

利用胶体研究晶体的熔化和结晶*

韩一龙[†]

(香港科技大学物理学系 香港)

2012-10-07 收到

[†] Email:yilong@ust.hk

DOI:10.7693/wl20130301

Using colloids to understand the dynamics of melting and crystallization

HAN Yi-Long[†]

(Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China)

摘要 晶体的熔化和结晶尽管有上百年的研究历史, 但还缺乏基础层面上的理论, 实验上则难以看到晶体内部单分子的运动。近二十年来, 均匀微米大小的胶体粒子为研究这些问题提供了一个良好的实验平台。通过光学显微镜可以直接观察胶体粒子组成的晶体的表面和内部, 研究相变在最初小尺度上的成核过程, 并用图像处理得到单个粒子的运动轨迹, 为复杂的结晶和熔化过程提供了丰富的微观信息。

关键词 胶体, 熔化, 结晶, 成核

Abstract Crystal freezing and melting have been studied for more than a century, but a theory about their fundamental mechanisms remains unavailable. Experimentally it is difficult to observe the motions of single molecules inside a crystal. In the last two decades, micrometer-sized colloidal particles have been used as outstanding model systems for phase-transition studies. The initial nucleation process can be directly observed under a microscope, and single-particle trajectories can be tracked by image processing. This approach provides rich microscopic information on melting and crystallization.

Keywords colloid, melting, crystallization, nucleation

* 香港研资局优配研究基金 (批准号: GRF601208) 资助项目

1 引言

晶体的熔化和结晶是自然界中的常见现象，通常都是典型的一级相变。一级相变迄今为止都没有一个基础的理论，因为它涉及大量粒子联动，并缺乏普适类。相比之下，连续相变的唯象理论由朗道在半个世纪前给出。在结晶和熔化中，初始和最终的平衡态以及某些中间态可由热力学计算得到，但相变的动力学过程则难以预测。特别是对熔化和结晶来说至关重要的初始阶段成核过程，由于本身的复杂性和分子太小、运动太快、单分子在三维物体内无法被观测，从而导致其微观过程和本质机理仍存在许多不清楚的问题^[1,2]。

早在上世纪60年代末，实验上就发现胶体系统可以类比原子分子系统^[3]。所谓胶体(colloid)通常是指含有10nm到10 μm 粒子的溶液，这样小的粒子有较强的布朗运动，不会沉淀，比如牛奶、墨水、染料等^[4]。到八九十年代，计算机图像处理的兴起使得软物质物理领域中发展出一套方法，用均匀的微米胶体粒子作为“大原子”来模拟研究凝聚态物理中难以看到的原子尺度上的运动，

粒子的热运动可以直接通过光学显微镜观察，并通过图像处理得到粒子实时运动轨迹(见图1)^[5]，进而做出各种定量测量。当粒子直径大于可见光半波长0.3 μm 时，可以由光学显微镜直接看到粒子。微米粒子在空气中堆积呈粉末状，没有明显的热运动。因此粒子须悬浮于溶液中，形成所谓的胶体，大小均匀的胶体小球可以形成气、液、晶体、玻璃态相^[6](见图2(a))，从而为研究相变提供了平台^[7]。欧泊宝石就是自然界中的一种胶体晶体(见图2(b))。直径小于5 μm 的胶体粒子在水中有较强的布朗运动，可以达到热平衡。太大的粒子会丧失明显的热运动，不适用于研究热力学相变。经过20年的研究，胶体作为原子分子的模型系统已经被广泛认可^[7]。尽管胶体系统与分子系统的相变不尽相

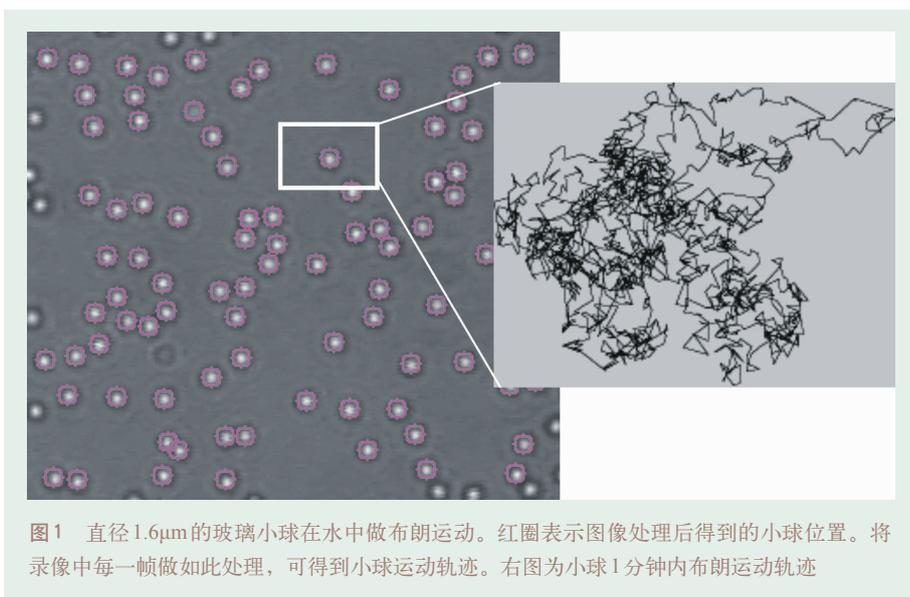


图1 直径1.6 μm 的玻璃小球在水中做布朗运动。红圈表示图像处理得到的小球位置。将录像中每一帧做如此处理，可得到小球运动轨迹。右图为小球1分钟内布朗运动轨迹

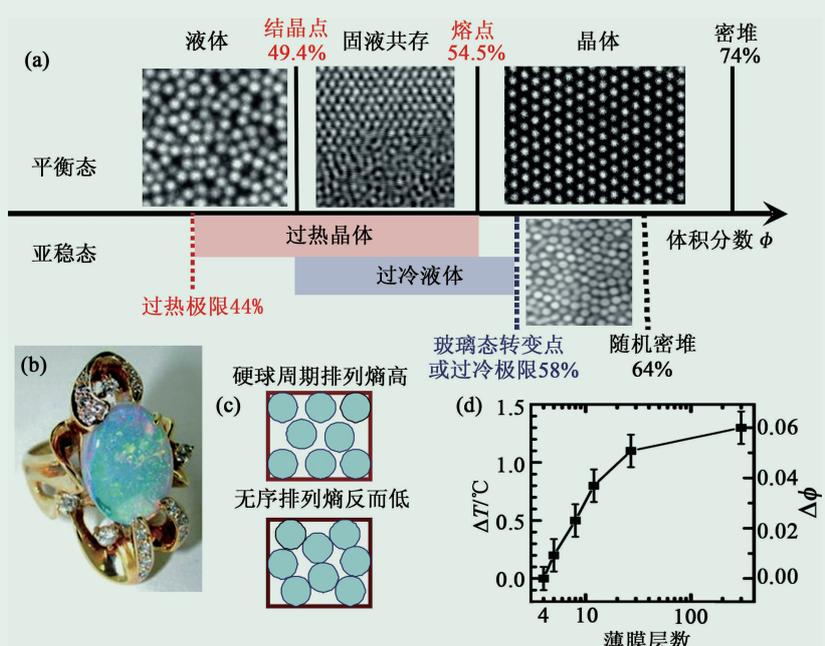
同，但二者基本可以互相参照^[7]。同时胶体本身作为自然界的一类物质，其相行为也值得研究。

胶体系统与分子系统有以下几点不同：(1) 胶体相行为主要由粒子总体积与总空间体积的比值，即体积分数(volume fraction)决定，而不是温度。体积分数在胶体中扮演温度在分子系统中的角色。想象一堆像小乒乓球那样的硬球在高体积分数时密排成晶体(见图 2(c))，只要小球间的空隙不足以使小球脱离其晶格位置，不管温度升到多高，该晶体也难以熔化。对于硬球，粒子间势能 $U=0$ ，其自由能 $F=U-TS=-TS$ 由熵 S 主导。而熵主要由粒子可移动的自由体积决定。平衡态时熵最大，自由能最低。而对于原子或分子则是第一项相互作用势能起主导作用，熵效应可忽略。(2) 与分子处于真空中不同，胶体粒子处于溶液中，运动是过阻尼的(over-damped)。在微米粒子的布朗运动中，由水分子碰撞造成的每一步直线运动(ballistic motion)都在 $0.1\mu\text{s}$ 尺度上，所以在通常 30 帧每秒的录像频率下，看到微米粒子在相邻两帧间的位移是许多步随机行走叠加后的扩散运动，平均位移的平方正比于时间，而不是平均位移正比于时间，因而速度是没有定义

的。(3) 胶体粒子间的流体会给粒子带来复杂的相互作用。考虑到粘滞系数是一个动力学量，这些流体相互作用在平衡态时并不影响静力学量如平衡态的结构等，但对单粒子运动和系统动力学还是有影响的。(4) 同种分子是全同的，而胶体粒子多少有点不均匀性。(5) 热运动能量 $k_B T$ 和熵在胶体中起主要作用，基本没有量子效应，这也是软物质的普遍特征。无论是胶体粒子还是分子，每个粒子的能量都在 $k_B T$ 量级(k_B 为玻尔兹曼常数)，但胶体粒子的直径比分子大 10^3 倍，数密度则比分子小 10^9 倍，热容量和相变潜热也就比分子系统小 10^9 倍。另外弹性模量等也都比分子系统小 10^9 倍，所以被称为“软”物质。

通常可以直接购买到的研究用的胶体为均匀大小的透明的塑料或玻璃小球的水悬浊液。通过将粒子表面带电或长毛(如长一些聚合物长链)，可以避免范德瓦尔斯力导致的粒子团聚。粒子间多为短程排斥势，比如带电粒子会吸引溶液中的反号离子在其周围，因此溶液中的两个带电粒子之间为屏蔽库仑势，即汤川势。小球间作用势可以通过改变表面聚合物、表面电荷、溶液离子浓度，加入磁性材料，以及 Casimir 效应和 depletion force 效应等而改

图 2 (a) 三维硬球相图。上半平面为平衡态，下半平面为亚稳态^[6]；(b) 首饰上的欧泊宝石(opal, 或称澳宝, 蛋白石)。它是由二氧化硅过饱和溶液中析出的亚微米大小的胶体颗粒形成的晶体和玻璃态的混合物，水流失后固化而成的宝石。由于晶格常数接近可见光波长，衍射色彩丰富；(c) 硬球有序周期排列比无序排列空间利用率高，因此有更多自由空间可移动，自由空间足以补偿无序位型熵，因此有序排列熵反而更大；(d) 准硬球 NIPA 胶体小球组成的薄膜的固液共存区随薄膜厚度降低，彻底消失在 4 层或更薄的膜中。右纵轴 $\Delta\phi$ 为固液共存相的体积分数范围，左纵轴为对应 $\Delta\phi$ 的温度范围。300 层厚膜通常可被认为是三维的，其 $\Delta\phi=6\%$ ，接近硬球的 $\Delta\phi=54.5\%-49.4\%=5\%$ (见图 2(a))。这个结果可基本看作是三维硬球相图在晶体薄膜中的拓展



变。尤其是近几年合成出微米大小的热敏胶体 NIPA(N-isopropyl acrylamide)球^[8], 可以通过改变温度来调节直径, 从而改变体积分数并驱动相变, 是最适合研究结晶和熔化的一类粒子。NIPA 球是由 NIPA 高分子链交连成的网状镂空球形微胶, 其中约 90% 仍是水。当温度升高时, NIPA 亲水性降低, 镂空球收缩将水挤出, 直径变小。温度降低时, 则可逆地直径变大。我们首次直接测量出小球的短程排斥势^[9], 其相图非常接近硬球相图。本文中的结晶和熔化以最简单的硬球粒子的计算机模拟结果和近硬球粒子的 NIPA 球实验结果为例。

要形成三维晶体, 不仅粒子数密度要高, 而且粒子大小要均匀(即分散度 polydispersity < 10%), 否则将形成玻璃态。通常使用的胶体粒子的分散度小于 5%, 这对相行为影响很小^[10]。在图 2(a)的硬球相图中, 高密度平衡态下小球排成晶体, 比同密度下排成杂乱的玻璃态自由能更低, 因此晶体反而比玻璃态的熵更大。这个有些违反直觉的结果可通过图 2(c)理解, 如果排成玻璃态, 虽然粒子可以有很多种杂乱的排列方式, 使得熵较大, 但粒子间大多相互卡死, 难以移动。而如果排成晶体, 则对空间的利用率更高, 粒子们可移动的自由空间更大, 可能的位型反而更多, 所以熵反而更大。当体积分数 $\phi > 54.5\%$ 时, 这种熵效应会使全部硬球排成面心立方(FCC)晶体(见图 2(a)), 直到上限 $\phi = 74\%$ 时, 所有粒子与其周围硬球全接触, 达到三维密堆积结构。在 $49.4\% < \phi < 54.5\%$ 时, 固液共存。比如在 $\phi = 53.5\%$ 时, 最终平衡态为: 由 $(53.5 - 49.4) / (54.5 - 49.4) = 80\%$ 的粒子形成的密度为 $\phi = 54.5\%$ 的晶体与由 20% 的粒子形成的密度为 $\phi = 49.4\%$ 的液体组成的共存相。当体积分数迅猛增加超过 $\phi = 49.4\%$ 时, 液体粒子来不及形成晶体, 就会形成亚稳态的过冷液体, 直到 $\phi = 58\%$ 时达到过冷极限, 形成玻璃态。 $\phi = 58\%$ 称为玻璃态转变点, 这时每个粒子只能在其邻近粒子形成的牢笼里运动, 而粒子间要想交换位置几乎是不可能的, 因为这要求大量周围粒子联动, 为这次交换腾出空间。继续增加体积分数至 64% 时, 达到玻璃态的上限, 所有粒子都会被其邻近粒子卡死, 成为随机密堆积。另外, 当体积

分数由高降低至 $\phi = 54.5\%$ 以下时, 如果单晶能避免从表面熔化, 则过了熔点也可以不熔化, 而是形成一个亚稳态的过热固体, 当过热固体从亚稳态变成不稳态时达到过热极限。硬球晶体的过热极限无论在理论上还是在模拟上还未被直接测量过, 我们最近用近硬球 NIPA 胶体粒子首次从实验上测得过热极限大约在 $\phi \approx 44\%$ 处^[11]。

熔化与结晶互为逆过程, 但也不尽相同。它们的一些差异罗列如下: (1) 对于硬球系统, 结晶点与熔点不同, 见图 2(a)。(2) 熔化时母相通常为有缺陷的晶体, 因而可以问熔化通常从什么样的缺陷处开始? 如果是没有缺陷的完美晶体, 那么熔化前是否总会产生某些类型的缺陷, 再从这些缺陷处长出液核? 这些问题对结晶过程不存在, 因为结晶时母相为结构均匀的液体, 液体中到处都是“缺陷”。(3) 无缺陷的晶体母相匀质熔化时可以承受液核膨胀带来的应力, 从而在超过熔点处会形成一个禁熔区域^[12], 在这个区域中, 尽管液相比固相自由能更低, 固相却没有一条动力学路径可以熔化成液相, 因为液核越膨大, 母相晶格形变的能量越大, 自由能势垒就越高, 所以液相核最终被抑制。结晶时母相为液体, 不存储应力, 因此也不存在类似的禁区。(4) 过冷液体容易形成, 比如一瓶纯净水静置在 -10°C 很容易就保持过冷液态。而过热固体则非常罕见, 因为晶体一旦加热到熔点就会立刻从表面或晶畴界面上熔化, 除非抑制表面或晶畴界面上的熔化才能形成过热固体, 进而进行匀质熔化。(5) 过冷液体的结晶速率随温度减小(对胶体则是体积分数增大)而先升后降, 而过热晶体的熔化速率随温度增加(体积分数减小)而单调增大。温度越低, 则结晶的驱动力越强, 但同时粒子扩散速率也越低, 这两个相反的效果叠加使结晶速率随温度减小先升后降, 到玻璃态转变点时粒子扩散速率降为 0, 结晶速率也就降为 0。但晶体熔化时这两个效果方向一致。(6) 以同一速率升降温度(体积分数), 使系统循环往复地结晶和熔化, 则会形成像磁滞回线那样的循环, 结晶温度 T_c 在过冷液体区, 而熔化温度 T_m 在过热固体区, 真正平衡态下的相变温度 $T \approx T_+ + T_- - \sqrt{T_+ T_-}$ ^[13]。(7) 在结晶过程中, 液体通

常会形成多个结晶核，它们长大至晶畴相互接壤形成多晶，之后进入熟化(ripening)阶段，即小晶畴会逐渐归顺大晶畴，以降低晶畴界面能。而在熔化过程中，液核们长大后直接得到平衡态的液体，没有熟化阶段。

2 成核过程

熔化与结晶的初始阶段往往都是子相在母相中成核。成核可分为均匀和非均匀两类。熔化时，表面、缺陷、杂质等通常会降低成核势垒，使其周围优先成核，造成非均匀成核。均匀成核则在空间各处等概率发生。实现均匀结晶不难，可以通过改变容器壁表面性质抑制表面结晶，或远离器壁使表面处的晶体还未能生长到所观察的区域内。而均匀熔化则很难实现，因为熔化总是非均匀地从固体表面或缺陷开始，迅速扩张至整个晶体，并抑制熔化从无缺陷处发生。实现均匀熔化在计算机模拟中很方

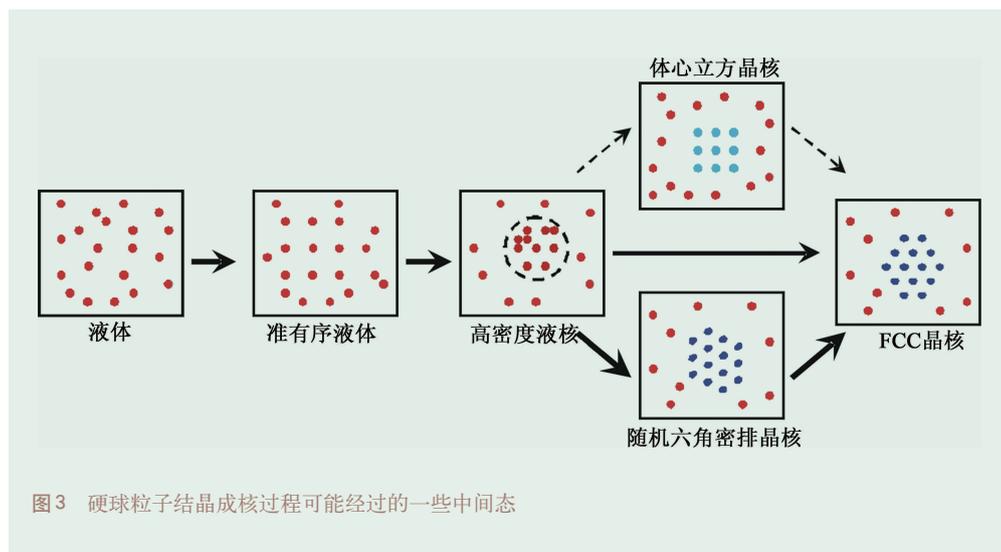


图3 硬球粒子结晶成核过程可能经过的一些中间态

便，只需加热具有周期性边界条件的单晶即可。而实验上实现均匀熔化有抑制单晶表面熔化和内部局域加热两种方法。前者例如在纳米单晶银颗粒表面包裹一层金(熔点高又与银晶格亲和)，从而抑制银从表面熔化^[14]。后者例如用激光聚焦单晶内部，使内部温度高于熔点^[15]，而表面温度低于熔点，造成内部均匀熔化。对于胶体，结晶比熔化更容易实

现。研究结晶不需粒子可调，只需用机械力等暴力方式将胶体晶体打散成液体，观测这个液体如何慢慢地回落至平衡态晶体即可，如需得到均匀结晶，则需要用粗糙器壁抑制表面结晶。而熔化实验的初始态为晶体，不能用暴力，而须粒子的大小或粒子之间的相互作用可调，才可将晶体调至熔化，如需得到均匀熔化，还必须能够抑制表面熔化。因此熔化成核的研究目前远少于结晶成核的研究。

在经典成核理论中，热涨落会在亚稳态的母相(如过冷液体或过热器晶体)中形成一些子相的凝结核。半径为 r 的球形核具有的吉布斯自由能为

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3}r^3\rho\Delta\mu + 4\pi r^2\gamma + E_{\text{strain}} - E_{\text{defect}}, \quad (1)$$

这里 ρ 是子相的数密度， γ 是表面张力系数， $\Delta\mu (>0)$ 是母相与子相的化学势之差。符号相反的前两项代表子相所降低的自由能与增加的表面能之间的竞争。 E_{strain} 是核在长大的过程中导致的固态母相形变能，正比于液核体积，对于液态母相此项为0，子相形变能通常忽略。

E_{defect} 是母相晶格中的缺陷能，在无缺陷晶体熔化和液体结晶中不存在。经典成核理论中的自由能只包括(1)式四项中的前两项，因为这个理论最早是为了描述气—液凝结相变而提出的，也适用于液—固结晶；只考虑(1)式中的前两项时，在临界核半径 $r^* = 2\gamma/(\rho\Delta\mu)$ 时，

ΔG 达到极大值；小于 r^* 时，子相核倾向于退回原来的母相，直到涨落出大于 r^* 的核才倾向于一直长大。经典成核理论基于很多近似和假设，包括孤立的核、球形的核、清晰的两相界面、 γ 和 $\Delta\mu$ 不依赖于核表面曲率和温度等，实验中则往往不精确。另外，对于母相为固体的熔化相变，还须包含(1)式中的后两项，这使得熔化中的成核过程在理论上

更复杂。

本文主要讨论相变初期的孵化成核阶段，因为胶体系统在这种单粒子尺度的问题上有独特的优势。相变中后期的核超过临界尺寸后的暴涨阶段在胶体中常用光散射研究^[6]。结成多晶后，小晶畴会慢慢归顺大晶畴，以减小晶畴界面的面积和相应的界面能。这种较大晶畴吞并较小晶畴的过程称为熟化。对于结晶末期的熟化阶段，在胶体系统中不作为研究重点，因为熟化只需远大于单粒子运动的时间和空间尺度，所以分子系统就可以用来研究末期熟化阶段，用胶体系统研究的优势并不明显。

3 三维均匀结晶

大量计算机模拟研究发现，即使对简单的硬球，结晶成核过程也并不简单，有若干中间态，如图3所示。液体先形成具有一定中程有序的液体^[17]，之后再形成一些密度较高的液体核^[18]，之后晶体核从部分液体核中长出，理论预言硬球系统中小晶核多为体心立方结构^[19]，计算机模拟与实验中的小晶核大多为随机六角密排结构，也有六方堆积和面心立方结构，而体心立方结构的概率很小^[20]。一般把“液体—高密度液核—晶核”称为两步成核过程，其实按图2细分起来可称为多步成核，这就是奥斯特瓦尔德分步法则(Ostwald's step rule)(见图4)。实验上结晶成核在2001年首次通过利用胶体在单粒子尺度上被观测到^[20]。它利用磁场驱动胶体中的小顺磁细线，把硬球晶体打散成过冷液体，再观测其落回平衡态晶体时的均匀成核过程。通过共聚焦显微镜可以扫描三维结构，统计晶核大小分布，进而得出成核速率和表面张力系数。实验发现晶核更接近椭球形，成核速率 $I \propto \exp(-\Delta G/k_b T)$ 与模拟结果相差约 10^{10} 倍^[2]，这可能是由于小球带少量电荷而非完美硬球，小球大小稍有不均匀，以及存在复杂的中间态等原因造成的，到底是何原因还须进一步研究。

4 三维晶体非均匀熔化

维数大于等于3的硬球晶体的结晶和熔化都是

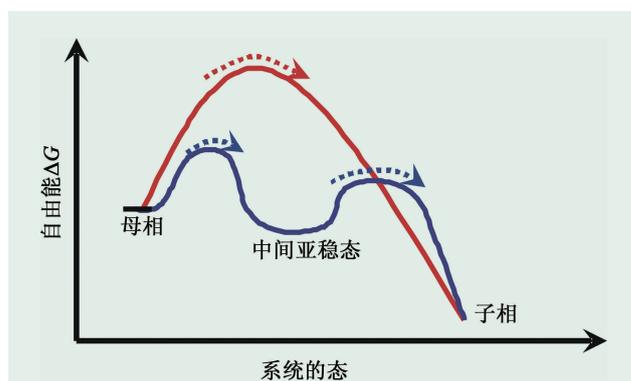


图4 奥斯特瓦尔德分步法则：母相不直接越过高势垒变成子相，而是越过一系列可能存在的低势垒，经过某些中间亚稳态后变成子相。系统所有可能的态组成相空间，它是一个高维空间，此处仅用一维横轴简略表示

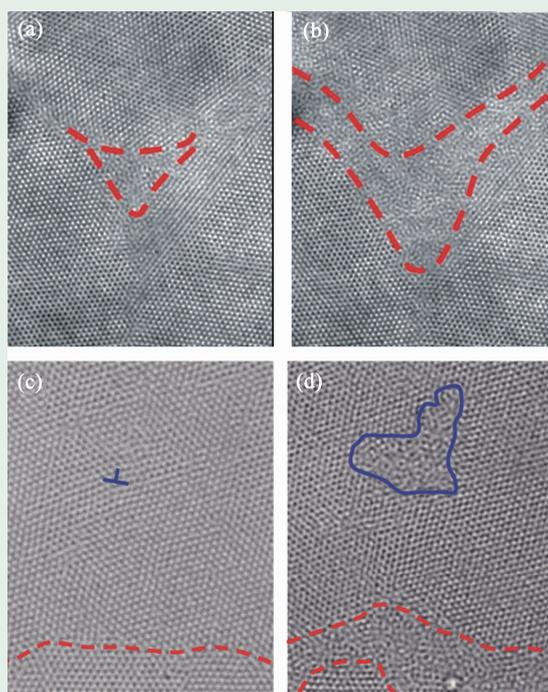


图5 (a) 三维胶体晶体内部的一个截面显示，25.4°C时预熔化从三个晶畴界面交界处开始；(b) 25.7°C时，其中两个晶畴界面开始熔化，一个晶畴界面未熔化；(c)位错和晶畴界面在26.2°C的5层薄膜晶体中；(d) 27.6°C时，熔化从位错和晶畴界面开始

一级相变^[21]。一般三维晶体首先从固气表面非均匀熔化^[1]，但胶体熔化实验到目前为止主要利用排斥势小球，因而晶体的形成须靠容器的限制，而不像有吸引力的分子所形成的晶体那样可以稳定在其蒸气中。这样的胶体晶体充满整个容器，因此固气表面的非均匀熔化还缺乏直接观测。

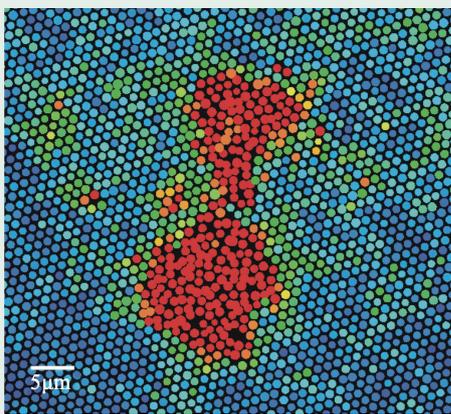


图6 过热三维胶体晶体内的一个液核与一个强震动区正在融合

2005年, A. M. Alsayed首次制备出微米大小的直径均匀的可由温度调节的小球, 从而在实验上首次观察到晶体是如何从内部开始熔化的^[7]。当近硬球胶体晶体的表面被平滑的玻璃容器壁所包裹时, 熔化从晶畴界面上开始(见图5(a)), 文献[7]认为这是预熔化 (premelting), 即固体在稍低于熔点时表面就已经熔化出一层很薄的液体。比如在 -30°C 下, 冰表面仍会有一层10nm厚的水。如果把两块冰挨着放入冰箱冷冻层, 过一会儿拿出就会发现它们粘在一起, 那么没有胶水两块冰为什么会粘住? 就是因为表面的液体层在接触点处不再处于表面了, 因此结成冰将两块冰连起来了。冰表面的预熔化对滑冰也有些帮助。其实文献[7]中的熔点难以精确测定, 因此晶畴界面处熔化的少量液体可能是预熔化, 也可能是过热区的熔化。基于文献[7]中的系统, 我们进一步观察发现, 不同角度的晶畴界面有不同的熔点(见图5(a),(b))。这些熔点都很接近于硬球晶体熔点, 至于它们是高于还是低于熔点须进一步研究。如果没有晶畴界面, 熔化从何处开始? 我们通过退火得到了厘米尺度的胶体单晶, 发现它先从玻璃器壁表面与位错交接处熔化, 再沿位错与器壁表面扩张, 直至全部熔化^[21]。熔化时晶体是否处于过热状态尚须更精确的测量。

如果将与器壁接触的晶体表面的熔化也进一步抑制, 单晶如何从各种缺陷处非均匀熔化? 在分子晶体中往往多个缺陷相互影响, 难以提取出单个缺

陷是如何影响液体成核的。我们利用一束加热光局部均匀加热胶体单晶内部, 并挑选只有一个缺陷的局部区域加热, 这样可以首次直接观察单个缺陷是如何影响熔化的。我们发现“缺陷”从强到弱排列如下: 固气表面>晶畴界面>平滑容器壁界面>位错>局部位错>点缺陷。液核每次都会从最强缺陷处生长, 抑制弱缺陷处成核。而具有单个点缺陷(如间隙或空位)的晶体与无缺陷晶体基本无差别。当晶体只有位错或更弱的缺陷时, 须过热后才能熔化。

5 三维晶体均匀熔化

如何实现三维胶体晶体均匀熔化一直是一个难题。最近我们利用光束把热敏NIPA胶体单晶内部加热成过热晶体, 从而首次在单粒子尺度上观察到了晶体均匀熔化时的液体成核过程^[11](见图6)。通过二维和三维扫描, 我们发现成核是由晶体中局部强震动区域内粒子的相互交换引起的, 并不是通常认为的热激发先导致缺陷, 然后缺陷再运动、合并, 最终形成液核而熔化。邻近粒子交换位置形成环状运动, 却并不破坏晶格结构, 不造成缺陷, 这证实了最近的一些模拟结果^[23]。可以想象, 这确实应该是在晶格中移动粒子最容易的方式, 而非要先形成缺陷。环状运动附近的粒子会维持较长时间的高震动, 使成核更容易。这些高震动区域可以看做两步成核过程中的一个中间态。我们发现成核过程基本符合经典成核理论, 但也有以下经典成核理论之外的现象: 较小的液核更偏离球形, 因为它们的形状对热涨落更敏感; 在较强的过热晶体中, 核与核之间经常发生融合, 加速了熔化; 融合后的液核体积往往不会继续长大, 而是先缩回球形再长大, 这反映了非球形液核有较大的临界核尺寸; 有时两个晶格高震动区合并可直接产生一个较大的液核, 甚至直接越过临界大小。

我们直接观测到NIPA微胶晶体过热的极限约在体积分数 $\phi=44\%$ 处, 如果将NIPA球近似当成硬球, 这就填补了硬球相图的一个空白。在过热极限点, 晶体从亚稳态过渡到不稳态, 晶体一经灯光加热, 立即到处熔化。另外, 临界液相核大小要随过

度热增加(即 ϕ 降低)而减小,当 $\phi < 52\%$ 时,临界液相核已经小到难以测量,但通过将 $\phi > 52\%$ 的数据外延至 $\phi = 44\%$,可粗估临界液相核在 $\phi = 44\%$ 时其大小约为一个粒子直径,即形成一个“液体”粒子时即可触发熔化持续发生,这与观察到的单粒子尺度上的到处熔化吻合。Lindemann 参数在 $\phi = 44\%$ 的过热固体中与固液交界面处同为17%,并接近大多数金属在过热极限处的Lindemann 参数,因此经典的Lindemann 熔化判据在过热极限处适用。另一个经典的熔化判据是Born 力学不稳定性判据,即固体有非零的剪切模量,当剪切模量降为零时发生熔化,这时系统放在桌子上将无法自己站立而瘫成一滩液体。我们测得过热固体中的剪切模量随 ϕ 降低而减小,外延至 $\phi = 44\%$ 时达到约 $1k_B T$ 每粒子体积,即热涨落就可使晶体崩溃。因此,Born 判据对过热极限也适用,这与一个经典的模拟结果一致^[24],而其他几种理论判据在胶体晶体中不适用^[11]。

6 二维均匀结晶

当温度或体积分数的改变足够缓慢时,二维液体结成单晶和单晶熔为液体是互逆的,因此只需研究二维熔化即可。所以二维熔化被广泛研究,而二维结晶很少被提及,只对二维液体结成多晶有少量研究^[25,26]。

7 二维晶体熔化

晶体熔化行为依赖于空间维度。派尔斯(Peierls)和朗道(Landau)最早提出有限温度下任何小热扰动都会破坏一维和二维晶格的长程平移有序性,使得不存在一维和二维晶体。后来该理论在铁磁和晶

格中都被证明,称为Mermin—Wagner 定理^[27,28]。一维晶体很“软”,当相邻原子距离稍微偏离一点,次邻近原子也倾向于调整距离而同样地偏离,这样经过成千上万个格点距离后,大偏离很容易被积累出来。而三维晶体很“硬”,一个原子在 x 方向上的位置偏差会造成 y, z 方向上的扭曲应力传递回来予以矫正,因此误差难以积累。半定量的解释可以考虑周期为 L ,波矢为 $2\pi/L$ 的波,在长度 L 中的能量正比于 $L(2\pi/L)^2$,在二维面积 L^2 中,能量正比于 $L^2(2\pi/L)^2$,在三维体积 L^3 中,能量正比于 $L^3(2\pi/L)^2$,当 $L \rightarrow \infty$ 时,长波能量在三维晶体中发散为无穷大,因此不可能存在。而一维晶体中长波能量为0,因此任何小热扰动都足以产生长波,从而扰乱长程平移有序性。二维正是临界维度。后来人们进一步发现二维晶体尽管没有长程平移有序性,却可以有长程取向序,也就是说,晶格方向即使到无穷远处变化也不大,因此还是存在二维晶体的。

二维单晶熔化主要有KTHNY 理论^[29-31]和晶界熔化理论^[32]。在70年代, Halperin, Nelson 与 Young^[29,30]理论上发现二维晶体往往会先通过一个Kosterlitz—Thoulesse (KT)相变熔化为六角液相(hexatic 相),再通过另一个KT相变熔化为液相,这与三维晶体直接由一个一级相变熔化成液体很不同。六角液相有独特的取向和平移序,见表1。鉴别六角液相须测量序参量的关联函数,单凭肉眼难以区分六角液相和有些缺陷的晶体。自由能在KT相变点处为指数函数,无穷阶可导,所以KT相变偶尔也被称为一种无穷阶相变,但通常把二阶及以上的相变统称为连续相变。KTHNY 理论中的这两个连续相变分别对应于位错(dislocation)的产生破坏平移序和向错(disclination)的产生破坏取向序。

值得注意的是,并非二维熔化一定要有中间

表1 各种相的特征*

	三维晶体	二维晶体	六角液相	二维和三维液体
平移序	长程	准长程	短程	短程
取向序	长程	长程	准长程	短程

* 短程、准长程和长程序分别对应于描述平移或取向序的序参量的关联函数,表现为指数衰减、幂函数衰减和不衰减而趋于常数。其关联函数可以是单粒子在时间上的自关联,也可以是两个粒子的空间关联

的六角液相,即便有六角液相,也并非一定经过两个连续相变,因为KTHNY理论不排除这些可能性^[31]。晶界熔化理论由徐少达(Siu-Tat Chui)教授在80年代初提出^[32],当位错的成核能量小于 $2.84k_B T$ 时,二维单晶在低于熔点时就会变成多晶,到达熔点时再发生一级相变。多晶已经丧失了准长程取向有序性,熔化中自然就不存在六角液相。

二维熔化允许多种可能的路径,熔化行为依赖于粒子间相互作用势,何种作用势会有何种类型的熔化并不清楚。即使作用势给定,六角液相的鉴定也往往有一定的模糊性,而位错能量在实验上又只能被粗略估。经大量实验和模拟研究,现在认为比较软也就是有比较长程排斥的粒子遵循KTHNY理论^[33],而二维硬球(hard disks)是否遵循KTHNY理论以及到底如何熔化仍有争议^[2],最近的模拟指出,需百万万以上粒子的大系统才可能给出正确的熔化行为^[34]。

8 薄膜晶体熔化

既然二维与三维晶体的熔化行为截然不同,那么在二维与三维的过渡区应存在一个分水岭,低于一定厚度为类二维熔化,高于它则为类三维熔化。介于二维与三维之间的薄膜晶体熔化在理论和实验上都更困难。二维均匀熔化的KTHNY理论和晶界熔化理论无法应用于多层薄膜。而实验上,薄膜分子晶体熔化中通常一侧为固体基底,另一侧为真空中的蒸汽,所以熔化自然简单地从薄膜与蒸汽表面开始沿 z 方向熔化^[35]。要研究沿 xy 方向的准二维熔化,薄膜两侧需为不熔化的固体,这由最近我们的薄膜胶体晶体实验首次实现^[36]。我们发现大于4层的厚膜从晶界开始非均匀熔化(可参阅*Phys. Rev. E*, 2011,83:011404一文中的录像:熔化总是从晶畴界面入侵进晶畴内部),5至12层的晶体存在新颖的

位错熔化,能与晶界熔化共存而不被抑制(见图5(c),(d));2至4层的薄膜及单层晶体均匀地熔化(可参阅*Phys. Rev. E*, 2011, 83:011404一文中的录像),但单层晶体为两步熔化并存在一个中间六角液相,而2至4层的薄膜为一步熔化且没有六角液相。大于4层的厚膜在熔化中存在固液共存区,它随膜厚减小而减小,至4层时消失(见图2(d)),这拓展了先前的硬球相图,但为何4层为分水岭,理论上仍不清楚。

9 结束语与展望

目前,胶体晶体的熔化和结晶主要局限在具有短程排斥势的球形粒子系统中。对于本文中的简单的近硬球系统,其熔化和结晶过程在不同维度下和不同缺陷附近具有丰富的行为和一些未解决的问题。当胶体粒子具有更复杂的形状和作用势时,其相行为也会更丰富^[6]。最近的模拟发现,无相互作用的各种硬多面体仅靠熵的效应就会形成几乎所有已知的晶格、准晶、液晶、非晶等上百种结构^[37]。近年来制备非球形胶体粒子是一个热点^[38],这为实验上研究胶体粒子形状和相互作用对熔化和结晶的影响铺平了道路,目前模拟在这方面走在前头^[39]。另外两种不同大小的胶体粒子按一定比例混合也可以形成晶体^[40],但其熔化和结晶还很少有研究。非平衡系统中的熔化和结晶,其理论更不完善,需要大量系统的实验研究,而目前只有少量胶体在电场、流场下的熔化和结晶实验^[41,42]。利用胶体系统研究熔化和结晶将加深对这些相变微观过程的了解,为更精确的熔化和结晶理论提供实验依据。这不仅对凝聚态物理有基础意义,也对材料科学、纳米技术、冶金工业等现实应用有一定的指导意义。

参考文献

- [1] Dash J G. *Rev. Mod. Phys.*, 1999, 71: 1737
- [2] Gasser U. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, 21: 203101
- [3] Hiltner P A, Krieger I M. *J. Phys. Chem.*, 1969, 73: 2386
- [4] Russel W B, Saville D A, Schowalter W R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989

- [5] Crocker J C, Grier D G. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 179: 298
- [6] Pusey P N, van Megen W. *Nature*, 1986, 320: 340
- [7] Anderson V J, Lekkerkerker H N W. *Nature*, 2002, 416: 811
- [8] Alsayed A M, Islam M F, Zhang J *et al.* *Science*, 2005, 309: 1207
- [9] Han Y, Ha N Y, Alsayed A M *et al.* *Phys. Rev. E*, 2008, 77: 041406
- [10] Bolhuis P, Kofke D. *Phys. Rev. E*, 1996, 54: 634; Yang M C, Ma H

R. J. Chem. Phys. ,2008, 128: 134510

- [11] Wang Z, Wang F, Peng Y *et al.* Science ,2012, 338: 87
- [12] Bai X M, Li M. Phys. Rev. B ,2005, 72: 052108
- [13] Luo S, Strachan A, Swift D C. J. Chem. Phys. ,2004, 120: 11640
- [14] Daeges J, Gleiter H, Perepezko J H. Phys. Lett. A ,1986, 119: 79
- [15] Herman J W, Elsayed-Ali H E. Phys. Rev. Lett. ,1992, 69: 1228
- [16] Ackerson B J, Schätzel K. Phys. Rev. E, 1995, 52: 6448
- [17] Kawasaki T, Tanaka H. Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 2010, 107: 14036
- [18] Schilling T, Schöpe H J, Oettel M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 105: 025701
- [19] Alexander S, McTague J. Phys. Rev. Lett. ,1978, 41: 702
- [20] Gasser U, Weeks E R, Schofield A *et al.* Science ,2001, 292: 258
- [21] Finken R, Schmidt M, Löwen H. Phys. Rev. E, 2001, 65: 016108
- [22] Peng Y, Wang Z, Han Y. J. Phys.: Conf. Ser., 2011, 319: 012010
- [23] Bai X M, Li M. Phys. Rev. B ,2008, 77: 134109
- [24] Jin Z H, Gumbsch P, Lu K *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 87: 5703
- [25] Dillmann P, Maret G, Keim P. J. Phys.: Condens. Matter ,2008, 20: 404216
- [26] Wang Z, Alsayed A, Yodh A G *et al.* J. Chem. Phys. ,2010, 132: 154501
- [27] Mermin N D, Wagner H. Phys. Rev. Lett. ,1966, 17: 1133
- [28] Mermin N D. Phys. Rev.,1968, 176: 250
- [29] Nelson D R, Halperin B I. Phys. Rev. B ,1979, 19: 2457
- [30] Young A P. Phys. Rev. B, 1979, 19: 1855
- [31] Nelson D R. Defects and Geometry in Condensed Matter Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2002
- [32] Chui S T. Phys. Rev. Lett. ,1982, 48: 933; Phys. Rev. B ,1983, 28: 178
- [33] Zahn K, Lenke R, Maret G. Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 2721
- [34] Mak C H. Phys. Rev. E ,2006, 73: 065104
- [35] Pettersen M S, Lysek M J, Goodstein D L. Phys. Rev. B ,1989, 40: 4938
- [36] Peng Y, Wang Z R, Alsayed A M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 104: 205703
- [37] Haji-Akbari A, Engel M, Keys A S *et al.* Nature, 2009, 462: 773
- [38] Glotzer S C, Solomon M J. Nat. Materials, 2007, 6: 557
- [39] Ni R, Belli S, van Roij R *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 105: 088302
- [40] Bartlett P, Ottewill R H, Pusey P N. J. Chem. Phys., 1990, 93: 1299
- [41] Leunisse M E *et al.* Nature ,2005, 437: 235
- [42] Blaak R, Auer S, Frenkel D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2004, 93: 068303

实验室低温制冷系统



4K-1100K
光谱学应用



<1.7K冷头
非光学



显微拉曼应用
超低振动



超高真空
原子级分辨率

产品应用:

光学
非光学
磁学
XRD
低振动
UHV。。。

产品特色:

更低温度, 1.5K
更高温度, 1100K
超低振动, <5nm
超过真空, 1E-11 Torr
更大制冷功率
更多。。。



Advanced Research Systems

Email: ars@arscryo.com

www.arscryo.com