纳米粒子超晶格的非经典晶化路径

齐利民

北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871

E-mail: liminqi@pku.edu.cn

Nonclassical crystallization pathways of nanoparticle superlattices

Limin Qi

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

E-mail: liminqi@pku.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2019-0789

有关晶化路径的研究一直在材料学中占据着重要地位, 它广泛影响着晶体材料的性质和功能^[1]. 在传统的晶化路径(classical crystallization pathway)中, 单体会在局域聚集并转化为另外一个相, 伴随着密度和结构有序度的增加. 近期的实验和理论指出, 很多晶化过程并不像传统的晶化路径那么简单, 而是经过了两个或者多个步骤才转化为最终的结晶态. 如何从实验上观测和理解这些过渡态的结构成为了非经典晶化路径(nonclassical crystallization pathway)的重要问题. *Nature Materials*于2019年10月在线发表了一篇实验上直接观测纳米颗粒的非经典晶化路径的文章, 由美国伊利诺伊大学厄巴纳香槟分校的陈倩课题组和美国西北大学的Luijten课题组^[2]合作完成. 他们利用液相透射电子显微镜(liquid-phase TEM)技术结合蒙特卡罗模拟方法揭示了三角片状纳米颗粒在溶液中自组装形

成超晶格或晶体结构的全过程(图1).

相变过程是指材料从一个相向另外一个相的转变, 而晶化则描述具有周期结构的晶体从无序的气态或者液态中产生的过程. 通过理解结晶路径和晶体的生长过程, 晶体的形状、结构以及均一度都可以被精确控制, 该理论也被广泛地运用于颗粒的合成和生物医药等领域. 值得一提的是, 从2000年开始利用微米尺度颗粒体系在光学显微镜下研究材料相变过程为理解微观动力学提供了很多丰富的观测结果^[3], 而能否将同一思路运用到纳米尺度的颗粒也成为了材料学的一个重要研究方向.

传统的晶化理论是基于体系吉布斯自由能的演化来预测晶化路径. 晶化过程中, 固相的化学势最低, 但是在固相的形成过程中, 会产生新的界面而使体系的自由能增加. 近期理论和实验观测发现, 晶化初期过渡态的存在可

图 1 (网络版彩色)液相透射电子显微镜中观测的纳米颗粒非经典晶化路径^[2]. (a) 利用液相透射电子显微镜研究纳米颗粒在溶液中的组装动力学的示意图; (b) 液相透射电子显微镜下观测到的非经典晶化路径, 其中圆点表示纳米颗粒的中心位置, 并用颜色表示局域的结构序参量(有序度按黄-蓝-红的顺序增加)

Figure 1 (Color online) Nonclassical crystallization pathways of nanoparticle superlattices captured by liquid-phase TEM^[2]. (a) Schematic illustration of *in situ* observation of the self-assembly of gold nanoprisms in solution using liquid-phase TEM. (b) Time-lapse TEM images showing the real-time crystallization process, with “gas” columns colored yellow, “liquid” columns colored blue, and “solid” columns colored red

以降低体系的能垒,而这对理解晶体的结构和产率有很大帮助^[4]。然而,初期颗粒团簇(*particle cluster*)的尺寸在纳米尺度,这使得在液体中直接观测颗粒团簇的涨落和演化很困难。由于传统的光学方法无法分辨<200 nm的颗粒,原子力显微镜和液相电子显微镜的高空间分辨率吸引了很多研究者的注意^[5,6]。在之前的液相电子显微镜工作中,由于存在基底对于颗粒动力学行为的显著影响^[7],无法直接观测到热力学稳定的纳米粒子超晶格。

陈倩课题组和Luijten课题组^[2]对纳米尺度晶化动力学的实验研究工作,进一步推进了科学界基于液相透射电子显微镜的材料研究。首先,实现了热力学稳定的纳米粒子超晶格的实验观测,并利用蒙特卡洛模拟进行了验证和热力学解释;其次,基于纳米颗粒单体尺度的分辨率,过渡态的结构被精确地量化;再次,通过实验上对晶化过程的可重复的多次观测,发现了颗粒团簇随时间的演变过程符合两步晶化(*two-step crystallization*)的模型。值得一提的是,这一晶化路径在蛋白质的结晶过程模拟中被首次提出^[8],之后的理论和实验工作指出该路径相较于经典晶化路径可以降低结晶过程的能垒,因此结晶体系在晶化过程中会倾向于选择该能垒较低的路径^[9,10]。

这项液相透射电子显微镜观测工作为深入理解纳米

颗粒晶化过程提供了新的研究思路和方法。由于纳米颗粒和溶液分子的尺寸很接近,纳米粒子之间的相互作用非常复杂,除了范德华作用和长程静电作用外,还需要考虑颗粒表面高分子配体之间的相互作用以及流体力学作用等,这使得理论上直接模拟纳米粒子的复杂集体行为十分困难^[11]。而利用实验观测和统计物理学方法,可以定量测得纳米颗粒之间的相互作用和团簇表面张力等物理量,从而为理论和模拟提供重要的实验参考。此外,根据Stokes-Einstein方程,纳米颗粒在溶液中的布朗运动较之微米颗粒大几个量级,这也使得直接观测各种长时间尺度行为(如玻璃化转变)成为了可能。

需要指出的是,液相透射电子显微镜可以广泛地运用到不同的材料和系统中。与超分辨光学显微镜(*super-resolution optical microscopy*)不同的是,电子显微镜是基于材料本身和环境的电子密度不同来产生衬度,这意味着该方法可以推广至有机微粒(如蛋白质)体系的动力学研究。除此之外,液体环境的组分、温度等都可以利用外场进行调控,这也意味着在液体环境中可以进一步研究纳米材料的结构和功能对于环境变化的响应。可以期待,该技术未来在材料学、物理学和生物学研究中将产生出更多有趣而重要的结果。

参考文献

- 1 De Yoreo J J, Gilbert P U P A, Sommerdijk N A J M, et al. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. *Science*, 2015, 349: aaa6760
- 2 Ou Z, Wang Z, Luo B, et al. Kinetic pathways of crystallization at the nanoscale. *Nat Mater*, 2019, doi: 10.1038/s41563-019-0514-1
- 3 Li B, Zhou D, Han Y. Assembly and phase transitions of colloidal crystals. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 15011
- 4 Erdemir D, Lee A Y, Myerson A S. Nucleation of crystals from solution: Classical and two-step models. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 621–629
- 5 Chung S, Shin S H, Bertozzi C R, et al. Self-catalyzed growth of S layers via an amorphous-to-crystalline transition limited by folding kinetics. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 16536–16541
- 6 De Yoreo J J, Sommerdijk N A J M. Investigating materials formation with liquid-phase and cryogenic TEM. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16035
- 7 Kim J, Ou Z, Jones M R, et al. Imaging the polymerization of multivalent nanoparticles in solution. *Nat Commun*, 2017, 8: 761
- 8 Ten Wolde P R, Frenkel D. Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations. *Science*, 1997, 277: 1975–1978
- 9 Lutsko J F, Nicolis G. Theoretical evidence for a dense fluid precursor to crystallization. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 046102
- 10 Savage J R, Dinsmore A D. Experimental evidence for two-step nucleation in colloidal crystallization. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 198302
- 11 Batista C A S, Larson R G, Kotov N A. Nonadditivity of nanoparticle interactions. *Science*, 2015, 350: 1242477