

带电粒子形成胶体晶体的有效硬球模型判据的计算机模拟验证*

顾凌云 徐升华 孙祉伟[†]

(中国科学院力学研究所,中国科学院微重力重点实验室,北京 100190)

(2011年3月3日收到;2011年6月29日收到修改稿)

在对胶体晶体的研究中,带电粒子胶体晶体的形成机理比硬球胶体晶体更加复杂,对其形成条件目前还缺少有效的判断依据.有效硬球模型判据提出以有效直径作为判断参数.为了验证该判据的有效性,利用布朗动力学模拟研究了不同有效直径下带电粒子胶体晶体的特性.为了更加定量地研究单因素对带电胶体晶体形成的影响,取有效直径为 2.8 至 0.8,并对一定的有效直径,研究了粒子几何直径和排斥力不同情况下的结晶行为.在布朗动力学模拟过程中,采用径向分布函数和键序参数方法检测体系的结构变化,并分析所形成的晶体结构.结果表明,在判断带电粒子胶体体系能否形成有序结构方面,有效硬球模型判据有一定的合理性.但是,并不能将有效直径作为唯一的判别参数,而是需要综合其他参数的影响,这显示出该判据的片面性.

关键词: 布朗动力学模拟,带电胶体晶体,有效硬球模型

PACS: 64.75.Xc, 82.70.Dd, 83.10.Mj

1. 引言

胶体晶体作为一种有序胶体体系,是胶体粒子在溶液中自组织形成的三维或者二维有序晶体结构^[1].近几十年来,对胶体晶体的研究已成为一项热门课题.在新材料技术领域,胶体晶体可以作为模板,用于制备具有三维结构的光子晶体材料^[2].在纳米技术、计算机技术和芯片等领域也都有重要的应用.另一方面,胶体晶体还可以作为原子或分子晶体的模型体系.与原子或分子晶体相比,胶体晶体在观测的空间和时间尺度上都有几个数量级的放大,可以进行更方便和有效的实验观测,并将结果推广到一般的晶体生长中去,从而可以帮助研究许多原子或分子晶体成核和生长过程中难以观测和研究的问题^[3].

根据胶体粒子的表面性质和粒子间相互作用力的不同,一般将胶体晶体分为硬球胶体晶体和带电粒子胶体晶体.对于硬球胶体体系,胶体粒子间除了排斥体积效应之外,不存在其他相互作用力,体系完全在熵驱动的作用下经历无序—有序的相

变,形成密堆积的晶体结构^[4].硬球胶体晶体的结晶相图也相对简单,开始发生结晶时的体积分数 $\varphi_c = 0.494$,体系整体结晶的体积分数 $\varphi_m = 0.545$.体积分数在 0.494 与 0.545 之间为固液共存状态^[5].

带电粒子胶体晶体的粒子表面带有电荷,粒子间具有长程排斥作用,可以在比硬球体系低得多的体积分数下形成有序结构,为了与硬球体系相对应,这类胶体晶体也被称为软球胶体晶体^[6].带电胶体粒子间相互作用势以 Derjaguin, Landau, Verwey 和 Overbeek 提出的 DLVO 理论为基础,用线性泊松-玻尔兹曼方程描述胶体粒子表面的电荷分布,得到粒子对作用势 $u(r)$ 的表达式为下列 Yukawa 形式^[7]:

$$u(r) = \frac{\varepsilon}{r} \exp[-\kappa(r-d)], \quad (1)$$

其中 r 为粒子间距; d 为粒子直径; ε 为 Yukawa 作用势的强度,以 $k_B T$ 为单位(k_B 为玻尔兹曼常数); $1/\kappa$ 为双电层厚度,也称德拜屏蔽长度. $u(r)$ 随参数 ε 和 κ 的变化见图 1. Yukawa 作用势是一个单调的指数衰减曲线,在对带电胶体体系的模拟和分析研究中被广泛应用^[8].

* 国家自然科学基金(批准号: 10972217, 11032011)和中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号: KJ92-YW-4.08)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: sunzw@imech.ac.cn

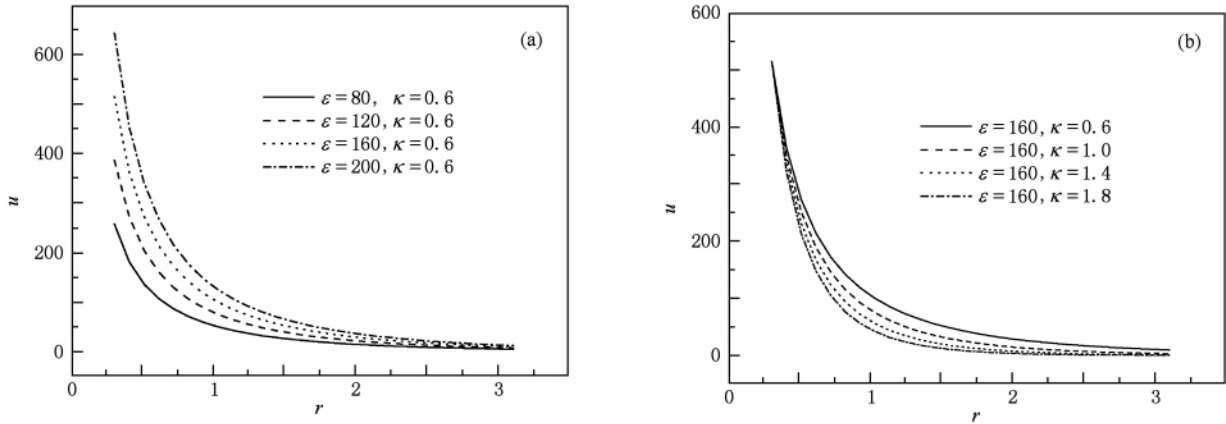


图1 Yukawa 作用势 $u(r)$ 随 ϵ 和 κ 变化 (a) $\kappa = 0.6$ 时 $u(r)$ 随 ϵ 的变化 (b) $\epsilon = 160$ 时 $u(r)$ 随 κ 的变化

与硬球体系相比,带电胶体体系的相变行为更加复杂.这是因为粒子之间存在静电排斥,通过改变粒子的表面性质及介质的离子强度等参数,可以使粒子间相互作用势在很大的范围内连续变化,从而有效调节和控制不同的晶体结构和相变过程^[9].当 κ 值较小时,Yukawa 势表现为长程排斥势,对应软球相互作用.相应地, κ 值变大时,Yukawa 势的作用范围减小,胶体粒子表面的双电层厚度与粒子直径相比变得更小,接近于硬球相互作用.因此软球胶体晶体有非常丰富的研究内容^[10].然而,由于粒子间作用势的存在,也使得带电胶体晶体的结晶机理更加复杂,目前对于带电粒子胶体晶体的结晶机理仍没有统一的认识.Tata 等^[11]提出,长程吸引势是影响带电胶体晶体结晶相变的重要作用势.而 Grier 等^[12]仍然支持 DLVO 理论,即 Yukawa 排斥势主要代表了带电胶体粒子间的相互作用.

在对胶体晶体的研究中,虽然硬球胶体晶体的结晶机理相对简单,但是胶体粒子所占的体积分数较大,不利于实验观察.而带电胶体晶体可以在很小的体积分数下形成,便于进行观察研究,也更容易制备,实验中已经制备出体积分数小、排斥力强的带电胶体晶体,并在各项实验研究中得到一定范围的应用.对带电粒子胶体晶体也进行过大量的研究^[13-16].如果能在两者之间建立起定量的联系,无疑会为带电粒子胶体晶体的研究带来很大的方便.很多研究人员认为,带电胶体粒子间的排斥力作用相当于扩大了半径的硬球相互作用,因此可以将带电胶体粒子等效于扩大了半径的硬球,即“等效硬球”的概念^[17].根据 Okubo^[18]提出的有效硬球模型

判据,认为胶体晶体的形成是静电排斥力和双电层共同起作用的结果,胶体粒子之间的相互作用主要是屏蔽库仑势(Yukawa 势),影响带电胶体体系结晶相变的主要因素是粒子之间的静电排斥力和粒子的有效体积分数.基于这一考虑,Okubo^[18]定义胶体粒子的有效直径 d_{eff} 为

$$d_{\text{eff}} = d + 2l_{\text{DH}}. \quad (2)$$

其中 d 是胶体粒子的直径, l_{DH} 是胶体粒子的双电层厚度,取 $l_{\text{DH}} = 1/\kappa$.

基于部分实验结果,Okubo 等^[19]提出了以下有效硬球模型:当 d_{eff} 远小于粒子间距时,胶体粒子呈气态分布;当 d_{eff} 与粒子间距接近或比粒子间距稍小时,胶体颗粒呈液态分布;当 d_{eff} 与粒子间距近乎相等或者大于粒子间距时,胶体粒子间形成有序结构,即胶体晶体,如图 2 所示.虽然这一模型对于一些实验体系是适用的^[20],但是其是否具有普适性仍然缺乏有效的证据.

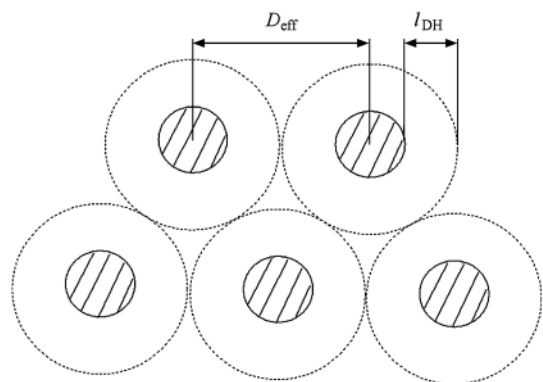


图2 带电胶体晶体的形成模型

计算机模拟可以从胶体粒子的角度研究胶体的平衡结构以及结晶过程和相变等一系列性质,是研究胶体晶体重要研究手段之一. 计算机模拟方法可以方便地改变粒子直径和双电层厚度等各项参数,更加定量地研究单因素对形成胶体晶体的影响,避免了实验中各个参数非独立变化的复杂性,已经被应用到本课题组的多项研究中^[21, 22]. 为了验证等效硬球模型判据,本文采用布朗动力学方法,对具有 Yukawa 相互作用势的带电胶体体系的有序化过程进行模拟,并分析所形成的晶体结构. 在模拟中我们针对一系列有效直径 d_{eff} ,通过固定 d_{eff} 而改变其他参数的方式,比较了有效直径不变而其他参数改变时带电粒子胶体体系的结晶行为,从而有效地验证了等效硬球模型的普适性问题.

2. 模拟方法

计算机模拟方法较为常用的有蒙特卡罗方法、分子动力学方法和布朗动力学方法等. 蒙特卡罗方法可以模拟体系的热力学和平衡态的结构特性,而未能体现动力学过程. 分子动力学方法也被应用于胶体粒子的运动模拟中^[23]. 但是,由于胶体粒子的运动时间尺度比溶剂分子大若干个数量级,溶剂分子的数量也远远大于胶体粒子,同时模拟两者的运动轨迹有很大的困难,于是在分子动力学的模拟中将胶体粒子作为模拟对象,忽略溶剂分子的作用,在模拟的过程中调整温度和体系的过冷度. 相比之下,布朗动力学方法作为一种介观的模拟方法,更好地解决了胶体粒子和溶剂分子的时间尺度差异问题. 在布朗动力学模拟中,只关注胶体粒子的运动行为,忽略溶剂分子的具体运动信息,将溶剂分子的快速运动做平均化处理,从而加大了模拟的时间尺度,提高了计算效率. 这一处理方法将溶剂分子对胶体粒子的碰撞行为简化为随机摩擦项,更加恰当地模拟了胶体粒子的行为,给出了一种简单而有效的胶体粒子运动模型.

2.1. 胶体晶体的布朗动力学模拟

在布朗动力学模拟中,粒子的运动方程为朗之万方程,粒子的扩散运动用随机位移来代表,其位移大小正比于时间步长的平方根^[24]. 基于朗之万方程,在模拟计算中粒子位移可以表示为

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{D}{k_B T} F(t) \Delta t + \Delta r^G. \quad (3)$$

这里 Δr^G 代表粒子在溶液中作布朗运动的随机位移,其取值服从平均值为零的高斯分布

$$\langle (\Delta r^G)^2 \rangle = 2D\Delta t,$$

其中扩散系数 D 满足 Stokes-Einstein 关系,即

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}. \quad (4)$$

一般胶体体系的扩散系数 D 取值在 10^{-10} — 10^{-12} 之间,单位为 m^2/s .

模拟中体系的总作用势能采用下列对势叠加的方法进行计算:

$$U(r) = \sum_{i < j}^N u(r_{ij}), \quad (5)$$

其中粒子对作用势 $u(r_{ij})$ 的表达式为 Yukawa 形式,见(1)式.

2.2. 初始条件设定

在模拟中采用立方体模拟模块和周期性边界条件,模拟过程中保持模块的体积 V 和体系的体积分数 ϕ 不变. 其初始状态设定为将 N 个粒子放入立方体内的随机位置,粒子之间没有重叠.

胶体体系的体积分数定义为

$$\phi = \frac{4\pi}{3} a^3 \frac{N}{V}, \quad (6)$$

其中 N 为模拟的粒子数, V 为体系的体积. 相应地, N/V 即为体系的粒子数密度. 无量纲参数如下: r 是两个粒子间的径向距离, d 是粒子直径. 计算中的参量取值如下:时间步长 $\Delta t = 2.6 \times 10^{-5} \text{ s}$,溶剂黏度 $\eta = 1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$,温度 $T = 293.15 \text{ K}$. 计算中时间步长 Δt 的选择遵循的原则是 Δt 远大于体系的速度弛豫时间 $\tau = mD/(k_B T) = 2.0 \times 10^{-10} \text{ s}$,并远小于扩散时间 $\tau_D = a^2/D = 1.26 \times 10^{-4} \text{ s}$,其中 $a = 60 \text{ nm}$ 为胶体粒子的半径,扩散系数 D 取为 $7.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

2.3. 结构分析方法

要分析体系的粒子排列结构特征,检测体系的有序程度,区分处于无序状态的粒子和处于有序状态的粒子,必须要采用合适的结构分析方法. 本文所采用的结构分析方法主要包括径向分布函数(RDF)方法、键序参数方法和均方位移(MSD)方法.

2.3.1. RDF 方法

RDF 方法是三维空间中给定距离处平均粒子数的量度,其定义为与某粒子距离为 r 处存在另一

粒子的概率,即体系的局部密度与平均密度之比^[24],

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho}, \quad (7)$$

其中 ρ 是体系的平均密度, $\rho(r)$ 是离参考粒子距离为 r 处的局部密度. RDF 曲线给出了离参考粒子距离为 r 处存在另一粒子的概率. 当体系处于液态时, RDF 曲线比较平缓, 仅在近距离处有少数波峰, 并且随着距离的增大很快衰减到 1. 晶体结构的 RDF 曲线有若干波峰, 波峰的分布和高度都决定于晶体的结构特征. 第一波峰对应的 r 值给出最近邻粒子对的位置.

RDF 曲线可以用来分析体系的内部结构, 检测体系的有序化程度. 对于固体, 该曲线有数个峰值 (一般存在于整个曲线中), 峰的位置和峰值对应不同的晶体结构.

2.3.2. 键序参数方法^[25]

键序参数方法可以定量地检测体系的局部结构和整体结构, 并作为体系结晶化的量度.

首先定义粒子 i 的局部序参数为

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2}, \quad (8)$$

其中 $m = [-6, 6]$ $l = 6$.

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_{nb}(i)} \sum_{j=1}^{N_{nb}(i)} Y_{lm}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (9)$$

其中 $Y_{lm}(\mathbf{r}_{ij})$ 为球谐函数. 这一计算遍历与粒子 i 相邻的所有 $N_{nb}(i)$ 个粒子. 如果粒子 j 与粒子 i 的距离小于一定值 (根据 RDF 曲线第一峰与第二峰之间最小值对应的位置来确定), 则定义粒子 j 是粒子 i 的相邻粒子. 计算中一般取第一近邻粒子, 对于体心立方结构, 第一近邻粒子数为 8, 面心立方结构的第一近邻粒子数为 6. 一般选择全局序参数 Q_6 作为体系结晶程度的量度, 对于几乎所有的晶体结构, Q_6 值都处于同一个量级. 而完全无序结构的 Q_6 值趋近于零. 实际计算中粒子由于布朗运动, 在其平衡位置附近振动, 所计算的序参数值相对于理想晶体的值会存在一定的分布.

定义全局序参数为

$$Q_l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\overline{Q_{lm}}|^2 \right)^{1/2}, \quad (10)$$

其中

$$\overline{Q_{lm}} = \frac{\sum_{i=1}^N N_{nb}(i) q_{lm}(i)}{\sum_{i=1}^N N_{nb}(i)}. \quad (11)$$

对应于粒子 i 的局部序参数 $q_l(i)$ 反映出该粒子周围的局部有序程度. 然而 $q_l(i)$ 在液态和固态环境下的数值均不为零. 实际上, 由于计算得到的晶体粒子在晶格位置附近振动, $q_l(i)$ 的值一般明显低于理想晶体所对应的值, 并且数值的分布也比较分散. 这样全局序参数 Q_6 的值受到影响, 一般也明显低于理想晶体所对应的值.

为了更加有效地识别结晶区域的粒子和定义体系整体的结晶程度, 引入了如下参量^[26]:

$$d_{lm}(i) = \frac{q_{lm}(i)}{\left(\sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2}} \quad (m = [-6, 6]), \quad (12)$$

计算所有粒子 i 与其相邻粒子的点积, 得到旋转不变量 d_6 为

$$d_6(i, j) = \sum_{m=-l}^l q_{lm}(i) q_{lm}^*(j), \quad (13)$$

其中 d_6 是与近邻粒子间的局部状态相关的实数, 并且满足 $-1 \leq d_6 \leq 1$. 固态结构中所有粒子对的 d_6 值均为 1. 当粒子振动时 d_6 值相应减小, 但从平均意义上看, 该值对处于晶态环境的粒子接近于 1, 而处于液态环境的粒子接近于 0. 如果粒子 i 和粒子 j 组成的粒子对的 d_6 值大于一定值 (一般取 d_6 为 0.7), 则认为粒子 i 和粒子 j 具有晶态链接. 如果一个粒子的固态链接数大于一定值 (一般取为 9), 则认为该粒子处于晶态结构中. 这样, 体系中所有处于固态结构的粒子数与体系总粒子数 N 之比定义为体系的晶化分数 f .

2.3.3. MSD 方法

MSD 是粒子离开初始位置的距离与时间的函数, 其值的计算要对体系中的所有粒子作平均, 由下式给出:

$$r_{MSD} = \langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle. \quad (14)$$

MSD 可以用来衡量粒子的运动距离随时间的变化趋势, 以判断粒子的运动是否被限制在局部区域.

3. 结果及讨论

在对带电胶体晶体的布朗动力学模拟中, 粒子间作用势采用 Yukawa 势的形式, 体系的初始状态为立方体模块中随机密堆积排列的 N ($N = 4000$) 个粒子. 在本文的模拟中, 我们选取的带电胶体粒

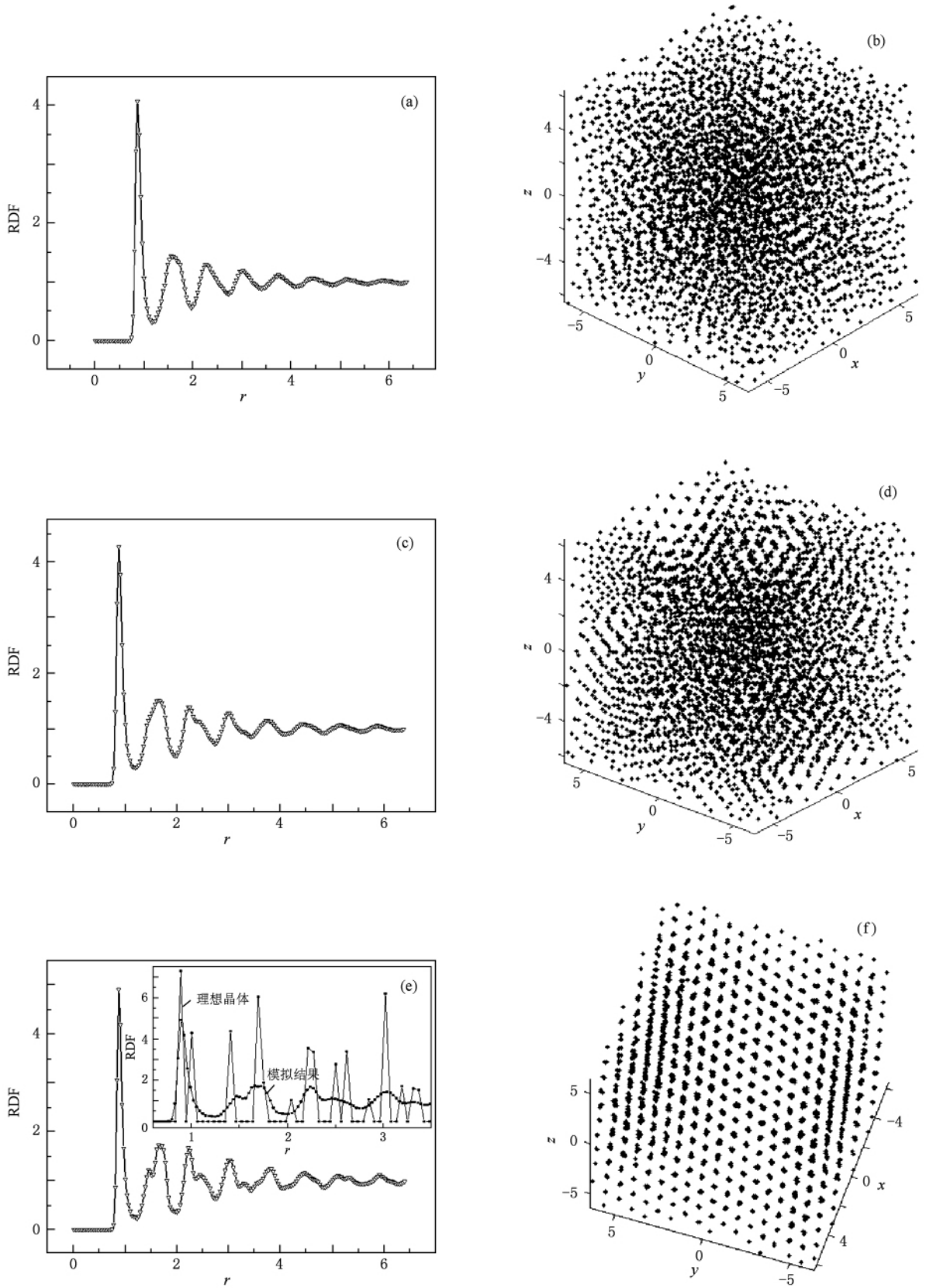


图3 带胶体晶体不同时刻的 RDF 曲线和体系的瞬时构型 模拟参数为 $d=0.0222$, $\mu\kappa=0.72$, $\rho\epsilon=400$, $N=4000$. (a) $t=2.6$ 时刻的 RDF 曲线, (b) $t=2.6$ 时刻的瞬时构型, (c) $t=7.8$ 时刻的 RDF 曲线, (d) $t=7.8$ 时刻的瞬时构型, (e) $t=26.0$ 时刻的 RDF 曲线(内插图为模拟结果与理想晶体 RDF 曲线的对比), (f) $t=26.0$ 时刻的瞬时构型

子的有效直径 d_{eff} 分为两组,其中一组取 $d_{\text{eff}} = 2.8$, 2.4, 2.1 和 1.1, 大于粒子间距 1; 另一组取 $d_{\text{eff}} = 0.8$, 小于粒子间距 1. 固定有效直径后, 对不同参数下的体系分别进行模拟.

对于第一组有效直径, 以有效直径 2.8 为例. 有效直径 d_{eff} 可表示为

$$d_{\text{eff}} = a + 2 \frac{1}{\kappa}. \quad (15)$$

根据有效硬球模型的预测, 在该有效直径下体系能够形成晶体结构. 对于这一固定的有效直径, 我们选取两组参数进行模拟计算, 分别为 $d = 0.0222$, $\kappa = 0.72$, $\varepsilon = 400$ 和 $d = 0.5778$, $\kappa = 0.90$, $\varepsilon = 400$. 其中粒子的直径 $d = 2a$. 两组参数的模拟结果均表明, 在粒子间排斥力足够大的情况下, 随着时间的发展体系中的粒子逐渐排列出体心立方结构, 并且最终扩展到整个模拟模块. 以参数 $d = 0.0222$, $\kappa = 0.72$, $\varepsilon = 400$ 为例, 有序化过程中的 RDF 曲线变化如图 3 所示. 最终形

成的晶体结构的 RDF 曲线的峰值位置, 与同体积分数下的理想体心立方结构的峰值位置相符, 如图 3(e) 所示.

从图 3(a) 可以看出, 在模拟的初始时刻, RDF 曲线存在少量峰, 前三个峰较为明显, 之后 RDF 曲线趋于平缓, 这与瞬时构型图中显示体系仍然处于无序状态相一致. 在有序化过程中(图 3(c), (e)), RDF 曲线的第二峰和第三峰的峰值有明显增加. 相应地, 瞬时构型(图 3(d)) 中显示出模拟模块的不同区域都出现了体心立方结构. 局部结构的放大视图如图 4 所示. 体系最终结构的 RDF 曲线有数个明显的峰, 其位置与同样数密度下理想体心立方晶体结构的峰位相符合, 见图 3(e). 所不同的是, 由于随机力的作用, 粒子在平衡位置附近振动, RDF 曲线的各个峰都具有一定的宽度. 第一个峰对应的横坐标位置是 0.88, 与理想体心立方晶体结构第一近邻粒子的位置一致, 且这一数值在结晶过程中没有变化. 第一个峰的峰值稳定在 4.85 左右.

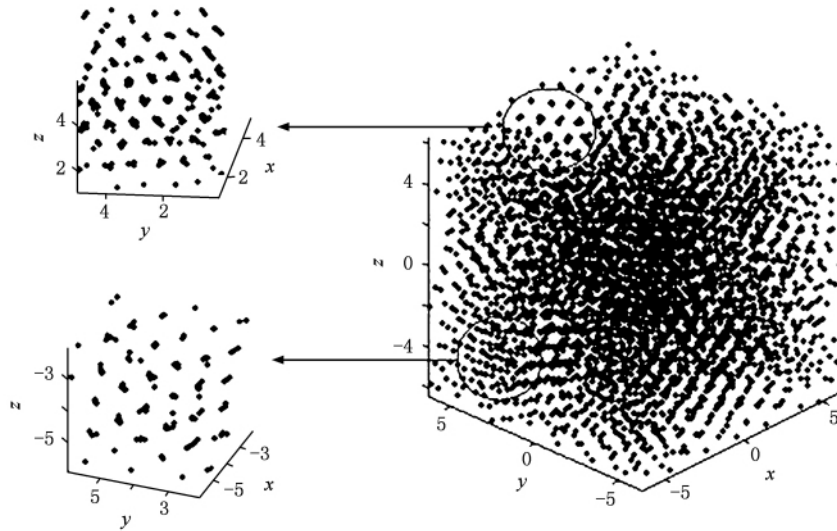


图 4 瞬时构型中体心立方结构及局部放大

图 5 所示为晶化分数 f 和全局序参数 Q_6 随时间 t 的变化. 从图 5 可以看出, 随着有序化过程的开始, 晶化分数 f 和全局序参数 Q_6 都开始增加, 并逐渐达到稳定的最高值. 在 $t = 16.8$ 到 $t = 26.0$ 之间, 晶化分数 f 的平均值为 1.00, 全局序参数 Q_6 的平均值为 0.39.

需要指出的是, 排斥力的大小对模拟结果也有影响. 保持模拟参数 $d = 0.0222$, $\kappa = 0.72$ 不变, 将参数 ε 的值由 $\varepsilon = 400$ 降低为 $\varepsilon = 100$ 时, 体系进行多次长时间的模拟得到了相似的结果. 模拟结果表

明, 体系基本上不能观察到有序化的趋势. 模拟后期的 RDF 曲线几乎没有变化, 第一峰的高度基本保持不变, 没有形成与晶体结构相对应的峰, 如图 6 所示. 晶化分数 f 和全局序参数 Q_6 的变化曲线如图 7 所示. 由于粒子间排斥力的作用, 体系在模拟过程中趋于均匀的无序分布, 通过键序参数方法计算得到晶化分数 f 的值超过了 0.3. 但是, 全局序参数 Q_6 的值小于 0.03, 结合 RDF 曲线可知, 体系仍然处于无序状态. 这说明在判断体系的结晶程度方面, 应结合晶化分数 f 、全局序参数 Q_6 、RDF 曲线等加以综

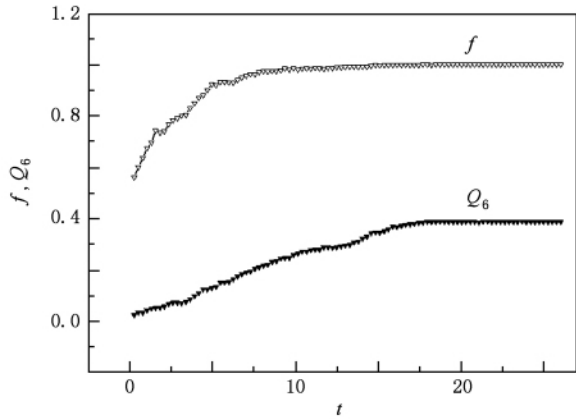


图5 当模拟参数取 $d = 0.0222$, $\kappa = 0.72$, $\varepsilon = 400$, $N = 4000$ 时, 晶化分数 f 和全局序参数 Q_6 随时间 t 的变化

合分析. 晶化分数 f 的敏感性较低, 对于均匀的无序体系仍有较高的值. 而全局序参数 Q_6 则敏感性较高, 有序体系的粒子振动也会明显降低其数值.

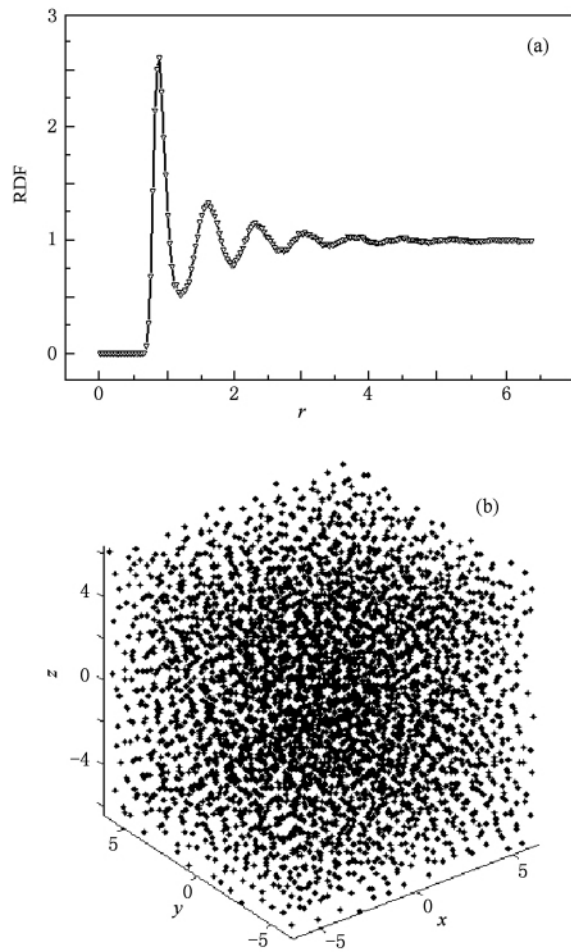


图6 在 $t = 26.0$ 时刻的 RDF 曲线和体系瞬时构型. 模拟参数为 $d = 0.0222$, $\kappa = 0.72$, $\varepsilon = 100$, $N = 4000$. (a) $t = 26.0$ 时刻的 RDF 曲线, (b) $t = 26.0$ 时刻的瞬时构型

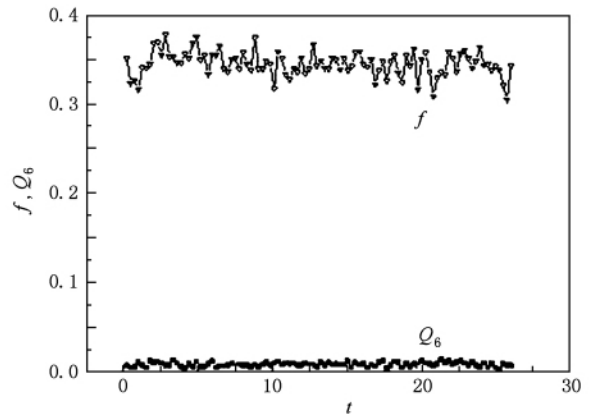


图7 当模拟参数取 $d = 0.0222$, $\kappa = 0.72$, $\varepsilon = 100$, $N = 4000$ 时, 晶化分数 f 和全局序参数 Q_6 随时间 t 的变化

当参数 $d = 0.0222$, $\kappa = 0.72$ 而 ε 值不同时, MSD 曲线的长时间变化情况如图 8 所示. 当 $\varepsilon = 400$ 时, 随着结晶化程度的提高, MSD 明显增加, 并趋于稳定值. 当 $\varepsilon = 100$ 时, MSD 一直保持增加的趋势, 显示出液态的特征. 因此, 降低排斥力的大小, 将参数 ε 的值由 $\varepsilon = 400$ 减少为 $\varepsilon = 100$, 并保持其他模拟参数不变, 体系不能够实现由无序向有序的发展, 而是仍然处于无序的液态结构. 这表明代表排斥力强度的参数 ε 也是带电胶体体系有序化转变的影响参数之一. 较大的 ε 值意味着粒子间具有较强的排斥力, 是形成有序结构的必要条件. 而减小 ε 值后, 则不利于有序结构的形成. 这一结果也与实验事实相一致, 实验上一般采用具有强排斥力的带电胶体粒子来制备胶体晶体^[13].

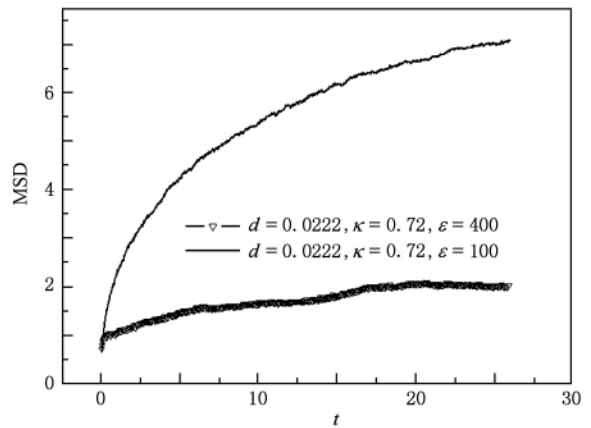


图8 带电胶体体系在不同参数下 MSD 随时间 t 的变化 $N = 4000$

对于第二组有效直径 $d_{\text{eff}} = 0.8$, 固定该有效直

径后,我们选取了两组参数进行模拟计算. 结果显示,对于参数 $d = 0.1103$, $\kappa = 2.9$, $\varepsilon = 600$, 体系仍然能够观察到有序结构的形成. 而对于参数 $d = 0.40$, $\kappa = 5.0$, $\varepsilon = 600$, 多次长时间的模拟结果均表明体系仍处于无序的状态. 对比两组参数可以看出,当有效直径小于粒子间距时,较小的 κ 值 ($\kappa = 2.9$) 有利于有序结构的形成,而 κ 值太大 ($\kappa = 5.0$)

则不能形成有序结构. 这是因为 κ 值增大后,相当于 Yukawa 势的作用范围减小,从而不利于有序结构的形成^[27]. 因此,当 d_{eff} 的值小于粒子间距时,并不能作为判别体系是否能够形成有序结构的参数.

在本文的布朗动力学模拟中,对有效直径 d_{eff} 进行了多次取值,分别为 2.8, 2.4, 2.1, 1.1 和 0.8. 模拟得到的结果如表 1 所列.

表 1 当有效直径 d_{eff} 为 2.8, 2.4, 2.1, 1.1, 0.8 时,不同参数下的模拟结果

d_{eff}	d	κ	ε	模拟结果
2.8	0.0222	0.72	400	体心立方结构
2.8	0.5778	0.90	400	体心立方结构
2.8	0.0222	0.72	100	无序
2.4	0.0471	0.85	400	体心立方结构
2.4	0.1778	0.90	400	体心立方结构
2.4	0.5818	1.10	400	体心立方结构
2.1	0.1000	1.00	400	体心立方结构
2.1	0.4333	1.20	400	体心立方结构
2.1	0.5615	1.30	400	体心立方结构
1.1	0.1000	2.00	400	体心立方结构
1.1	0.1476	2.10	400	体心立方结构
1.1	0.1909	2.20	400	体心立方结构
0.8	0.1103	2.90	600	体心立方结构
0.8	0.4000	5.00	600	无序

综合以上模拟结果并结合有效硬球模型判据可知:对于带电粒子胶体晶体的形成,当有效直径 d_{eff} 大于粒子间距时,模拟中胶体晶体的形成与有效硬球模型判据基本一致,可以将 d_{eff} 作为重要的判别参数,但仍需要强调排斥力的大小,即参数 ε 的作用. 而当 d_{eff} 小于粒子间距时,模拟结果与有效硬球模型判据并不一致,因为此时在 κ 值较小时仍然能够形成有序结构,而在 κ 值较大时则不能形成有序结构.

4. 结 论

根据有效硬球模型判据对胶体晶体形成条件的预测,当带电胶体粒子的有效直径 d_{eff} 大于体系的粒子间距时能够形成胶体晶体,而当有效直径 d_{eff} 小于体系的粒子间距时则不能形成有序结构. 在对带电粒子胶体体系的布朗动力学模拟中,有针对性地选取有效直径 d_{eff} 大于和小于粒子间距,分别为 2.8, 2.4, 2.1, 1.1 和 0.8, 对不同参数 (d ,

κ , ε) 下具有 Yukawa 作用势的带电粒子胶体体系进行了模拟. 结果表明:当有效直径 d_{eff} 大于粒子间距时,固定有效直径而改变参数 d 和 κ 的值并选取足够大的 ε 值,体系均实现了由无序向有序状态的发展. 通过 RDF 曲线和键序参数方法的分析可知,形成的有序结构为体心立方结构,符合带电胶体晶体相图的预测^[27],也与有效硬球模型判据相一致. 当有效直径 d_{eff} 小于粒子间距时,有序结构的形成与 κ 值有关. 在 κ 值较小 ($\kappa = 2.9$) 的情况下仍然能够观察到有序结构的形成;增大 κ 值后 ($\kappa = 5.0$),则不能观察到体系的有序化. 此时,不能将有效直径 d_{eff} 作为判别体系是否形成有序结构的参数.

根据布朗动力学模拟的结果,在评价带电胶体体系是否能够形成有序化结构方面,有效直径 d_{eff} 可以作为重要的参考参数,显示出有效硬球模型判据合理的一面. 同时, ε 和 κ 作为 Yukawa 作用势的参数,所起的作用也不可忽略,表明该判据也具有一定的片面性. 带电胶体体系有序化结构的形成受到

多种因素的影响,是非常复杂的过程,对于深入认识胶体体系形成有序化结构的机理还需要做进一步的研究.

- [1] Van Blaaderen A, Ruel R, Wiltzius P 1997 *Nature* **385** 321
- [2] Yablonovitch E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2059
- [3] Velikov K P, Christova C G, Dullens R P A 2002 *Science* **296** 106
- [4] Pusey P N, van Megen W 1986 *Nature* **320** 340
- [5] Pusey P N, van Megen W, Bartlett P, Ackerson B J, Rarity J G, Underwood S M 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 2753
- [6] Russel W B 2003 *Nature* **421** 490
- [7] Russel W B, Saville D A, Schowalter W R 1989 *Colloidal Dispersions* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [8] Hynninen A P, Dijkstra M 2003 *Phys. Rev. E* **68** 021407
- [9] Schätzel K 1996 *Ordering and Phase Transitions in Charged Colloids* (New York: Wiley-VCH)
- [10] Frenkel D 2002 *Science* **296** 65
- [11] Tata B V R, Ise N 1998 *Phys. Rev. E* **58** 2237
- [12] Grier D G, Crocker J C 2000 *Phys. Rev. E* **61** 980
- [13] Liu L, Xu S H, Liu J, Duan L, Sun Z W, Lu 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]
- [14] Liu L, Xu S H, Liu J, Sun Z W 2008 *J. Coll. Interf. Sci.* **326** 261
- [15] Xu S H, Zhou H W, Sun Z W, Xie J C 2010 *Phys. Rev. E* **82** 010401
- [16] Liu L, Xu S H, Sun Z W, Duan L, Xie J C, Lin H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7367 (in Chinese) [刘 蕾、徐升华、孙祉伟、段俐、解京昌、林 海 2008 物理学报 **57** 7367]
- [17] Dixit N M, Zukoski C F 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 1531
- [18] Okubo T 1994 *Langmuir* **10** 3529
- [19] Okubo T, Tsuchida A 2002 *Forma* **17** 141
- [20] Ishikawa M, Okubo T 2001 *J. Cryst. Growth* **233** 408
- [21] Xu S H, Sun Z W 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 144903
- [22] Gu L Y, Xu S H, Sun Z W, Wang J T 2010 *J. Coll. Interf. Sci.* **350** 409
- [23] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquid* (Oxford: Clarendon Press)
- [24] Ermak D L, McCammon J A 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 1352
- [25] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M 1983 *Phys. Rev. B* **28** 784
- [26] ten Wolde P R, Ruiz-Montero M J, Frenkel D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2714
- [27] Kremer K, Robbins M O, Grest G S 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 2694

A Brownian dynamic simulation to verify the effective hard-sphere model criterion for the formation of charged colloidal crystals^{*}

Gu Ling-Yun Xu Sheng-Hua Sun Zhi-Wei[†]

(Key Laboratory of Microgravity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 3 March 2011; revised manuscript received 29 June 2011)

Abstract

The mechanism for the formation of colloidal crystals in charge-stabilized colloids is more complicated than that of hard-sphere colloidal crystals. And there is still lack of available criterion for the formation of charged colloidal crystals. The effective hard-sphere model suggests a criterion in which the effective diameter is used as a crucial parameter. In order to test the validity of this criterion, the characteristics of charged colloidal crystals with different effective diameters are investigated using Brownian dynamics simulations in this study. The crystallization behaviors with different geometric particle diameters and repulsive forces are also studied with some fixed effective diameters. In the simulation, the time evolution of crystallization process and the crystal structure during the simulation are characterized by means of the radial distribution functions and bond-order parameters. The results show that the effective hard-sphere model criterion has its reasonableness to some extent. However, the effective diameter cannot be used as the only parameter that influences the formation of charged colloidal crystals. The influence of other parameters should also be taken into account, which indicates that the criterion is one-sided.

Keywords: Brownian dynamics simulations, charged colloidal crystals, effective hard-sphere model

PACS: 64.75.Xc, 82.70.Dd, 83.10.Mj

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10972217, 11032011) and the Main Direction Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJCX2-YW-L08).

[†] Corresponding author. E-mail: sunzw@imech.ac.cn