

文章编号: 1000-5889(2004)02-0133-03

二元胶体的熵驱动相变

李延龙, 陈玉红, 冯旺军

(兰州理工大学 理学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 利用二元胶体的硬球模型, 讨论了胶体的熵驱动相变机制, 排斥体积发挥了重要作用, 增加小球的自由体积, 导致系统的平移熵增加, 同时系统的混合熵减少, 随着溶液浓度增加, 必须保证小球有足够的平移熵, 导致系统相分离的发生, 溶液呈现宏观有序.

关键词: 胶体; 熵驱动; 相变; 晶化

中图分类号: O414.13 **文献标识码:** A

Entropy-driven phase transitions in binary colloidal mixture

LI Yan-long, CHEN Yu-hong, FENG Wang-jun

(School of Science, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: Making use of the hard sphere model in binary colloid, the mechanism of entropy-driven phase transitions was discussed, where the excluded volume plays an important role. Increasing the free volume of small spheres (namely, the excluded volume decreasing) will raise the translational entropy of binary colloid system, at the expense of lowering the mixing entropy. As the solution concentration increasing, it is necessary for the small spheres to have a high enough translational entropy to make the phase separation occur and the suspension be macroscopically orderly.

Key words: binary colloidal; entropy-driven; phase transition; crystal

软物质的研究在过去 20 多年有了非常大的发展, 以法国著名物理学家 Gennes 在 1991 年获得诺贝尔物理学奖为标志, 软物质研究作为物理学的一个重要研究方向得到了广泛的认可, 目前发表于各类物理学杂志的有关软物质的研究论文逐年增多. 所谓软物质, 即物理性质在小的外力作用下能产生很大变化的凝聚态物质.

软物质研究的对象十分广泛和复杂, 是一项物理学、化学、材料科学和生命科学交叉的学科领域. 目前该领域的许多问题还缺乏清晰的物理图像和机制, 对软物质表现出的许多宏观性质的微观机制的认识还处于起步甚至是空白阶段, 还没有找到能描述或近似描述软物质的运动的理论和规律^[1]. 如软物质的相行为和受约条件下纳米结构制备仍依赖于经验调节, 亟待建立完整的物理机制; 在从小到大的自组装过程和复相分离过程中动力学效应和熵效应

很少考虑, 而这两个因素对软物质自组织的后期演化生长动力学起着至关重要的作用. 人们认为动力学流动、熵效应和涨落等因素不利于系统出现有序结构, 但在软物质中往往观察到由于动力学效应、熵效应和外界涨落的引入, 软物质系统在纳米和亚微米尺度下观察到高度有序结构的形成^[2~4].

软物质的基本特征使得软物质在各种互作用、外力和熵驱动下显示出丰富的自组织现象, 软物质的自组织行为比硬物质的自组织更为复杂, 许多材料及生命物质都是通过自组织、自组装 (self-assembly) 得到的, 动力学效应和熵效应常常克服复杂相互作用的影响以辅助自组装、自组织过程的顺利进行. 本项目对新材料的制备、新结构的实现、自组装纳米材料的控制和设计具有十分重要的意义, 也为材料工业可持续发展提供一定的物理基础. 当前, 自组装已成为从小到大合成纳米和亚微米材料的基石, 特别是生物和多种有用的日常物品制备的必要手段. 近来软物质研究的热点^[1,5,6]主要集中在从简单的有序结构到复杂的结构 (如海绵状或有序的复

收稿日期: 2003-04-07

基金项目: 甘肃省自然科学基金(ZS022-A25-020)

作者简介: 李延龙(1964-), 男, 甘肃金塔人, 副教授, 硕士.

杂液晶相)相变过程的统计物理研究,超分子自组装和分子聚集形成各种有序程度不同的结构(如胶体、微乳液、液晶等)过程中,随着分子浓度的增加有序结构发生变化的相变机理仍是今后软物质研究的基本问题.悬浮胶粒、微乳液或分子聚集体之间相互作用导致进一步的有序化过程,生物大分子的折叠及晶化过程是今后软物质研究的主要方向.本文主要讨论了熵在二元胶体溶液相变过程中的驱动作用.

1 胶体的熵致相变

熵用来度量系统的有序无序程度,根据 Boltzmann 表达式,系统的熵为

$$S = k_B \ln W \quad (1)$$

其中, k_B 是 Boltzmann 常数, W 是与宏观状态对应的微观状态数.熵越大,表明系统的无序程度越高,混乱程度越大.由热力学第二定律知,系统从无序相到有序相的转变,必须要求系统熵的损失由系统内能的降低来补偿,这不同于能致相变,如各向同性的无序液体到有序晶体的相变过程,从各向同性液体到有序晶体的自发相变要求冻结过程必须充分降低系统的内能来抵消熵的损失,这种相变过程是靠能量驱动的,称为能致相变.但实际上也存在另一种相变,即熵致相变,系统的内能对相变无贡献,自由能降低的唯一渠道是熵增加,即微观无序度增加,从而导致宏观状态趋于有序,如熵驱动下的胶体晶化和相分离等.通常人们认为,熵增加必然导致无序度增大,但实际上微观无序度的增加也可能导致宏观有序度的增加.

熵是胶体有序化的驱动力^[7].考虑系统内能是温度的函数,在温度不变的条件下,内能保持不变,而降低自由能唯一的办法是通过增加熵来实现.硬球模型是研究二元胶体熵致相变较理想的方法.下面讨论胶体聚集过程中的熵致相变.

胶体系统丰富的相行为似乎必须用粒子间复杂的相互作用来解释,但由实验知道,决定胶体系统相行为的主要因素是胶体接触引起的排斥相互作用,因此断定,熵是胶体有序化的驱动力.早在 1949 年, Onsager 指出,在浓度足够高时,取向有序导致的熵损失由自由体积增加引起的平移熵增量来补偿.对硬球组成的胶体系统,其晶化过程也可以类似地考虑.如胶体晶化导致位置有序的混合熵降低,而混合熵的损失由胶体聚集后小颗粒自由体积增加所产生的平移熵补偿,不论是胶体球和棒,还是大小胶体球组成的胶体系统的相变过程中,自由体积效应都是明显的.即熵是类似排斥粒子聚集和有序化的驱动

力.

2 胶体模型

一个热力学系统的平衡态由系统自由能 $F = U + TS$ 的极小值决定,其中 U , T , S 分别是系统的内能、温度和熵.对硬物质系统来说,相互作用内能对自由能的贡献远远超过熵对自由能的贡献,故物质的结构和性能主要由内能来决定,热涨落仅仅是一个微扰因素.但对软物质而言,相互作用内能比较小,系统结构发生变化时,内能几乎不发生变化,即系统在外部微小扰动下就可产生复杂的变形,热涨落对系统的结构和行为起着决定性的作用,系统的特性在很大程度上决定于系统的熵.

胶体颗粒的尺寸在纳米到微米之间,比原子的尺度大得多,故量子效应并不重要,同时常温下存在布朗运动,不致在引力作用下很快趋于沉淀.下面讨论胶体微粒的行为.较简单的数学模型是硬球模型,即把胶体微粒看成大小相同的硬球,这一模型通常用于描述系统的液相行为.

考虑二元胶体系统,由两种半径分别为 R 和 r 的胶球构成二元硬球混合物,胶球之间只存在接触排斥相互作用.系统混合熵要求大球要均匀分布在小球背景中.实验表明,只要大小球半径的差别足够大,在一定的浓度条件下,胶体系统必然发生相分离,即所谓的晶化.

3 二元胶体系统相变的熵驱动机制

胶体系统通常被认为是由某类物质构成的微小颗粒分散在另一类溶液中,颗粒的尺寸一般在几纳米到微米之间,有球状、柱状或其他形状,这样的颗粒比原子的尺度大很多,使得量子效应并不重要,但同时又足够小,在常温下可以出现布朗运动,从而不会在引力的作用下很快沉淀.胶体系统广泛存在于自然界,它们可以是固体颗粒在溶液中,如颜料;一种液体在另一种液体中,如牛奶;固体颗粒在气体中,如烟雾等.

20 世纪初的第一个关于胶体的实验,表明胶体粒子分散在溶液中的行为很像理想气体.人们知道通过胶体形成晶体的一个最著名的例子是珍珠蛋白石,蛋白石由规则堆积的二氧化硅粒子组成,其晶格粒子间距大约为光波波长,由此而产生的光学效应形成蛋白石丰富而美丽的颜色.胶体系统的相行为研究是一项重要的技术,其主要原因是胶体粒子之间的相互作用可以通过调节粒子的表面以及改变溶液的特性来控制.另一方面,自然出现或人工合成的

胶体粒子有不同范围的形状和尺寸可供选择. 近来, 胶体晶化已成为自组装纳米和亚纳米材料制备的一个重要过程. 与原子构成的系统相比, 胶体的相变和自组织研究有明显的优越性: 胶体粒子的尺寸允许有原子分辨力的光学显微镜可直接进行观察; 由于同周围溶液的摩擦, 胶体粒子运动很容易慢化, 其弛豫过程便于实时观察.

系统混合熵要求, 大球均匀分布在大量小球组成的系统中, 随着大小球尺寸差距的拉大, 一定浓度条件下, 系统发生相分离. 下面讨论相分离过程中熵的作用.

考虑大小球接触时的情况, 如图 1 所示. 由于是硬球模型, 胶球不可渗透, 即大球周围厚度为 r 的区域小球中心不可到达, 每个大球外厚度为 r 的壳层体积, 小球均不能到达, 称为排斥体积. 当两个大球接近到间距小于 $2(R+r)$ 时, 如图 2 所示, 排斥体积将发生重叠, 小球可到达的体积增加, 系统的熵也增加. 另一方面, 系统稳定的条件即系统的熵最大, 对胶体溶液而言, 增加小球的自由体积, 导致系统的平移熵增加, 同时系统的混合熵减少, 由于溶液浓度增

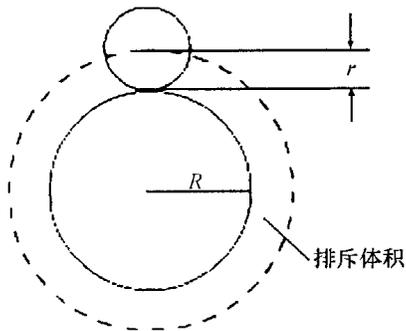


图 1 排斥体积示意图

Fig.1 Schematic diagram of excluded volume

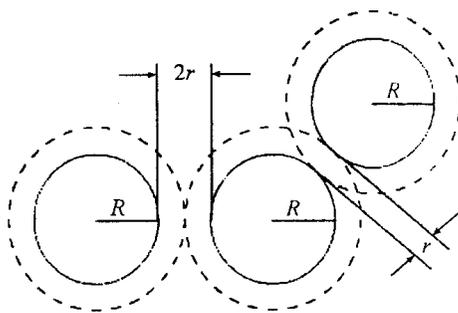


图 2 排斥体积与熵增加的关系

Fig.2 Relationship between excluded volume and entropy increase

加过程中要保证小球有足够的平移熵, 最终导致相分离的发生, 胶体出现聚集, 溶液呈现宏观有序.

参考文献:

- [1] 马余强. 软物质的自组织 [J]. 物理学进展, 2002, 22(1): 73-98.
- [2] Imhof A, Dhont J K G. Experimental phase diagram of a binary colloidal hard-sphere mixture with a large size ratio [J]. Physical Review Letters, 1995, 75(8): 1 662-1 665.
- [3] Pusey P N, Mejen W. Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres [J]. Nature, 1986, (320): 340-342.
- [4] Adams M, Dogic Z, Keller S L. et al. Entropically driven microphase transitions in mixtures of colloidal rods and spheres [J]. Nature, 1998, (393): 349-352.
- [5] Lekkerkerker H N, Stroobants A. Ordering entropy [J]. Nature, 1998, (393): 305-307.
- [6] Dinsmore A D, Yodh A G, Pine D J. Entropic control of particle motion using passive surface microstructures [J]. Nature, 1996, (383): 239-242.
- [7] Eldridge M D, Madden P A, Frenkel D. Entropy-driven formation of a superlattice in a hard-sphere binary mixture [J]. Nature, 1993, (365): 35-37.