

胶体在基础物理研究中的应用

张天辉 曹镜声 梁颖 刘向阳

Colloids in the study of fundamental physics

Zhang Tian-Hui Cao Jing-Sheng Liang Ying Liu Xiang-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 176401 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.176401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.176401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

冷却速率对温敏聚 N-异丙基丙烯酰胺胶体结晶过程的影响

Effect of cooling rate on crystallization process of thermo-sensitive poly-N-isopropylacrylamide colloid

物理学报.2016, 65(10): 106403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.106403>

哈斯勒合金 Ni-Fe-Mn-In 的马氏体相变与磁特性研究

Martensitic transformation and magnetic features in Ni-Fe-Mn-In Heusler alloy

物理学报.2015, 64(6): 066402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.066402>

气泡成核过程的格子 Boltzmann 方法模拟

Numerical investigation of bubble nucleation process using the lattice Boltzmann method

物理学报.2013, 62(17): 176401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176401>

高温高压下过渡金属 Ru 的结构相变

Structural phase transition of Ru at high pressure and temperature

物理学报.2013, 62(17): 176402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176402>

Erdős Rényi 随机网络上爆炸渗流模型相变性质的数值模拟研究

Numerical simulations of the phase transition property of the explosive percolation model on Erdős Rényi random network

物理学报.2013, 62(4): 046401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.046401>

专题: 软物质研究进展

## 胶体在基础物理研究中的应用\*

张天辉<sup>1)†</sup> 曹镜声<sup>1)</sup> 梁颖<sup>1)</sup> 刘向阳<sup>2)‡</sup>

1) (苏州大学软凝聚态物理及交叉研究中心, 物理光电能源学部, 苏州 215006)

2) (厦门大学生物仿生及软物质研究院, 厦门 361005)

(2016年5月27日收到; 2016年8月1日收到修改稿)

胶体颗粒在溶液中展现出丰富的类原子相行为. 因此胶体体系被广泛用作研究相变过程的实验模型体系. 在过去二三十年中, 利用胶体体系, 人们对结晶、成核、玻璃化转变和缺陷等基础物理现象做了大量的深入研究, 并取得了丰富的成果. 这些成果极大地拓展和完善了人们对各种相变现象的了解. 本文对最近相关的研究进展和研究成果做了回顾和总结, 对正在兴起的研究方向做了介绍, 对未来可能的发展方向 and 面临的挑战做了简述.

关键词: 胶体, 相变, 成核, 自组装

PACS: 64.70.pv, 64.75.Xc, 82.60.Nh

DOI: 10.7498/aps.65.176401

## 1 引言

胶体 (colloid) 泛指由一种分散相和一种连续相混合形成的体系. 其中分散相也称胶体颗粒, 可以是固态、液态或气态. 典型胶体颗粒的尺寸范围在 1 nm—10  $\mu$ m 间. 连续相也可以是固态、液态或气态, 比如空气和空气中的水滴、尘埃颗粒构成的云、雾、霾等都是胶体体系. 因其连续相为空气, 所以称气溶胶. 这类胶体与气候相关, 直接影响到人类的生存环境和农业生产. 另外胶体也广泛存在于食品、清洁用品等领域. 日常生活中常见的胶体有许多, 如牛奶、冰淇淋、果冻, 牙膏、洗涤剂. 胶体科学的发展很大程度上是由这些实际应用所推动.

## 2 发展历程

从人类制造陶器开始, 到后来制墨(水)、造纸(浆), 胶体在人类生产生活中出现并应用, 已有千年以上的历史. 但作为自然科学的一个分支, 胶体科学的研究开始于 19 世纪. 最初的胶体研究被纳

入化学研究的范畴. 研究的重点是胶体体系在各种物理和化学条件下的稳定、团聚、变性等问题. 随着分子运动论的出现和显微镜的应用, 人们开始从单粒子层次上观察和理解胶体体系的各种现象和过程, 物理学家也开始从物理的角度、用物理的方法研究胶体. 此时, 胶体开始成为物理学中的一个研究范畴. 物理学领域研究胶体最有代表性的工作是爱因斯坦以分子运动论为基础, 推导了胶体颗粒在溶液中布朗 (Brownian) 运动的扩散系数与温度、颗粒半径和黏滞系数间的关系. 该理论在实验上被证实后, 又反过来支持了分子运动论. 20 世纪 80 年代, 随着纳米科技的兴起和发展, 利用微纳米单元通过自组装构建新型功能材料, 成为材料科学研究中的热点. 微纳米材料的发展和需求促进了微纳米胶体颗粒的合成和制备. 而胶体颗粒合成技术的发展和提升, 又进一步推动了以胶体颗粒自组装为基础的各种应用. 比如胶体颗粒自组装形成晶体结构后, 可用另一种介质填充其中的空隙, 形成两种不同折射率介质在空间周期性交替分布的结构. 光在其中传播时, 因散射光之间的相互干涉, 会导致特

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11374218) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangtianhui@suda.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liuxy@xmu.edu.cn

定频率范围内的光无法通过, 从而形成光传播的禁带. 利用该原理制备的各种光纤, 可以传输光和光信号; 也可以用来形成光路, 代替电子器件中的电路. 用光信号替代电流信号, 可制备传输速度更快、效率更高的元器件和计算机. 另外被光子晶体反射后的光, 通过干涉可在晶体表面形成条纹结构, 使得晶体材料看上去具有特定的颜色. 这种颜色是

因材料的物理结构导致的, 因此称为结构色. 自然界很多鸟类的羽毛和昆虫的外壳表面呈现出的彩色都是结构色. 结构色的特点是色泽不会褪色; 而且改变光子晶体的晶格常数或晶格类型, 可改变光子晶体禁带的频率范围, 因而可以改变结构色的颜色. 以此原理为基础的仿生结构色在纺织工业领域有着巨大的潜在应用价值.

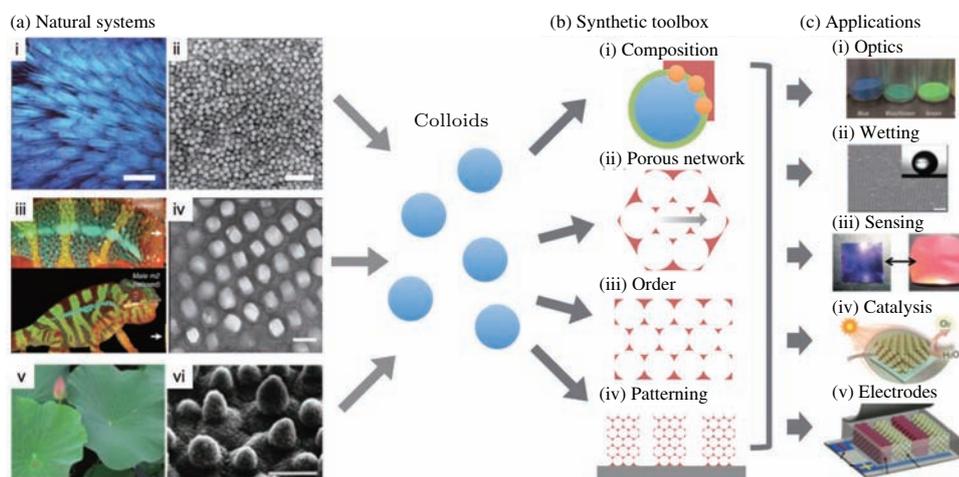


图1 胶体自组装和仿生材料<sup>[1]</sup>

Fig. 1. Colloidal self-assembly and biomimetic materials<sup>[1]</sup>.

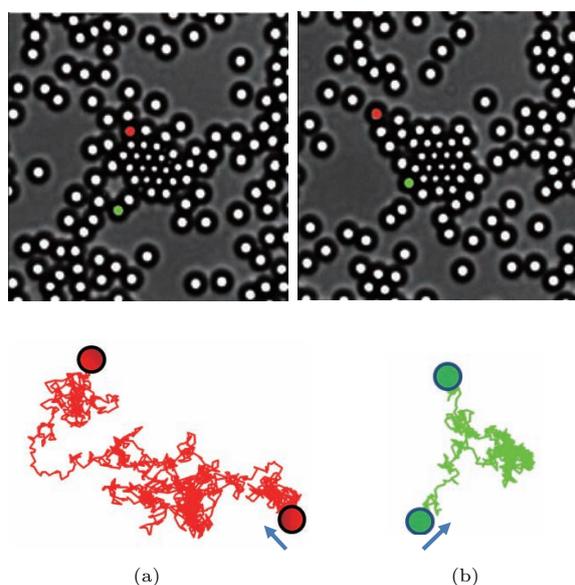


图2 胶体颗粒的运动和观察 (a), (b) 胶体体系的结晶成核过程, 数字成像结合粒子追踪技术, 可以记录还原胶体颗粒在动力学过程中位置和轨迹; 图中展示了红、绿两个胶体颗粒的轨迹

Fig. 2. Tracking colloidal particles. (a), (b) Crystal nucleation in a colloidal system. Facilitated with high-speed camera and particle tracking techniques, the motion of individual particles can be followed and studied. The red and green curves present the tracks of red and green particles respectively.

以胶体晶体为模板, 在晶体缝隙中填充其他介质后固化, 再侵蚀掉胶体颗粒后留下的网络结构, 可用来制作多孔材料, 制备各种仿生材料(图1<sup>[1]</sup>). 多孔材料因其渗透性好的特点, 可以用来制作特殊的分离过滤装置; 多孔材料内表面积大的特点, 可以用来做催化材料, 提高在其内部进行的化学反应速度; 多孔材料也是良好的绝热、隔音材料. 在光伏产业中, 提高太阳能电池的光转换效率是技术上需要克服的一项主要挑战. 最新的研究结果发现纳米胶体颗粒自组装形成阵列结构, 由于纳米胶体颗粒的量子点效应和光与晶格阵列的相互作用, 可以提高光能量的吸收转换率.

除制备新型功能材料外, 从20世纪80年代开始, 胶体体系开始被用来研究基础物理问题. 胶体颗粒尺寸小、质量轻, 热涨落起着重要作用. 悬浮在溶液中的胶体颗粒因热涨落而做无规则布朗热运动(Brownian motion), 具有和溶剂分子相同的真实热力学温度. 在外场(如重力场)中, 胶体颗粒数密度满足玻尔兹曼(Boltzmann)分布:  $\sim \exp(-U/k_B T)$  ( $U$ 为胶体颗粒在外场中的势能值). 在溶液中, 胶体颗粒还展现出类原子的集体行为: 随体积分数(胶体颗粒总体积占整个溶液体积

的比例)的变化,胶体颗粒可形成气、液、固等热力学平衡相;改变条件,可诱发相变<sup>[2]</sup>.所有这些特点显示,溶液中的胶体颗粒在行为上类似“大原子”.和真实原子相比,胶体颗粒在尺寸上要大得多,可通过普通光学显微镜直接观察;而且运动也比原子要慢很多,利用数码成像设备可实时记录追踪单个胶体颗粒的运动轨迹.因此利用胶体体系与原子体系的类似性,可实现从单粒子层次上观察相变这类物理现象的微观动力学过程(图2).

胶体体系作为模型体系,为研究基础物理现象提供了一个有效的实验手段.在本文中,我们对过去几十年中胶体体系取得的有关相变等基础物理的研究成果做了全面回顾,对相关研究的重点和难点进行总结,对将来可能的发展方向提出了建议.

### 3 胶体实验体系

实验观测是物理科学的基本研究手段.从原子层次上观察了解各种物理现象的基本规律是凝聚态物理中的一个难题.主要困难在于原子尺寸小,运动快,实验上缺乏直接观察其动态过程的有效手段.在计算机发明后,科研人员开始尝试用计算机模拟原子体系的物理过程.比如半个世纪以前, Gilmer 和 Bennema<sup>[3,4]</sup> 开始尝试用计算机模拟晶体生长过程,并得到了非常有意义的结果.借助于分子动力学模拟,人们从单分子层次上成功观察到了水的结晶成核过程<sup>[5]</sup>.作为一种重要的研究手段,计算机模拟在过去的几十年中极大拓展了人们对结晶成核<sup>[6,7]</sup>和晶体生长<sup>[8]</sup>等基本物理过程的认识.受限于计算机本身的运算速度,目前计算机模拟的物理过程时间尺度通常不超过 $10^{-7}$  s;但在真实的原子体系,成核过程一般在秒量级<sup>[9]</sup>.其次使用最先进的高性能计算机,能模拟几百万个粒子的体系;但实际研究中普通研究人员可利用的计算机资源,通常都只能模拟几百到几千个粒子的体系.为了消除有限尺寸对模拟结果的影响,周期性边界条件是最常用的技术手段<sup>[10]</sup>.但这种人为的周期性会严重影响具有长程空间关联体系的模拟结果,造成人为假相.而且在计算机模拟过程中,为了减少计算量、缩短机时,通常都会对粒子间的相互作用力做截断,即设定一个截断距离,当粒子间距大于该距离时,就认为彼此没有相互作用.这

种截断处理在长程相互作用主导的体系中,会影响模拟结果的可靠性<sup>[10]</sup>.

相比之下,实验胶体体系所包含的胶体颗粒数目足以满足研究宏观物理性质的要求.而且实验现象是真实相互作用力控制下的结果,不存在力的截断误差.同时,热力学体系的相行为和粒子间相互作用力性质密切相关:比如在长程吸引力体系,会有气-液相变发生;而在短程吸引力体系,则不存在气-液相变<sup>[2]</sup>.胶体体系的一个优点就是胶体颗粒间的相互作用力可调:从纯硬球相互作用到吸引或排斥相互作用,从短程到长程相互作用,从各向同性到各向异性相互作用,都可根据研究需要进行调节,因而可以用来模拟各种不同的热力学体系.

荧光 PMMA (polymethylmethacrylate) 胶体颗粒与 CHB (cyclohexyl bromide) 和 cis-decalin 混合液形成的体系,是目前实验中广泛应用的一种胶体体系.通过激光共聚焦扫描显微镜可对该体系在各种条件下形成的结构进行三维扫描重构.该体系的一个重要特点是 CHB 和 cis-decalin 折射率和介电常数都和 PMMA 胶体颗粒接近,这不仅有助于清晰成像,还可以有效减弱范德瓦尔斯力的影响.同时通过调整 CHB 和 cis-decalin 的混合比例,使得溶液密度和胶体颗粒密度一致,消除重力的影响,因此是一个十分理想的实验模型体系<sup>[11-13]</sup>. PMMA 胶体颗粒在 CHB 和 cis-decalin 混合液中因吸附离子而带电,所以胶体颗粒间有长程库仑排斥力;当溶液中胶体颗粒体积分数足够高时,可形成 Wigner 晶体(图3(a)).在库仑排斥力的基础上,在溶液中加入非吸附性聚合物,可在胶体颗粒间诱导一种短程排空吸引力(depletion attraction).排空力吸引强度 $U$ 由聚合物在溶液中的有效回旋半径和有效体积分数决定: $U/k_B T = -0.5\phi_p(2 + 3/\xi)$ ,这里 $\phi_p$ 是聚合物在溶液中的有效体积分数; $\xi = r_g/r_c$ , $r_g$ 和 $r_c$ 分别为聚合物在溶液中的有效回旋半径和胶体球的半径<sup>[11,14,15]</sup>(图3(b)).长程库仑排斥力和短程排空吸引力组合,形成竞争相互作用力体系.这种体系的特点是相分离的结果不形成单一连续的宏观相,而是形成团簇、柱状、片层等具有一定有限特征尺度的结构(图3(c)).这种相变也常被称作微相分离.

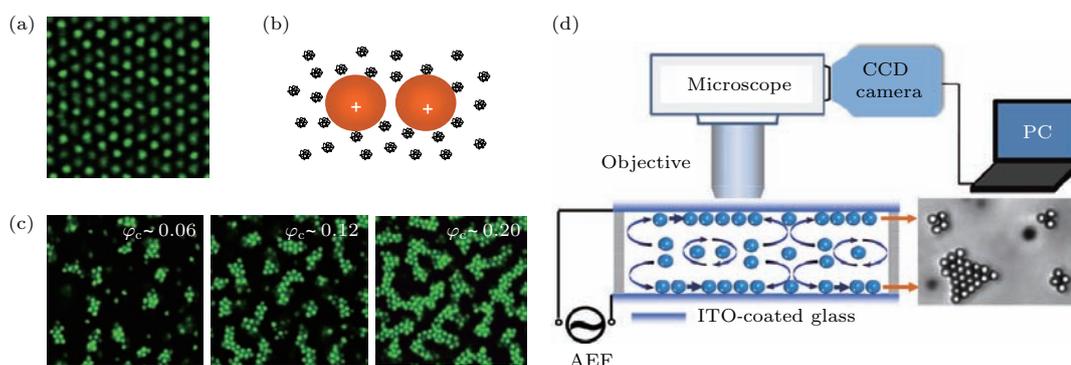


图3 胶体实验体系 (a) 在长程库仑排斥力体系, 胶体颗粒可形成 Wigner 晶体; (b) 通过引入非吸附性聚合物, 可在胶体颗粒间诱导短程排斥吸引力; (c) 短程排斥吸引力和长程库仑排斥力相结合, 可形成两种竞争相互作用力同时作用的体系, 在这种体系中, 通过微相分离可形成有限大小的处于热力学平衡态的团簇结构, 在高体积分数时, 通常形成亚稳态的凝胶 (gel) 结构<sup>[11]</sup>; (d) 电场调控下的二维胶体体系, 为研究结晶和晶体生长提供了一个很好的实验体系. 在该体系中, 相变过程可通过电场强度和频率的调节进行可逆控制<sup>[16]</sup>

Fig. 3. Experimental colloidal systems. (a) Wigner crystal in colloids with long-range repulsive interaction; (b) depletion attraction induced by non-absorbing polymers; (c) systems with competing long-range repulsion and short-range attraction can form finite clusters in equilibrium. Gelation occurs frequently in high volume fractions<sup>[11]</sup>; (d) two-dimensional colloidal systems controlled by electric field offers an useful tool for studying crystallization<sup>[16]</sup>.

在不引入排斥吸引力, 并屏蔽长程库仑排斥力后, 胶体颗粒间的相互作用蜕化为硬球势. Pusey 等<sup>[17]</sup>最早利用类似的硬球胶体体系从实验上验证了硬球体系可以发生结晶相变的理论预测. 以此体系为基础, 结合电场, 研究人员深入广泛研究了各种条件下的结晶<sup>[12,13]</sup>、玻璃化转变<sup>[18]</sup>和胶体自组装等<sup>[19]</sup>现象.

激光共聚焦扫描显微镜是目前三维胶体体系的主要观察手段. 受限于成像模式, 激光共聚焦扫描显微镜难以对大范围内的动力学过程进行实时观测和记录. 相比之下, 可通过高速相机记录二维胶体体系的相变过程; 再结合粒子追踪技术, 可分析晶核的形成及其结构的动态演化. 图3(d)展示了一种二维胶体体系的实验装置. 在该体系, 胶体颗粒在电场诱导的液流作用下, 被输运到电极表面, 形成二维体系<sup>[16]</sup>. 此时胶体颗粒间的主要相互作用力为电偶-电偶排斥力和电流体效应引起长程吸引力. 电偶-电偶排斥力主要由电场强度决定: 电场越强, 电偶-电偶排斥力越强. 而长程吸引力不仅取决于电场强度, 还和电场频率相关: 频率越低, 吸引力越强. 在电场强度保持恒定的情况下, 降低频率, 吸引力增强; 当吸引力强于排斥力时, 胶体颗粒开始聚集, 发生液-固相变. 该体系的优点是相变的发生和控制可逆. 利用该体系, 科研人员研究了结晶成核<sup>[20]</sup>、缺陷<sup>[21]</sup>和晶体生长<sup>[22]</sup>等过程, 为全面理解晶体的形成提供了丰富的信息. 此外, 热敏 NIPA (N-isopropylacrylamide) 胶体颗粒形成的二

维胶体体系, 也是目前实验上广泛应用的一种实验模型体系. 该体系的特点是胶体球的体积随温度升高而收缩, 因此可通过温度控制体系的有效体积分数, 诱导结晶或晶体熔化. 利用该体系, 研究人员在晶体熔化<sup>[23,24]</sup>、玻璃化转变等<sup>[25,26]</sup>领域开展了大量研究工作.

## 4 最近二三十年的研究进展

### 4.1 结晶成核

结晶是从过饱和或过冷液体中形成晶体的液-固转变过程, 是典型的一级相变. 晶体材料是现代工业和信息技术的基础. 高品质无缺陷晶体是许多技术应用的关键. 因此控制晶体生长, 减少缺陷的产生至关重要. 要实现晶体生长的有效控制, 全面深入了解结晶过程中的各种基本物理过程和物理机理是前提条件. 液-固相变是由于外界条件的变化, 比如温度降低、溶质浓度增加后, 使得晶体具有比液体更低的化学势, 此时液态成为热力学上的不稳定态, 倾向于向固态结构转化, 以减小系统化学势. 成核 (nucleation) 是液-固相变的起始过程. 通过成核, 形成最初的晶核. 稳定的晶核形成后, 通过生长发展成晶体. 初始晶核的数目和质量决定了晶体的结构和性质. 因此在成核阶段对晶核的形成实施干预和控制有着实际应用价值. 目前有关成核过程的理论, 影响最大、应用最广泛的是经典成核理论 (classic nucleation theory, CNT)<sup>[27-29]</sup>.

根据经典成核理论, 当  $n$  个生长单元由液态转变成晶态时, 系统体自由能的变化为  $-n\Delta\mu$ . 这里  $\Delta\mu = \mu_i^{\text{ambient}} - \mu_{\text{crystal}}$  是液、固两相化学势差, 其中  $\mu_i^{\text{ambient}}$  为液态的化学势,  $\mu_{\text{crystal}}$  为固态的化学势. 随着晶核的形成, 一个液-固界面开始出现. 位于晶核表面的生长单元, 其成键的近邻粒子数比晶核内部的单元要少, 所以会有界面能(表面张力)存在. 随着晶核长大, 晶核表面面积增加, 界面能也相应增加, 进而引起系统自由能的增加. 所以晶核的形成是体自由能降低和界面(自由)能增加相互竞争的一个过程: 晶核的形成利于体自由能降低, 而表面自由能的最小化趋势则倾向于减小界面、限制晶核生长. 形成一个晶核导致的系统自由能的变化  $\Delta G$  可表述为

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \Phi_n, \quad (1)$$

其中  $n$  是晶核包含的生长单元的数目;  $\Phi_n$  代表晶核的界面自由能. 经典成核理论假定晶核具有和稳定晶体一样的结构, 而且外形上可以用半径为  $R$  的球描述. 因此方程(1)可表述为

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3}R^3\rho_c\Delta\mu + 4\pi R^2\gamma, \quad (2)$$

这里  $\rho_c$  是晶核内的粒子数密度,  $\gamma$  是晶体单位表面具有的界面能.  $\Delta G$  在  $R = R_c$  时达到最大值  $\Delta G^*$ .  $\Delta G^*$  具体值可通过解微分方程  $0 = d(\Delta G)/dR$  得到, 其具体表述为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\rho_c\Delta\mu)^2}, \quad R_c = \frac{2\gamma}{\rho_c\Delta\mu}, \quad (3)$$

$R_c$  是与  $\Delta G^*$  相对应的晶核半径. 在经典成核理论中  $R_c$  和  $\Delta G^*$  被分别称作临界尺寸和成核势垒. 成核势垒是形成稳定晶核需要克服的能量势垒, 它是表面自由能和体自由能竞争的结果(图4). 在晶核生长的初期, 由于尺寸小, 晶核中的大部分生长单元位于晶核表面, 所以表面自由能占据主导. 此时, 随着晶核的生长, 系统的自由能增加, 晶核在热力学上是不稳定的, 其生长或解体是热力学随机事件. 随着晶核的长大, 体单元数目所占比重逐渐增加, 方程(2)中的第一项(体自由能部分)的比重随之增加. 当晶核达到临界尺寸时, 总自由能也达到极大. 成功越过临界尺寸后, 晶核中的体自由能成为主导: 随着晶核的生长, 自由能逐渐降低, 晶核成为热力学上的稳定结构.

经典成核理论有关成核势垒和临界尺寸的预测, 成功解释了过冷及过饱和现象的物理本质. 但

实验上一直缺少对经典成核理论的直接验证. 2004年, 利用胶体体系, 刘向阳教授领导的实验小组在单粒子层次上观测了成核过程<sup>[20]</sup>. 在该研究中, 通过对比实验获得的亚临界核尺寸分布和经典成核理论的预测, 发现实验结果和经典成核理论相当符合. 实验测量得到的成核率  $J$  与成核驱动力  $\sigma$  间的关系也与理论结果一致, 满足线性关系:  $\ln(J) \sim 1/\ln(1 + \sigma)$ .

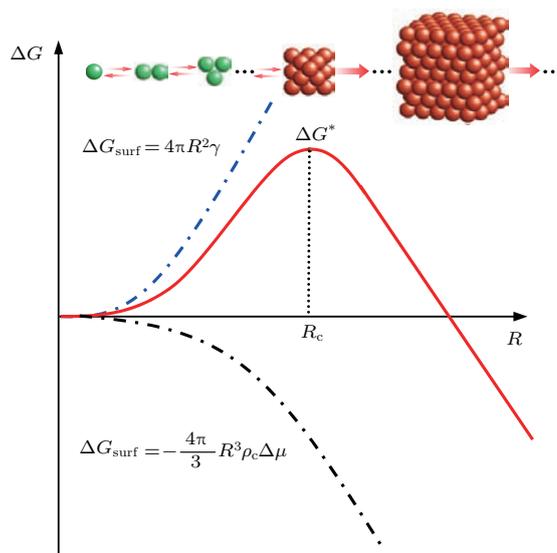


图4 经典成核理论 成核是一个体自由能减少和表面自由能增加两种趋势相互竞争的过程, 成核势垒和临界尺寸的存在正是这一竞争的结果<sup>[16]</sup>

Fig. 4. Classical nucleation theory. Nucleation is a dynamical process controlled by the decrease of bulk free energy and the increase of surface free energy, giving rise to the energy barrier for nucleation<sup>[16]</sup>.

在经典成核理论广泛应用的同时, 越来越多的实验结果出现了与经典成核理论预测的偏离. 比如实验上测得的成核率比经典成核理论的预测值要低很多<sup>[30,31]</sup>; 而且实验发现, 在蛋白质结晶过程中, 随过饱和度的增加, 成核率并没有如经典成核理论预测的那样持续上升, 而是在达到一个极值后开始减小<sup>[32-35]</sup>. 这些结果表明, 经典成核理论本身存在一定的局限. 研究发现, 经典成核理论的局限源于它的基本物理假设. 经典成核理论是在以下几个基本假设的基础上建立的<sup>[36]</sup>:

- 1) 晶核内部的密度和结构与稳定宏观晶体完全一样, 晶核物理性质, 如界面张力, 与晶核尺寸和外形无关;
- 2) 晶核外形始终保持界面面积最小的球形;
- 3) 晶核通过吸附单体逐渐生长, 不考虑多粒子团簇的吸附和融合;

4) 不考虑亚临界核尺寸分布达到稳定静态分布前所经历非稳态过程.

这些假设简化了成核过程, 使得建立一个解析的数学模型成为可能, 但也使得经典成核理论的实际应用受到限制.

## 4.2 非球形晶核

利用激光共聚焦扫描显微镜, Gasser 等<sup>[37]</sup>在胶体体系中对晶核的结构和形状进行了观测, 发现晶核常常具有近椭球外形. 在蛋白质分子结晶过程中, 也观察到了非球形晶核的存在<sup>[38]</sup>. 非球形晶核的存在是导致实验观测偏离经典成核理论的一个可能原因: 非球形晶核具有更大的表面, 因而其表面能也相应要比球形晶核高. 更大的表面为晶核单位时间内接收更多生长单元提供了便利, 动力学上可以促进晶核更快的生长<sup>[39]</sup>. 除了动力学上的原因, 胶体颗粒间的相互作用力性质也对晶核的外形有影响. 比如在具有短程吸引长程排斥的体系中, 由于长程排斥力的作用, 线性生长可以有效降低生长单元接近生长晶核的势垒<sup>[11,40]</sup>. 这些实验结果表明, 成核是一个热力学和生长动力学相互作用的一个过程, 实际的生长过程与简化的理论模型间存在偏离.

## 4.3 多步成核过程

经典成核理论假设晶核形成之初便具有稳定的晶体结构. 但 Kawasaki 和 Tanaka<sup>[41]</sup>发现, 晶核的初始结构也可能是一种亚稳态的结构, 在后续生长过程中逐步过渡到稳定结构. Ten Wolde 和 Frenkel 在模拟中也发现, 具有短程吸引力的蛋白质体系, 成核第一步形成的是高密无序的液态结构, 随后从这些高密无序结构中再形成有序的晶体结构. 这一过程目前被称为两步 (two-step) 成核过程<sup>[7]</sup>. 类似的成核机理, 在生物矿化过程早有发现<sup>[42,43]</sup>. 研究认为, 在生物矿化过程中, 无定形亚稳态结构的出现对控制晶体尺寸和外形起着重要作用<sup>[44-46]</sup>. 虽然理论和模拟对非经典成核过程的研究已有很多结果. 但许多基本问题依然没有解决, 如有序结构是如何从亚稳无定形结构中产生的? 是否也存在一个成核过程?

为深入了解非经典成核过程的基本物理机理, Zhang 和 Liu 利用二维胶体体系, 对多步非经典成核过程做了详细观测<sup>[47]</sup>. 研究发现(图 5)在亚稳

无定形结构形成并生长到一定尺寸后, 其内部通过涨落开始形成一些局部的有序结构. 这些局部有序结构是不稳定的, 形成后又很快解体; 但随着无定形结构的生长, 这些局部有序结构的平均尺寸也逐渐增大, 并最终形成一个大的稳定的晶体结构. 这一实验观测表明, 亚稳无定形结构内部形成晶核的过程, 也是一个典型的成核过程: 晶核需要达到一个临界尺寸才能稳定存在. 该研究结果对多步成核机理的理解是一个重要的补充和完善.

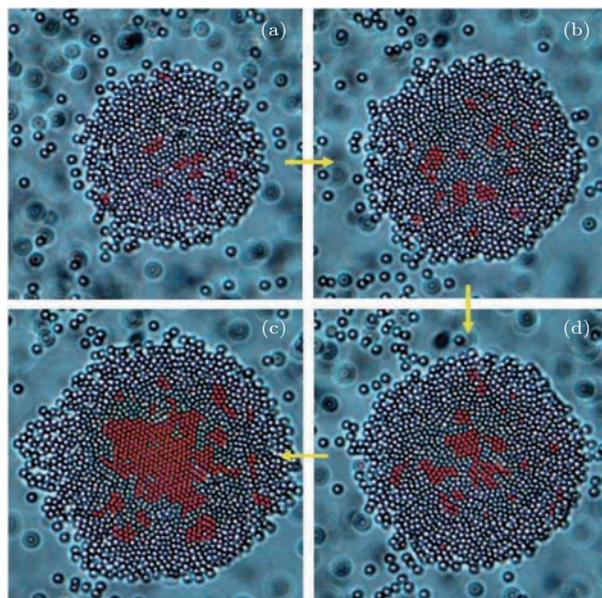


图 5 多步成核, (a)–(d) 代表了一个多步成核过程, 红色标出了有序结构区域 (a) 无序的液态结构首先形成; (b), (c) 局部不稳定的有序结构开始出现; (d) 稳定的有序结构形成<sup>[16,47]</sup>

Fig. 5. Multi-step nucleation, (a)–(d) present a multi-step nucleation process. Crystal-like ordered particles are highlighted by red: (a) The initial amorphous nuclei; (b), (c) metastable ordered local structures are created by fluctuation; (d) a stable crystalline core is formed<sup>[16,47]</sup>.

## 4.4 Ostwald 原理

多步非经典成核过程在动力学上与 Ostwald 原理相符合. Ostwald 原理认为结晶相变过程中, 首先形成的结构应该是自由能与初始液相最为接近的某种亚稳态结构<sup>[48,49]</sup>; Ostwald 原理的另外一种表述为: 最先形成的应该是成核势垒最低的某种亚稳态结构<sup>[50]</sup>. 这些亚稳态结构和稳定的晶体结构相比, 具有更低的成核势垒, 因此动力学上会比稳定的晶体结构形成得更快. Ostwald 原理为理解经历亚稳态结构的多步成核过程提供了一个合理的理论解释. 但根据该理论模型, 难以建立一个可

替代经典成核模型中有关成核势垒和临界核尺寸的定量描述. 困难在于多步成核过程中, 亚稳态结构的出现使得成核驱动力在不同的阶段是不同的; 如何确定形成晶核的有效成核势垒, 理论上还是一个有待确定的问题. 而且实验也发现, 经典成核过程和多步成核过程在同一实验体系都是可能的物理过程. 那么在实际成核过程中, 是什么物理机理决定成核路径的选择是一个需要进一步深入了解的基础性问题.

#### 4.5 晶体生长动力学

稳定晶核形成后, 结晶进入生长阶段, 直到形成宏观晶体. 晶体生长通过晶体表面不断吸附周围的生长单元形成新的晶面而不断推进. 生长过程中, 动力学过程, 如晶面二维晶核和台阶的形成、生长单元在晶面上扩散到达扭结点(kink site)等, 对晶型、晶体表面形貌起着决定性作用<sup>[20,51-59]</sup>. 在长期的研究过程中, 此类动力学过程一直无法通过实验进行观测. 最近, 实验上开始把胶体体系引入到晶体生长过程的研究, 发现胶体晶体表面的各种

动力学过程可以很好地用原子体系中的相应理论模型描述(图6(a))<sup>[60]</sup>. 这为利用胶体体系研究晶体生长过程提供了很好的支持. 在薄膜材料的生长过程中, 材料表面平整度会严重影响材料的光电性质, 所以对材料表面形貌的形成及其物理机理的研究一直广受关注. 高温条件下, 因原子有足够动能克服台阶边界势垒(Ehrlich-Schwoebel barrier), 可以从顶层台阶向下扩散, 填补凹陷区域, 形成平整晶面. 但在低温条件下, 原子无法克服台阶边界处的势垒, 层与层之间的扩散被抑制, 导致生长面粗糙不平<sup>[61,62]</sup>. 令人不解的是, 在生长面粗糙度随温度降低逐渐增加到一定程度后, 进一步降低温度, 生长表面会突然变得相对平整<sup>[63]</sup>. 为解释低温下平整晶面的形成原因, 理论上提出了downward funneling (DF) 机理<sup>[64]</sup>. 该机理认为在外延生长中, 吸附在顶层的原子可以借助其沉降过程中获取的剩余动能克服台阶边界势垒, 扩散到下层. 但van Dijken等<sup>[65]</sup>通过模拟发现, 原子在向生长面扩散的过程中, 因其和生长面突起部分原子间的相互吸引, 会被优先吸附在突起的顶层. 这一效果会

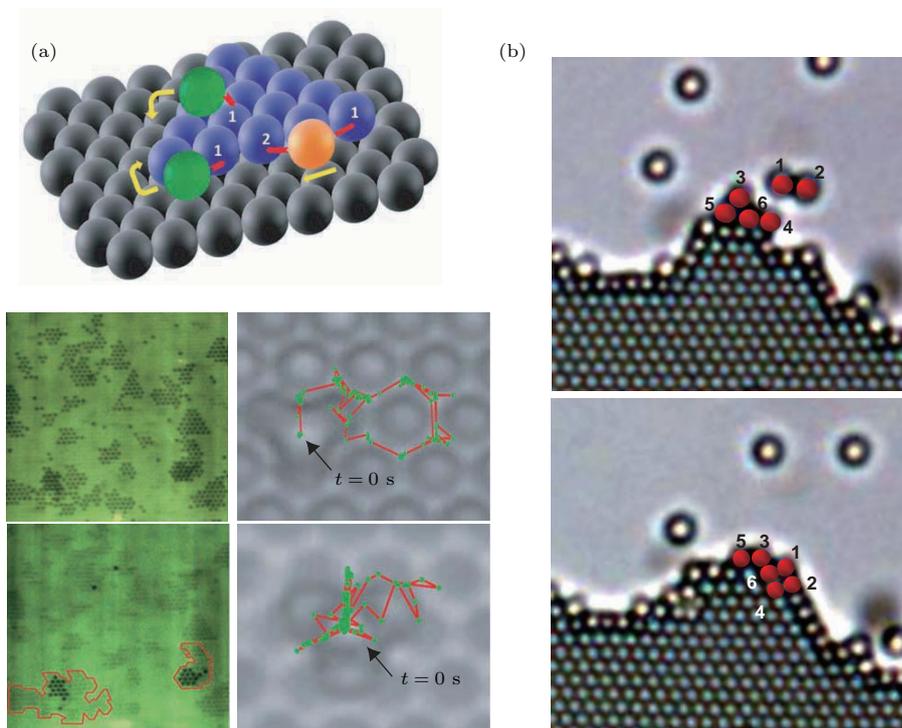


图6 胶体体系的晶体生长 (a) 在胶体体系, 晶面上的粒子扩散、台阶生长等过程遵循和原子体系类似的规律<sup>[60]</sup>; (b) 胶体颗粒间吸引力的加速作用, 可一定程度上克服台阶边界势垒, 加强粒子在台阶间的运输, 减小生长晶面的粗糙度<sup>[22]</sup>

Fig. 6. Crystal growth observed in colloidal systems. (a) In colloidal systems, the dynamical processes such as diffusion and step growth follow the similar principles as that in atomic systems<sup>[60]</sup>; (b) the attraction between step particles and the incoming particles can facilitate the particle transport between layers and reduce the roughness of crystal surface<sup>[22]</sup>.

很大程度上抵消了DF效应, 加剧生长面的粗糙度<sup>[66]</sup>. 在DF效应被抵消后, 如何理解低温下平整晶面的形成, 再次成为一个问题. 通过观察胶体晶体的生长过程, 我们发现在胶体颗粒向晶体生长前沿趋近的过程中, 由于胶体颗粒间的长程吸引力, 有一个明显的被加速过程<sup>[22]</sup>. 借助加速过程中获取的动能, 被吸附的粒子可以很容易从顶层扩散到生长面的凹陷区域. 由于被加速粒子和台阶面的撞击, 部分上层晶面的粒子也会被带入凹陷底部, 这些过程都有助于减小生长面的粗糙度, 促进了平整晶面的形成(图6(b))<sup>[22]</sup>.

### 4.6 缺陷的性质

晶体生长过程中, 会有空穴、位错等各种缺陷形成. 缺陷的存在及其在晶体中的扩散, 对晶体的力学特性、光电特性等都有直接影响<sup>[67]</sup>. 了解缺陷的扩散及其相互作用, 对理解晶体材料的特性有很大帮助<sup>[68]</sup>. 在二维胶体体系, Pertsinidis等<sup>[69]</sup>发现单空穴和双空穴都可做长程扩散. 扩散过程中, 双空穴可以分解成两个位错, 加快扩散过程(图7(a), (b)). 而在Zhang和Liu<sup>[21]</sup>的研究中, 由

于胶体颗粒间的强相互吸引作用, 单空穴无法在晶体中扩散, 双空穴和三空穴可以在晶体中扩散; 双空穴和三空穴都有两种空间构型(图7(c)—(e)). 双空穴的两种空间构型分别具有两重对称性( $D_2$ )和三重对称性( $D_3$ ), 其出现的相对概率分别为 $0.47 \pm 0.01$ 和 $0.53 \pm 0.01$ . 由此推断出, 两种构型间的自由能差约为 $0.12k_B T$ . 类似地, 三空穴也有两种可能的构型, 其中三重对称性的构型也比两重对称性的构型更为稳定. 通过在两种不同构型间的转换, 双空穴在晶体内可进行长程扩散. 而三空穴只能在不同构型间进行局部转换, 无法形成长程扩散. 对比以上实验结果可以发现, 缺陷的行为和结构与粒子间的相互作用力性质有密切关联.

### 4.7 玻璃化转变

玻璃在物理学上是一种结构类似液体(长程无序)、而力学性质类似固体(具有一定的强度和固定的形状)、不能流动的物质. 目前普遍的共识认为玻璃是热力学上的一种亚稳态结构, 是在快速冷却过程中形成的. 关于玻璃的内部结构及其形成的动

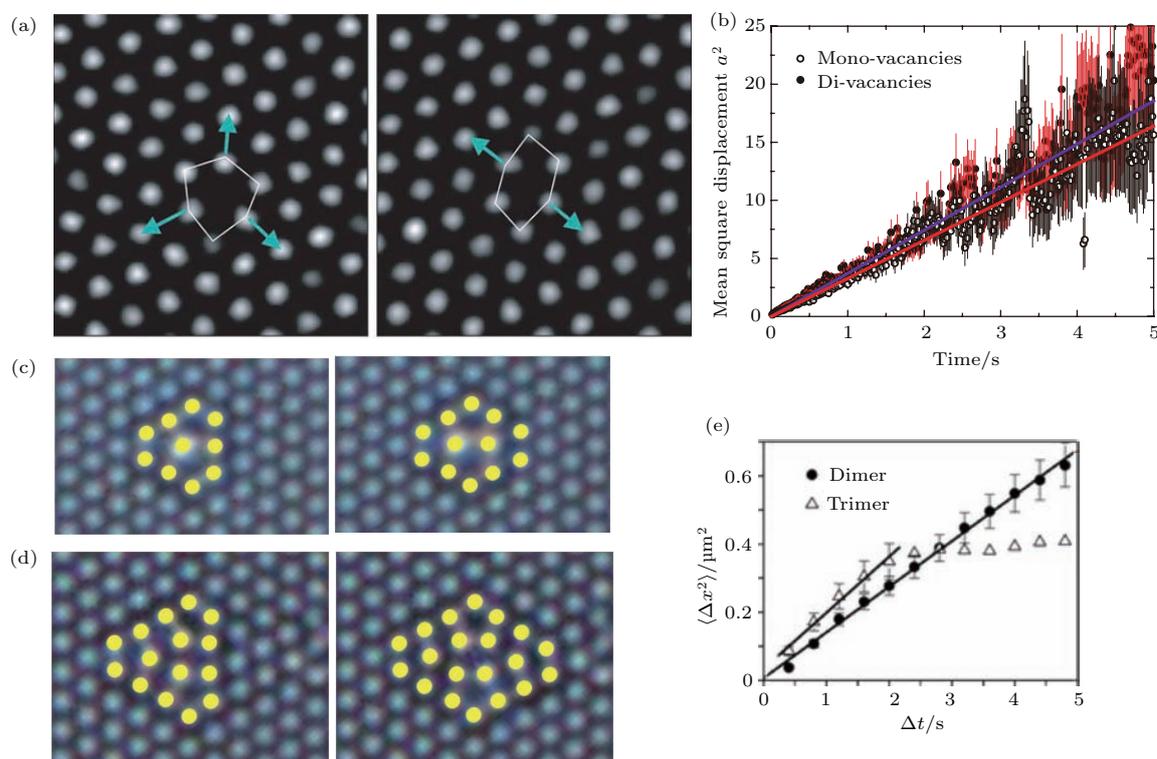


图7 晶体缺陷 (a), (b)在排斥力体系, 双空穴缺陷要比单空穴缺陷扩散的快<sup>[69]</sup>; (c)—(e)吸引力体系的双空穴缺陷和三空穴缺陷<sup>[21]</sup>, 在吸引力体系, 三空穴缺陷只能在局部扩散, 双空穴缺陷能够进行长程扩散

Fig. 7. Crystal defects. (a), (b) Defects in repulsive colloidal systems. The di-vacancies diffuse faster than mono-vacancies. Reproduced with permission from Ref. [69]; (c)–(e) di-vacancies and tri-vacancies in attractive colloids<sup>[21]</sup>.

力学过程一直是物理学上的一个难题。2003年,《Science》将理解玻璃本质列为125个尚未解决的重大科学问题之一。20世纪80年代, Lindsay等 [70], Pusey 和 van Megen [17] 先后在高体积分数的胶体体系得到了胶体玻璃: 胶体颗粒的空间排列是无序、各向同性的; 胶体颗粒的长程扩散被抑制, 其动力学过程非常缓慢; 胶体溶液变得非常黏稠。这些特征都表明胶体中类玻璃态的存在。

胶体玻璃中一个重要的观察结果是动力学不均匀性和粒子运动的协同效应(图8(a)). 在趋近玻璃态的胶体体系中, 胶体颗粒的运动表现出局部的协同: 一群彼此相邻的粒子作为一个整体同时发生移动, 完成相互间的位置调整。随着向玻璃态的趋近, 参与协同运动的粒子数增加, 完成一次协同移动所需时间也增加 [71]。在高体积分数的玻璃态下, 所有粒子都被其近邻粒子禁锢在一个小的空间内。任何一个粒子要发生位移, 必须要求其周围的近邻粒子同时发生移动, 为其提供空间。所以协同运动是玻璃态进行微观结构演化的一种有效途径。在过冷液体内部, 实验发现, 动力学过程在空间存在不均匀性: 某些区域的动力学过程要比其他区域快 [72]。这表明过冷液体内部不同区域弛豫过程存在差异。胶体玻璃中观察到的粒子协同运动可以从微观上解释过冷液体中的动力学不均匀性。

在典型的晶体中, 平移对称性的存在使得晶格

的本征振动模式为各种频率和波长的平面波。当晶体中出现缺陷或局部无序时, 平移对称性被破坏, 晶格振动会出现局域化特征, 振动模式在局部会出现混杂; 态密度分布在高频端会出现Boson峰(图8(b)). 这些都是固体物理中理论上的预测, 但有序和无序结构中振动模式的直接测量在原子体系难以实现。而在胶体体系, 单粒子的位移和轨迹是可以直接观察记录的。有了所有粒子在平衡位置附近的振动轨迹, 就可以计算各种可能的振动模式及其态密度分布(图8(c)). 测量胶体玻璃中的振动模式, 不但有助于了解玻璃态的热力学性质, 还可以验证固体理论中的基本结论。最近几年, 测量胶体玻璃中的振动模式成为实验上的一个热点。在二维胶体玻璃中, 实验成功观察到了Boson峰 [25,73,74] 的存在。在低频端, 振动出现了准局域化的特征, 而在高频端, 振动的局域化特征非常强。这些直观的信息都为深入了解原子体系的玻璃态提供了新的视角。

综上所述, 在相变领域, 利用胶体体系的研究取得了诸多成果, 很大程度上完善了我们对结晶过程的认识。在这些研究的基础上, 利用胶体体系可对以下问题做进一步深入研究: 1) 经典成核过程和多步成核过程在胶体体系都有相关实验验证, 那么是什么物理机理决定了成核路径的选择? 2) 在晶

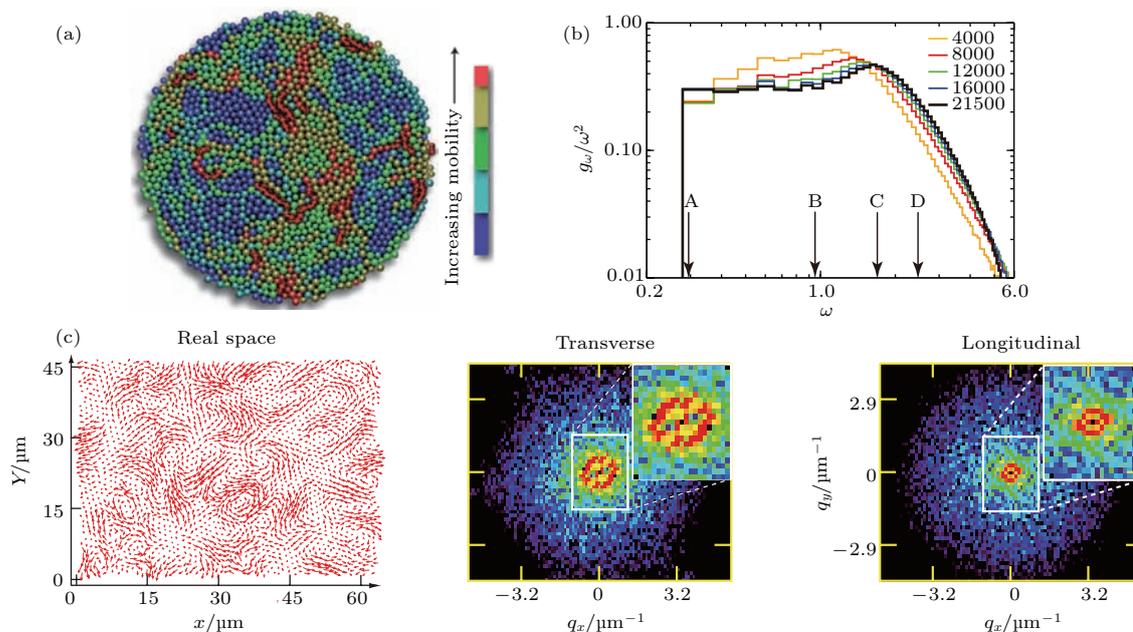


图8 胶体玻璃 (a) 胶体玻璃中的动力学不均匀性 [75]; (b) 胶体玻璃中的振动模式的分布, 在低能区表现为Debye分布, 在高能区出现Boson峰 [73]; (c) 振动模式在实空间的分布以及纵波和横波的态密度分布 [73]

Fig. 8. Colloidal glass: (a) Dynamical heterogeneity in colloidal glass. Reproduced with permission from Ref. [75]; (b) distribution of vibration modes; (c) vibration modes in real space [73].

核的生长阶段,除了通过吸附单体进行生长外,晶核的融合也是一种重要的生长方式,在晶核的融合过程中,不同晶核如何调整各自的取向是一个重要的动力学过程;理论上两种可能的机理,一种是晶核发生转动,使得晶向一致,然后融合,这种机理称为定向吸附(oriented attachment)<sup>[76,77]</sup>,还有一种可能的机理是晶核接触后,由于取向不一致会形成缺陷,缺陷通过扩散移出晶核后完成晶核融合,这一机理目前还没有相关正式观察,需实验验证;3)在有衬底或杂质的情况下,会发生异相成核,异相成核是非常普遍的现象,虽然理论上已有诸多模型,但实验上的直接观测很少,相关的动力学过程也了解不多,利用胶体体系,可系统观测相关过程.

### 5 学科前沿问题

胶体作为一种实验模拟体系,从20世纪80年代开始,被广泛应用于研究相变、晶体生长、固体热力学性质等基础物理问题的研究.因其可在单粒子层次上进行观测的优势,胶体体系的研究提供了大量直观信息,极大地拓展了我们对相关物理现象的认知.过去二三十年的研究成果,展示了胶体体系作为一种实验模拟体系在研究凝聚态物理基础问题上的优势和有效性.随着实验技术的提高和完

善,在可预见的未来胶体体系在基础物理研究领域还有很大的发展空间.

目前普遍使用的胶体体系以各向同性球形颗粒为主.这种体系形成的晶体结构比较单一.而在原子体系,除单元素晶体外,多元素构成的晶体,如NaCl晶体等,由于多种原子的存在,不同原子间的相互作用也不尽相同.正是这种相互作用的多样性,形成了多样的晶体结构.制备相互作用形式多样、各向异性的胶体体系,用以模拟研究各种复合晶体的结晶过程,是近来开始引起关注的一个前沿课题.其中最简单的策略就是把两种大小不同、分别带不同种电荷的胶体颗粒混在一起.利用这种方法,实验上成功形成了多种离子型晶体<sup>[13]</sup>.最近实验上还实现了Janus粒子的合成.Janus球形粒子拥有性质截然相反的两个半球面,使得粒子间相互作用不再各向同性,具有很强的方向选择性,可形成kagome晶体结构<sup>[79]</sup>.而非球形颗粒,由于其外形的各向异性,相互作用也呈各向异性.目前实验室已发展的非球形颗粒,有椭球形<sup>[80]</sup>、立方形<sup>[70]</sup>、杆状<sup>[81]</sup>.这类非球形颗粒在构筑多样晶体结构上提供了更多的可能性(图9).目前对非球形颗粒体系相变行为的研究,多以理论和计算机模拟为主.实验上对非球形颗粒体系的相变动力学过程的研究还不多.

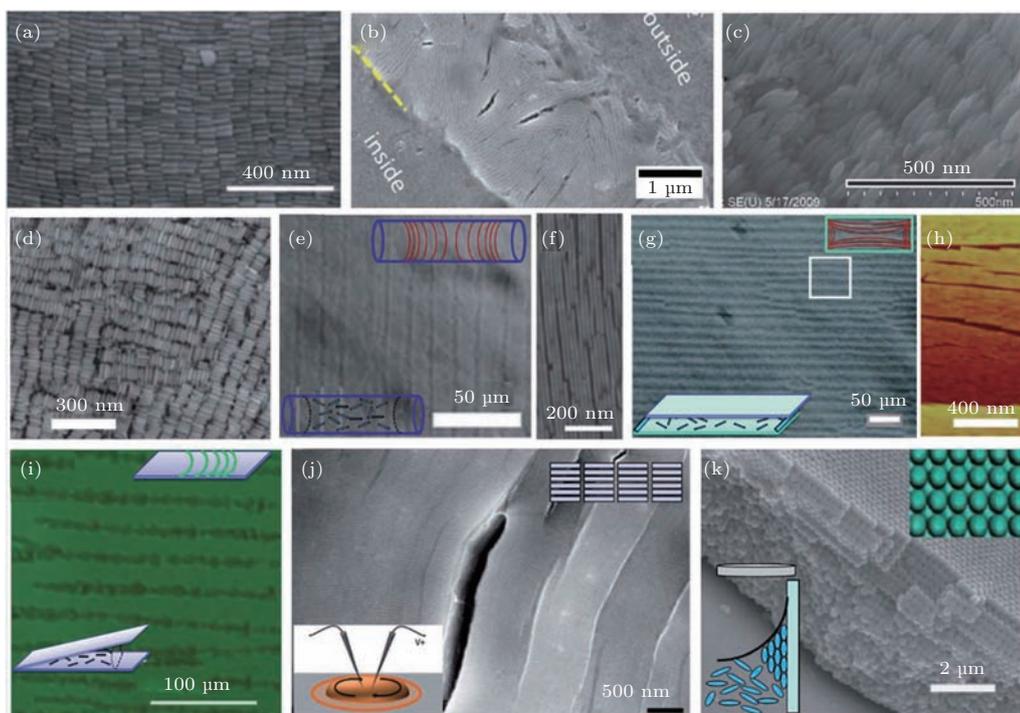


图9 非球形胶体颗粒的自组装<sup>[78]</sup>

Fig. 9. Self-assembly of non-spherical colloidal particles<sup>[78]</sup>.

在胶体颗粒表面链接DNA单链片段,利用互补DNA单链间的特异相互作用,引导胶体颗粒进行自组装,形成各种复杂的有序结构,是新近发展起来的一种方法<sup>[82-84]</sup>.理论上对可能的各种结构及控制方法已有预测.但实验上DNA单链间的相互作用的强弱及可逆性对温度比较敏感,而且DNA链本身比较柔软,容易发生缠绕.如何解决这些技术上的困难是未来需要进一步探索的课题.

以结晶相变为代表的一级相变过程是经典的平衡相变.在平衡相变中,热涨落和粒子间的相互作用是主导因素.最近研究人员开始在实验室中设计各种具有自驱动能力的胶体颗粒.在自驱动的胶体体系,单个胶体颗粒在某种驱动力的推动下持续运动,热涨落可被忽略.驱动力提供并补充胶体颗粒在运动和碰撞中的能量损失.胶体颗粒的行为由驱动力和胶体颗粒间的相互作用主导.当体系中胶体颗粒数密度足够高时,颗粒间彼此影响,相互

协调,形成一定的聚集态和集体运动模式.在自驱动体系,由于在个体尺度持续的能量输入和耗散环境,破坏了体系的平衡态条件(比如,能量守恒,能量均分,细致平衡等),是典型的非平衡体系.自然界发生的各种自组织过程基本都是非平衡过程.因此利用可控自驱动胶体体系研究非平衡自组织过程,不仅具有重要的基础理论价值,其拓展更具有现实的科学意义.同时自驱动胶体体系的自组织行为与自然界中鱼群或鸟群在集体运动过程中时散时聚,形成各种集体运动模式的现象,有着许多共同点:物理上可以把这类群体中的个体看作是能自驱动的颗粒,其自组织行为可用统计物理的方法来研究<sup>[85,86]</sup>.最近实验上已发展出几种不同的自驱动胶体体系(图10),并开展了初步的研究<sup>[87-89]</sup>.将来随着实验技术的完善,利用自驱动胶体体系,研究非平衡态下的自组织行为,将是一个非常活跃的前沿研究领域.

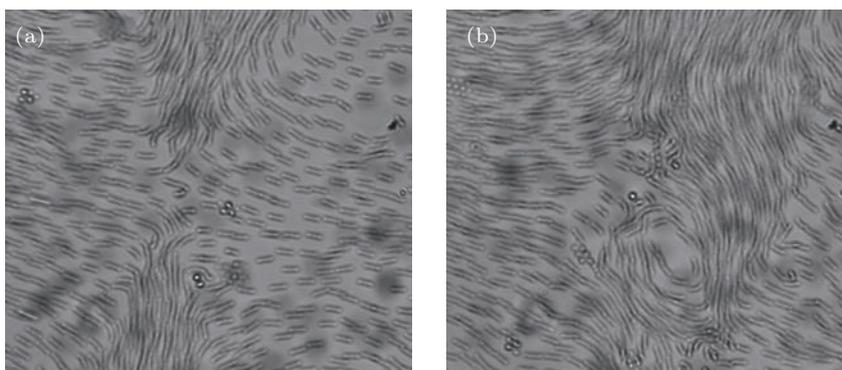


图10 自驱动胶体颗粒的自组织行为 (a) 自驱动胶体颗粒在高密度情况下,会形成局部聚集结构,做高速集体运动; (b) 漩涡结构也是自驱动体系中一种常见的结构; (a) 和 (b) 间的时间间隔约为0.5 s

Fig. 10. Self-organization of self-propelled particles: (a) Collective motion; (b) vortex.

## 6 与实际需求结合的重大问题

研究基础物理问题,理解掌握基本物理规律,最终目的是希望能利用规律控制物理过程.研究相变的一个目的是希望能控制相变过程,控制材料生长.除了控制相变发生的热力学条件外,利用外场,如电场、磁场、温度场等控制相变动力学过程,是一个重要课题.具体到胶体体系,了解各种因素对结晶过程的影响,除在基础物理研究中的科学意义外,其本身还有重大实际应用价值:了解相变基本规律,利用外场控制,结合胶体颗粒的形状控制、相互作用力控制,形成各种复杂多样的微纳米层次上

的结构,发展各种功能性纳米材料,是一个与实际需求直接相关的重大问题.

## 7 未来5—10年学科发展趋势

利用胶体研究基础物理问题未来几年可预见的发展有以下几个趋势.

1) 发展各种具有复杂外形和复杂相互作用的胶体体系,研究更复杂的相变行为,获取更为丰富的晶体结构.除模仿各种自然界的晶体结构外,也可通过外形或相互作用力的控制,发展一些新的晶体结构.其中最具有吸引力的是获得一些准晶结构.

2) 完善发展各种控制手段. 外场控制是目前研究中常用的方法. 设计各种复杂的外场与胶体外形、物理特性控制相结合, 获取更复杂的晶体结构.

3) 发展自驱动胶体体系, 研究非平衡自组织行为. 这一领域刚开始发展, 正成为研究中的一个热点. 目前国内几个研究小组正相续开展这方面的工作. 实验、理论和模拟相结合是该研究领域的一个重要特点.

4) 胶体颗粒与各种有机分子混合体系的相变和自组装行为的研究.

随着研究的深入和实验技术手段的完善和提高, 相信在研究发展过程中会有新的研究方向和发展趋势出现. 这也是科学发展的规律和科学研究工作的魅力所在.

## 参考文献

- [1] Phillips K R, England G T, Sunny S, Shirman E, Shirman T, Vogel N, Aizenberg J 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 281
- [2] Anderson V J, Lekkerkerker H N W 2002 *Nature* **416** 811
- [3] Gilmer G H, Bennema P 1972 *J. Cryst. Growth* **13–14** 148
- [4] Gilmer G H, Bennema P 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 1347
- [5] Matsumoto M, Saito S, Ohmine I 2002 *Nature* **416** 409
- [6] Auer S, Frenkel D 2001 *Nature* **413** 711
- [7] ten Wolde P R, Frenkel D 1997 *Science* **277** 1975
- [8] Auer S, Frenkel D 2001 *Nature* **409** 1020
- [9] Anwar J, Zahn D 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 1996
- [10] Frenkel D, Smit B 1996 *Understanding Molecular Simulation* (London: Academic Press)
- [11] Zhang T H, Klok J, Hans Tromp R, Groenewold J, Kegel W K 2012 *Soft Matter* **8** 667
- [12] Yethiraj A, van Blaaderen A 2003 *Nature* **421** 513
- [13] Leunissen M E, Christova C G, Hynninen A P, Royall C P, Campbell A I, Imhof A, Dijkstra M, van Roij R, van Blaaderen A 2005 *Nature* **437** 235
- [14] Lekkerkerker H N W, Poon W C K, Pusey P N, Stroobants A, Warren P B 1992 *Europhys. Lett.* **20** 559
- [15] A sakura S, Oosawa F 1958 *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **33** 183
- [16] Zhang T H, Liu X Y 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 2324
- [17] Pusey P N, van Megen W 1986 *Nature* **320** 340
- [18] Pusey P N, Zaccarelli E, Valeriani C, Sanz E, Poon W C, Cates M E 2009 *Philosophical Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences* **367** 4993
- [19] Vutukuri H R, Demirörs A F, Peng B, van Oostrum P D J, Imhof A, van Blaaderen A 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 11249
- [20] Zhang K Q, Liu X Y 2004 *Nature* **429** 739
- [21] Zhang T H, Liu X Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 261914
- [22] Zhang T H, Liu X Y 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 1342
- [23] Peng Y, Wang Z, Alsayed A M, Yodh A G, Han Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 205703
- [24] Wang Z, Wang F, Peng Y, Han Y 2015 *Nat. Commun.* **6**
- [25] Chen K, Ellenbroek W G, Zhang Z, Chen D T N, Yunker P J, Henkes S, Brito C, Dauchot O, van Saarloos W, Liu A J, Yodh A G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 025501
- [26] Zhang Z, Yunker P J, Habdas P, Yodh A G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 208303
- [27] Volmer M, Weber A 1925 *Z. Phys. Chem.* **119** 277
- [28] Becker R, Döring W 1935 *Ann. Phys. Lpz* **24** 719
- [29] Frenkel J 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 538
- [30] Mostafa A S, Richard A D 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 1517
- [31] Galkin O, Vekilov P G 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 156
- [32] Harland J L, van Megen W 1997 *Phys. Rev. E* **55** 3054
- [33] Thomas P 1999 *J. Phys.: Condens. Matter.* **11** R323
- [34] Galkin O, Vekilov P G 2000 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **97** 6277
- [35] Pusey P N 1991 *Colloidal Suspensions (in Liquids, Freezing and the Glass Transition Vol.II)* (North Holland) pp763–931
- [36] Kashchiev D 2000 *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Oxford: Butterworth-Heinemann)
- [37] Gasser U, Weeks E R, Schofield A, Pusey P N, Weitz D A 2001 *Science* **292** 258
- [38] Yau S-T, Vekilov P G 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 1080
- [39] de Yoreo J J, Vekilov P G 2003 *Rev. Mineral. Geochem.* **54** 58
- [40] Sciortino F, Tartaglia P, Zaccarelli E 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 21942
- [41] Kawasaki T, Tanaka H 2010 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **107** 14036
- [42] Beniash E, Aizenberg J, Addadi L, Weiner S 1997 *Proc. R. Soc. London Ser. B* **264** 461
- [43] Weiss I M, Tuross N, Addadi L, Weiner S 2002 *J. Exp. Zool.* **293** 478
- [44] Addadi L, Raz S, Weiner S 2003 *Adv. Mater.* **15** 959
- [45] Addadi L, Weiner S 1992 *Angew. Chem. Int. Ed.* **31** 153
- [46] Wolf S E, Lieberwirth I, Natalio F, Bardeau J F, Delorme N, Emmerling F, Barrea R, Kappl M, Marin F 2012 *Faraday Discuss* **159** 433
- [47] Zhang T H, Liu X Y 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 13520
- [48] Ostwald W 1897 *Z. Phys. Chem.* **22** 289
- [49] Threlfall T 2003 *Org. Proc. Res. Dev.* **7** 1017
- [50] Stranski I N, Totomanow D 1933 *Z. Phys. Chem.* **163** 399
- [51] Liu X Y, Bennema P, van der Eerden J P 1992 *Nature* **356** 778
- [52] Liu X Y, van Hoof P, Bennema P 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 109
- [53] Liu X Y, Boek E S, Briels W J, Bennema P 1995 *Nature* **374** 342
- [54] Liu X Y, Lim S W 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 888
- [55] Liu X Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3539
- [56] Liu X Y 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 1628
- [57] Liu X Y 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2810
- [58] Liu X Y 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 1870

- [59] Liu X Y, Strom C S 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 4408
- [60] Ganapathy R, Buckley M R, Gerbode S J, Cohen I 2010 *Science* **327** 445
- [61] Ehrlich G, Hudda F G 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 1039
- [62] Schwoebel R L 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 614
- [63] Kunkel R, Poelsema B, Verheij L K, Comsa G 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 733
- [64] Caspersen K J, Stoldt C R, Layson A R, Bartelt M C, Thiel P A, Evans J W 2001 *Phys. Rev. B* **63** 085401
- [65] van Dijken S, Jorritsma L C, Poelsema B 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4038
- [66] Yu J, Amar J G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 286103
- [67] Hashimoto A, Suenaga K, Gloter A, Urita K, Iijima S 2004 *Nature* **430** 870
- [68] Lee G D, Wang C Z, Yoon E, Hwang N M, Kim D Y, Ho K M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 205501
- [69] Pertsinidis A, Ling X S 2001 *Nature* **413** 147
- [70] Rossi L, Sacanna S, Irvine W T M, Chaikin P M, Pine D J, Philipse A P 2011 *Soft Matter* **7** 4139
- [71] Weeks E R, Crocker J C, Levitt A C, Schofield A, Weitz D A 2000 *Science* **287** 627
- [72] Ediger M D 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 99
- [73] Kaya D, Green N L, Maloney C E, Islam M F 2010 *Science* **329** 656
- [74] Ghosh A, Chikkadi V K, Schall P, Kurchan J, Bonn D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 248305
- [75] Keys A S, Abate A R, Glotzer S C, Durian D J 2007 *Nat. Phys.* **3** 260
- [76] Penn R L, Banfield J F 1998 *Science* **281** 969
- [77] Li D, Nielsen M H, Lee J R I, Frandsen C, Banfield J F, de Yoreo J J 2012 *Science* **336** 1014
- [78] Dugyala V R, Daware S V, Basavaraj M G 2013 *Soft Matter* **9** 6711
- [79] Chen Q, Bae S C, Granick S 2011 *Nature* **469** 381
- [80] Zheng Z, Ni R, Wang F, Dijkstra M, Wang Y, Han Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 3829
- [81] Liu B, Besseling T H, Hermes M, Demirörs A F, Imhof A, van Blaaderen A 2014 *Nat. Commun.* **5** 3092
- [82] Vo T, Venkatasubramanian V, Kumar S, Srinivasan B, Pal S, Zhang Y, Gang O 2015 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **112** 4982
- [83] Jacobs W M, Reinhardt A, Frenkel D 2015 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **112** 6313
- [84] Wang Y, Wang Y, Zheng X, Ducrot E, Yodh J S, Weck M, Pine D J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7253
- [85] Vicsek T, Zafeiris A 2012 *Phys. Rep.* **517** 71
- [86] Shi X Q, Ma Y Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 3013
- [87] Liu R, Sen A 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20064
- [88] Gibbs J G, Kothari S, Saintillan D, Zhao Y P 2011 *Nano Lett.* **11** 2543
- [89] Bricard A, Caussin J B, Desreumaux N, Dauchot O, Bartolo D 2013 *Nature* **503** 95

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

## Colloids in the study of fundamental physics\*

Zhang Tian-Hui<sup>1)†</sup> Cao Jing-Sheng<sup>1)</sup> Liang Ying<sup>1)</sup> Liu Xiang-Yang<sup>2)‡</sup>

1) (*Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research; College of Physics, Optoelectronics and Energy Physics, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

2) (*Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

( Received 27 May 2016; revised manuscript received 1 August 2016 )

### Abstract

Colloidal particles in solution exhibit rich phase behaviors and behavior like “big-atom”. In the past decades, as modelling systems, colloids have been widely employed in the study of nucleation, crystallization, glass transition and melting. A number of advances have been achieved. These advances to a large extent extend and complete the understanding of various phase transitions. Recently, a number of active fields are emerging with colloidal model systems. In this review, the advances and the emerging fields are summarized. At the end, the potential directions and the challenges for future studies are suggested.

**Keywords:** colloid, phase transition, nucleation, self-assembly

**PACS:** 64.70.pv, 64.75.Xc, 82.60.Nh

**DOI:** [10.7498/aps.65.176401](https://doi.org/10.7498/aps.65.176401)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374218).

† Corresponding author. E-mail: [zhangtianhui@suda.edu.cn](mailto:zhangtianhui@suda.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [liuxy@xmu.edu.cn](mailto:liuxy@xmu.edu.cn)