

有限尺寸胶体体系的二维结晶

贝帮坤 王华光 张泽新

Two-dimensional crystallization in finite-sized colloidal systems

Bei Bang-Kun Wang Hua-Guang Zhang Ze-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 106401 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190304

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190304>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于二维声子晶体的大尺寸夹心式换能器的优化设计

Optimal design of large-sized sandwich transducer based on two-dimensional phononic crystal

物理学报. 2019, 68(2): 024303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181955>

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 <https://doi.org/10.7498/aps.65.106403>

胶体在基础物理研究中的应用

Colloids in the study of fundamental physics

物理学报. 2016, 65(17): 176401 <https://doi.org/10.7498/aps.65.176401>

二维胶体玻璃中玻色峰与结构无序度的关联

Boson peaks in doped colloid glasses

物理学报. 2015, 64(11): 116302 <https://doi.org/10.7498/aps.64.116302>

单模光腔中N个二能级原子系统的有限温度特性和相变

Finite-temperature properties of N two-level atoms in a single-mode optic cavity and phase transition

物理学报. 2015, 64(13): 130505 <https://doi.org/10.7498/aps.64.130505>

有限尺寸胶体体系的二维结晶*

贝帮坤¹⁾ 王华光¹⁾²⁾ 张泽新^{1)2)†}

1) (苏州大学, 软凝聚态物理及交叉研究中心, 苏州 215006)

2) (苏州大学, 材料与化学化工学部, 苏州 215123)

(2019年3月5日收到; 2019年3月18日收到修改稿)

从工业上的大尺寸晶体生长到实验室中受限小体系的结晶, 结晶是普遍存在的物理现象, 也一直是物理学中的重要研究课题. 与大尺度结晶相变的研究相比, 对于有限小尺度体系结晶过程的研究相对较少. 本文通过设计具有吸引相互作用的胶体体系, 在实验上研究了有限小尺寸胶体体系的二维结晶相变. 通过计算和分析径向分布函数、泰森多边形以及取向序参量, 发现有限小尺寸体系的结晶过程是从中央高密度区域开始, 随着结晶的进行, 周围液相减小而晶相增加, 最后完全转变为晶态的过程. 体系结晶速率呈现两个阶段: 在结晶初期中央区域是高密度的亚稳态液体, 会降低结晶自由能垒, 使得体系快速结晶; 随后晶相长大, 亚稳态液体消失, 体系结晶速率变慢. 此外, 通过统计有序度参量的分布发现: 在结晶过程中, 序参量出现双峰分布, 分别对应液相和晶相, 与大尺度胶体体系的二维结晶行为一致, 说明序参量分布的变化规律是二维结晶相变的重要特征.

关键词: 胶体, 结晶, 结构, 相变**PACS:** 64.70.-p, 87.15.nt, 64.70.pv**DOI:** 10.7498/aps.68.20190304

1 引言

结晶是最常见的物理现象之一, 对其机制的研究已经有上百年历史^[1]. 通常认为结晶是典型的一级相变, 然而对于这种相变的本质迄今为止都没有一个普适的基础理论^[2-4], 这是因为结晶通常涉及大量粒子的运动和结构重排. 特别对于结晶的初始阶段即晶体成核过程, 由于成核复杂、分子运动太快、尺寸太小等特点, 所以从单个分子尺度上研究物体内的这一动态过程很困难. 实验上的这种局限导致结晶的微观过程和本机理仍然存在许多未解之谜^[5].

胶体模型体系的出现为人们从单粒子尺度上研究结晶行为提供了可能^[6-8]. 胶体粒子的尺寸一

般在微米量级, 人们可以通过光学显微技术直接观察粒子形成的凝聚态结构. 而且由于胶体粒子的尺寸远大于原子尺寸, 粒子动力学相对缓慢, 所以人们可以在单个粒子尺度上精确跟踪胶体粒子, 从而准确研究胶体体系的结构和动力学. 已经有大量文献报道了三维胶体体系结晶工作^[9-11], 这些研究为人们认识结晶行为的本质和物理机制提供了有力的帮助, 并且对设计和制造晶体材料提供了一定参考^[12].

通常情况下, 对于结晶和融化等相变的研究都是选取尽量大尺度的体系^[13,14], 从而使体系趋于平衡态行为. 然而现实情况中还有很多小尺度体系的相变^[15-18], 例如薄膜和微孔介质等各种受限环境中的相变. 因此, 对于有限尺寸的相变研究也具有重要的科学意义和应用价值. 本文通过胶体体系研

* 国家自然科学基金 (批准号: 11574222, 11704269, 21522404) 和江苏省高等学校自然科学研究项目 (批准号: 17KJB140020) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangzx@suda.edu.cn

究了有限尺寸二维体系的结晶行为. 通过对胶体粒子之间添加吸引相互作用来诱导产生有限尺寸的胶体体系, 并研究这种胶体体系的结晶行为. 结果表明: 在吸引力作用下, 体系中晶相首先是在体系中央的高密度区形成, 呈现为中间晶相与周围液相固液共存的状态; 接着, 体系边缘的液相区不断减小而晶相区不断增大, 直至最后体系完全转变为晶态, 并且, 晶相的增长呈现先快后慢的特点. 在结晶初期, 中央区域是高密度亚稳态液体, 会降低结晶自由能垒, 导致体系快速结晶; 随后晶相长大, 亚稳态液体消失, 体系结晶速率变慢. 此外, 结晶过程中, 有限尺寸体系的有序度参量呈现了液态单峰分布、固液共存双峰分布、固态单峰分布的三阶段变化, 这与大尺度体系二维结晶行为一致, 表明有序度参量分布的变化是二维结晶行为的共性.

2 实验过程与方法

实验中使用的胶体粒子为 $1.5\ \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯 (PS) 圆球 (thermo scientific). 将粒子分散于质量分数为 0.29 的 2,6-二甲基吡啶 (sigma-aldrich) 水溶液中, 取适量混合液置于两盖玻片之间形成单层胶体粒子样品, 利用紫外光胶 (Norland) 对其进行密封. 密封好的二维样品, 静置于显微镜载物台上并使用物镜加热器对样品进行加热. 根据前人的报道, 在一定温度下, 吡啶-水混合液可以通过润湿作用使悬浮在其中的胶体粒子间产生吸引作用^[19–21]. 在实验中, 利用显微镜观察发现, 在温度升高到 $34\ ^\circ\text{C}$ 时胶体粒子发生聚集, 说明粒子间产生了吸引相互作用, 这与前人的结果一致.

实验时, 首先将体系加热到 $34\ ^\circ\text{C}$, 使粒子形成有限尺寸的晶体结构; 然后降温到 $33\ ^\circ\text{C}$ 去除粒子间的吸引力, 粒子分散形成有限尺寸的液态团簇 (图 1(a)) 最后; 快速升温到 $34\ ^\circ\text{C}$ ($< 1\ \text{min}$) 恢复粒子间的吸引力, 体系开始结晶. 采集结晶过程中的显微镜图像数据直至结晶完成, 采集速度为 1 帧/s. 图像数据使用通用的粒子追踪程序识别和分析^[22].

3 结果与讨论

结晶过程中, 体系结构的主要特点是从无序向有序转变. 为了表征体系的结构随时间的变化, 首

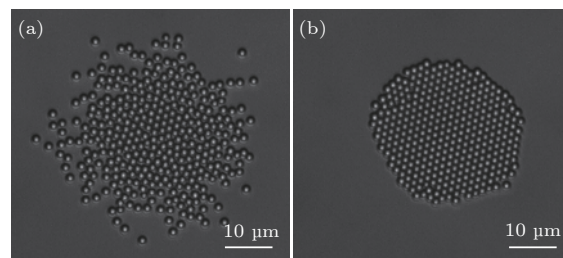


图 1 二有限尺寸胶体体系的明场显微镜照片 (a) $t = 0\ \text{s}$ 时的液态; (b) $t = 1300\ \text{s}$ 时的晶态, t 为结晶时间, 图中标尺为 $10\ \mu\text{m}$

Fig. 1. Bright-field micrographs of the finite-sized two-dimensional colloidal systems: (a) Liquid phase at $t = 0\ \text{s}$; (b) crystal phase at $t = 1300\ \text{s}$. t is the crystallization time. The scale bar is $10\ \mu\text{m}$.

先计算了不同结晶时间下体系的径向分布函数 $g(r)$:

$$g(r) = (1/n^2) \langle \rho(r + \Delta r) \rangle \langle \rho(r) \rangle,$$

其中, n 表示粒子数密度, $\rho = \sum_{i=1}^{N(t)} \delta(r - r_i(t))$ 表示区域内的粒子分布, $\langle \rangle$ 表示对时间和空间上的平均. 径向分布函数表征了在距离粒子 r 处找到其他粒子的几率^[23]. 图 2 给出了体系在不同结晶时刻径向分布函数的变化规律. 从图 2 可以看出, 随着结晶时间的增长, 径向分布函数 $g(r)$ 的峰变高并且峰的数目增多, 说明体系粒子位置关联性增强, 表明体系结构从无序向有序转变.

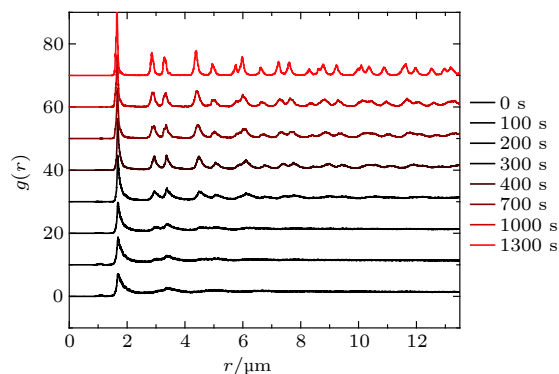


图 2 不同结晶时刻的径向分布函数 $g(r)$

Fig. 2. Pair correlation function $g(r)$ at different times of crystallization.

为了直观地表示体系的有序/无序的结构, 图 3 给出了体系的泰森多边形 (Voronoi diagram) 分布图随结晶时间的变化^[5], 不同颜色的多边形代表粒子周围的近邻粒子数不同. 当体系中的粒子都具有相同的近邻粒子数时, 泰森多边形分布图为单一颜色, 表明体系结构具有周期性, 代表有序结构; 而

当粒子近邻粒子有很大差异时, 分布图表现为多种颜色, 说明体系处于无序结构. 因此, 泰森多边形可以直观地表征体系的结构特征, 并且可以有效地分析体系内缺陷产生、聚集和消失等行为. 对于二维单分散的圆球体系, 当粒子的近邻粒子数都为 6 时, 表明体系形成了六角晶格, 是一种完美的二维有序结构. 从图 3 可以看出, 随着时间增加, 体系中央的高密度区域含有 6 个近邻粒子数的粒子首先增多, 然后向外层扩散. 这说明体系的结构越来越有序, 体系发生了结晶行为, 而且是从中间高密度区域向外变化. 此外, 统计近邻粒子数为 6 的粒子占总粒子数的比例 (图 4). 结果显示, 体系在结晶过程中, 结构有序性在 400 s 之前先快速增加, 而后缓慢增加. 这种统计变化规律与图 3 中直观图的结果一致. 这些结果说明, 有限尺寸胶体体系发生结晶时存在一个特征尺寸: 当晶相小于特征尺寸时, 结晶快速生长; 而当晶相达到特征尺寸后, 结晶速率降低. 对于结晶, 其晶相生长速率取决于促使体系结晶的驱动力和结晶自由能垒 [24,25]. 驱动力越大、能垒越低, 结晶速率会越快. 对于特定的体系, 其自由能垒在一般情况下是保持不变的. 因此, 驱动力的大小决定了体系的结晶速率. 在本文的胶体体系中, 这种驱动力是粒子间的相互吸引力. 由于实验过程中吸引力大小恒定, 因此体系结晶速率应该保持不变. 然而, 在实验中观察到了两

个结晶速率不同的阶段. 从而可以推断, 在结晶初期, 中央区域是高密度的亚稳态液体, 会降低体系结晶自由能垒, 导致体系在初始阶段快速结晶. 这种由亚稳态导致体系结晶自由能垒降低从而加快体系结晶速率的行为已经得到了理论计算和实验研究的证实 [16,24,26]. 随着晶相成长到一定的特征尺寸后, 中央高密度亚稳态消失, 于是结晶速率变慢. 这两步结晶行为与文献报道的小尺寸晶体的两步熔化过程类似: 晶体熔化时晶相首先缓慢减小, 当减小到一定尺寸后体系进入高密度亚稳态, 然后迅速熔化 [15].

为了阐明这一小尺寸胶体体系结晶规律, 我们计算了粒子的局部取向序参量 [27], $\psi_{6i} = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} e^{i\theta_{ij}}$,

其中 n_i 是粒子 i 的最近邻粒子数, θ_{ij} 是粒子 i 与它最近邻的第 j 个粒子的连线同水平坐标轴的夹角. 当 $\psi_{6i} = 1$ 时, 说明粒子呈现完美的六边形排列; $\psi_{6i} = 0$ 表示粒子呈现随机排列的无序结构. 图 5 给出不同结晶时刻体系中粒子的局部取向序参量分布图. 在起始阶段, 局部取向序参量值总体较低, 体系处于液态. 随着结晶的开始, 体系中间高密度的区域局部取向序参量值迅速增加, 中间区域首先变得有序, 呈现中间有序周围无序的结构, 即固液共存的状态. 随着结晶时间的增长, 这种有序区域

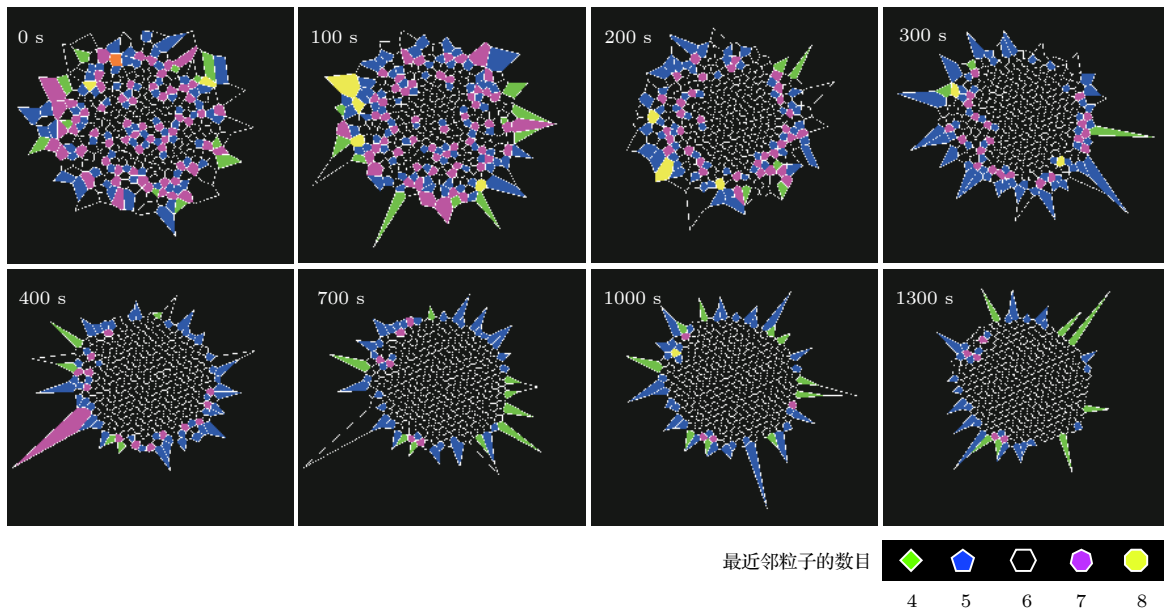


图 3 不同结晶时刻的泰森多边形分布图, 图中的色标表示粒子的最近邻粒子的个数 (参见图例)

Fig. 3. Snapshots of Voronoi diagram at different times. The color code indicates the number of nearest neighbors for the particles (see the legend).

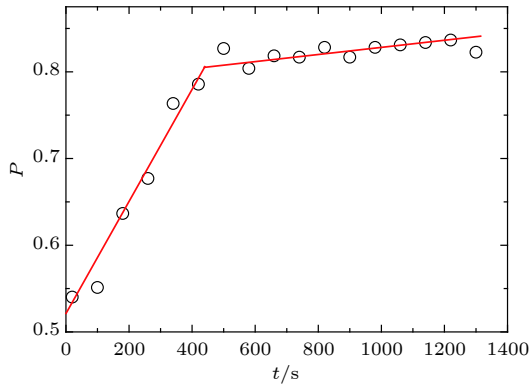


图 4 近邻粒子数为 6 的粒子数占总粒子数的比例随结晶时间的变化, 两段不同斜率的红色线条表明, 体系结构变化大约分为两个阶段: 先快后慢

Fig. 4. The fraction of particles with 6 nearest neighbors versus crystallization time. The red line is a guide to the eye.

不断增大, 说明晶相不断增大而液相不断减小, 最后体系形成晶态. 另外, 这种结晶过程还可以考察体系局部取向序参量平均值的变化规律. 图 6 给出了局部取向序参量的平均值随结晶时间的变化: 400 s 之前迅速增长, 而后缓慢增加. 这同样说明了体系结晶过程中结构的变化分为先快后慢两个阶段, 与粒子最近邻粒子数的结果一致 (图 3 和图 4).

对于大尺度二维体系, 已有的研究表明在结晶过程中序参量会出现特征分布规律^[14]. 为了探究有限尺寸的结晶过程是否也有类似的特征分布, 考察了取向序参量在结晶过程中的分布变化 (图 7). 结果显示: 结晶开始时, 体系序参量的分布出现单一的峰, 峰位对应的 ψ_6 的值很小, 说明体系呈现无序结构, 是液态; 随着时间增加, 序参量的分布出现双峰, 分别对应液态和固态结构; 随着时间进一

步增加, 序参量的分布只出现一个峰, 峰位对应的 ψ_6 的值接近于 1, 说明体系转变为固态结构. 这种取向序参量分布的变化规律与大尺度二维体系的结晶行为一致^[14], 说明它是二维结晶行为的普遍规律, 可以作为判断二维结晶相变发生的标志.

4 总 结

本文以胶体体系为模型体系, 通过对粒子之间添加吸引相互作用, 在单粒子尺度研究了有限尺寸二维结晶相变. 研究结果表明: 在结晶过程中, 体系的径向分布函数随着结晶时间增加, 峰值增高, 峰数增多, 说明体系结构从无序向有序转变; 泰森多边形图和取向序参量分布图不但直观地反映了时间的增长体系结构有序性增强, 而且还表明体系的转变是从中央高密度区域开始形成晶相, 而后外层液相减少晶相增长的过程. 同时, 体系结构从无序到有序随时间的变化先快后慢, 是源于在结晶初期体系中央区域形成的是高密度的亚稳态液体, 这种亚稳态降低了结晶自由能垒, 使体系快速结晶; 而随着中央晶相增长到一定尺寸后, 这种亚稳态液体消失, 导致体系结晶速率变慢. 另外, 通过统计体系结构序参量的分布特征, 发现在结晶过程中, 体系依次经历了液相的单峰分布、固液共存的双峰分布和晶相的单峰分布, 这与大尺度体系的二维结晶行为一致, 说明序参量的分布是二维结晶行为的重要特征行为, 可以作为二维结晶相变的标志. 此外, 本工作中有限尺寸体系的初始液态的粒子分布呈现中央密度高、周围密度低的特征, 研究结果表明体系的结晶相变是从密度高的区域开始发生的,

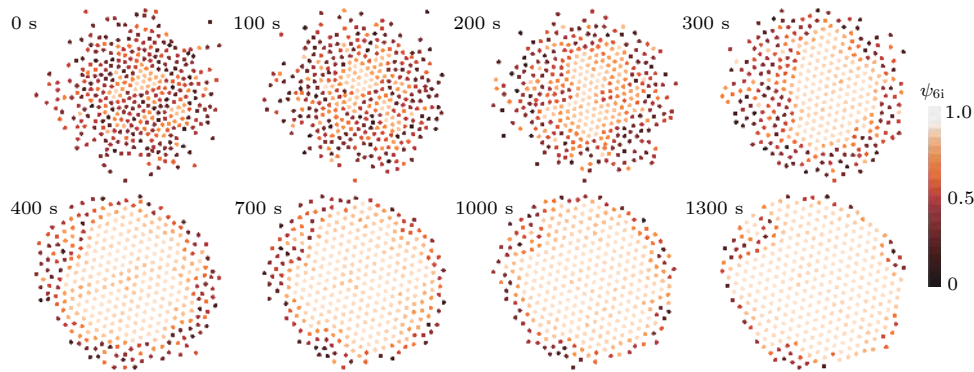


图 5 体系取向序参量随时间分布图, 颜色代表粒子取向序参量 ψ_6 值 (参见色带图)

Fig. 5. Snapshots of orientational order parameter ψ_6 at different times of crystallization. The color of particles represents the value of ψ_6 (see the color bar).

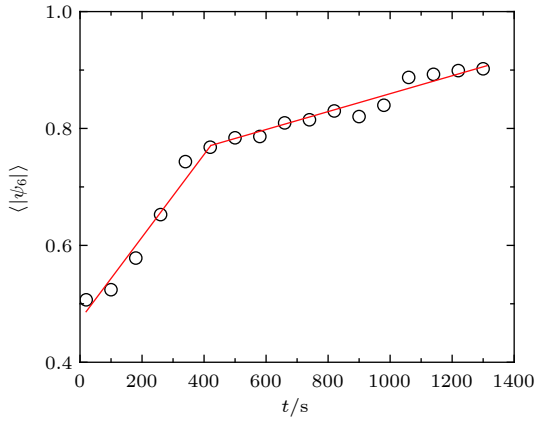


图 6 粒子取向序参量的平均值随结晶时间的变化

Fig. 6. The time-dependent averaged orientational order parameter, ψ_6 . The red line is a guide to the eye.

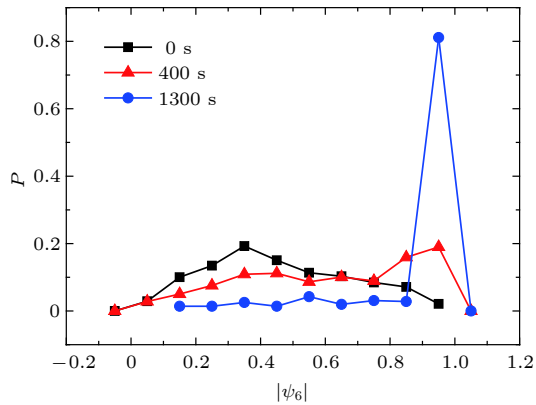


图 7 取向序参量的值在不同结晶时刻的分布

Fig. 7. The distribution of orientational order parameter at different crystallization times.

这说明结晶行为与局部密度有着一定的关联性. 对于初始液态是均匀分布的情况, 其结晶行为的特点和机制, 仍然需要进一步的探索和研究.

参考文献

- [1] Löwen H 1994 *Phys. Rep.* **237** 249
- [2] Kosterlitz J M, Thouless D J 1973 *J. Phys. C* **6** 1181
- [3] Nelson D R, Halperin B 1979 *Phys. Rev. B* **19** 2457
- [4] Young A 1979 *Phys. Rev. B* **19** 1855
- [5] Gasser U 2009 *J. Phys.: Condes. Matter* **21** 203101
- [6] Dinsmore A D, Crocker J C, Yodh A G 1998 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **3** 5
- [7] Gast A P, Russel W B 1998 *Phys. Today* **51** 24
- [8] Pieranski P 1983 *Contemp. Phys.* **24** 25
- [9] Gasser U, Weeks E R, Schofield A, Pusey P, Weitz D 2001 *Science* **292** 258
- [10] Kegel W K, van Blaaderen A 2000 *Science* **287** 290
- [11] Wu Y L, Derks D, van Blaaderen A, Imhof A 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 10564
- [12] Hynninen A P, Thijssen J H, Vermolen E C, Dijkstra M, van Blaaderen A 2007 *Nat. Mater.* **6** 202
- [13] Wang Z, Alsayed A M, Yodh A G, Han Y 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154501
- [14] Wang Z, Qi W, Peng Y, Alsayed A M, Chen Y, Tong P, Han Y 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 034506
- [15] Savage J, Blair D, Levine A, Guyer R, Dinsmore A 2006 *Science* **314** 795
- [16] Savage J, Dinsmore A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 198302
- [17] Moore L J, Dear R D, Summers M D, Dullens R P, Ritchie G A 2010 *Nano Lett.* **10** 4266
- [18] Tanaka S, Oki Y, Kimura Y 2014 *Phys. Rev. E* **89** 052305
- [19] Bonn D, Otwinowski J, Sacanna S, Guo H, Wegdam G, Schall P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 156101
- [20] Zhang Z, Yunker P J, Habdas P, Yodh A G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 208303
- [21] Xiao Y S, Yang L, Tian H Z, Yu Q M, Zhang Z X 2013 *Langmuir* **29** 7216
- [22] Wang H G, Zhang Z Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 219 (in Chinese) [王华光, 张泽新 2016 物理学报 **65** 219]
- [23] Zhang Z, Xu N, Chen D T N, Yunker P, Alsayed A M, Aptowicz K B, Habdas P, Liu A J, Nagel S R, Yodh A G 2009 *Nature* **459** 230
- [24] Ten Wolde P R, Frenkel D 1997 *Science* **277** 1975
- [25] Zhang K, Liu X 2004 *Nature* **429** 739
- [26] Lutsko J F, Nicolis G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 046102
- [27] Han Y, Ha N, Alsayed A, Yodh A 2008 *Phys. Rev. E* **77** 041406

Two-dimensional crystallization in finite-sized colloidal systems*

Bei Bang-Kun¹⁾ Wang Hua-Guang¹⁾²⁾ Zhang Ze-Xin^{1)2)†}

1) (*Centre for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

2) (*College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China*)

(Received 5 March 2019; revised manuscript received 18 March 2019)

Abstract

The nature of crystallization is considered to be one of the most fundamental research problems in condensed matter physics. With single particle resolution offered by video microscopy, colloidal suspensions provide a novel model system for studying crystallization, melting and other phase transitions, where the structures and dynamics of the particles during the transitions can be quantitatively probed. Traditional systems for studying the crystallization typically focus on the infinitely large systems in order to obtain the equilibrium state. However, studies of the crystallization in finite-sized systems such as crystallization in thin films and porous media, are rare despite the fact that they are the common phenomena in natural world. In this paper, we experimentally investigate the crystallization in a finite-sized colloidal system with attractive interactions. The colloidal suspension is composed of polystyrene microspheres dispersed in a mixture of water and 2, 6-lutidine, in which the interaction between the particles can be tuned by adjusting the temperature. We increase the temperature to 34 °C to induce attractions between the particles and thus producing a cluster, and then reduce the temperature to 33 °C to tune off the attractions. Thus we obtain a finite-sized liquid cluster of the colloidal particles. Crystallization is triggered by increasing the temperature to 34 °C. The crystallization process is recorded by video microscopy and the video data are analyzed by a standard particle tracking algorithm. Through the analysis of radial distribution function, Voronoi diagram, and local order parameter, we find that the crystallization of the finite colloidal system starts from the central dense region of the liquid cluster. This leads to a crystalline phase in the center and a liquid phase on the edge of the cluster. As time elapses, the central crystalline region grows while outer liquid region shrinks. The crystallization process exhibits a two-step scenario: a fast crystallization initially and a slow crystallization at the later stage. At the initial stage, the center of the system forms a dense metastable liquid phase, which lowers the free-energy barrier of crystallization and results in a fast crystallization. As the crystalline region grows, the metastable phase disappears, and thus the crystallization rate decreases. Moreover, a bimodal distribution of the orientational order parameter is observed during the crystallization in our finite-sized colloidal system, which is consistent with that in a large system. This indicates that the bimodal distribution is a common feature of the two-dimensional crystallization.

Keywords: colloids, crystallization, structure, phase transition

PACS: 64.70.-p, 87.15.nt, 64.70.pv

DOI: 10.7498/aps.68.20190304

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574222, 11704269, 21522404) and the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (Grant No.17KJB140020).

† Corresponding author. E-mail: zhangzx@suda.edu.cn