

# 胶体自组装过程中的形核与绕流影响<sup>1)</sup>

郑怀文 蓝 鼎 王育人<sup>2)</sup>

(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)

**摘要** 应用长工作距显微镜对胶体粒子自组装过程中初形核阶段进行了原位观察实验研究, 并结合三相接触线附近流场的数值模拟结果对绕流的影响进行了研究. 研究表明流线在短链附近发生弯曲. 当颗粒靠近短链附近时, 水平流将颗粒推向短链的端部. 绕流将抑制形核过程中局部的过快生长, 从而保持生长前沿平直.

**关键词** 胶体晶体, 绕流, 自组装

中图分类号: O648.2+2 文献标识码: A 文章编号: 1000-0879(2011)02-008-05

## THE FLOW AROUND NUCLEATION SITES IN COLLOIDAL ASSEMBLING PROCESS<sup>1)</sup>

ZHENG Huaiwen LAN Ding WANG Yuren<sup>2)</sup>

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

**Abstract** An in-situ observation of the initial nucleation of the colloidal crystal was performed by utilizing a long working distance microscope. The streamlines in the vicinity of the three-phase contact line are calculated by the fluid dynamics software Fluent. The trajectory of the particle indicates that the streamline is bent around short chains. When the particle goes close to a short chain, a horizontal flow pushes the particle to the end of the short chain (flowing-around, FA). The simulation indicates that the particles have the ability of self-adjusting when they are assembled into a colloidal crystal. The FA would inhibit too fast growth in a local area, which would lead to a straight growth front. This study provides an insight into the self-assembling dynamics and the nucleation process for colloidal crystal growth.

**Key words** colloidal crystal, flow-around, self-assembling

### 引 言

胶体晶体由于在光子晶体制备等方面潜在的应用价值而受到了广泛的关注<sup>[1]</sup>. 同时, 胶体晶体为有限尺寸效应<sup>[2]</sup>、高能量精细光谱特征<sup>[5]</sup>、表面模式<sup>[6]</sup>和超透镜效应<sup>[7]</sup>等的研究提供了经济而高效的研究途径<sup>[2]</sup>. 制造胶体晶体的方法有许多种<sup>[9-11]</sup>, 例如重力沉降法、离心沉降自组装、垂直沉积法等. 其中, 垂直沉积法由于能够精确控制薄膜晶体结构和生产高质量胶体晶体而被广泛应用.

垂直沉积法最早由 Nagayama 等<sup>[11-12]</sup>提出. Nagayama 等<sup>[11]</sup>率先应用垂直沉降法得到了高品质的聚苯乙烯胶体晶体. 这种方法的实质是在毛细力和表面张力的协同作用下胶体颗粒自组装成有序结构材料. 当将玻璃载波片垂直插入胶体悬浮液中时, 由于水的表面张力作用, 在玻璃片、水与空气的三相交界线附近将形成一个弯月面. 随弯月面附近水的不断蒸发, 补充流带动胶体微球流向弯月面, 作用在胶体微球上的毛细力驱使微球在三相交界线

2010-05-14 收到第 1 稿, 2011-03-07 收到修改稿.

1) 国家重点基础研究发展计划项目(973 计划)(2011CB710901), 国家自然科学基金(10832011)和中国科学院知识创新工程(KJ CX2-YW-L08)资助项目.

2) 王育人, 研究员, 主要从事微重力环境利用材料科学、纳微尺度结构制备及功能性材料研究. E-mail: yurenwang@imech.ac.cn

附近形成密堆积晶体有序结构，并最终形成有序胶体晶体薄膜。虽然有关胶体颗粒在界面上自组装过程的研究工作众多，但很少有对于三相接触线附近流场分布情况以及流场对胶体颗粒自组装过程的影响研究。

作者之前对三相接触线附近的自组装过程进行了原位观察实验研究，并发现在初始形核阶段存在有三类胶体颗粒聚集过程。由于形核动力学是一个非常复杂的过程，虽然我们对胶体自组装过程中的形核有了一些初步研究，但仍需更为深入细致的研究工作。本研究工作侧重于对最初胶体链形成阶段中体相流影响的研究，从而研究影响胶体晶体生长中局域微流动的作用。在实验中我们降低了蒸发速率和生长温度，从而降低了胶体颗粒的运动速度，更便于清晰观察和记录每个聚苯乙烯颗粒的运动轨迹。形核过程对于晶体生长是非常重要的<sup>[1]</sup>。因此，研究胶体晶体的形核过程能够为自组装机理的研究提供线索，有助于对自组装动力学过程进行更深入的理解。

## 1 观察实验

图 1 为实验装置示意图。玻璃容器为生长池，用来盛放聚苯乙烯微球溶液，为了方便对实验过程进行原位观察，作为生长池的玻璃容器的一面是平窗，平窗是用经过化学疏水处理后的玻璃薄片制作的。实验时，生长池朝向长工作距显微镜的一面是疏水玻璃薄片平窗，疏水后的玻璃薄片就可以保证光线在到达显微镜之前不会被液面遮挡。制备疏水玻璃薄片，将三氯乙烷和硅烷按照 4:1 的比例混合配制疏水涂膜溶液，将切割好的玻璃薄片洗净，用镊子夹好玻璃薄片，用移液枪均匀把涂膜溶液涂在玻璃薄片上，由于硅烷具备一定的毒性，此过程需要在通风橱里面进行。再将涂好的玻璃薄片放在 80°C 的烘箱中烘干 4h 左右。做好疏水处理的玻璃薄片粘着在玻璃瓶上制成实验用生长池，将生长池在 80°C 的烘箱中烘干约 4h，然后取出来反复用去离子水冲洗干净备用。准备并清洁好实验所需的玻璃基片，玻璃基片规格为 2.2 cm×1 cm，实验前将玻璃基片在铬酸中浸泡 12h 以上，之后拿出来反复用去离子水冲洗干净备用，用高纯氮气吹干，整个实验中要注意严格保持玻璃基片的清洁。实验中使用的单分散聚苯乙烯微球，均一粒径为 2.9 μm，和去离子水混合，配制成浓度为 0.1% (体积百分比) 的聚苯乙烯微球溶

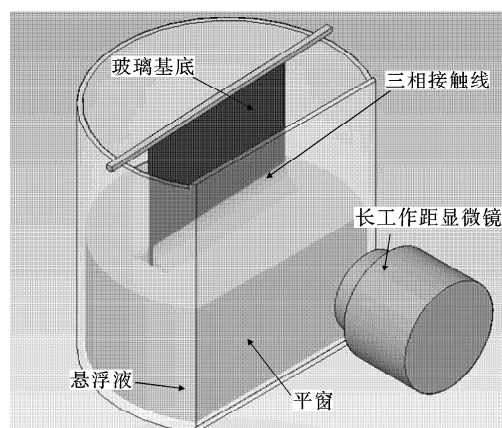


图 1 实验装置示意图

液。实验中使用的溶液体积为 3 ml，实验前将溶液超声分散。

用移液枪将聚苯乙烯溶液注射到生长池中，实验温度为 27°C，将玻璃片缓慢平稳地放入生长池中，在长工作距显微镜 (美国 Questar 公司产品，型号为 QM100，分辨率为 1.5 μm，最小工作距为 15 cm) 下观察，调整玻璃基片的位置和显微镜镜头，使之聚焦在接触线附近的区域 (如图 1 所示)。调整长工作距显微镜，就能清楚地看到弯月面处的微球组装过程。随着溶液蒸发，弯月面下移，同时下移长工作距显微镜，对弯月面处微球排列状况进行实时追踪观察。实时观察录像通过和长工作距显微镜输出端相连接的录像机录下，获取了清晰的颗粒运动图像，并对之进行分析。同时，计算和对比了蒸发带动的颗粒运动速度和毛细作用力带动的颗粒运动速度。

## 2 分析与讨论

研究发现，生长初始阶段，颗粒被蒸发流带动至弯月面，并且随机排列在三相接触线上。颗粒的运动轨迹表明，接触线附近的流线是垂直向上的。此时，三相接触线上颗粒之间的毛细作用力将颗粒彼此推进 (如图 2 所示)，这个过程十分缓慢，持续时间约为 2 min。

随着时间推移，更多的颗粒到达三相接触线并聚集成短链，如图 3(a) 所示。此时，链下方的颗粒不再竖直上升并直接聚集在短链下方，而是被流体带动至短链端部，如图 3(e) 所示。颗粒运动轨迹表明流线在短链附近发生弯曲。当颗粒接近短链时，水平流推动颗粒向短链端部移动 (称这种流动为绕流)。

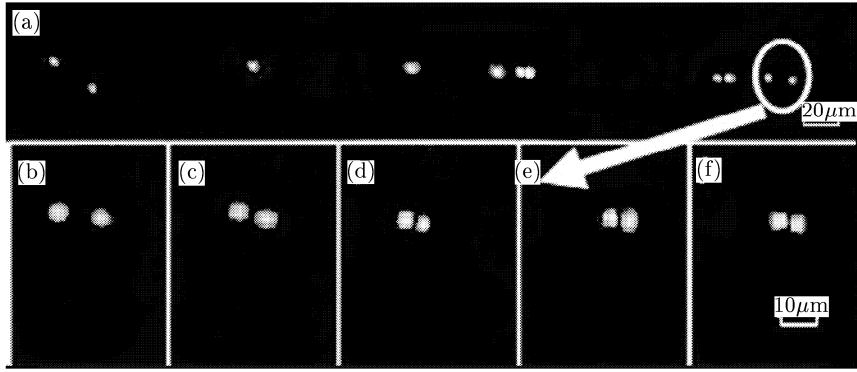


图2 三相接触线上毛细力作用下的颗粒聚集现象

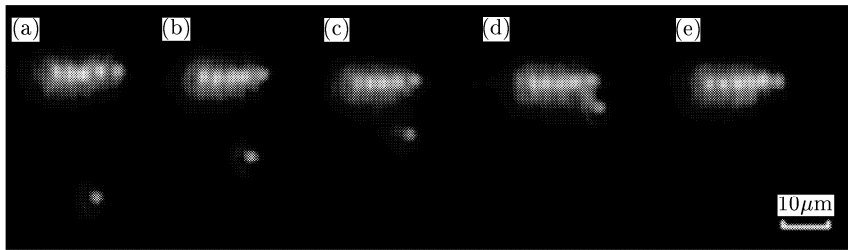


图3 颗粒向短链端部移动 (图中短链长度为 15 μm, 颗粒垂直运动速度为 3.01 μm/s, 水平运动速度为 0.75 μm/s)

图4为绕流和颗粒运动的示意图. 实验表明绕流对自组装形核过程具有重要影响, 它能够影响颗粒在三相接触线上的排列位置, 并且其影响大于三相接触线上毛细力的影响. 绕流的出现促使形核生长前沿保持平直, 这对于制备高质量胶体晶体是十分重要的.

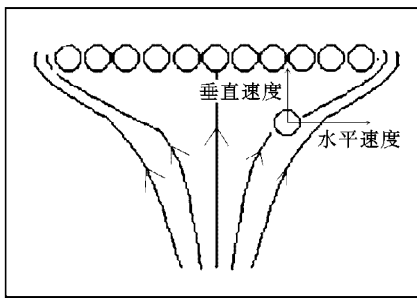
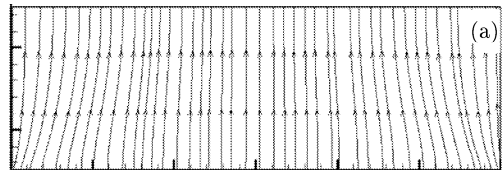
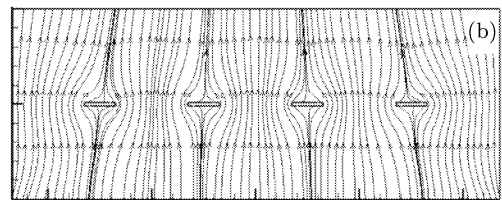


图4 绕流推动颗粒向短链端部运动的示意图

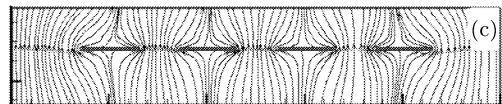
为了更进一步了解实验中绕流的影响, 作者运用流体力学商业计算软件 Fluent 对胶体链附近的流场进行模拟计算. 计算结果如图5所示. 图5(a)表示三相接触线上没有颗粒或者颗粒极少时的流场分布情况. 很明显, 此时流线几乎完全竖直向上. 图5(b)为4个短链附近的流场分布情况, 流线在短链端部发生弯曲. 另外, 短链之间的流线密度更大, 这表明此处水流速度较大.



(a) 此时三相接触线上没有颗粒或者颗粒极少



(b) 此时三相接触线上出现短链, 此处短链被模拟为平板. 平板长度为 30 μm(模拟短链), 厚度为 3 μm(模拟短链厚度), 平板之间的距离为 100 μm(模拟短链之间距离)



(c) 三相接触线上短链生长成为长链, 该长链同样被模拟为平板. 平板长度为 60 μm(模拟短链), 厚度为 3 μm(模拟短链厚度), 平板之间的距离为 40 μm(模拟短链之间距离)

图5 模型计算结果 (不可压缩定常流动, 雷诺数为  $10^{-7}$ , 入口速度为  $10^{-6}$  m/s)

图 5(c) 为链长度增加以后的流场分布情况。此时流线弯曲程度更大，链之间的流线密度增大，这表明链之间水流速度较之前增大。图 2 中胶体链由 5 个颗粒组成，链下方颗粒的垂直速度和水平速度分别为  $3.01\mu\text{m/s}$  和  $0.75\mu\text{m/s}$ ，图 6 中胶体链由 10 个颗粒组成，长度增加一倍，此时链下方颗粒垂直速度

和水平速度分别为  $3.30\mu\text{m/s}$  和  $1.38\mu\text{m/s}$ 。很明显，胶体链下方的颗粒运动速度随着胶体链长度增加而增加，这与模拟计算结果相符。

这种自调节能力对于形成有序的晶体结构非常重要。绕流正是这种自调节能力的主要原因，它有效抑制了形核过程中的局部过快生长，使形核过程均匀化。

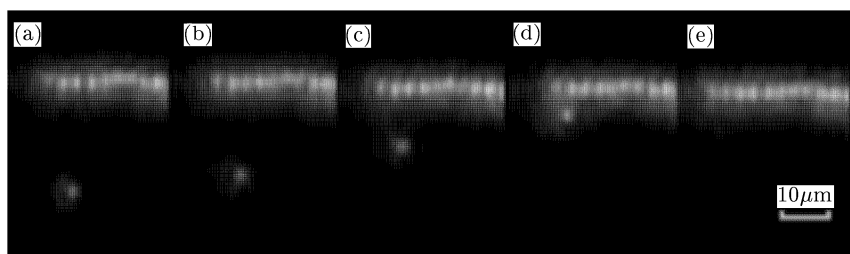


图 6 颗粒运动至长链的端部 (图中长链长度为  $29\mu\text{m}$ ，颗粒垂直运动速度为  $3.30\mu\text{m/s}$ ，水平运动速度为  $1.38\mu\text{m/s}$ )

### 3 小 结

应用原位观察的方法研究胶体晶体形核过程并发现绕流现象。实验结果和模拟计算结果均表明绕流对颗粒自组装过程具有重要影响。最初一维胶体链的聚集过程如下：首先，蒸发流带动极少数颗粒垂直移动至并停留在三相接触线上。随后，三相接触线上距离较近的一些颗粒在毛细力作用下聚集成短链。短链形成后，三相接触线附近产生绕流现象，绕流推动新补充至三相接触线附近的颗粒至链的端部，短链逐渐生长成为长链，长链连接在一起，最终完成形核过程。

实验显示了胶体自组装的初始过程。由于蒸发驱动的对流，颗粒向三相接触线移动并停留在三相接触线上。胶体链形成后，新补充至三相接触线附近的颗粒不再竖直向上移动至链下方，而是在绕流的带动下移动至链端部，该水平移动速度远远大于毛细力引起的颗粒水平移动速度。另外，随着链长度的增加，向链端部运动的颗粒的运动速度显著加快。数值模拟结果显示，短链附近产生绕流，且随着胶体链长度增加，链之间流线密度增大，链之间流速增大，这一模拟结果与实际观测结果相符。

### 参 考 文 献

- 1 Teh LK, Tan NK, Wong CC, et al. Growth imperfections in three-dimensional colloidal self-assembly. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2005, 81: 1399-1404
- 2 Bertone JF, Jiang P. Thickness dependence of the optical properties of ordered silica-air and air-polymer photonic crystals. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 300-303

- 3 Vlasov YA, Bo XZ, Sturm JC, et al. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, 2001, 414: 289-293
- 4 Von FG, John S, Wong S, et al. Measurement of group velocity dispersion for finite size three-dimensional photonic crystals in the near-infrared spectral region. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 053108
- 5 Míguez H, Kitaev V, Ozin GA. Band spectroscopy of colloidal photonic crystal films. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1239-1241
- 6 Mihi A, Míguez H, Rodríguez I, et al. Surface resonant modes in colloidal photonic crystals. *Phys Rev B*, 2005, 71: 125131
- 7 Prasad TD, Mittleman M, Colvin VL. A photonic crystal sensor based on the superprism effect. *Opt Mater*, 2006, 29: 56-59
- 8 Galisteo-Lopez JF, Galli M, Andreani LC, et al. Phase delay and group velocity determination at a planar defect state in three dimensional photonic crystals. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 101113-101115
- 9 Pusey PN, Megen W Van. Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, 1986, 320: 340-342
- 10 Johnson NP, McComb DW, Richel A, et al. Synthesis and optical properties of opal and inverse opal photonic crystals. *Synth Met*, 2001, 116: 469-473
- 11 Dimitrov AS, Nagayama K. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir*, 1996, 12: 1303-1311
- 12 Eiki A, Antony SD, Nagayama K. Stripe patterns formed in particle films: cause and remedy. *Langmuir*, 1995, 11: 1057
- 13 Lozano G, Míguez H. Growth dynamics of self-assembled colloidal crystal thin films. *Langmuir*, 2007, 23: 9933-9938
- 14 Nagayama K. Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical*

- and Engineering Aspects*, 1996, 109: 363-374
- 15 Kralchevsky PA, Denkov ND. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001, 6: 383-401
- 16 Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF, et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Phys Rev E*, 2000, 62: 756-758
- 17 Yao Can, Wang Yuren, Lan Ding, et al. An in-situ observation on initial aggregation process of colloidal particles near three-phase contact line of air, water and vertical substrate. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25: 3811-3814
- 18 Velev OD, Jede TA, Lobo RF, et al. Porous silica via colloidal crystallization. *Nature*, 1997, 389: 447-448

(责任编辑: 刘俊丽)