

狹縫中的流體

文/詹佳玲、伊林

本集為電漿特集，各位一定覺得奇怪為何會有此看來相去甚遠的題目，謹請各位耐心等待。

一、狹縫中的流體

在我們的生活經驗中，液體的行為迥異於固體，固體受到微小外力時產生彈變(elastic deformation，即外力移除時回到原形)，僅在外力大於一臨界值時才產生塑變(plastic deformation，即外力移除時仍維持受力改變的形狀)；而液體不論外力大小均可產生塑變，無彈性可言，故老子甚讚水之柔弱。上述的特性亦為判斷物質是否處於液態或固態的基準。因此，液體可充盈於任何形狀的容器中，變化無端，無怪乎智者樂水；而流體力學的問題，亦成為物理中難解的重要課題。我們在此可提出一個基本的問題，塑變與彈變的微觀起源點究竟為何？

若將液體置於狹縫中，並減低狹縫的寬度，液體是否仍保持獨具的塑變特性？研究者做了一個簡單的實驗如下：將侷限液體的二平行夾板相互沿剪切向交變移動，量測液體作用在侷限板上的反應力，同相位的力為彈力，九十度異相的力則為黏滯力 [1]。研究的結果顯示，當狹縫的寬度逐漸降低時，液體越變越黏。而在數埃寬度時，液體展現與在巨觀寬度侷限下迥異的特性：當二板的位移幅度小於數埃時，彈力為主要的反應力，反之，黏滯力為主要的反應力。換言之，在極狹縫中的流體，對小幅度的剪切擾動，展現如固體般的彈性反應。

上述的結果，對工業應用言，液體在奈米級的器件中無法再做為一有效的潤滑劑，是一個壞消息；但對從事基礎物理研究者而言開啓一有趣課題。研究者對不加擾動的狹縫液體又進行了連串實驗與數值模擬，發現了下列有趣結果：當狹縫寬度降低時，臨侷限板邊界的液體分子傾向沿侷限板排列成整齊的層狀

結構(約三層)；當狹縫寬度降至約六倍分子間距以下，所有分子排裂成層狀結構，且系統的馳豫時間大幅增加，動力行為變得十分遲緩。為何液體在小尺度的侷限下不再像液體？動力行為的遲緩現象是否與黏滯增強有關？其微觀的結構與動力行為究竟與在大尺度下有何差異？穩定外加剪力驅動下，其速度是否仍隨剪力大小維持線性關係且其流場梯度是否仍如在巨觀侷限尺度下般與橫向位置無關？上述諸問題的微觀源頭為何？均為有趣的基礎物理問題；不幸的是自然界中的液體分子間距太小，無法透過直接觀測，探究液體間在分子尺度的微觀結構與動力行為，上述的層狀結構與動力遲緩實驗，多半透過 X 光或中子散射進行 [2,3,4]。

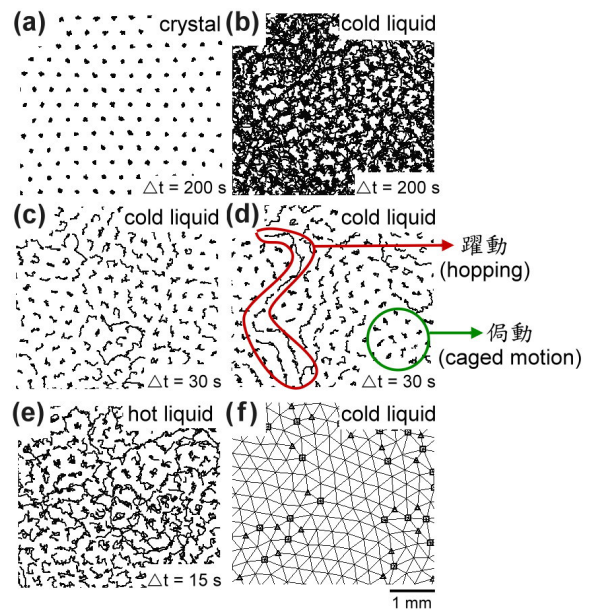
從理論的觀點，上述的現象亦為一極大的挑戰。處理液體或流體的問題，有兩種手法，傳統上，我們將之視為連續體，可用 Navier-Stokes 偏微方程處理之，其非線性項即令人頭痛不已，而降到介觀小尺度時，連續極限的概念，不再適用。換言之，離散的分子，令人無法再將液體視為均勻的連續體；液體的密度與固體相近，分子與分子間的作用力，仍然強大，而分子的質量甚小，背景的熱擾動無法再被忽略，其動力行為，是一個複雜的非線性多體問題，連續的一條 Navier-Stokes 偏微方程將被無窮多條相耦合的 Langevin 全微方程所取代，看來尺度減低，困難反增。

二、微粒庫倫液體

理論上雖困難重重，在實驗上卻有突破。我們在一九九三年，於中大物理系複雜系統實驗室展開了一個新的實驗 [5]。將 SiH_4 與氧氣同時通入數百 mTorr

Ar 氣體的 rf 電漿系統中，企圖利用調制 rf 電源輸出的 duty cycle，透過電漿增益的化學反應，合成奈米至微米尺度的 SiO_2 微粒，並探討微粒的材料特性。然而發現微米尺度的微粒，因攜帶大量負電荷(每一微粒可帶約一萬個電子)，因靜電力與重力相互平衡，故粒子可懸浮於電漿中，形成微粒電漿(dusty plasma)。若有效的壓制背景電漿的熱擾動，透過微粒間的強大庫倫交互作用力，懸浮微粒可排列成整齊的晶格結構，如微增熱擾動可將之融解成液態結構。微粒的間距約在次毫米尺度，馳豫時間約數十秒，若適當的調空系統參數，微粒可沿重力方向排列成鍊狀結構，形成近似二維流體，可以透過光學顯微鏡，與數位影像處理法，同時長時間追蹤與觀測每一微粒的軌跡。此種因透過庫倫力相互作用，稱為庫倫液體。此系統構建了一個從電漿通往凝體物理研究的實驗平台，可利用其模擬與瞭解二維流體在 kinetic level 微觀動力行為。

為了要瞭解在小尺度侷限下的問題，得先構建大尺度侷限下，粒子的微觀動力圖像。圖一(a)所示為兩百秒曝光時間下的微粒電漿晶格，微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。而圖一(b)為將此固體升溫至液態所獲得在同曝光時間下，粒子的運動軌跡，以供比對參考。圖一(c)和(d)顯示以連續兩張三十秒曝光所得較冷的微粒液體運動軌跡，可以清楚的看見粒子在較短的曝光時間下，進行時空上非同質的運動行為與間歇性的結構重整。圖一(e)為較熱液體在更短曝光時間下呈現更頻繁的躍動。在強耦合系統中，強大的粒子交互作用力與背景的隨機熱擾動相互競爭，影響微觀動力行為。交互作用力，為粒子間交互傳遞訊息的管道，逼使相鄰粒子處於同一狀態，為粒子間同調性的源頭。每一粒子對所環繞的鄰近粒子運動均造成拓樸侷限(topological constraint)。而粒子的質量極小，外界的隨機熱擾動不可忽略，其提供粒子擺脫侷限的泉源。因此在低溫的固態，熱擾動無法提供足夠動能，跨越最鄰近環繞粒子侷限的能障，因此僅能在環繞粒子造成的侷限阱中進行小振幅的隨機運動，稱為侷動(caged motion) (如圖一(a))。但增溫融至液態後，粒子除了進行小幅



圖一：(a) 在200 秒曝光下的微粒電漿晶格，(b) 同曝光時間下的微粒電漿液態，(c)，(d) 較冷液體在30 秒曝光下液體的運動軌跡呈現時空非均勻性，(e) 較熱液體在15 秒曝光時間下的運動軌跡。(f) 較冷液體相對應的空間結構圖，三角形符號與方形符號各自代表五鄰或七鄰的結構缺陷(相較於標準晶格六鄰而言)。

侷動外，亦可累積數次建設性的熱擾動(constructive thermal perturbation)能量，跨越侷限能障至鄰境的新穩定態，稱為躍動(hopping)(如圖一(b))。而粒子一旦產生躍動，將透過交互作用力，將動能傳至鄰近粒子，因其本身能量的耗散，進入新的侷動狀態。若鄰近粒子的能量亦離能障不遠，則因接獲躍動粒子傳出的動能後亦可躍動，並再傳能量至其相鄰粒子，產生一連串的集體躍動。因此，在圖一(c)和(d)中，可以看到小塊的侷動區，粒子排列成較整齊的三角晶格結構，尺度約三個粒子間距(如圖一(f))，其三角形與方形符號各自代表了五鄰(fivefold)和七鄰(sevenfold)的結構缺陷(defect) (即表示該點比六鄰的標準晶格點少一個或多一個鄰近粒子)；而環繞侷動區的則為由數個粒子所進行的繩狀(string-like)或環狀(cyclic)的連串集體躍動[6]。

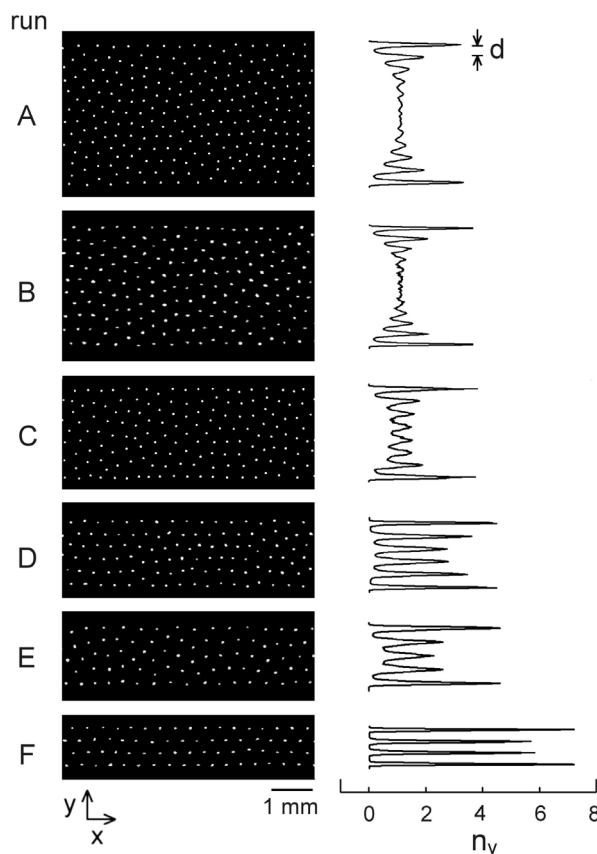
從系統的秩序性言，交互作用為秩序性的源頭，因此在低溫時形成整齊的晶格結構；而熱擾動為破壞秩序性的源頭，其誘發的集體躍動，形成結構缺陷，

造成局部的結構重整(structural rearrangement)。隨時間進行，各區透過持續的侷動與躍動程序交變進入穩定有序晶格結構與結構重整狀態，並伴隨著結構缺陷的產生、運動與消滅(如圖一(f))。當時間夠長累積夠多集體躍動後，粒子長時間的位移看來極度無序(如圖一(b))，此時間尺度即為系統運動熱平衡所需的馳豫時間。交互作用力與熱擾動互相競爭下，不論侷動區的三角晶格尺度或集體躍動尺度均約三個粒子間距，因此空間的關聯長度亦約三個粒子間距。

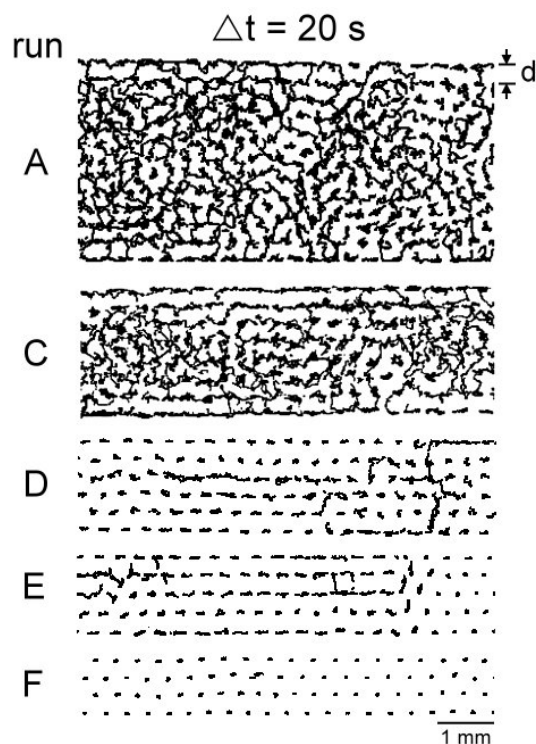
三、流體變成像固體？

瞭解了上述基本微觀運動圖像後，不難回答在開場介紹時所問的液體在極狹縫中行爲的諸問題。我們的實驗顯示，當狹縫寬度降低時，臨系統邊界約三個粒子間距，粒子排列成較整齊的層狀結構，其運動軌跡亦以沿邊界方向運動為主，然而離邊界超過三個粒子間距的粒子，則仍呈現如圖一(c)或(d)的集體躍動行爲。如果我們將系統分成很多沿邊界方向的橫條，統計各橫條中的粒子平均數目，則可的橫向(y 方向)的粒子密度分佈機率圖(如圖二)，在邊界旁較窄與高幅的震盪，顯示粒子沿邊界的層狀排列，而三數層後就形成未加邊界侷限時之無序結構 [7]。當侷限寬度降至六或七個粒子間距左右(如圖二 run C)，液體全區均展現層狀結構，上述行爲與先前他人透過電腦模擬與 X 散射所得的結構排列相吻合。何故？由圖一所得之交替侷動與集體躍動的物理圖像出發，外加的邊界會提供額外的拓樸侷限，壓抑分子垂直於侷限邊界方向的橫向(y 方向)躍動。因此，粒子僅能沿邊界運動，排列成層狀結構，因液體關聯長度約三個粒子間距，故層狀結構的層數亦同。對離邊界遠過三個粒子間距的粒子，橫向運動不再受邊界抑制，故展現均向性躍動，層狀結構不復見，密度橫向分布亦不再震盪。當侷限寬度降至六或七個粒子間距，中間均向躍動區被夾殺，邊界效應延至全局，故全局均展現層狀結構，稱為層化轉變(layering transition)。因全局的橫向躍動均受邊界壓制，集體環狀躍動的機率亦大幅降低，粒子運動也隨之減緩(見圖三)，因此粒子的馳豫時間也逐

漸增加，此稱為層化造成之動力遲緩(layering induced slow dynamics)。換言之，當寬度小於六層時鄰近粒子侷限與邊界侷限所造成的共同拓樸侷限效應，大幅壓制可能的躍動途徑，動力行爲因而變緩，輸運率(transport rate)也隨之降低，種下黏滯升高的原因。若把侷限寬度持續降至三個粒子間距(如圖二 run F)，所有的躍動均被壓抑，全區展現如晶格般整齊排列結構，系統因此固化，近乎失去塑變特性。

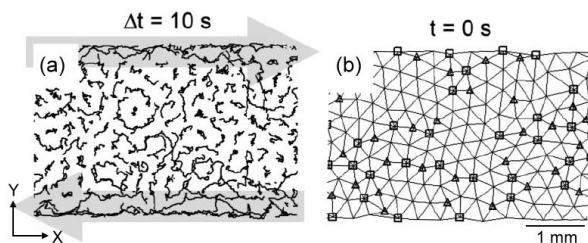


圖二：左欄為粒子在狹縫中典型的快照圖，run A到F代表狹縫間距(d)由11個粒子間距降至3個粒子間距，右欄為橫向(y 方向)的粒子密度分佈機率圖(n_y)，每個密度分佈機率(n_y)都經過10,000張的影像統計分析得知。



圖三：在20 秒曝光時間下，粒子在不同狹縫寬度下(從11 個粒子間距到3個粒子間距)的運動軌跡圖，可看出粒子的運動逐漸被邊界抑制。

四、外力下的流體

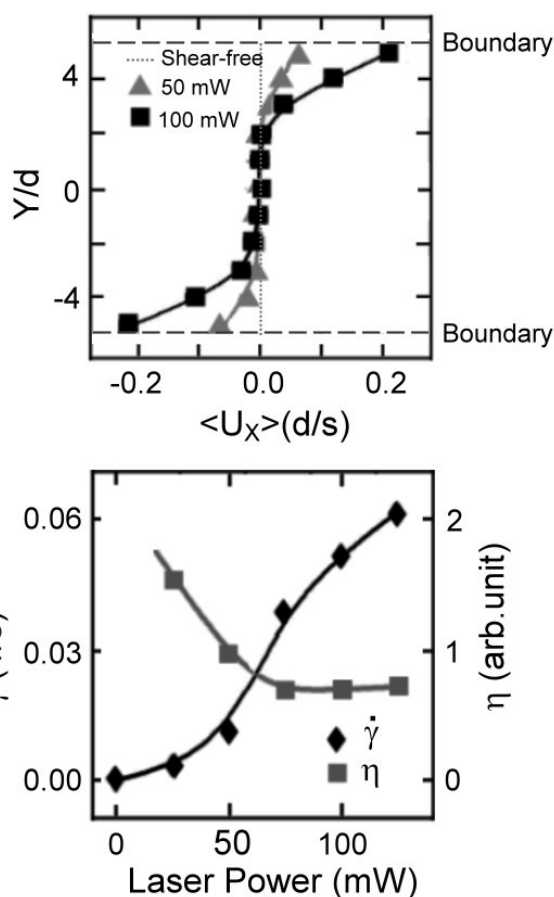


圖四：(a) 在10 秒曝光下，庫倫液體受到外加剪力的運動軌跡，兩條灰色箭頭代表兩條雷射束的位置與傳播方向。(b) 在時間為第0秒時相對應的空間晶格結構圖

現在讓我們進一步探討狹縫中液體在外力下的反應。我們利用兩條平行但方向相反的雷射束沿著最外層粒子，透過輻射壓力，施以恆定剪力，推動液體(如圖四(a))，而圖四(b)為時間於第零秒所對應的空間結構。圖五(a)顯示縱向(x 方向)的平均速度($\langle U_x \rangle$)，隨橫向(y 方向)位置改變的空間分佈，並不若侷限於二平行板間的牛頓流體(Newtonian fluid)在恆定剪力下，呈現線性分佈，反之，呈現 S 型曲線(如圖五(a))。此外，在臨邊界三個粒子間距的區域擁有高切變率(shear

rate)，中間帶切變率趨於零，此現象稱為剪帶(shear banding) [8]。由於外加剪力，強化了熱擾動所引發的集體躍動，進而釋放了儲存於微粒間的局部剪力(shear stress)與剪能(shear energy)，故外力無法線性地傳至系統內部，造成外部的高切變率帶與所夾之中間低切變率帶。但為何剪帶寬度也約三個粒子間距呢？難道三個粒子間距在此是一個神奇數字？

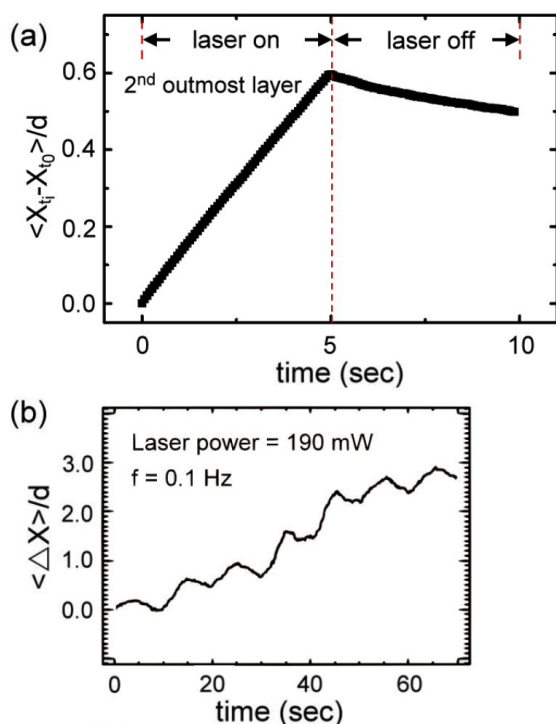
再者，隨著我們逐漸提高外加恆定剪力(即提高雷射輸出功率)時，剪帶現象依舊存在，但其S狀流場愈加陡峭(如圖五(a))。若任取一層(例如最外第二層)來量測切變率與外加剪力之關係，亦可得似S型的非線性成長曲線，然其黏滯係數(即切變率剪力) (shear rate/shear stress)卻隨之遞減(如圖五(b))，此稱為剪薄



圖五：(a) 在不同外加剪力(即不同雷射輸出功率)下，縱向(x方向)的平均速度($\langle U_x \rangle$)，點線代表未施剪力，三角形符號代表50 mW的雷射輸出功率，方形符號代表100 mW的雷射輸出功率，而虛線代表狹縫的兩邊界。(b)在不同外力下，平均切變率與黏滯係數之關係， $\dot{\gamma}$ 代表平均切變率，而 η 代表黏滯係數。

(shear thinning)現象。何也？因隨外力增加，粒子越過侷限能障機率大增，進而產生頻繁的崩盤式集體躍動，導致橫向(y方向)輸運率劇降，故隨著切變率增大，黏滯係數也逐漸變小。

上述現象並非只存於本系統，在一般高分子或黏土等材料也可觀察得知。但礙於實驗觀察尺度，一般高分子系統甚少能直接觀察且深入至微觀尺度瞭解其結構重整的行為。



圖六：為粒子從臨邊最外第二層平均一週之縱向(x 方向)位移，可清楚看出僅部分粒子彈回。(b)最外第二層某一粒子沿縱向(x 方向)位移的時間演化。

但是為何隨著侷限寬度減小，液體獨具的塑變特性會逐而被彈變取代？其理由並不難想像，我想讀著們也略猜出一二。其一切源由都與在外力下，拓樸侷限與隨機熱擾動交相競爭是否引發拓樸結構重整有關。未被狹縫侷限的液體，略施外力，即可強化隨機熱擾動造成的躍動與結構重整，各局部的結構記憶消失(即不再保有與其近鄰粒子的相對拓樸結構)，因此若長時間施以外力，將造成塑變。相反地，狹縫寬度降低，強化拓樸侷限，導致粒子躍動途徑減少，結構重整不再頻繁。因此，部分區間雖被施力後結構遭受

扭曲，但仍維持先前的拓樸記憶，故當外力消除後，該區仍可彈回並恢復原來的拓樸狀態；而部分拓樸記憶消失的區間，便不再彈回，因此狹縫中的液體受交變剪力後，整體平均呈現黏彈性(visco-elasticity) [9]。如何證實？將上述實驗系統的兩條雷射束週期調空(施以交變剪力)，推動液體。圖六(a)顯示從最外第二層粒子平均縱向(x 方向)位移(經平均五十週時間週期)，而圖六(b)為最外第二層某一粒子沿縱向(x 方向)的位移隨時間演變，可以清楚看出，部分週期中粒子可彈回，部分則否。由上圖得知，當狹縫的寬度逐漸降低時，液體不再單單擁有隨外力改變而產生任意塑變的特性。

五、都是尺度惹的禍

我們利用微粒庫倫液體系統去模擬當自然界中的液體被置於數個分子尺度大小的狹縫中之動力行為。我們發現彈變與塑變並非固體或液體各自獨具的特性。當實驗觀察尺度與系統特徵尺度相較不遠時，即使是液體，也能同時擁有黏性與彈性，但因真實液體的馳豫時間實在太短，很難在一般實驗中直接觀察上述特性，因此本系統提供一個實驗平台，比擬其微觀運動與結構重組。在粒子交互作用力與隨機熱擾動競爭下，三個粒子間距為本系統有序傳遞訊息的尺度，此亦為空間的關連特徵長度(同維持空間的記憶尺度)，故侷動區的三角晶格尺度、集體躍動尺度、層化寬度與整齊邊界所受穩定外力推動的訊息僅能較有序的傳遞三個粒子間距。此外，許多複雜流體，如高分子黏土、膠體溶液、泡沫等，亦能觀察到黏彈特性，是基於該系統的分子尺度甚大，或其形狀特異，互相糾結，擴展空間的特徵尺度，相對地也延長了馳豫時間，這就是為何黏彈性在複雜流體比一般流體(例如：水)中較易觀察發現。事實上，不論是固體或著是液體要呈現彈變、塑變或黏彈反應，都決定於該系統的時空特徵尺度。總結，一切都是尺度惹的禍。

參考資料：

- [1] S. Granick, Phys. Today **52**, No. 7, 26 (1999).
- [2] M. Heuberger, M. Zach, and N. D. Spencer, **292**, 905 (2001).
- [3] A. L. Demirel and S. Granick, Phys. Rev. Lett. **77**, 2261 (1996); J. Chem. Phys. 109, 6889 (1998).
- [4] J. Klein and E. Kumacheva, Science **269**, 816 (1995).
- [5] J. H. Chu and Lin I, Phys. Rev. Lett. **72**, 4009 (1994).
Lin I, W. Y. Juan, and C. H. Chiang, Science **272**, 1626 (1996).
- [6] Y. J. Lai and Lin I, Phys. Rev. Lett. **89**, 155002 (2002)
- [7] L. W. Teng, P. S. Tu, and Lin I, Phys. Rev. Lett. **90**,

245004 (2003)

- [8] C. L. Chan, W. Y. Woon, and Lin I, Phys. Rev. Lett. **93**, 220602 (2004)
 - [9] M. H. Chang and Lin I, New Journal of Physics **5** 16.1-8 (2003)
-
-

作者簡介：

詹佳玲，國立中央大學物理系博士班學生

Email: dustyplasma@hotmail.com

伊林，現職國立中央大學物理系教授

Email: lini@phy.ncu.edu.tw