

大尺寸单元自组装准晶研究评述

曹则贤[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

摘要 不同于传统的晶体,准晶由非单一的结构单元以一种非重复的方式铺满空间而构成.准晶的形成依赖于短程序和长程序之间微妙的协同,因此准晶常常只在很窄的参数窗口内能得到.近年来,人们利用纳米以至微米级的结构单元,通过溶液中自组装或者在模板上生长,成功地获得了多种大尺寸结构单元的准晶结构.近年的研究还发现,在自然界的矿物中和中世纪伊斯兰建筑装饰上都能找到准晶结构.对准晶结构的多角度、多学科探索,有助于实现准晶的人工设计和生长.

非周期晶体(aperiodic crystal)的概念最早由薛定谔在其名著《What is life?》(基于其1943年的系列讲座)中提出的^[1].按照薛定谔的猜测,生命中的有机大分子应是这样的非周期固体,其中的各个原子、原子基团扮演不同的角色而非像晶体中那样只有简单的、无趣的重复;它代表的是最高程度有序的原子集团,比晶体更有序.关于空间的非周期铺排问题的数学研究早在1960—1970年代就得到了蓬勃开展,而第一个具有非周期结构的固体要到1984年才被合成出来^[2],此后非周期固体的物理学和材料科学研究取得了大量的、令人眩目的成就.其间,非周期晶体逐渐更多地被称之为准晶体(quasicrystal).目前,已有一百余种准晶被合成出来.2009年,在一种产自俄罗斯Koryak山区的矿物中人们也找到了天然的二十面体准晶 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ ^[3].这些准晶都是由金属原子或者小分子组成的,常常是出现在较窄的组分窗口内.准晶出现的一个基本条件是,其中的空间铺排方式包含非单一的不同单胞(sets of nonsingle distinct unit cells).

近几年,准晶研究出现了一种新的趋势,即许多人将研究兴趣转向了大尺寸单元(large-sized motifs)通过自组装形成的准晶,这里的大尺寸单元指的是有别于原子、小分子的有机高分子、胶体球甚至纳米晶粒.2004年,来自英国Sheffield大学的Xiangbing Zeng等人率先报道了液态准晶的合成.他们利用树状分子自组装成片状或者球形的组装体,这些组装体进一步地在空间堆积成不同的晶格结构.通过改变系统的温度调节体系的堆积方式,他们在立方相、四方相的传统晶体结构以外还发现了具有12次转动对称性的准晶相^[4].这样,由于同金

属准晶中一个金属原子等价的结构单元变成了包含 10^3 — 10^4 个原子的微团,准晶中典型单元的尺寸被放大了 $\sim 10\text{nm}$.2007年,日本名古屋大学的松下(Y. Matzushita)等人注意到星形高分子有形成层间弱连接的柱状结构的倾向,在层内会表现出有趣的两维铺排方式.在一种由三种非混溶高分子的混合物中,当组分为 $\text{I}_{1,0}\text{S}_{1,0}\text{P}_{1,3}$ 和 $\text{I}_{1,0}\text{S}_{2,3}\text{P}_{2,0}$ 时(I, S, P分别表示聚异戊二烯,聚苯乙烯和聚二乙烯基吡啶),他们在自组装的柱状结构的截面内发现了(3.3.4.3.4)方式的阿基米德铺排^[5].阿基米德铺排指的是利用规则多边形的组合铺满整个空间的方式,其记号表示的是每个顶点上的规则多边形的边数.这种由高分子组成的二维准晶,其单胞的典型尺寸为50 nm(见图1).同其他体系准晶研究中遇到的问题一样,这里的关键问题是控制结构单元数目之比,比如(3.3.4.3.4)方式的阿基米德铺排中,三角形的数目严格地是四边形的两倍.至于具体材料体系的组分、分子特性、温度等因素是如何影响结构单元的形式、尺度与数目的,则是合成准晶的努力中要从材料科学角度加以关切的.

如果组成单元具有纳米以上的尺度,且可看作是具有一定刚性的颗粒,则形成准晶的关键因素是颗粒的种类、各自的大小、以及数目比.由于颗粒间的相互作用常常是未知的、不易表征的,因此从数学的角度设计准晶的配方并没有什么可行性.当前准晶合成依然更多地是依赖一定理论辅助下的实验探索.2009年,美国芝加哥大学的Talapun等人认识到,一定尺寸的两组颗粒,其结构指向因素(the structure-directing factor)为颗粒的相对数目(在溶

2010-04-23 收到

[†] Email: zxcao@aphy.iphy.ac.cn

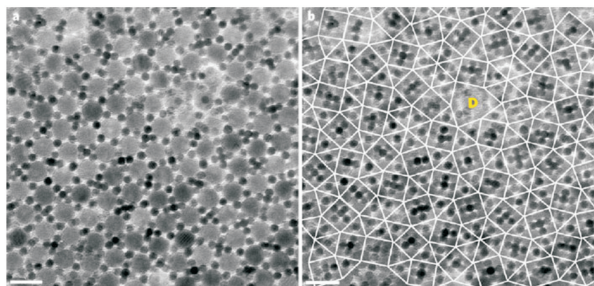


图1 由 13.4nm 大小的 Fe_2O_3 颗粒和 5.0nm 大小的 Au 颗粒在胶体溶液中自组装得到的具有 12 次转动对称性的准晶(摘自文献[7], 为文献[6]中图 2 的放大)

液中表现为浓度比)。利用 13.4nm 的 Fe_2O_3 颗粒和 5nm 的 Au 颗粒在胶体溶液中自组装(将溶于四氯乙烯中的单分散胶体溶液缓慢挥发)获得了具有十二次转动对称性的准晶^[6]。不过,整个组装体只在平面内具有准周期性,在与此平面垂直的方向上则是周期性的。这种将二元超结构特性同准晶的结构组合,无疑地会在材料设计领域开创出一片新天地^[7]。

胶体溶液中的自组装是一种经济的获得准晶的方式,但是过程对研究者不透明,确切地说存在不确定的因素。如若能够构造具有准晶结构的模板,则模板可以规范其上的生长过程,从而实现准晶结构的人工设计。2008 年,德国斯图加特大学的 Mikhael 等人利用五束激光干涉的方法制作了准晶生长模板,由于光学梯度力的存在,干涉花样就成了可以约束胶体颗粒形成十次转动对称二维准晶的模板(见图 2)。此实验采用的激光波长为 488nm,所用的颗粒为半径 $1.45\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯小球,所获得的准晶单胞尺度在 $20\mu\text{m}$ 量级^[8]。这个实验有趣的地方是,由于颗粒之间以及颗粒同衬底之间有静电作用,当不存在光场时,颗粒球会自动形成周期性排列。调节光学梯度力的大小,可以实现介于周期性和准周期性之间的那样一种结构。这就提出了一个问题,在周期性结构和准周期结构之间还有多大的空间(笔者理解是从几何学或者铺排的角度来看的空间有序填充的可能性)^[9]? 这无疑是材料科学、物理学和组合几何学的一个有趣问题。

对空间铺排方式的认真研究最早起于何时,笔者手里没有确切的文献。至少,开普勒(1571—1630 年)就曾为二维铺排问题付出了大量的努力。开普勒提出了著名的关于铺排的开普勒猜想,给出了多种用正五边形铺满空间的尝试,他当然注意到了用正五边形铺满平面的不可能(用单一的不规则五边形却可以有多种铺满平面的方式)^[10]。具有五次旋转

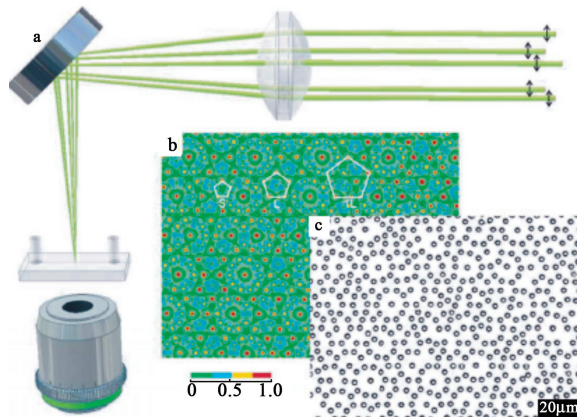


图2 利用五束激光干涉制备的具有五边形结构的模板示意图和其上用胶体颗粒生长的二维准晶结构(取自文献[8])

对称的结构一般认为是 Roger Penrose 于 1974 年第一个给出的,但历史的真相往往让人惊讶。在 2007 年的一篇文章中, Lu 等人考证出在中世纪的伊斯兰建筑装饰上就能见到十次转动对称的和准晶方式的铺排花样(见图 3)^[11]。虽然伊斯兰世界有在织物、建筑上装饰各种繁杂图案的传统,他们设计的各种美妙图案让我们赞叹不已,但是一个不得不问的问题是,是什么启发了他们设计出具有自相似结构的准晶图案的? 显然,没有证据表明大自然在肉眼可见的范围内曾呈现过这样的图案。



图3 伊朗一处建于 1453 年的伊玛目陵寝门楣上的十次转动对称花样(取自文献[11])

准晶的出现依赖于材料体系中短程序与长程序之间微妙的协同——短程序要正好使得结构单元生成一定种类的特定形状的构造单元,长程序则能够让这些构造单元以一种不重复的方式铺满空间。虽然,数学研究已经提供了清晰的二维、三维准晶结构的铺排方式,但是有针对性地通过设计结构单元来实现准晶生长目前看来还不太现实。注意到准晶研究导致了晶体概念在 1991 年的重新定义,即能够产生明锐衍射花样(a clear-cut diffraction pattern)的结构就是晶体,从而把准晶也纳入了晶体的范围,但

这对解决准晶研究面临的问题似乎没有多大帮助。所谓的明锐衍射花样,无论从数学还是物理的角度看都有含混的地方。衍射在数学上是当作傅里叶变换处理的,当实空间的结构为无穷大的周期结构时,衍射斑点由 δ -函数给出,这时它们确实是“clear-cut”。对于有限尺寸结构的实际衍射花样的测量数据,其实不足以通过逆变换给出原子的精确位置。对于周期性的晶体结构这不是太大的问题,而基于衍射数据确实难以构造出准晶的三维结构,给出原子的精确位置^[9]。可以想象,大尺度结构单元的准晶,其结构的严格性可能受到更多的不确定因素的影响。正是基于这样的事实,文献[8]中利用干涉花样作为模板有一定的局限性,有理由猜测这样得到的准晶中很容易产生缺陷。何时人们能够象生长晶体一样将配料混合后置于适当的条件下就能得到预期的准晶结构,恐怕还要等待数学、物理学、化学和材

料科学等诸学科更深入的研究成果。

参考文献

- [1] Ervin Schrödinger. What is life? Cambridge, 1948
- [2] Shechtman D, Blech I, Gratias D *et al.* Phys. Rev. Lett., 1984,53:1951
- [3] Bindi L, Steinhardt P J, Yao N *et al.* Science,2009,324:1306
- [4] Zeng X B, Ungar I G, Liu Y S *et al.* Nature,2004,428:157
- [5] Hayashida K, Dotera T, Takano A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007,98:195502
- [6] Talapin D V, Shevchenko E V, Bodnarchuk M I *et al.* Nature,2009,461:964
- [7] van Blaaderen A. Nature,2009,461:892
- [8] Mikhael J, Roth J, Helden L *et al.* Nature,2008,454:501
- [9] Glotzer S C, Keys A S. Nature,2008,454:420
- [10] 曹则贤. 物理, 2008, 37: 74 [Cao Z X. Wuli (Physics), 2008, 37: 74]
- [11] Lu P J, Steinhardt P J. Science,2007,315:1106

• 物理新闻和动态 •

金属流体的自搅动

在核聚变反应装置中,为了保护装置的内壁不被热等离子体撞击,常常在内壁上涂上一层钨。但固体的涂料层常因受热而产生裂纹,从而与热等离子体发生反应,反应后产生的物质能使热等离子体冷却。根据实验证实,金属流体可以对装置起更好的保护作用,因为金属流体可像瀑布似的沿壁向下流动,然后再用泵将流体提升到顶部或者利用多孔介质通过毛细作用使流体上升。

在流体学中,一般将通过磁场与温度控制的流动称为温差磁流体动力流(thermoelectric magnetohydrodynamic, 简称为 TEMHD),这是在 1979 年核聚变反应中出现的一种现象,但对于如何控制其流动性等技术问题一直没有完全解决。这个现象从物理角度来看,就是在金属液体中产生了温度差后形成流动而产生的电流(热电效应)。这时若有外部磁场存在,就会对整个电流产生一个作用力,这类类似于在垂直磁场作用下的载流导线会感受到一个侧向的力一样。

最近 20 年来,并没有在有控制的实验中直接观察到这个感应运动,直到 2005 年在普林斯顿核聚变反应实验中,研究者们注意到在用电子束加热锂液体时出现了金属液体的流动,当时他们认为这是由于热引起的金属表面张力差造成的流动,即所谓的马拉高尼效应(maragoni effect)。为了能更精细地研究这个奇特的现象,Illinois 大学的 M. Jaworski, D. Ruzic 和他们的同事,用一个长、宽各为 10cm,高为 1cm 的浅盘作为容器,在容器内装入熔化后的金属锂液体,并对其加上磁场;接着用一束带状的电子束去冲击锂液体,使其在液体表面以线状聚焦热点。他们惊奇地发现,TEMHD 机制在液体内部产生了一个涡流。显然这不是马拉高尼效应,这是一个由温差导致的电流,它在浅盘底部沿着锂与不锈钢间的界面流动,盘中的电子从热中心处流出后再流向金属液体中温度更高的区域,从而形成了一个电子回路。这种依赖于金属界面间的热电效应实际上就是热电偶温度计的基本原理,即在两种不同金属间的温差会产生一定的电压差,外加磁场促进了电流的旋转而形成涡流。如果跟随液体表面上杂质的轨迹并拍摄下来,就能测定出液体的旋转速度约为 30cm/s。为了保证实验的精确性,研究组做了多种试验,他们控制磁场的方向来测定液体旋转的方向;他们在锂液体下放上绝缘层来阻止锂液体的流动等。所有这些实验结果仍然符合 TEMHD 理论的数值。由此可见,这是一个典型的 TEMHD 现象。

对于核聚变反应来说,利用磁场与温度梯度来控制金属流体的流动和旋转,可以起到去除等离子体中杂质的作用,这种作用称之为等离子体的偏滤器,它可以保持热等离子体的温度。当然这个工作对于冶金学中金属合金的生成也能起一定的作用。

(云中客 摘自 Physical Review Letters, 5 March 2010)