

亂序同舞的液體世界

以微粒電漿模擬液體微觀尺度的結構與運動

作者：伊林

伊林為中央研究院院士，現任教於國立中央大學物理系。其研究領域為電漿、流體、生物物理等複雜系統與電漿／薄膜技術。



圖 | 環繞著我們亂序共舞的世界。(伊林提供)

在正式進入主題之前，請讀者先看圖 1。從這張日月潭的清晨照，可以看到不動的山與碼頭、規律的水波，以及各種形式的雲朵，簡單的說就是環繞我們——亂序同舞的世界。為什麼這麼說呢？

譬如液體，我們可以自問對它了解多少？液體不像固體，外力施加到固體會產生彈性反應，但液體受外力會變形流動，外力移除後也不會回彈（稱為塑性反應〔plastic response〕）。另一方面，氣體自由自在，很容易膨脹或壓縮，但是人們眼中的液

體卻是連續的，有黏性且不能壓縮。另外，大家印象裡的液體較像是河湖的流水，但有些液體如蜂蜜、牙膏，受外力後移動遲緩，有些液體甚至展現黏彈性（viscoelasticity），外力移除後會部分回彈。真是令人好奇，液體是怎樣的一種物質，我們如何理解液體？液體只是一堆混亂無序的粒子嗎？

一種理解液體的方式是把液體視為流體，用流體方程來描述與預測。但是這類方程把液體視為連續體，是一種巨觀的現象方程，通常是一種平均的、

平衡的近似描述。我們仍然需要以更基本的粒子圖像來理解液體。

從微觀的角度來看，物質是由原、分子組成的多體系統，受到粒子間交互作用力、由溫度提供的隨機熱擾動、環境外力的驅動等諸多影響，聯合展現了不同時空尺度下的各種物質的規律或混沌現象。

若先忽略外力的因素，物質的微結構與運動，是由粒子交互作用與熱擾動所共同決定的。交互作用力隨粒子間距增加而遞減，而熱擾動的強度則取決於溫度，與溫度成正比。考慮交互作用力與熱擾動的比值，可以協助分析物質的相態。隨著比值降低（熱擾動相對越大），物質由固態相變至液態、氣態，甚至中性原、分子遭解離的電漿態（plasma）。

在固態時，低溫造成交互作用與熱擾動的比值甚大，粒子透過交互作用力相互牽制，成為排列整齊的晶體系統。但隨著溫度與粒子間距的增加，交互作用與熱擾動的比值將會持續減低。到了氣態，甚至形成無序的結構與運動系統，就像高中時所學的分動模型一樣。

液態的比值介於固態與氣態之間，其密度與固體相近，代表粒子間距與固態相似，只是溫度較高。因此透過粒子交互作用，液體在微結構與運動上呈現相當程度的秩序性。但另一方面，比較活躍的粒子會造成複雜的非均性（heterogeneous）結構與動力行為，遠比固態沒有秩序。

科學家希望研究這些有趣的液體複雜現象，卻苦於不得其門而入。過去較好的理論都架構於熱平衡的條件下（包括愛因斯坦知名的布朗運動研究），至於小於熱平衡尺度（非平衡）的微觀液體分子動力學仍然很困難，這主要受限於粒子太小，不容易

直接觀測。液體分子是奈米等級，無法透過肉眼或普通光學顯微鏡觀察其結構，記錄其運動。因此液體微觀非平衡動力學必須藉助良好的模型系統來理解。

在本文裡，筆者將分享中央大學物理系研究團隊，在過去 20 餘年所進行的系列研究成果。說明我們發展的微粒電漿如何模擬液體，直接觀察液態粒子的微結構與運動，建構其微觀起源的物理圖像，了解液體不同尺度亂序共舞的規律。

微粒電漿與模擬液體

我們研究的開端是一個無心插柳的結果。中央大學物理系複雜系統實驗室在 1980 年代末期從事電漿氣相沉積的研究。若將鈍氣如氬氣（Ar）透過外加直流或交流電場加以解離，可產生具有正離子與負電子的電漿。在氬氣電漿中通入少量氧氣與甲矽烷（SiH₄）氣，利用在電漿中易激發或分解氣體的特性，加強低分壓甲矽烷氣與氧氣的化學反應，並在器壁上合成二氧化矽薄膜 [1]。

1992 年，我在《今日物理學》（*Physics Today*）讀到一篇談奈米材料的文章，介紹製造奈米顆粒與應用的重要性。因此我們想增加甲矽烷氣與氧氣的分壓，在氬氣電漿中直接製造微粒。初期的構想是透過調制產生電漿的射頻（radio frequency, rf）電源，以開關控制電漿的生滅，進而控制微粒大小與成長時間，並於基板採集落下的微粒。

結果，當我們增加調制頻率時，卻無法在基板上採集到微粒。後來發現原來是因為微粒帶電，竟然懸浮於電漿中，必須短時間關閉射頻電源才會掉到

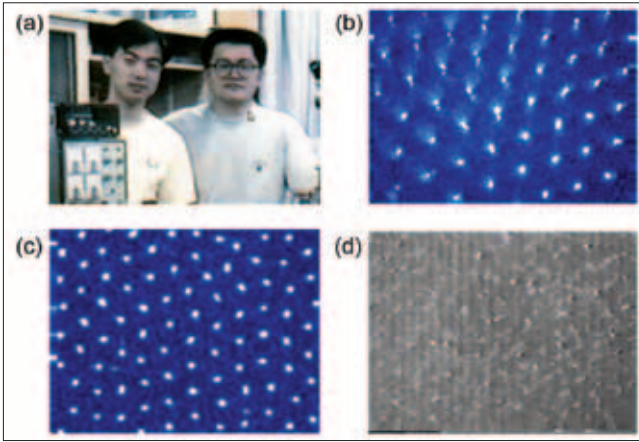


圖 2 (a) 博士生朱仁弘 (右) 與碩士生杜志彬 (左) 在系統旁合影。(b) 至 (d) 依序分別為晶態、液態與氣態的微粒電漿，每張照片的曝光時間為 1/30 秒。在固態及液態時粒子平均間距約 300 微米。氣態時因粒子速度過高，留下很多粒子軌跡殘影。

基板上。透過文獻檢索才知道這種電漿稱為微粒電漿 (dusty plasma)，廣存於星際太空之中。例如土星環就是環繞土星的微粒電漿中懸浮微粒所散射的可見光 [2]。1986 年，日本物理學者池地弘行 (Hiroyuki Ikezi) 以理論預測，如果適當調控電漿參數，將可生成電漿晶格 (plasma crystal) [3]。

原來，在電漿中質量較輕的電子，移動速度遠高於質量較大的離子，因此任何電位浮動的物質，在其表面都會吸附負電。一個微米尺度的微粒可吸附 10,000 個左右的電子，造成粒子間強大的庫倫作用力。荷電粒子受到重力作用與周圍器壁上負電的斥力，將會懸浮於放電系統底部的電極上方。

1993 年，我的博士生朱仁弘首度以實驗證實，若適當控制背景電漿參數，懸浮微粒可以形成排列整齊的晶格結構，證實了池地的預測。在實驗中，朱仁弘還展示電漿晶格可相變為液態或氣態 (圖 2) [4][5]。由於電漿晶格的微粒間距約數百微米，而且粒子運動緩慢，可以藉由光學顯微鏡與數位影像分析，直接追蹤此系統的微結構甚至每一微粒長時間尺度的運動。這個實驗發現領先世界其他研究群，開啟了電漿物理界的新研究領域，為不同相態多體系統的微觀動力行為研究打開了大門。

有了這個奇妙的新玩具，我們面臨的最大問題是：到底要選擇哪一個研究主題？當時許多同行都

極度興奮，想投入如晶體結構、聲子 (phonon) 振盪、固態液態相變、氣體波動等物理界熟知但未能微觀探索的問題。我們決定逆勢操作，另闢蹊徑。過去 20 餘年，我們投入液體微觀動力行為與結構重整的研究，試圖建構液體的微觀起源與圖像。後來更擴張至氣體非線性波動中，對微粒如何運動及其波形影響，進行深度的前沿研究。本文將聚焦於液體的介紹與討論。

熱擾動與交互作用

圖 2(c) 顯示在液態時，某一瞬間的微粒位置乍看頗接近三角晶格結構，每一微粒約有六個近鄰。但細觀之，微粒的位置排列並無晶格般的長距離秩序性，這是液體結構的基礎特徵。

一般認知，在液體中粒子進行全然無序的隨機布朗運動 (圖 3)，愛因斯坦更計算出微粒的均方位移 (mean square displacement) 與時間成正比。但這是時間尺度長於熱平衡時間的隨機運動行為。

因此，首要問題是：短於熱平衡時間尺度的微結構與運動是什麼模樣？大自然中有兩個最基本的要素，影響系統的結構與動力行為：一是溫度的熱擾動，可視為激發或壓抑粒子運動的隨機源頭；二是粒子之間的交互作用，這是傳遞有序或激發態訊息的管道，也是時空關聯的來源。兩者競爭可以激發粒子集體微運動 (collective micro-motion)，造成結構重整。除此之外，還可以再追問外加剪力或邊界效應又是如何？

底下先討論二維微粒電漿液體微觀尺度的熱運動。圖 4(a) 至 (e) 顯示固態 (晶態)、液態在不同時間尺度的運動軌跡。在圖 4(a) 的固態中，粒子僅

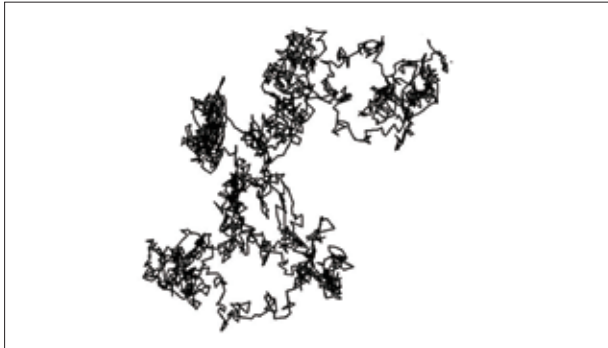
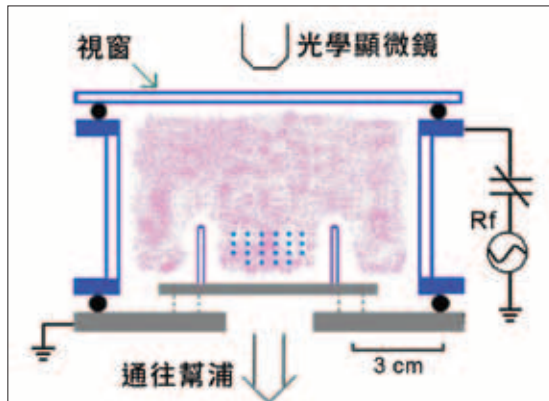


圖 3 電腦模擬完全隨機擾動下單一粒子的運動軌跡，也就是所謂的布朗運動。

微粒電漿實驗系統

右圖為實驗系統的側面簡圖。我們利用 14 MHz 的射頻放電系統，在大約 250 mTorr 的氫氣中產生放電，以柱狀的玻璃腔體限制電漿。我們捨棄原先採用在電漿中直接合成微粒的方法，改採可以精準控制直徑達數微米的塑膠微粒擲入系統中。在放電系統下端攜帶負電荷的微粒與基板吸引下吹的正離子流，使微粒沿重力方向排列成長鏈。同一長鏈上的粒子可同時進行相同的水平運動，因此可將此系統當成平面擬二維 (quasi-2D) 系統。射入水平光束後，透過頂部玻璃可以光學顯微鏡觀測微粒運動；射入垂直光束，則可由側面觀測。如果以數位相機記錄影像，更可以電腦長時間追蹤粒子的軌跡。



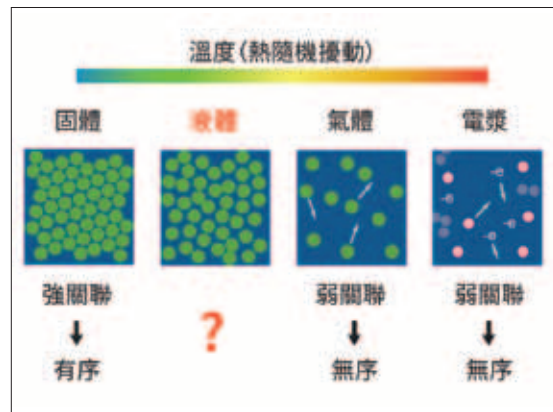
實驗系統側面簡圖。

物質的不同相態

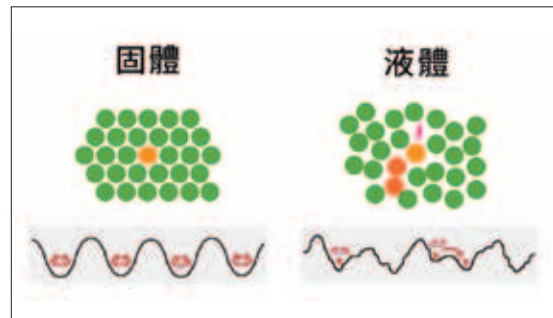
物質分成四種態：大家熟悉的固態、液態、氣態，以及電漿態。低溫時的固態因熱擾動較小，分子間靠相互作用力在固定位置振動，常形成晶體結構。高溫時造成的氣態，分子之間距離較遠，相互吸引力不顯著，於是分子可隨意活動。當溫度更高，則出現高度電離化的電漿態。

介於固態和氣態之間的液態，結構最複雜有趣。液態時分子間距仍近，某些分子卡在原先位能阱裡展現高頻侷限振動。但也有些分子獲得較大能量，躍出原先位置，造成局部結構與應力變化，甚至能帶動相鄰分子躍動，產生集體分子團簇之躍動，造成結構重整。液體是強耦合（交互作用）與熱擾動競爭形成的非均勻多重尺度網絡，也構成本文要討論的諸多主題。

令人意外的是，大家比較陌生的電漿，卻造就伊林團隊模擬液體的重要研究工具——微粒電漿（詳見內文）。在高溫或強電磁場下產生的電漿，成分是電離後的正離子與電子（有時也包含尚未電離的中性原分子）。地球上自然存在的電漿不多（如靜電火花、閃電、極光，地球外的電離層與太陽風），但宇宙中存在的物質大部分是電漿態（如恆星、星際物質），現在我們生活周遭也有很多和電漿有關的人造物如日光燈、霓虹燈、電漿螢幕等。（編輯部）



物質四態。



液體的特性和固體不同。

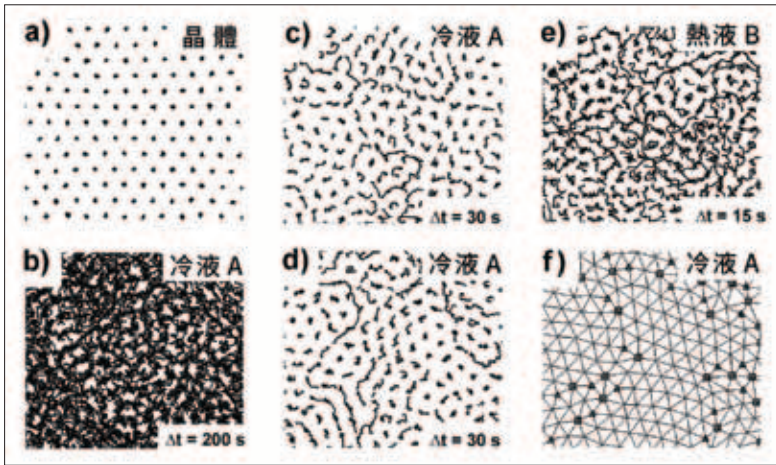


圖 4 (a)-(e) 為粒子在不同狀態及時間下運動的軌跡圖。(a) 固態，30 秒。(b) 冷液態 A，200 秒。(c)、(d) 冷液態 A，相繼各 30 秒。(e) 熱液態 B，15 秒。(f) 液態 A 某瞬間的粒子結構圖，粒子位於格線頂點，三角形與正方形分別標五鄰與七鄰的拓樸缺陷（正常為六鄰）。圖取自 [6]。

進行小振幅的高頻侷限振盪（caged oscillation）。圖 4(b) 為冷微粒電漿液體 A（較接近固態的液體）的 200 秒軌跡圖。這時系統已呈現均勻的分布，這是因為 200 秒已超過系統的熱平衡時間尺度。圖 4(c) 與 4(d) 顯示兩幅液體 A 連續 30 秒的運動軌跡圖，大致可歸納出兩種樣態：接近固態的小振幅侷限振盪，以及鏈狀或渦流狀的集體躍動（cooperative hopping），一些粒子隨時間不同而改變位置。可看出冷液體在短於馳豫時間（relaxation time） τ 的非平衡時間尺度時，重要特徵之一是非均性的動力行為。圖 4(e) 則呈現較熱液體 B 的運動軌跡。其 15 秒軌跡已比前兩圖冷液體 30 秒的軌跡更混亂。可見溫度越高，較大的熱擾動是破壞近鄰侷限與秩序性的主因 [6]。

集體躍動

下一個問題是要研究液體粒子集體躍動的持續程度。首先必須了解躍動行為的起因：在固態時，粒子呈晶格整齊排列，每個粒子被周圍環繞的近鄰粒子所侷限，在有限隨機熱擾動下，僅能進行小振幅的侷限振盪。然而在液態時，近鄰粒子的排列不像晶態整齊，若能累積熱擾動，粒子就可以躍出近鄰粒子所提供的不穩定侷限位能阱。當一顆粒子躍出，就可以將動能傳遞至近鄰不穩定的粒子，誘發它接續躍出。當然也可能因為交互作用，耗損能量，終止躍動過程。在冷液體時，因為粒子間距與固態相似，粒子間交互作用仍強，獲得的

躍動動能會迅速消耗，平均每次僅能躍動一粒子間距（圖 5）。換言之，在短於熱平衡尺度下的冷液體粒子，將會展

現走走停停的滯滑式（stick-slip）時空動力非均性（spatiotemporal dynamical heterogeneity）行為。這樣的特性在其他實驗系統的冷液體中（如由懸浮於電解質中，以微米尺度帶電膠粒所形成的冷液體）也有觀測到 [7]。

底下我們做更詳細的時間尺度檢視。圖 6 為在時間間距 τ 下，微粒的均方位移 $\langle \Delta r^2 \rangle$ 對 τ 的雙對數圖，A 為圖 4 中的冷液體，B 為熱液體。清楚展現了均方位移與時間間距 τ 的關係呈現幕次律（power law），即 $\langle \Delta r^2 \rangle \propto \tau^\beta$ 。

依照時間間距 τ 的長短，粒子的平均時間行為大致可分成三種情況。在初期短時間尺度的區間 I（ $\tau < \tau_{1A}$ ）內， β 小於 1，稱為反持續擴散（anti-

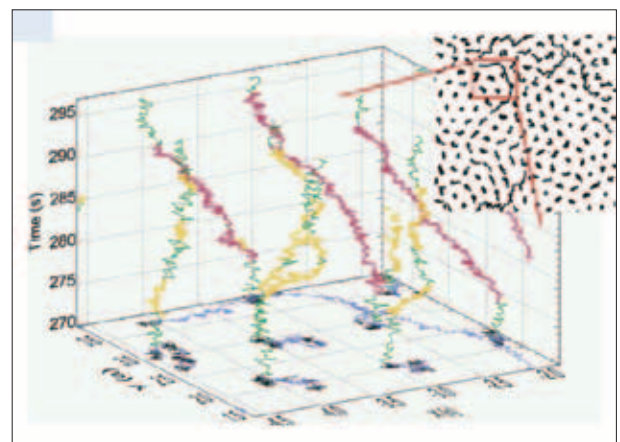


圖 5 將圖 4(d) 左上區域的粒子運動軌跡畫到 xyt 三度空間圖（ t 指時間）。垂直方向綠色振盪曲線是小振幅侷限振盪。紅色與黃色的振盪曲線是集體躍動的粒子，每一躍動大約移動一平均粒子間距。相鄰粒子的躍動起始與終止時間都不盡相同。底部藍線為粒子三度空間軌跡在 xy 平面的投影（即圖 4(d) 原圖）。圖取自 [6]。

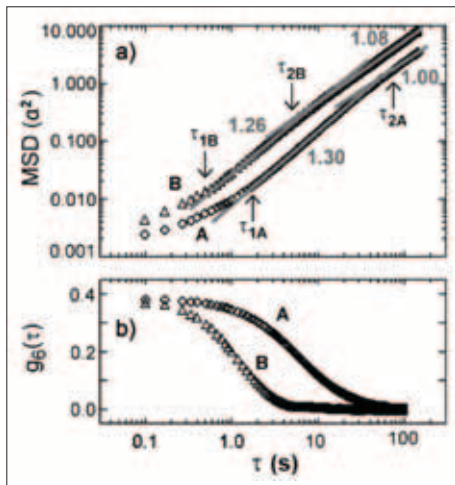


圖 6 (a) 冷液體 A 與熱液體 B 的均方位移隨時間尺度增加的雙對數圖，其中 a 是微粒子的平均間距。(b) 局部結構序參數的時間相干度隨時間的變化圖。圖取自 [6]

此時粒子行動受到近鄰粒子的侷限效應，粒子下一步的運動方向，有較大可能與上一步相反。

進入區間 II ($\tau_{1A} < \tau < \tau_{2A}$)，粒子的主要運動是持續性的躍動，下一步有較大可能維持上一步的方向，造成 β 大於 1 的持續擴散 (persistent diffusion)。然後進入更長時間尺度的區間 III ($\tau_{2A} < \tau$)，時間已超過粒子躍動的持續時間^①。由於原地不動的停滯侷限振盪，間隔兩次相鄰躍動沒有相關性，回到類似布朗運動 β 等於 1 的正常擴散 (normal diffusion)。熱液體 B 的行為亦相似，只是達到熱平衡的時間變得更短。

熱擾動造成液體粒子持續躍動，因此也造成液體微結構的破壞重整。圖 6(b) 顯示結構秩序 (定義見下節) 時間相干度 $g_6(\tau)$ 隨時間的變化情形。可看出隨時間間距 τ 拉長，空間局部結構的相似度會衰減。當時間由區間 I 進入區間 II 時 (即 $\tau = \tau_{1A}$)，可以清楚看出粒子躍動機率增加所誘發的局部結構重整，造成結構相似度的衰減。尤其是熱液體 B 因熱擾動較大， τ_{1A} 較小，使其結構記憶益發縮短 [6][8]。當時間進入區間 III 時，則變成類似隨機行走 (random walk) 無記憶的布朗運動。

粒子的躍動是累積建設性隨機熱擾動的結果，透過粒子間的交互作用，將動能傳遞給相鄰粒子。當

persistent diffusion)。

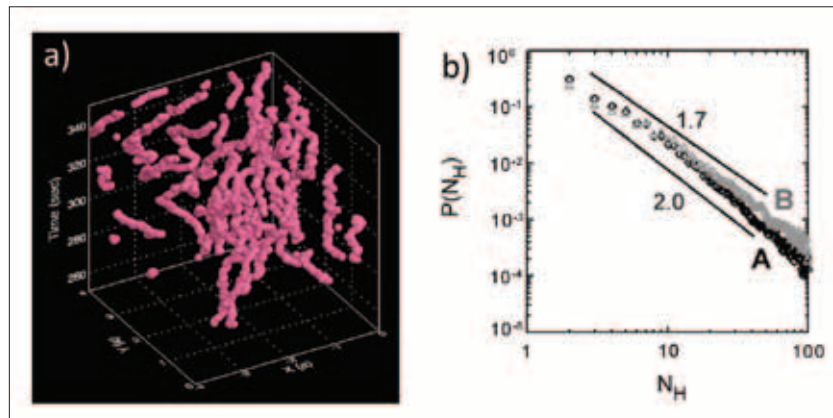


圖 7 (a) xyt 空間中不同大小的躍動粒子團簇。(b) 團簇大小的機率分布圖，輔助直線旁的數字顯示該直線的斜率，對應的就是幕次。圖取自 [6]。

累積能量超過躍動的閾值，相鄰粒子亦將進行躍動，重複這個程序可造成一系列粒子的集體躍動，直到動能耗散為止。在 xyt 空間中，集體躍動的粒子以不同大小的團簇呈現。圖 7 顯示躍動粒子團簇與團簇大小的機率分布。在圖 7(b) 的雙對數圖上，機率分布呈一遞減直線，顯示團簇大小之機率分布隨團簇大小增加以幕次律遞減，其幕次略小於 2。

液體的結構與重整

本節主要討論液體的微結構。圖 8(a) 顯示二維平面上完美的三角晶格，每一粒子皆有六個最近鄰。若沿粉紅線切割，移除一角域後將兩邊黏貼，得到圖 8(b)，中間頂點出現僅具五個最近鄰的拓樸缺陷 (topological defect)。相反的，若切開一條粉紅線段，塞進一角域如圖 8(c)，其中心頂點為具七個近鄰的另一種拓樸缺陷 [9]。出現拓樸缺陷，將導致附近晶格線嚴重彎曲。這種況需要很多形變能，因此通常很少出現單一拓樸缺陷。但是若以圖 8(d) 中一對 5-7 缺陷的形式出現，則僅需如圖在缺陷附近插入兩條粉紅線，不會造成其他部位長距離晶格方向的扭曲。通常對晶體加溫時，熱擾動局部扭曲完美晶格，最容易產生 5-7-7-5 四個相鄰拓樸缺陷。

- ① 達到熱動平衡所需的時間稱為馳豫時間。
- ② 編註：一般 $\beta \leq 2$ 。當 $\beta = 2$ 就是沒有隨機擾動，粒子直線往前的運動狀態。

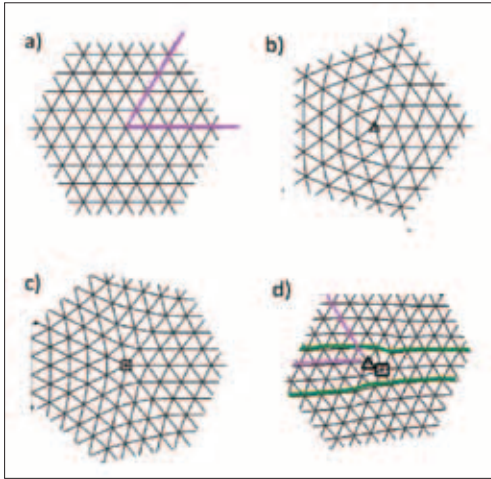


圖 8 將 (a) 中右上三角域剪下，再將粉紅線所標二邊相連，則在中心點形成如 (b) 以三角記號標出的五鄰拓樸缺陷。以相反程序插入一三角域，則形成如 (c) 方形記號標示的七鄰拓樸缺陷。五鄰與七鄰拓樸缺陷會嚴重彎曲鄰近的晶軸方向，需要很大形變能，而 (d) 中一對 5-7 拓樸缺陷，造成較緩和的晶軸彎折。

通常，為了度量局部結構的完美度，定義複數

$$\Psi_6(\mathbf{r}_j) = \frac{\sum_{k=1}^N e^{i6\theta_{jk}}}{N} = |\Psi_6| e^{i\theta}$$

稱為粒子 j (坐標 \mathbf{r}_j) 的鍵方向序參數 (bond-orientational order, BOO)。其中 N 為粒子 j 的最近鄰粒子數， θ_{jk} 為連接粒子 j 至近鄰粒子 k 的鍵角度。當 $|\Psi_6| = 1$ 時，為完美三角晶格。 $|\Psi_6| > 0.4$ 仍是有序態，形變能低；而當 $|\Psi_6| < 0.4$ ，則為無序態，形變能高，被視為缺陷 [9]。

用以上的記號與約定，就可以探討熱擾動下液體的微結構變化。圖 10(a) 顯示時間 0 秒和 5 秒時的冷液體結構圖。圖中液體都可分成許多不同晶軸方向的三角晶格區塊 (簡稱晶塊)。三角晶塊中的每一粒子均具有正常的六個近鄰。不同晶塊之間的邊緣地帶，則存在許多五鄰或七鄰的拓樸缺陷團簇 (分別以三角形與方形記號標記)，以配合相鄰晶塊不同的晶軸方向。圖 10(b) 為不同時

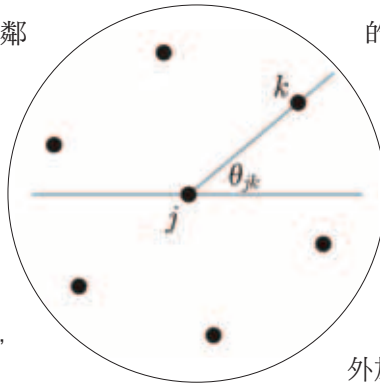


圖 9 以 j 為中心與頂點 k 連線 (鍵方向) 和參考軸夾角 θ_{jk} ，計算鍵方向序參數 Ψ_6 。完美晶格有六頂點，假設鍵長等於 1，則複數 Ψ_6 長度 $|\Psi_6| = 1$ ，其方向 θ 則決定晶軸方向。

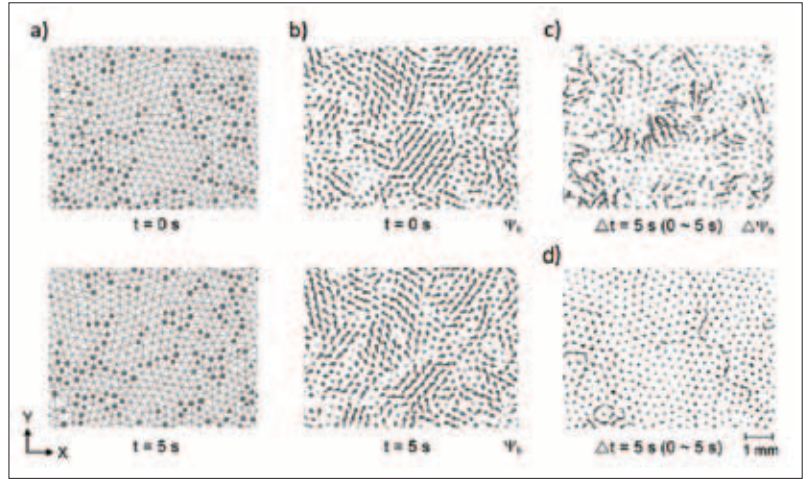


圖 10 (a) 冷液體在 0 秒與 5 秒之結構 (含缺陷) 圖。(b) Ψ_6 的空間分布圖。(c) 0 至 5 秒 Ψ_6 的變化向量圖。(d) 0 至 5 秒粒子運動軌跡圖。

間時，複數 (以向量表示) Ψ_6 的空間分布圖。隨著時間的改變，因為粒子的躍動如圖 10(d)，會造成微結構的旋轉與改變。圖 10(c) 是將 (b) 中 5 秒和 0 秒的 Ψ_6 相減所得的 Ψ_6 變化圖。 Ψ_6 變化較大的區域就是熱擾動誘發的結構重整區，缺陷以團簇的形式出現。缺陷團簇大小的分布機率隨缺陷大小的增加呈現冪次律遞減 [10]。

圖 11(a) 顯示某粒子 $|\Psi_6|$ 值隨時間的變化圖。由此可知：冷液體之晶格結構可維持一段時間的完美度，然後隨時間遷移所累積的熱擾動造成粒子躍動，促使局部結構劣化 ($|\Psi_6|$ 小於 0.4)。振盪之後，再重新回到較完美的局部晶格結構。如圖 11(b) 所示，若以 t_0 代表該粒子維持有序晶格結構 ($|\Psi_6|$ 大於 0.4) 的持續時間，可發現其機率 $P(t_0)$ 隨 t_0 增加以冪次律遞減 [11]。

以上提到的冪次律機率分布也出現在地震發生的間隔時間機率分布。因此累積熱擾動所誘發的液體結構重組，與地震的微震行為類似。我們最近的研究顯示，這一類微震行為的確可以局部的 $|\Psi_6|$ 及鄰近區域 $|\Psi_6|$ 的大小與變化率為指標，進行有效的短程預測 [12]。結構產生變化的原因在於， $|\Psi_6|$ 較小的結構較劣，粒子較難相互鎖定，容易受外加熱擾動影響，發生結構重整。即使局

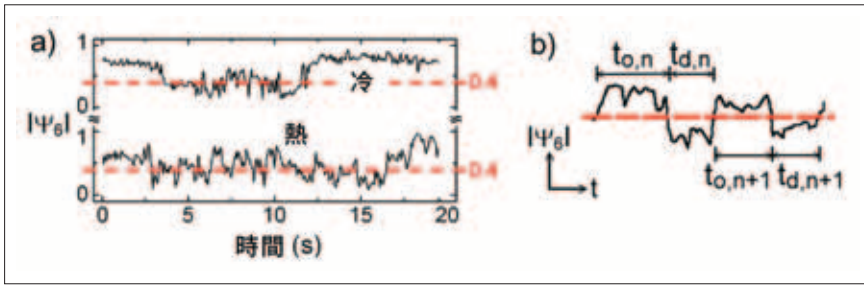


圖 11 (a) 冷與熱液體中單一粒子局部結構 $|\Psi_6|$ 隨時間的變化圖，其中 0.4 為由晶格結構進入缺陷的閾值。(b) 中 $t_{0,n}$ 為第 n 次 $|\Psi_6|$ 大於 0.4 的持續時間。本圖取自 [11]

部 $|\Psi_6|$ 甚佳，但若鄰近區域結構不佳，也會受鄰近的結構重組影響而產生結構變化。

從複雜系統動力行為的觀點，分布機率遵循冪次律，是自組織臨界性 (self-organized criticality, SOC) 的特徵，廣泛出現於雪崩、地震、金融風暴、傳染病流行等複雜現象 [13][14][15][16] (亦可參看《數理人文》第 11 期〈心臟與大腦中的秩序與混沌〉)。表示系統在不同尺度的動力變化依循相同的選擇律，造成無特定尺度的大小分布 (Scale-free size distribution)。此類系統通常是強交互影響的多體系統，不同單元間的交互作用，造成一個具有閾值的相互箝制，使各單元趨於穩定，但是一旦外部施加的局部擾動超過閾值，則某單元的躍動透過單元間的交互作用，可以傳遞到低於但接近閾值的相鄰單元，誘發連串如雪崩般的集體躍動團簇。因此，在液體中粒子交互作用與熱擾動的聯合影響，正是造成液體展現自組織臨界性行為的主因。

接近凝固點的液體

以上討論了最基本的液體微觀特性，包括其動力行為與結構變化，接下來介紹更深入的有趣課題：接近凝固點時的液體微觀特性。接近凝固點時，液體益發類似固體，其晶格結構與侷限效應變

得更明顯，這時晶塊發生的旋轉行為很值得檢視。

我的學生楊基發明一個方法，量度每一近鄰粒子對其連結鍵角在時間 τ 的變化 $\delta\theta$ [17]。圖 12 顯示在初始結構下，接下來七秒後所產生的微變化，包括圖 12(a) 粒子的運動軌跡，以及圖 12(b) 中的鍵角變化，途中以顏色和深淺標示 $\delta\theta$ 的方向與大小。其中背景中的晶格圖顯示的是初始的微結構，粒子位於各三角晶格頂點。

從圖 12(a) 中可以看出，熱擾動所造成的晶塊運動大致可分為幾類：靜止區塊、飄移區塊、旋轉區塊、躍動區塊、強剪帶。圖 12(b) 分別以綠色與黃色標示右旋與左旋晶塊。可以清楚看出，在相鄰且同方向旋轉 (同色) 的晶塊間，存在很細、顏色相反 (深黃或深綠) 的強剪帶。強剪帶中粒子鍵受兩側晶塊同向旋轉的影響，做大角度反方向的旋轉。

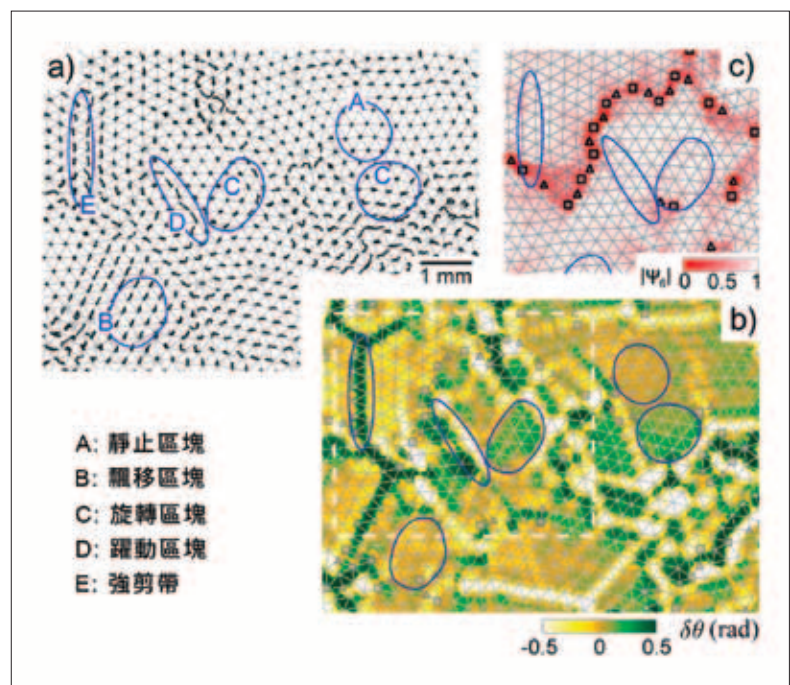


圖 12 (a) 是七秒運動軌跡圖。(b) 是七秒鍵角變化圖。(c) 為 (b) 中虛線框區中初始 $|\Psi_6|$ 大小的結構圖。三圖背景格線是初始結構圖 (含缺陷標記)。藍圈顯示不同形態的粒子集體運動。黃色與綠色分別代表右旋與左旋，紅色是 $|\Psi_6|$ 較大所顯示的結構缺陷。取自 [17]。

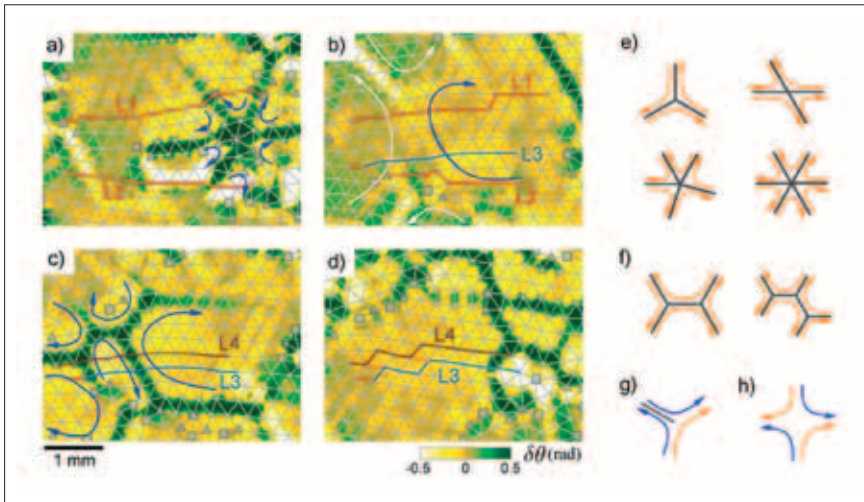


圖 13 (a)-(d) 是一系列七秒鍵角變化圖。圖中標示出熱擾動所誘發的小晶塊旋轉、晶軸重連、晶塊癒合的結構重整程序。其中背景格線標示初始結構。(e) 和 (f) 標示大區塊裂解成複合區塊同向旋轉的基礎模態，黑線是相鄰晶塊同向旋轉造成的斷裂/重連的強剪帶。(h) 是因能量過高，禁止發生的旋轉誘發態。[17]。

需要旋轉才能對齊晶軸方向。然而中間的大晶塊因受到周邊不同晶軸方向的晶塊卡位，難以旋轉。因此方便法門就是如

運用以上的工具，可以更深入的檢視區塊可能的運動模式。圖 13 的 (a) 至 (d) 圖顯示每間隔七秒的一系列結構，以及每七秒所累積的 $\delta\theta$ 圖。圖中顯示各種基礎晶塊的旋轉模態，旋轉方向以箭頭標示。基本上，結構不佳的晶塊如圖 (a) 中間右側，可以透過裂解與旋轉，造成粒子鍵的斷裂與重連，癒合成圖 (b) 中較大的整齊晶塊。晶塊的旋轉基礎模態，大概可分為圖 13(e) 和 (f) 中所畫的這兩大類。圖 14 則呈現較大空間中七秒累積的粒子運動與鍵角變化，顯示旋轉晶塊所造成如龜裂般的強剪帶，形成類似碎形 (fractal) 的結構。

底下再提供一個例子，顯示晶塊範圍如何合併變大。圖 15(a)-(c) 為一系列每隔七秒以 $|\Psi_6|$ 所標示的結構序圖；(d)-(e) 則是 0-7 秒與 7-14 秒以 $\delta\theta$ 所標示的晶塊旋轉圖。在圖 (a) 中，左上角晶塊的晶軸方向與相鄰的中間晶塊不同，二者

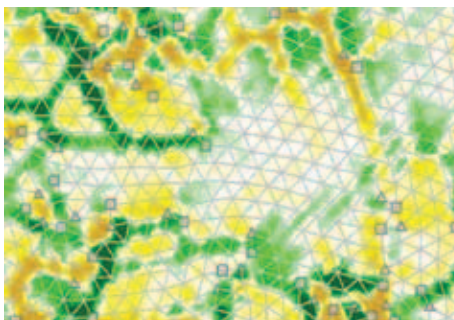


圖 14 大面積呈現七秒內以鍵角變化所標示的各個晶塊，展現出碎形般的斷裂/重連帶。

圖 (d) 所示，將晶塊裂解成諸多同向旋轉的小晶塊，恰當旋轉後則再重新癒合，形成一個如圖 (c) 的大晶塊。這種在粒子交互作用所造成的時空規律，與外界熱擾動誘發的無序結構及運動，兩者交相影響下形成的晶塊分合，倒也呼應了「合久必分，分久必合」的說法。

焯冷的超冷液體

另一個相關但尚未仔細了解的有趣問題是：液體焯冷 (quenching) 至凝固點下超冷液體 (supercooled liquid) 的暫態微觀馳豫 (transient micro-relaxation) 行為 [18]。圖 16 顯示 0 秒、10

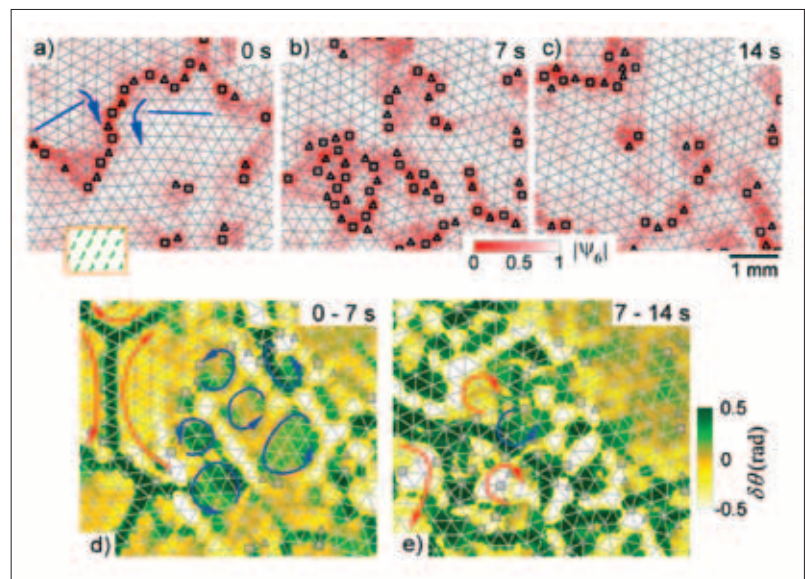


圖 15 本圖呈現 0 秒、7 秒、14 秒標示 $|\Psi_6|$ 的結構序圖，以及 0-7 秒及 7-14 秒以 $\delta\theta$ 標示的晶塊旋轉圖。這個例子顯示晶塊如何結合變大。取自 [17]。

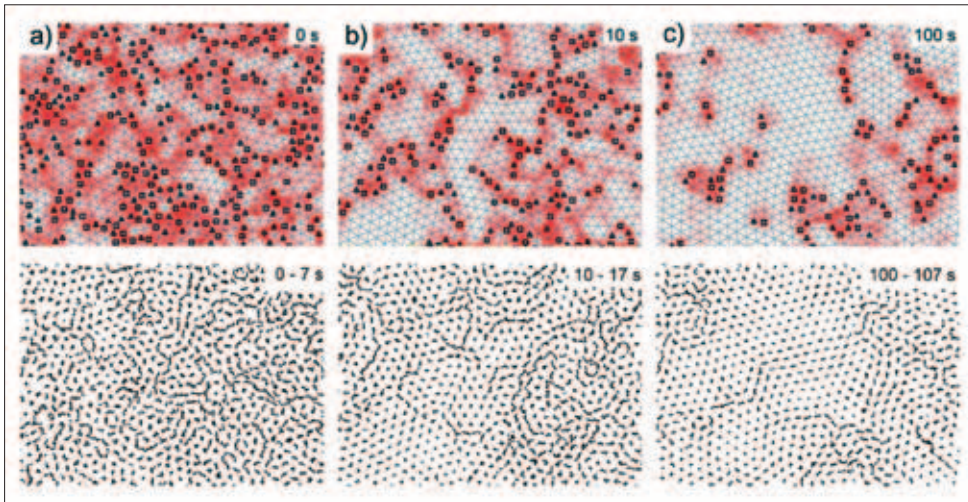


圖 16 一系列以 $|\Psi_6|$ 標示微結構與七秒累積微粒位移之粒子軌跡圖，顯示液體被淬冷至超冷液體後，動力趨緩的暫態微觀馳豫行為。取自 [18]

外剪力的影響

理解了粒子交互作用與熱擾動所導致的各種微觀動力行為後，接著將討論其他因素如

外剪力與邊界限制所造成的影響 [19]。

我們以雷射光壓推動微粒電漿液體，如圖 17 沿著中間的水平方向，射入約二個晶格間距寬度的固定功率雷射束。可以發現雷射束方向與附近的微粒有較大的向前（雷射方向）移動速度，但亦可能受近鄰粒子阻滯產生垂直雷射方向的運動，外移後以渦流形式運動。細觀之，更可發現有時沿雷射束上的微粒呈停滯狀態，如圖 17(a) 中 7-15 秒階段。圖 18 則標出當雷射關或開時，幾個粒子的運動軌跡。當軌跡聚成一團時，就是停滯侷限振盪的狀態；而當軌跡較細時，則為躍動狀態。圖 18 更顯示施以外力時，粒子在外力影響區展現較大的向前位移。換言之，外剪力也會造成較高的局部加熱，並增加局部粒子擴散率。

近年來，我們也做了一些接近凝固點時，冷微粒電漿液體在微弱外剪力作用下的動力反應研究 [20]，結果如圖 19 所示。因為其中存在較大的整齊結構晶塊，得以暫時不被外力裂解，反而將外力引發的應力傳播至較遠處，在結構較劣處裂解晶塊。我們也發現拓樸缺陷會沿區塊斷裂的強剪帶運

秒、100 秒之 $|\Psi_6|$ 結構序圖，以及相對應之累積七秒粒子軌跡圖。在 0 秒時，我們透過驟降射頻電源，快速降低背景的熱擾動。明顯可以看到，0 至 10 秒結構變整齊的比例，與 10 至 100 秒時相當。換句話說，結構變化隨距離淬冷的時間越久，愈趨緩慢。我們的量測統計顯示，粒子的運動與晶塊大小的變化，隨時間的遞增呈冪次律的減緩 [18]。

究其原因如下：由前述可知冷液體是強耦合（交互作用）與熱擾動交相競爭所形成的非均性多重尺度網絡。在我們的實驗中，淬冷是在極短時間內將系統接觸熱庫的溫度迅速降低。透過粒子與背景遭降溫的中性氫原子碰撞，在 15 毫秒內，微粒的動能迅速降低。然而在淬冷前的較高溫度時，較不整齊的微結構中儲存的形變位能無法瞬間釋放，由於降溫後熱擾動較小，必須透過較長的時間累積能量，以誘發滯滑式躍動與微結構重整，同時釋出部分形變位能為動能，再將部分形變能儲存於其他新形成的不規則區域。

上述程序所釋出的形變位能，可激發連串不同尺度運動，並迅速耗散至低溫熱庫，等待下一個類似的滯滑式結構重整程序。每經過一次重整，系統結構的秩序性提高，缺陷數減少，所儲存的形變位能也降低。因此，必須等待更長的時間進行下一次的結構重整。這個過程導致自我相似多重尺度越趨緩慢的馳豫程序，終至抵達低溫的新穩定態 [18]。

④ 編註：quenching 一般譯為淬火（「淬」通「淬」），是把物質材料（如合金或玻璃）加熱到高溫，再急速冷卻，以改變物性的過程。這裡取急速冷卻之意。

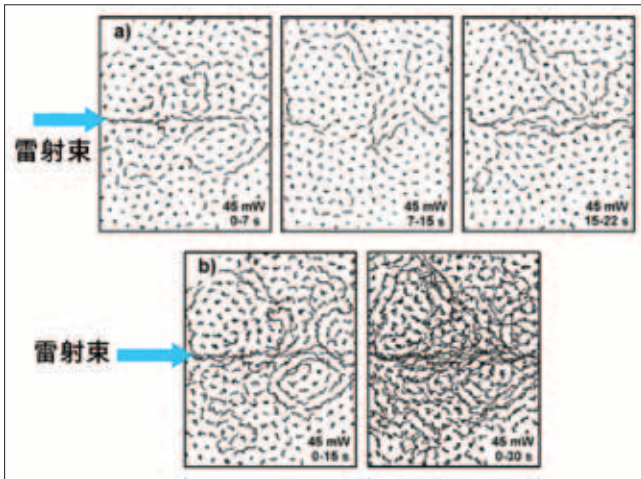


圖 17 在 45 毫瓦雷射光束推動下，一系列不同時間區間的粒子軌跡圖。圖取自 [19]

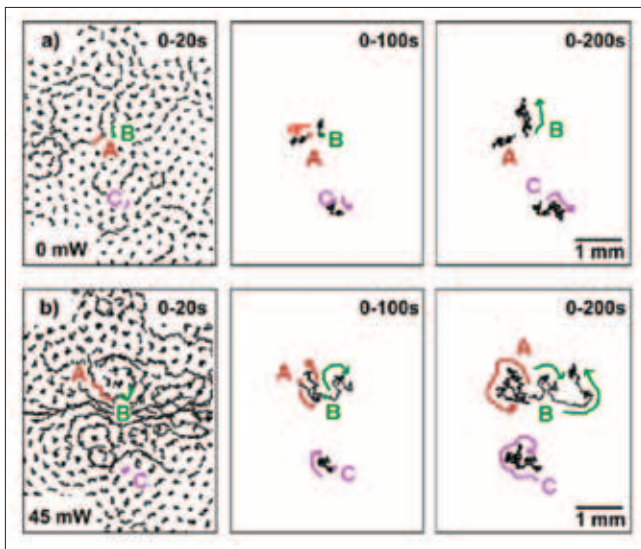


圖 18 (a) 與 (b) 分別為關掉雷射或 45 毫瓦雷射光束推動下，一系列不同時間區間的粒子軌跡圖。兩系列圖中各選出三顆粒子（以不同顏色標示），展示不同區域的粒子在無雷射或有雷射推動下典型的粒子運動。圖取自 [19]。

動。若兩處缺陷運動對撞，不能滿足卜格斯向量（Burgers vector） \bullet 守恆的機制。由於缺陷無法消滅，造成晶格大程度扭曲，累積大量形變位能，隨後誘發如地震般的崩盤式區塊裂解，最後透過小區塊旋轉，再度癒合形成規則結構。圖 20 則顯示斷鍵位置在 xyt 空間中以團簇形式發生。我們發現，崩盤事件的強度與持續時間的機率分布，以及崩盤事件間的時間間隔機率分布，都遵循自組織臨界性系統的幕次分布 [20]。

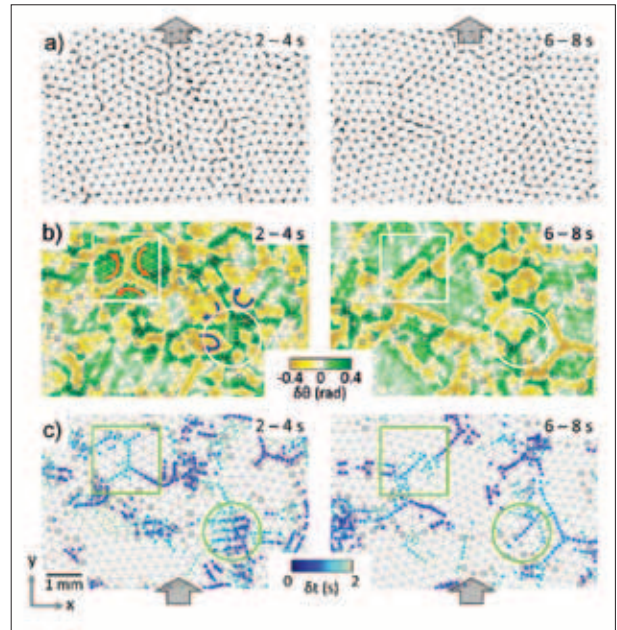


圖 19 (a) 與 (b) 顯示在 150 mW 雷射推動下（沿箭頭方向），凝固點附近冷液體不同時間區間的運動軌跡與鍵角變化圖。(c) 因裂解成相鄰晶塊，以顏色標示晶塊旋轉造成鍵斷裂帶的發生時間。圖取自 [20]

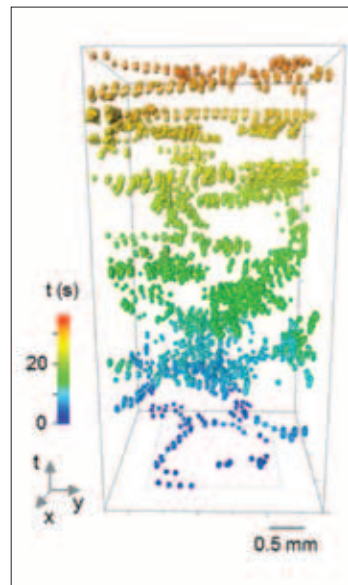


圖 20 本圖為圖 19(b) 方框區的 xyt 三度空間圖，斷鍵位置以團簇狀出現。圖取自 [20]

邊界的限制

繼相互作用、熱擾動、外剪力對液體的作用之後，接下來介紹微粒電漿液體結構與動力行為的邊界條件效應。

我們先探究液體在介觀（mesoscopic）尺度的狹縫中的結構與運動。介觀尺度是指狹縫厚度只有幾個平均粒子間距。

過去曾有電腦模擬研究顯示，在介觀尺度限制下，液體結構會產生層化現象。不但動力趨緩，黏滯性升高，越來越像固體。在高頻外力驅動下，甚至還產生黏彈性（viscoelasticity，見下節討論）反應，且頻率越高彈性越強。但是理論或電腦模擬一

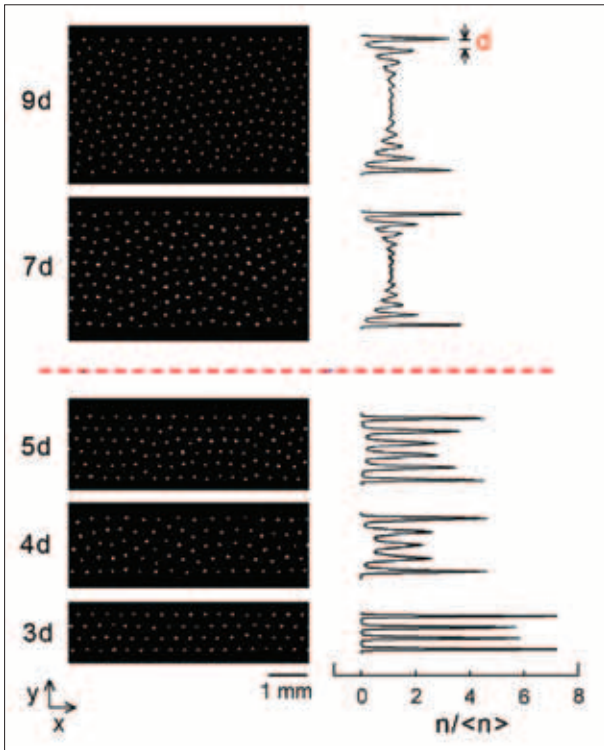


圖 21 不同寬度限制下的微粒排列圖與橫向粒子密度圖。其中 d 為平均粒子間距。圖取自 [22]。

直缺乏微觀尺度的觀測，難以建立物理微觀起源的圖像 [21]。

在我們的實驗裡，圖 21 顯示不同寬度夾縫的微粒排列圖，其中 d 為平均粒子間距。液體分成許多窄層，我們可以計算每層粒子的數目，畫出如該圖右側的橫向粒子密度圖。該圖顯示寬度為 $9d$ 時，液體靠邊界附近有整齊的層狀排列；當液寬小於 $6d$ 時，則整個液體都會層化。

圖 22 顯示微粒在不同夾縫寬度下，36 秒與 3 秒的運動軌跡圖。伴隨圖 21 所示，在 $6d$ 寬度以下的層化，微粒的運動趨於遲緩，與邊界垂直（法向）的運動遭到顯著壓抑。到 $3d$ 寬度時，液體明顯已固化（晶化），微粒僅展現小振幅的侷限振盪 [22]。

邊界限制為何會產生這樣的效應？在液體中，我們可以用熱擾動所提供的隨機能量，以及所謂的拓樸限制來解釋微觀的運動。拓樸限制有兩種起源，第一種就是前面屢屢提到的交互作用。從較廣義的角度，粒子的有限體積具有不可穿透性。換言之，

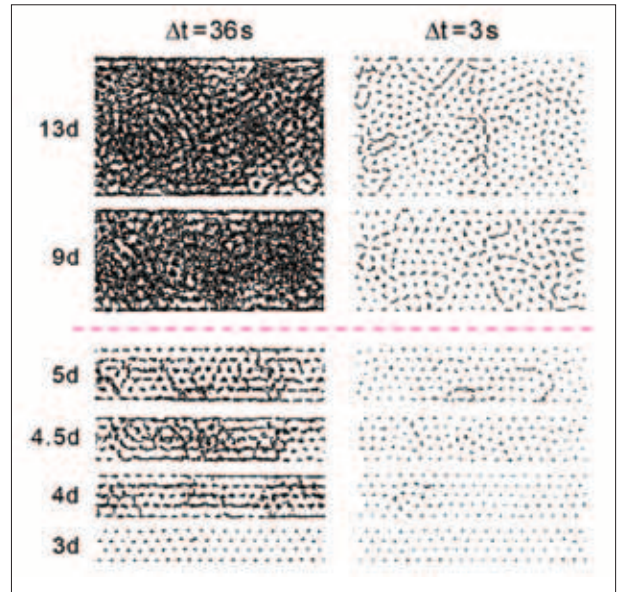


圖 22 不同寬度限制下的微粒運動軌跡圖，明顯可見伴隨邊界法向運動遭壓抑而層化的動力遲緩現象，此亦為黏滯度增加的原因。圖取自 [22]。

一顆粒子不可侵入另一粒子強大斥力的有限範圍內。粒子的有限體積（或強作用力範圍）造成的互斥體積效應（exclusive volume effect），提供一種形式的拓樸限制。只要是均向作用力的粒子，其微結構與運動均展現相似的普適行為，與特定作用力形式沒有太大關聯。

邊界的存在則提供另一種拓樸限制，邊界阻礙了粒子在邊界法向的運動，使邊界粒子沿邊界整齊排列，造成邊界粒子的層化。由於液體的結構相干長度（structural correlation length）約二至三粒子間距，於是邊界所造成的沿邊粒子整齊排列效應，可以傳播至約三個粒子間距遠，並且隨粒子層數增加，其層化排列程度遞減。

另一方面，在無邊界限制的冷液體中，基本上粒子的躍動因液體不可壓縮的特性，好以渦流的形式存在。換言之，粒子躍動留下的空間必須以回流填補。邊界限制的存在，壓抑了邊界附近微粒垂直邊界的運動，進而壓抑了結構重整的途徑。當寬度小於兩個結構相關尺度（約 $6d$ 時），均向性的渦流

④ 編註：卜格斯向量為垂直 5-7 缺陷連線長度一晶格的向量，5-7 缺陷會延卜格斯向量的方向移動。

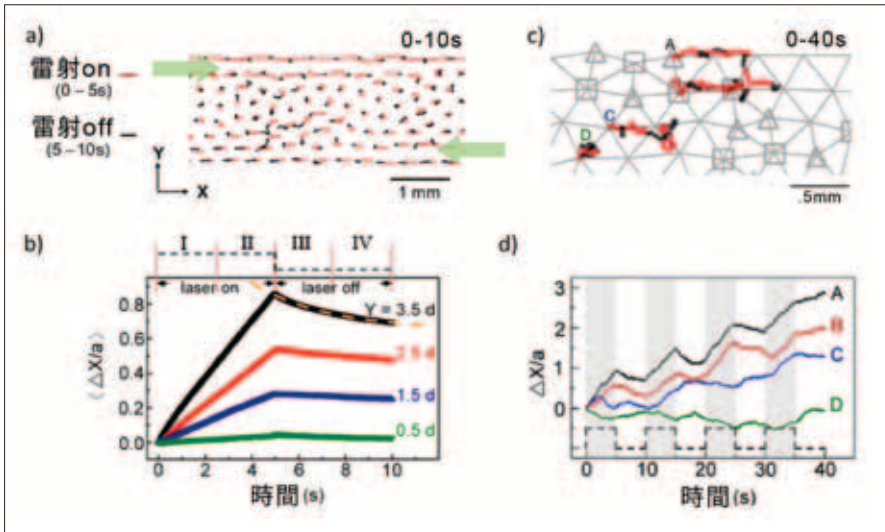


圖 23 (a) 雷射施加 10 秒週期外剪力下，狹縫中微粒電漿液體的軌跡（紅黑各代表施力之有無）。(b) 每一雷射週期內，分層粒子沿雷射方向平均位移隨時間變化圖。(c) 與 (d) 四顆粒子在四雷射週期內的兩種位移圖，背景格線標出起始時的微粒位置。圖取自 [23]。

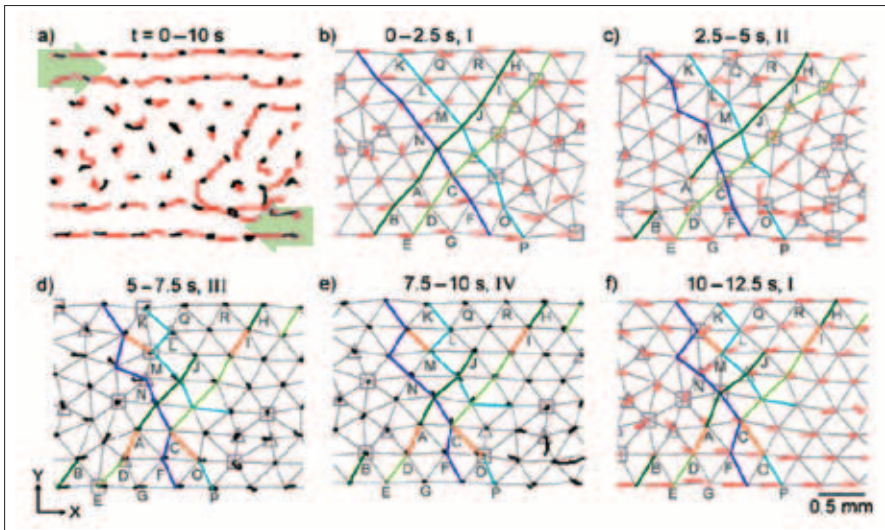


圖 24 (a) 雷射施加 10 秒週期（開與關各五秒）外剪力下，狹縫中微粒電漿液體的軌跡圖（紅色代表施加外剪力時，黑色代表無外剪力時）。(b) 至 (f) 將雷射開關週期分成各 2.5 秒時段的粒子軌跡圖，背景格線標示粒子在每一時段的初始位置。藍綠等色線標出長晶格線因剪力誘發結構重組所造成的斷裂與重連，部分粒子更換其鄰居。圖取自 [23]。

躍動完全被壓抑，不僅造成整個液體的層化，也讓整體系統的集體躍動與結構重整趨緩，導致黏滯度升高，越來越近於固體。這項研究清楚解釋了在奈米尺度限制下，自然界液體層化與動力遲緩的微觀起源。

液體的黏彈性反應

一般人的印象，當液體所受的外剪力移除後，結構上會產生不可逆的塑變，但事實上液體的樣態種

類遠超乎想像，例如某些黏彈性液體就具有外力釋放會彈回的特性。承續上一節邊界限制的討論，我們想以實驗理解液體黏彈性的微觀起源。利用相反方向、強度相同的兩道週期性雷射開關調制（laser on/off time），以均為五秒的雷射光產生剪力，觀測在一週期內的粒子位移與微結構改變 [23]。

圖 23(a) 顯示雷射施加 10 秒週期外剪力下，狹縫中微粒電漿液體的軌跡圖，其中紅色代表先施加五秒外剪力時的軌跡，黑色則代表後續五秒無外剪力時的軌跡。為了更仔細分析這個現象，我們將一個雷射開關週期分為 I 到 IV 四段為時 2.5 秒的區段。在圖 23(b) 中，我們呈現每一雷射週期內，不同層內粒子沿雷射方

向平均位移隨時間變化的情形。很明顯，當外力消失（II 變成 III 時），平均而言亦體會產生彈回的反現象。在圖 23(c) 中，我們挑出不同層的四顆粒子，紀錄在四雷射週期內的位移（背景格線是初始的微粒位置與結構）。注意到當雷射關閉時，部分粒子產生回彈。為了更清楚辨識回彈現象，我們在圖 23(d) 畫出這幾顆粒子的單一橫向位移圖。可發現當外力移除後，有時粒子會部分回彈，但也有些粒子不回彈，甚至繼續向前移動。

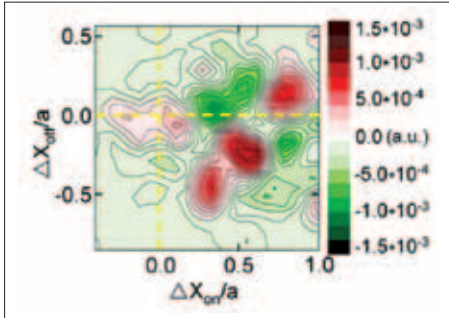


圖 25 每一雷射週期中雷射開與關時，粒子橫向位移的相干機率圖， a 為粒子平均間距。圖取自 [23]。

圖 24 進一步紀錄每一區段中粒子的軌跡（紅色為雷射開啟時，黑色為雷射關閉時）。背景三角晶格則是每一區段開始時的微粒位置。圖中我們用英文字母與不同色線標出某些區域的粒子位置與晶軸。

可發現在雷射開啟的 I 與 II 區段，並非每一粒子均沿雷射方向向前躍動，有些粒子僅進行侷限振盪。因此雷射外力只造成部分晶格結構的重整。換句話說，晶格重整造成部分結構記憶喪失，形變位能隨結構重組而釋出，該區的粒子在雷射外力移除後很難回彈。但是在結構未重整的區域，儲存了相當的形變位能，當外力移除後就有機會回彈。這解釋了在遠短於熱擾動誘發結構重整的時間尺度時，液體受到週期外剪力造成黏彈性的原因。

為了更進一步理解位移與回彈的關係，我們計算雷射開與關時橫向位移的相干「機率」⁵。相干機率的定義是 $C(A, B) = P(A, B) - P(A)P(B)$ ，其中 $P(A, B)$ 是事件 A 、 B 發生的聯合機率（joint probability）， $P(A)P(B)$ 為事件 A 與事件 B 隨機獨立發生的機率， $C(A, B)$ 大於或小於零，代表事件 A 與 B 發生的正相關或負相關性。圖 25 顯示

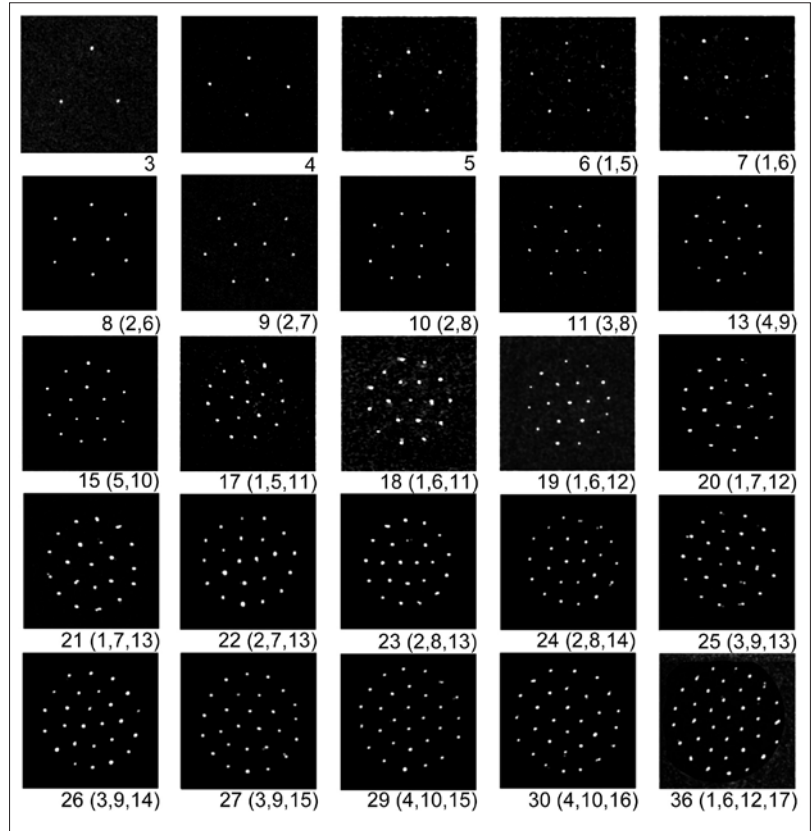


圖 26 圓形限制阱中不同數目的粒子排列圖。各圖下方數字標示粒子團簇的總粒子數，括弧中為從中心起各層的粒子數。圖取自 [25]

每一雷射週期中的相干機率 $C(\Delta x_{on}, \Delta x_{off})$ ，其中 on 表示開，off 表示關， a 是粒子平均間距。由圖可知，雷射開時有較大位移（大於 $0.6 a$ ）的粒子，較難在雷射關閉時回彈，小於 $0.6 a$ 則相反，容易回彈。前者負責系統的塑變，後者則負責彈性反應。

讀完本節，讀者是否更能了解有些液體如蜂蜜、太白粉勾芡、生雞蛋蛋白等，為什麼那麼黏滯，甚至在外力下出現黏彈性的現象？可能的線索是，這類粒子通常分子很巨大，分子間會交互纏繞。因此即使有熱擾動與外力，仍無法在施力的時間尺度下進行完全的結構重整。只有部分結構重整下所保存的結構記憶，將會造成上述的現象。

⁵ 編註：這裡所謂相干機率雖能探討相干性，但並不是真正的機率，比較接近某種相干係數。

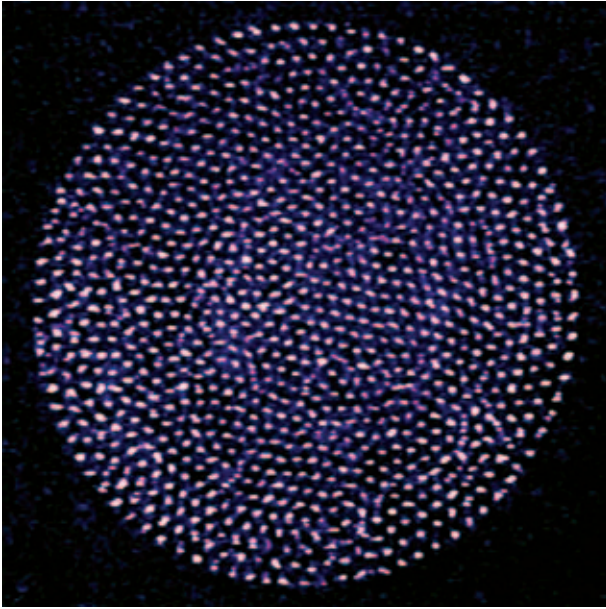


圖 27 在圓形邊界限制下，邊界附近的層狀結構和內部的三角晶格相互競爭。

圓形邊界之微粒電漿

談完狹縫限制下的液體，底下再談圓形邊界限制下，液體的微結構與運動。我們的實驗設計了圓形限制阱，圖 26 中是不同數目的粒子排列圖。當粒子數逐漸增加時，最穩定的結構是由中心往外每層粒子數為 1、6、12、18、... 的結構，形成內部的三角晶格結構。當然，若粒子數不對，則也可發生非六個粒子整數倍的內層結構。值得一提的是，20 世紀初湯姆森 (J. J. Thomson) 為原子結構提出的葡萄乾模型 [24]，其中帶負電的粒子以團簇的形式，存在於均勻正離子雲背景中，使整體電荷為中性。我們的實驗在百年之後，首度以實驗證實他預測結構的精準性 [25][26]。

讓我們看看較大團簇的結構與運動，圖 27 是大

量粒子的實驗攝影。圖 28(a) 是電腦數值模擬，溫度為零時 300 微粒的固體排列。基本上，無限制的微粒傾向排列成三角晶格。然而在圓形邊界上，粒子傾向環狀排列。因此可以視圓形邊界限制下的液體結構，為三角晶格與徑向 (radial) 力彼此競爭的結果。換言之，可以想像先將一個三角晶格構成的六角形排列放在一圓洞中，當然在六個角上及弧邊上需要調整排列，造成圓形邊界附近出現五鄰或七鄰的拓樸缺陷。圖中紅色箭頭標示粒子可集體運動的方向。

這些拓樸缺陷使得當溫度增加時，邊界粒子會最先展現沿弧邊的集體躍動。而當溫度更升高後，中心部分的粒子反而因遠離邊界限制的壓抑，而較早液化。圖 25 中的 (b) 與 (c) 是在不同溫度下粒子的結構與運動軌跡。在較低溫時，外圍粒子容易沿圓邊運動，但在溫度 $\eta_0 = 0.11$ 時，則集體躍動穿透至團簇中心而相變成液體。圖 (c) 顯示在更高溫時，中心部分展現較混亂的運動，然而邊界附近仍因邊界限制而造成粒子的層殼排列與運動 [27]。

結論

微粒電漿是由微米尺度直徑的粒子懸浮於背景低壓氣態電漿中的集合體，每一微粒透過所攜約 10,000 個負電荷的巨大電量，產生交互作用。微粒電漿可透過數位光學顯微鏡直接追蹤粒子位置的特性，使其成為建構強耦合多體系統，觀察其微觀結構與動力行為物理圖像的利器。直觀上，液體似乎是一個紛亂無序的多體系統。但從我們的實驗模擬中，可以看出實際上，微觀液體在如固體般的交互作用下，可視為非線性強耦合多重尺度的網絡。

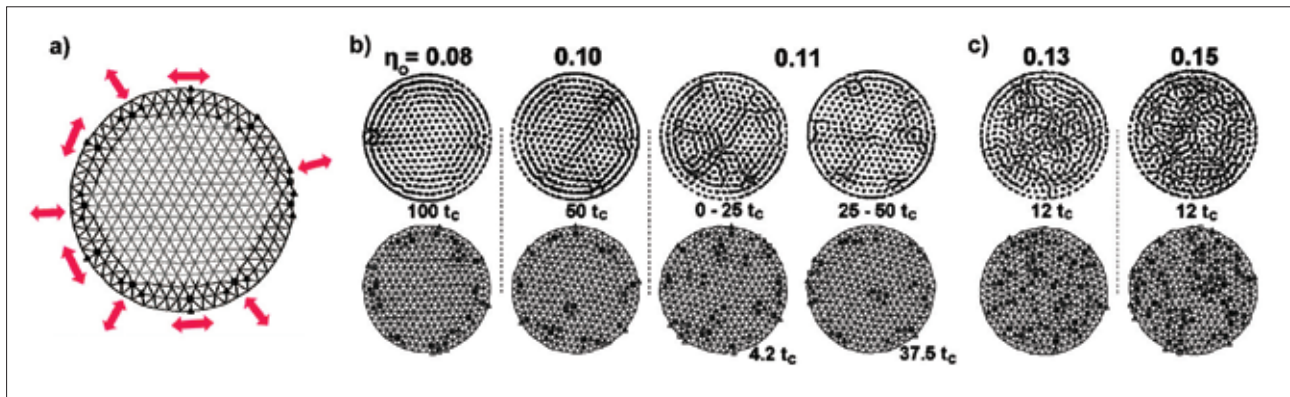


圖 28 (a) 含 300 顆粒子的圓形團簇在溫度零度時的結構圖，紅色箭頭標示粒子得以集體運動的方向。(b) 與 (c) 在不同溫度下粒子的結構與運動軌跡。 t_c 為團簇在侷限阱中逕向振盪的週期。在較低溫時，外圍粒子容易沿圓邊運動，在溫度 $\eta_0 = 0.11$ 時則集體躍動穿透至團簇中心而相變至液體。圖 (c) 中顯示在更高溫時，中心部分展現較混亂的運動，然而邊界處仍因邊界限制，造成粒子層殼排列與運動。圖取自 [27]

熱效應提供每一粒子隨機的擾動，可以激發或壓抑粒子的運動，成為系統失序的起因。交互作用則是傳遞訊息的管道，也是集體行為與時空記憶的源頭，可以使結構趨於整齊，運動趨於一致，當然也是耗散局部動能到其他粒子的管道。

在熱擾動與粒子交互作用下，冷液體的結構與運動並非全然無序，而應該視為許多晶軸方向互異、大小不一的晶塊集合體。而粒子展現侷限振盪或集體躍動交互發生的非均性動力行為，正是粒子在液體中擴散運動的成因。

當溫度降至凝固點附近，晶塊以分裂成同時旋轉的小晶塊形式，經旋轉後重新連接，使相鄰不同晶軸方向的晶塊，得以透過旋轉癒合成大晶塊。但若液體在猝冷下，儲存於不整齊區塊的形變能無法瞬間釋出，只能透過上述非均性滯動形式逐步釋出，造成動力行為更驅遲緩。

邊界限制是一種拓樸限制，壓抑了垂直邊界的運動，邊界限制的效應可以延伸至液體內部的液體結構相干長度（約二至三個平均粒子間距），使沿邊粒子呈整齊層狀排列，並造成動力遲緩且增加黏滯度。至於圓形邊界限制下的粒子團簇排列，為沿邊界圓弧層殼排列與內部三角晶格排列相互競爭的結果，在不同區域展現不同的微觀運動。

外加穩定剪力提供持續運動與形變所需的能量，足以破壞微結構，誘發局部結構重整、升溫與粒子

擴散。若交變剪力無法使所有微粒周遭的結構重整，儲存於未重整區域中的應力位能（結構記憶），將成為外力移除後液體部分回彈的起因。

真實的液體中，每一分子或許有特殊的結構，行為也更為複雜。但本文介紹的許多概念，將可以作為研究許多液體巨觀現象的線索。☺

本文參考資料請見〈數理人文資料網頁〉

<http://yaucenter.nctu.edu.tw/periodical.php>

本文出處

本文主要內容為 2016 年 5 月 21 日作者在臺灣大學科學教育發展中心「秩序與複雜的華爾滋」系列講座的演講稿，並做增補而成。

延伸閱讀

► 伊林〈微粒電漿：複雜中的律動〉(2016/5/21)，CASE 探索《秩序與複雜的華爾滋》系列講座第六講錄影：

<https://youtu.be/ahBWv2gLkMg>

► Monroe, Don "Focus: Tracking Rearrangements in a 2D Liquid", 133 *Physics* no.5, Nov. 26, 2012。美國物理學會線上網站 *Physics* 的焦點報導，介紹伊林團隊在液體結構重整研究上的突破。網頁中還有結構重整的動畫。

<https://physics.aps.org/articles/v5/133>

► 伊林帶領的中央大學複雜系統實驗室網頁：

<http://plasma.phy.ncu.edu.tw>