

软物质主要理论综述

吴晨旭 严大东 邢向军 厚美瑛

A summary of soft matter theories

Wu Chen-Xu Yan Da-Dong Xing Xiang-Jun Hou Mei-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 186102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.186102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.186102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

变换热学: 热超构材料及其应用

Transformation thermotics: thermal metamaterials and their applications

物理学报.2016, 65(17): 178103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178103>

基于 Logistic 函数模型的纳米自组装动力学分析

Kinetic study of nanorods self-assembly process based on logistic function model

物理学报.2016, 65(12): 126101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.126101>

胆甾相液晶激光器的调谐特性研究

Tunable capability of dye-doped cholesteric liquid crystal lasers

物理学报.2013, 62(7): 076101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.076101>

专题: 软物质研究进展

## 软物质主要理论综述

吴晨旭<sup>1)†</sup> 严大东<sup>2)†</sup> 邢向军<sup>3)†</sup> 厚美琪<sup>4)†</sup>

1)(厦门大学物理科学与技术学院, 生物仿生与软物质研究院, 厦门 361005)

2)(北京师范大学物理系, 北京 100875)

3)(上海交通大学物理天文系, 上海 200240)

4)(中国科学院物理研究所, 软物质物理重点实验室, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2016年8月2日收到; 2016年8月26日收到修改稿)

本文主要讨论了软物质体系的一些主要理论, 如弹性理论、相变理论、标度理论、自洽场理论、颗粒物质理论的发展历史和现状, 同时讨论了熵在软物质体系中的作用等. 软物质体系中还有一些重要的动力学理论, 如黏性问题、扩散问题、介面波的运动等问题均没有在本文中提及, 这些领域中也有一些软物质体系重要的理论研究工具和手法.

**关键词:** 软物质, 弹性理论, 标度理论, 自洽场理论

**PACS:** 61.30.-v, 61.41.+e, 81.05.Lg

**DOI:** 10.7498/aps.65.186102

## 1 引言

在经典体系中, 可以按照体系是否有演化的确定轨道分为确定体系与热力学体系, 确定体系从能量角度是朝相互作用总能最小的方向演化的. 热力学体系由于有环境涨落等的影响, 决定体系演化的不单是相互作用, 还有与体系自由度结构相对应的熵和所谓的环境温度, 这时体系的演化会沿着自由能也就是  $F = U - TS$  最低的方向演化. 一个体系是否是热力学体系, 取决于体系的相互作用总和(内能)与熵的贡献  $TS$  的实力对比, 我们经常讨论的热力学体系发生在微观体系, 是因为室温对微观体系可以产生足够大的热力学涨落, 即使这个微观体系的熵不是很大, 也就是  $TS$  已经足够与相互作用内能大小相抗衡.

一个体系是热力学的先决条件, 就是熵对自由能的贡献不可忽视, 这就要求熵越大的体系越好, 多自由度的体系有相对较大的相空间维度和体积, 状态数比较大, 相应地就有较大的熵. 软物质

的许多体系, 如聚合物、液晶等, 有一个特别相似的特性就是自由度比较大, 这时候体系的相空间积分就比较大, 对应的熵就比较大, 这使得即使在室温条件下, 体系的熵就可以起到重要甚至决定性的作用, 这时就有可能产生所谓的熵驱动现象. 软物质体系的易变形、易受外界刺激等特性其实都是熵驱动的某个侧面表现形式.

对软物质体系研究的发展过程中, 诞生了许多重要的理论方法, 最早的处理方式是平均场论. 在液晶理论的早期, Ginzburg-Landau 平均场论<sup>[1]</sup>在解释液晶的各种相变理论中起到了重要的作用. 然后是膜弹性理论, Helfrich 利用液晶弹性能的一种退化方式构筑了膜弹性<sup>[2]</sup>, 这是膜理论最早的支撑点. 聚合物统计理论历来是软物质理论最重要的组成部分, 从最早的溶液中聚合物链的无规行走理论和分形, 到后来描述单链的“高斯链模型”, “半柔性蠕虫链模型”, 到受限体系的连续场方法处理——自洽场方法和密度泛函方法. 标度理论是软物质理论研究中的重要工具, 从聚合物链在自由空间的几何尺度, 到在受限空间的关联如聚合物刷、微管

† 通信作者. E-mail: cxwu@xmu.edu.cn; yandd@bnu.edu.cn; xxing@sjtu.edu.cn; mayhou@aphy.iphy.ac.cn

或通道中的聚合物链特性, 都离不开标度理论. 同时软物质体系经常带有电荷分布如何处理库仑相互作用就成为软物质理论计算的一个重要的技术手段.

## 2 软物质理论的背景与现状

### 2.1 液晶弹性理论

软物质体系液晶的分子场理论表述可以追溯到Laudau和Lifshitz 1958年提出Gibbs自由能的有序张量展开, 这种处理方法1969年由de Gennes修正到四阶<sup>[3,4]</sup>. 在1950年代末期, Maier和Saupe<sup>[5-7]</sup>针对列型液晶提出了微观模型. 他们考虑了棒状非极性分子的范德瓦耳斯相互作用, 并对其他分子的位置和空间取向进行平均, 得到了内部平均场. Maier-Saupe的平均场模型曾经遭到Kaplan和Drauglis<sup>[8]</sup>的批评, 被认为是半唯象的平均场模型. Chandrasekhar和Madhusudana<sup>[9]</sup>通过进一步考虑了其他对称性的力, 推广了Maier-Saupe模型.

Onsager<sup>[10]</sup>通过引入一个与空间位置和取向都有关的势场, Onsager理论的思想就是密度泛函理论的思想. 1973年, Straley<sup>[11,12]</sup>对液晶的棒状统计理论模型进行了比较, 发现这些理论和Onsager对于较长的棒状分子组成的液晶是比较准确的, 能够与实验基本一致.

谈到液晶理论就不得不提曲弹性理论. 液晶曲弹性理论最早可追溯到Zocher<sup>[13]</sup>和Oseen<sup>[14]</sup>1933年的工作, 后来Frank<sup>[15]</sup>于1958年进行了完善, 形成了后来广为人知的Oseen-Frank曲弹性能量表达式. Oseen-Frank的曲弹性理论是基于液晶中存在长程取向序的假设. 液晶与外场相互作用的研究, 导致了Fredericksz相变的发现<sup>[16]</sup>, 也推进和加速了液晶作为显示工具的理论发展.

液晶理论避不开的一个话题是液晶缺陷的理论研究. 缺陷可以使自然形成的, 也可以是运用激光的方法人为产生<sup>[17-20]</sup>. Frank借用了晶体中的概念来描述液晶中的线缺陷. 几种线缺陷都在20世纪60—70年代有研究涉及<sup>[21-25]</sup>. 最近对缺陷的研究方法是用有效相互作用来代替缺陷周围的场. 也就是这些系统的弹性和统计力学可以用分立的拓扑“电荷”来表示<sup>[26]</sup>. 这里包含二维向列型液晶的点缺陷或三维向列型液晶的线缺陷以及三

维体系中的点缺陷<sup>[27]</sup>. 对于双轴向列型液晶, 情况就要复杂得多<sup>[28-30]</sup>, 由于分子对称性的降低, 导致了描述体系序参数的张量非零元素变少, 从而引起体系结构复杂度的增加. 传统的向列相就有可能分开为单轴向列相和双轴向列相, 其中单轴向列相位于各向同性相和双轴向列相之间, 但在特殊条件下会出现由双轴向列相向各各向同性相转变的朗道点或朗道线<sup>[28-31]</sup>.

Helfrich从液晶弹性理论出发, 提出了膜的自发曲率弹性模型, 在这个模型下, 膜弹性自由能可以表示为<sup>[32]</sup>

$$F_H = \int \left[ \frac{k_c}{2} (2H + c_0)^2 + \bar{k}K \right] dA,$$

这里参数 $c_0$ 称为Helfrich自发曲率,  $k_c$ 称为膜的弯曲模量, 而 $\bar{k}$ 称为膜的高斯弯曲模量,  $H$ 和 $K$ 分别是膜的平均曲率和高斯曲率. Helfrich的自由能公式是一个泛函, Ouyang和Helfrich<sup>[33,34]</sup>通过变分, 得到了决定膜形状的微分方程.

### 2.2 链弹性理论

高分子的统计物理起源于柔性模型, 它是把聚合物高分子当作一个没有任何弯曲刚度的柔性“绳子”, 一个高分子的构型完全决定于单体之间的相互约束(键能), 以及单体之间的几何约束, 它们之间贡献的相对大小决定了高分子链是高斯型构型或无规线团(random coil). 当一个高分子的弯曲刚度足够大时, 被认为是半柔性的, 这时高分子链的构型变成尽可能让高分子链伸直的弯曲能和尽可能让高分子坍缩成无规线团构型熵以及单体之间的键能三者之间的竞争. 这种竞争导致了聚合物高分子链以及它们组成的聚集体的一些独特的性质<sup>[35,36]</sup>. 这种半柔性的特征也是决定高分子链如何缠绕形成交织网络(cross-linked network)以及这种网络的线性和非线性弹性和流动性的重要因素. 高分子的柔性有时也用相关长度来表示, 它是表征在布朗力作用下链表现出的能够“伸直”的长度. 如果把高分子链看成是可以弯曲的棒时, 相关长度描述的就是在棒低于这个长度时, 聚合物链相当于棒, 大于这个长度时, 相当于温度涨落起很大作用的柔性链.

生物高分子, 特别是由球粒型蛋白质组成的生物高分子, 通常比原子或分子尺度要大得多, 而且比一般人工合成的高分子要硬得多, 这种生物高分

子是半柔性高分子模型的最好例子. 它们会显示出不同的弹性或黏弹性特征.

半柔性蠕虫链模型 (WLC)<sup>[37]</sup> 是描述半柔性高分子链的最早模型之一, 早期的 WLC 仅仅局限于二维平面的变形, 后来慢慢地也把沿着链轴的扭转自由度考虑进来. 之后 WLC 模型又进一步被扩展到可伸长高分子半柔性 WLC 模型.

在很多生物高分子体系中, 单根的纤维可以缠绕 (cross-linked) 或者“捆绑”(ligated) 在一起, 形成高分子捆, 如肌动蛋白. 这些捆状结构构成了真核生物细胞中的骨架. 传统的蠕虫链模型已经被证实不能简单地套用在这种体系中. Heussinger 等<sup>[38]</sup> 提出的蠕虫捆模型 (WLB) 可以较好地描述这种体系的离散构造特征和对应的内部变形模. 有一种观点认为, 用 WLB 模型可以比 WLC 模型更好地描述微管<sup>[39]</sup>.

### 2.3 聚合物的自洽场理论

考查一个多链系统中的其中一条高分子链, 如果把其他链对这条链的作用当作是一个涨落的场, 则可以把多体问题转化为单体问题, 从而求出这条链的构象和对密度的贡献; 而上述的场又由这一密度决定. 如此往复迭代直到自洽地获得密度和相应的场为止. 这一方法称为自洽场理论<sup>[40]</sup>. 通常实际的做法是用平均场近似上述自洽场, 即取密度和自洽场的鞍点近似, 得到密度和相应的场, 称为自洽平均场理论.

近年来, 这一方法作为一种系统的方法, 在高分子的很多问题, 特别是嵌段共聚物的自组装中获得了极大的成功. 在自洽平均场理论的应用过程中, 自洽场方程的求解是最关键的问题. 求解方法主要有实空间方法和倒空间方法. 实空间方法是在实空间中自洽场方程离散求解. 由于无需对系统的结构做预先的设定, 因此它具有预言结构的能力. 但是由实空间方法求得的结果往往具有很多缺陷, 通常包含不同取向的多个晶畴, 因此影响了对于所得结构的分辨; 倒空间方法则是先将自洽场方程中与位置相关的函数用波矢空间正交基展开, 从而将问题转化为展开系数的求解. 这种方法可以得到完美的周期性结构, 但是需要预先给定结构的对称群, 因而不具有预言结构的能力.

在早期的研究中, 受到计算机能力的局限, 在实空间中直接求解自洽场方程有很大困难, 除了对

于层状结构的研究, 往往需要采取球形单胞近似来将计算简化到一维方向, 从而影响了了解的精确度, 且对于双连续结构则完全无能为力. 到 20 世纪 90 年代, Matsen 等<sup>[41]</sup> 首先采用倒空间方法求解自洽场方程组, 对各种可能产生的结构进行了系统的计算, 从而得到了比较精确的相图; 然而对于双连续结构 (gyroid) 的计算仍然存在困难, 只有在分离度较弱的区域才能得到比较精确的结果, 在强分离极限下与后来的实验结果不相符. 这一差异直到 2006 年 Fredrickson 等<sup>[42-44]</sup> 用新的实空间方法重新求解自洽场方程后才得以解决, 他们的计算表明双连续结构确实能够存在于强分离极限下, 从而最终得到了二嵌段共聚物熔体正确完整的相图. 值得一提的是, 自洽平均场理论在上述工作中一直占有非常重要的位置, 这主要是由于共聚物的大分子特征可以有效地抑制系统的涨落效应, 从而应用平均场理论能够得到比较准确的结果. 然而在靠近有序-无序转变区域, 涨落效应仍然会造成很大偏差, 针对这一问题, Fredrickson 等<sup>[45,46]</sup> 发展了场论模拟方法, 得到的结果与实验符合很好. 最近, Fredrickson 等<sup>[47,48]</sup> 又建立了相干态高分子场论复数朗之万模拟, 能有效地解决传统复数朗之万模拟耗时高和对数值求解稳定性依赖强的缺点等.

### 2.4 标度理论

软物质体系由于是一个复杂体系, 自相似性结构是这类体系很重要的一个特征, 因此标度理论被广泛运用到软物质体系的研究中. 最早把标度规律运用到高分子链是 20 世纪 70 年代初期发现了统计物理中临界现象与高分子统计物理的关联关系, 例如高分子链的回旋半径与链长之间的依赖关系问题, 最后证实是 0.6 的简单指数标度关系, 这里 0.6 不依赖于链的种类和溶剂特性, 惟一的要求是链不许有重叠, 而且链的数目足够大. 现在标度理论已经广泛应用在高分子链在表面的行为, 如聚合物刷在表面的行为、蛋白质分子通过狭小的膜通道进入细胞内部的过程、高分子从溶液进入凝胶基体的过程、DNA/RNA 分子进入微流通道或者微管的过程等. 这些标度规律对于理解软物质这个复杂体系具有重要的作用.

对线性聚合物而言, Flory 理论表明链结构行为往往是高斯型的, 并且由于体积排斥效应可以由 Flory 指数 3/5 来刻画<sup>[49]</sup>. 然而, 即便是这个简单

的结论也不适用于环状聚合物,关于这个简单的变化已经有理论<sup>[50-54]</sup>和实验结果<sup>[55]</sup>来证实.早在1986年,Cates和Deutsch根据平均场理论就已经提出非互连接环状聚合物的标度指数为 $2/5$ ,介于坍塌( $1/3$ )和高斯型( $1/2$ )链之间,这个结论后来被几个数值模拟所支持<sup>[50-53]</sup>,最近对一些足够长的环的观察表明其标度关系更接近于坍塌的统计标度( $1/3$ )<sup>[54]</sup>.2011年,Sakaue<sup>[56]</sup>结合平均场论和经典van der Waals流体理论,同时考虑了在稠密系统中多体拓扑结构的因素,成功地覆盖和解释了环形长链的坍塌型标度规律( $1/3$ )和稠密体系的标度系数 $2/5$ .

## 2.5 颗粒物质理论

颗粒物质具有独特的无序、零温、非线性、耗散性的特点,这些决定了颗粒物质体系和牛顿液体、弹性固体等连续介质体系有着巨大的区别.我们至今仍然没有一套完备的理论能从第一性原理出发,通过对颗粒物质系统的微观“原子”尺度的性质、相互作用和动力学特性的理解和描述来发展一套类似于描述流体的Navier-Stokes方程或描述弹性固体的线性弹性理论的完备的理论体系来准确地预测该系统的宏观物理量的各种静态、准静态以及动力学行为,因而颗粒物质理论体系研究成为软凝聚态物理的新的生长点.这主要是由于颗粒体系中热力学能量涨落的不相关性导致颗粒系统无法自发遍历相空间而趋向热力学的平衡态;二是颗粒间的相互作用非常复杂,不论是气态系统的颗粒间的非弹性碰撞还是密集颗粒体系中颗粒之间的直接接触而产生颗粒间的相互摩擦都会引起颗粒动能的快速耗散.由于颗粒系统是远离平衡态的能量耗散体系,而传统统计物理学是基于热力学平衡态体系建立和发展起来的,这其中发展的很多工具和方法究竟如何在颗粒体系中应用,甚至能否直接应用,至今都有争议.尽管如此,基于颗粒物质体系的效应或理论如粮仓效应、挤压膨胀、力链、振动斑图、堵塞等仍有相当大的进展.研究基于颗粒物质微观结构和力链的统一连续物理模型,形成与稀疏颗粒流体的流体动力学模型统一的宏观模型,具有重要的科学理论意义.颗粒物质这类经典的非平衡态体系的运动规律的普适性动力学理论描述一直被认为是重大科学前沿问题之一.

颗粒体系的力学特性受到物理、材料及相关交

叉学科的关注.早在1954年,Bagnold<sup>[57]</sup>就首次将适用于普通流体的流体力学模型应用于颗粒悬浮液的研究,并给出了在惯性范围内适用的非牛顿本构方程.人们也试图唯象地引入Herschel-Bulkley本构方程来代替牛顿本构方程,但是这种经验公式难以揭示体系的内在机理.Mini<sup>[58]</sup>和Pouliquen等<sup>[59]</sup>用一个基于无量纲惯性数的有效摩擦系数建立本构方程,可成功地描述不同剪切下的密集颗粒流体.但是,由于本构方程从本质上说是局域的,所以当体系尺寸接近于颗粒尺寸时,本构方程便不再适合描述这些体系<sup>[60]</sup>.晶体的塑性形变机理可由位错的产生和运动来解释.相比之下,关于非晶体系塑性形变的理解远远落后,原因是非晶中承载塑性形变的“缺陷”一直没有被找到.将视角从宏观转移到微观,现有的一部分非晶塑性形变理论从流变的源头出发,以弹塑性理论为基础发展关于局部塑性失效的理论.这些理论基于Argon<sup>[61]</sup>在1970年代末期提出的剪切形变理论.也有一部分研究着重于颗粒体系特有的力链结构.Behringer等<sup>[62]</sup>发现对有摩擦的颗粒体系而言,在密度小于传统定义的阻塞点附近也能出现阻塞现象,提出了剪切阻塞相图.而最近十几年,物理学家提出的适用于颗粒固体物质的非平衡态热力学的方法,给出了较严格地针对无黏性或少黏性单相砂土的统一物理理论,被称为颗粒固体流体动力学理论(GSH)<sup>[63]</sup>.此外,国际上颗粒物质的塑性形变机理研究在工程界非常活跃,发展了不少宏观唯象的弹塑性模型.其中针对岩土颗粒材料的率无关临界状态土力学理论<sup>[64-66]</sup>,在颗粒岩土物质工程理论中独树一帜.

## 2.6 软物质静电相互作用理论

库仑相互作用在软物质体系的研究中起着至关重要的作用.这是因为大量的软物质、生物物理系统都处于极性溶剂(比如水)中.由于溶剂极性分子和溶质表面电荷的相互作用,往往会导致电离现象,即表面的离子集团被溶解并带离表面,从而导致溶质表面带电.被溶解的离子集团和溶液中的盐一起组成离子溶液,并屏蔽溶质之间的库仑相互作用.由于离子、带电离子、溶剂分子之间的相互作用的复杂性,电解液中的带电表面的相互作用往往是非常复杂的.例如,DNA,RNA等生物大分子利用静电相互作用调控它们的结构和功能.还有,作为细胞外壳的生物膜含有很多带电的磷脂分子,静电

相互作用会影响细胞膜的结构和功能; 静电相互作用也在离子通道等其他生物系统中起着至关重要的作用.

在讨论库仑多体系统的理论方法之前, 我们首先需要讨论相关的物理模型, 即电解液模型和带电表面的模型等. 在电解液的原始模型 (primitive model) 中, 离子被认为是中心带电的硬球, 而溶液被认为是均匀的电介质. 在显式溶剂模型中, 水或溶剂的分子也需要和离子一起被显式地研究. 显式溶剂模型的研究对数值计算的要求很高, 一般仅局限于很小的系统和分子动力学的方法. 相对而言, 原始模型对计算资源的要求比较低, 并且可以用先进的蒙特卡罗方法加速. 不管用那一类模型, 长程相互作用的计算仍然是理论分析、数值模拟中的一个难题.

软物质中的库仑多体系统的理论研究方法主要有解析、数值两大类. 在解析理论方面, 最基本的是平均场理论, 即经典的泊松-玻尔兹曼理论 (PB). 此理论将所有的离子近似为点电荷, 并忽略电荷之间的所有关联效应. 由此得出的非线性泊松-玻尔兹曼方程 (PB 方程) 的形式为

$$-\varepsilon \nabla^2 \phi(r) = q_+ \rho_+ e^{-\beta q_+ \phi(r)} + q_- \rho_- e^{-\beta q_- \phi(r)} + \rho_q^{ex}(r).$$

此方程在一些简单的几何条件下有解析解<sup>[67,68]</sup>, 在一般几何条件下只能用数值解方法求解. PB 理论在低表面电荷密度、单价离子的情况下一般是比较精确的. 对于表面电荷密度高或有高价离子的系统, 离子之间的关联效应比较重要, 因此平均场理论不再适用. 比如, 大量的实验发现, 在一些系统总会出现电荷反转、通电吸引等奇异行为. 理论、数值研究显示在强带电表面附近的电荷关联效应可能会有电荷反转的现象. 但是, 理论预言的表面电荷密度大大超出了实验系统的数值<sup>[69]</sup>.

下面各种理论方法可以考虑关联效应: 1) 场论的方法可以抓住长程的库仑关联, 但是无法正确处理短程的离子硬核细节<sup>[70]</sup>; 2) 自洽场方程 (self-consistent field theory approximation), 也无法正确处理离子的硬核细节<sup>[71]</sup>; 3) 对二维系统, 有基于 Grassman 反对称代数方法的严格解, 但是此方法无法适用于三维系统; 4) 各种修正 PB 方程<sup>[72]</sup>、重整化 PB 理论<sup>[73]</sup>等. 这些方法的任意性比较大, 其效果往往依赖于我们对系统的多体关联的正确理

解. 所有这些方法各有优缺点, 目前没有一种办法是被普遍接受的. 另外, 还有一些系统呈现出特殊离子效应 (ion specific effects), 这样的系统无法用原始模型描述<sup>[74]</sup>. 换言之, 我们必须用显式溶剂模型和更加微观的带电表面模型. 目前对特殊离子效应的理解不够深入, 缺乏一般的理论.

库仑多体系统的数值理论方法主要有下面三类: 蒙特卡罗模拟方法、分子动力学模拟方法、密度泛函方法. 相对于另外两种模拟方法, 密度泛函方法<sup>[75]</sup>的计算量较小, 但因其需要做一些难以控制的近似, 精度往往无法保障 (泊松-玻尔兹曼方程和自洽场方程也有数值解的各种方法, 在这里我们不分别讨论). 由于库仑作用的长程性质, 边界条件的处理是一个关键的问题. 一般的处理方式是用周期边条件, 并用 Ewald 求和的办法将长程的部分势能/力场变换到傅里叶空间计算. 由此所得的方法计算复杂性为  $N^3/2$  (即计算一个自由度为  $N$  的系统的总能量需要  $N^3/2$  的计算量). 用快速傅里叶方法, 可以将速度进一步提高到  $N \log(N)$ <sup>[76]</sup>. 我们也可以用多尺度模拟的思想<sup>[77,78]</sup>, 模拟一个球形区域内的系统, 并用泊松-玻尔兹曼理论和镜像电荷的方法处理外面的区域. 这样所得到的模拟方法可以避免周期边条件带来的人为误差. 另一种快速计算能量的方法是利用实空间的多极矩展开, 即所谓的快速多极算法<sup>[79]</sup>, 复杂度为  $N$ , 或树算法 (tree code), 复杂度为  $N \log(N)$ . 最后, 可以利用 GPU (图形处理器) 的大规模硬件并行计算能力开发高效的并行算法. 由此得到的模拟方法可以在  $10^4$  级别的系统模拟上得到比其他方法更高的速度.

## 2.7 自组织现象

在软物质体系中有一种独特的现象即自组织现象. 正如引言所述, 软物质体系的一个重要特征是多自由度, 对应于相空间的多维度特征. 从而使体系具有较大的构型熵. 这时即使在室温下, 熵自身对自由能的贡献就有可能超过相互作用内能成为主要因素, 驱动整个体系演化. 在这个过程中系统的总熵是增加的, 但是多个自由度之间有可能互相竞争, 在某个自由度上出现熵减的行为, 从而“析出”某种对应的序和结构, 这就是熵驱动的自组织现象. 一个纯粹由相互作用决定的结构变化过程是不能称为自组织过程的.

### 3 前沿问题以及未来重点发展的方向

#### 3.1 液晶弹性体

近年来, 液晶弹性体作为智能材料已成为多学科交叉的热点研究方向, 例如利用液晶弹性体的特殊性能设计具有微量液体传输功能的器件, 可实现贵重液体的无损输送; 通过在太空设备上构筑光响应性推进器, 可直接将太阳能转化为机械能供设备长期运行. 液晶弹性体对外界刺激的敏感响应可用于开发防伪技术, 由于在外界刺激下液晶弹性体可引起定量的弯曲、收缩、膨胀或者表面图案的精确变化, 有极高的辨识度, 并且不易被模仿(俞燕蕾, 液晶弹性体: 性能与形变).

#### 3.2 高分子理论和模拟

近年来伴随着高分子物理实验的发展, 以及进入21世纪以来大规模计算技术的发展, 高分子物理理论发展迅速. 结合高性能计算机和计算技术的发展, 理论计算和模拟已发展成为独立的高分子科学研究手段, 在材料优化设计和性能与结构间的关系研究中取得了令人瞩目的成功, 同时在高分子物理中发展的理论模拟方法, 也可以应用到软物质物理的其他领域.

借助近代理论物理发展起来的新方法, 近代高分子理论计算与模拟结合高性能计算以解决高分子领域中的科学问题. 过去的大多理论模拟方法主要还是用来解决小扰动下的平衡态附近的性质,

或者是对外界的线性响应问题, 远离这一近似下的很多问题却没能解决, 例如平衡态之间的动力学路径问题, 对大扰动过程的描述, 非线性的结构和性能的关系, 有限尺寸下的受限相行为等. 要解决这些问题, 还需要发展新的理论和数值计算与模拟方法. 当前研究的目的包括两个方面: 其一, 解决高分子凝聚态理论发展过程中所遇到的难题, 其主要特征是非微扰、非平衡、非线性, 这些理论上的难题包括超越高斯链模型的场论方法, 超越平均场方法, 带电高分子体系中的电荷关联效应, 高分子结晶、玻璃化转变中的相变、动力学问题等, 特别是结晶和玻璃化转变问题, 始终存在着很大的争议; 其二, 发展现有高分子理论方法, 解决实际科学问题, 建立可测宏观量与高分子链构象及聚集态结构间的定量关系, 这方面的问题包括嵌段共聚物纳米印刷术(大尺度上的可控自组装), 高分子体系的多尺度连贯研究, 聚电解质体系中的电荷关联效应, 高分子流变学, 共轭高分子的光电性能等.

2011年, Tubiana等<sup>[80]</sup>对受限于刚性球壳内部的环形聚合物的多尺度纠缠进行了研究, 他们利用数值模拟的方法对几何约束下半柔性打结的环形聚合物链之间的相互作用进行了深入的探讨, 找到了描述几何约束的球壳半径和描述拓扑纠缠的打结长度以及环长度之间的标度关系, 显示了局部和整体的多尺度纠缠规律(图1). 整体和局部拓扑纠缠之间的关系是聚合物物理的重要研究内容, 在生物学领域这种拓扑纠缠与真核细胞、细菌和病毒的基因组方面的关联是一个热议的话题<sup>[81-87]</sup>;

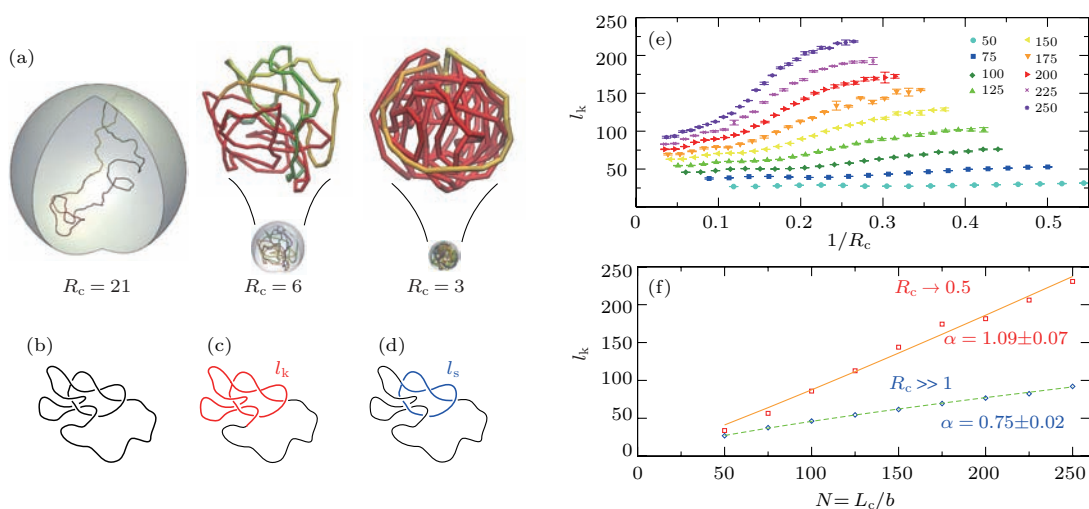


图1 球形约束下的多尺度纠缠<sup>[80]</sup>

Fig. 1. Multi-scale entanglement under spherical confinement<sup>[80]</sup>.

环状聚合物如DNA在溶液中的结构<sup>[88]</sup>、缠绕动力学行为<sup>[89]</sup>、在纳米空洞中的行为也是最近研究的热点。

### 3.3 聚合物刷的自洽场和标度理论

早期, Zhulina 和 Vilgis<sup>[90]</sup> 已经用标度理论对梳状和星形的聚合物刷做了大量的研究. 他们预测到星形聚合物刷高度具有和线性聚合物刷一样的标度规律. Kroger 等<sup>[91]</sup> 用平均场理论分析了多分枝聚合物刷的标度性质. 最近通过分子动力学研究, Merlitz 等<sup>[92]</sup> 发现基于 Alexandre-de Gennes 模型基础上的标度理论, 仍然适用于星形聚合物刷, 并且证实了 Polotsky 等<sup>[93]</sup> 通过自洽场预测的多分枝刷的两种分支状态, 一种被强拉伸, 一种收缩在刷子体系内, 模拟还发现这两种状态不仅存在而且还可以相互转换, 这种转化会提供多分枝聚合物刷的拉伸等力学或应该存在能量壁垒等信息<sup>[94]</sup>. 这种能量壁垒的存在提供了利用多分枝聚合物刷的这两个状态设计高效转换开关的可能性和应用空间, 况且还可以利用溶剂等调控手段<sup>[95]</sup>. 人们有理由相信这些特性会由于多分枝聚合物链结构的拓扑结构特征(分叉数目增加)增加而强化. 这是一个有趣而且应该研究的内容, 而且随着构成聚合物刷的聚合物链的拓扑复杂程度的增加, 聚合物刷的一些新特性将会显现出来.

### 3.4 颗粒体系

颗粒体系理论模型的建立是首要的学科前沿问题之一. Edwards 和 Oakeshott<sup>[96]</sup> 建立的体积系综的概念适用于很多颗粒体系, 得到了自洽的结果. 而离散单元法和相应的计算微观力学的研究逐步成为颗粒物质和材料研究的一个重要分支. 剪切转变区域(STZ)理论<sup>[97]</sup> 是历经10余年发展而成的一套描述无序固体的塑性形变的理论模型. GSH(granular solid hydrodynamics)引入的弹性弛豫机理和黏滞耗散对宏观率相关行为的影响, 尤其是当颗粒物质接近临界状态时需要深入研究. 此外将 GSH 和 TTS(tsinghua thermodynamic soil-model) 扩展为多相颗粒材料的普适理论, 具有重要的科学意义和工程价值.

颗粒体系由于其宏观的粒子尺度以及摩擦、非弹性碰撞等耗散的相互作用, 体系很容易失去热平

衡, 并且具有很多特殊而复杂的力学及动力学性质. 尤其是在较高的堆积密度下, 颗粒体系会发生阻塞相变, 形成无序固体. 这种阻塞相变现象与分子原子体系的玻璃化转变现象有着很大的相似性以及深刻的类比, 其深入研究也是学科前沿问题.

颗粒物质具有力链和拱桥结构等特殊力学和结构特性, 相关研究还比较匮乏, 这也妨碍了颗粒物质的基本物理框架的建立和核心物理问题的提取. 利用X射线成像技术和利用颗粒光弹实验对颗粒体系动力学和结构进行研究, 可以验证颗粒体系是否可以类似于普通的无序固体的“结构决定特性”的研究范式.

基于连续物理与力学研究范式的研究应该说不完善的, 目前具有预测功能的颗粒物质的本构方程非常缺乏, 考虑颗粒物质真实微观结构对其宏观物理力学性质的定性和定量影响是一项长期而艰巨的任务, 也是未来学科的发展方向. 值得注意的是, 当今物理探测手段和数值模拟方法高度发展, 比如大规模数字高程模型、颗粒光弹实验、微纳米电子计算机断层扫描技术、高精度光学电子显微镜以及磁共振成像等, 我们将可以探测小到百分之一微米的微观颗粒以及其结构, 因而颗粒物质物理和力学的研究人员可以深入考虑如何将复杂的颗粒物质宏观行为与其微观结构联系起来. 我们期待通过物理和力学研究人员的通力合作, 进一步完善现有的颗粒物质宏观理论模型, 实现颗粒物质物理与力学从微观到宏观的跨越.

### 3.5 软物质体系的静电相互作用

关于软物质体系的静电相互作用, 在解析理论方面, 有下列重要问题值得深入研究: 1) 静电关联效应、特别是电荷重整化的一般理论是一个非常重要的问题, 对研究电解液中的带电表面的统计物理有重要的意义<sup>[98]</sup>; 2) 电解液中带电表面的电荷反转、同电吸引的物理机理仍然没有得到彻底的解决, 实验显示<sup>[69]</sup> 可能有多种机理同时起作用, 但是尚无被普遍接受的理论框架; 3) 特殊离子效应的一般统计物理理论尚未建立<sup>[96]</sup>. 在数值方法研究方面, 有下面两大类问题: 1) 大规模库仑多体系统的数值模拟方法研究, 如GPU方法、快速多极算法<sup>[71]</sup>等; 2) 小规模、多尺度蒙特卡罗和分子动力学方法的研究<sup>[98]</sup>.



## 4 结 语

软物质的许多现象都和熵有关,这就注定了软物质的理论研究离不开热力学统计物理理论.由于软物质的多自由度特点,形成了软物质体系的熵比较高,因而在室温条件下,熵的贡献就足以与相互作用内能相抗衡,驱动体系的结构演化,而多自由度的特点,又使得在保持系统熵增的前提下,某个自由度上熵减成为可能,这可能就是熵驱动自组织现象的来源.从之前的分析我们可以看出,弹性理论、相变理论、标度理论、自洽场理论、颗粒物质理论等仍然是理论研究方法的主流.

软物质体系中还有一些重要的动力学理论,如颗粒物质、黏性问题、扩散问题、介面波的运动等问题均没有在本文提及,这些领域中也有一些软物质体系重要的理论研究工具和手法.

## 参考文献

- [1] Landau L D, Lifshitz E M 2013 *Statistical Physics* (New Delhi: Addison-Wesley)
- [2] Helfrich W 1973 *Z. Naturforsch. C* **28** 693
- [3] de Gennes P G 1969 *Phys. Lett. A* **30** 454
- [4] de Gennes P G 1969 *J. Phys. (Paris)* **30** C4
- [5] Maier W, Saupe A 1958 *Z. Naturforsch. A* **13** 564
- [6] Maier W, Saupe A 1959 *Z. Naturforsch. A* **14** 882
- [7] Maier W, Saupe A 1960 *Z. Naturforsch. A* **15** 287
- [8] Kaplan J I, Drauglis E 1971 *Chem. Phys. Lett.* **9** 645
- [9] Chandrasekhar S, Madhusudana N V 1970 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **10** 151
- [10] Onsager L 1949 *Ann. NY Acad. Sci.* **51** 627
- [11] Straley J P 1973 *Phys. Rev. A* **5** 2181
- [12] Straley J P 1973 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **22** 333
- [13] Zocher H 1933 *Trans. Faraday Soc.* **29** 945
- [14] Oseen C W 1933 *Trans. Faraday Soc.* **29** 883
- [15] Frank F C 1958 *Discuss. Faraday Soc.* **25** 19
- [16] Fredericksz V, Zona V 1931 *Z. Kristallogr.* **79** 225
- [17] Smalyukh I I, Lansac Y, Clark N A, Trivedi R P 2010 *Nature Mater* **9** 1392010
- [18] Poulin P, Stark H, Lubensky T C, Weitz D A 1997 *Science* **275** 1770
- [19] Terentjev E M 1995 *Phys. Rev. E* **51** 1330
- [20] Ravnik M, Žumer S 2009 *Soft Matter* **5** 269
- [21] Dzyaloshinskii I E 1970 *Sov. Phys. JETP* **31** 773
- [22] Friedel J, de Gennes P G 1969 *C. R. Acad. Sci. B* **268** 257
- [23] Kleman M, Friedel J 1969 *J. Phys. (Paris)* **30** C4
- [24] Bouligand Y, Kleman M 1970 *J. Phys. (Paris)* **31** 1041
- [25] Cladis P E 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 1629
- [26] Coleman S 1975 *Phys. Rev. D* **11** 2088
- [27] Polyakov A M 1974 *ZhETF Pis. Red.* **20** 430
- [28] Priest R G, Lubensky T C 1974 *Phys. Rev. A* **9** 893
- [29] Harris A B, Kamien R D, Lubensky T C 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1745
- [30] Dupuis A, Marenduzzo D, Yeomans J M 2005 *Phys. Rev. E* **71** 011703
- [31] Peng H G, Zhou Z, Merlitz H, Wu C X 2016 *Chem. Phys. Lett.* **653** 196
- [32] Helfrich W 1973 *Zeitschrift für Naturforschung C* **28** 693
- [33] Ouyang Z C, Helfrich W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2486
- [34] Ouyang Z C, Helfrich W 1989 *Phys. Rev. A* **39** 5280
- [35] Bausch A R, Kroy K 2006 *Nat. Phys.* **2** 231
- [36] Fletcher D A, Mullins R D 2010 *Nature* **463** 485
- [37] Kratky O, Porod G 1949 *Recl. Trav. Chim.* **68** 1106
- [38] Heussinger C, Bathe M, Frey E 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 048101
- [39] Taute K M, Pampaloni F, Frey E, Florin E L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 028102
- [40] Edwards S F 1965 *Proc. Phys. Soc.* **85** 613
- [41] Matsen M W, Schick M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2660
- [42] Fredrickson G H 2006 *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers* (Oxford: Clarendon Press)
- [43] Lennon E M, Katsov K, Fredrickson G H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 138302
- [44] Man X K, Delaney K, Villet M, Orland H, Fredrickson G H 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 024905
- [45] Villet M C, Fredrickson G H 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 224115
- [46] Izumi K, Laachi N, Man X, Delaney K T, Fredrickson G H 2014 *Proc. SPIE* **9049** 904922
- [47] Izumi K, Laachi N, Delaney K T, Fredrickson G H 2015 *J. Photopol. Sci. Technol.* **28** 689
- [48] Ginzburg V V, Weinhold J D, Hustad P D, Trefonas P, Kim B, Laachi N, Fredrickson G H 2015 *Directed Self-Assembly of Block Copolymers for Nano-Manufacturing* (in Grohheid R, Nealey P, Eds.) pp67–95 (Elsevier: Woodhead Publishing)
- [49] de Gennes P G 1979 *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Ithaca: Cornell University Press)
- [50] Pakula T, Geyley S 1998 *Macromolecules* **21** 1665
- [51] Brown S, Szamel G 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 6184
- [52] Muller M, Wittmer J P, Cates M E 2000 *Phys. Rev. E* **61** 4078
- [53] Muller M, Wittmer J P, Barrat J L 2000 *Europhys. Lett.* **52** 406
- [54] Vettorel T, Grosberg A Y, Kremer K 2009 *Phys. Biol.* **6** 025013
- [55] Takano A 2007 *Polym. Prepr. Jpn.* **56** 2424
- [56] Sakaue T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 167802
- [57] Bagnold R A 1954 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **225** 49
- [58] Midi D R 2004 *Eur. Phys. J. E* **14** 341
- [59] Jop P, Forterre Y, Pouliquen O 2006 *Nature* **441** 727
- [60] Goyon J, Colin A, Ovarlez G, Ajdari A, Bocquet L 2008 *Nature* **454** 84
- [61] Argon A S 1979 *Acta. Met.* **27** 749
- [62] Bi D, Zhang J, Chakraborty B, Behringer R 2011 *Nature* **480** 355
- [63] Jiang Y M, Liu M 2009 *Granular Matter* **11** 139

- [64] Roscoe K H, Schofield A N, Wroch C P 1958 *Geotechnique* **8** 22
- [65] Roscoe K H, Schofield A N, Thurairajah A 1963 *Geotechnique* **13** 211
- [66] Roscoe K H, Barland T B 1968 (in Heyman J, Lechies F A, *Engineering Plasticity* (Cambridge: Cambridge University Press) pp535–609
- [67] Andelman D 1995 *Handbook of Biological Physics* **1** 603
- [68] Han M, Xing X 2013 *J. Statist. Phys.* **151** 1121
- [69] Tata B V R, Mohanty P S, Valsakumar M C 2008 *Solid State Communications* **147** 360
- [70] Boroudjerdi H, Kim Y W, Naji A, Netz R R, Schlagberger X 2005 *Serr A. Phys. Rep.* **416** 129
- [71] Wang Z G 2010 *Phys. Rev. E* **81** 021501
- [72] Borukhov I, Andelman D, Orland H 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 435
- [73] Ding M, Liang Y, Lu B S, Xing X 2015 *arXiv preprint arXiv: 1502.06687*
- [74] Kunz W 2010 *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **15** 34
- [75] Hansen J P, McDonald I R 2013 *Theory of Simple Liquids* (New York: Academic Press)
- [76] Cai W 2013 *Computational Methods for Electromagnetic Phenomena: Electrostatics in Solvations, Scattering, and Electron Transport* (London: Cambridge University Press)
- [77] Lin Y, Baumketner A, Deng S, Xu Z, Jacobs D, Cai W 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 154103
- [78] Liang Y, Xu Z, Xing X 2015 *New J. Phys.* **17** 083062
- [79] Greengard L, Vladimir R 1987 *J. Comp. Phys* **73** 325
- [80] Tubiana L, Orlandini E, Micheletti C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 188302
- [81] Grosberg A Y, Rabin Y, Havlin S, Neer A 1993 *Europhys. Lett.* **23** 373
- [82] Lieberman-Aiden E, van Berkum N L, Williams L, Imakaev M *et al.* 2009 *Science* **326** 289
- [83] Rosa A, Everaers R 2008 *PloS Comput. Biol.* **4** e1000153
- [84] Jun S, Muller B 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 12388
- [85] Arsuaga J, Vazquez M, McGuirk P, Trigueros S, Summers D W, Roca J 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 9165
- [86] Marenduzzo D, Orlandini E, Stasiak A, Summers D W, Micheletti C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 22269
- [87] Micheletti C, Marenduzzo D, Orlandini E, Summers D W 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 064903
- [88] Nepal M, Yaniv A, Shafran E, Krichevsky O 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 058102
- [89] Walter J C, Baiesi M, Barkema G T, Carlon E 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 068301
- [90] Zhulina E B, Vilgis T A 1995 *Macromolecules* **28** 1008
- [91] Kroeger M, Peleg O, Halperin A 2010 *Macromolecules* **43** 6213
- [92] Merlitz H, Wu C X, Sommer J U 2011 *Macromolecules* **44** 7043
- [93] Polotsky A A, Gillich T, Borisov O V, Leermakers F A M, Textor M, Birstein T M 2010 *Macromolecules* **43** 9555
- [94] Cui W, Su C, Wu C X, Merlitz H, Sommer J U 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 134910
- [95] Merlitz H, He G L, Wu C X, Sommer J U 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 115702
- [96] Edwards S F, Oakeshott R B S 1989 *Physica A* **157** 1080
- [97] Falk M L, Langer J S 1998 *Phys. Rev. E* **57** 7192
- [98] Hansen J P, Lowen H 2000 *arXiv preprint cond-mat/0002295*

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

## A summary of soft matter theories

Wu Chen-Xu<sup>1)†</sup> Yan Da-Dong<sup>2)†</sup> Xing Xiang-Jun<sup>3)†</sup> Hou Mei-Ying<sup>4)†</sup>

1) (*Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, College of Physics and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

2) (*Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

3) (*Department of Physics and Astrophysics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*)

4) (*Key Laboratory of Soft Matter Physics, Beijing National Laboratory for Condense Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

( Received 2 August 2016; revised manuscript received 26 August 2016 )

### Abstract

This paper summarizes some theories widely used in soft matter systems, such as elastic theory, phase transition theory, scaling law, theory of granular particles, self-consistent field theory, etc. The role entropy plays in softmatter systems is also discussed. Other dynamic theories like adhesion, diffusion, wave motion, etc. are not included here.

**Keywords:** softmatter, elastic theory, scaling law, self-consistent theory

**PACS:** 61.30.-v, 61.41.+e, 81.05.Lg

**DOI:** [10.7498/aps.65.186102](https://doi.org/10.7498/aps.65.186102)

---

† Corresponding author. E-mail: [cxwu@xmu.edu.cn](mailto:cxwu@xmu.edu.cn); [yandd@bnu.edu.cn](mailto:yandd@bnu.edu.cn); [xxing@sjtu.edu.cn](mailto:xxing@sjtu.edu.cn); [mayhou@aphy.iphy.ac.cn](mailto:mayhou@aphy.iphy.ac.cn)