

在单粒子尺度下用胶体研究相变*

王峰 韩一龙[†]

(香港科技大学物理学系 香港)

2017-02-07收到

[†] email: yilong@ust.hk

DOI: 10.7693/wl20180404

Phase transition studies at the single-particle level using colloidal systems

WANG Feng HAN Yi-Long[†]

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

摘要 悬浮于溶液中的微米胶体粒子可以自组装成多种结构，与原子一样具有丰富的相行为，通过调节粒子的大小、形状、相互作用或密度可以驱动相变。由于胶体粒子可以在光学显微镜下直接成像并测量其热运动轨迹，因此是研究相变微观过程的一种有力的模型系统。近十几年来，作用力可调粒子、非球形粒子和活性粒子的制备有了突破性进展，并在自组装技术和相应的计算机模拟中有很大进步，因此为相变研究开辟了许多可能性。文章总结了利用胶体研究相变过程的最新进展，重点关注结晶、熔化和固-固相变，并简述胶体相变研究中存在的挑战和未来前景。

关键词 胶体，相变，成核，结晶，熔化，固-固相变

Abstract Micrometer-sized colloidal particles in suspension can self-assemble into various structures and exhibit rich phase behaviors as atoms. Phase transitions can be driven by tuning the particles' size, shape, interaction or number density. In particular, colloidal particles can be directly imaged and their thermal-motion trajectories can be tracked under optical video microscopy, which provides powerful model systems to study the microscopic kinetics of phase transitions. Many possible studies on phase transition are opened, due to the great advances in synthesizing colloids with tunable interaction, nonspherical shape and activity, and in self-assembly and computer simulation techniques in recent years. Here, we summarize the recent studies on phase transitions in colloidal model systems, with an emphasis on crystallization, melting and solid-solid transition. We also briefly point out the challenges and future directions in this field.

Keywords colloid, phase transition, nucleation, crystallization, melting, solid-solid transition

1 引言

相变广泛存在于自然界，日常生活和工业生产中。相变受众多因素影响，如空间维度、表面性质、缺陷、变温速率和外场等。Ehrenfest利用

自由能的微分来给相变分类：如果自由能对某一个热力学量的一级微分不连续，特别是熵的不连续导致相变潜热的吸收或释放，则是一级相变；如果所有一级微分连续，而二级微分出现不连续或发散，则为二级相变。这两类相变往往伴随着对称性的自发破缺，如结晶伴随着平动和转动自由度的对称性破缺。另外存在一种特殊的相变，其自由能无限可微分，相变中也没有对

* 香港研究局优配研究基金(批准号: GRC-GRF16301514), 国家自然科学基金(批准号: NSFC11574259), 高等学校学科创新引智计划(批准号: B16029)资助项目

称性自发破缺。这种无穷级相变包含获得2016年诺贝尔物理学奖的Kosterlitz—Thouless相变和一些量子相变。它们主要伴随着成对拓扑荷(如二维超流中的涡旋和晶体中的位错)分离为自由荷。由于此类相变表现出类似二级相变的幂律以及普适类,所以和二级相变一起被统称为连续相变。

系统的平衡态及相变点位置都可以用统计物理很好地预测。而且连续相变在相变点附近的渐近行为可以用简单的幂律来表征,而幂指数可以通过重整化群理论得到。相反,一级相变缺乏普适类,并且其过程在微观上涉及大量粒子的联动,特别是对其至关重要的初始阶段成核过程,往往由于原子分子太小,运动太快并在三维液体固体内部而难以观测,从而导致一级相变的微观机制与过程尚存很多未解难题。传统上通过X射线衍射和量热法等难以分辨相变在微观时空尺度下的动力学,如结晶或熔化的成核过程。

胶体如牛奶,染料,血液等广泛存在于日常生活和工业生产中,是化工和软凝聚态领域的一种重要物质。过去三十年里,胶体悬浮液已广泛用作模型系统来研究相变的微观动力学^[1, 2],特别是结晶^[3, 4]。胶体粒子可以制备成各种大小和形状,并具有不同相互作用。其热运动可以直接通过光学显微镜看到并通过图像处理进行测量。这些胶体粒子可以自组装成许多相(图1)。虽然胶体和原子不尽相同,它们的相变却具有很多相似之处^[2, 4, 7]:例如,它们都在弱过饱和下遵循经典成核理论(classical nucleation theory, CNT),在强过饱和下偏离CNT。近二十年来,胶体模型系统已为熔化、结晶、玻璃化转变和固—固相变等的微观动力学提供了大量重要微观信息。加上最近在胶体制备、组装和计算机模拟上的突破,这些都为研究各种相变提供了广阔的平台。

2 胶体系统的相

胶体粒子可以形成丰富的相(图1)。作为最简单的胶体,单分散(即形状尺寸和性质相同)的硬球在三维高密度下可自组装成面心立方堆积(fcc)、六方密堆积(hcp)和随机六方密堆积(rhcp)晶体,以及玻璃态。面心立方堆积整体对空间利用率最高,使得粒子获得更多自由移动空间,即有更大的熵,所以是平衡态。而其他固体则为亚稳态。然而在局域上,三维最密堆积结构是正四面体,它不能无缝铺满整个空间。一般来说,这样的局域和整体最优结构相互冲突会导致整个系统可能被困在无结构而形成玻璃态。相比之下,圆球在二维中局部最优堆积是等边三角形,可以完全铺满二维空间,所以即便是在快速淬火下也无法出现玻璃态,而是形成多晶。空间限制可以造成更多的相,硬球在准二维限制下可形成数层三角晶格、正方晶格和带有阻错的褶皱薄膜晶体。

通过在粒子表面连接长链聚合物或减少溶液离子浓度来增加胶体粒子之间的屏蔽库仑势的德

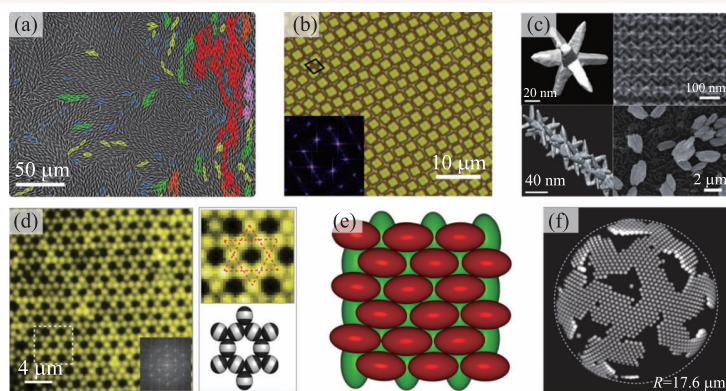


图1 胶体形成的各种相 (a)单层椭球(长短轴比为6)排列为一个复杂的态,其中平动自由度为液体,转动自由度为玻璃态^[8]。图中的颜色代表平动得快的颗粒组成的带状团簇;(b)正方形胶体小片在水中自组装成二维斜方晶体,而非正方晶体^[9],左下方插图显示其倒空间衍射图案;(c)八足形纳米粒子(左上)互锁形成链(左下),进而形成三维晶体结构^[10];(d)三带状Janus粒子(右下)自组装成kagome晶格^[11];(e)圆球在很高密度下形变为椭球(体积不变),椭球的中心排为面心立方晶体,每层椭球取向一致,而层与层之间取向相差 90° ^[12];(f)在弯曲的液滴表面的胶体晶体受弹性影响表现出破碎结构^[13]

拜长度，可以在实验上产生较长程排斥势的软球。软球可以形成fcc，体心立方(bcc)或其他结构的晶体。如模拟发现软赫兹势可形成具有五重对称性的准晶。具有两个或多个尺度的排斥势的小球可以形成超晶格和准晶。这些排斥粒子只能在封闭空间中达到高密度才能形成各种相，否则只能形成低密度的气体相。

目前大部分胶体相变研究都使用排斥球形粒子，其实吸引胶体粒子可以更好地用来模拟原子系统，因为原子之间普遍有吸引力。而且驱动相变往往需要吸引势在 $0-1 k_B T$ 范围内精细可调，这可通过添加小粒子导致 depletion 效应，粒子表面修饰DNA，或利用种液体的混合物在相分离的临界点附近的 Casimir 效应^[14]或浸润效应实现 $k_B T$ 关于调节胶体的相互作用可以参见综述[15]。吸引势使粒子在低密度下也可以凝结成固相或液相。吸引势的强度和范围都会影响系统的相行为。例如，当吸引力的范围远小于排斥核直径时，在高密度下出现同结构的固-固相变(晶格常数出现跳变，晶格对称性保持不变)^[16]。

近年来的技术进展已可制备各种稳定且大小均匀的非球形胶体粒子，例如长棒、椭球、多面体，有凸起或凹陷的球体，以及利用光刻生产的任意二维形状的扁片。关于胶体粒子制备可以参阅文献[17, 18]。关于胶体粒子的自组装，可以参阅文献[2, 19]。这些非球形粒子往往不可调，只能在一系列不同密度的样品中研究相行为，而难以研究相变过程。长程排斥的杆状粒子在电场驱动下从液体变为 rotator 晶体。椭球在二维中难以形成晶体，而是形成玻璃态^[8]。实验发现，长短轴比大于2.5的椭球转动自由度比平动自由度先进入玻璃态。因此，细长的椭球在中间密度下处于一个特殊的相，即平动是液态，而转动是玻璃态(图1(a))^[8]。非手性的正三角形可以形成具有局部左旋或右旋的晶体^[20]。在转动熵的作用下，正方形小片在中等密度下排成六角 rotator 晶体，更高密度下排成斜方晶体(图1(b))，而不存在正方晶体^[9]。通过对145种凸多面体的计算机模拟，发现硬多面体可在三维中形成多种晶体，液晶和无

序固体，而排出的结构可以通过粒子的形状和在液体状态下的邻居数预测^[21]。这表明纯熵效应便可以产生在原子系统中观察到的几乎任何结构。凹形粒子比凸形粒子能形成更复杂的相。如八足形纳米粒子交叠成链，再进一步堆成具有高孔隙率和刚度的三维超晶格(图1(c))^[10]。这种层级堆叠大大扩展了可能出现的结构。

除了形状各向异性，相互作用各向异性也可以产生丰富的结构。比如一半镀金，一半不镀，形成两面(Janus)球。在表面多个不同部位修饰形成各向异性相互作用的小球(patchy sphere)。例如这种球在转动熵的驱动下形成了二维 Kagome 晶格(图1(d))而不是常见的六角晶格^[11]。将大小、形变、电荷、顺磁性或表面性质不同的两种球形粒子混合成的双分散胶体系统也可形成丰富的相，比如离子晶体和层级结构的晶体^[2]。目前研究集中在这些粒子可能形成的相，尤其是用计算机模拟探索各种粒子的自组装结构，而相应的相变过程还缺乏研究。

活性物质作为研究非平衡物理的绝佳平台在近年来兴起并快速发展。活性粒子可以使用存储于自身或环境中的能量进行自驱动，包括细菌，利用局部化学、温度、电或力梯度实现自推进的聚合物和胶体等。不同于无活性的原子，活性粒子可以展现新的相和非平衡相变。自推进球在二维中可以自发形成三角晶格。此外，自旋细菌或 Janus 顺磁球在旋转磁场下可以通过流体动力学相互作用组装成旋转晶体。这些相变的过程，以及活性粒子在高密度和三维活性系统中的相行为尚需进一步研究。

3 胶体系统的相变

尽管胶体具有丰富的相，目前较深入研究过的相变只有结晶、熔化和玻璃化转变。对升华，液-气相变，固-固相变也有少量研究，其他相变涉及甚少。

相变动力学可以影响相变速率、中间态甚至最终结构。然而，一级相变(包括大部分的胶体里

的相变，如结晶、熔化、固-固相变等)的微观动力学途径在理论上难以预测。一级相变通常遵循成核和长大机制，可大致分为三个阶段：孵化，临界核形成，和过临界核的生长。在早期的胶体研究中，第三阶段往往通过光散射来研究。前两个阶段发生在小尺度下，正是用录像显微技术研究胶体相变的优势所在。

描述成核过程的CNT广泛地被用于解释实验和模拟数据。在CNT中，子相相对母相化学势的降低和子相与母相界面自由能的竞争产生自由能垒，小于临界尺寸的核趋于收缩而非长大(图2(a))。预先存在的缺陷或表面可以降低自由能势垒，因此成核趋于在缺陷或表面发生，这称为非均匀成核。如果表面或缺陷能量高到足以去除自由能势垒，系统相变不再通过成核机制来进行，而是在未达到相变点就开始从这些表面或缺陷处形成子相，譬如预熔化。相反，相变过程中产生的应力可使核不能产生，或核长大到一定尺寸后停止生长，见图2(b)。

CNT的诸多假设在弱过饱和的情况下近似成立，但在强过饱和和下常常不成立。对CNT的偏离是胶体相变的一个研究重点。另一个重点是对非CNT范畴的现象的直接观察。例如，通过直接观察发现，均匀熔化的成核先驱体(precursor)是一串相互交换位置的粒子，它们保持晶格不变，不产生缺陷，但却可以触发液体核的产生。结晶成核先驱体可以是中程有序液体、高密度液滴或有序液滴。另外，母相往往并非直接转化为末态子相，而是路过中间亚稳态，见图2(c)。这被称为Ostwald分步规则。这条规则普遍适用于任何在非光滑的相空间自由能面上的演化，如蛋白质折叠和化学反应。CNT里只用核大小一个参数描述核的演化路径，但是实际系统往往需要多个参数来描述核的自由能，使相变路径更复杂。

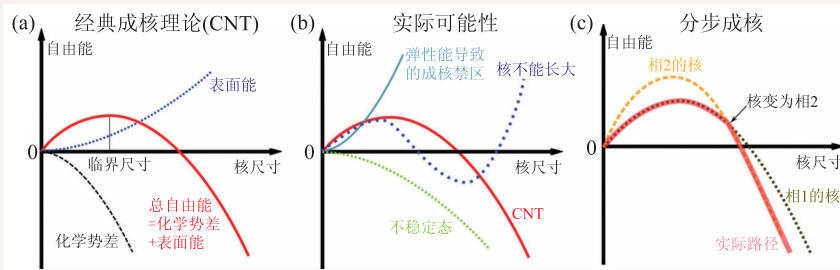


图2 (a)在经典成核理论(CNT)中，形成核会降低化学势但增加界面的自由能，两个效应竞争导致成核过程有一个自由能势垒；(b)实际情况中，除了CNT外，还可能有很多可能性；(c)亚稳态的相1与母相的界面能低于稳定的相2与母相的界面能时，相1的较低的自由能势垒导致小核为相1，而长大后转变为稳定的相2。这种分步成核机制是Ostwald分步法则的一个例子

实验上，显微镜载物台通常只能在室温300 K左右作小幅度改变。因此，胶体中的相变通常是改变粒子大小和相互作用来驱动。过去十年中在可调胶体的制备上有诸多突破，比如N-异丙基丙烯酰胺(NIPA)微胶球的直径可以通过温度调节；顺磁小球或在铁磁流体中的非磁性的小球可通过磁场调节其偶极相互作用。鉴于篇幅，下面我们集中讨论被研究较多的结晶和熔化，并讨论最近开始的固-固相变研究。

3.1 结晶

结晶是胶体中研究最多的相变^[1-4, 22, 23]。实验上可以用共聚焦显微镜观察三维过冷液体内部来研究均匀结晶(即无任何结晶优先位点)和成核的结构、演化、大小分布和结晶速率等^[3]。但是有些量在实验上和模拟中差别巨大，可能归因于成核先驱体或其他因素。当液体深度过冷接近玻璃态转变点时，液体在介观时空尺度上都变得很不均匀，这超出CNT范畴。在硬球胶体过冷液体中发现这种动力学不均匀性与结晶相互促进。非均匀三维结晶的研究包括在平面和各种曲面基底上的成核。大曲率会阻止结晶，小曲率会促进结晶，临界曲面半径约几个胶体粒子大小，这时晶核会先在临界曲面上生成，然后脱离并长大^[24]。

计算机模拟在自组装和相变的研究中发挥了

重要作用，它可以系统地调节参数，从而得到一些较普遍的规律。比如非常短程的吸引势粒子没有气—液相变，在密度高时容易形成无序固体或凝胶而非晶体，因为粒子从低自由能的局部结构转变到全局自由能最低的晶体时有更高的能垒^[25]。各向异性作用势可以加快结晶成核过程^[26]。这些从胶体中得来的知识对大分子的结晶有基础意义。

低维晶体中粒子邻居少，因此晶格更软，造成二维与三维中的熔化结晶大不相同^[27]。二维结晶通常会形成很多缺陷，难以达到 Kosterlitz—Thouless—Halperin—Nelson—Young(KTHNY) 理论中的平衡态单晶。但这种非平衡态相变本身往往更值得研究。比如改变二维结晶速率发现，位错缺陷生成速率等行为与宇宙学中用于描述宇宙尺度上的非平衡态相变动力学过程的 Kibble—Zurek 机制符合得很好^[28]，这也例证了截然不同的系统中的相变行为往往具有普适性。

弯曲的空间会给有序排列造成拓扑缺陷，造成新的相和相变，然而它们却较难在原子系统中研究。吸附在大液滴表面的小胶体粒子为此提供了一类简便的研究平台。比如胶体晶体生长实验发现弯曲空间导致的弹性能会使晶体分叉(图1(f))，最终停止长大^[13]。

3.2 熔化

熔化与结晶有很多不同，并非简单的逆过程^[29]。比如过冷液体很常见，但是过热的晶体在自然界中很稀少，因为一旦晶体达到熔点，便从自由表面熔化。另外，缺陷和应变弹性能在熔化中有重

要影响，而在结晶中母相非固体，所以通常可忽略。愈过热的晶体愈不稳定，而深度过冷的液体会变成稳定的玻璃态。关于熔化的相关研究可以参阅文献[29]。

晶体倾向于从预先存在的缺陷处非均匀地开始熔化。诱导熔化的“缺陷强度”大致有如下顺序：晶体表面顶点>表面与晶界交点>自由表面>晶界三叉点>大角度晶界>平面基底>小角度晶界>位错>部分位错>点缺陷(空穴和间隙)。然而，这种预期趋势在胶体系统中尚未得到完整的研究。如果表面或缺陷能量高到足以去除自由能势垒，熔化不再通过成核机制，而是在熔点前就从这些表面或缺陷处形成液体，譬如利用胶体晶体首次在单粒子尺度上观察到在表面上^[27]的预熔化，见图3。

研究均匀熔化需避免从表面或缺陷处的非均匀熔化，这可通过光束局部加热无缺陷的三维热敏胶体晶体的内部来实现^[30]。直接地观察均匀成核过程发现，在孵化阶段，粒子与邻居交换位置触发熔化成核。但这样的粒子交换仍保持晶格结构，是一种动力学而非结构性的成核前驱体，不形成通常期望的由热激发产生缺陷进而触发相变成核。在弱过热晶体中液体核生长与CNT预测一致；但在强过热下偏离CNT，包括核形状波动，粒子集体转变成子相造成核生长加快等。在过热极限处，晶体从亚稳态过渡到不稳态，晶格会灾难性地崩溃，但深入研究还很缺乏。

与三维熔化很不同，KTHNY理论预言二维熔化可以通过两步连续的KT转变并经过中间的六角液相(hexatic phase)，或通过形成晶界的一步一级相变。这些理论只是关于无表面的二维晶体的准静态熔化，并不涉及动力学过程。一些分子单层表现出一步熔化，而大量排斥胶体粒子的研究显示两步熔化。模拟显示，具有各种排斥度的圆盘基本符合KTHNY熔化情形，只是短程排斥势系统的液体——六角液

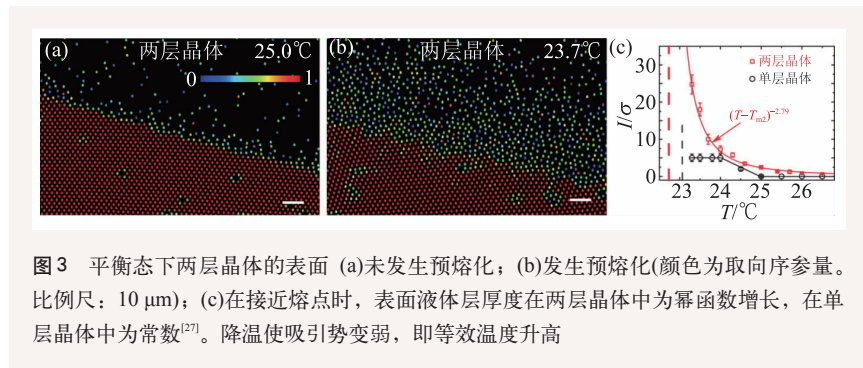


图3 平衡态下两层晶体的表面 (a)未发生预熔化；(b)发生预熔化(颜色为取向序参量。比例尺：10 μm)；(c)在接近熔点时，表面液体层厚度在两层晶体中为幂函数增长，在单层晶体中为常数^[27]。降温使吸引势变弱，即等效温度升高

相的相变是弱一级相变。模拟发现硬正多边形组成的二维晶体熔化分三种情况：边数大于6的多边形为连续的固体—六角液相和一级的六角液相—液体相变，六边形、正方形和三角形的两个相变都是连续的，而五边形是一步的一级相变^[31]。实验发现，吸引粒子的二维熔化呈一步一级相变并伴有晶界产生。而两层或数层的薄膜晶体有不同的熔化和预熔化行为^[27]。

3.3 固—固相变

晶格的种类非常丰富，因此不同晶格之间的固—固相变比固—液相变更复杂和多样化，对其了解的也更少。固—固相变通常有密度跳变，因此是一级相变，它们的动力学过程通常遵循扩散成核机制(粒子间无关联地扩散至子相)或为马氏体相变(粒子集体运动至子相)。胶体中的固—固相变研究得较少，主要集中在结构性质上。利用外加电场或磁场全局拉伸晶体可导致马氏体相变。若调节粒子大小或作用势，则容易形成扩散成核。比如局部加热热敏胶体单晶薄膜，可得到原子系统中难以实现的均匀成核，并发现它具有一种新型的两步成核过程(图2(c))^[32]：5层正方晶格先出现液体核(相1)再重结晶为4层三角晶格(相2)。这是由于小核的自由能由表面张力主导，当液/固界面自由能低于固/固界面时，就会导致初始核是液体。在无缺陷区域，位错或晶界处都观察到类似的两步成核，因为缺陷的能量恒定，不改变成核的自由能能垒的形状。这为图2(c)的Ostwald分步成核机制提供了一个清楚的微观例证。这种固—固相变的中间液体态被计算机模拟证实，之后在金属的固—固相变实验中发现类似现象，因此胶体模型系统有时是可以为其他系统的相变提供预测。这种普适性在于它们具有同样的本质：液/固表面比固/固表面自由能低。大多数冶金，地质过程中的固—固相变都是在一定应力下发生。胶体实验发现，给胶体施加一个微小

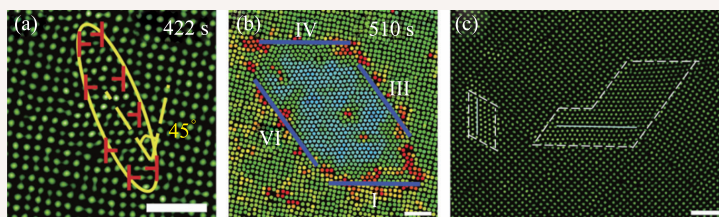


图4 晶体在应力下产生沿x方向的11 nm/s的微小漂移，导致五层四方晶体中生成震荡的位错对并造成一个椭圆形四层三角晶格(a)。在这步马氏体成核后，再扩散生长成平行四边形(b)。(c)所有核与母相成45°特定夹角，而非随机取向((b)图中红色代表粒子在平衡位置附近的振动幅度大。比例尺为5 μm^[33])

的压力会消除中间态液体，而触发一串位错对的生成和集体震动，即马氏体成核(图4(a))，之后再扩散式地长成平行四边形核(图4(b))，即一种新型的初期马氏体成核，后期扩散生长的混合型成核过程^[33]。图4(c)显示子相与母相的晶格呈特定夹角(45°)，这通常被鉴定为马氏体相变，但胶体实验能观察到最初的成核过程，从而可以发现其实只有短暂的初期是马氏体相变，而之后子相一直是扩散长大，并不改变已经形成的晶格夹角。另外，胶体实验和模拟发现，通过调节吸引势可导致同构固—固相变，即晶格突然收缩或膨胀，但不改变晶格对称性^[16, 27]。这种相变即非扩散成核也不是马氏体相变，经常发生在金属和多铁性体系中。

4 胶体系统中的非平衡相变

自然界中大多数系统，包括生命现象，都处于非平衡态。这些系统往往难以定义自由能，但是很多现象还是可以定义序参量，如集体定向运动中的集体运动速度，自发相分离中粒子密度，斑图生成中的周期性等。调节系统控制参数会改变序参量，当序参量或其空间关联长度等出现奇异性时，系统很多现象类似于平衡下的相变，如一级相变的不连续或连续相变中的幂律等，这被称为非平衡相变^[34]。与平衡态相变相比，非平衡相变中细致平衡被打破，因而会产生很多平衡态相变中不存在的现象，如持续的能量耗散等，这对基础研究和技術非常重要，但相关的了解目前

还很有限。

在胶体实验中，人们已经简要地探索了一些非平衡相变，包括在流场、力场或温度梯度下的结晶和熔化，以及一些活性胶体的相变。比如施加周期性的剪切应变会造成新的熔化和结晶行为^[35]。硬球胶体的实验表明^[35]，给过冷液体一个小的周期剪切应力会加快结晶，但系统整体慢慢变得有序，并不遵从一般无剪切时的结晶成核机制。大的剪切力会导致系统熔化为无序液体，但又会不时产生小的晶体碎片。

近年来在人工制备自驱动的活性粒子上有很多突破，包括不同形状、尺寸的活性粒子。关于人工合成活性粒子可参阅文献[36]。由于活性自驱动力的存在，单个活性粒子的运动短时间为弹性运动，长时间为扩散运动^[36]。大量活性粒子会表现出集体行为，并自组装出各相。活性胶体显示出独特的相变，有些在传统的热力学系统中不存在，比如在很低密度的纯排斥系统中结晶，见图5^[37]。这主要是因为活性粒子之间的自jamming造成：当两个球碰在一起并且活性驱动力方向相反时，由于活性驱动力的影响，两球会在驱动力方向改变的时间尺度内束缚在一起，如果其他球及时加入，那么系统便可在无吸引力下结晶。模拟发现，远离平衡态的活性胶体的二维晶体结晶也符合平衡态下的KTHNY理论，但晶体具有很

强的时空不均匀性(图5(a))，且粒子表现出短时间的反常扩散和长时间的扩散行为(图5(b))^[37]。在模拟中添加流体相互作用可在活性旋转硬盘中诱发六角液相——rotator晶体或玻璃态。除了这些空间结构不同的相之外，有些相变表现为活性粒子的内部自由度的相变。比如粒子的自发的活性运动方向变得一致以减小耗散，类似于液晶，并产生集体流动。这种从内部杂乱无序的运动到自发的集体定向运动的相变也存在于鸟群、鱼群、细菌等生物系统中。另外一个有趣的现象是，活性粒子系统对墙的压强依赖于粒子与墙的相互作用，也就是说，传统意义上的状态方程不存在^[38]，这意味着在一级非平衡相变的共存态可能不存在力学平衡。

在活性粒子系统中加入少许和粒子大小相近的障碍物，便可以在很低体积分数下诱发结晶^[36]。当粒子被自身的活性驱动力推到更大的障碍物(如边界，楔形腔等)附近时，粒子会由于自发驱动力的持续和这些障碍物的阻碍，倾向于聚集或停留在这些障碍物附近。通过改变楔形腔的角度或大小，或活性棒状粒子的密度，可以实现三种相：在小角度部分捕捉粒子(部分粒子自发进入腔内)，在中角度完全捕捉粒子(所有粒子自发进入腔内)，而在大角度(如120°)无法捕捉粒子^[39]。另外此系统存在三相点，密度高于此三相点时，系统不存在完全捕捉态，且从无捕捉态到部分捕捉态的相变为连续相变。

另外，在非活性的胶体系统中加入少量(~1%)的活性粒子可大大改变相行为以及相变动力学。比如计算机模拟发现，掺入少量活性颗粒会促使硬球组成的玻璃态很快地结晶^[40]；掺入少许活性粒子也可以加快多晶的熟化过程，有助于得到大单晶。

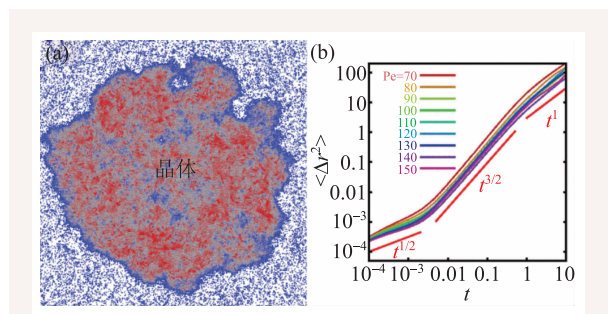


图5 高于临界密度的活性纯排斥粒子系统会自发相分离出高密度和低密度区^[37] (a)高密度晶体区内部的压强分布(晶体区内部的压强在空间上分布不均匀)；(b)高密度晶体区内部的粒子的均方位移。不同于传统晶体内粒子在平衡位置微振动，活性晶体内粒子在短时间尺度上出现出次扩散，中时间尺度为反常超扩散，而在长时间尺度上为正常的扩散过程

5 玻璃化转变

从过冷液体到无序固体的玻璃化转变是一个被大量研究的重要课题，很多问题还不清楚，比如它是一个热力学相变还是个纯动力学过程仍有

争议。胶体是用来验证各种玻璃化转变理论的微观过程的一种理想系统^[7]。玻璃态的众多理论中有些难以在普通实验中测量的概念和预言,可以容易地在胶体玻璃中测得。比如静态点到集关联(point-to-set correlation)需要测量一些粒子被固定时会对附近粒子动力学造成什么影响,这可利用光镊将胶体玻璃中任意一个或多个胶体粒子固定后,观察其他粒子的运动,相关的胶体实验已经证实了玻璃态理论的一些预言^[41]。又比如一般玻璃态系统中不容易研究粒子旋转自由度上的运动对玻璃态转变有何影响,而非圆球胶体粒子研究这个问题就很方便。实验发现,在椭球胶体粒子单层中,转动自由度先进入玻璃态,之后平动自由度在更高密度下才进入玻璃态,二者之间的态见图 1(a)^[8]。与玻璃化转变类似的 jamming 转变也用胶体研究^[42]。

6 结束语与展望

在过去二十年中,胶体为相变的微观动力学提供了丰富而新颖的结果,有助于更好地控制相变过程和产物。未来应该尝试找出粒子自组装的普遍规则,比如利用机器学习来通过粒子的形状、相互作用和活性来预测组装出的晶体的结构。这些规则将有助于实现反向设计,即给定期望的材料结构,设计出所需自组装粒子的形状和

性质,这对材料科学有重要意义。

有些相变还很少在胶体中被研究,比如各种液晶相转变、升华等。另外,对非平衡相变的研究在近年来才开始。目前胶体实验主要使用单组分的各向同性排斥粒子,对各向异性粒子或活性粒子系统相变过程的实验还很少,还有大量问题需要探索。即使是对于研究较多的各向同性粒子的结晶、熔化、固-固相变和玻璃态转变,仍有大量基础问题有待研究,比如两个子相核是如何融合的?相变中伴随产生的晶体缺陷、裂隙等是如何影响相变过程的?相变在表面附近的行为与内部有何不同?小系统中的相变与热力学极限下的相变有何不同?粒子作用势如何影响相变?无论胶体还是原子系统,当粒子密度大到形成液体或固体时,多体作用往往不可避免,这种多体作用对相变有何影响?表面和缺陷本身的相变,例如在晶体表面或晶界由平直到曲折粗糙的粗糙化转变还没有被探索。这些与晶体相关的问题往往是冶金学和力学中的研究重点,但金属内部的粒子和缺陷的微观运动难以测量,导致冶金学和力学中的许多问题一直不清楚,这为胶体系统提供了丰富的研究课题。现代的粒子制备和组装技术,图像处理技术,动态全息光镊,超分辨光学显微镜,激光片层扫描显微技术,液体环境下的透射电子显微镜等技术为胶体相变研究提供了广阔的前景。

参考文献

- [1] Anderson V J, Lekkerkerker H N W. *Nature*, 2002, 416: 811
- [2] Li B, Zhou D, Han Y. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 15011
- [3] Auer S, Frenkel D. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2004, 55: 333
- [4] 韩一龙. *物理*, 2013, 42: 160
- [5] Gasser U. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, 21: 203101
- [6] Palberg T. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2014, 26: 333101
- [7] Hunter G L, Weeks E R. *Rep. Prog. Phys.*, 2012, 75: 066501
- [8] Zheng Z, Wang F, Han Y. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107: 065702
- [9] Zhao K, Bruinsma R, Mason T G. *PNAS*, 2011, 108: 2684
- [10] Miszta K, de Graaf J, Bertoni G *et al.* *Nat. Mater.*, 2011, 10: 872
- [11] Chen Q, Bae S C, Granick S. *Nature*, 2011, 469: 381
- [12] Batista V M O, Miller M A. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 088305
- [13] Meng G, Paulose J, Nelson D R *et al.* *Science*, 2014, 343: 634
- [14] Nguyen V D, Dang M T, Nguyen T A *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter*, 2016, 28: 043001
- [15] Yethiraj A. *Soft Matter*, 2007, 3: 1099
- [16] Frenkel D. *Science*, 2006, 314: 768
- [17] Yi G R, Pine D J, Sacanna S. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2013, 25: 193101
- [18] Sindoro M, Yanai N, Jee A Y *et al.* *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47: 459
- [19] Manoharan V N. *Science*, 2015, 349: 1253751
- [20] Zhao K, Bruinsma R, Mason T G. *Nature Communications*, 2012,



20th
ANNIVERSARY

CHINA INTERNATIONAL
OPTOELECTRONIC
EXPO
中国国际光电博览会



UBM



精密光学展
镜头及摄像模组展
Precision Optics, Lens Expo &
Camera Module Expo



光连世界 触摸未来

2018.9.5-8 深圳会展中心



CIOE官方微信

同期展会:

 光通信展 Optical Communications Expo	 红外技术及应用展 Infrared Application Expo
 激光技术及 智能制造展 Lasers Technology & Intelligent Manufacturing Expo	 光电创新及 军民融合馆 Photonics Innovation Pavilion

WWW.CIOE.CN

- 3:801
- [21] Damasceno P F, Engel M, Glotzer S C. *Science*, 2012, 337: 453
- [22] Lu P J, Weitz D A. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2013, 4:217
- [23] Yunker P J, Chen K, Gratale M D *et al.* *Rep. Prog. Phys.*, 2014, 77:056601
- [24] Cacciuto A, Auer S, Frenkel D. *Nature*, 2014, 428:404
- [25] Royall C P, Williams S R, Ohtsuka T *et al.* *Nat. Mater.*, 2008, 7:556
- [26] Ding T, Valev V K, Salmon A R *et al.* *PNAS*, 2016, 113: 5503
- [27] Li B, Wang F, Zhou D *et al.* *Nature*, 2016, 531:485
- [28] Deuschländer S, Dillmann P, Maret G *et al.* *PNAS*, 2015, 112:6925
- [29] Wang F, Zhou D, Han Y. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26: 8903
- [30] Wang Z, Wang F, Peng Y *et al.* *Science*, 2012, 338:87
- [31] Anderson J A, Antonaglia J, Millan J A *et al.* *ArXiv*: 1606.00687 [Cond-Mat], 2016
- [32] Peng Y, Wang F, Wang Z *et al.* *Nat. Mater.*, 2015, 14:101
- [33] Peng Y, Li W, Wang F *et al.* *Nature Communications*, in press, 2017
- [34] Garcia-Ojalvo J, Sancho J M. *Noise in Spatially Extended Systems*. New York: Springer New York, 1999
- [35] Wu Y L, Derks D, van Blaaderen A *et al.*, *PNAS*, 2009, 106: 10564
- [36] Bechinger C, Leonardo R D, Löwen H *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2016, 88:045006
- [37] Redner G S, Hagan M F, Baskaran A. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110:055701
- [38] Solon A P, Fily Y, Baskaran A *et al.* *Nat. Phys.*, 2015, 11: 673
- [39] Kaiser A, Wensink H H, Löwen H. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108:268307
- [40] Ni R, Stuart M A C, Dijkstra M *et al.* *Soft Matter*, 2014, 10: 6609
- [41] Nagamanasa K H, Gokhale S, Sood A K *et al.* *Nat. Phys.*, 2015, 11:403
- [42] Zhang Z, Xu N, Chen D T N *et al.* *Nature*, 2009, 459:230