

# 液态物理学发展概述

陆坤权\*

(物理研究所 北京 100080)

**摘要** 液态是物质世界的重要组成部分,液体可分为简单液体和复杂液体两类,复杂液体也称为“软物质”。本文对液态主要领域研究工作的发展和意义及其广泛应用背景作了概述。

**关键词** 液态物理学

液态在自然界、生命体和日常生活中大量存在。作为物质存在的一种基本形态,与固态、气态相比,液态具有特殊的结构、性质和变化规律。

## 1 简单液体和复杂液体

液体可分为简单液体和复杂液体两类。前者指一般液体和溶液。在这些体系中,原子或分子基本上是均匀地、无序地分布,呈现典型的液体特征。而复杂液体 (complex fluid),则是指混合液、悬浮液、胶体、聚合物、液晶、泡沫等,典型特征是组成的分子大,因而具有与简单液体不同的结构和特性。

复杂液体与简单液体的区别,除组成情况不同外,结构、性质也很不一样。在简单液体中,主要是近邻原子或分子间相互作用,作用长度为几个埃的范围;作用能大约为  $KT$ ,即热能量级;原子或分子运动到邻近位置的时间很短;施加任何切变作用都会引起液体流动,粘滞系数与切变速率无关,为牛顿液体。而复杂液体则有下列特征:分子或组成单元较大,尺度为几十埃或更大;相互作用能比  $KT$  大得多;分子或构体单元运动弛豫效应显著;粘滞系数与切变速率有关,一般为非牛顿液体。复杂液体中可呈现多种特别的结构形式,如自组织、分形、某些长程有序等。相应地,它们具有与简单液体不同的很多特殊物理性质。

## 2 液态物理——认识自然界基本物态的基础学科

液态物理包含的内容极广,这里先讨论简单液体。关于水、液氮,已成专门研究领域,本文不详述。

简单液体处于固态和气态之间,原子或分子有很强的相互作用而凝聚,但又是无序分布。液态物理沿用类似固体物理的理论和实验方法研究液体的静态和动态结构,相互作用和性质,

\* 物理研究所研究员

收稿日期:1998 年 8 月 5 日

以及液-固、液-气转变,液体表面、界面的结构和性质。

### 2.1 液态结构和性质

液体的性质,包括其密度、粘滞性、表面张力、扩散系数、电导等均与液体的结构因子密切相关。建立液态结构和性质的关系是认识液态本质的关键。

液态的无序结构常用相关函数描述,不同结合状态的液体,其原子间相互作用势不同,从硬球模型发展到液态的真实相互作用,才可有效地反映不同液体的实际情况。研究液体微观结构的方法,在实验上,主要是用 X 射线、中子散射和光散射,近年发展了用 XAFS 方法研究液态的结构。在理论上,可通过第一原理,分子动力学和 Monte Carlo 模拟进行计算。对于一些简单体系,已作了不少工作。

对于物质熔化后的结构和性质的研究,往往需在高温条件下进行,不易获得精确可靠的实验数据。例如 Si、Ge、Ga、Sb 等半导体,熔化后密度增大,并成为金属态,结构和性质的研究还很初步。液态中的金属-非金属转变也是很有兴趣的问题。深入认识液体的结构和性质,必然要涉及其电子态的研究。然而,研究液体的电子态在实验上困难较大。通常的光电子谱方法难以进行。用光吸收和 X 射线近边吸收谱(XANES)可开展这一研究。以其结构构型为基础,进行无序体系的电子态计算,也是一个重要方面。

### 2.2 液-固转变和液-气转变

自然界物态的变化是人们关注的问题。

熔化的热力学已为人们普遍了解,但晶体熔化的微观机理是长期争论而未解决的问题。熔化是怎样发生的,曾提出过不同的模型。Frenkel 和 Mott 曾分别提出空位浓度和位错密度在熔点附近突然增大的模型,均不理想。1910 年 Lindemann 提出的原子振动模型,认为晶体的原子振动振幅达到平均原子间距的 10% 左右时,晶体发生熔化,称之为 Lindemann 熔化定律。70 年代以后,有些人又对振动模型作了进一步的理论工作,目前这仍是较普遍接受的模型,但原子如何由晶体中有序排列变成液态的无序结构并未得到说明。要对熔化的过程和机理深入认识,重点是实验研究,应使用一些新的实验手段进行观测。谈到熔化,人们自然会提出这样一个问题:为什么一般观察不到过热熔化现象,即晶体总是在熔点熔化,而不是超过熔点才熔化。相反,液体结晶却可以过冷,有时可有很大过冷度。结晶时的过冷是由于晶核形成能的要求,这已了解得很清楚。熔化不需过热表明,在达到熔点前,晶体中已有某种液核形成。这种观点早在几十年前就已提出,称之为预熔化(premelting)。这种预熔化是值得深入研究的问题。

结晶、凝固的微观机制,结构、性质的变化,这些涉及晶体生长机理、材料制备过程,均有许多问题没有解决。仍需作大量工作。

液-气转变时能量和熵改变比液-固转变时大得多,性质发生根本变化。一般临界温度很高,给实验带来很大困难。目前获得较好实验数据的除水以外,是临界温度较低的元素 Hg、Cs、Rb、K、Na 等。

### 2.3 液体表面和液-固界面

表面和界面处的原子相互作用与体内很不相同,呈现特殊的结构和性质,受到广泛的关注。水表面的分子结构与内部的不同,这已被用非线性光学等实验方法观测到。晶体表面熔化(surface melting)是很有意思的现象。用离子散射、低能电子衍射、X 射线掠入射及扫描隧道显微镜等方法,对一些单晶表面进行研究。到目前为止,已观察到冰的(0110)、Pb(110)、Au

(110)、Al(110)、Ge(111)等表面在熔点之下就开始熔化。理论和实验表明,这种表面熔化和真正的固-液相变不同,因而将表面熔化层称为类液层(quasi-liquid layer 或 liquid like layer),对类液层的结构和性质还需作深入研究。另一方面,实验上也观察到,在有些情况下,液体表面可以发生表面结晶(surface crystallization),即在高于凝固温度(熔点)时液体表面形成二维的固体薄层,厚度为几个埃,而且是发生了一级相变。这是在具有链状结构的有机链烷中用掠入射 X 射线散射和表面张力测量进行观测的。

固-液界面的研究则更为困难。在晶体生长中有光滑界面和粗糙界面的生长,关于晶体生长的机制已进行了很多工作。然而,生长界面液体一侧的微观结构状况并不清楚。有一点是肯定的,固体表面原子与界面液体原子相互作用,使液体分子趋向于有序排列,具有某种近晶体结构的对称性,这还未得到实验的直接验证。真实的固-液界面很复杂,这是研究的难点。

在自然界气、液、固物质三态中,人们对气态和固态进行了深入的研究,已建立了系统完整的学科体系。相对而言,对液态的研究迄今还很不深入,认识液态这一基本物态的液态物理大有发展前景。

### 3 复杂液体——凝聚态物理的重要前沿

复杂液体也称为“软物质”(soft matter)。复杂液体中特殊的结构和特性引起了广泛的关注。不但有丰富的物理内涵,而且有重要的应用前景。一些悬浮液和混合液中,固体颗粒之间以及固-液之间有相互作用,或在外场作用下,可产生奇特的结构和性质变化。磁流体中的自组织行为,胶体颗粒在液体中的分形集聚等已是普遍了解的现象。电(磁)流变液在电(磁)场作用下可发生“液-固”转变,通过调节电(磁)场强度可实现软-硬连续可逆变化,被称之为“智能液体”。

微乳液(microemulsion)则是在表面活性剂作用下的一种重要的液-液分散体系,可形成热力学稳定的自组装聚集态结构。分散微区的尺寸为纳米到几百纳米,形态多种多样。在生命体中大量存在。这种复杂的液体结构和性质与一般液体很不相同。研究其界面特性、集聚、分散及相互作用规律是目前活跃的课题。

聚合物的溶液或熔体情况更为复杂。聚合物的分子很大,形成很长的链,这些链柔软而易发生相互作用和缠绕,因而呈现特别的弛豫性、结构形态和其他特性,在技术上有重要应用。对聚合物的研究已形成专门的学科。然而,对其许多基本特性的认识还在初始阶段。

液晶的研究取得很大进展并在技术上获重要应用,这里不再详述。

泡沫是液气混合物。气-液相互作用、泡壁形态及其运动变化规律呈现出许多值得探讨的问题。

沙堆也可认为是软物质。沙堆问题引起很大兴趣,是因为其独特的行为和广泛存在。研究沙粒流动、崩塌及自组织动力学涉及大小尺寸不同颗粒体系运动变化规律,有普遍意义。近年来成为非线性现象研究热点之一。

复杂液体组成和结构的复杂性,相互作用的多样性,柔软、弛豫和其他特殊性质是固体物理中没有遇到过的新问题。这些复杂物质状态、奇特的性质、丰富的变化、重要的应用背景和广泛的学科联系,吸引了愈来愈多的物理学家从事研究,已成为凝聚态物理学重要的前沿研究领域。

## 4 液态研究涉及多学科交叉,有广泛重要的应用背景

液态物理研究与化学化工、材料科学、生命科学及能源、环境、矿物学等发展紧密相关。

材料制备很多是以液态为母相,如冶金、玻璃制造、晶体生长、化工制品等。对液态的研究不仅能认识这一基本物态,而且直接关系到对材料制备机理的了解,物相的获取,质量和成分的控制,工艺的改进。对凝固结晶机制的认识也有助于了解矿物形成规律。许多化学反应、催化过程在液态进行。微乳液的研究对液-液萃取体系中油水界面反应、湿法冶金、氨基酸和蛋白质提纯及生物工程、纳米材料制备等方面均有重要应用。液体对生物体维系生命关系极大,养料和能量的输运,药物的作用均通过液体进行。生物体的体液、细胞、细胞膜等是分子自组装而形成的各种有序程度不同的复杂液体,其不同的结构具有特定的生理功能,对这些复杂液体结构和功能进行研究,对生命科学具有重要意义,是国际前沿领域的研究热点。液-固作用和液-固界面的研究对浸润、腐蚀、润滑及渗透等的认识和对工农业生产、石油探采等技术发展均很重要。电(磁)流变液是一种新型的智能液体,可以在流体和固体之间、软-硬之间进行快速、连续、可控、可逆的转变。这种电(磁)流变液用于机-电一体化、智能化控制、传动、阻尼等方面,比现有技术有很大优越性,有可能开拓一个新兴技术领域。

日常生活中的食品、饮料、药品、化妆品、洗涤剂、墨水、胶水、油漆等很多都是复杂液体。对复杂液体的研究也与人们的生活密切相关。对沙堆的研究必将促进认清某些地质现象和改善矿物、粮食储运等问题。

## 5 液态物理——21 世纪的重要学科

近几十年来,对水、液氮、液态金属的研究做了不少工作,液晶的研究取得很大进展,并仍是活跃的研究领域。但从总体上讲,液态物理受到比较大的重视还是近年的事。这是科学技术和社会的发展趋势和需要所决定的。第一次关于液体研究的专门国际学术会议于1990年在欧洲举办,之后成为例会,每3年召开一次。西方各国在液态物理方面的研究愈来愈受到重视。关于液态物理研究的学术论文增加很快。

液态物理是凝聚态物理的重要组成部分,其对象广泛、内容丰富的程度可与固体物理相比。然而,与人们对气体和固体的认识相比,对液体的研究还不深入。这主要是由于研究液体存在理论和实验上的困难。随着实验技术的发展,以及理论和计算能力的提高,特别是社会和技术发展的需要,推动了液态物理的发展。近年来,愈来愈多的物理学家投入到液态研究领域,并形成多学科的交叉。我国液态物理研究近年发展较快,在一些领域已进行了较深入的工作,有一定基础。完全有理由认为,在21世纪,液态物理学将会成为一门重要的、内容丰富的学科。

### 参考文献

- 1 J. E. Enderby, D. M. North, P. A. Egelstaff. *Philos. Mag.*, 1966, 14: 961.
- 2 Y. Wang, K. Lu, C. Li. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79: 3664.