# 球体中结晶的早期分岔

Chrameh Fru Mbah[1, †], Junwei Wang[2, †], Silvan Englisch[3, †], Praveen Bommineni[1], Nydia Roxana Varela-Rosales[1], Erdmann Spiecker[3], Nicolas Vogel[2*], 以及 Michael Engel[1*]

[1]多尺度模拟研究所，*IZNF*，[2]颗粒技术研究所，[3]微纳结构研究所与纳米分析与电子显微镜中心，*IZNF*，埃尔朗根-纽伦堡弗里德里希-亚历山大大学，德国埃尔朗根 *91058*

[†]这些作者贡献相同。[*]通讯作者：*nicolas.vogel@fau.de*, *michael.engel@fau.de*

**动力学路径中的分岔决定系统的演化。结晶就是一个例子：由于动力学阻碍，热力学稳定的多晶型可能无法形成。在此，我们利用受限自组装，研究有限团簇结晶路径中热力学与动力学之间的相互作用。我们报告了在乳液液滴中由胶体颗粒形成十面体团簇的观察结果，并表明这些十面体团簇可以像二十面体团簇一样具有热力学稳定性。我们的硬球模拟揭示了早期晶核形状的发展如何经历一个决定团簇对称性的分岔。几何论证解释了十面体团簇为何受到动力学阻碍，以及为何即使二十面体团簇并非热力学基态，仍可能占据主导地位。**

## 引言

许多晶体材料以多晶型形式存在，其性质取决于结构。要形成所需的多晶型、实现不同多晶型之间的转变，以及塑造晶体[1,2]，都需要特定的路径。通常，人们尚不清楚哪些因素会影响特定多晶型的形成，也不清楚这一过程中热力学还是动力学占主导地位。热力学很重要，因为它能够预测平衡晶体结构。然而，并非所有热力学稳定的晶体结构都能通过实验观察到。还必须考虑动力学，以确定是否存在一条可靠且稳健的路径，能够形成热力学上有利的晶体结构。

晶体尺寸较小时，情况会更加复杂。例如，块体金的平衡结构是面心立方（fcc）晶格，在纳米晶体中通常会形成截角八面体沃尔夫形貌。这类截角八面体具有许多晶面，其表面暴露出不同的晶面。由于这些晶面的表面自由能可能各不相同，

金纳米晶体可能倾向于暴露更多配位数较高的晶面，以此降低自由能。基于这些表面自由能的考量，可以解释为何发现了具有多重孪晶二十面体或十面体构型的纳米团簇[3–5]。如今，通过在湿化学合成中采用晶种或进行表面活性剂功能化，已能够可靠且可重复地使二十面体或十面体纳米颗粒结晶[6,7]。然而，纳米颗粒中二十面体与十面体对称性之间的竞争仍未得到充分理解[8,9]。

幻数团簇的框架描述了有限团簇的几何结构。研究发现，自由能会随粒子数发生剧烈波动。幻数团簇对应自由能极小值；当构筑单元的数量适合形成闭合壳层时，幻数团簇便会出现[10,11],，此时表面配位数达到最大。由于二十面体和十面体纳米颗粒对应不同的幻数集合，因此通常通过考察不同粒子数下的热力学性质来预测优先形成的晶体结构[12]。然而，从动力学角度来看，系统从各向同性流体出发，最终形成两种各向异性晶体，因此在结晶过程中必然会在某个阶段发生分岔。在这一分岔点，生长中的晶体将决定是演化为二十面体对称性还是十面体对称性。

在这里，我们研究热力学和动力学在胶体结晶分岔中的作用。胶体颗粒是凝聚态物质中用于研究相变和结构形成的经典模型体系[13]。胶体颗粒的较大尺寸使得人们既可以通过光学显微镜直接观察晶体结构[14]，又可以通过结构色原位追踪结晶路径[15]。胶体颗粒还具有吸引力，因为复杂的原子相互作用可以简化为硬球式排斥。由于硬球的相行为受熵主导[16],，胶体结晶尤其简单，非常适合与计算机模拟进行比较。通过将胶体颗粒限制在乳液液滴内，可以将原子与胶体之间的类比拓展到有限团簇[17–24]。与纳米颗粒类似，胶体团簇相比体相面心立方结构更倾向于二十面体对称性[17,18]，并具有带有闭合壳层结构的幻数构型，将其作为自由能极小值[18,19]。在本文中，我们报告了十面体胶体团簇的实验观测结果。我们表明，仅凭热力学不足以解释实验结果。相反，动力学因素十分重要。最后，我们通过考虑生长中的晶核的形状，提出一个简单的几何论证，用以解释实验中发现的二十面体胶体团簇占主导地位的现象。

## 结果

**结晶在球体中的早期分岔**。我们通过在连续油相[18]中干燥聚苯乙烯（PS）颗粒分散液液滴来制备胶体团簇。缓慢干燥为系统提供了充足的平衡时间，使其能够从各向同性流体相转变为两种具有五重对称性的不同固体类别（图1a）。与先前的研究[17,18]，一致，我们发现了许多二十面体团簇。二十面体团簇是占主导地位的胶体簇多晶型。它们由二十个略微变形的准四面体面心立方晶粒组成，在团簇表面形成二十个六边形{111}表面区域（图1b）。仔细检查还发现，伴随二十面体团簇存在另一种团簇多晶型，即十面体团簇。十面体团簇的表面有五个六边形{111}区域，围绕着一条五重对称轴；此外，还有五个垂直于五重轴的方形{100}区域（图1c，补充图S1-S2）。尽管这两种对称性的胶体团簇在所有簇尺寸下均有出现，但十面体团簇的出现频率通常低得多（图1d）。这或许可以解释为何早期对胶体系统的研究未能发现它们的存在。

十面体团簇可以理解为由五个面心立方晶粒中的等径球体堆积而成，这些晶粒围绕一条五重轴孪晶排列，并存在轻微变形（补充图S1-S2）。这是其与二十面体团簇之间的一个关键结构差异，后者具有六条五重轴。我们通过目视检查团簇表面，统计五重轴的数量，以确定团簇的对称性。通过对球堆积模型应用球形截断，可以准确模拟其特征性表面结构，尤其是某些双金属纳米颗粒[25]，中的反麦凯型表面孪晶（图1c，补充图S3-S4）[4,17,18,26]。我们利用透射X射线成像[27] 解析了一个十面体胶体团簇的内部结构（图1e）。五个晶粒围绕中心五重轴呈孪晶排列。断层重建提供了更深入的认识。我们解析出构成一个十面体团簇的2286个初级颗粒，其中心为一个五角双锥（补充图S5，补充影片1-3），明确证实了图1c中的几何模型。

在确认实验中存在十面体团簇后，我们现在希望了解它们相较于二十面体团簇出现频率较低的原因。为此，我们将研究重点转向硬球模型体系，通过计算机模拟研究硬球形限域中的硬球。我们利用……探索簇几何结构，并通过自由能计算揭示其热力学性质。

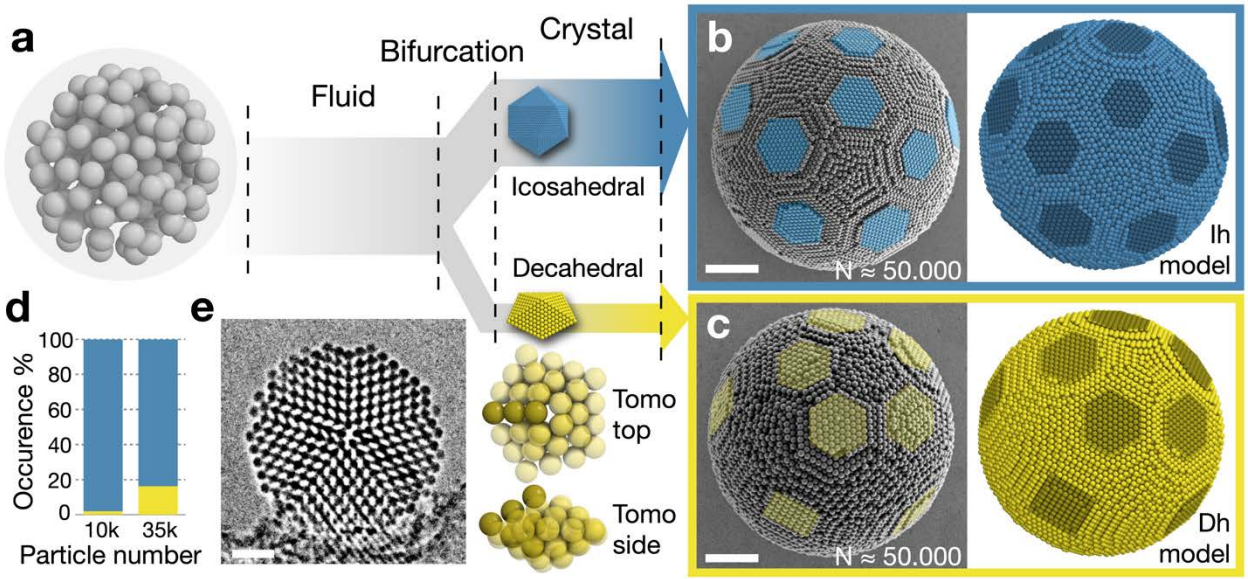



图***1***，实验中观察到的二十面体和十面体胶体团簇多晶型的结构表征。***a***，球形限域中的胶体颗粒结晶形成具有二十面体和十面体对称性的团簇。***b***，二十面体团簇（*Ih*）的特征是存在多个五重对称轴。***c***，十面体团簇（*Dh*）的特征是其表面仅有一个五重对称轴。扫描电子显微镜观察结果（*b*、*c*左侧）与理想结构模型（*b*、*c*右侧）进行比较。***d***，十面体团簇的出现频率显著低于二十面体团簇。***e***，沿五重轴的透射*X*射线图像和断层重建的中心区域分割图（*Tomo*，补充图*S5*）证实了十面体对称性的存在，显示出粒子柱（暗衬度）及其在五个孪晶晶粒中的轻微变形面心立方排列。由于泽尼克相位衬度为正，粒子柱呈暗色，而空的间隙呈亮色。所有比例尺均为*2 μm*。

**二十面体和十面体团簇的相对热力学稳定性**。为了了解二十面体和十面体团簇的相对热力学稳定性，我们使用此前工作中开发的、结合谐弹簧与弹簧蒙特卡罗交换的模拟框架，精确计算自由能[18]（另见方法）。计算针对理想二十面体模型簇（图 2a 中为蓝色，包含 Mackay 型和反麦凯型，见补充图 S6）以及理想十面体模型簇（黄色）进行。正如预期，幻数效应[18] 导致两种对称性的团簇自由能出现显著波动。此外，我们发现十面体团簇的自由能波动频率高于二十面体团簇，而波动幅度则更小。十面体团簇波动频率较高，表明其具有更多幻数；鉴于十面体团簇的对称性较低，这一结果符合预期。重要的是，我们的结果表明，限域硬球的基态并非全都是二十面体团簇。对于

对于某些粒子数，例如限域半径接近 $9.3\sigma$ 和 $10.2\sigma$ 时，自由能计算预测十面体团簇具有热力学偏好。

我们还对在恒定堆积分数下，通过事件驱动分子动力学模拟从熔体中结晶形成的硬球团簇进行了自由能计算。这些团簇被称为“模拟团簇”，是与实验胶体团簇最为接近的计算类比对象。模拟团簇的自由能曲线（图 2a 中的红色曲线）紧密追踪了二十面体模型簇的自由能极小值，但并未完全追踪十面体模型簇的自由能极小值。显然，硬球模拟中的结晶过程始终无法达到具有十面体对称性的基态。即使在十面体团簇在热力学上更有利的尺寸范围内，情况依然如此。

我们的研究结果表明，在胶体实验中很难找到十面体团簇。但到底有多难？我们通过模拟，对团簇多晶型的出现情况进行统计和系统性评估。我们总共进行了 4032 次结晶模拟，系统尺寸涵盖 2000 至 5000 个硬球。我们结合键取向序参量（补充图 S7-S8）与人工检查，对获得的团簇进行系统的对称性分类。我们对所有具有十面体对称性和高二十面体对称性的团簇进行分类，并在分析中排除二十面体对称性仅被轻微破坏的有缺陷团簇。由于缺陷不断累积，非幻数区域无法形成闭壳层团簇；这些有缺陷的二十面体团簇在该区域占主导地位[19]。

我们发现，在二十面体模型团簇的自由能极小值附近，二十面体对称性很强，产率接近 100%。这证实了在幻数区域[18] 中能够可靠地形成近乎完美的（反）Mackay 簇（补充图 S9-10）。远离极小值时，二十面体团簇的出现频率逐渐降至 0%（图 2b）。此时仍存在较弱的二十面体对称性，表现为有缺陷的二十面体簇（补充图 S11-12）。此外，二十面体团簇出现频率的峰值向较小的系统尺寸方向展宽。我们认为，这种展宽是因为二十面体团簇能够高效容纳空位，而过量粒子则必须聚集在缺陷楔中，从而破坏二十面体对称性[19]。十面体团簇出现频率的峰值只出现在十面体团簇的自由能低于二十面体团簇的系统尺寸处（图 2c）。值得注意的是，即使在这些情况下，十面体团簇仍然十分罕见，在我们测试范围内的所有系统尺寸下，其出现率都低于 15%。

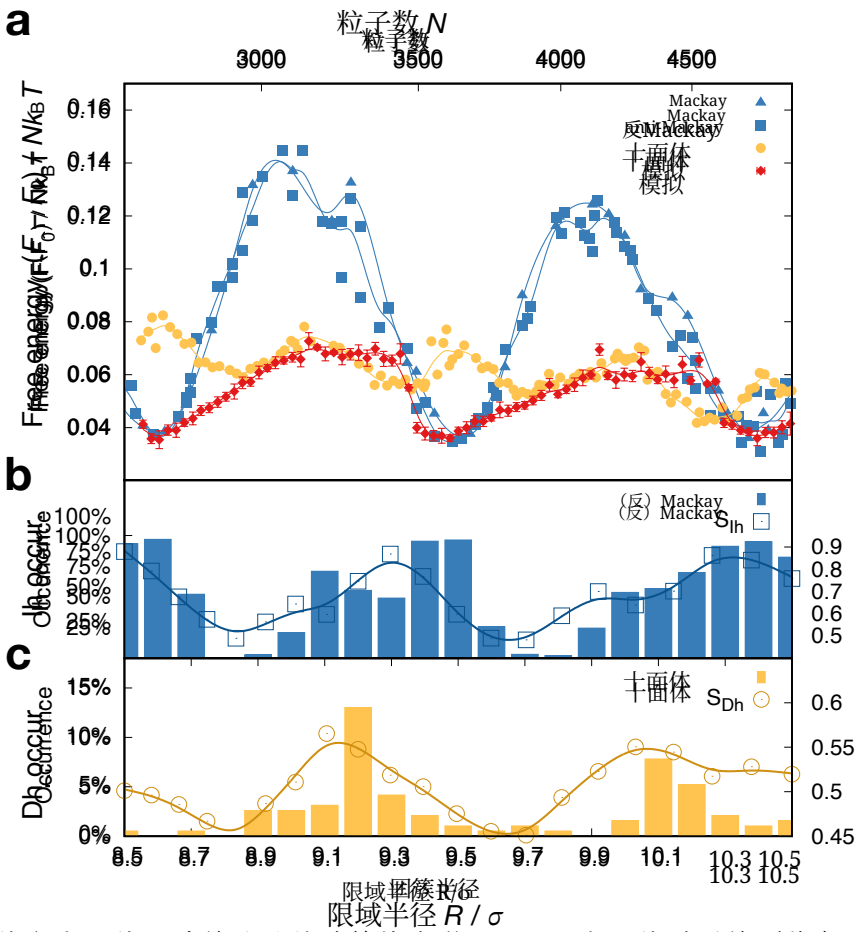



图 *2*，二十面体和十面体硬球簇的数值计算热力学。***a***，二十面体模型簇（蓝色，麦凯型和反麦凯型）、十面体模型簇（黄色）和模拟簇（红色）的自由能计算结果。数据点表示自由能值（二十面体和十面体簇）以及五个自由能值的平均值（模拟簇；带标准误差）。线条用于视觉引导。自由能随粒子数波动，并呈现特征性极小值。粒子数 $N$ 由以球体直径为单位的限域半径控制 $\sigma$。在所有自由能计算和模拟中，堆积分数均固定为 *52%*。***B,c***，*21* 个限域半径下二十面体（*Ih*，*b*）和十面体（*Dh*，*c*）团簇的出现统计（实心柱）。每个限域半径下均进行了 *192* 次模拟。*Ih* 和 *Dh* 的出现率之和不等于 *100%*，因为具有弱破缺二十面体对称性的有缺陷的二十面体簇[15] 未被归类为二十面体团簇。点群对称性在每次模拟运行结束时进行量化，并对给定系统尺寸下的所有模拟取平均，而不考虑团簇对称性。空心符号表示点群序参量（见方法）。线条用于视觉引导。

我们还通过点群对称性量化来测量二十面体和十面体对称性的存在情况[28]。该技术用于量化键取向序图中点群对称性的存在程度。如果给定团簇的键取向序图在某个点群变换下完全保持不变，则点群对称性量化会返回 1

如果键取向序图对应于流体态中发现的随机分布，则对称性为 0（详情见方法）。点群对称性量化数据（图 2b-c、补充图 S13 中的空心符号）与通过序参量分析得到的团簇出现频率趋势高度吻合。这证实了我们的团簇分类可靠。与罕见观察到具有十面体对称性的团簇这一情况一致，平均十面体点群对称性始终较低。

我们的研究结果表明，自由能不足以解释团簇出现统计。具体而言，它无法解释十面体胶体团簇出现频率较低的原因。我们现在分析模拟轨迹，以更好地了解结晶动力学在控制团簇多晶型方面的作用。

**胶体团簇的结晶路径**。 我们详细分析了一条形成十面体团簇的模拟轨迹（图 3a-c）。下文讨论的这条轨迹中的行为，在另外三条独立轨迹中也重现了，这表明这一代表性形成路径能够体现该结晶过程。我们发现，在结晶起始之前，已经形成了层状流体，其在限域界面附近具有较弱的二十面体序，内部则呈非晶态[20,24]。这种流体预有序现象类似于原子团簇在淬火过程中发生的表面驱动结晶[29,30]。局部序的显著波动促进了最外层中的成核起始[17,29,30]。起初，出现了五个准四面体形晶体晶粒。它们围绕一条共同棱边形成孪晶，该棱边指向限域球的中心（图 3a，侧视图）。这五个孪晶晶粒形成一个五角双锥晶核（五重对称视图）。键取向序图中心有一个清晰的斑点，周围环绕着一圈十个较弱的斑点（图 3a 插图，补充图 S14）。其模糊的背景表明，大多数粒子仍处于流体相。

我们还通过将检测到的所有位于晶体晶粒中的粒子的位置径向映射到限域球上，并以摩尔威德投影的形式展示所得直方图，来追踪结晶过程（图 3a，晶粒投影）。五个三角形区域分别对应五角双锥的五个晶粒。随着模拟的进行，团簇变得更加有序（图 3b，补充影片 4）。模拟快照、键取向序图和晶粒投影所提供的综合证据表明，结晶是通过沿着穿过团簇中心的公共边方向发生的晶粒生长实现的。晶粒持续生长，直至晶体到达界面的另一侧（图 3c）。

图 3a-c 中的结晶从单个晶核开始。对于足够大的十面体团簇，我们总能观察到这种行为。相比之下，对于小型十面体团簇，我们反复观察到另一种机制。我们发现，发生的不是持续生长，而是同时成核于

界面中的对跖点（补充图 S15）。有趣的是，即使在晶粒尚未生长并合之前的早期阶段，两个晶核的五重轴就已经彼此对齐。这种对齐现象乍看之下令人惊讶，但它表明受限流体中存在很强的相关性。显然，流体中的涨落足够强烈，能够在成核之前穿越整个团簇。

我们通过光学显微镜实时观察乳液液滴中十面体团簇结晶过程中的结构色演变（图 3d、补充图 S16、补充影片 5-6）[15]。为减缓液滴干燥并确保有充足的平衡时间，我们将液滴固定在密封的聚二甲基硅氧烷腔室中。密封液滴中的水在三天内扩散至连续油相，使液滴干燥。在干燥过程中，液滴中的胶体颗粒堆积分数从 1% 增至约 70%，最终凝聚成晶体团簇。然而，根据从结构色首次出现到完整结构色图案形成结束的时间来判断，实际结晶过程快得多，仅持续数分钟。这一发现证实，结晶过程发生得很快，且堆积分数变化不足 1%，因此模拟中采用堆积分数恒定的假设是合理的。

干燥液滴中的结晶开始之前，胶体分散体仍处于流体相。因此，由于粒子产生随机散射，液滴呈现暗淡的乳白色。黄色三角形区域的出现标志着结晶起始。我们观察到黄色区域从边缘向外扩展，经过液滴中心，形成一个半圆。此时，下半圆中看不到结构色。在上半圆中，结构色区域不断扩展，这是因为晶粒不断生长，其 {111} 晶面与照明方向垂直排列。在这种情况下，来自胶体晶体的相长干涉光可以被显微镜的物镜捕捉到。[15] 下半圆呈现暗色，表明该区域也由晶粒构成，只是这些晶粒的 {111} 晶面并未与照明方向垂直排列。请记住，流体相中的胶体分散体应呈现乳白色。这种半圆形结构色图案此前曾由我们报道，是十面体团簇的独特特征。[15] 我们的实验观察与模拟结果相符：在十面体团簇形成过程中，多个晶粒在液滴界面附近成核，并沿限域球内公共晶粒边缘的方向朝对跖点生长。

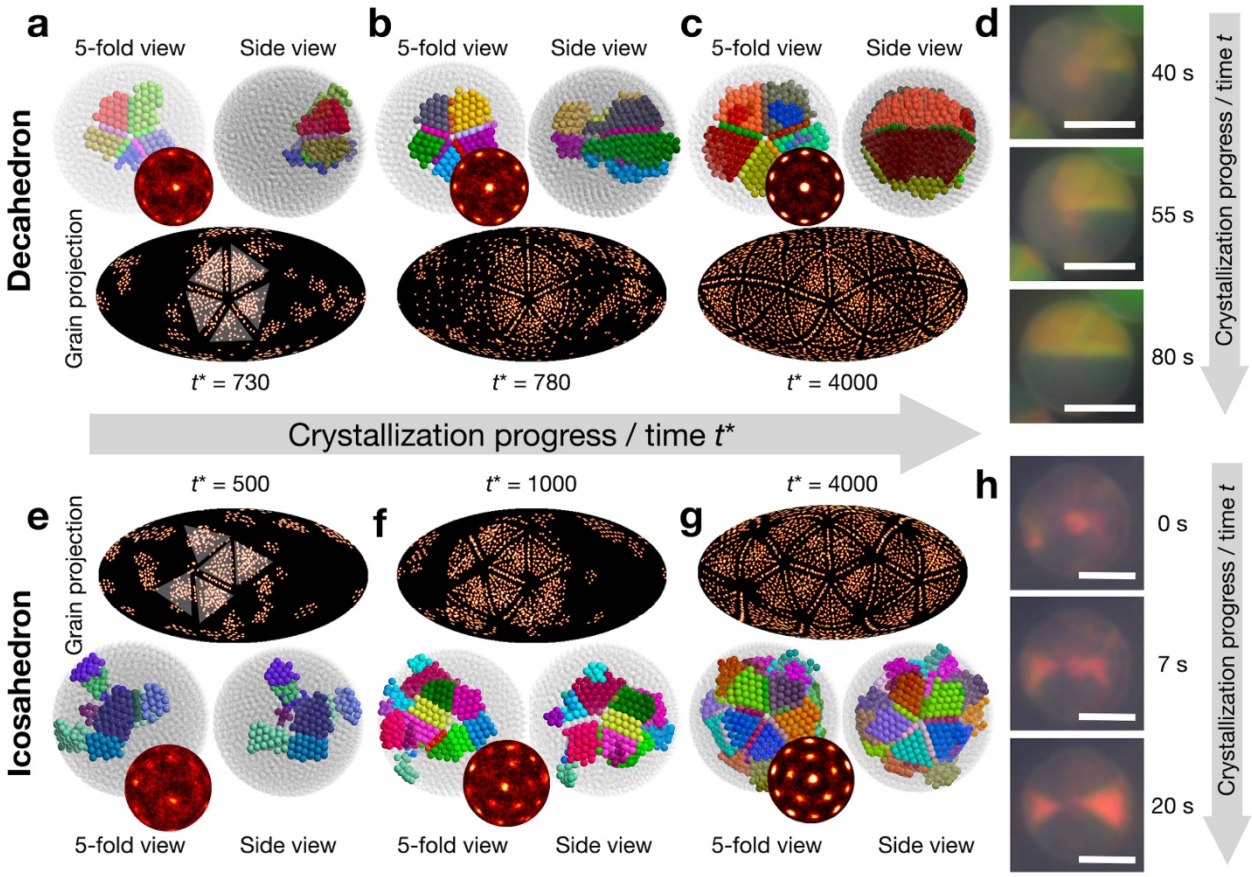



图 ***3***，十面体团簇（***a-d***）和二十面体团簇（***e-h***）结晶动力学路径分析。将模拟轨迹（*a-c*、*e-g*）与光学显微实验（*d*、*h*）进行比较。***a***，五个晶粒在五角双锥晶核中成核。***b,c***，晶粒生长穿过中心进行。***d***，十面体团簇形成的原位光学显微镜时间序列。***e***，五个晶粒在凹形晶核中成核。***f***，通过添加新晶粒进行结晶，直至达到二十个晶粒。***h***，二十面体团簇形成的原位光学显微镜时间序列。（*a-c*、*e-g*）中的晶粒由聚类算法识别，并随机着色。流体粒子和不稳定晶粒以半透明灰色显示。侧视图相较于五重对称视图旋转了 *90°*。插图中显示了键取向序图。晶粒投影中以三角形标出晶粒。比例尺：*5 μm*（*d*）和*10 μm*（*h*）。请注意，（*d*、*h*）中并非所有晶粒都能在显微镜下看到，只有满足布拉格条件的晶粒可见。

我们在图 3e-g 中分析了一条形成二十面体团簇的模拟轨迹，并将其与上述讨论的十面体团簇情况进行比较。针对这条轨迹所讨论的行为具有代表性，并在另外三条独立轨迹中得到了重复验证。与十面体团簇的轨迹类似，结晶始于少数准四面体形孪晶晶粒的形成（图 3e，补充影片 7）。然而，与十面体轨迹不同的是，此时这些晶粒形成了一个紧密程度较低、呈凹形的晶核。我们通过键取向序图中某些斑点的缺失，确定了晶核的凹性。

在外环中，中心则有一个较弱的光斑（图 3e，插图）。随着结晶进行，最初成核的晶粒不再继续生长，而是保持其尺寸和准四面体形状。相反，在中间阶段，新的晶粒逐个加入，直至达到八个（图 3f）；最终形成由二十个晶粒组成的完整二十面体（图 3g，补充影片 7）。每个新晶粒都与一个或多个已有晶粒形成孪晶。这种生长模式在晶粒投影中也很明显。

这里的分析针对能够形成完整二十面体壳层的幻数团簇。我们证实，二十面体对称性略有破缺的非幻数团簇[19]也遵循类似的结晶路径（补充图 S17，补充影片 8）。这表明，图 3 中的发现与晶体团簇的结构质量无关。以下论证说明了这种独立性。晶体生长发生在中等堆积分数下，此时晶体与限域球仅有较弱接触。在这一堆积分数下，幻数团簇与非幻数团簇之间尚无区别。只有到了液滴干燥的最后阶段，缺陷才首次变得可检测，其形式是一个聚集过量粒子的特征性楔形区[19]。因此，团簇结构中的缺陷形成发生在团簇形成过程的另一阶段，并且与决定最终对称性的成核和生长过程相互独立。

我们通过原位光学显微镜追踪结构色的演变，对结晶路径进行了实验观察，这再次证实了模拟二十面体团簇的动力学路径（图 3h、补充图 S18、补充影片 9–10）。二十面体团簇呈现领结状结构色图案，这是两个准四面体晶粒沿二重轴投影形成的[15]。需要注意的是，与十面体团簇形成路径的情况类似，由于晶粒相对于物镜的取向不同，无法同时观察到所有准四面体晶粒。领结状图案从限域区域的一侧开始形成，先出现第一个三角形，即第一个晶粒，随后才逐渐形成第二个三角形，这表明新晶粒会在已有晶粒附近逐个出现。光学显微镜获得的所有实验观察结果均与模拟轨迹的预测完全一致。

到目前为止，我们已经表明，结晶可以形成两种团簇多晶型，即二十面体团簇和十面体团簇，其中前者的出现频率高于热力学预测值。我们还对比了结晶轨迹中通向这两种团簇对称性的两种不同晶核演化路径。结晶轨迹的差异是否导致了二十面体对称性更频繁地出现？为了回答这一问题，我们现在精确确定生长中的晶核决定继续生长为二十面体团簇还是十面体团簇的具体时刻。我们将这一时刻称为分岔点。

**动力学路径的分岔**。 我们模拟了含有 4399 个粒子的团簇形成过程（限域半径为 $10.1\sigma$ ，见图 2）。在此系统尺寸下，有缺陷的二十面体团簇（图 2 中以红色符号表示）和十面体团簇（黄色符号）的自由能相近，十面体团簇出现的概率为 10%，但二十面体对称性出现得更频繁。在针对这一系统尺寸进行的多次模拟中，我们选取一条最终形成十面体团簇的模拟轨迹作为参考轨迹。显然，沿这条参考轨迹发生了某种稀有事件，使模拟偏离了该团簇尺寸下通常的模拟结果——形成二十面体团簇。

我们通过测量压力（图 4a），分析参考轨迹中十面体对称性的逐步发展。我们关注压力，因为它是结构有序性发展和相变出现的指标。压力分两阶段下降。第一次压力下降与层状流体的出现同时发生。第二次压力下降与结晶[17,18]同时发生。接下来，我们通过分支开展新的模拟，分析参考轨迹形成十面体对称性的稳健性。分支模拟的做法是：在参考轨迹的某个分岔时间，以粒子位置为初始条件，并将所有粒子速度随机化，从而启动新的模拟。分支模拟会持续足够长的时间，直至形成亚稳平衡，即形成十面体团簇或二十面体团簇。这里，我们不区分二十面体团簇是否有缺陷。通过开展 120 次分支模拟并统计二十面体团簇出现的次数，可以确定该分岔时间下具有二十面体对称性的概率，即 Ih 概率。沿参考轨迹计算 Ih 概率，可以确定分岔时间。

我们发现，早期发生的分支$t^* < 680$主要形成二十面体团簇（图 4a 中的 Ih 概率为 ~90%）。这意味着，模拟结果的分布与从熔体开始的结晶过程无法区分。对于晚期发生的分支，$t^* <750$，十面体对称性是不可避免的（Ih 概率为 0%）。在这些晚期时刻，十面体对称性已经在参考轨迹中显现。我们发现，Ih 概率在一个狭窄的时间窗口内迅速从 90% 降至 0%，并在分岔时间 $t^* =720$ 处穿过 50% （图 4a 插图）。此时，轨迹发生分岔，系统从偏好二十面体对称性转变为偏好十面体对称性。请注意，分岔时间位于结晶过程的早期阶段，处于第二次压力下降的起始处（图 4a 中的灰色条带）。

仔细检查分岔时间附近的模拟快照，可以揭示分岔的结构起源。当只形成两个或三个晶粒时（图4b），系统很可能沿着二十面体路径演化。接近分岔时间时，存在五个晶粒，位于一个 a

五角双锥晶核（图 4c-d）。只有当晶粒生长到达限域中心，且晶粒形状比四面体形更接近圆柱形时，十面体对称性才不可避免地出现（图 4e-f）。这些发现表明，生长中的晶核的几何结构及其演化对于决定团簇对称性至关重要。

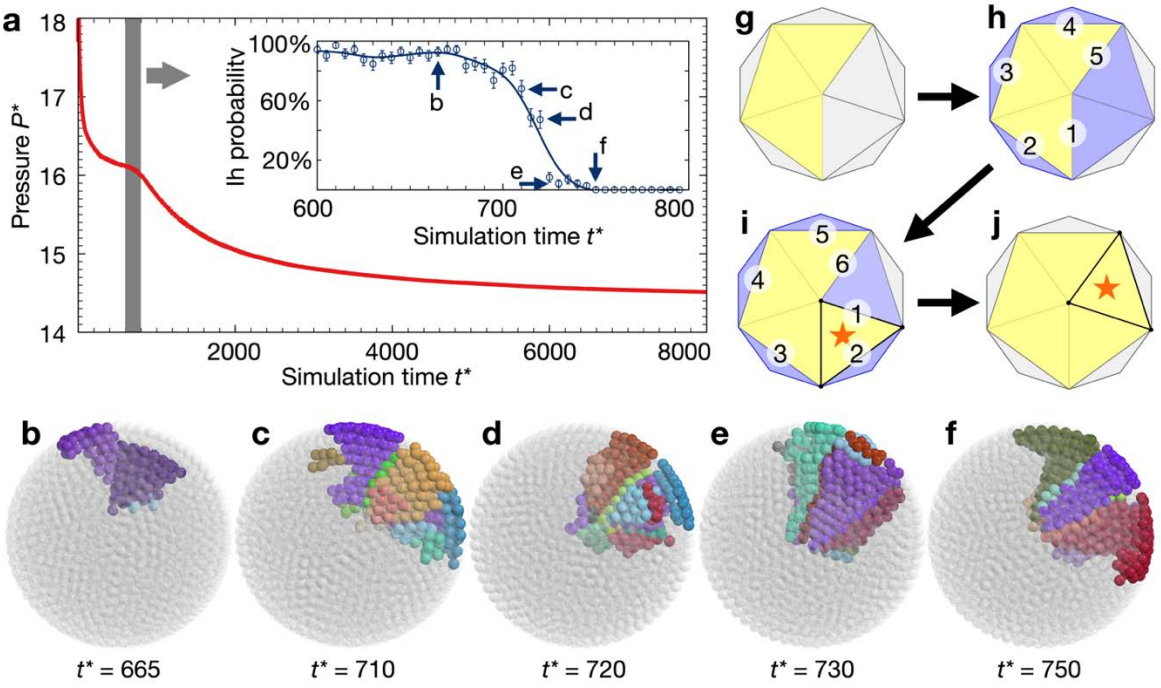



图 ***4***，硬球模拟轨迹中的动力学分岔解释了对二十面体对称性的偏向。***a***，无量纲压力 $P^*$ 沿着一条参考轨迹变化；该轨迹在恒定堆积分数 *52%* 下，由 *4399* 个粒子形成一个十面体团簇。参考轨迹从无序初始构型开始。我们在不同模拟时间$t^*$ 分支出 *120* 个独立模拟，并评估它们形成二十面体团簇的概率（*Ih* 概率）。插图中的分岔发生在一个狭窄的时间窗口内，该窗口以灰色标出，并在插图中放大显示。***b-f***，在 *(a)* 中箭头所示的五个模拟时间点，十面体团簇形成过程中的晶粒演化快照。快照分别显示于分岔之前 *(b、c)*、分岔时 *(d)* 以及分岔之后 *(e、f)*。***g-j***，通过假设准四面体晶粒随机依次加入，简单的几何论证估算了五角双锥晶核的形成概率。

我们在模拟中发现，成核路径中存在五角双锥晶核，是形成十面体团簇的必要条件（图 3a、4d）；而成核路径中存在凹形晶核，则是形成二十面体团簇的充分条件（图 3e）。我们估算了形成五角双锥晶核的概率。由于层状流体在成核前会呈现二十面体预有序[20,21]，，我们假设这种预有序会将流体模板化为

二十个结构域，这些结构域能够以较低的自由能垒成核形成晶粒。请注意，成核过程是通过依次添加晶粒进行的。（这一点可从模拟轨迹中观察到，并得到实验观测的佐证。）我们从几何角度描述这一分岔过程。前三个晶粒的几何结构在旋转意义下是唯一的（图 4g）。第四个晶粒可以添加到五个面中的任意一个面上（图 4h）。只有两种选择，即面1和面5，能够继续形成五角双锥。第五个晶粒同样可以添加到六个面中的任意一个面上（图 4i），其中两种选择，即面1和面6，可以完成五角双锥（图 4j）。如果每次添加晶粒的概率相同，则预测形成五角双锥的路径占 $(2/5)\cdot(2/6) \approx 13\%$ 。在图4的参考轨迹中，这一五角双锥晶核形成概率是十面体团簇出现概率的上限。我们这里的论证当然较为简单。尽管如此，它仍能让我们通过结晶过程早期阶段的晶粒演化，解释实验（图1d）和模拟（图 2b-c）中观察到的偏向二十面体对称性的动力学偏差。

## 讨论

总之，我们揭示了有限硬球簇结晶过程中热力学因素与动力学因素之间错综复杂的相互作用。热力学预测，二十面体团簇和十面体团簇都具有稳定性。然而，动力学通常更有利于二十面体团簇。我们通过考察结晶过程早期晶核的形状演化，解释了对二十面体对称性的偏好。我们利用几何论证估算形成五角双锥晶核的概率，从而阐明了十面体团簇出现频率低于预期的原因。

我们的发现具有超越胶体尺度的意义。具有更复杂相互作用、能够形成更复杂晶体结构的系统，通常具有非经典多步结晶路径，其中动力学起主导作用。识别并表征这些路径中的分岔，对于深化我们对结晶现象的理解至关重要。

## 方法

**颗粒合成**：苯乙烯、丙烯酸和过二硫酸铵购自 Sigma Aldrich，未经进一步处理直接使用。采用无表面活性剂乳液聚合制备直径为 230 纳米、 < 5%多分散性[31]的单分散聚苯乙烯（PS）颗粒。直径为 500 纳米的单分散 PS 购自 microParticle GmbH（德国）。

**微流控制造**：通过软光刻技术，从母模模板复制聚二甲基硅氧烷（PDMS）制备微流控器件[32]。简而言之，在硅晶圆上旋涂一层薄的 SU-8负性光刻胶（厚度约为 25微米），并通过微流控通道设计掩模使用紫外光进行图案化[31]。将 PDMS（Sylgard 84，道康宁）与固化剂按 10:1 的比例混合，浇注到母模基底上，以复制微流控通道结构。在烘箱中于 85 °C 固化过夜后，剥离 PDMS芯片。使用 1 mm 活检打孔器（Harris Uni-core）制备入口和出口。经 $O_2$ 等离子体处理 18 秒后，将 PDMS芯片键合到预先清洁的载玻片上。将 Aquapel（PPG工业公司）注入微流控通道，以确保形成疏水表面，这是器件运行所必需的。

**胶体簇制造**：将浓度约为 1 wt% 的聚苯乙烯颗粒水分散液作为分散相泵入微流控芯片的入口。连续相为含有 0.1 wt% 非离子型全氟聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-全氟聚丙二醇表面活性剂[33]的氟化油（Novec 7500，3M）。此外，还使用了阴离子型氟表面活性剂 Krytox 157 FSH（杜邦），并制备出了具有二十面体和十面体对称性的类似团簇结构。采用了具有并流微通道结构（通道宽度为 25 μm 和 50 μm）的微流控单元[33]。该装置设有两个入口和一个出口。通过连接至 1 mL 注射器的高密度聚乙烯管，将胶体水分散液相引入其中一个入口。油相则通过另一个 1 mL 注射器连接至另一个入口。注射器的流速由精密泵（哈佛仪器公司）控制。在微流控通道中，分散水相被注入流动的连续油相中，并在水油界面张力的作用下破裂形成离散的水滴，从而将胶体颗粒包裹其中。通过采用不同的流速比（油相和水相的流速范围为 100 μL/hr 至 1000 μL/hr），制备出不同直径的单分散液滴，以筛选具有不同系统尺寸的胶体团簇。液滴与过量氟化油一起收集在出口处的 1.5 mL 玻璃样品瓶（Carl Roth）中。储存用玻璃样品瓶采用封口膜密封，并使用 0.4 mm 注射针头（BD）在封口膜上打孔，以减缓蒸发速率，从而使系统逐渐达到热力学平衡[18]。

**胶体簇表征**：将含有固结胶体团簇的油相液滴沉积在硅晶圆上，连续油相蒸发后，使用扫描电子显微镜（Zeiss Gemini 500）进行观察。使用一片硅晶圆作为牺牲性间隔片，制备了一个带有薄玻璃盖玻片（0.17 mm）观察窗的PDMS腔室。使用聚乙烯管将液滴经由入口引导至腔室中，该入口同时在至少一周的时间内封闭腔室。将PDMS腔室置于光学显微镜（Leitz，Ergolux）下，在白光反射模式的明场中静置观察。水蒸气通过PDMS腔室扩散，导致液滴收缩。

使用高分辨率CMOS相机（Thorlab）通过40倍和125倍物镜记录干燥液滴结构色的演变过程。

**X 射线断层成像**：一台 ZEISS Xradia 810 Ultra X 射线显微镜，配备 5.4 keV 旋转阳极铬源和用于正相衬成像的 Zernike 相位环，可对 16 μm × 16 μm 的大面积区域进行成像，光学分辨率最高可达 50 nm（像素尺寸为 16 nm）。将同一组中的若干团簇制备在黏性碳垫的边缘，以便通过显微镜中的透射成像找到罕见的十面体样品之一。随后，在 X 射线显微镜的预对准光学显微镜中，将选定的样品转移至针尖上，以进行无缺失楔形区的 360° 断层成像。在团簇顶部沉积的一些球形金纳米颗粒有助于改善图像配准。对于这些数据集，记录了一个包含总计 901 张透射图像的倾转序列，每帧采集时间为 400 s。通过手动追踪金纳米颗粒，沿旋转轴对图像序列进行配准，并重新定位完整的二维数据集，使其符合重建几何结构。数据采集和配准均使用 ZEISS 原生显微镜软件（XMController 和 Scout&Scan）完成；三维重建采用基于 Astra-Toolbox、通过内部 Python 脚本实现的同步迭代重建技术（SIRT）算法[34,35] 。使用 Arivis Vision4D 和 InViewR 进行可视化、基于虚拟现实的分割以及定量三维分析。

**硬球簇的结晶**。 胶体团簇被建模为由 $N$ 个直径为 $\sigma$ 、质量为 $m$ 的相同硬球组成的系统，这些硬球处于半径为 $R$ 的硬球形限域中。系统的演化通过事件驱动的分子动力学进行模拟，并在恒定堆积分数 $\phi = N$（$\sigma/(2R)$）$^3 = 52\%$ 下运行。我们选择这一堆积分数，是因为它接近胶体团簇成核和生长最快时的密度，同时也接近固化的临界密度。碰撞事件按照碰撞时间排序，并使用具有 $O(1)$ 复杂度的优先搜索树存储在内存中，同时以稳定的方式处理重叠；压力的估算方法与先前的研究[18]一致。模拟运行从无序初始构型开始，或从先前模拟中的粒子位置开始，并持续进行，直至结晶过程完成；结晶过程是否完成通过压力的收敛来判断。

数值晶粒提取。在进行结构分析之前，通过对粒子位置进行短时间平均，降低了粒子在局部笼状结构中振动所产生的热噪声（补充图 S14）。采用局部键取向序参量[36] $q_{lm}(i) = \sum Y_{lm}(r_{ij})^{N_b(i)}{}_{j=1} /N_b(i)$来表征所有粒子$i$的局部环境，其中$N_b(i)$为最近邻键的数量，$Y_{lm}$ 为键向量$r_{ij} = r_j - r_i$对应的球谐函数。利用 DBSCAN 算法[37] 将具有相似局部环境的粒子聚类为晶体晶粒。通过将一个晶粒与一个……中的晶粒配对，确保了晶粒提取在时间上的连贯性。

如果两个晶粒共享至少一半的粒子，则将后期模拟快照中的晶粒与早期快照中的晶粒对应起来。

**团簇对称性的表征**。全局键取向序参量[38] 通过对所有粒子的 $q_{lm}$ 求和得到，$Q_{lm} = \sum_{i=1}^{N} N_i(i) q_{lm}(i) / \sum_{i=1}^{N} N_i(i)$。旋转不变量组合构建为 $Q_l = (4\pi \sum_{m=-l}^{l} |Q_{lm}|^2/(2l+1))^{1/2}$。计算了理想团簇模型中 $Q_l$、 $k = 4$、6、8、12 的数值（补充表 S1）。根据这些理想数值和补充图 S7，选取 $Q_6$ 序参量来区分二十面体团簇和十面体团簇，首先将候选团簇分类为候选二十面体团簇和候选十面体团簇，然后进一步进行人工分析。

**点群对称性量化**。 除了采用文献中常用的键取向序参量技术外，我们还借助一种近期开发的新技术——点群对称性量化[28]，对团簇对称性进行了分析。在点群对称性量化中，我们借助维格纳矩阵，对球谐函数展开进行群论分析，从而量化键取向序图中点群对称性的存在程度。我们首先采用点群对称性序参量$S_G$ ，分别针对点群$G = I_h$ 和$D_h$进行分析。点群序参量的取值范围为 1（键取向序图在所选点群下完全对称）至 0（键取向序呈随机分布）。随后，通过扫描团簇的所有取向，确定$S_G$ 的最大值，从而量化给定团簇的点群对称性。在每种系统尺寸（限域半径）下，基于 192 次独立模拟，评估了十面体和二十面体团簇的出现统计以及平均点群对称性。

**自由能计算**。 我们将自由能计算方法[18] 扩展至十面体团簇。该方法基于爱因斯坦晶体法[39]，并在蒙特卡罗模拟框架中实现，通过谐弹簧将粒子与参考构型耦合。参考构型通过压缩至高密度以去除噪声，随后将系统重新缩放至目标堆积分数而得到。耦合参数在对数坐标中变化，跨越十个数量级，从 $10^{-5}$ 到 $10^{5}$。通过引入与最近邻的交换移动[40]，高效采样了扩散对自由能的贡献。

## 数据可用性

本研究期间生成或分析的所有必要数据均包含在这篇已发表的文章及其补充信息中。其他辅助数据可在合理请求后向通讯作者索取。

## 代码可用性

本研究中使用的定制事件驱动分子动力学模拟代码，可向通讯作者合理索取。模拟结果的可视化及几何结构分析使用软件包 Injavis 完成，该软件包可在 Zenodo 上获取：https://zenodo.org/record/4639570。

## 参考文献

1. Van Driessche, A. E. S., Van Gerven, N., Bomans, P. H. H., Joosten, R. R. M., Friedrich, H., Gil- Carton, D., Sommerdijk, N. A. J. M. & Sleutel, M. 晶体多晶型选择的分子成核机制与控制策略。《自然》 **556**, 89–94 (2018). 2. Noorduin, W. L., Grinthal, A., Mahadevan, L. & Aizenberg, J. 理性设计的复杂层级微观结构。《科学》 **340**, 832–837 (2013). 3. Mackay, A. L. 等径球体的致密非晶体学堆积。《晶体学报》 **15**, 916–918 (1962). 4. Hendy, S. C. & Doye, J. P. K. 铅团簇的表面重构二十面体结构。《物理评论*B*：凝聚态物质》 **66**, 235402 (2002). 5. Marks, L. D. & Peng, L. 纳米颗粒形状、热力学与动力学。《凝聚态物理杂志》 **28**, (2016). 6. Sánchez-Iglesias, A., Pastoriza-Santos, I., Pérez-Juste, J., Rodríguez-González, B., García De Abajo, F. J. & Liz-Marzán, L. M. 尺寸可控的金纳米十面体的合成及其光学性质。《先进材料》 **18**, 2529–2534 (2006). 7. Yang, T. H., Shi, Y., Janssen, A. & Xia, Y. 表面封端剂及其在胶体金属纳米晶形状可控合成中的作用。《德国应用化学》国际版 **59**, 15378–15401 (2020).

8. Goris, B., Bals, S., Broek, W., Carbó-Argibay, E., Gómez-Graña, S., Liz-Marzán, L. M. & Tendeloo, G. 金纳米棒表面晶面的原子尺度测定。《自然·材料》*Nat. Mater.* **11**, 930–935 (2012). 9. Du, J. S., Zhou, W., Rupich, S. M. & Mirkin, C. A. 双重途径：辨析多重孪晶胶体纳米颗粒的起源。《德国应用化学》国际版 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 6858–6863 (2021). 10. Echt, O., Sattler, K. & Recknagel, E. 球体堆积的幻数：自由氩团簇中的实验验证。《物理评论快报》*Phys. Rev. Lett.* **47**, 1121–1124 (1981). 11. Jin, R., Zeng, C., Zhou, M. & Chen, Y. 原子级精确的胶体金属纳米团簇与纳米颗粒：基础原理与机遇。《化学评论》*Chem. Rev.* **116**, 10346–10413 (2016). 12. Martin, T. P. 原子壳层。《物理报告》*Phys. Rep.* **273**, 199–241 (1996). 13. Manoharan, V. N. 胶体物质：堆积、几何结构与熵。《科学》*Science* **349**, 1253751 (2015). 14. Gasser, U., Weeks, E. R., Schofield, A., Pusey, P. N. & Weitz, D. A. 胶体结晶中成核与生长的实空间成像。《科学》*Science* **292**, 258–262 (2001). 15. Wang, J., Sultan, U., Goerlitzer, E. S. A., Mbah, C. F., Engel, M. & Vogel, N. 胶体团簇的结构色：研究结构与动力学的工具。《先进功能材料》*Adv. Funct. Mater.* **30**, 1907730 (2020). 16. Frenkel, D. 通过熵实现有序。《自然·材料》*Nat. Mater.* **14**, 9–12 (2014). 17. de Nijs, B., Dussi, S., Smallenburg, F., Meeldijk, J. D., Groenendijk, D. J., Filion, L., Imhof, A., van Blaaderen, A. & Dijkstra, M. 球形限域通过熵驱动形成大型二十面体胶体团簇。《自然·材料》*Nat. Mater.* **14**, 56–60 (2014). 18. Wang, J., Mbah, C. F., Przybilla, T., Apeleo Zubiri, B., Spiecker, E., Engel, M. & Vogel, N. 作为最低自由能结构的幻数胶体团簇。《自然·通讯》*Nat. Commun.* **9**, 5259 (2018). 19. Wang, J., Mbah, C. F., Przybilla, T., Englisch, S., Spiecker, E., Engel, M. & Vogel, N. 球形限域中胶体团簇的自由能景观。《ACS纳米》*ACS Nano* **13**, 9005–9015 (2019). 20. Guerra, R. E., Kelleher, C. P., Hollingsworth, A. D. & Chaikin, P. M. 球面上的冻结。《自然》*Nature***554**, 346–350 (2018). 21. Bausch, A. R., Bowick, M. J., Cacciuto, A., Dinsmore, A. D., Hsu, M. F., Nelson, D. R., Nikolaides, M. G., Travesset, A. & Weitz, D. A. 晶界疤痕与球面晶体学。《科学》*Science***299**, 1716–8 (2003).

22. Meng, G., Paulose, J., Nelson, D. R. & Manoharan, V. N. 生长于曲面上的晶体的弹性失稳。《科学》 **343**, 634–637 (2014). 23. Lacava, J., Born, P. & Kraus, T. 具有Lennard-琼斯几何构型的纳米颗粒簇。《纳米快报》 **12**, 3279–3282 (2012). 24. Chen, Y., Yao, Z., Tang, S., Tong, H., Yanagishima, T., Tanaka, H. & Tan, P. 球体中结晶的形貌选择动力学。《自然·物理》 **17**, 121–127 (2021). 25. Rodríguez-López, J. L., Montejano-Carrizales, J. M., Pal, U., Sánchez-Ramírez, J. F., Troiani, H. E., García, D., Miki-Yoshida, M. & José-Yacamán, M. 双金属纳米颗粒的表面重构与十面体结构。《物理评论快报》 **92**, 196102–1 (2004). 26. Mayoral, A., Llamosa, D. & Huttel, Y. 双金属核壳纳米颗粒中形成的一种新型 Co@Au结构。《化学通讯》 **51**, 8442–5 (2015). 27. Englisch, S., Wirth, J., Przybilla, T., Apeleo Zubiri, B., Wang, J., Vogel, N. & Spiecker, E. 利用360°电子断层成像和X射线纳米CT对胶体团簇进行跨尺度三维分析。《显微镜与微量分析》 **25**, 392–393 (2019). 28. Engel, M. 粒子模拟数据中的点群分析。*arXiv:2106.14846* (2021). 29. Nam, H.-S., Hwang, N., Yu, B. & Yoon, J.-K. 金纳米簇冻结过程中二十面体结构的形成：表面诱导机制。《物理评论快报》 **89**, 1–4 (2002). 30. Opletal, G., Feigl, C. A., Grochola, G., Snook, I. K. & Russo, S. P. 二十面体团簇表面驱动结晶机制的阐明。《化学物理快报》 **482**, 281–286 (2009). 31. Vogel, N., Utech, S., England, G. T., Shirman, T., Phillips, K. R., Koay, N., Burgess, I. B., Kolle, M., Weitz, D. A. & Aizenberg, J. 层级结构赋予的色彩：微米级球形胶体组装体的多样化光学性质。《美国国家科学院院刊》 **112**, 10845–10850 (2015). 32. Kim, P., Kwon, K. W., Park, M. C., Lee, S. H., Kim, S. M. & Suh, K. Y. 用于微流控的软光刻：综述。《生物芯片杂志》 **2**, 1–11 (2008). 33. Holtze, C., Rowat, A. C., Agresti, J. J., Hutchison, J. B., Angile, F. E., Schmitz, C. H. J., Koster, S., Duan, H., Humphry, K. J., Scanga, R. A., Johnson, J. S., Pisignano, D. & Weitz, D. A. 用于氟碳化合物包水乳液的生物相容性表面活性剂。《实验室芯片》 **8**, 1632–1639 (2008).

34. van Aarle, W., Palenstijn, W. J., Cant, J., Janssens, E., Bleichrodt, F., Dabravolski, A., De Beenhouwer, J., Joost Batenburg, K. & Sijbers, J. 使用 ASTRA 工具箱进行快速、灵活的 X 射线断层成像。《*Opt. Express*》 **24**, 25129 (2016). 35. van Aarle, W., Palenstijn, W. J., De Beenhouwer, J., Altantzis, T., Bals, S., Batenburg, K. J. & Sijbers, J. ASTRA 工具箱：用于电子断层成像高级算法开发的平台。《*Ultramicroscopy*》 **157**, 35–47 (2015). 36. Steinhardt, P. J., Nelson, D. R. & Ronchetti, M. 过冷液体中的二十面体键取向序。《物理评论快报》 **47**, 1297–1300 (1981). 37. Daszykowski, M. & Walczak, B. 基于密度的聚类方法。载于《*Comprehensive Chemometrics*》第 3 卷，635–654 页（爱思唯尔，2009）。

38. Ten Wolde, P. R., Ruiz-Montero, M. J. & Frenkel, D. 中等过冷条件下 Lennard-Jones 系统中晶体成核速率的数值计算。《*J. Chem. Phys.*》 **104**, 9932– 9947 (1996).

39. Frenkel, D. & Ladd, A. J. C. 一种计算任意固体自由能的新型蒙特卡罗方法。应用于硬球的面心立方相和六方密堆积相。《*J. Chem. Phys.*》 **81**, 3188–3193 (1984).

40. Schilling, T. & Schmid, F. 通过分子模拟计算无序结构的绝对自由能。《*J. Chem. Phys.*》 **131**, 231102 (2009).

## 致谢

本研究得到德国研究联合会（DFG，德国研究联合会）项目编号 416229255—SFB 1411 的资助。S.E. 感谢 DFG 在研究生培养组 GRK 1896（项目编号 218975129）、SFB 1452（项目编号 431791331）以及项目 SP648/8（项目编号 316992193）框架内提供的支持。N.V. 和 M.E. 也分别感谢 DFG 通过项目 VO 1824/7-1 和 EN 905/2-1 提供的资助。谨此感谢埃尔朗根区域计算中心（RRZE）提供的计算资源与支持。

## 作者贡献

手稿由所有作者共同撰写。C.F.M. 进行了事件驱动分子动力学模拟并计算了自由能；J.W. 制备、表征并

监测了胶体团簇；S.E. 进行了 X 射线采集与分析；P.B. 参与了晶粒提取和团簇分类；N.R.V.-R. 对点群对称性进行了量化；C.F.M.、J.W、S.E.、N.V. 和 M.E. 撰写了手稿；E.S.、N.V. 和 M.E. 负责监督项目；N.V. 和 M.E. 负责项目构想。

补充信息

# 球体中结晶的早期分岔

Chrameh Fru Mbah[1], †Junwei Wang[2], †Silvan Englisch[3], †Praveen Bommineni[1], Nydia Roxana Varela-Rosales[1], Erdmann Spiecker[3], Nicolas Vogel[2*]和 Michael Engel[1*]

[1]多尺度模拟研究所、*IZNF*、[2]颗粒技术研究所、[3]微纳结构研究所与纳米分析与电子显微镜中心、*IZNF*，埃尔朗根-纽伦堡弗里德里希-亚历山大大学，德国埃尔朗根 *91058*

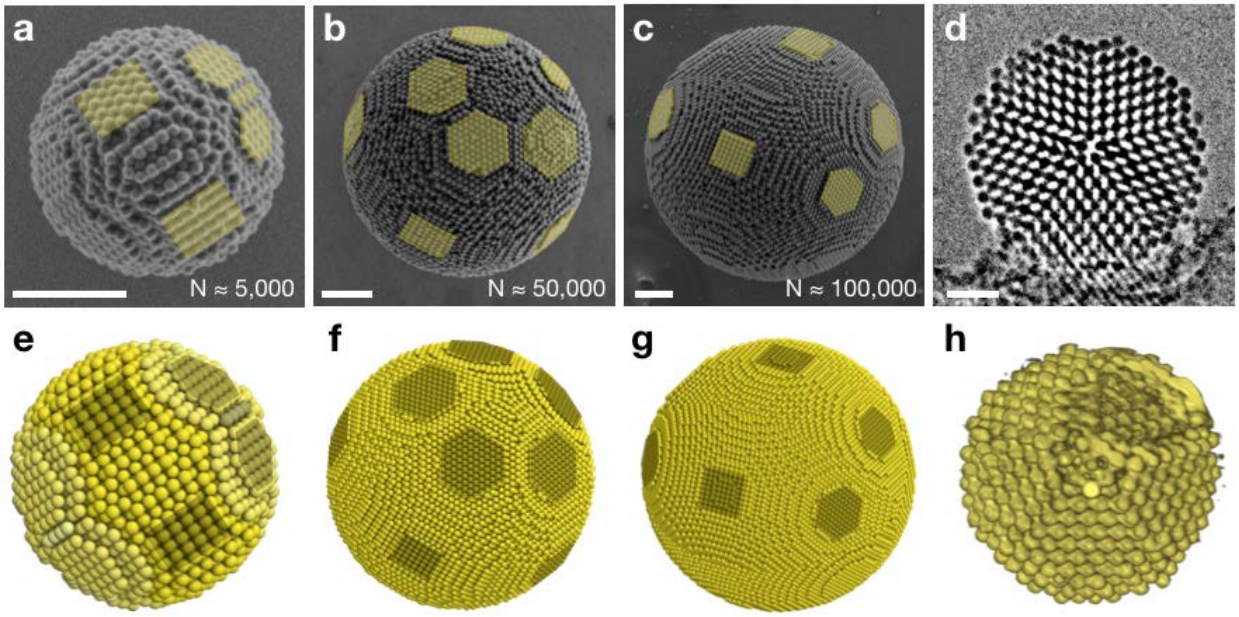
†这些作者贡献相同。*通讯作者：*nicolas.vogel@fau.de*, *michael.engel@fau.de*

## 补充表

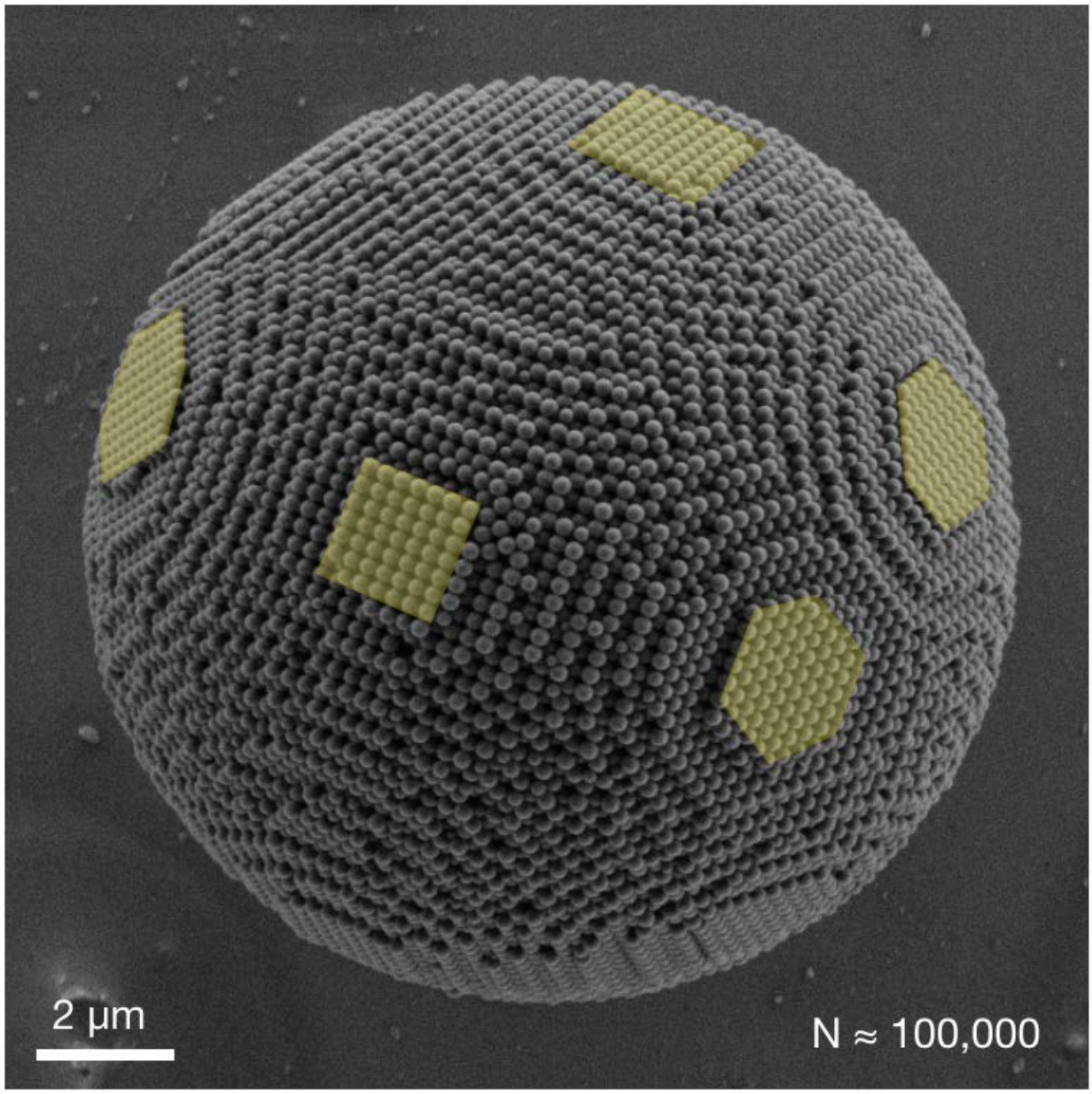
| | $Q_4$ | $Q_6$ | $Q_8$ | $Q_{12}$ |
|---|---|---|---|---|
| **Anti-Mackay** | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.42 |
| **Mackay** | 0.00 | 0.21 | 0.00 | 0.50 |
| **十面体** | 0.04 | 0.33 | 0.17 | 0.52 |
| **FCC** | 0.19 | 0.57 | 0.40 | 0.60 |

**补充表 S1**。针对补充图 S6 中的四种理想团簇模型计算的旋转不变的全局键取向序参量。

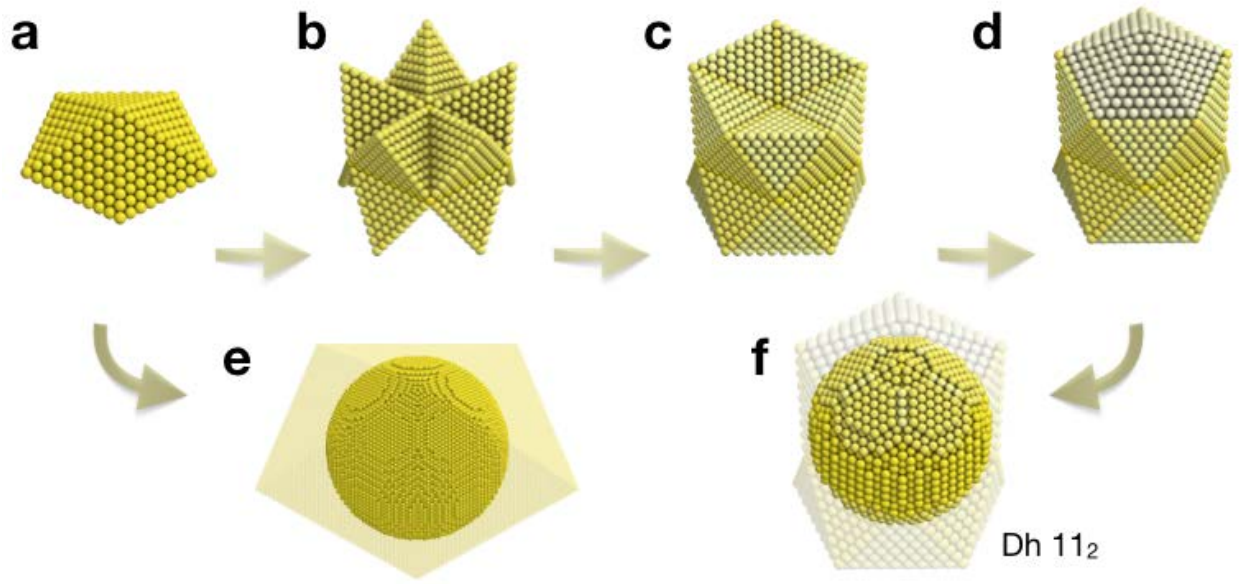
## 补充图



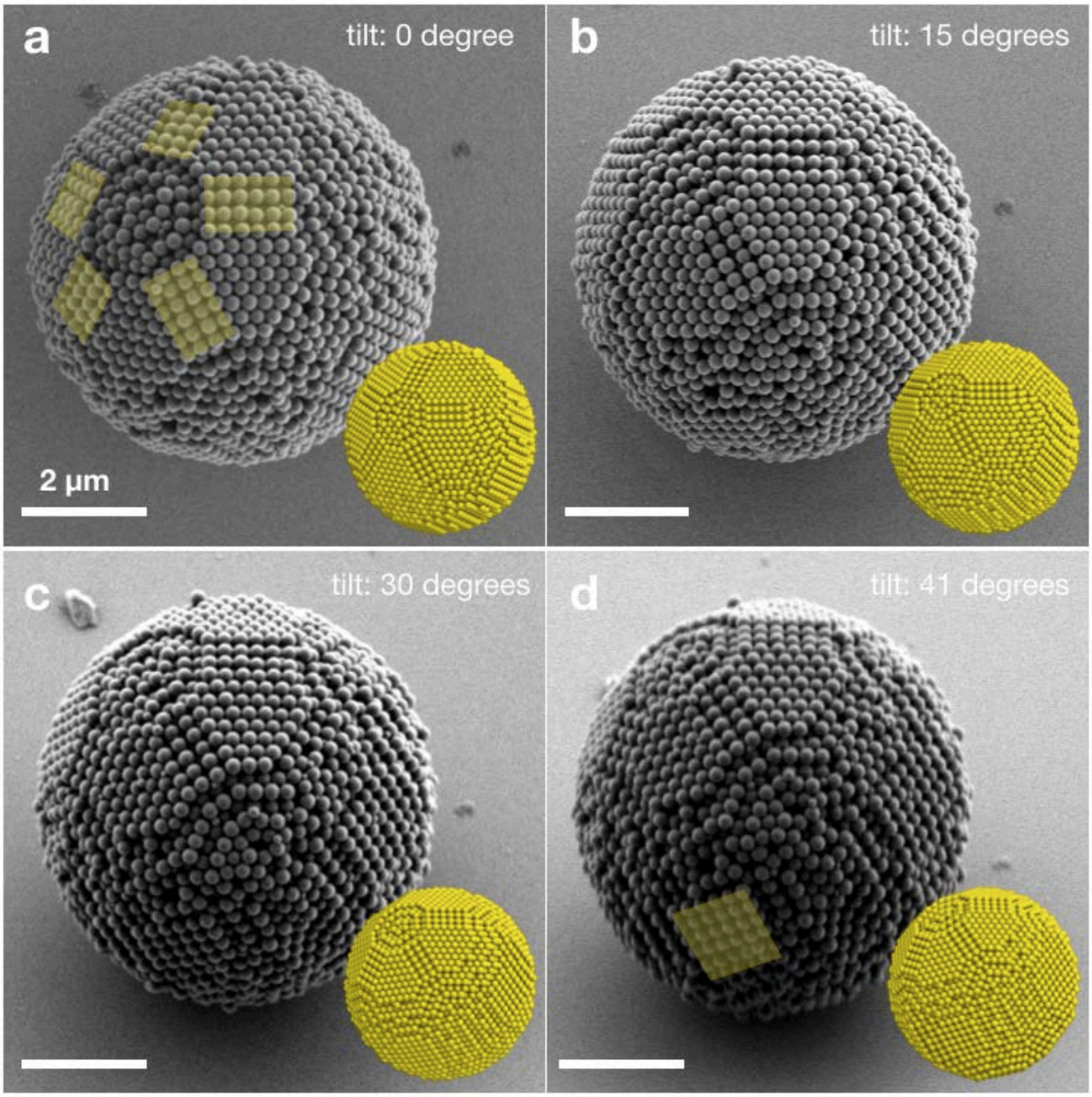

**补充图 S1**。 **a-c**，通过水相乳液液滴中聚苯乙烯颗粒的缓慢干燥结晶形成的十面体胶体团簇的扫描电子显微镜图像。团簇尺寸范围为 5,000 至 100,000 个粒子。其表面呈现出特征性的镶嵌结构，由十个 {111} 晶面和五个 {100} 晶面构成，图中分别以黄色六边形和正方形标出。由于特定的观察角度，在 (b) 中仅能看到一条五重对称轴。**e-g**，与 (a-c) 中十面体团簇相对应的几何模型。**d**，X射线图像显示十面体团簇中共享一条五重轴的多重孪晶晶粒。**h**，通过 X 射线断层成像获取的单个粒子位置，证实了表面存在五个 {111} 晶面。(a-c) 中胶体颗粒直径为 230 纳米，(d) 中为 500 纳米。比例尺：2 微米。



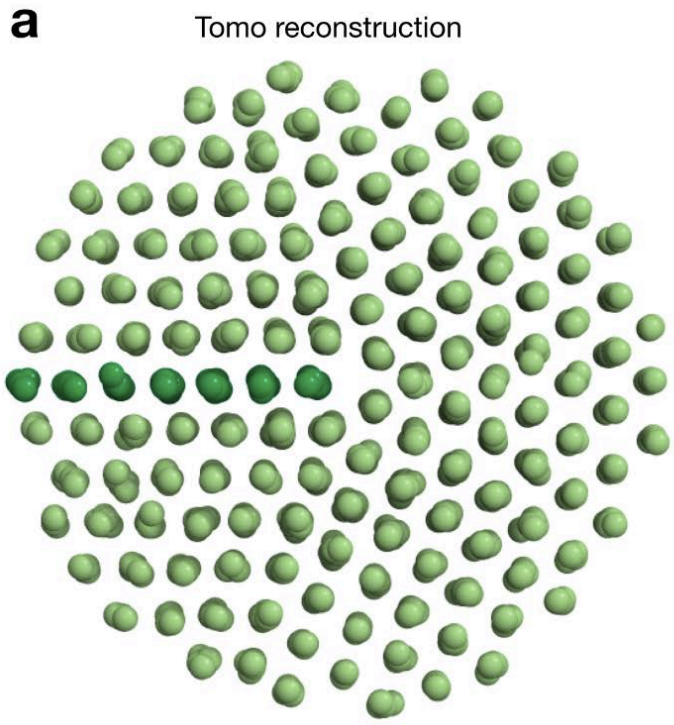

**补充图 S2**。大型十面体胶体团簇的扫描电子显微镜（SEM）图像。表面的 {111} 和 {100} 晶面分别以黄色六边形和正方形标出。清晰可见分隔相邻两个晶粒的晶界，以及大量配位数较低的粒子表面区域。




**补充图 S3**。十面体胶体团簇的结构模型。**a**，由等尺寸球体构成的五角双锥模型。五个略微变形的面心立方（fcc）排列晶粒围绕共同的五重轴与其相邻晶粒形成孪晶。该排列等效于在一个由七个球体组成的五角双锥上依次添加壳层。这是 Marks 和 Ino 的十面体模型的基础[1,2]。**b**，可在五角双锥的晶面上添加十个略微变形的四面体 fcc 晶粒。**c**，可在五角双锥的边上额外添加十个 fcc 晶粒。**d**，可在五角双锥的顶点上额外添加十个晶粒，从而完成扩展十面体模型。**e**，对扩展十面体模型进行球形截断，移除位于一定半径之外的粒子，模拟液滴限域的作用，并产生具有准球形的十面体团簇。除 {111} 和 {100} 晶面外，表面还具有大面积低配位数区域，在五角双锥顶点附近不呈现密堆积表面铺砌。**f**，对扩展模型（见 d）进行球形截断，产生具有密堆积表面特征和明确孪晶的十面体团簇，类似于二十面体团簇中的反 Mackay 型表面特征。该团簇结构可表示为 $11_2$，，即总共十一层壳层，且两个表面层与内部形成孪晶[3]。该结构与图1a和补充图 S1a中的实验观察相吻合。在相对较小的团簇尺寸下，可观察到具有反麦凯型表面重构的十面体团簇（f）。我们预计，这一转变与二十面体团簇中观察到的转变相似，后者发生在半径约为 $15\sigma$ 时。

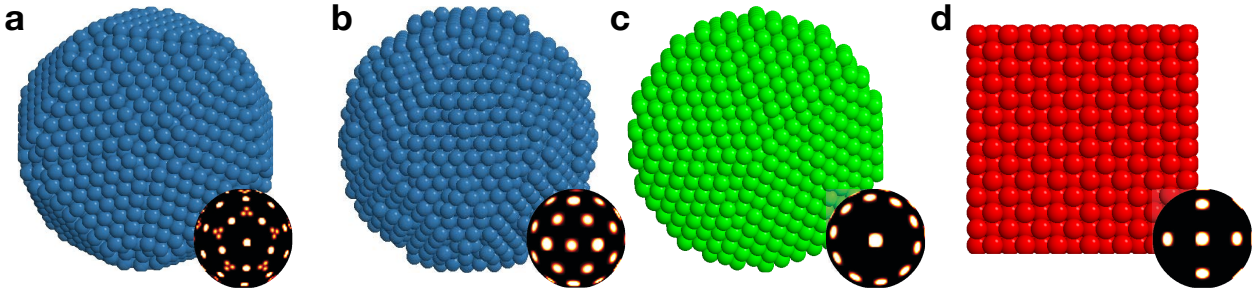



**补充图 S4**。 具有 Anti-Mackay 层状表面结构的十面体胶体团簇的扫描电子显微镜图像，与二十面体团簇相似。在所有倾斜图像中都只观察到一条五重对称轴。由于缺少其他五重轴，我们可以将十面体团簇与二十面体团簇区分开来。扫描电子显微镜中的样品台最多倾斜 41 度，以显示团簇的侧视图。由表面孪晶形成的特征性矩形 {100} 区域在**a**中以黄色标出。矩形区域的宽度由四个粒子组成，表明表面有 3 个孪晶层，这与模型（插图）一致。**b-d**，倾斜基底以显示具有正方形 {100} 区域的团簇侧视图。

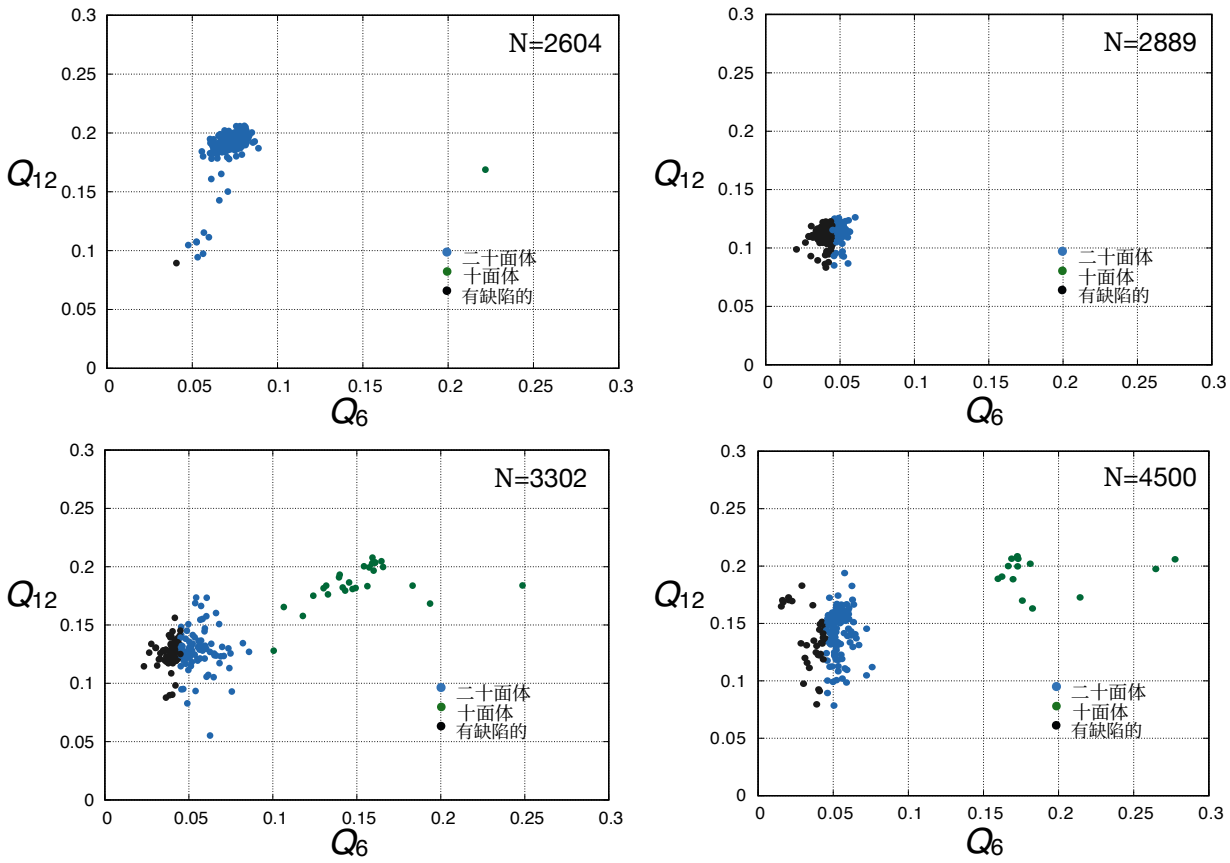



45667-8-#$(**ry**!2%**gur**-!4B. :&%F195(8!DosiFio/8!oG!&!?(9&$(?%&5!colloi?&5!95*8F(%!61(0(?!&lo/

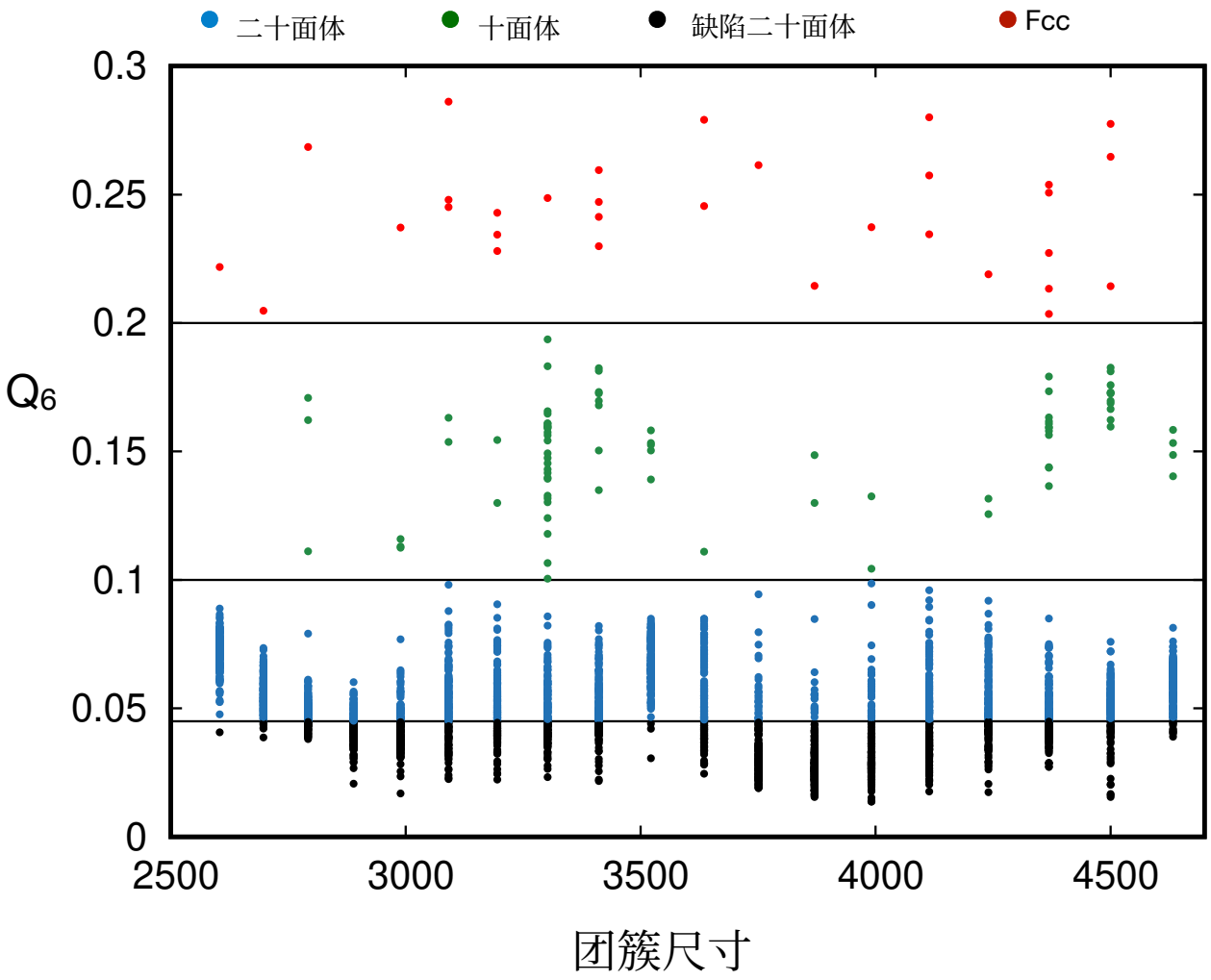
%o'!F$(!G16(CGol?!&A18!18! '&%E(?!1/!?&%E!3%((/I



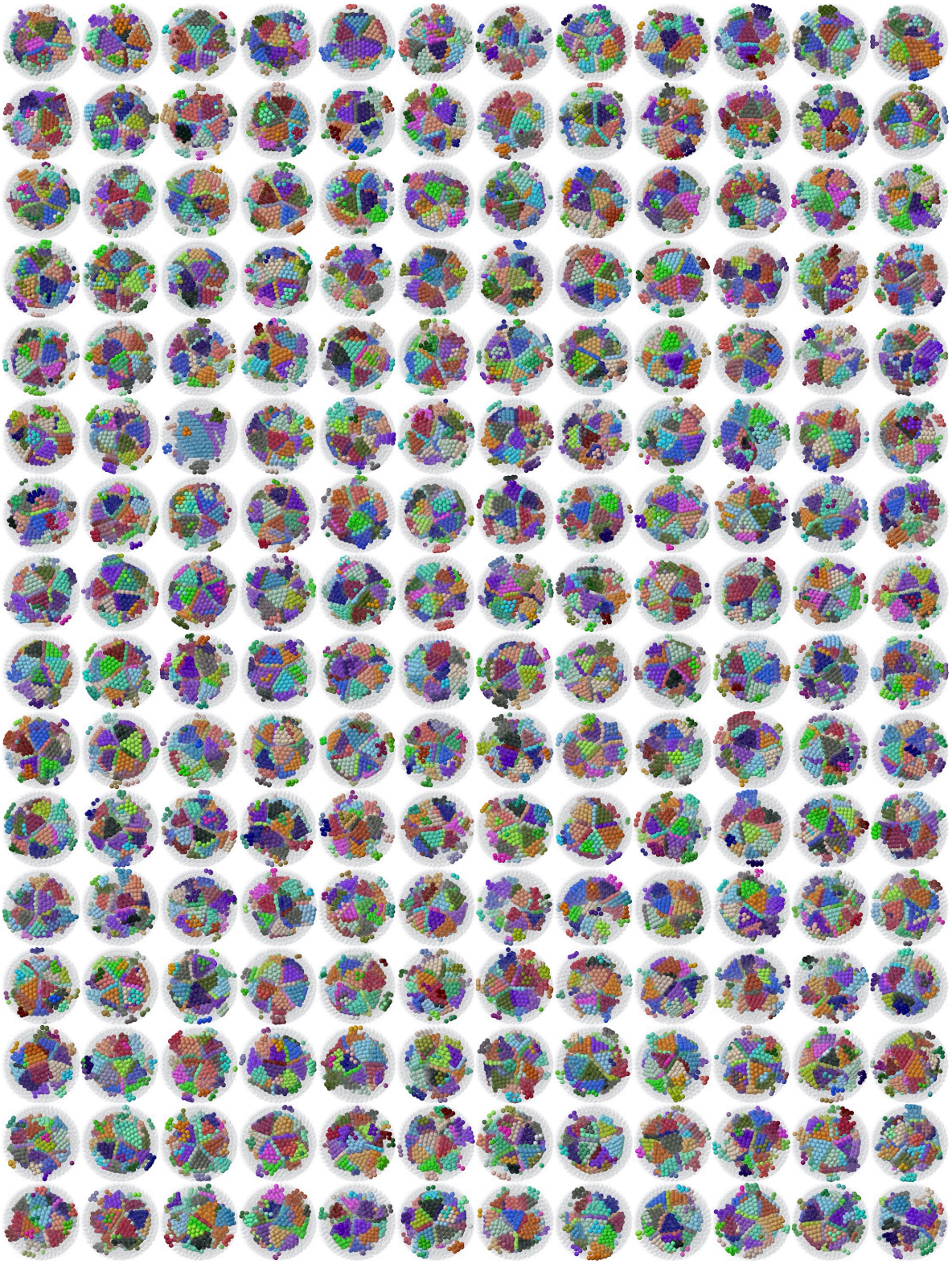

**Supplementary Figure S6.** l?(&5!95*8F(%!'o?(58!oG **a**- &/F1CM&9E&y icos&$(?%&5 95*8F(%- **b**- M&9E&yicos&$(?%&5 95*8F(%- **c**- ?(9&$(?%&5 95*8F(%- &/?! **d**- )##! 95*8F(% S8$ow/! 18! &! 9*,19! D&F9$! oG! F$(! 95*8F(%TI! O$(! ,o/?Co%1(/F&Fio/&l o%?(% ?1&3%&'! 8$ows! F$(! FyD19&5! 813/&F*%(s oG!F$(! &ssoci& F(?! 95*8F(%8 F$&F!0(!*8(!Go%!L*19Ely!95&881Gyi/3!F$(!95*8F(%!FyD(!G%o'!&!81'*5&Fio/!o*Fco'(I



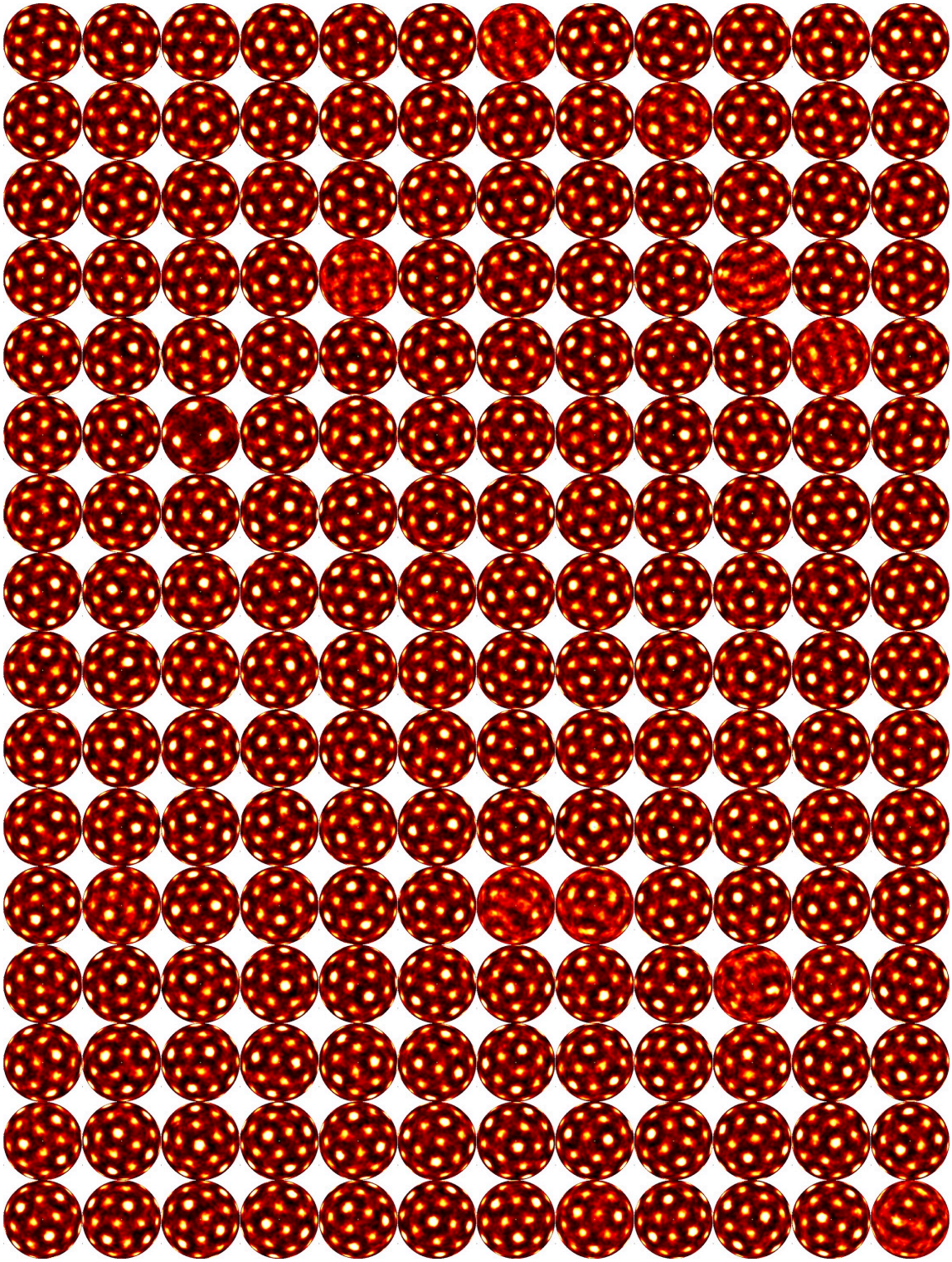

**补充图 S7**。 四种系统尺寸下，每种尺寸均进行 192 次模拟，所得团簇的全局键取向序参量 $Q_6$和 $Q_{12}$ 的分布。$Q_6$ 最适合用于区分二十面体团簇和十面体团簇。候选十面体团簇满足$Q_6 > 0.1$，候选二十面体团簇满足 $0.04 < Q_6 < 0.1$。在 $Q_6 < 0.04$ 范围内，团簇仍可能表现出较弱的二十面体对称性，但通常具有大量缺陷。在图 2 中，我们不将此类团簇归类为二十面体团簇。在 $N = 2604$ 下进行的模拟（图 2 中的 $R = 8.6\sigma$）能够可靠地形成二十面体团簇。在 $N = 2889$ 下进行的模拟（$R = 8.8\sigma$）主要形成有缺陷的团簇。在 $N = 3302$ 下进行的模拟（$R = 9.2\sigma$）形成数量相当多的十面体团簇。在 $N = 4500$ 下进行的模拟（$R = 10.2\sigma$）则形成二十面体团簇和十面体团簇的混合物。



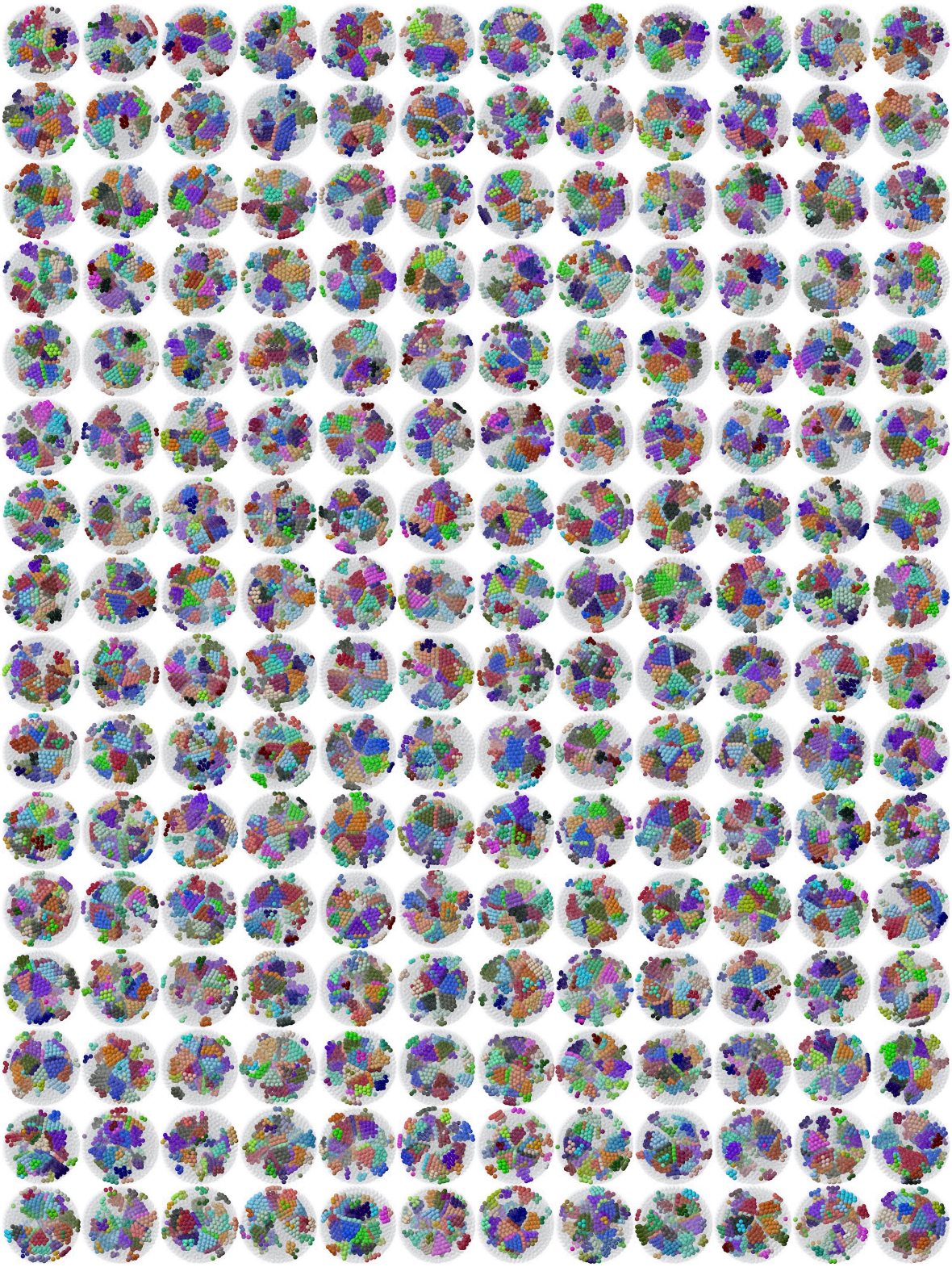

**补充图 S8**。 所有结晶模拟的全局键取向序参量 $Q_6$ 。这些数据构成了图 2b、c 中二十面体和十面体团簇出现频率统计分析的基础。通过这种方式分类出的候选二十面体和十面体团簇，将进一步通过人工分析和点群对称性量化进行研究。



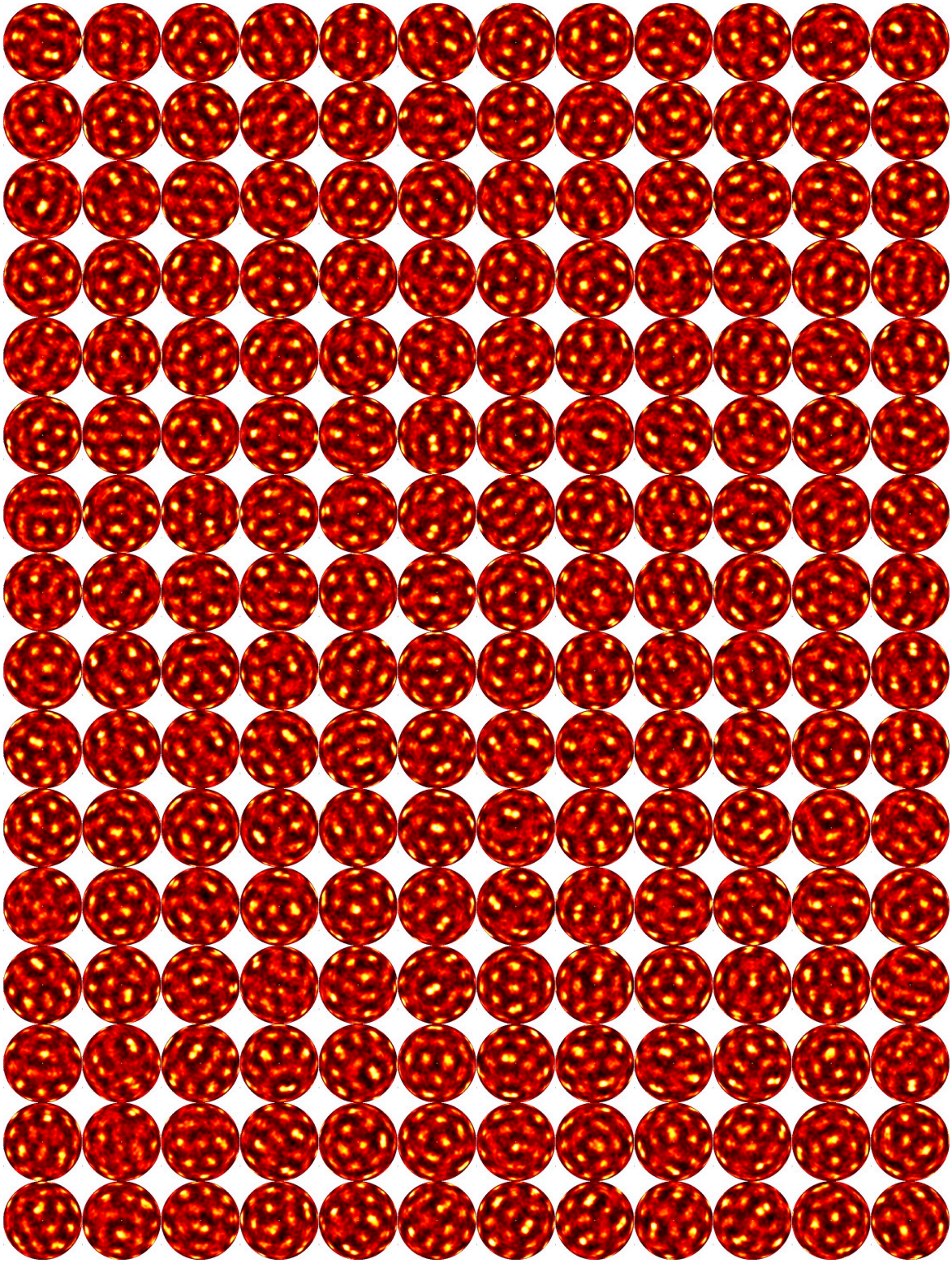
**补充图 S9**。 从系统尺寸为 $N$ =2604（图 2 中的 $R = 8.6\sigma$ ）的 192 次模拟中提取的含晶粒团簇。不属于晶体晶粒的球体以半透明灰色显示。大多数团簇都是二十面体团簇（补充图 S10）。



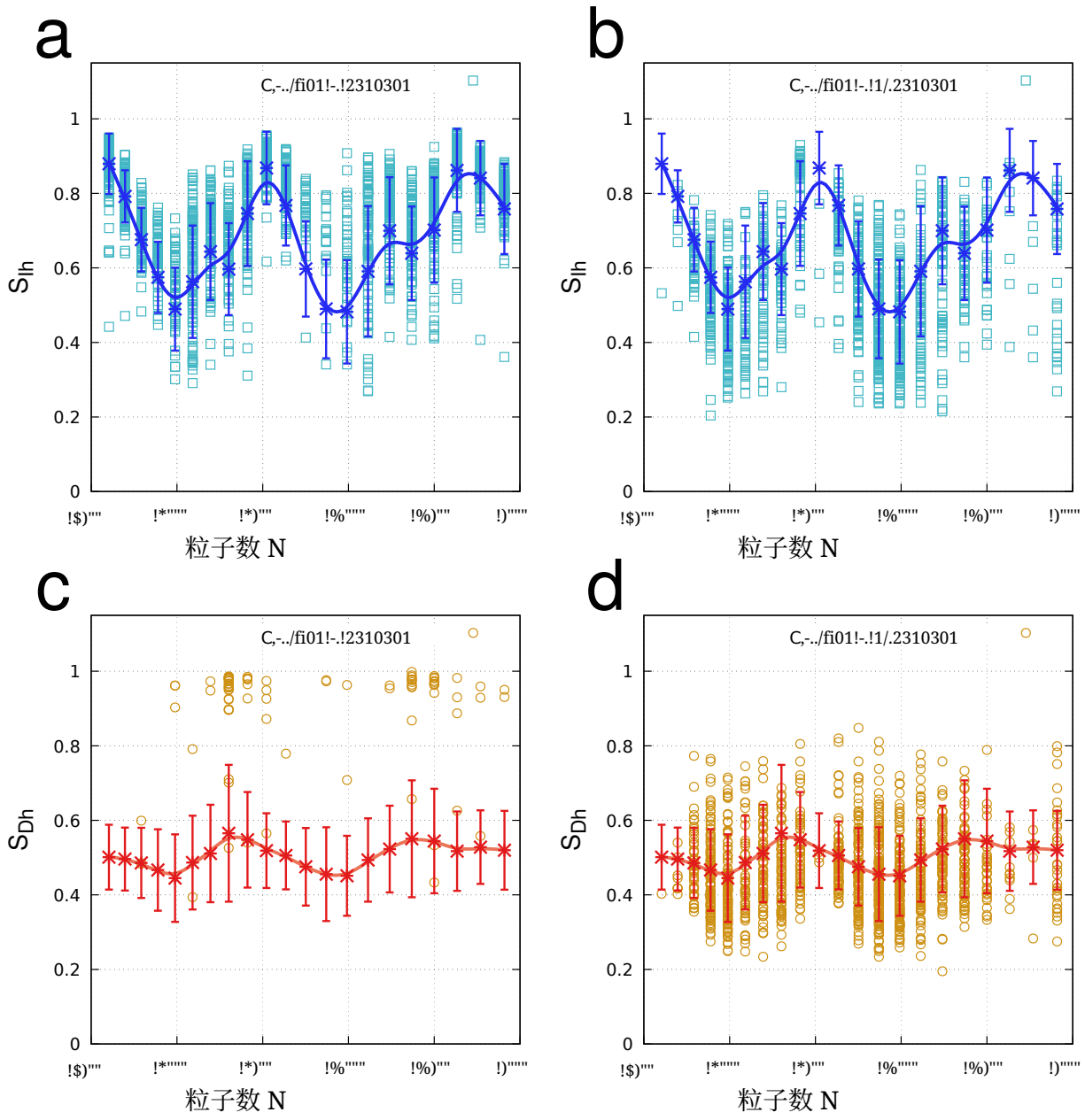
**补充图 S10**。 系统尺寸 *N* 为 = 2604 时的键取向序图。该粒子数对应于二十面体自由能曲线的一个极小值。可以明显看出系统具有很强的二十面体对称性倾向，其中仅有九个非二十面体团簇（包括一个罕见的面心立方/六方密堆积团簇）。



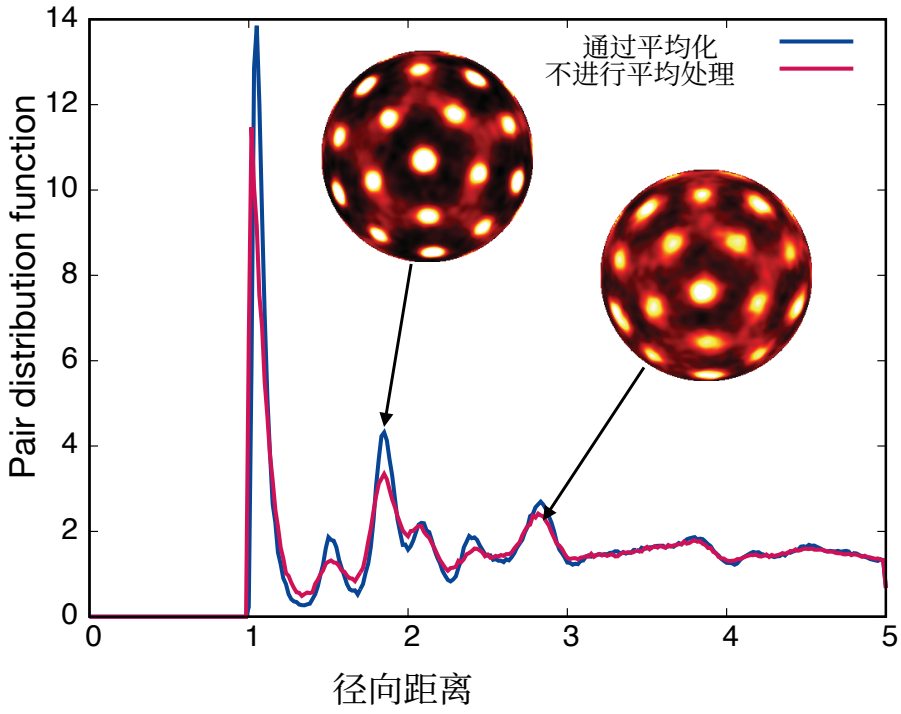
**补充图 S11**。 从系统尺寸$N = 2889$ ($R = 8.8\sigma$ 的 192 次模拟中提取的含有晶粒的团簇。不属于晶体晶粒的球体以半透明灰色显示。大多数团簇均存在缺陷（补充图 S12）。



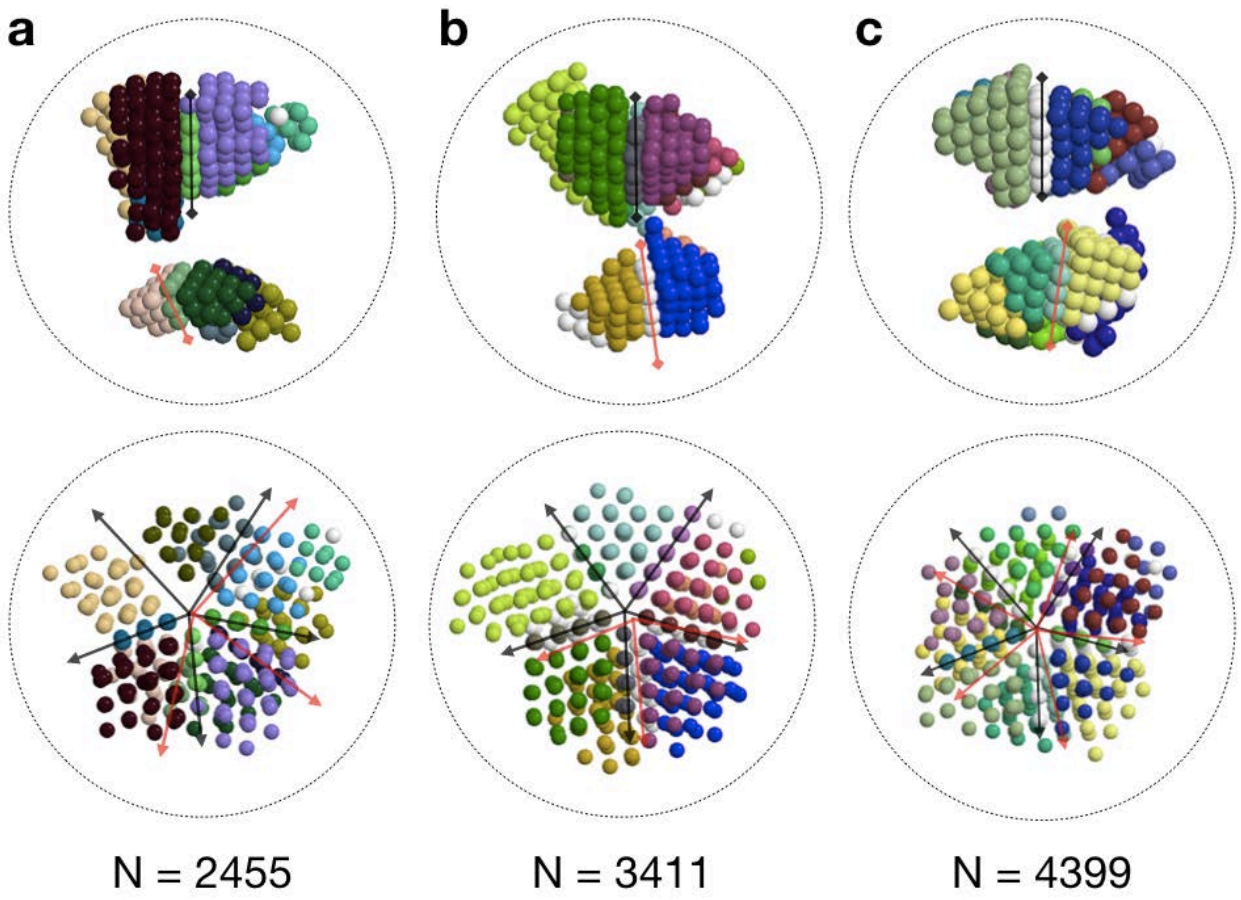
**补充图 S12**。 系统尺寸为$N$ = 2889时的键取向序图。在这一非幻数区域的粒子数下，具有部分破缺的二十面体对称性的含缺陷团簇很常见。



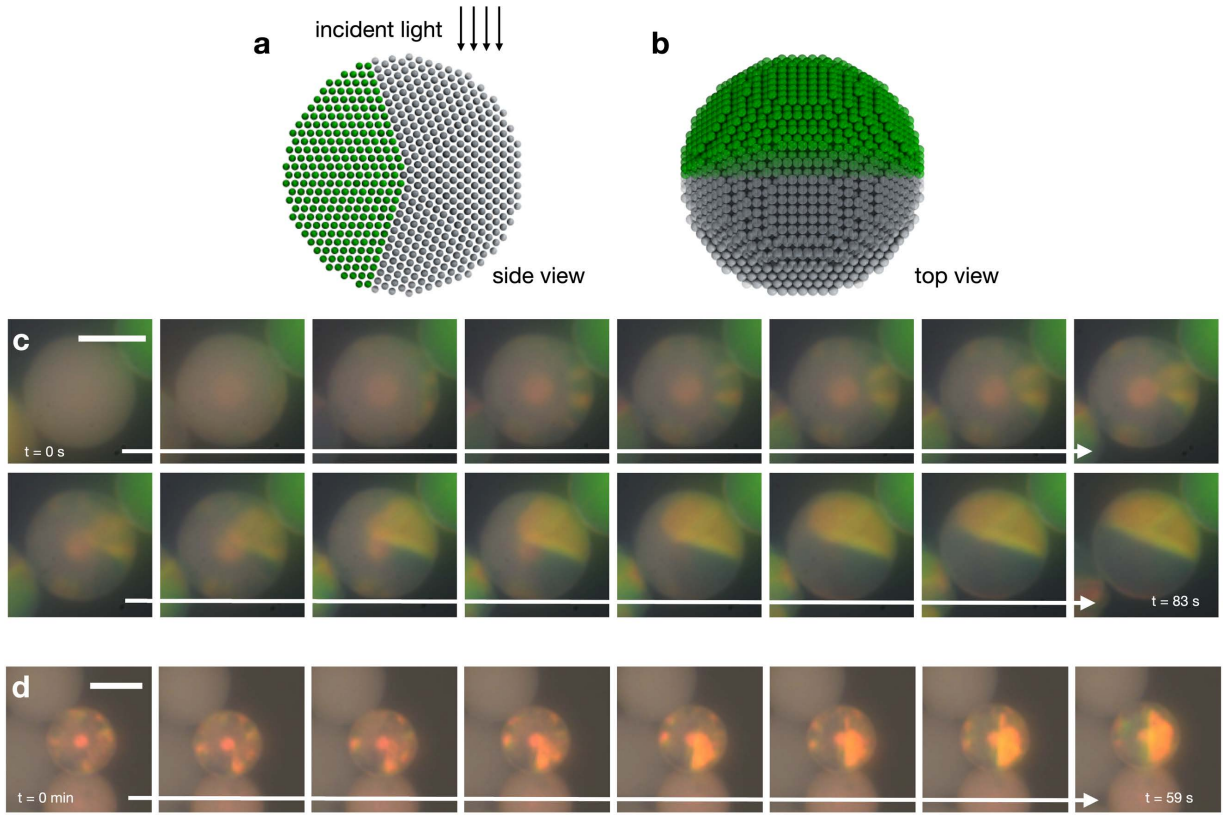

45667-8-#$(**ry**!2%**gur**-!4;?.:oi/F!3%o*D!sy''(F%y!L*&/F1G1(%8!(H:-!Go%!icos&$(?%&5!o%?(%-!$S_{Ih}$ &/?! ) H/- Go%!?(9&$(?%&5!o%?(%-!$S_{Dh}$I!\&F&!Doi/F8!Ssy',oIsT!&%(!Go%!"_J!1/?(D(/?(/F!81'*5&Fio/8!(&9$! &F!F$(!sysF('!81K(8!8F*?1(?!1/!)13*%(!JI!2(!?18F1/3*18$!95*8F(%8!95&881G1(?!,y!'&/*&5!1/8D(9Fio/ &8!o%?(%(?!01F$!icos&$(?%&5!o%?(%!S&T-!&8!o%?(%(?!01F$!?(9&$(?%&5!o%?(%!S9T-!&/?!/oF! 95&881G1(?!&8!o%?(%(? S,-?TI!O$(!51/(!8$ows!F$(!&6(%&3(!ov(%!&55!81'*&Fio/!o*Fco'(8!01F$!8F&/? &%?!?(61&Fio/! (%%o%! ,&%8I!$S_{Dh}$ i?(/F1G1(8! ?(9&$(?%&5! 95*8F(%8! 0(55I $S_{Ih}$$&8! D%o,5('8! ? 18F1/3*18$1/3! icos&$(?%&5! 95*8F(%8!&/?!?(G(9F(?!95*8F(%8!01F$!?(G(9F!0(?3(8!F$&F!,%(&E! icos&$(?%&5!sy''(F%yI!O$18 18!0$y! 0(!'*8F!8F155!%(ly!o/! so'(!'&/*&5! 95&881G19&Fio/! Go%!F$( ? 18F1/9Fio/ oG!icos&$(?%&5!95*8F(%8!&/?! ?(G(9F(?!icos&$(?%&5!95*8F(%8!,*F!/oF!Go%!F$(!95& 881G19&Fio/!oG!?(9&$(?%&5!95*8F(%8I



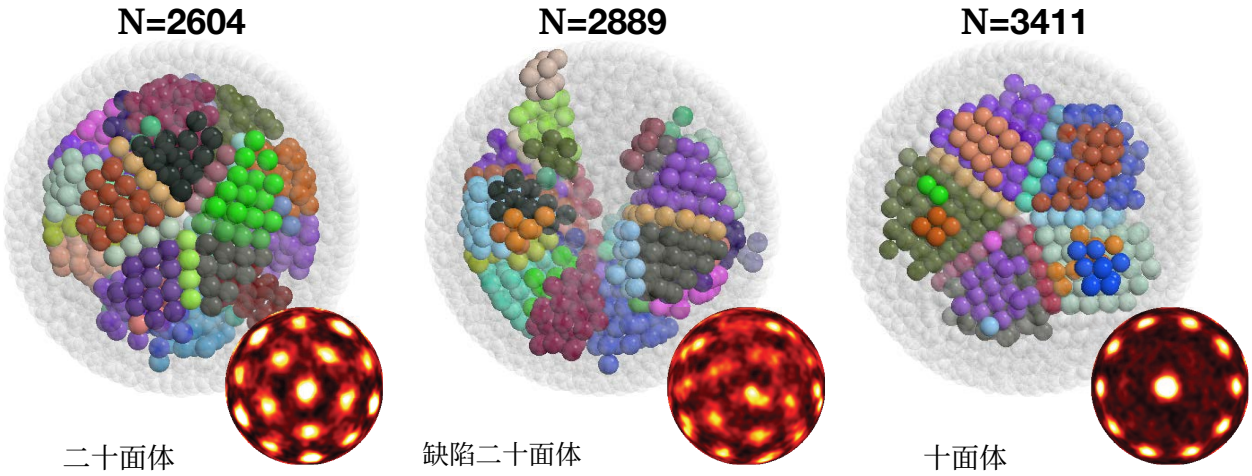

45667-8-#$(**ry**! 2%**gur**-! 4;A. O$(! D&1% ?18F%1,*Fio/! G*/9Fio/! S&lso! E/ow/! &8! %&?1&5! ?18F% 1,*Fio/! G*/9Fio/T! oG! &/! icos&$(?%&5! 95*8F(%! 9%ysF&551K(?! 1/! &! 81'*5&Fio/! oG M78"! $&%?! 8D$(%(8I! O$(! D&1%! ?18F%1,*Fio/! G*/9Fio/! 18! 0(&Ely! &GG(9F(?! ,y! 8$o%FCF1'(! &6(%&31/3! o G! D&%F195(! DosiFio/8! F$&F! 0(! &DDly! Fo! %(?*9(! F$(%'&5! /ois(I :(&E! $(13$F! 1/9%(&8(8! &/?! D(&E!01?F$! ?(9%(&8(8! ,y! &6(%&31/3! ,(9&*8(!F$(!61,%&Fio/8!&%(!8*DD%(88(?I!Nois(!%(?*9Fio/! 5(&?8!Fo & 813/1G19&/F 1'D%ov('(/F!1/ F$(! 9$&%&9F(%1K&Fio/!oG 8F%*9F*%&5!o%?(% S$13$(%! */1Go%'1FyTI!O$18 18!&DD&%(/F!1/!F$(!,o/?Co%1(/F&Fio/&5!o%?(%!?1&3%&'8!S1/8(F8TI @&?1&5!? 1&/9(!18!'(&8*%(?!1/!*/1F8!oG!5I



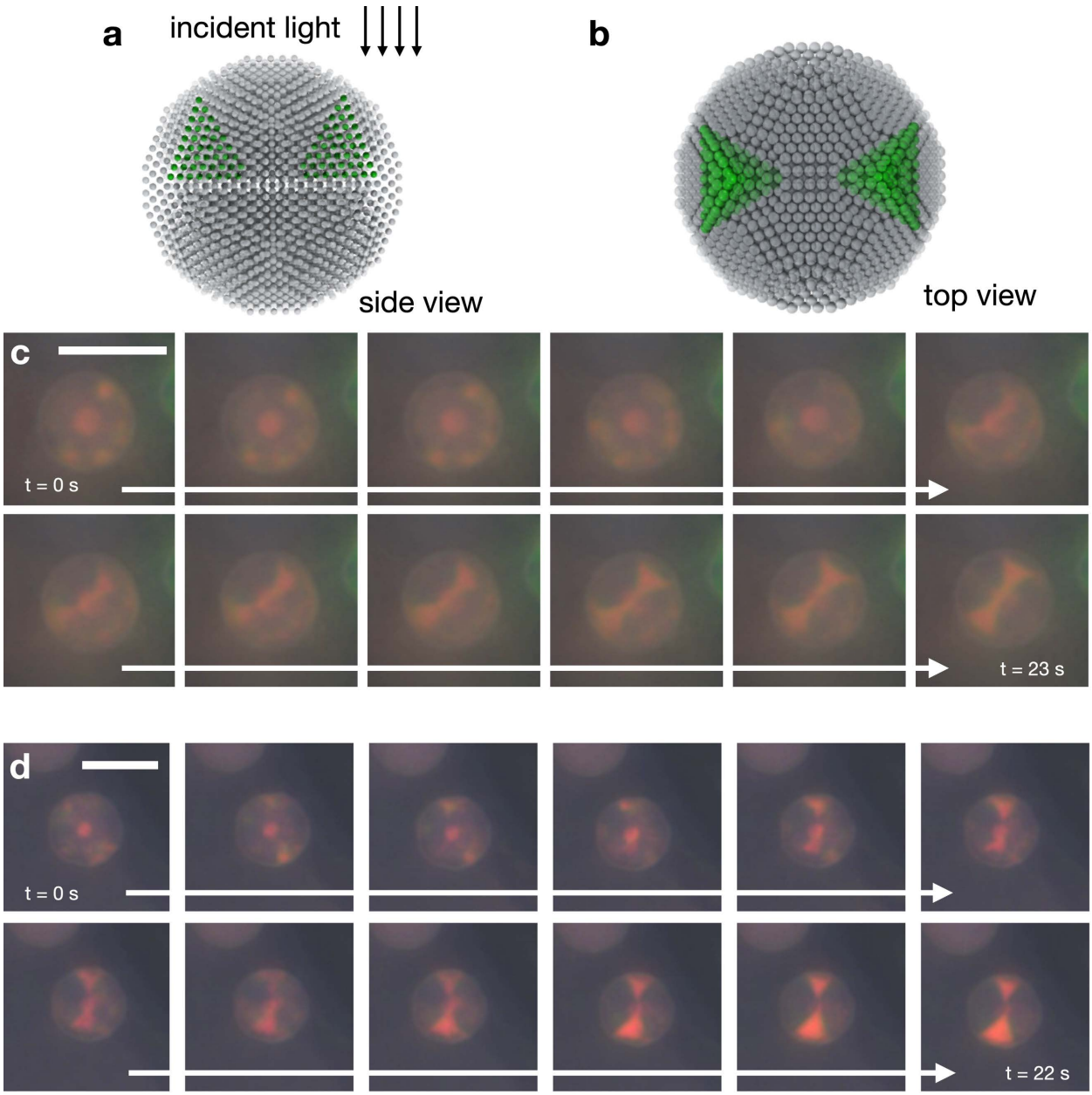

**补充图 S15**。界面附近的对跖点处同时成核形成两个五角双锥晶核时的晶粒排列。晶粒以随机颜色标示。未显示流体粒子和不稳定晶粒。**上排**（侧视图），偶尔会发生同时成核，形成两个五角双锥晶核。它们的对称轴彼此对齐，夹角小于二十面体上下五重对称图案之间 36° 的错位角。上方和下方晶核中的孪晶轴分别用黑色和红色箭头标示。**下排**（五重对称视图），黑色箭头标示上方五个晶粒中孪晶面的投影，红色箭头标示下方晶粒中孪晶面的投影。两个晶核隔着流体对齐其对称轴，彼此并未接触。随着结晶进行，其中一个晶核会熔化，或两个晶核会完全对齐到对跖点。在后一种情况下，两个晶核会在生长过程中最终于中心合并。




**补充图 S16**。干燥液滴中的十面体胶体团簇形成。**a,b**，十面体簇模型。标记为绿色的晶粒，其 {111} 晶面与显微镜中的入射光垂直排列，从而形成半圆形结构色图案[4]。**c**，使用光学显微镜以反射模式和 125 倍物镜进行实时观测（补充影片 S5）。液滴呈现 whitish 外观，是液态下 230 nm 聚苯乙烯颗粒随机散射所致。随着时间推移（白色箭头所示），可在液滴边缘看到晶区。一个中心圆显现出暗红色调，暗示液滴界面附近形成了洋葱环状预有序流体。一个不断扩大的黄色三角形区域从边缘延伸至中心，随后越过中心向另一侧延伸，最终形成完整的半圆。黄色来自液滴内部形成的胶体晶体产生的布拉格衍射。同时，中心圆消失，下半圆变得透明，这表明洋葱环状层消失，且整个液滴体积内均发生了结晶。**d**，使用 40倍显微镜物镜进行的另一项观测（补充影片 S6）显示，十面体团簇形成过程中发生了相同的晶粒演化。推测 (c) 与 (d) 之间的颜色差异源于结晶起始时液滴中粒子的不同堆积分数，以及物镜数值孔径的变化。液滴干燥完成后，两个团簇均呈绿色。该颜色由胶体颗粒的直径决定。所有比例尺均为 10 μm。




**Supplementary Figure S17.** #5*8F(%8!o,F&1/(?!G%o'!(6(/FC?%16(/!'ol(9*5&%!?y/&'198 81'*5& Fio/I! O$(!95*8F(% 0 1 &6"% 18!&/!icos&$(?%&5!95*8F(% ,(lo/31/3 Fo!&!'&319 /*',(% %(gio/ I!O$(!95*8F(% 0 1 &33* ,(lo/38! Fo! &/! oGGC'&319 /*',(% %(gio/!&/?! Go%'8! &! ?(G(9F16(! 95*8F(%! 01F$! D&%F1&lly! ,%oE(/!icos&$(?%&5!sy''(F%yI!\(G(9F8!&99*'*5&F(!1/!&!3&D!, (F0((/!F$(!F(F%&$(?%&5!3%&1/8I!O$(! 95*8F(% 0 1 )%'' 18 &!?(9&$(?%&5!95*8F(%I




**补充图 S18**。干燥液滴中的二十面体胶体簇形成。**a,b**，二十面体团簇模型中，两个四面体晶粒（绿色）的 {111} 晶面彼此对齐，并垂直于入射光；沿二重轴观察时，呈现带有领结图案的结构色。**c**，使用 125x 物镜在反射模式下通过光学显微镜实时观察（补充视频 S9）。领结图案的两个三角形从侧面形成。**d**，使用 40x 物镜进行的另一项观察（补充视频 S10）。两个三角形依次出现：上方三角形从上侧形成，下方三角形从左侧形成。比例尺，10 μm。

## 补充视频说明

**补充影片 1**。 固体基底上由直径为 500 nm 的聚苯乙烯颗粒组成的十面体胶体团簇的 X 射线图像倾转序列。

**补充影片 2**。 X 射线断层扫描所得十面体胶体团簇三维重建的表面。

**补充影片 3**。 沿十面体胶体团簇的五重轴对三维重建结果进行切片，展示单个聚苯乙烯粒子和缺陷面。

**补充影片 4**。 形成十面体团簇的模拟轨迹。晶粒以随机颜色显示，流体粒子以半透明方式显示。插图分别为键取向序图（左下）和晶粒投影（右下）。该影片中的三个快照在图 3a-c 中进行了分析。

**补充影片 5**。通过光学显微镜配合 125 倍物镜，实时观察乳液液滴中十面体胶体团簇的生长。晶粒从一侧向另一侧生长，并形成特征性的半圆形结构色图案。

**补充影片 6**。在光学显微镜下，使用 40 倍物镜实时观察乳液液滴中十面体胶体团簇的生长过程。晶粒从一侧向另一侧生长，并形成特征性的半圆形结构色图案。

**补充影片 7**。 形成二十面体团簇的模拟轨迹。该影片中的三个快照在图 3e-g 中进行了分析。

**补充影片 8**。 形成缺陷团簇的模拟轨迹。尚无法明显看出形成完整二十面体是不可能的，这一限制仅在液滴干燥的最后阶段才会显现。

**补充影片 9**。在光学显微镜下以 125 倍物镜实时观察乳液液滴中二十面体胶体簇的生长。单个晶粒依次生长，形成特征性的蝶结形结构色图案。

**补充影片 10**。使用配备 40 倍物镜的光学显微镜，实时观察乳液液滴中二十面体胶体簇的生长。各个晶粒依次生长，形成特征性的蝶结形结构色图案。

## 补充参考文献

1. Ino, S. 多重孪晶颗粒的稳定性。日本物理学会期刊 **27**, 941–953 (1969). 2. Marks, L. D. 孪晶颗粒的修正沃尔夫构造。《晶体生长杂志》 **61**, 556–566 (1983). 3. Wang, J., Mbah, C. F., Przybilla, T., Apeleo Zubiri, B., Spiecker, E., Engel, M. & Vogel, N. 作为最低自由能结构的幻数胶体团簇。《自然·通讯》 **9**, 5259 (2018). 4. Wang, J., Sultan, U., Goerlitzer, E. S. A., Mbah, C. F., Engel, M. & Vogel, N. 胶体团簇的结构色：研究结构与动力学的工具。《先进功能材料》 **30**, 1907730 (2020).