英国谢菲尔德大学物理系

理查·琼斯教授则称所有处于简单流体和结晶固体状态之间的物质为软物质。

下面我们来看看软物质都具有哪些特性。

软物质的最主要一个特性是体系对外加的小作用能产生大的响应。德·热纳在他的《软物质和硬科学》一书中以印第安人的橡胶靴子为例: 2500 年前印第安人就知道把白色的橡胶树乳汁涂在脚上, 由于空气中氧的作用, 乳汁 20 分钟后就能凝固成为一双靴子。德·热纳以此为例, 证明软物质的状态能够通过微弱的外加作用而改变, 就如雕塑家轻轻地压一压大拇指就能改变黏土的形状。德·热纳最喜欢举的另一个例子是中国人 4000 多年前发明的墨汁, 碳黑用水调和就可以用来写字, 但是放置很久的时间后碳黑就会沉降, 不能维持均匀溶解于水中, 人们解决的办法是加一点胶在水中, 墨汁就能稳定很多年。为什么呢? 直到 30 年前人们因为了解了聚合物的稳定机制才认识到墨汁能维持稳定的原因, 对此作出了完满的解释, 这是因为胶中的长链分子——聚透明脂酸, 附着在碳粒上, 从而阻挡了碳粒的彼此接近, 碳粒因此不会凝集在一起了。这两个例子都显示出软物质的一大特性: 一点小的外加的物理或化学反应可以引起这类物质力学性质或结构等的极大变化。

软物质的第二个特点是其具有类似晶体的有序结构, 这可以在生物体、细胞、液晶、聚合物、胶体和颗粒体系中找到大量的例子。一般气体分子之间随机碰撞, 相互之间没有相关性, 液体分子之间只存在短程相关性, 只有晶格结构的固体才有长程有序结构, 而软物质虽有流体的特性, 却能具晶体的结构, 液晶就是最好的例子。

液晶是一种特殊的有机高分子化合物, 它有两种可熔温度: 在第一个可熔温度下, 晶体由固体变成“不透明”的液体, 而当温度再升高后, 它达到第二个熔点, 又可变成正常的透明液体。这样液晶材料能在一定温度或浓度的溶液中, 既具有液体的流动性, 又具有晶体的各向异性。

液晶的分子像拉长的小棍, 对电磁场敏感, 在外场作用下能规则排列, 使光容易通过; 不加外场

时排列混乱，能阻挡光线的通过（见图2）。因为它的这些特殊物理、化学、光学特性，液晶被广泛应用在轻薄型的显示屏技术上，是一种极具实用价值的软物质。

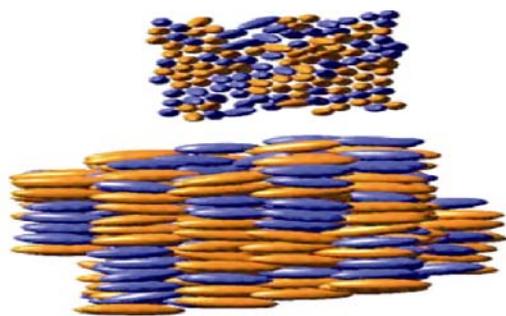


图2 液晶

上图是未加电磁场时的混乱排列，下图是电磁场下的规则排列

自然界无处不在的颗粒状物质也可看成软物质的一种，每个颗粒本身虽然是固体，但是大量的颗粒却能像流体一样流动，它具有上述所有软物质的特性。首先如果我们倾倒沙子，堆积沙堆，沙堆变得越来越陡峭，当沙堆的倾角大到一定程度后，即使只再增加一粒沙的重量也能触发沙堆表面的流动，甚至沙堆的全面崩塌！这是有名的沙堆模型的自组织临界现象，在此又是一个小的作用能起大的力学响应的例子。

颗粒流体还具有序结构的特性，常识告诉我们要想液体混合均匀，搅拌是一个好办法，但是对颗粒物质则不然，振动或摇动颗粒，颗粒会按大小、轻重分层；风吹沙面，不会抚平沙面，而会使沙面形成有序的沙波纹图案。这些都是软物质长程有序结构特点。颗粒体系的力结构也很复杂，力顺着力链网络分布的方向传播。因此颗粒物质内部受力是不均匀的，处于力链上的颗粒受到很强的力，而其旁边的颗粒受力可能很弱，甚至不受力！因此，处于力链上颗粒的任何局部的或微小的位置变动都可能引起颗粒体系力分布的很大变化，造成整体的坍塌。例如，在自然界，有时一些小的扰动就会引起雪崩和塌方的发生。

在温度和压力一定的情况下，对于固体和液体来说它的密度即可被确定。但对于颗粒物质来说，任何外力的介入，都可能引起它堆积的形状发生变化，形态的改变意味着密度的改变。而在相同的压力下颗粒的堆积密度可能产生两种变化：买米的时候，摇晃几下容器，就可以装更多的米，因为米粒之间的空隙被压缩，因此密度变大，使得体积变小，

这是外加作用使颗粒堆积密度增大的例子；但是挤压一袋致密堆积的沙子，颗粒挪动位置，反而会产生空隙，袋子会膨胀，体积变大，这是外加作用使颗粒堆积密度减小的例子。对于颗粒物质这些特性的理解，有助于我们对软物质这类开放体系的结构与动力学响应特性的认识。

第三个特点是软物质有复杂的力学响应特性，例如搅和黏土、牛奶和血液会出现剪切致稀的现象；而浓糖液和勾芡汁呈现的是剪切致稠，也就是搅得越快会越稀。蕃茄酱、蜂蜜、油漆和石膏等震凝性软物质的黏度会随搅动时间增长而变大，而润滑油等触变性物质的黏度则随时间越长而越小。以上这些物质都可归纳为胶体或聚合物。对于化学家而言，软物质几乎等同于聚合物和胶体。让我们来看看聚合物和胶体的特性。

聚合物（又称高聚物、高分子化合物）是由多个小分子通过聚合反应制得的（图3），具有不同的长链状结构，可分为无机聚合物和有机聚合物。无机聚合物包括塑料、涂料、粘合剂、合成橡胶等，有机聚合物可分天然聚合物，像淀粉、纤维素、蛋白质等，和合成有机聚合物，像聚乙烯、聚氯乙烯等。了解高聚物的聚集状态对了解高聚物结构与性能关系十分重要。聚合物的聚集态结构指的是大分子链间的排列和堆砌方式，大致可分为晶态和无定形结构。结构规整或链间次价力较强的聚合物容易结晶，如高密度聚乙烯。即使结晶度很高的结晶聚合物中也会存在一定的无定形区或结晶缺陷。结构不规整或链间次价力较弱的聚合物如聚氯乙烯等难以结晶，一般为无定形态。无定形聚合物在一定负荷和受力速度下，于不同温度可呈现玻璃态、高弹态和黏流态三种力学状态。玻璃态到高弹态的转变温度称玻璃化温度，是无定形塑料使用的上限温度，橡胶使用的下限温度。从高弹态到黏流



图3 聚合物

态的转变温度称黏流温度，是聚合物加工成的重要参数。

当聚合物处于玻璃态时，整个大分子链和链段的运动均被冻结，宏观性质变硬、脆，形变量很小，此时呈现一般硬物质的普弹形变性质。聚合物处于高弹态时，链段运动活跃，表现出软物质高形变能力的高弹性。当线型聚合物在黏流温度以上时，聚合物变为熔融、黏滞的液体，受力可以流动，并兼有弹性和黏流行为，称黏弹性。聚合物熔体和浓溶液搅拌时的爬竿现象、挤出物的膨胀现象和减阻效应等，都是黏弹行为的具体表现。高弹形变和黏弹性是聚合物特有的力学性能。这些特性与大分子的多层次结构和大分子链的特殊运动方式以及聚合物的加工有密切关系。聚合物在材料强度、硬度、耐磨性、耐热性、耐腐蚀性、耐溶剂性以及电绝缘性、透光性、气密性等方面的特点，是现今软物质新材料革命性地改变人类生活的重要基础。

胶体通常由两相或多相物质组成，这种混合物其中一相由微小粒子组成，这些粒子经常是聚合物分子，另一相可以是气相、液相或固相的连续介质。分散相粒子或液滴的直径约在1纳米至1微米之间。常见的胶体有肥皂泡沫、烟雾、淀粉胶、蛋白质胶体、豆浆、涂料、有色玻璃等。取决于连续介质处于气、液或固相，胶体可分为气溶胶，例如烟、雾、云；液溶胶，例如蛋白溶液、淀粉溶液；或固溶胶，例如有色玻璃。

胶体的重要性质之一是它的自组装性，它的自组装来源于熵的驱动，这是软物质的一个基本特性。物质的能量状态可以由体系的内能（ U ）以及温度与熵的乘积（ TS ）来共同描述。内能的变化与物质所受外力相关，硬物质受力改变的主要是其内能。对于软物质而言，受到很小的外力，体系即能产生很大的变化，内能在小的外力作用下不可能大，那么在一定温度下体系的熵必定发生巨大变化。也就是说，在软物质中体系的变化主要是由熵引起的，或者说熵占据了主导地位。软物质可称作是由熵驱动的物质。软物质的自组装行为即是所谓的熵力作用的结果，复杂的蛋白质分子会自行折叠成特殊的结构等。利用这些性质，我们可以制造许多有特殊性质的软材料，它们是硬材料难以取代的。

表面活性剂是一种特殊的胶体，由双亲基团组成，在溶液表面能定向排列，能使表面张力显著下

降，提高有机化合物可溶性的物质。胶束由双亲脂质分子组装而成，是表面活性剂在溶液中的浓度超过某一临界值后，其分子或离子自动缔合成的胶体大小的聚集体。

一些生物胶体的例子如高密和低密脂蛋白，呈现高度自主组装结构。难以想象的是小到生命体的最基本单元——细胞，其所具有的自组装结构都是极其复杂的。生命体系是最具代表性最复杂的软物质，有许多共性，除了复杂的以细胞为基元的自组织结构，它在时间上亦呈现多重周期性，有新陈代谢的特性，亦即需要输入能量和废物排泄，有长大和衰亡的特性，能适应和改变生存环境，对外界刺激产生反应（经常是通过动作），还能繁衍复制。

软物质的空间与时间尺度范围跨度极大（见图4），在介观尺度（约10~10000nm）范围内，通过相互作用可形成从简单的时空有序到复杂生命体一系列的结构体和动力学系统。它的对外界微小作用的敏感性、非线性响应、自组装行为等基本特性是硬物质所无可比拟的，呈现丰富的物理内涵。

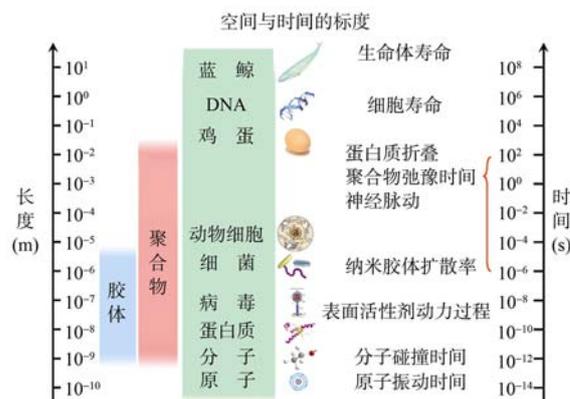


图4 软物质的时间与空间尺度

物理由20世纪的“硬物质”，如金属、半导体、陶瓷等材料的研究，进入了被称为生命科学世纪的21世纪。生命结构（DNA、蛋白质等）是建立在软物质的基础上。作为人类未来技术发展中的重要组成部分以及生命本身不可或缺的基石，软物质的许多未能被理解的行为和前所未有的广泛应用前景，使得软物质研究已经成为21世纪凝聚态物质研究的一个新兴前沿学科，具有极大的挑战性和迫切性，21世纪称为软物质科学的世纪也许会更贴切些。

（中国科学院物理研究所 100190）