平板电极间胶体晶体在电场作用下的各向同性压缩*

李小龙[1)2)] 陆颖[2)] 翟永亮[2)] 吴兰生[2)] 孙威[1)] 胡书新[2)†]

1) (北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京 100022)

2) (中国科学院物理研究所, 软物质物理重点实验室, 北京 100090)

(2013 年 4 月 23 日收到; 2013 年 5 月 31 日收到修改稿)

用直径 300 nm 的聚苯乙烯微球配制不同浓度的胶体晶体溶液, 将其快速注入内表面镀有导电薄膜的玻璃样品池中, 形成 (111) 晶面平行于玻璃表面的面心立方单晶结构. 通过激光衍射 Kossel 线方法, 研究了不同体积分数的胶体晶体样品及它们在均匀电场作用下晶体结构的变化. 实验发现, 随着电场强度的增加, 胶体晶体表现为各向同性的压缩. 胶体晶体在恒定电场下始终保持面心立方结构, 晶格常数随着电场强度的增加逐渐减小. 实验结果可用电场力、电流体力学作用力及颗粒间静电斥力共同解释: 电场力使带电微球克服静电斥力并沿电场反方向运动导致晶体压缩, 而由电场力作用引起的电流体力学液流产生的持续推力使垂直于电场平面上的胶体微球相互靠近. 本实验为天宫一号搭载科学实验的地基实验.

关键词: 胶体晶体, Kossel 衍射, 结构变化

PACS: 61.50.Ks, 61.30.Vx, 61.30.Gd, 82.70.Dd **DOI:** 10.7498/aps.62.176105

1 引 言

胶体 (又称胶状分散体) 是由一种分散物质 (微小的颗粒或液滴) 在另一种连续介质 (一般是液态溶剂或气态物质) 中均匀分布形成的. 胶体晶体是一种典型的有序胶体体系, 它是由微小的颗粒在胶体溶液中自组织形成的有序结构, 胶体晶体常被用做为研究原子晶体的理想模型 [1]. 由原子组成的晶体在受外界影响 (如淬火, 拉伸) 时会产生非常丰富的结构变化行为, 但是由于原子尺寸很小 (0.1—1 nm), 反应过程非常快 (10^{-10} s), 导致其结构变化过程很难被实验观测到. 但是利用胶体晶体可以模拟原子晶体的实验过程, 且可用于实验观测的方法非常丰富 [2], 因而可以更方便、有效地进行研究. 除了被用做模型研究原子晶体的成核, 生长等结构变化外, 胶体晶体在光子晶体领域的应用研究也备受人们的关注. 利用胶体微球组装三维周期性结构是构建光电子学器件及许多其他毫微米器件十分关键的一步, 它不仅可以排列出三维的胶体晶体, 也可以形成许多奇特的周期性有序结构. 此外, 胶体晶体作为一种长程有序的结构化模板在新型纳米结构及功能材料的制备方面也显示出巨大的应用潜力.

研究胶体晶体在电场中的变化, 一直备受人们的关注. 由于胶体晶体中的胶体颗粒本身带有电荷且相互之间存在较强的静电排斥力, 悬浮在体系中的胶体微球之间存在较大的空间, 从而使胶体晶体的结构在外场控制下更容易发生变化. 例如, 通过控制胶体分散液的体积分数和电场强度, 可以对沉积于电极表面的三维胶体晶体的结构在 fcc(面心立方) 和 bcc (体心立方) 之间进行调变. Pushkar[3] 研究了交变电场 (2.5—10 kV, 1—20 kHz) 中的颗粒由于极化效应形成的排列结构. Tae Soup Shim 等 [4] 通过对胶体晶体溶液反射光谱的研究发现, 在电场作用下, 正极板附近, 胶体颗粒在平行于电场的方向会有一定程度的压缩, 这种面心立方结构的胶体晶体的 (111) 晶面沿电场方向压缩使晶格结构改变, 并导致晶体在白光下反射色彩的改变. Richetti 等 [5] 发现恒定电场中电极附近带同种电荷的胶体

* 中国载人航天工程和国家自然科学基金 (批准号: 10904164, 11104328) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hushuxin@aphy.iphy.ac.cn

© 2013 中国物理学会 Chinese Physical Society

微球在电流体力学液流作用下相互吸引的实验现象, Trau 等 [6] 利用这种吸引效应制备了二维胶体晶体并分析了液流的形成原理. Han 等 [7] 在 Trau 等人的工作基础上发现, 电场作用下, 胶体溶液中电致流体力学液流挤压胶体颗粒, 导致胶体颗粒排列形成直径 50 μm 的二维晶体结构. Li 等 [8] 利用带有光刻凹槽的基板详细研究了液流对二维晶体结构的影响及胶体颗粒在溶液中的受力情况. 然而, 电场作用下溶液中胶体晶体三维结构的变化没有被深入地研究. 揭示这些过程的本质, 不仅可以深入理解通常的固态晶体相变机理, 而且对制备三维周期性排列的光子晶体器件也有重要的价值.

本文旨在详细分析电场下胶体晶体的结构变化过程. 实验中要求观测手段能够反映晶格点阵的全部信息并且可以分辨晶体结构的细微变化. Kossel 线衍射方法可以达到实验的要求, 是研究胶体晶体结构的重要手段. 1935 年 Kossel 等应用 X 射线照射单晶铜, 首次发现了一种特殊的衍射图像, 后来称之为 Kossel 线 [9]. 1979 年 Clark 等率先应用此方法研究胶体晶体 [10]. 此后, Kossel 衍射方法成为研究胶体晶体结构的一种重要方法. 但是, 目前对于 Kossel 衍射图像的分析是非常繁琐复杂的 [11]. 文献中分析 Kossel 衍射大多采用 “三点法”[12], 其可靠性依赖于衍射图样的清晰度和选取点坐标的精确度, 但晶体相变的过程中会伴随大量缺陷, 此时很难用传统方法分析其结构. 利用 Kossel 衍射原理模拟一定条件下的衍射图样并与实验图样进行对比分析, 可以快速确定晶体结构, 即使在衍射图案不清晰的情况下也可以分析晶格的点阵排列方式. 本文采用具有高表面电荷的聚苯乙烯微球在水中分散形成的胶体晶体作为实验样品, 通过外加电场对胶体晶体的结构进行调控, 并利用 Kossel 衍射技术获得晶体内部结构变化信息. 针对不同体积分数的单分散胶体晶体溶液在不同电压下的结构进行了分析, 并对实验结果展开讨论. 本实验为天宫一号搭载科学实验的地基实验.

2 实验和原理

2.1 样品制备

本文以单分散聚苯乙烯微球溶液 (体积百分比为 10%, Duke Scientific Products, 微粒直径为 300 nm, 误差 ⩽ 3%) 为原料, 用纯水 (Millipore filter system, 电阻率为 18.2 MΩ·cm) 稀释到需要的浓度, 并利用离子交换树脂 (Bio-Rad AG 501-X8)(质量百分比为 1%) 去除溶剂中的杂质离子, 静置使其结晶. 水溶液中, 表面带负电的胶体颗粒会被一层带正电的氢离子包裹, 而溶液中其他离子的存在会改变双电层的结构, 使双电层的厚度变小, 颗粒之间的静电斥力不足以克服颗粒本身的布朗运动, 从而使颗粒无法形成长程有序的结构. 为此, 在溶液中加入去离子树脂, 去除溶液中的杂质离子, 使颗粒之间的静电斥力增加, 颗粒规则排布形成的周期势阱束缚了颗粒本身的布朗运动, 而使胶体颗粒形成规则的晶体结构. 取一定量结晶后的胶体晶体溶液, 用注射器快速注入规格为 0.3 mm × 7.0 mm × 20.0 mm 的样品池 (由两块表面镀有 ITO(氧化铟锡) 薄膜的导电玻璃粘接密封而成) 中, 由于剪切力的作用进入样品池中的晶体沿注射方向发生滑移并形成面心立方的单晶结构 [13], 滑移方向为 [110] 晶向, (111) 晶面平行于玻璃表面 (图 1(a)).

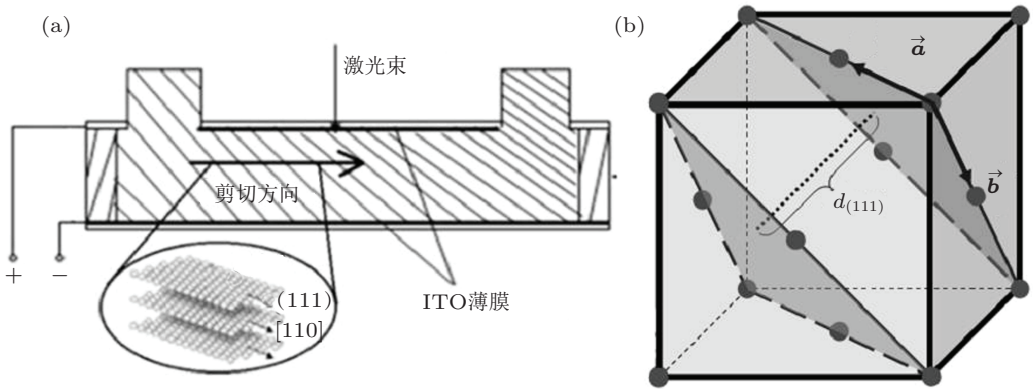

图 1 样品池结构 (a) 及胶体晶体晶胞 (b) 示意图

本文利用 Kossel 衍射技术对胶体晶体的结构进行研究. 使用的激光器波长分别为 473 nm 和 633 nm. 激光束经过聚焦后, 垂直照射在密封有胶体晶体溶液的样品池表面, 光斑的尺寸约为 0.2 mm. 在距离样品 24 mm 处放置一张 50 mm × 70 mm 的成像屏作为接收屏, 形成的衍射花样可以清晰地在成像屏上显示, 并由相机记录 (图 2(a)). 直流电压加载在由绝缘垫片隔开的两片导电玻璃表面, 电场的方向垂直于 ITO 玻璃的表面, 样品池的正极板靠近成像屏. 由于胶体晶体的 (111) 晶面平行于样品池的表面, 即胶体晶体中的带电颗粒受到沿 [111] 晶向的电场力作用. 选取图 1(b) 所示晶胞用于分析实验过程中的晶格变化, $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ 表示 (111) 晶面上的两个格矢, 它们的大小和方向决定了该晶面的二维结构 (对于面心立方结构, 矢量 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ 大小相等且夹角为 60°), $d_{(111)}$ 表示 (111) 晶面面间距. 由于电场方向垂直于 (111) 晶面, 格矢 $\boldsymbol{a}$, 格矢 $\boldsymbol{b}$ 的大小及 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ 之间的夹角均不受电场力作用的直接影响, 可以大大简化分析过程. 另外, $\boldsymbol{a}/d_{(111)}$ 和 $\boldsymbol{b}/d_{(111)}$ 可以很好地反映电场下晶格畸变的程度.

2.2 实验原理

2.2.1 Kossel 衍射原理介绍

一定波长的激光束照射胶体晶体, 在晶体内部被散射点散射, 形成发散的点光源. 当单色散射激光束与某一晶面发生布拉格衍射, 则该方向上激光被晶面反射. 如图 2(b) 所示, 由晶面指数为 hkl 的晶面形成的反射光束组成了一个反射光锥面 (Kossel 光锥), 光锥的锥轴平行于其倒易矢量 $\boldsymbol{G}_{hkl}$, 倒易矢量 $\boldsymbol{G}_{hkl}$ 的大小及光锥半锥角 α 之间的关系式为

$$|\boldsymbol{G}_{hkl}| = \frac{2n_{\mathrm{r}}}{\lambda}\cos\alpha, \tag{1}$$

其中, λ 为激光波长, n_{r} 为晶体折射率. 该衍射所产生的 Kossel 衍射图案揭示了晶体内部晶格点阵结构信息.

进行胶体晶体激光衍射实验时, 将样品置于某一透光的样品池中, 为了减少繁琐的折射计算过程, 一般使激光垂直样品池表面入射 (图 2(a)). 样品池玻璃表面附近胶体微球的运动会受到更多限制, 这些带电颗粒在结晶及结构转变过程中将会依附于其附近的固体表面优先规则排列, 而溶液内部的微球在此基础上再进一步自组装形成三维晶体. 因而平行于样品池导电玻璃表面的晶面必定为一低指数晶面, 且该晶面的倒易矢量 $\boldsymbol{G}_{h_0k_0l_0}$ 一定与之垂直. 故激光入射方向可由 $\boldsymbol{G}_{h_0k_0l_0}$ 表示, 其米勒指数 $h_0k_0l_0$ 可以作为描述激光入射方向的参数.

如图 2(b) 所示, 只要确定晶面所对应的衍射圆锥的半锥角 α、锥轴与入射方向夹角 θ_{g} 和锥轴在屏幕上的投影与屏幕 X 轴夹角 φ_{g}, 便可以唯一确定该衍射圆锥面在接受屏幕上形成的 Kossel 线.

2.2.2 Kossel 模拟算法原理

衍射图像中出现的由晶面 (hkl) 所形成 Kossel 光锥如图 2(b) 所示, 该光锥锥轴方向平行于 $\boldsymbol{G}_{hkl}$,

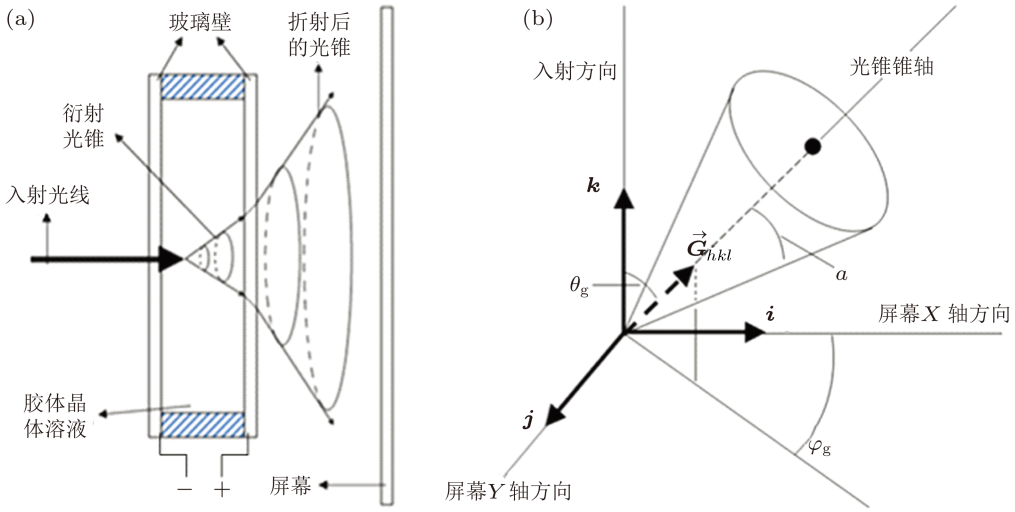

图 2 衍射装置 (a) 及 Kossel 光锥 (b) 示意图

光锥半锥角 α 由晶面间距 d 及激光波长 λ 决定. 将对称性最低的三斜晶系作为研究对象, 晶面间距 d 及光锥锥轴与入射方向夹角 θ_g(即晶面 (hkl) 法线与激光入射方向 $\boldsymbol{G}_{h_0k_0l_0}$ 之间的夹角) 有统一的计算公式:

$$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{V^2}(S_{11}h^2+S_{22}k^2+S_{33}l^2+2S_{12}hk+2S_{23}kl+2S_{13}hl), \tag{2}$$

$$\cos\theta_g=\frac{d_1d_2}{V^2}[S_{11}h_0h_1+S_{22}k_0k_1+S_{33}l_0l_1+S_{12}(h_0k+hk_0)+S_{23}(k_0l+kl_0)+S_{13}(h_0l+hl_0)], \tag{3}$$

其中有

$$S_{11}=y^2z^2\sin^2\alpha,\quad S_{22}=x^2z^2\sin^2\beta,\quad S_{33}=x^2y^2\sin^2\gamma,\quad S_{12}=xyz^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma),$$
$$S_{23}=x^2yz(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha),\quad S_{13}=xy^2z(\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta),$$
$$V=xyz\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma},$$

x, y, z 分别为原胞边长, α, β, γ 分别为 x, y, z 三格矢之间的夹角. h_0, k_0, l_0 是与激光入射方向垂直的晶面的米勒指数, h, k, l 表示光锥对应晶面的米勒指数.

要确定锥轴的具体取向, 还要确定锥轴在屏幕的投影与 X 轴的夹角 φ_g, 这就涉及到屏幕 XY 轴的选取问题. 通常的办法是: 选择晶体中特定的方向 (如晶向 $[hkl]$ 或晶面 (hkl) 对应倒易矢量 $\boldsymbol{G}_{hkl}$) 在屏幕上的投影作为 X 轴, 再选择另一特定的方向在屏幕上的投影沿 X 轴垂直方向的分量作为 Y 轴. 只要这两个特定方向都不是入射方向, 且其屏幕上的投影夹角不是 0° 或 180°, 该方案就能给出可靠的结果. 假设 (100) 晶面倒易矢量 $\boldsymbol{G}_{100}$ 和 (010) 晶面倒易矢量 $\boldsymbol{G}_{010}$ 均不是激光入射方向, 且 $\boldsymbol{G}_{100}$ 和 $\boldsymbol{G}_{010}$ 在屏幕平面上的投影夹角不是 0° 或 18°. 此时, 令 $\boldsymbol{G}_{100}$ 在屏幕平面上的投影方向作为 X 轴, $\boldsymbol{G}_{010}$ 在屏幕平面上的投影方向沿 X 轴垂直方向分量的方向作为 Y 轴.

由此可以计算出光锥锥轴在屏幕平面上的投影与 X 轴的夹角 φ_g:

$$\cos\varphi_g=\frac{\cos\omega_1-\cos\omega_2\cos\omega_3}{\sin\omega_2\sin\omega_3}, \tag{4}$$

其中, ω_1 为 $\boldsymbol{G}_{hkl}$ 与 $\boldsymbol{G}_{100}$ 的夹角, ω_2 为激光入射方向 $\boldsymbol{G}_{h_0k_0l_0}$ 与 $\boldsymbol{G}_{hkl}$ 的夹角, ω_3 为激光入射方向 $\boldsymbol{G}_{h_0k_0l_0}$ 与 $\boldsymbol{G}_{100}$ 的夹角

根据布拉格公式, $2d\sin\alpha=n\lambda$(其中 d 为晶面间距, α 为衍射半角, n 为衍射级数), 由 d 可以计算出衍射圆锥的半锥角 α, 通过上述计算得到了锥轴与入射方向夹角 θ_g 和锥轴在屏幕上的投影与屏幕 X 轴夹角 φ_g 后, 就可以唯一确定该光锥所对应的的 Kossel 线. 将晶体中所有晶面对应的衍射线画出后就得到在实验参数条件下晶体的 Kossel 衍射模拟图案.

3 实验结果及讨论

3.1 零电场条件下不同浓度胶体晶体结构的分析

胶体颗粒在溶液中体积分数的变化直接影响晶体内部单位体积内胶体微球的数量, 因而, 必然会对晶体结构产生影响. 系统研究不同体积分数下晶体结构的差别, 能够加深对溶液内部带电微球的结晶过程及其在外场作用下结构变化的理解. 为了提高实验 Kossel 衍射数据的准确度, 对四种不同浓度的样品分别选用两种波长激光 (473 nm, 633 nm) 进行实验, 得到两组 Kossel 线衍射图案. 对两组数据进行对比, 并模拟计算出相应的晶格常数. 图 3 为两种波长的激光对不同体积分数 (体积百分比浓度分别为 10%, 8%, 6%和 4%), 直径为 300 nm 的微球所形成的胶体晶体的衍射图案, 通过计算模拟分析可确定其晶格均为面心立方点阵结构. 激光入射方向垂直于 (111) 晶面. 同一样品的两组衍射图案给出了相同的晶体结构信息, 显示对应样品晶格常数分别为 1100 ± 5 nm(4%), 1030 ± 5 nm(6%), 960 ± 5 nm(8%), 905 ± 5 nm(10%). 样品的晶格常数与浓度的关系如图 4 所示.

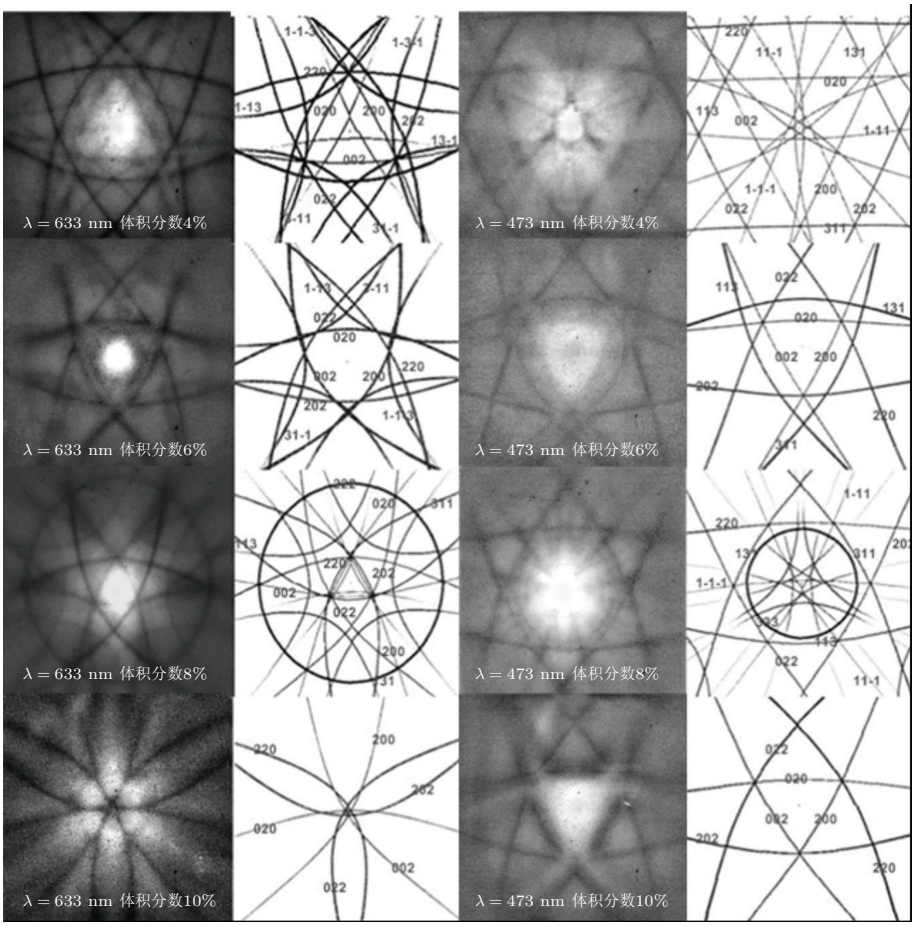

图 3 不同体积分数的 300 nm 微球形成的胶体晶体分别在波长为 473 nm 和 633 nm 激光下的衍射图案及其对应的衍射模拟图案

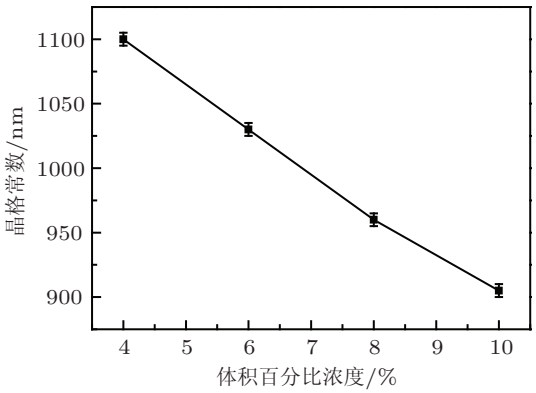

图 4 胶体晶体溶液体积分数与晶格常数之间的关系曲线

上述结果表明, 胶体晶体体积分数在一定范围内 (4%—10%) 变化时, 胶体颗粒点阵结构保持面心立方, 但晶格常数随体积分数的变大而缩小. 溶液中, 聚苯乙烯微球表面带有的负电荷, 使微球颗粒之间呈现较强的静电排斥力. 每个微球与周围的 12 个相邻微球之间静电斥力的合力, 将微球束缚在在固定的位置附近振动, 从而使整个体系形成长程有序结构. 在外电压为零的条件下, 胶体晶体中微球间的距离主要是由微球在体系中的体积百分比所决定的, 因此, 表现为胶体晶体的晶格常数随微球体积百分比浓度的减小而增大.

3.2 电场作用下胶体晶体结构的变化

如图 1(a) 所示, 在样品池的两块导电玻璃片之间施加恒定的电压, 从而在胶体晶体内部形成均匀电场. 利用 Kossel 线衍射分析技术, 在不同电场条件下, 对四种样品衍射花样的变化进行分析.

由于组成晶体的微球表面带有负电, 在电场作用下, 晶体垂直于电场方向的晶面会向正极板方向被压缩 [4], 即胶体晶体的 (111) 晶面间距在电场的作用下会减小. 以体积分数 8%的胶体晶体样品的衍射图像为例, 衍射图案中环状衍射线所对应的晶面指数为 (222). 根据布拉格衍射定律和折射定律可知, 环状衍射线的直径 R 和晶面间距之间的关系, 可用下式来表示:

$$R = \frac{2n_{\mathrm{r}}D\sqrt{4d^2-(n\lambda/n_{\mathrm{r}})^2}}{\sqrt{4d^2-4n_{\mathrm{r}}^2d^2+n^2\lambda^2}}, \tag{5}$$

其中 D 表示样品距显示屏的距离 ($D = 24$ mm), d 为 (111) 晶面间距, λ 为入射激光波长 ($\lambda = 633$ nm), n_{r} 溶液折射率 ($n_{\mathrm{r}} = 1.35$), 由于 (222) 衍射线是 (111) 晶面族的二次衍射形成的, 故衍射级数 $n = 2$. 因此, 衍射图案中环状衍射线的直径 R 的大小是胶体晶体 (111) 晶面间距的直接表现. 如图 5 所示, 随着电场强度的增加, 衍射图案中环状衍射线的直径逐渐减小, 也就是说, 胶体晶体 (111) 晶面间距在逐渐减小.

利用图 1(b) 所示的面心立方晶格分析晶体结构的变化. 在零电场条件下, 胶体晶体为面心立方结构, 格矢 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 的大小相同, $|\boldsymbol{a}|/d_{(111)}$ 和 $|\boldsymbol{b}|/d_{(111)}$ 大小相同且为一常数 ($|\boldsymbol{a}|/d_{(111)} = |\boldsymbol{b}|/d_{(111)} \approx 1.225$). 随着电场强度的增加, 胶体晶体中的微球在垂直于样品池表面的方向上受到电场力的作用, 导致 (111) 晶面间距减小. 衍射环的直径随电场强度的增加而减小. 在此过程中, 衍射图案始终保持 3 次对称性, 故格矢 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 大小相等且夹角不变. 因此, 对于电场变化过程中胶体晶体晶格结构的确定, 可以通过以下的方法来实现. 首先, 通过 (5) 式根据衍射图案中衍射环的大小可以得到晶体在不同强度电场下面 (111) 晶面间距 $d_{(111)}$ 的大小, 再通过 Kossel 模拟程序, 不断改变 $\boldsymbol{a}$(和 $\boldsymbol{b}$) 大小, 计算得到不同的衍射图案, 与衍射图案比较, 进一步确定 $\boldsymbol{a}$(和 $\boldsymbol{b}$) 值的大小. 不同电压下衍射线及最后的模拟结果如图 5 所示.

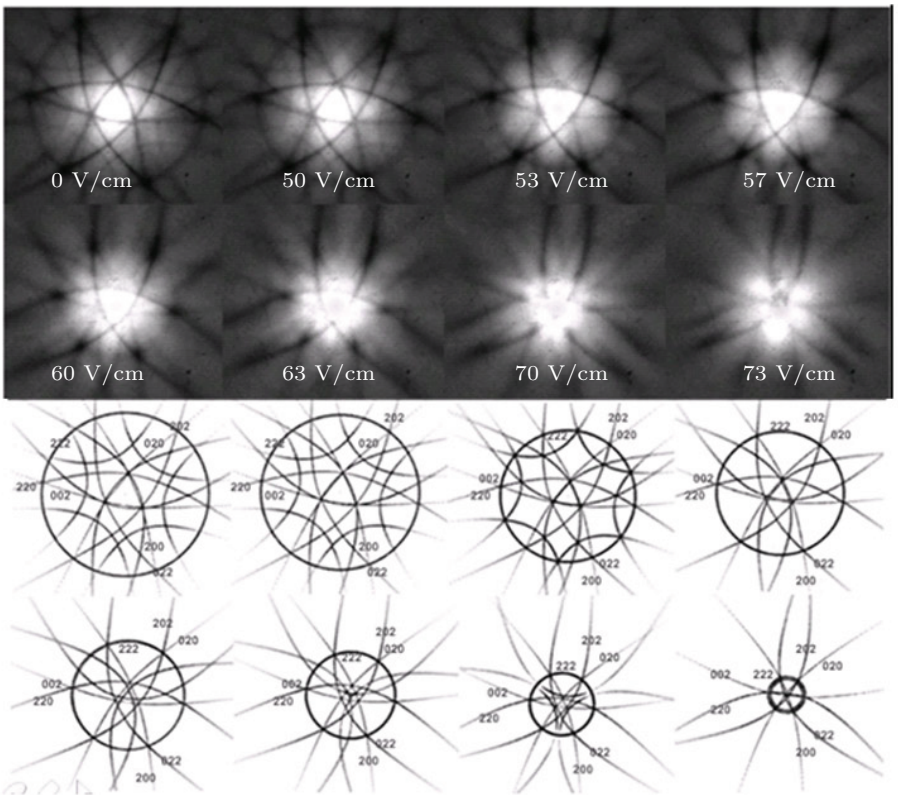

图 5 体积分数 8%的胶体晶体样品在波长为 633 nm 激光、不同电场下衍射图样的变化及其模拟结果

电场变化过程中, 衍射图案中衍射环直径、格矢 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ 大小以及 $|\boldsymbol{a}|/d_{(111)}$(或 $|\boldsymbol{b}|/d_{(111)}$) 的变化列于表 1. 结果表明, 在电场增大过程中, $|\boldsymbol{a}|/d_{(111)}$(或 $|\boldsymbol{b}|/d_{(111)}$) 的值始终在 1.22 附近波动, 说明晶体在电场中维持面心立方结构.

对胶体微球体积分数为 4%, 6%, 8%, 10%的溶液形成的晶体在不同电压下的衍射图案的做同样分析, 结果表明, 其晶体结构在电场变化过程中始终保持面心立方结构, 晶格常数与电场强度的关系如图 6 所示. 当外加电压小于 1.5 V(电场强度小于 50 V/cm) 时, 四种体积分数的样品 (4%, 6%, 8%, 10%) 晶格常数均没有发生太大变化, 当电压超过 1.5 V 时, 胶体晶体依然保持着面心立方结构, 但晶格常数会随着电压的增加而逐渐变小.

表 1 体积分数为 8% 的胶体晶体在不同电压下的衍射环直径、$|\boldsymbol{a}|(|\boldsymbol{b}|)$ 的大小以及 $|\boldsymbol{a}|/d_{(111)}$ 的变化

电场强度/V·mm^{-1}	衍射环直径 R/mm	$d_{(111)}$ 的大小/nm	$|\boldsymbol{a}|(|\boldsymbol{b}|)$ 的大小/nm	$|\boldsymbol{a}|/d_{(111)}$
0	34	550	670	1.218
5.0	32	545	660	1.211
5.3	28	532	650	1.222
5.7	24.5	520	635	1.221
6.0	21	509	620	1.218
6.3	16.5	496	605	1.219
7.0	12	483	590	1.222
7.3	7	473	580	1.226

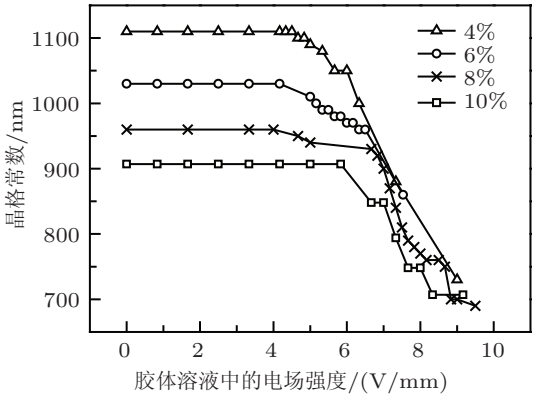

图 6 稳定电压实验中不同体积分数胶体晶体 (4%, 6%, 8%, 10%) 晶格常数随电极电压变化曲线

以上结果说明, 当对胶体晶体施加足够强的电场时, 带电的胶体晶体颗粒不仅沿着电场方向向正极板迁移而被压缩, 在垂直于电场的平面上胶体颗粒也会发生迁移, 互相靠近而被压缩. 这种垂直于电场平面的压缩及电场力的作用使胶体晶体在实验过程中, 始终保持着稳定的面心立方结构. 对电场中单个胶体颗粒的受力状态进行分析, 忽略重力及浮力的情况下, 每个颗粒分别受到以下三种力的作用: 由于胶体颗粒表面带有大量负电荷, 胶体颗粒之间存在着较强的静电斥力 (F_{q}); 胶体颗粒与溶液之间的相互作用力; 带负电的胶体颗粒) 在电场中受到与电场方向相反的电场力 (F_{E}) 的作用:

$$F_{\mathrm{q}} = \sum_{i=1} K \frac{(-q)^2}{r_i^2}, \tag{6}$$

$$F_{\mathrm{E}} = E(-q), \tag{7}$$

其中颗粒表面带电量为 $(-q)$, 电场强度为 E, 颗粒之间距离为 r, K 为常数. 随着电场强度的增加, 电场力 F_{E} 逐渐增强, 克服颗粒之间的静电斥力 F_{q}, 使胶体颗粒沿电场力方向运动, 导致晶体 (111) 晶面面间距减小.

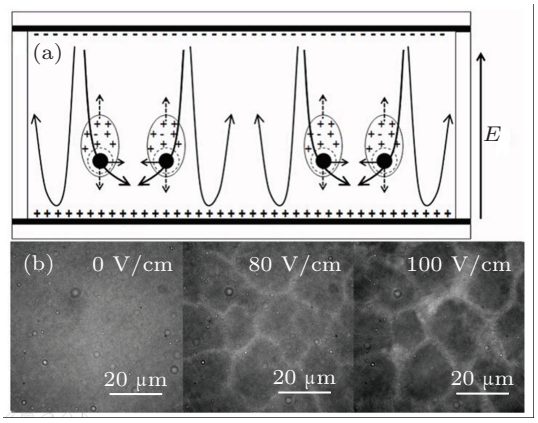

图 7 晶格压缩示意图 (a) 光学显微镜观测胶体晶体在不同电场强度下的形貌图像 (b)

晶体 (111) 晶面间距减小的同时, 垂直于电场的平面上胶体颗粒也发生相互靠近的迁移. 我们认为, 这种使胶体晶体颗粒在垂直电场平面上相互靠近的作用力, 来源于溶液中离子的迁移而产生的电致流体力学液流. 实验时, 表面带负电的胶体颗粒会吸引溶液中带正电的氢离子, 形成离子云. 离子云和颗粒表面电荷相结合构成双电层结构, 在没有外加电场的条件下, 整个结构是电中性的. 而在外加电场中, 由于离子云的电荷符号和颗粒的电荷符号相反, 离子云会受到和胶体颗粒相反的力的作用, 引起颗粒周围液体的对流运动. Han 等 [7] 发现, 这种在恒定电场下形成的液流, 可以在容器中某一位置维持一定的形态, 而不会在溶液中产生无序的扰动. Li 等 [8] 从实验中发现液流能够对胶体颗粒提供稳定的作用力, 使颗粒在垂直于电场方向相互聚集收缩, 并认为这种液流对颗粒的推力等效于颗粒

在溶剂中运动所受的黏滞阻力, 根据斯托克斯定律:

$$F_{\mathrm{w}} = 6\pi\eta av, \tag{8}$$

其中 η 为溶液粘度, a 为颗粒半径, v 代表液流相对于颗粒的运动速度.

随着电场强度的增加, 溶液中离子运动速度增大, 使液流运动增强, 导致胶体颗粒之间的距离逐渐减小. 该机制可以通过图 7 所示的光学显微镜观测到的不同电场强度下胶体晶体形貌得到支持. 当电场强度超过 80 V/cm 时, 胶体晶体受液流挤压而发生明显的收缩, 这种收缩效应导致完整的晶体分裂成为直径 50 μm 左右的微小晶粒, 且晶界宽度随电场强度增大而变大.

4 结 论

本实验为天宫一号搭载科学实验的地基实验. 文章利用 Kossel 衍射技术对电场下胶体晶体结构变化进行了研究. 为确保实验数据的准确性, 利用两种波长激光 (473 nm, 633 nm) 在相同条件下进行衍射实验得到两组数据, 并以此分析晶体结构的变化. 研究发现, 电场下胶体晶体表现为各向同性的压缩, 晶体结构始终保持面心立方结构. 利用光学显微镜观测了实空间下胶体晶体在恒定电场中的形貌变化, 发现胶体晶体在电场强度大于 80 V/cm 的情况下, 完整的晶体中出现明显的晶界, 形成直径 50 μm 的晶粒. 我们认为, 电场作用使胶体晶体微球沿电场力方向压缩, 而由电场力作用引起离子迁移导致的电流体力学液流使垂直于电场平面上的胶体微球相互靠近. 因此, 电场中胶体晶体结构的变化不仅仅与颗粒所受电场力有关, 还与流体力学有关.

[1] Chen Y 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1626

[2] Li F J, Hong X G, Dong B Z 2003 *Chin. Phys.* **12** 771

[3] Pushkar P L, Manish Mittal, Furst E M 2008 *Langmuir.* **24** 12842

[4] Tae Soup Shim, Shin-Hyun Kim 2010 *Adv. Mater.* **22** 4494

[5] Richetti P, Barois P J 1984 *Phys. Lett.* **45** 1137

[6] Trau M, Saville D A, Aksay I A 1997 *Langmuir.* **13** 6375

[7] Han Y L, Grier D G 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 164701

[8] Li C R, Li S W 2011 *Chin. Phys.* B **20** 078102

[9] Kossel W, Voges H 1935 *Ann. Phys.* (Leipzig) **23** 677

[10] Clark N A, Hurd A J, Ackerson B J 1979 *Nature* **281** 57

[11] Arora A K, Tata B V R 2003 *Ordering and Phase Transitions in Charged Colloids* (New York: VCH Publishers, Inc) p51

[12] Tadatomi Shinohara, Hisashi Yamada 2004 *Langmuir* **20** 5141

[13] Tadatomi Shinohara, Tsuyoshi Yoshiyama 2001 *Langmuir* **17** 8010

Isotropic compression of colloidal crystal in electric field between plate electrode*

Li Xiao-Long[1)2)] Lu Ying[2)] Zhai Yong-Liang[2)] Wu Lan-Sheng[2)]
Sun Wei[1)] Hu Shu-Xin[2)†]

1) (*Institute of Microstructure and Property of Advanced Material, Beijing University of Technology, Beijing* 100124, *China*)

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

(Received 23 April 2013; revised manuscript received 31 May 2013)

Abstract

Colloidal crystals composed of polystyrene micro-spheres (negatively charged, with a diameter of 300 nm) are fabricated by injecting aqueous suspensions of the micro-spheres with different volume fractions into sample cells which are made by gluing together two glass plates. Whose surfaces are coated with conductive films. The colloidal crystals have a face-centered-cubic structure with their (111) planes parallel to the surface of the sample cells. Laser diffraction is used to measure the structural changes of the colloidal crystals in an electric field. Structures of the colloidal crystals are characterized by using the Kossel-line method. It is found that the colloidal crystals are compressed isotropically in the electrical field. The lattice constants of the colloidal crystals decrease with the increase of the electric field, maintaining their face-centered-cubic structure. Results can be explained by the combined action of the electric field force, electrostatic repulsion and electrohydrodynamic force. The electric field makes all of the micro-spheres migrate to the positive plate of the sample cell and leads to a compression in the direction along the electric field. Then the electrohydrodynamic force produces an attractive interaction between the micro-spheres in the direction perpendicular to the electric field.

Keywords: colloidal crystal, Kossel line, structual changes

PACS: 61.50.Ks, 61.30.Vx, 61.30.Gd, 82.70.Dd **DOI:** 10.7498/aps.62.176105

* Project supported by the China Manned Space Engineering, and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10904164, 11104328).

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