

二维胶体玻璃中玻色峰与结构无序度的关联

刘海霞 陈科 厚美瑛

Boson peaks in doped colloid glasses

Liu Hai-Xia Chen Ke Hou Mei-Ying

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 116302 (2015) DOI: [10.7498/aps.64.116302](https://doi.org/10.7498/aps.64.116302)

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[晶体相场法研究预变形对熔点附近六角相/正方相相变的影响](#)

[Effect of predeformation on the transition from hexagonal phase to square phase near the melting point using phase field crystal method](#)

物理学报.2014, 63(16): 166401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.166401>

[固体氩的晶格热导率的非简谐晶格动力学计算](#)

[Prediction of lattice thermal conductivity of solid argon from anharmonic lattice dynamics method](#)

物理学报.2013, 62(18): 186302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.186302>

[螺旋纳米带中的声子输运](#)

[Phonon transport through helix nanobelts](#)

物理学报.2011, 60(1): 016301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.016301>

二维胶体玻璃中玻色峰与结构无序度的关联*

刘海霞¹⁾ 陈科^{2)†} 厚美瑛^{1)2)‡}

1)(北京理工大学物理学院, 北京 100081)

2)(中国科学院物理研究所, 软物质物理重点实验室, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2014年12月8日收到; 2014年12月23日收到修改稿)

本文从实验上研究了胶体玻璃在相同面密度下随着体系结构无序程度的增加, 振动态密度和玻色峰的变化规律。通过调制两种不同粒径的温敏性水凝胶的数量比来改变体系的无序程度。通过分析无序体系的声子模式得到体系的振动特性。研究发现, 随着无序度的增加, 态密度在低频区域增强、玻色峰增高、玻色峰的峰值向低频区域移动。不同无序程度的样品引起玻色峰的低频声子模式都表现出准局域的特点, 且低频准局域声子模式与样品中无序结构存在关联。

关键词: 胶体玻璃, 玻色峰, 准局域模式

PACS: 63.50.Lm, 64.70.pv

DOI: 10.7498/aps.64.116302

1 引言

低频下晶体的振动态密度符合德拜模型, 态密度与振动频率成幂次关系 $D(\omega) \propto \omega^{d-1}$, 其中 $D(\omega)$ 是系统振动模式态密度、 ω 是系统的频率、 d 是体系的维度^[1]。玻璃与晶体的振动态密度不同, 玻璃在低频下会出现超过德拜模型预言的过剩振动模式^[2], 这些过剩模式在态密度和比热曲线上表现为一个异常峰, 通常称为玻色峰。玻色峰在玻璃中普遍存在^[3], 被认为是玻璃表现出独特的低温热容和热传导性能的主要原因^[4]。虽然目前人们比较普遍地接受玻色峰对应于玻璃中的低频准局域模式, 即软声子模式^[5–7], 但是在玻色峰本源问题上一直没有达到共识^[8]。有研究表明软声子模式来源于系统中存在的双势阱^[9]。有些研究者认为无序固体中的玻色峰与阻塞平衡态有很大关系, 并且已经在随机晶格的模拟中得到证实^[10–12]。还有研究表明原子玻璃中的玻色峰与晶体中的范霍夫奇点对应^[8]。

关于玻色峰的起源一直以来就是凝聚态物理的一个难题。研究玻色峰的影响因素对于理解玻色峰的起源起着重要作用。胶体体系是研究这一类无序系统的理想模型体系。胶体悬浮液的结构可以类比为原子系统的结构^[13–15]。因此胶体体系是实验中研究玻色峰有效的研究对象^[16]。用胶体玻璃研究玻色峰的变化规律, 前人已经做过很多工作。Chen等首先在胶体玻璃中观察到了软声子模式, 并研究了玻色峰的演化规律, 发现随堆积密度的减小玻色峰的峰值增大、特征频率向低频移动^[2]。Tan等通过对胶体玻璃施加不同压力实现从玻璃到多晶的转变, 发现玻色峰的峰值随压力减小而逐渐增高^[17]。Tanaka等对玻璃进行分子动力学模拟, 在各向同性的势能上加上各向异性的势能改变体系的无序程度^[18,19], 随着各向异性势能的增加玻色峰逐渐增高。然而, 到目前为止还没有实验通过直接调制体系中不同大小粒子的数目比例来研究玻色峰随无序度的变化规律。本文通过实验研究在同一面密度下胶体玻璃随无序度的增加玻色峰

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 11034010)、国家自然科学基金(批准号: 11274354, 11474327)、地震行业科研经费(批准号: 201208011)、中国科学院空间科学战略性先导科技专项(批准号: XDA04020200)和“中国千人计划(青年类)”资助的课题。

† 通信作者。E-mail: kechen@iphy.ac.cn

‡ 通信作者。E-mail: mayhou@iphy.ac.cn

的演化规律，并进一步研究玻色峰的结构起源。我们研究发现，随体系无序度的增加玻色峰的峰值增大，玻色峰的产生和样品中的无序结构有很高的相关性。

2 实验过程和方法

实验对象是两种直径大小不同的聚-N-异丙基丙烯酰胺微凝胶(poly-N-isopropylacrylamide, PNIPAM)混合体系，PNIPAM是一种随着温度升高直径会减小的温敏性微凝胶^[20–22]。利用PNIPAM的这个特点可以通过改变温度来改变样品的面密度。实验中把不同直径(25 °C时PNIPAM的直径分别是1.0 μm和1.2 μm)的两种PNIPAM粒子按照小粒子数目占总粒子数目分别为2%，9%，29%和61%的比例进行混合。混合好的粒子放在清洗干净的盖玻片中间使其成单层，用光学胶把样品封好。样品在培养箱内弛豫12 h后，在显微镜上继续弛豫3 h，然后进行实验。实验中选择远离边界和非均匀的区域进行观察，视野中粒子的个数N为2500个左右。面密度的计算用视野中粒子所占的面积除以视野的总面积(粒子的直径用动态光散射所测直径乘以90%)。二维情况下阻塞转变的面密度为84%^[5]，实验初始选择高于阻塞转变的面密度^[23–25]，实验过程中用物镜加热器升温改变样品的面密度。样品在每个温度下稳定30 min之后进行数据采集，数据采集的速度是每秒60帧，总共拍摄时间是11 min。对于每一个掺杂比的样品得到不同面密度下一系列的视频，本文中不同掺杂比样品的面密度都选取86%，高于阻塞转变的面密度。采集到的视频用粒子跟踪技术获得粒子的轨迹数据^[26]。对于结构稳定的胶体玻璃样品，可以把粒子看做是在平衡位置附近做微小运动，粒子之间的相互作用可近似为简谐相互作用。粒子的声子模式可以用相关矩阵的方法计算得到^[2]。该方法通过大量统计刻画出体系在势阱底部附近的势能分布，描述粒子间的本征相互作用。这个方法的优点是不涉及任何动力学过程，不受阻尼的影响。具体的物理原理如下：简谐近似下体系的有效作用势能为

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{u}^T K \mathbf{u}, \quad (1)$$

其中为K是劲度矩阵， \mathbf{u} 表示位移矩阵， \mathbf{u}^T 表示位移矩阵的转置矩阵。相应的配分函数为

$$Z \propto \int d\mathbf{u} \exp \left(-\frac{1}{2} \beta \mathbf{u}^T K \mathbf{u} \right), \quad (2)$$

其中 $\beta = 1/k_B T$ ， T 表示体系的温度， k_B 是玻尔兹曼常数。任意两个粒子之间的位移相关函数的系统平均值为

$$\langle u_i(t) u_j(t) \rangle = \frac{1}{Z} \left\langle \int d\mathbf{u} \mathbf{u} \mathbf{u}^T \exp \left(-\frac{1}{2} \beta \mathbf{u}^T K \mathbf{u} \right) \right\rangle_{ij}, \quad (3)$$

其中 $i, j = 1, \dots, 2N$ ，包括所有粒子的位移方向(对于每个粒子有x和y两个方向)， N 代表总的粒子个数， t 表示时间， $u_i(t)$ 表示粒子*i*在*t*时刻的位移， Z 代表配分函数。以上积分可以写成高斯积分的形式

$$\langle u_i(t) u_j(t) \rangle = k_B T (K^{-1})_{ij}, \quad (4)$$

得到劲度矩阵K就能写出动力学矩阵 $D_{ij} = K_{ij}/m_i$ ， m_i 表示粒子的相对质量，D是力学矩阵。对角化力学矩阵并求解即可得到体系的本征振动频率和本征矢量。

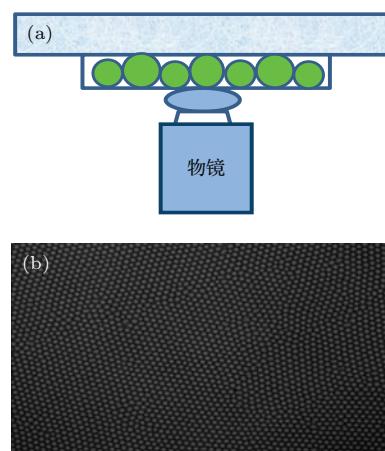


图1 (网刊彩色) (a), (b) 分别是样品在物镜上的示意图和样品在显微镜下的实景图

Fig. 1. (color online) (a) Experimental diagram: a monolayer of binary colloidal particles (circle spheres) confined between two coverslips; (b) micrograph of colloidal crystal doped with small particles.

3 实验结果与讨论

不同样品的本征频率范围不完全一样，为了比较不同样品的结果，首先将得到的频率无量纲化，将本征频率 ω 除以该样品的中位频率 ω_{med} 得到无量纲的约化频率 $\omega' = \omega/\omega_{med}$ ^[27]。图2画出了不同掺杂比样品的态密度 $D(\omega')$ 随约化频率 ω' 的变化曲线。随掺杂比的增加，态密度的峰值向频率低的方向迁移。表明随体系无序度的增加，低频段的振动模式数明显增加。

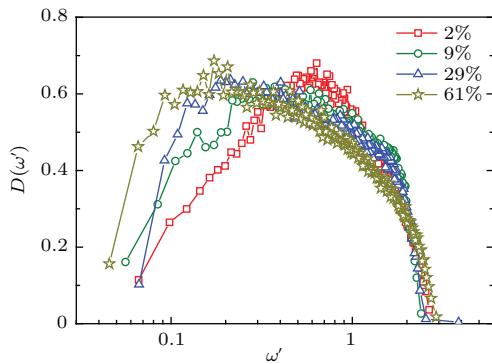


图2 (网刊彩色) 不同掺杂比 (小粒子数目占总粒子数目比例分别是 2%(方块), 9%(圆圈), 29%(三角形) 和 61%(五角形)) 样品的振动密度随约化频率 ω' 的变化规律

Fig. 2. (color online) The vibrational density of state as a function of the reduced frequency for samples with doping levels at 2% (squares), 9% (circles), 29% (triangles) and 61% (stars).

在态密度的基础上, 我们进一步计算了 $D(\omega')/\omega'$ 随无序度增加的变化规律, 如图3所示. $D(\omega')/\omega'$ 表示样品的低频态密度偏离德拜规律的程度, 对于晶体 $D(\omega')/\omega'$ 在低频段应是常数, 如有峰值即为玻色峰. 不同掺杂比的样品在低频段都可以观察到玻色峰. 最小掺杂比的样品玻色峰较低, 随着掺杂比的增大玻色峰逐渐增大. 该现象与通过施加压力^[17]和提高各向异性势能^[18]改变系统无序度得到的玻色峰随无序度变化的规律是一致的.

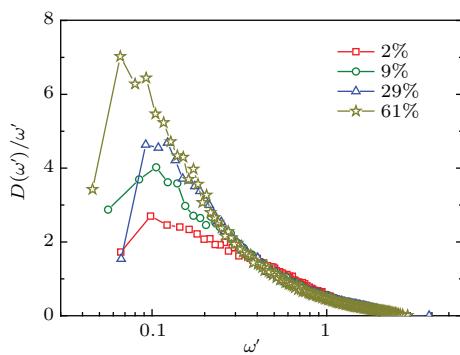


图3 (网刊彩色) 不同掺杂比 (小粒子数目占总粒子数目比例分别是 2%(方块), 9%(圆圈), 29%(三角形) 和 61%(五角形)) 样品的 $D(\omega')/\omega'$ 随约化频率 ω' 的变化规律

Fig. 3. (color online) $D(\omega')/\omega'$ as a function of the reduced frequency for samples with doping levels at 2% (squares), 9% (circles), 29% (triangles) and 61% (stars).

为了研究引起玻色峰的低频声子模式的特点, 计算了不同样品中每个振动模式的参与比^[28]. 参与比的定义为

$$p(\omega) = \frac{\left(\sum_i |\mathbf{e}_{\omega,i}|^2 \right)^2}{N \sum_i |\mathbf{e}_{\omega,i}|^4}, \quad (5)$$

其中 $\mathbf{e}_{\omega,i}$ 是频率为 ω 的本征矢量在第 i 个粒子上的分量, N 表示系统中粒子的总数. 参与比描述每个振动模式的广延程度, 表示体系中显著参与该振动模式的粒子的比例. $p(\omega) \sim 1$ 表示体系是集体的平动; $p(\omega) \sim 1/2$ 表示理想的平面波; $p(\omega) \sim 1/N$ 表示局域化的模式. 图4给出了不同掺杂比样品的参与比随约化频率 ω' 的变化规律. 图4(a) 对应 2% 掺杂比的样品, 可以看到在低频区域出现了参与比小于 0.2 的准局域模式 (虚线以下). 这种低频准局域的模式同样存在于其他三种掺杂比的样品中, 如图4(b), (c) 和 (d) 所示. 图4中准局域模式出现的约化频率 ω' 的范围与图3中出现玻色峰的频率范围相同, 说明玻色峰的产生与低频准局域模式有关.

有文献显示胶体玻璃中低频准局域模式与无序结构有关^[17]. 为了探索玻色峰与局域结构的关联性, 计算了不同频率下粒子的相对振幅和粒子局域取向序参数的皮尔森相关系数.

$$\psi_{6i} = \frac{1}{n_i} \left| \sum_{m=1}^{n_i} e^{j6\theta_{mi}} \right|$$

表示第 i 个粒子的局域取向序参数^[29], 其中 n_i 是第 i 个粒子最近邻的粒子数目, θ_{mi} 是 $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_i$ 和 x 轴的夹角. $\psi_{6i} = 1$ 表示有序的晶体密排, $\psi_{6i} = 0$ 表示完全无序的排列. 每一个频率下粒子的相对振幅 e 与粒子的局域取向序参数 ψ_6 的皮尔森相关系数定义为

$$c(\omega) = \frac{\sum_{i=1}^N (\psi_{6i} - \bar{\psi}_{6i})(e_i - \bar{e}_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (\psi_{6i} - \bar{\psi}_{6i})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (e_i - \bar{e}_i)^2}}, \quad (6)$$

其中 $e_i = \sqrt{e_{x_i}^2 + e_{y_i}^2}$ 表示频率为 ω 的本征矢量在第 i 个粒子上分量的相对振幅的大小 (e_{x_i} , e_{y_i} 分别代表本征矢量在第 i 个粒子上的分量在 x 和 y 方向上的值), \bar{e}_i 表示频率为 ω 的所有粒子的平均相对振幅的大小. $\bar{\psi}_{6i}$ 表示所有粒子局域取向序参数的平均值, N 表示系统中粒子的个数. 图5给出了粒子的相对振幅与粒子的局域取向序参数的皮尔森相关系数随约化频率 ω' 的变化曲线. 图5(a) 中, 在参与比 (圆圈) 小于 0.2 的低频端 (虚线以下低频端) 对应的频率范围内, 相对振幅和局域取向序参数的皮尔森相关系数 (三角形) 为负值. 这说明低频准局域模式中相对振幅较大的区域为局域取向序参数较小的区

域, 即结构相对无序的区域。需要指出的是, 在定量上参与比最低的低频模式并不总是对应于与相对振幅和结构无序度相关性最大的振动模式, 但是从频率范围上看, 这两者确实有较明显的

相关性。这一点在不同掺杂比的数据中(图5(b), (c)和(d))都得到了验证。因此我们认为玻璃中玻色峰的结构起源可能与局域的无序结构有相关性。

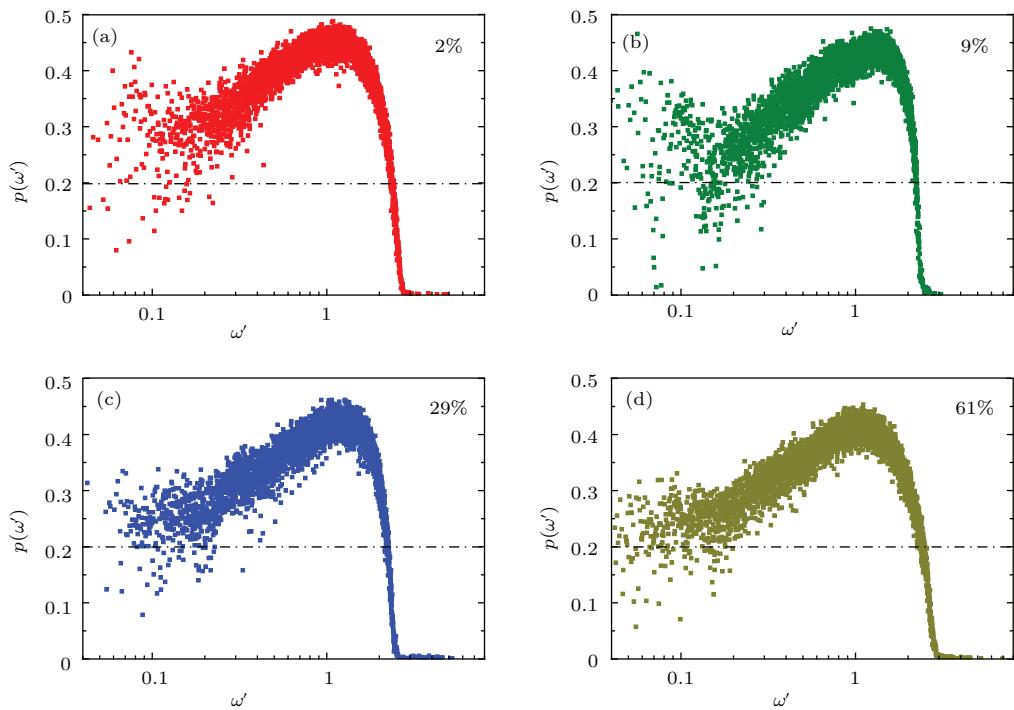


图4 (网刊彩色) (a), (b), (c), (d) 分别是小粒子数目占总粒子数目比例为 2%, 9%, 29% 和 61% 样品的参与比随约化频率 ω' 变化的曲线

Fig. 4. (color online) Participation ratio as a function of the reduced frequency for samples with doping levels at 2% (a), 9% (b), 29% (c) and 61% (d).

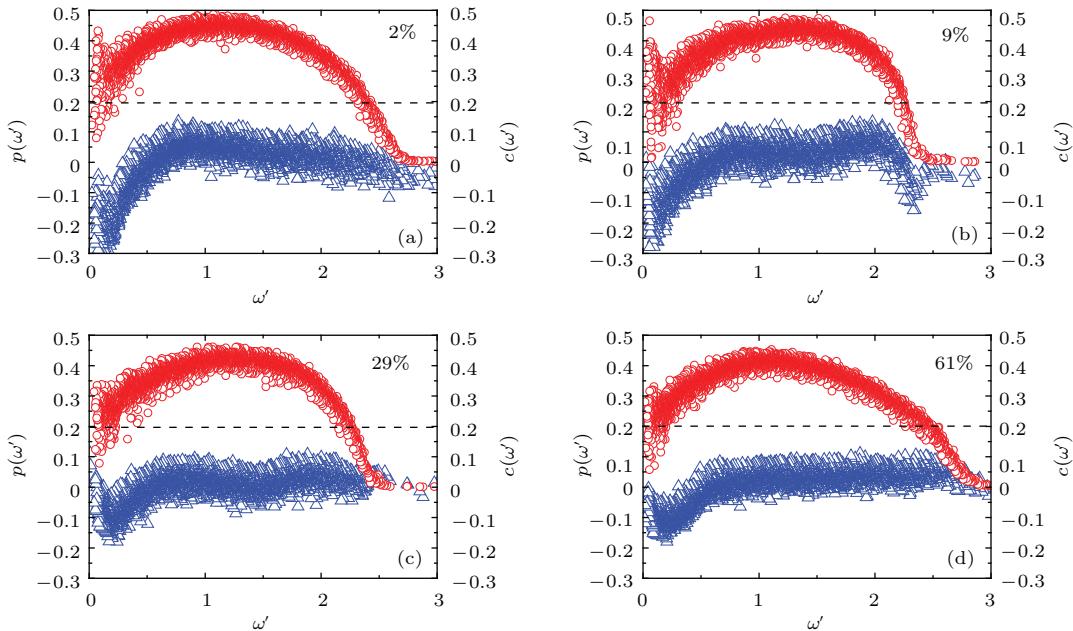


图5 (网刊彩色) (a), (b), (c), (d) 四幅图中圆圈代表不同样品(小粒子数目占总粒子数目比例分别是 2%, 9%, 29% 和 61%) 的参与比, 三角形代表不同样品的相对振幅与局域取向参数的皮尔森相关系数

Fig. 5. (color online) Participation ratio (circles) and the Pearson correlation coefficient between the relative amplitude and particle's local bond orientational order parameter (triangles) as a function of the reduced frequency for samples with doping levels at 2% (a), 9% (b), 29% (c) and 61% (d).

4 结 论

本文研究了相同面密度下胶体玻璃随着体系无序度的增加振动模式的变化规律。发现随着无序度的增加，在低频区域的态密度增强、玻色峰增高、玻色峰的峰值向低频区域移动。在玻色峰产生的低频区域不同无序度的样品都会出现与局域无序结构对应的准局域模式。即玻色峰与低频准局域模式存在关联，都与玻璃中的局域无序结构有关。

感谢中国科学院物理研究所刘锐老师、杨明成老师、杨秀南、宗奕吾和陈琼的讨论。

参考文献

- [1] Xu N, Vitelli V, Liu A J, Nagel S R 2010 *Europhys. Lett.* **90** 56001
- [2] Chen K, Ellenbroek W G, Zhang Z X, Chen D T N, Yunker P J, Henkes S, Brito C, Dauchot O, Saarloos W V, Liu A J, Yodh A G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 025501
- [3] Liu H M, Lu C L, Wang K F, Liu J M, Wang Q, Dong C 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017102
- [4] Pohl R O, Liu X, Thompson E 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 991
- [5] Zhang Z X, 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
- [6] Ghosh A, Chikkadi V K, Schall P, Kurchan J, Bonn D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 248305
- [7] Kaya D, Green N L, Maloney C E, Islam M F 2010 *Science* **329** 656
- [8] Chumakov A I, Monaco G, Monaco A, Crichton W A, Bosak A, Rüffer R, Meyer A, Kargl F, Comez L, Fioretto D, Giefers H, Roitsch S, Wortmann G, Manghnani M H, Hushur A, Williams Q, Balogh J, Parliński K, Jochym P, Piekarz P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 225501
- [9] Graebner J E, Golding B 1979 *Phys. Rev. B* **19** 964
- [10] Xu N 2011 *Front. Phys. China* **6** 109
- [11] Souslov A, Liu A J, Lubensky T C 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 205503
- [12] Mao X M, Xu N, Lubensky T C 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 085504
- [13] Hiltner P A, Krieger I M 1969 *J. Phys. Chem.* **73** 2386
- [14] Hiltner P A, Papir Y S, Krieger I M 1971 *J. Phys. Chem.* **75** 1881
- [15] Kose A, Ozaki M, Takano K, Kobayashi Y, Hachisu S 1973 *J. Colloid Interface Sci.* **44** 330
- [16] Lu K Q, Liu J X 2006 *Introduction to soft Matter Physics* (Beijing: Pecking University Press) p309 (in Chinese) [陆坤全, 刘寄星 2006 软物质物理学导论(北京: 北京大学出版社) 第309页]
- [17] Tan P, Xu N, Schofield A B, Xu L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 095501
- [18] Shintani H, Tanaka H 2008 *Nature Mater.* **7** 870
- [19] Shintani H, Tanaka H 2006 *Nature Phys.* **2** 200
- [20] Saunders B R, Vincent B 1999 *Adv. Colloid Interface Sci.* **80** 1
- [21] Pelton R 2000 *Adv. Colloid Interface Sci.* **85** 1
- [22] Still T, Chen K, Alsayed A M, Aptowicz K B, Yodh A G 2013 *J. Colloid Interface Sci.* **405** 96
- [23] Wyart M 2005 *Ann. Phys. (Paris)* **30** 1
- [24] Xu N, Wyart M, Liu A J, Nagel S R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 175502
- [25] Wyart M, Liang H, Kabla A, Mahadevan L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 215501
- [26] Crocker J C, Grier D G 1996 *J. Colloid Interface Sci.* **179** 298
- [27] Yunker P, Chen K, Zhang Z X, Yodh A G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 225503
- [28] Chen K, Still T, Schoenholz S, Aptowicz K B, Schindler M, Maggs A C, Liu A J, Yodh A G 2013 *Phys. Rev. E* **88** 022315
- [29] Zhang G H, Sun Q C, Shi Z P, Feng X, Gu Q, Jin F 2014 *Chin. Phys. B* **23** 076301

Boson peaks in doped colloid glasses*

Liu Hai-Xia¹⁾ Chen Ke^{2)†} Hou Mei-Ying^{1,2)‡}

1) (Department of Physics, Beijing Institute of technology, Beijing 100081, China)

2) (Key Laboratory of Soft Matter Physics, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 8 December 2014; revised manuscript received 23 December 2014)

Abstract

We experimentally investigated the correlation between local structures and phonon modes in quasi-2D colloidal glasses. The glass samples consist of thermo-sensitive poly-N-isopropylacrylamide microgel (PNIPAM) particles, whose diameter can be tuned by small changes of sample temperature. A binary mixture of these particles is confined between two coverslips and forms a monolayer of quasi-2D glass. By changing the number ratio between large and small particles, the structure or the overall degree of disorder of the samples can be systematically tuned. We employ a video microscopy to record the motion of the colloidal particles in the sample for 11 min at a rate of 60 fps. The trajectories of individual particles are obtained by particle tracking software. Dynamical matrix is constructed using covariance matrix analysis, from which the eigenfrequency and eigenvector of vibrations are extracted. In this study, we focus on the evolution of the low-frequency quasi-localized phonon modes in glasses, as the system becomes more and more disordered from the increased dopants. To compare the results from different samples, we choose those with packing fraction of 86%, and rescale the eigenfrequencies by the median frequency of each sample. For the four doping levels investigated (2%, 9%, 29%, 61%), the density of states at low frequencies increases with the doping level, suggesting that the fraction of low-frequency modes increases with disorder, which is corroborated by the higher boson peaks at higher dopant fractions. We have measured the participation ratio of the obtained phonon modes, and find that the boson peak corresponds to quasi-localized vibration modes, or soft modes. We also examine the correlation between the soft modes and local structural parameter. Specifically, we have calculated the local orientational order parameter in our samples, and computed the correlation coefficients between the relative amplitude and the local orientational order parameter for each mode. The soft modes are found to have a significantly negative correlation with the local orientational order parameter, which implies that the soft modes are concentrated in regions with poor local order. We therefore conclude that the local disorder is probably the structural origin of soft modes in glasses.

Keywords: colloidal glass, Boson peak, quasi-localized modes

PACS: 63.50.Lm, 64.70.pv

DOI: 10.7498/aps.64.116302

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11034010), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274354, 11474327), the Special Fund for Earthquake Research of China (Grant No. 201208011), the Chinese Academy of Sciences “Strategic Priority Research Program -SJ-10” (Grant No. XDA04020200), and “The Recruitment Program of Global Youth Experts”.

† Corresponding author. E-mail: kechen@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: mayhou@iphy.ac.cn