

多分散性对超软球体系结晶行为的影响

赵 璨¹, 孙广凯¹, 雷博程¹, 张丽丽¹, 孙昭艳^{1,2}, 朱有亮^{1,3}

(1. 伊犁师范大学物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000;

2. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;

3. 吉林大学化学学院, 超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

摘要 超软相互作用的粒子堆砌体系能够表现出微相分离、重入熔融和单结构相变等复杂的相行为。近年来, 超软球体系的各种性质引起了研究人员的关注, 但对这类物质结晶行为的研究仍面临困难。本文利用分子动力学模拟方法探索了超软球体系中聚集体的静态结构和扩散行为。研究发现, 单分散性的超软球体系会形成簇晶, 具有分散性的超软球体系聚集态结构发生了显著转变; 多分散性会降低结晶性, 在高分散度下体系中形成簇玻璃结构。通过观测多分散体系的扩散行为发现, 体系在低温下无长程扩散现象, 而在高温下出现明显的扩散现象。

关键词 超软粒子; 结晶; 分子动力学; 多分散性

中图分类号 O648

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240388

Crystallization Behaviors of Polydisperse Ultra-soft Spherical System

ZHAO Can^{1*}, SUN Guangkai¹, LEI Bocheng¹, ZHANG Lili¹,
SUN Zhaoyan^{1,2}, ZHU Youliang^{1,3*}

(1. Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures of Condensed Matter Physics,
College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

3. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry,
Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract The systems of particles with ultra-soft potential interactions show complex phase behaviors, such as micro phase separation, reentrant melting and single phase change. In recent years, ultra-soft interaction system draws broad interest of research, but the crystallization behavior of this kind of material is still an open question. In this work, we use the molecular dynamics simulation method to investigate the static structures, diffusion and cluster living time of the ultra-soft spherical systems. By increasing dispersion of sphere size, the crystal structure gradually alters from cluster crystal to cluster glass. By analyzing the diffusion behavior of the polydisperse system and the lifetime of the dimer, it is found that the system has no long-range diffusion at low temperature, but obvious diffusion phenomenon occurs at high temperature. The lifetime of the dimer decreases upon the increase of temperature, or the

收稿日期: 2024-08-15. 网络首发日期: 2024-10-25.

联系人简介: 赵 璨, 女, 硕士, 讲师, 主要从事凝聚态高分子材料方面的研究. E-mail: zhaocanqq@sina.com

朱有亮, 男, 博士, 研究员, 主要从事分子动力学模拟方法和软件开发方面的研究. E-mail: youliangzhu@jlu.edu.cn

基金项目: 伊犁师范大学一般科研项目(批准号: 2021YSYB104)、大学生创新创业项目(批准号: S202210764017)和伊犁师范大学提升学科综合实力专项项目(批准号: 22XKZY17)资助.

Supported by the General Scientific Research Projects of Yili Normal University, China(No.2021YSYB104), the College Student Innovation and Entrepreneurship Project, China(No.S202210764017) and the Special Project of Yili Normal University to Enhance the Comprehensive Strength, China(No.22XKZY17).

increase of dispersion.

Keywords Ultrasoft particle; Crystallization; Molecular dynamics; Polydispersion

范德瓦尔斯相互作用可以很好地描述粒子之间具有的强排斥作用^[1]. 但铯金属、星状聚合物、偶极球、电子气泡和旋转玻色气体等粒子之间的相互作用是软排斥作用^[2-6]. 这些软核相互作用体系表现出微相分离、重入熔融和单结构相变等复杂的相行为^[7], 且不能简单地用范德瓦尔斯相互作用描述, 因此, 人们对超软球体系行为产生了极大的兴趣^[8-12].

超软势是各向同性的排斥作用, 即使粒子完全重叠, 该势能也是一种有限强度的势能, 包括高斯势、谐波势和赫兹势等. 对于超软球体系模型, 研究人员明确证明了簇晶相的存在, 即晶格位点由一簇粒子组成, 而不是单个粒子, 其中大多数研究都集中在广义指数模型(GEM)上^[13-16], 其形式是 $\phi(r) = \varepsilon \exp[-(r/\sigma)^n]$ ^[17], 当 $n=2$ 时被称为高斯核模型(GCM)^[18], 其傅里叶变换为正, 形成立方晶体, 最终重入熔融; 而所有 GEM- n ($n>2$) 的体系傅里叶变换均为负, 因此预测在高温下会形成多重占据晶体^[19].

目前, 人们对于超软球体系在多种分散性下的变化了解较少, 而多分散性对于结晶结构具有重要影响, 对实际超软粒子设计具有重要意义. 因此, 本文采用分子动力学模拟方法研究了多分散性对广义指数模型(GEM-4)超软球体系低温下相行为的影响和温度变化对多分散性体系形成聚集体的扩散行为的影响.

1 理论模型和计算方法

利用分子动力学模拟方法探究了超软球体系的结晶行为, 模拟使用的能量和长度的基本单位分别为 ε_0 (超软粒子的相互作用能量) 和 σ_0 (超软粒子的尺寸). 粒子之间的相互作用势 $\phi(r)$ 为广义指数势能:

$$\phi(r) = \varepsilon \exp[-(r/\sigma)^n] \quad (1)$$

式中: r 为超软粒子之间的距离; ε 和 σ 分别为能量和长度; 指数参数 $n=4$; 约化温度为 T ($T=K_B T_{\text{real}}/\varepsilon_0$); 约化时间单位为 τ ($\tau=\sigma_0 \sqrt{m_0/\varepsilon_0}$, 其中 m_0 为基本质量单位). 模拟的超软球体系盒子边长为 $L_x=L_y=L_z=30\sigma_0$, 总粒子数 $N=27000$, 并采用周期性边界条件. 该体系使用的是 NVT 系综, 热浴为 Nosé-Hoover 热浴法. 模拟过程中使用的时间步长为 0.001τ , 共模拟了 1.4×10^8 步, 每经历 1×10^6 步记录一次该体系的物理性质. 为了得到相对规整和稳定的二聚体簇晶结构, 选取了热力学相图上数密度 $\rho=1$, $T=0.02$ 的体系作为终态进行模拟研究^[20]. 经过多次尝试最终确定了 GEM-4 超软球体系从 $T=0.07$ 的无序状态依次经过两次高温退火 (高温平台 $T=0.09$, 低温平台 $T=0.02$) 得到热力学相图中的终态结构. 其中该过程的降温和升温过程都是线性过程, 速率均为每步 1×10^{-8} 约化温度, 具体过程如图 1 所示.

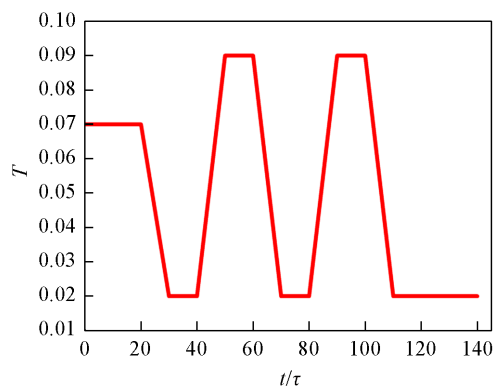


Fig. 1 Crystallization annealing path of monodisperse system

2 结果与讨论

2.1 单分散超软球体系的结晶行为

经过上述模拟方法得到了超软球体系的终态. 该体系的晶型比例分析选用了 OVITO 软件中 Adaptive common neighbor analysis (a-CNA) 模块. 图 2 为模拟得到的晶体排列结果. 由于 GEM-4 势体系

在数密度 ρ 为1时粒子几乎全部以二聚体的形式存在,因此,以聚集体中粒子的平均质心位置作为结构分析的对象. a-CNA 模块分析将体系中的粒子分为六方密堆积晶体(HCP)、面心立方晶体(FCC)、体心立方晶体(BCC)、二十面体配位晶体(ICO)和缺陷粒子结构(Others)等5种类型. 本文研究发现,该体系在温度 $T=0.02$,数密度 $\rho=1$ 时形成了稳定的晶体结构,图中绿色粒子表示的FCC+HCP晶型占大多数,数量较少的BCC晶型较均匀地分散在体系中,而Others形成分立或者连通的群落分布在FCC+HCP晶区的边缘. 理论上,FCC晶型的堆积密度最高而且热力学上也更加稳定,但在体系结晶过程中,FCC晶区中总是伴有HCP晶型(二者对称性相似且同为三维密堆结构),因此,在接下来的讨论中将HCP和FCC所占的比重加和作为同一种晶型来统计. 本文采用该方法共模拟了11组平行样本,并对这些样本的结晶情况进行了统计平均,结果如图3所示. 统计结果表明HCP+FCC晶型比例约为80%,BCC晶型比例约为5%,Others的比例约为15%,统计平均结果与图3结果类似,并且体系的总结晶度比较高.FCC和HCP晶型在结晶占主导说明本文筛选出的结晶升降温路径可以较好地得到稳定的二聚晶体.

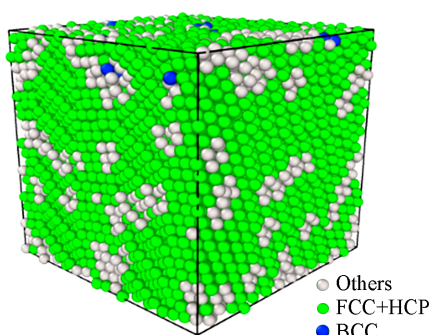


Fig. 2 Morphology of centroid arrangement of cluster crystals in monodisperse ultra-soft spherical system

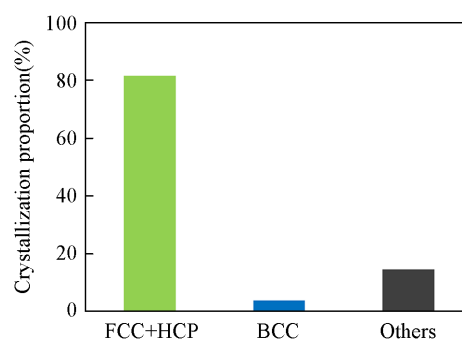


Fig. 3 Statistical diagram of crystallization proportion of monodisperse ultra-soft spherical system

2.2 多分散超软球体系的结晶行为

真实体系中粒子的尺寸总是分布在一定范围内,分散程度不均一. 研究表明,二分散的广义赫兹势超软球体系的簇晶结构会随着分散性指数的改变而改变,较高的分散性指数甚至会导致体系形成簇玻璃结构^[21]. 本文在GEM-4超软球体系中引入了高斯型的尺寸多分散指数(体系中粒子的直径 x 服从高斯分布),研究多分散性对簇晶结构形成和组成产生的影响. 图4为GEM-4超软球体系在分散性指数 $p=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ 和 0.10 等几种情况下的径向分布函数图. 可以看出,在分散性指数较低时($p=0\sim 0.05$)的径向分布函数有几个明显的特征峰,并且第1个峰较尖锐,这是因为在这几种分散程度下体系发生了结晶行为;而在分散性指数较高($p=0.07\sim 0.10$)时,径向分布函数近程的特征峰变得平缓直至消失,并且图像在长程中几乎平行于 x 轴,表明此时体系已经进入簇玻璃相,呈现无序状态. 由径向分布函数图可基本确定簇晶相与簇玻璃相边界会在分散性指数 $p=0.05$ 时出现.

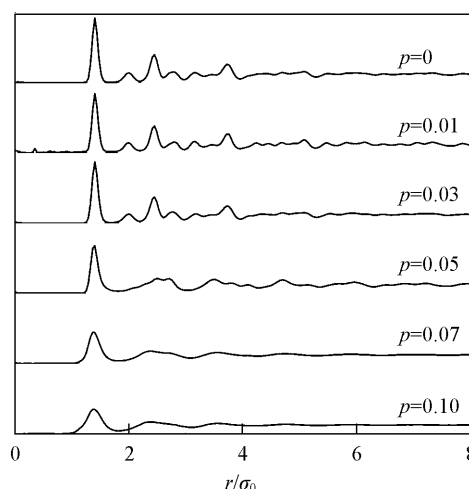


Fig. 4 Diagrams of radial distribution function $[g(r)]$ of polydisperse ultra-soft spherical system

为了进一步了解不同分散性体系簇晶结构的差异,本文研究了多分散超软球体系的具体形貌. 这些图像均通过利用OVITO软件中的a-CNA模块分析体系的晶体排列情况得出. 本次模拟实验共有11组平行样本,图5为其中一组样本的最终结果. 由图5可以看出,在分散性指数为 0.01 和 0.03 时,

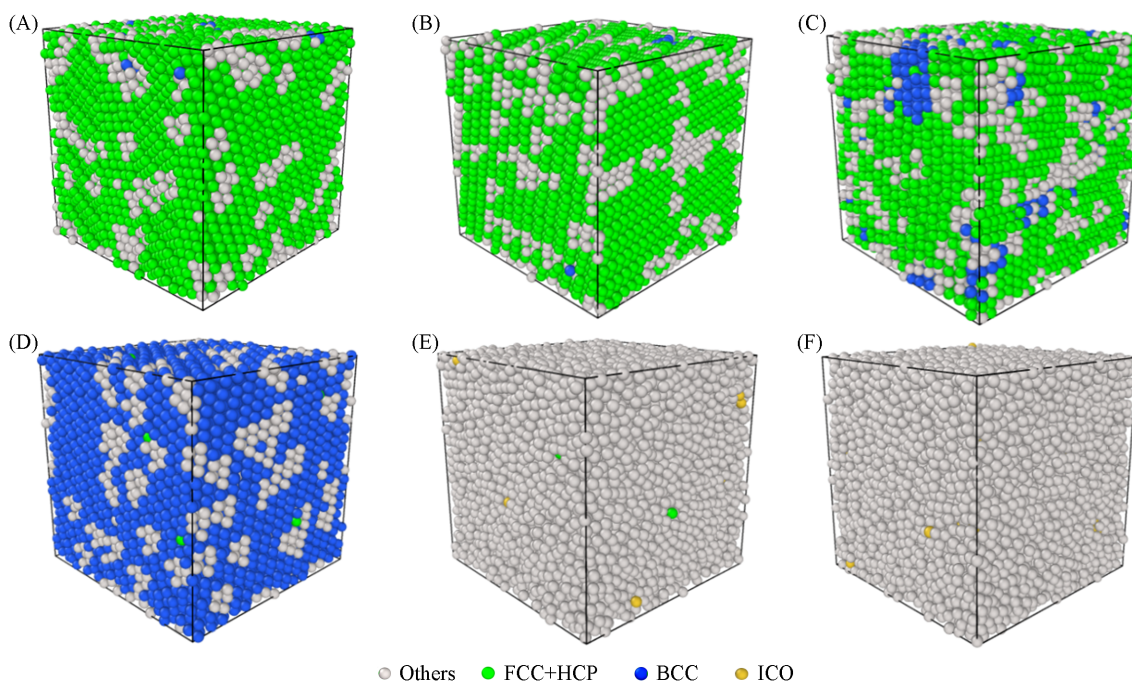


Fig. 5 Schematic diagram of crystallization of a polydisperse ultra-soft spherical system
 p : (A) 0; (B) 0.01; (C) 0.03; (D) 0.05; (E) 0.07; (F) 0.10.

体系以 FCC 和 HCP 晶型为主导(图中显示绿色粒子), 对比图 2 中单分散体系的结晶结果发现, 当引入的分散性指数较低时, 多分散程度的变化对超软球体系的结晶结果影响不大. 当分散性指数增大至 0.05 时, 体系的晶型由 FCC 和 HCP 晶型向 BCC 晶型(图中显示的蓝色粒子)转变. 由图 5(E)和(F)可见, 当分散性指数升至 0.07 和 0.10 时, 体系最终呈无序玻璃态.

统计了这 11 组平行样本在分散性指数 0~0.10 之间各个晶型的比例变化以及体系结晶度的变化. 由图 6 可以看出, 在分散性指数为 0~0.05 之间时, 体系的总体结晶度并未发生明显变化; 而在分散性指数为 0.05~0.06 之间时, 体系的结晶度急速下降, 直到总结晶度为 0(图中黑色折线变化图线). 从整体结晶度曲线也可以看出, 在分散性指数为 0~0.05 之间的低分散区, 出现了 FCC 和 HCP 晶型占优势向 BCC 晶型占优势的转变, 主要的转变点在分散性指数为 0.05 时. 在晶型转变过程中体系会经历一段过渡区, 即在分散性指数为 0.05~0.06 之间出现晶型比例误差变化较大的现象. 随着分散性指数的升高, 体系的结晶度下降, 晶体结构由晶相向无序相过渡, 直到变为完全无序状态. 结合图 4 结果发现, 当分散性指数从低到高变化时, 径向分布函数的峰由尖锐变为平滑, 在体系从结晶向无序转变的过程中, 特征峰的平滑程度更明显, 这些结果表明分散程度对于超软球体系结晶性质的影响十分显著.

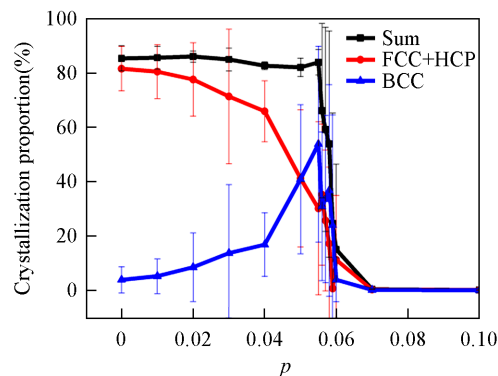


Fig. 6 Statistical diagram of crystallization proportion of polydispersed ultra-soft sphere system

体系内部聚集体变化的统计结果如图 7 所示, 图中横坐标为分散性指数, 纵坐标为各种聚集体的比重, 其中 Cluster- n 表示含有 n 个粒子的聚集体. 当分散性指数在 0~0.05 之间时, 体系基本上是二聚体, 结合图 5 结果发现, 体系在分散性指数较低时(晶区), 形成二聚的 FCC 晶体(FCC-2)或二聚的 BCC 晶体(BCC-2). 当分散性指数升至 0.05~0.10 之间时, 聚集体数量变化曲线中二聚体数量占比下降, 四聚体的数量相应地增加. 在这种分散程度中, 体系的有序度有所降低, 结合体系在相应情况下内部的

形貌图发现,体系在这些聚集体中依然以无序二聚体为主. 四聚体数量增多是由于在数密度不变的情况下,相对于晶体结构,簇玻璃中二聚体彼此之间接近的概率更高. 如果两个二聚体中的粒子彼此接近,且距离小于0.4,就会被程序判断为四聚体. 该体系中的四聚体实际上由2个二聚体组成,四聚体是由于热运动短暂出现的非稳态结构,本质上还是二聚体. 可见,当温度 $T=0.02$ 、数密度 $\rho=1$ 时,在单分散超软球体系中引入不同的分散性并不会影响体系形成二聚体.

上述研究表明,多分散超软球体系在温度 $T=0.02$ 、数密度 $\rho=1$ 时的结构存在明显差异. 在分散程度较低(p 在 0~0.05 之间)时,多分散体系结晶的主导晶型会随着分散性指数的增加从 FCC+HCP 晶型为主导转变为以 BCC 晶型为主导. Voronoi 分析法^[22]是一种几何分析方法,该方法通过粒子的 Voronoi 多面体的面数量来确定近邻粒子数量(即其配位数). Voronoi 多面体的几何形状反映了近邻粒子的排列特征,因此本文对二聚体中的平均直径与二聚体所属元胞的 Voronoi 体积的相关性进行了分析,希望借此方式找到晶型转变的可能原因. 图 8 示出了分散性指数为 0.01, 0.03, 0.05 和 0.08 时粒子的 Voronoi 体积和平均直径之间的相关性. 当分散性指数为 0.01 时,体系中大多数粒子是 HCP 或 FCC 的对称性,粒子的 Voronoi 体积和平均直径之间的相关性并不高. 并且此时无序排列的粒子数量较少,这种无序排列的粒子的 Voronoi 体积分布较大,多为晶区边沿的缺陷粒子. 当分散性指数增加到 0.05 时,体系中的主要晶型转变为以 BCC 晶型为主,此时 Voronoi 体积与平均直径之间的正相关性变得较显著(平均直径越大的粒子其 Voronoi 体积也会越大). 当分散性指数继续增加到 0.08 时,体系中主要是无序排列的粒子,此时 Voronoi 体积与平均直

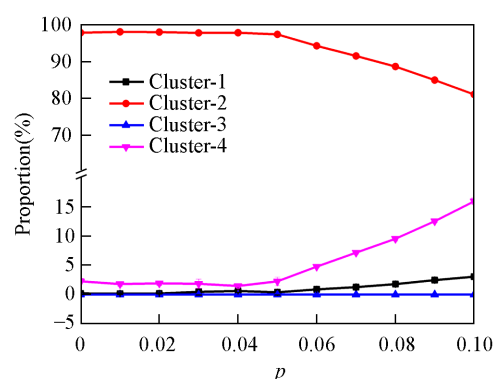


Fig. 7 Statistical diagram of cluster proportion(ratio of the number of particles in a type of aggregates to the total number of particles in the system) in poly-dispersed ultra-soft sphere system

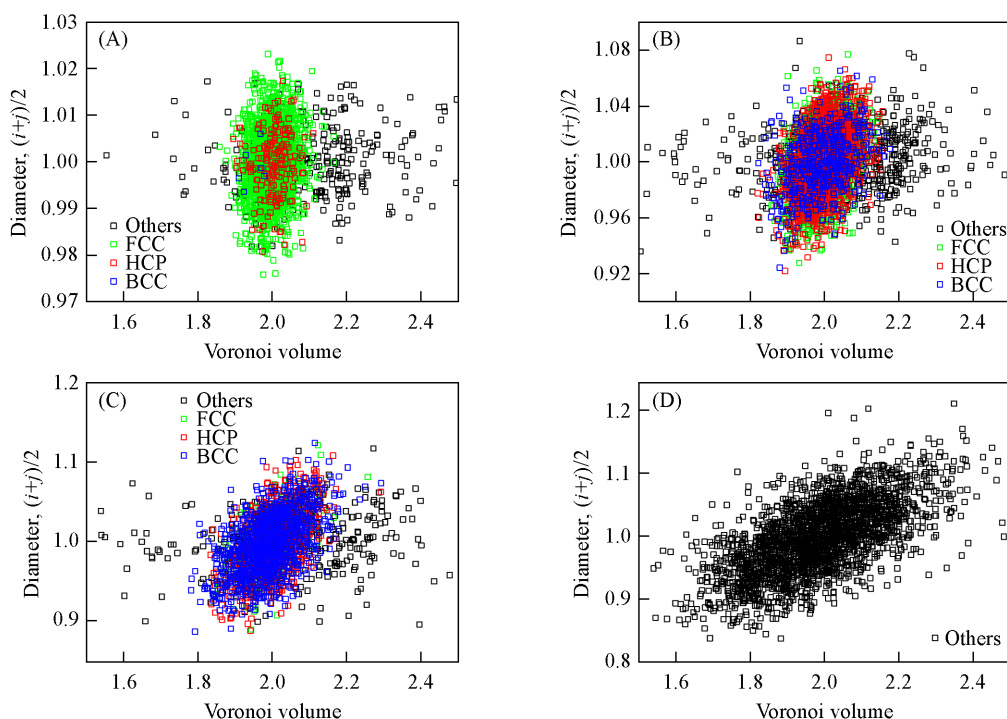


Fig. 8 Correlation analysis diagram of Voronoi volume and particle diameter in a polydisperse ultra-soft spherical system

i and j represent particle indices. p : (A) 0.01; (B) 0.03; (C) 0.05; (D) 0.08.

径之间的正相关变得十分明显. 本文认为, 在分散性指数较低时, 由于二聚体之间的尺寸差异不大, 其晶型排列依然可以保持和单分散情况下一致, 体系均以 HCP 和 FCC 晶型为主. 而且由于这两种晶型排列的空间利用率高, Voronoi 体积分布几乎不受二聚体尺寸的影响. 当二聚体的尺寸差异近一步增加时, 相对于中心粒子与最近邻粒子(均为 12 个)距离相等 HCP 和 FCC 晶型来说, BCC 晶体由于中心粒子与周围近邻粒子的距离存在两种境况, 更适合不同分散的情况, 因此在分散性逐渐升为 0.05 时的过程中, BCC 晶型的数量增多, 并成为体系在 $p=0.05$ 时主要的晶型结构. 当分散程度继续升高时, 粒子的大小差异太大, 不易形成晶体结构, 所以体系内的二聚体呈无序排列, 此时二聚体的 Voronoi 体积与二聚体尺寸呈现自然的正相关性.

2.3 多分散超软球体系的动力学行为

通过粒子均方位移 [MSD, $\Delta r^2(t)$] 考察体系在不同温度时的扩散行为, 以更全面了解多分散超软球体系聚集态的性质. 其中均方位移表达式如下:

$$\Delta r^2(t) = \langle [r(t_0 + t) - r(t_0)]^2 \rangle \quad (2)$$

式中: r 为位移; t 为时间. 本文选择了 3 个分散性指数 ($p=0, 0.01, 0.10$) 和 3 个温度 ($T=0.02, 0.07, 0.09$) 作为代表来考察体系的扩散行为.

图 9 为多分散超软球体系在不同温度下的均方位移图, 其中横坐标 t 表示时间. 从图 9 可以看出, 在 $T=0.02$ 的低温条件下, 超软球体系在经过短时间的弹道区后, 不同分散性指数体系的 MSD 曲线高度几乎不随时间发生变化. 这一现象说明, 虽然分散性指数会导致体系中二聚体的堆积结构出现明显的差异, 但是体系都缺乏长程的扩散行为. 结合 2.2 节中对多分散超软球体系结构的分析结果可知, 在低温条件下, 单分散和分散性指数较低的体系会形成有序度较高的簇晶体; 而分散性指数较高的体系由于长程扩散行为消失, 导致此时处于簇玻璃状态. 在高温 ($T=0.09$) 时, 不同的分散程度体系的 MSD 曲线形状基本相似, 在时间足够长的时候都进入了正常扩散区. 在 $T=0.07$ 时, 单分散和分散性指数较低的体系中长程扩散的行为被显著地抑制, 而分散性指数较高的体系则出现了与之相反的长程扩散行为. 结合此时体系的结构分析结果发现, 与分散性指数较高的体系不同, 此时单分散和分散性指数较低的体系中出现了大量的有序结构, 这些有序结构的出现使得粒子丧失了长程扩散的能力. 当分散程度升高时, 由于粒子直径的较大差异会对体系结晶起到抑制作用, 分散性指数较高的体系在 $T=0.07$ 时还可以继续保持液体状态.

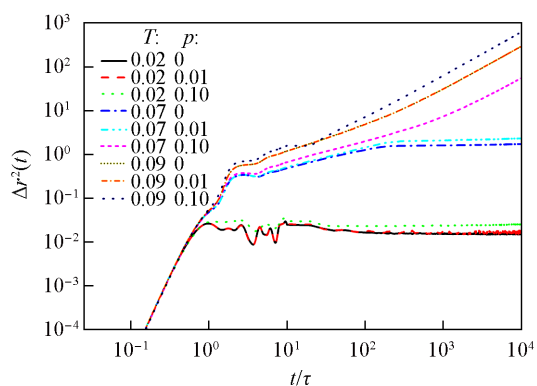


Fig. 9 Mean azimuth shift of polydisperse ultra-soft spherical system at different temperature

3 结 论

利用分子动力学模拟方法研究了多分散的 GEM-4 超软球体系的簇晶的形成过程和聚集体的动力学行为. 通过对体系低温时结晶退火路径的设计, 发现 GEM-4 超软球体系出现了以二聚体结构为主的稳定的簇晶结构, 分子动力学模拟与蒙特卡洛 (MC) 模拟方法得出的结果类似, 为多分散的 GEM-4 体系簇晶形成过程的研究提供了基础. 目前得到的单分散超软球体系的簇晶结构为引入不同分散性指数后簇晶的形态变化提供了参照. 在同等条件下的单分散体系的基础上引入了一定的分散性, 发现在分散性指数较低条件下, 体系仍然是簇晶结构, 但是晶型组成出现了转变, 即由以 HCP+FCC 晶型为主转变为以 BCC 晶型为主. 随着分散性指数的增加, 体系会经过一个有序向无序转变的过渡区, 随后形成簇玻璃结构. 通过分析粒子的 Voronoi 体积和粒子直径之间的相关性发现, 在簇晶体系中, 中间分散性体系中二聚体尺寸与 Voronoi 体积的正相关性较明显. 这种现象的发生可能是上述晶型转变的原

因. 从体系 MSD 曲线图中看出体系在低温($T=0.02$)下无长程扩散现象, 而在高温($T=0.10$)下会出现明显的扩散现象. 基于 Miyazaki 二分散广义赫兹势体系的研究, 本文分析了多分散超软球体系的结晶情况以及聚集体的动力学行为, 能够为以后多分散体系研究提供基础, 并为理解多分散超软球体系的复杂结晶行为提供重要的理论参考.

参 考 文 献

- [1] de Gennes P. G., *Soft Matter(Nobel Lecture)*, 1992, 31(7), 842—845
- [2] Gennes P. G., Badoz J., *Fragile Object: Soft Matter, Hard Science and the Thrill of Discovery*, Copernicus, New York, 1996
- [3] Gelbart W. M., Ben-Shaul A., Roux D., *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*, Springer Science & Business Media, Berlin, 1994
- [4] Chaikin P. M., Lubensky T. C., Witten T. A., *Principles of Condensed Matter. Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995
- [5] Tillack A. F., Johnson L. E., Eichinger B. E., Robinson B. H., *J. Chem. Theory Comput.*, 2016, 12(9), 4362—4374
- [6] Mandler M. J., *Philos. Psychol.*, 2008, 21(2), 207—230
- [7] Terentjev E. M., Weitz D. A., *The Oxford Handbook of Soft Condensed Matter.*, Oxford University Press, Oxford, 2015
- [8] Koshi T., Okawa K., Amagai Y., Sakamoto N., Nomura K. I., Yoshida M., *Flex Print. Electron.*, 2022, 7(2), 025008
- [9] Bhuyan P., Wei, Y., Choe M., Cho D., Lee S., Park S., *Nano Energy*, 2023, 108, 108214
- [10] Ma L., Rong J. J., Zhu Y. L. Huang Y. N., Sun Z. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, 2019, 40(1), 195—200(马兰, 容婧婧, 朱有亮, 黄以能, 孙昭艳. 高等学校化学学报, 2019, 40(1), 195—200)
- [11] Mendoza-Coto, A., Caetano D. D. S., Díaz-Méndez R., *Phys. Rev. A*, 2021, 104(1), 013301
- [12] Jeon H., Chao Y., Karpitschka S., *Phys. Rev. E*, 2023, 108(2), 024611
- [13] Poplavskyy O., Goerbig M. O., Morais S. C., *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 2009, 80(19), 2665—2668
- [14] Montes-Saralegui M., Nikoubashman A., Kahl G., *J. Phys. Condens. Matter.*, 2013, 25(19), 195101
- [15] Díaz-Méndez R., Mezzacapo F., Cinti F., Lechner W., Pupillo G., *Phys. Rev. E*, 2015, 92(5), 052307
- [16] Zhang K., Charbonneau P., Mladek B., *APS March Meeting Abstracts*, 2011, 2011, B13—015
- [17] Stillinger F. H., *J. Chem. Phys.*, 1976, 65(10), 3968—3974
- [18] Prestipino S., Saija F., Giaquinta P. V., *Phys. Rev. E: Stat. Soft Matter. Phys.*, 2005, 71(5), 50102
- [19] Lenz D. A., Blaak R., Likos C. N., Mladek B. M., *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109(22), 228301
- [20] Zhang K., Charbonneau P., Mladek B. M., *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105(24), 245701
- [21] Miyazaki R., Kawasaki T., Miyazaki K., *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117(16), 165701
- [22] Lazar E. A., Lu J., Rycroft C. H., *Am. J. Phys.*, 2022, 90(6), 469—480

(Ed.: W, K, M)