

# 二元体系胶体晶体性质的实验研究<sup>\*</sup>

刘 蕾 徐升华 孙祉伟<sup>†</sup> 段 俐 解京昌 林 海

(中国科学院力学研究所国家微重力实验室,北京 100080)

(2008 年 2 月 26 日收到,2008 年 3 月 31 日收到修改稿)

利用 Kossel 衍射技术和反射光谱对由总体积分数为 0.02 的二元聚苯乙烯胶体体系(94 nm + 141 nm)形成的胶体晶体的性质进行了研究,实验结果显示胶体晶体的形成时间,平均粒子间距,晶体结构都与二元胶体体系中两种粒子的数密度比相关,当 94 nm 聚苯乙烯粒子相对于 141 nm 聚苯乙烯粒子的数密度比趋向 1:1 时,胶体晶体的形成时间延长,当 94 nm 聚苯乙烯粒子相对于 141 nm 聚苯乙烯粒子的数密度比由 1:0 向 0:1 变化时,胶体晶体的平均粒子间距变大,另外实验中发现在两种粒子的数密度比为 5:1 时,胶体晶体出现了超晶格结构.

关键词:胶体晶体,聚苯乙烯,Kossel 衍射,反射光谱

PACC:8270D,6150C,6150K

## 1. 引 言

胶体晶体是一种有序的胶体体系,它是单分散的胶体粒子在介质中自组织形成的有序的晶体结构.由于胶体粒子比原子大得多,在观察的空间和时间上的分辨率都有几个数量级的放大,因此胶体晶体可以作为放大的原子晶体模型用于研究固体晶体的成核和生长过程.近年来,胶体晶体受到了科研人员的广泛关注.从胶体晶体组成的粒子之间的相互作用来看,胶体晶体可以分为两类:硬球体系<sup>[1-4]</sup>和软球体系<sup>[5-20]</sup>.对这两种不同的体系,形成胶体晶体的条件有很大不同,对硬球体系,形成胶体晶体所需要的胶体粒子的体积百分比比较高.粒子间除排斥体积外,无相互作用.是熵驱动引起的胶体粒子的有序排列,形成的晶体接近于密堆积;对于软球体系,在体积百分比比较低的情况下也可以形成胶体晶体,形成有序结构需要的体积百分比随粒子之间静电排斥力的增加而减小.

早期对胶体晶体的研究主要针对单分散体系,由于单分散体系中粒子的粒径和表面电荷基本相同,因此相对比较简单.然而对单分散的硬球和软球体系,晶体性质的影响因素仍然有很大区别.对于单分散的硬球体系,晶体的性质只取决于粒子的尺寸

和体积分数这两个因素.而对于单分散的软球来说,影响胶体晶体性质的因素要相对复杂得多.主要依赖于胶体粒子的粒径,表面电荷密度,浓度及体系中的离子浓度.其中任何一个参数的改变都会使带电胶体粒子之间的静电排斥力发生变化,从而对胶体晶体的性质产生影响.

近年来人们开始对二元胶体体系中形成的胶体晶体进行研究.二元胶体体系由于包含了二种性质的粒子,因此对它的研究远比单分散体系要复杂得多.在单分散体系的影响因素基础上,又引入了两个重要的参数:体系中两种胶体粒子的粒径比和数密度比,使得影响胶体晶体性质的因素变得更加复杂.正是这样的原因,对于二元体系大多都集中在对硬球二元体系的理论研究上<sup>[21-24]</sup>,例如相变,超晶格结构和结晶动力学等等.而关于软球二元体系研究相对很少<sup>[25-31]</sup>,目前主要依靠金相显微镜<sup>[32,33]</sup>,Kossel 衍射方法和反射光谱对胶体晶体的晶体结构,结晶动力学等方面做了有限的研究.可是金相显微镜由于放大倍数的限制,需要胶体粒子的直径相对要大,而且由于视野有限,给出的信息只是很小的晶体范围. Shinohara<sup>[34]</sup>借助 Kossel 衍射方法研究了二氧化硅粒子和聚苯乙烯粒子的二元胶体体系的结晶结构,但由于二氧化硅的密度是 2.2 g/cm<sup>3</sup>,重力沉降对二元胶体体系的影响显著,导致在样品池的

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 20473108,10672173,10432060)及中国科学院创新工程(批准号 0518181162)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: sunzw@imech.ac.cn

不同高度两种粒子的数密度比是不同的,这些因素使得从 Shinohara 的结果中研究数密度比对胶体晶体结构的影响增加了困难,因而他们也没有对胶体晶体的其他性质做进一步的分析.

为了更好的分析二元体系中二种粒子的数密度比对胶体晶体性质的影响,在本研究中采用的胶体粒子是直径分别为 94 nm 和 141 nm 的聚苯乙烯粒子,体系的介质是水溶液.由于聚苯乙烯粒子的密度是  $1.05 \text{ g/cm}^3$  和水的密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$  相差很小,而且实验所用的聚苯乙烯粒子的尺寸又很小,布朗运动十分明显,因此对于这种二元胶体体系重力沉降的影响很小.为了证实重力的影响很小,在进行该研究工作之前,我们利用紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司, TU-1901 型号),对实验中装有二元胶体体系的样品池,在不同高度,进行了浊度测量.发现,经过三天之后,在样品池不同高度的浊度仍然相同.这说明对我们选择的二元胶体体系来说,重力沉降的影响可以忽略.因此,实验的胶体体系中这两种聚苯乙烯粒子可以均匀的混合.这样,我们就可以较准确地研究这两种粒子的数密度比对胶体晶体性质的影响.利用该二元体系,我们研究了不同大小的聚苯乙烯粒子的数密度比对胶体晶体的形成时间,平均最近邻粒子之间的距离和合金结构的影响.

## 2. 实验与方法

### 2.1. 样品制备

本实验所用聚苯乙烯微球是实验室通过乳皂聚合法制备,反应中使用对苯乙烯磺酸钠作为一种共聚单体加入到乳液聚合反应体系中,和其他单体发生共聚反应,结合到聚合物链上,起到内乳化作用,其中的磺酸根是强酸根,能够存在于颗粒的表面,增强颗粒的表面电荷密度.通过扫描电镜得到粒子的直径分别为 94 nm 和 141 nm,用电导滴定法测得对应的表面电荷密度分别为  $9.1 \mu\text{C/cm}^2$  和  $10.0 \mu\text{C/cm}^2$ .将制得的聚苯乙烯粒子经过去离子处理直至溶液的电导降到很低.处理后的聚苯乙烯悬浮液用去离子水稀释至一定浓度,在放置聚苯乙烯悬浮液的玻璃瓶中加入树脂(AG 501-X8(D))以去除悬浮液中剩余的离子.配置总体积分数分别为 0.015 和 0.020,94 nm 聚苯乙烯粒子相对于 141 nm 聚苯乙烯粒子不同的数密度比的一系列样品.将样品引入

特制的玻璃样品池中( $1 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ ),密封后在室温下垂直放置,自组装形成胶体晶体.

### 2.2. Kossel 实验原理和装置<sup>[8,35]</sup>

#### 2.2.1. Kossel 实验原理

利用激光光源,经过小孔过滤,照射样品,在样品内部(晶体的晶界处)的各向同性散射形成点光源.样品中一些晶面与点发散光线满足布拉格衍射条件,形成明暗曲线即 Kossel 环.通过对 Kossel 图像的分析可以得到胶体晶体的晶体结构,相变过程及晶体的晶格常数等信息.因此对于单分散聚苯乙烯胶体乳液自组装生长形成有序结构的研究,Kossel 衍射技术是重要的分析方法.原理如图 1.

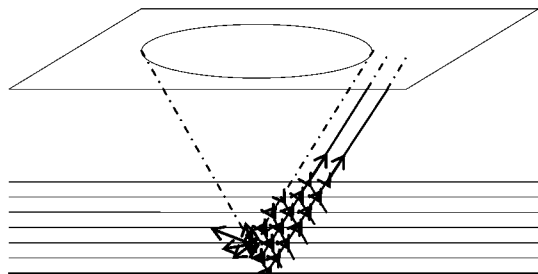


图 1 Kossel 衍射技术原理图

#### 2.2.2. Kossel 环观测装置

图 2 为 Kossel 环成像装置示意图,激光光源( $\text{Ar}; \lambda_{\text{air}} = 532 \text{ nm}$ )穿过小孔( $d = 1.0 \text{ mm}$ )照在胶体晶体的晶界无序区域,使得很细的一束激光发散形成点光源,当试样中某一晶面满足衍射条件时,在成像屏上出现 Kossel 环.

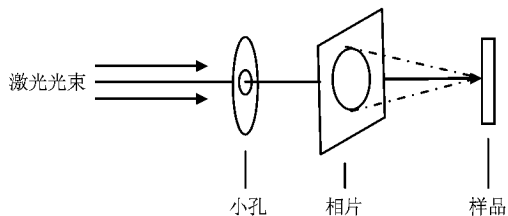


图 2 Kossel 环成像装置示意图

### 2.3. 反射光谱装置图

图 3 为反射光谱装置图,卤钨灯(Avalight-HAL, 荷兰)做为光源可发射出可见和近红外波段( $325-1100 \text{ nm}$ )的光,经光纤以  $\theta$  角入射到样品池上,反射光再经光纤传输到光谱仪(Avaspec-2048, 荷兰),本实验使用的是零度光纤即  $\theta$  为  $90^\circ$ .

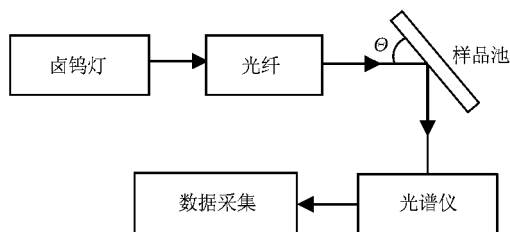


图3 反射光谱装置图

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 数密度比对胶体晶体形成的影响

配置好的样品在导入样品池之前经离子交换树脂去除悬浮液中剩余的离子,放置一个星期后,我们发现总体积分数为 0.02 时,94 nm 聚苯乙烯粒子相对于 141 nm 聚苯乙烯粒子的数密度比为 1:0,5:1,1:5和 0:1 的样品均有胶体晶体生成,但 94 nm/141 nm 数密度比为 2:1,1:1 和 1:2 的样品没有形成胶体晶体。之后将七个样品分别导入样品池中,发现 94 nm/141 nm 数密度比为 1:0 和 0:1 样品一经导入立刻出现晶体,而 94 nm/141 nm 数密度比为 5:1 和 1:5 的样品在几分钟后才出现晶体。随后样品中胶体晶体出现的时间顺序分别是 94 nm/141 nm 数密度比为 1:2,2:1 和 1:1 的样品。在总体积分数为 0.015 时,样品的 94 nm/141 nm 不同数密度比引起的胶体晶体形成时间的变化,也是当 94 nm/141 nm 数密度比趋向 1:1 时,胶体晶体的形成时间延长,趋势同总体积分数为 0.020 时相同,只是形成时间稍有变化。总体积分数为 0.020 和 0.015 不同数密度比的样品出现胶体晶体的时间见表 1。

这一结果表明二元体系胶体晶体的形成时间与体系的多分散指数密切相关,当多分散指数增大时,晶体的成核速率也相应降低。这是由于对多分散体系来说,为了形成有序结构,部分不同尺寸的粒子需要彼此之间进行位置交换,随着多分散指数的增大,需要进行位置交换的粒子增多,形成晶体所需要的扩散的时间就相应增加。

表 1 不同总体积分数不同数密度比下的样品形成胶体晶体的时间

	1:0	5:1	2:1	1:1	1:2	1:5	0:1
0.015	几 s	几 min	2 d	9 d	几 min	几 min	几 s
0.020	几 s	几 min	3 d	10 d	0.5 d	几 min	几 s

#### 3.2. 数密度比对平均最近邻粒子距离的影响

平均最近邻粒子距离是胶体晶体重要参数之一,在本实验中,通过 Kossel 衍射和反射光谱两种分析手段测量了不同样品的平均最近邻粒子距离。

对于 Kossel 衍射分析,胶体晶体的晶格常数和晶面间距可由(1)式和(2)式获得

$$G_{hkl} = \frac{2n}{\lambda} \cos \alpha_{hkl}, \quad (1)$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{G_{hkl}} = \frac{l_a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (2)$$

$d_{hkl}$  是胶体晶体的晶面间距, $G_{hkl}$  是倒易点阵矢量, $l_a$  是晶格常数, $h, k, l$  是晶面指数。平均最近邻粒子距离与晶格常数和晶面间距关系为

$$D_{\text{Exp}(kl)}/0.707 = 3^{1/2} d_{hkl} = l_a \quad (\text{对 fcc 结构}) \quad (3)$$

$$D_{\text{Exp}(kl)}/0.866 = 3^{1/2} d_{hkl} = l_a \quad (\text{对 bcc 结构}) \quad (4)$$

对于反射光谱分析,平均最近邻粒子距离可从下式获得:

$$D_{\text{Exp}(rs)} = 0.459 m \lambda, \quad (5)$$

$m$  是衍射级数, $\lambda$  是波长, $D_{\text{Exp}(rs)}$  是平均最近邻粒子距离。

利用(5)式,可以测量得到胶体晶体中的平均最近邻粒子距离的实验值。为了将样品的平均最近邻粒子间距的理论计算值和实验值(包括由 Kossel 衍射方法和反射光谱方法得到)加以比较,我们还分析了样品的平均最近邻粒子间距的理论计算值。对于二元体系,如果粒子以替代固溶体或 bcc 结构排布,体系的平均最近邻粒子间距由下式得到:

$$D_{\text{Calc}} = [(\Phi_1/0.68 d_1^3) + (\Phi_2/0.68 d_2^3)]^{1/3} \quad (6)$$

$\Phi_1$  和  $\Phi_2$  分别是粒子 1 和粒子 2 的体积分数, $d_1$  和  $d_2$  分别是粒子 1 和粒子 2 的直径。

对于单分散的体系,如果粒子是 fcc 排布,体系的平均最近邻粒子间距由下式得到:

$$D_{\text{Calc}} = 0.905 d \Phi^{-1/3} \quad (7)$$

如果粒子是 bcc 排布,体系的平均最近邻粒子间距由下式得到:

$$D_{\text{Calc}} = 0.875 d \Phi^{-1/3}. \quad (8)$$

图 4 给出了用 Kossel 衍射方法、反射光谱方法测量得到的总体积分数为 0.02,不同数密度比的样品平均最近邻粒子间距的结果,并与(6)(7)和(8)式计算得到的结果进行了对比。从图 4 中我们发现由 Kossel 衍射方法和反射光谱方法得到的样品平均最近邻粒子间距与理论计算值基本相同,但理论计算

值比实验值相应要大,这主要是由于胶体在形成有序结构时在有序区域粒子之间距离的缩小,相应的在无序区域粒子之间距离变大,有可能是由于颗粒之间不仅存在着强的静电排斥力还有一定的长程弱吸引力的影响<sup>[36]</sup>.

另外,我们从图 4 还看出随着体系中 94 nm 聚苯乙烯粒子相对于 141 nm 聚苯乙烯粒子的数密度比由 1:0 向 0:1 逐渐减小,平均最近邻粒子距离逐渐增大.对于软球体系形成的胶体晶体来说,晶体的性质主要由胶体粒子的直径,所带的表面电荷密度,体系中粒子的体积分数和盐浓度决定.在我们实验中,胶体体系中除了介质中水电离的  $H^+$  和  $OH^-$  外,多余的盐离子尽可能的被去除,盐浓度的影响被忽略.另一方面,体系中不同样品的总体积分数相同,因此,在这里,平均最近邻粒子距离由粒子的直径和表面电荷密度决定.

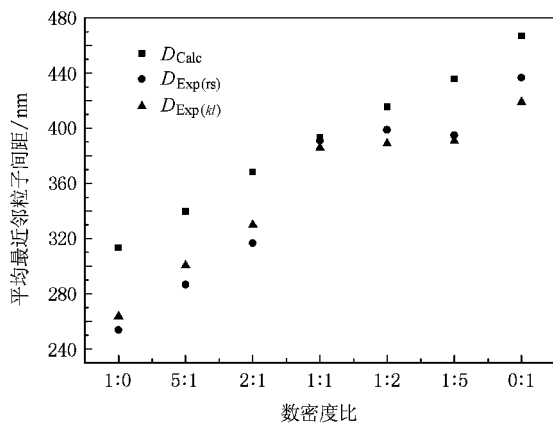


图 4 数密度比和平均最近邻粒子间距的关系( $D_{Calc}$  为平均最近邻粒子间距的理论值; $D_{Exp(rs)}$  为由反射光谱得到的平均最近邻粒子间距的实验值; $D_{Exp(hl)}$  为由 Kossel 衍射图像得到的平均最近邻粒子间距的实验值)

平均最近邻粒子距离也可以用粒子的有效直径( $d_{eff}$ )表示<sup>[37]</sup>,随着粒子有效直径的增大,平均最近邻粒子距离也会相应增大.理论上粒子的有效直径可以通过双电层厚度算出,即

$$d_{eff} = \chi(D_l + R), \quad (9)$$

$D_l$  是粒子的双电层厚度, $R$  是粒子的半径.有研究表明,如果用  $d$  代表粒子间的真实距离,当  $d_{eff} \ll d$  时,胶体粒子呈气态分布; $d_{eff} \leq d$ ,胶体粒子呈液态分布; $d_{eff} \geq d$ ,胶体粒子形成有序结构,晶体形成<sup>[25]</sup>.粒子的双电层厚度  $D_l$  为

$$D_l = (4\pi e^2 n / \epsilon k_B T)^{-1/2}, \quad (10)$$

其中  $e$  是一个电子的电量, $n$  是溶液中离子的浓度, $\epsilon$  是介质的介电常数, $k_B$  是玻尔兹曼常数, $T$  是温度.这里溶液中离子的浓度  $n$  包括扩散层的抵消离子,多余的盐离子和水电离的  $H^+$  和  $OH^-$ ,如下:

$$\begin{aligned} n &= n_c + n_s + n_0 \\ &= (2 \times 10^{-7} + (Q_A \beta_A \Phi_A / 1.606 d_A) \\ &\quad + (Q_B \beta_B \Phi_B / 1.606 d_B)) \times N_A \times 10^{-3}, \end{aligned} \quad (11)$$

这里  $A$  和  $B$  分别代表两种不同的胶体粒子, $\Phi$  是粒子的体积分数, $Q$  是粒子的表面电荷密度, $\beta$  是游离态抵消离子的比例.在本实验中,由电导滴定法得到 94 nm 和 141 nm 的表面电荷密度分别为  $9.1 \mu C/cm^2$  和  $10.0 \mu C/cm^2$ ,由此得到 94 nm 和 141 nm 的每个颗粒带有的磷酸根为  $1.6 \times 10^4$  和  $4.0 \times 10^4$ ,根据文献<sup>[38]</sup>,这里  $\beta_A$  和  $\beta_B$  约为 0.1.由(10)和(11)式,当大粒子的体积分数增大时,粒子的双电层厚度即德拜屏蔽长度增大,从而会导致粒子有效直径的增加.这就解释了为什么随着 94 nm 聚苯乙烯粒子相对于 141 nm 聚苯乙烯粒子的数密度比由 1:0 向 0:1 变化时,平均最近邻粒子距离逐渐增大.

### 3.3. 数密度比对合金结构的影响

表 2 是通过 Kossel 衍射方法得到的不同数密度比下七个样品的晶体结构.图 5 分别是 94 nm/141 nm 数密度比为 5:1((a)(b))和 1:5((c)(d))的样品的 Kossel 衍射图像,Kossel 衍射图像呈现三重对称表明数密度比为 5:1 的样品是 fcc,Kossel 衍射图像呈现二重对称表明数密度比为 1:5 的样品是 bcc.图 6 出示了七个样品反射光谱图.从图 6 我们发现在谱图上 94 nm/141 nm 数密度比为 1:0 和 2:1 的样品出现一个峰,由于数密度比为 1:0 和 2:1 的样品是 fcc 结构,因此谱图上所对应的峰是胶体晶体(111)晶面的一级衍射峰.一般来说反射光谱中有两个峰,如果两个峰对应的长波长与短波长比大约为 2,根据(5)式,长波长对应的是一级衍射峰,短波长对应的是二级衍射峰;如果两个峰对应的波长之比大约为 1.025 时,长波长对应的是 fcc 结构,短波长对应的是 bcc 结构.94 nm/141 nm 数密度比为 1:1,1:2 和 1:5 的样品出现两个峰,由于数密度比为 1:1,1:2 和 1:5 的样品是 bcc 结构,两个峰对应的长波长与短波长比大约为 2,根据上述判断标准,谱图上所对应的峰分别是胶体晶体 110 晶面的一级和二级衍射峰.94 nm/141 nm 数密度比为 0:1 样品谱图上出现的三

个峰分别对应的波长为 459.39 nm ,878.89 nm 和 909.07 nm ,由于 909.07 nm 大约是 459.39 nm 的 2 倍 ,909.07 nm 大约是 878.89 nm 的 1.05 倍 ,因此它们分别是 fcc 结构 ,bcc 结构和 fcc 结构的二级衍射峰 .从谱图上还发现 94 nm/141 nm 数密度比 5:1 的样品除了三个主峰外 ,还出现了一些小峰 .根据上述标准 ,这些小峰即不是 fcc 结构的二级衍射峰也不

是 bcc 结构的对应峰 ,由文献 [28] ,我们判断样品出现了超晶格结构 .

表 2 总体积分数为 0.020 ,不同数密度比下的样品的晶体结构

数密度比	1:0	5:1	2:1	1:1	1:2	1:5	0:1
晶体结构	fcc	fcc	fcc	bcc	bcc	bcc	bcc 和 fcc

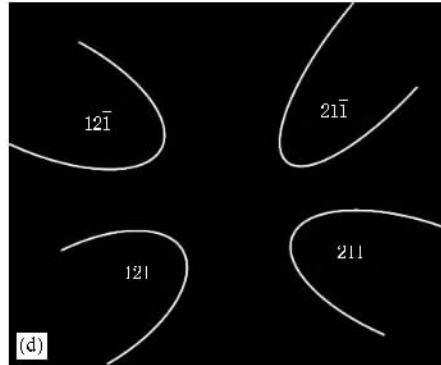
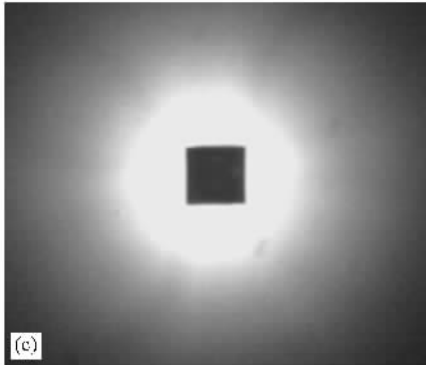
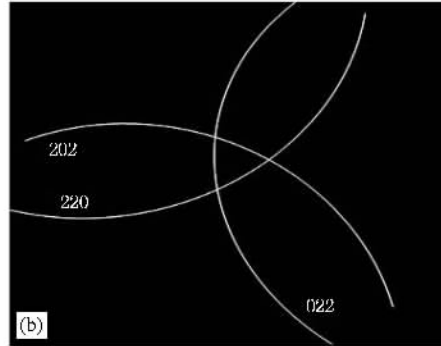
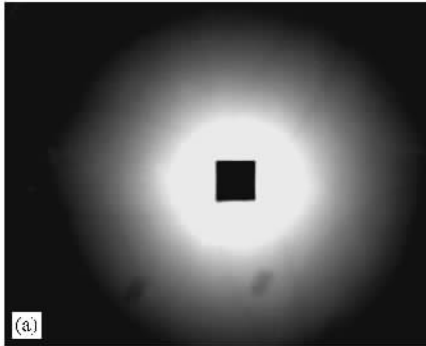


图 5 样品 Kossel 衍射图像

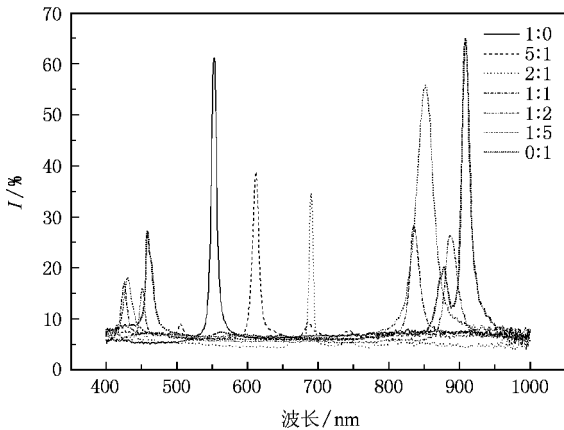


图 6 不同数密度比下样品的反射光谱图

子的有效直径为粒子的直径 ,两种粒子的有效直径比为 0.58 时 ,胶体体系出现  $AB_2$  和  $AB_{13}$  超晶格结构 .对于软球体系来说 ,粒子的有效直径还包括德拜屏蔽长度 .当两种粒子的有效直径比为  $\gamma = 0.77-0.84$  和  $\gamma > 0.85$  时 ,分别出现  $MgCu_2$  型的超晶格结构和替代固溶体结构 .由 (9) 式我们可以得到七种样品中两种粒子的有效直径 ,并由此算出相应的有效直径比 ,见表 3 .可以看到实验的七种样品除了数密度比为 5:1 的样品以外 ,其余样品两种粒子的有效

表 3 总体积分数为 0.020 ,不同数密度比下样品的粒子双电层厚度和两种粒子的有效直径比

数密度比	1:0	5:1	2:1	1:1	1:2	1:5	0:1
$D_l/nm$	79	86	99	134	139	137	157
$\gamma$	-	0.85	0.86	0.89	0.89	0.89	-

$D_l$  为粒子的双电层厚度 ; $\gamma$  为两种粒子的有效直径比 .

对于二元体系来说 ,两种粒子的有效直径比是决定体系的合金结构的重要参数 .对于硬球体系 ,粒

直径比都大于 0.85. 因此我们的实验结果和文献中形成超晶格结构和替代固溶体的条件是一致的.

## 4. 结 论

我们用 Kossel 衍射方法和反射光谱方法, 对 94 nm 和 141 nm 的聚苯乙烯二元体系两种粒子不同数密度比的样品形成的有序结构进行了研究. 由于重力沉降的影响可以忽略, 我们利用这一可以均匀混合的二元晶体体系, 对数密度比对胶体晶体的相关重要性质的影响, 包括形成时间, 平均最近邻粒子之间的距离和合金结构等都进行探讨. 结果表明, 即使在总的体积分数一定的情况下, 二元体系中粒子数

密度比仍然对胶体性质有很大影响, 具体结果包括:

1. 当数密度比越趋向于 1:1 时, 胶体晶体的形成时间越长, 这一结果可能由于胶体晶体的形成时间与胶体体系的多分散指数有关, 多分散指数越大, 形成时间越长.

2. 随着数密度比的降低, 胶体晶体的平均最近邻粒子间距增加. 该结果可以利用粒子有效直径的变化趋势予以解释.

3. 实验中除了数密度比例为 5:1 的样品形成超晶格结构以外, 其余样品形成了替代固溶体结构. 这一实验结果和理论上形成超晶格和替代固溶体结构的条件一致.

- [ 1 ] Russel W B, Zhu J, Li M, Rogers R, Meyer W V, Ottewill R H, Crew Space, Shuttle Columbia, Russel W B, Chaikin P M 1997 *Nature* **387** 883
- [ 2 ] Weitz D A 2004 *Science* **303** 968
- [ 3 ] Bausch A R, Bowick M J, Cacciuto A, Dinsmore A D, Hsu M F, Nelson D R, Nikolaides M G, Travasset A, Weitz D A 2003 *Science* **299** 1716
- [ 4 ] Nikolaides M G, Bausch A R, Hsu M F, Dinsmore A D, Brenner M P, Gay C, Weitz D A 2002 *Nature* **420** 299
- [ 5 ] Ackerson B J, Clark N A 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 123
- [ 6 ] Okubo T 1988 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84** 1163
- [ 7 ] Aastuen D J W, Clark N A 1990 *Phase Transit* **21** 139
- [ 8 ] Yoshiyama T 1986 *Polymer* **27** 827
- [ 9 ] Clark N A, Hurd A, Ackerson B J 1979 *Nature* **281** 57
- [ 10 ] Okubo T 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 8276
- [ 11 ] Yoshiyama T, Sogami I, Ise N 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 2153
- [ 12 ] Wette P, Schöpe H J, Palberg T 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 174902
- [ 13 ] Tsuchida A, Takyō E 2004 *Colloid Polym. Sci.* **282** 1105
- [ 14 ] Shinohara T, Yoshiyama T 2001 *Langmuir* **17** 8010
- [ 15 ] Hachisu S, Yoshimura S 1980 *Nature* **283** 188
- [ 16 ] Yoshinaga K, Fujiwara K 2005 *Langmuir* **21** 4471
- [ 17 ] Shinohara T, Yoshiyama T 2004 *Phys. Rev. E* **70** 062401
- [ 18 ] Okubo T 2000 *J. Colloid Interface Sci.* **228** 151
- [ 19 ] Crandall R S, Williams R 1977 *Science* **198** 293
- [ 20 ] Furusawa K, Tomotsu N 1983 *J. Colloid Interface Sci.* **93** 504
- [ 21 ] Bartlett P, Ottewill R H, Pusey P N 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3801
- [ 22 ] Bartlett P, Ottewill R H, Pusey P N 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 1299
- [ 23 ] Henderson S I, Megen W van 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 879
- [ 24 ] Schofield A B, Pusey P N, Radcliffe P 2005 *Phys. Rev. E* **72** 031407
- [ 25 ] Kaplan P D, Rouke J L, Yodh A G, Pine D J 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 582
- [ 26 ] Meller A, Stavans J 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3645
- [ 27 ] Okubo T, Fujita H 1996 *Colloid. Polym. Sci.* **274** 368
- [ 28 ] Okubo T, Ishiki H 2001 *Colloid. Polym. Sci.* **279** 571
- [ 29 ] Okubo T, Ishiki H 2000 *Colloid. Polym. Sci.* **278** 202
- [ 30 ] Wette P, Schöpe H J, Liu J 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 144901
- [ 31 ] Liu J, Palberg T 2004 *Prog. Colloid Polym. Sci.* **123** 222
- [ 32 ] Hachisu S, Yoshimura S 1980 *Nature* **283** 188
- [ 33 ] Hachisu S, Yoshimura S 1983 *Prog. Colloid Polym. Sci.* **68** 59
- [ 34 ] Shinohara T, Kurokawa T, Yoshiyama T 2004 *Phys. Rev. E* **70** 062401
- [ 35 ] Liu L, Xu S H, Liu J, Duan L, Sun Z W, Liu R X, Dong P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6168 (in Chinese) [ 刘 蕾、徐升华、刘捷、段 俐、孙祉伟、刘忍肖、董 鹏 2006 物理学报 **55** 6168 ]
- [ 36 ] Okubo T, Tsuchida A 2002 *Forma* **17** 141
- [ 37 ] Okubo T 1988 *Acc. Chem. Res.* **21** 281
- [ 38 ] Ito K, Ise N, Okubo T 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5732

# An experimental study on colloidal crystals formed in two-component dispersion of charged particles<sup>\*</sup>

Liu Lei Xu Sheng-Hua Sun Zhi-Wei<sup>†</sup> Duan Li Xie Jing-Chang Lin Hai

( *NML, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China* )

( Received 26 February 2008 ; revised manuscript received 31 March 2008 )

## Abstract

Characterization of colloidal crystals composed of two types of polystyrene particles of different sizes ( 94 nm and 141 nm respectively ) at different number ratios is studied by means of Kossel diffraction and reflection spectra technique. The results showed the dependence of the mean interparticle distance (  $D_0$  ) and crystal structure on the number ratio of the two types of particles. The formation time of crystals lengthens as the number ratio of the two components approaches 1:1. When the number ratio ( 94nm:141 nm ) decreases, the mean interparticle distance (  $D_0$  ) becomes larger. This study also shows that when the above number ratio equals 5:1, superlattice structure appears in the binary colloidal system.

**Keywords** : colloidal crystal, polystyrene, Kossel diffraction, reflection spectra

**PACC** : 8270D, 6150C, 6150K

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 20473108, 10672173 and 10432060 ) and the Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences ( Grant No. 0518181162 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : sunzw@imech.ac.cn