

溶液液滴蒸发变干的环状沉积*

张文彬 廖龙光 于同旭 纪爱玲†

(中国科学院物理研究所, 凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2013年5月3日收到; 2013年7月6日收到修改稿)

液体蒸发驱动的颗粒自组装现象在许多的工业技术中有重要应用. 本文利用显微镜观测含有颗粒物质的液滴变干后留在固体表面的颗粒形成的环状沉积图案. 采用微米粒径的 SiO_2 小球水溶液液滴蒸发变干模拟咖啡环的形成过程, 结果发现液滴蒸发过程中接触线的钉扎是环状沉积的必要条件. 在液滴蒸发过程中颗粒随着补偿流不断的向液滴边缘移动, 聚集在接触线处形成环. 液滴蒸发变干后残留在液滴内部的颗粒数随颗粒质量分数的增加而增加, 可以达到单层的颗粒排列. 而玻璃衬底上的颗粒环在颗粒质量分数很小时, 形成单层排列, 且一排一排地生长. 蒸发过程中颗粒环由于液滴边缘的尺寸限制向液滴中心缓慢移动. 这会导致液滴中不同大小颗粒的分离.

关键词: 液滴, 接触线, 蒸发, 颗粒

PACS: 61.30.Pq, 47.55.nm, 68.03.Fg, 83.10.Pp

DOI: 10.7498/aps.62.196102

1 引言

溅洒到桌面的咖啡液滴蒸发变干后, 会在液滴的边缘形成一个比中间区域颜色深得多的暗环, 这种不均匀的沉积现象被称为咖啡环效应. 事实上液滴中的分散相无论是胶体^[1-8]、纳米颗粒^[9-12]还是单独的大分子^[13-15]在液体蒸发变干后都会在固体表面得到类似于咖啡环的沉积. 这种由液体蒸发驱动的颗粒自组装现象在许多的科学研究和工业生产中都起到重要作用, 如光子晶体生长、喷墨打印、医疗诊断等.

Deegan 等人^[16]最早解释了咖啡环形成的原因. 这种不均匀的环状沉积结构与固体表面上液滴的蒸发行为有关. 液滴的蒸发过程中液滴的接触线钉扎在固体衬底上, 不会随着液滴体积的变小而发生位移. 同时液滴边缘处液体蒸发速度要比中心处快, 液滴内就形成了由中心向边缘流动的补偿流. 颗粒在补偿流的作用下聚集在液滴边缘, 在蒸发变干后沉积在接触线处, 形成环状的沉积图案. Deegan 等建立了液滴蒸发模型, 认为液滴表面距液滴中心 r 处的蒸发速度 J 正比于 $(R-r)^{-\lambda}$, R 为液

滴的接触半径, λ 是与接触角有关的参数, 进一步可得到液滴内部各处液流速度、环的成长速度以及液滴内溶质的分布^[17].

大量的研究工作致力于调控溶液液滴变干后的颗粒沉积图案. Yunker 等人^[18,19]的研究工作发现椭球形颗粒在液滴蒸发过程中会在液面形成表面堵塞现象, 导致液滴变干后固体表面形成均匀的颗粒覆盖. 除了改变颗粒形状外, 还可利用液滴内的 Marangoni 流和接触线的移动来达到操纵颗粒沉积的目的. 液滴内部由液滴的温度梯度^[20]、表面活性剂的浓度梯度^[21,22]或者是衬底的热导率^[23]等造成的液流, 会影响颗粒在液滴内的运动, 最后会形成复杂的沉积图案, 如分形结构、枝状结构和条纹结构^[24,25]等. 另外液滴蒸发过程中接触线的黏滑运动 (stick-slip motion) 会在衬底上形成多环结构^[26]. 这些不同的沉积图案都依赖于液滴蒸发过程中微小颗粒的运动.

Deegan 提出的咖啡环形成机制很好的解释了产生环状沉积的原因. 但对于颗粒在液滴蒸发时的具体沉积过程还缺乏更细致的研究. 本文结合液滴蒸发过程中液滴形状的变化, 利用显微镜观测颗粒

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB930801, 2012CB933002)、国家自然科学基金 (批准号: 11290161, 51172272) 和中国科学院“水科学方向性项目”资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: alji@iphy.ac.cn

向液滴边缘的运动, 研究颗粒在边缘处的沉积过程, 同时对颗粒分布和颗粒环的移动进行了分析, 揭示出液滴蒸发模式、颗粒质量分数及液滴的几何效应对颗粒环沉积的影响.

2 实验方法

观察液滴蒸发过程以及液滴内颗粒运动的实验装置如图 1 所示, 主要包括液滴注射器、固体衬底、观察颗粒运动的显微镜以及采集液滴侧视图的高速摄像机等. 实验过程中所用的液滴注射器针头用玻璃毛细管加热拉制而成, 注射出的液滴重力超出表面张力时, 液滴自然滴落在固体衬底上, 针头的直径决定了滴落液滴的体积. 通过估算液滴的体积约为 $0.5 \mu\text{L}$. 衬底上的液滴在室温条件下蒸发变干. 液滴蒸发的同时用 Olympus BX51 显微镜观察液滴边缘处颗粒的运动. 而放置在侧面的高速摄像机 (Giga view, SVSI), 采用背光法拍摄液滴的形状变化. 从液滴的侧面图可以测量出液滴在固体衬底表面的接触角 θ 以及接触半径 R .

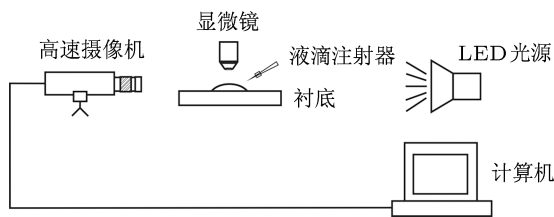


图 1 实验装置示意图

本文实验所用的溶液为含有 $1 \mu\text{m}$ 直径 SiO_2 小球颗粒的水溶液, 颗粒质量分数从 0.01% 到 1% 之间. 为确保溶液中颗粒分散均匀, 溶液样品均在蒸发实验前超声分散 30 min. 固体衬底分别为钠钙玻璃和硅片, 在液滴蒸发实验前, 衬底经过超声清洗.

3 结果与讨论

3.1 液滴蒸发模式与颗粒环的形成

液滴蒸发的过程中体积不断减小, 液滴的形状在表面张力作用下也要不断的发生变化. 如果液滴与固体的接触线在蒸发过程中一直收缩, 接触面半径不断的减小, 而接触角保持不变, 直至液滴变干. 这种液滴蒸发变干模式我们称之为接触角不变模式. 而实际蒸发过程中由于固体表面的粗糙不平或化学成分的不均一, 液滴接触线被钉扎在其初始位

置^[27,28], 液滴蒸发时接触线不发生移动, 接触半径不变, 而接触角不断的减小, 直至液滴变干. 这种蒸发模式我们称之为接触半径不变模式.

为研究颗粒对于液滴蒸发模式的影响, 我们分别将纯水以及添加有直径为 $1 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 小球的液滴滴落在洁净的硅片衬底上, 自然条件下蒸发变干. 高速相机得到了液滴在蒸发不同时刻的侧面图, 如图 2 所示. 相邻两侧面图的时间间隔为 20 s. 图 2(a) 为纯水液滴的侧面图, 其与硅片衬底的接触半径为 1.14 mm. 图 2(b) 为含有 SiO_2 小球水溶液液滴的侧面图. 其与硅片衬底的接触半径为 1.21 mm. 从图 2 可以看出, 纯水液滴在蒸发过程中, 接触线没有钉扎在硅片表面, 而是在不断的收缩, 液滴的蒸发模式为接触角不变模式. 含有 SiO_2 小球的溶液液滴在蒸发时, 接触线始终钉扎在其初始位置, 接触角逐渐减小, 直到液滴变干. 需要说明的是, 图 2(a) 液滴的最后两张侧面图, 接触半径看似减小了, 其实这是因为液滴边缘的厚度很小, 可能就几微米至十几微米厚, 这么小的尺寸超出了高速相机的分辨率, 在图中看不出接触线的真实位置. 而同步的显微镜观测表明接触线在这一时刻仍然钉扎在其初始位置. 通过比较两个不同液滴的蒸发模式说明 SiO_2 小球在液滴内起到了钉扎接触线的作用. 小球颗粒在液滴边缘的聚集阻碍了接触线的收缩, 发生了自钉扎现象^[29]. 随着小球颗粒的越聚越多, 接触线也钉扎得越来越牢固. SiO_2 小球溶液液滴变干后在硅片上形成了一个环状的颗粒沉积. 这和咖啡液滴在桌面上变干形成咖啡环的过程是一样的, 我们可以利用含有颗粒小球的溶液来研究咖啡环的形成机理.

实验发现当衬底表面光滑洁净时, 液滴在蒸发的过程中接触线不会钉扎在衬底上, 液滴的蒸发模式为接触角不变的模式. 在这种情况下, 液滴变干后沉积图案就不再是环状的, 而是在液滴的中心处分布有大量颗粒. 图 3 给出了两种不同蒸发模式下直径为 $1 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 小球溶液液滴的蒸发变干后得到的图案. 图 3(a) 中的硅片衬底经过丙酮酒精超声清洗, 并用氮气枪吹干. 图 3(b) 中的硅片衬底未经过超声清洗. 结果发现硅片经过有机溶剂超声清洗后, 滴在其上的液滴蒸发模式为接触角不变模式, 接触线不断的收缩. 显微镜下观察发现液滴接触线的向内收缩会带动聚集在液滴边缘的颗粒一起向中心处移动. 液滴变干后颗粒密集的堆积在中心位置. 而未做超声清洗处理的硅片上液滴蒸发模式为

接触线不变模式, 接触线钉扎在硅片的表面, 液滴变干后 SiO_2 小球颗粒沉积在液滴的边缘形成一个颜色很深的环. 环的形状与液滴和硅片衬底最初的

接触线一致. 这两种沉积图案的对比说明, 只有当液滴的蒸发模式为接触线不变时, 液滴变干后才能形成环状的沉积.

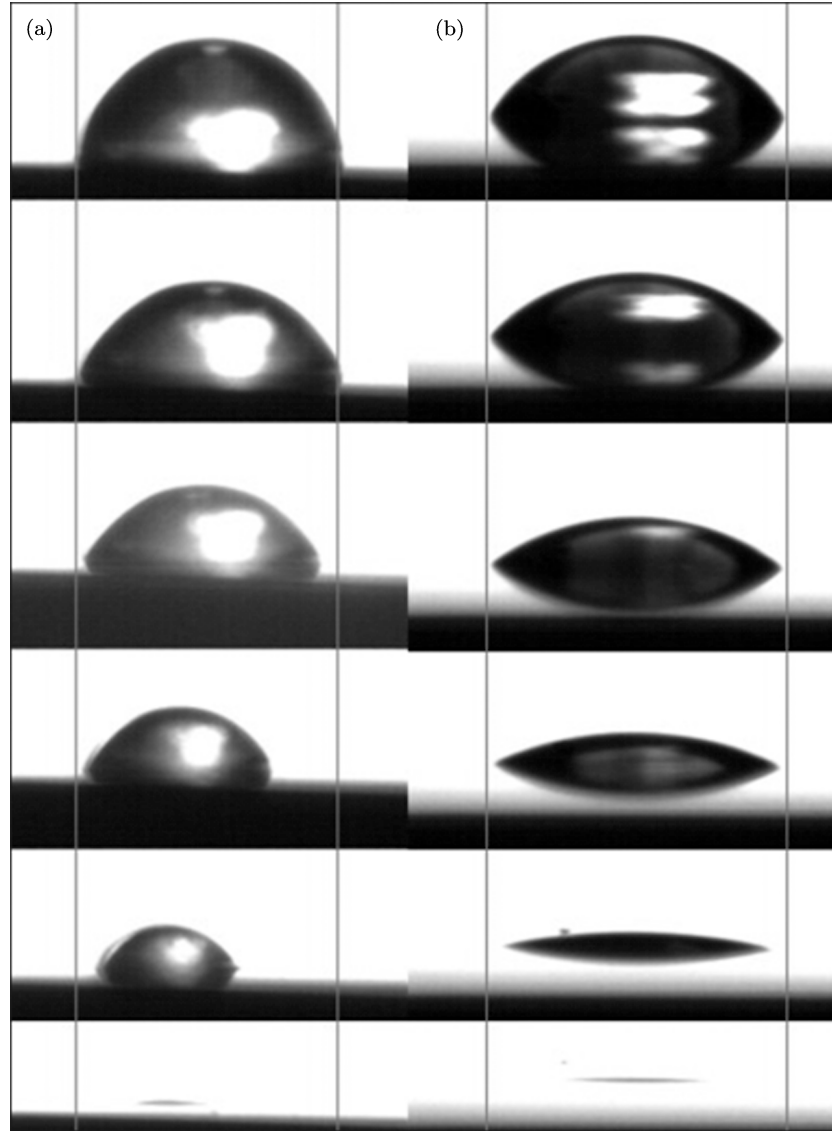


图2 纯水及含有 SiO_2 小球水溶液的液滴变干过程中的形状变化 (颗粒的质量分数为 0.01%. 衬底为同一块硅片 (表面含有薄的氧化层). 液滴的初始体积为 $0.5 \mu\text{L}$) (a) 为纯水液滴; (b) 为含有 $1 \mu\text{m}$ 直径 SiO_2 小球水溶液液滴

液滴蒸发为接触角不变模式时接触线由边缘向中心收缩, 气液界面也随之收缩, 液滴等比例的缩小, 在不考虑其他因素干扰的情况下, 液滴内不会有液体的流动. 而一旦接触线钉扎在初始位置时, 液滴的蒸发使得气液界面曲率半径变大, 在表面张力的作用下液滴的内部会形成一个由液滴中心向边缘的补偿流. 液滴里的微小颗粒就随着液滴内部的补偿流转移到液滴的边缘, 形成了环状的沉积. 通过显微镜观察液滴边缘我们可以清晰地看到颗粒由中心向边缘的运动. 图 4 为显微

镜下记录颗粒运动视频的截图. 颗粒源源不断地向液滴边缘运动, 大量的聚集在接触线处, 造成边缘处的颗粒密度明显大于液滴内部. 估算得出颗粒的平均运动速度达到 $13.3 \mu\text{m/s}$. 液滴蒸发刚开始时边缘处并没有颗粒的分布, 随着液滴蒸发的进行, 颗粒运动到接触线处, 形成一个密堆积的结构.

只有当液滴的蒸发模式为接触线不变、接触角变小时, 才会在液滴的边缘形成类似于咖啡环的沉积图案. 颗粒随着液滴内的补偿流聚集在液滴边

缘. 而这些聚集在液滴边缘的颗粒又进一步促进了接触线的钉扎, 形成自钉扎效应, 使得接触线在液滴蒸发过程中不发生移动. 这很好的解释了咖啡环

的成因. 固体衬底表面的粗糙程度以及化学成分的不均一可以影响接触线的钉扎, 但钉扎发生的微观机制还需进一步探索.

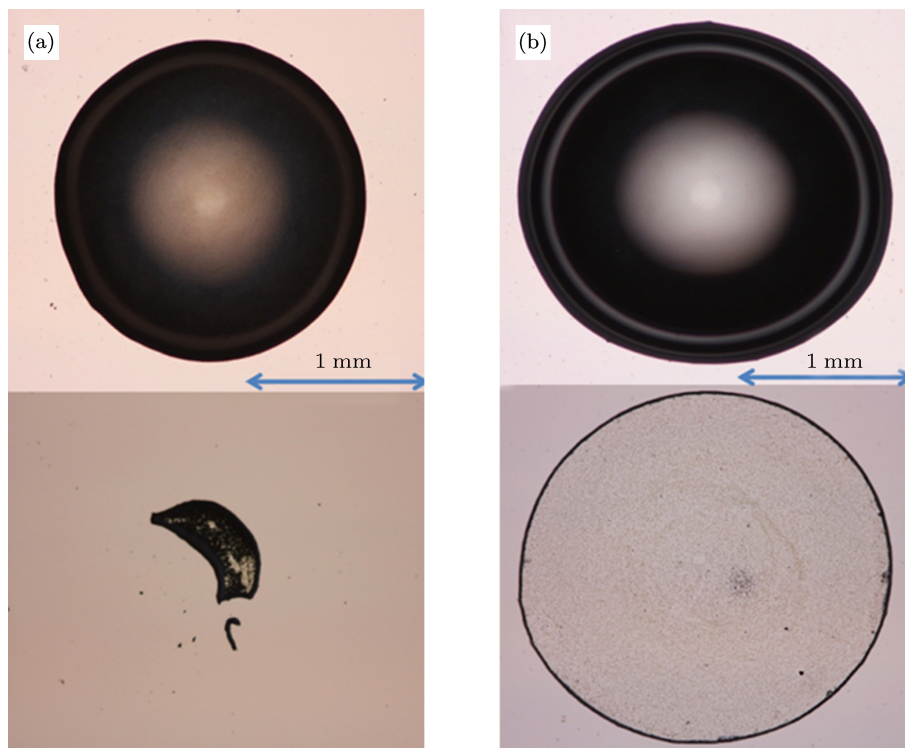


图3 不同液滴蒸发模式下形成的颗粒沉积图案 (溶液中含有 $1 \mu\text{m}$ 直径的 SiO_2 颗粒, 质量分数为 0.03%. 液滴的初始体积为 $0.5 \mu\text{L}$. 衬底均为硅片) (a) 中硅片经有机溶剂超声清洗; (b) 中硅片未经清洗处理

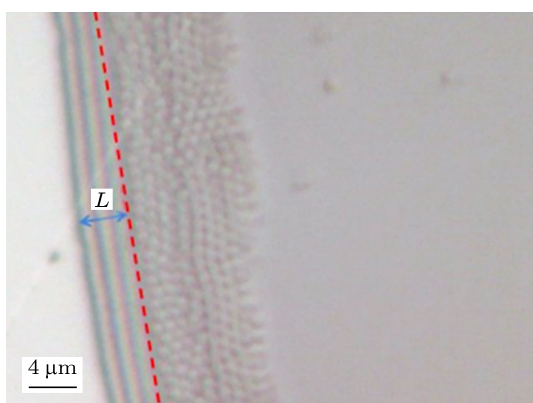


图4 显微镜下观察到颗粒向液滴边缘的运动 (溶液中含有 $1 \mu\text{m}$ 直径的 SiO_2 颗粒, 质量分数为 0.03%. 液滴的初始体积为 $0.5 \mu\text{L}$. 衬底为硅片)

3.2 颗粒在颗粒环上及内部的排列

实验中含有 SiO_2 小球颗粒的溶液液滴蒸发变干后在液滴边缘形成颗粒环, 同时在液滴内部也会有颗粒的存在, 利用扫描电子显微镜可分析沉积图案中颗粒的分布. 那些在液滴变干后还没有移动到液滴边缘的颗粒, 分布在液滴接触线内部.

当颗粒的质量分数为 0.1% 时, 液滴变干后约 9.3% 的颗粒分布在液滴接触线内部, 这些颗粒之间彼此分散, 两个或多个颗粒之间形成一个聚合体, 均匀地分散在硅片衬底的表面, 没有形成有序的结构, 如图 5(a) 所示. 当颗粒的质量分数增大, 液滴变干后停留在环内的颗粒数增多, 颗粒在环的内部就会形成一定的排列, 如图 5(b) 所示. 此时溶液中 SiO_2 小球颗粒的质量分数为 0.5%, 该溶液液滴变干后, 虽说颗粒大部分都聚集在液滴边缘, 形成一个密集的颗粒环, 但留在液滴环内部的颗粒数也随之增多. 这些没有移动到液滴边缘的颗粒在液滴变干后沉积在衬底的表面, 在某些区域形成一个单层颗粒覆盖, 并呈现出六方密堆积的排列. 除了有六方密堆积区域外, 还能看到正方格子排列. 这些排列中存在有缺陷和位错. 不同的区域之间还有类似的畴边界. 胶体晶体生长过程中如何控制颗粒的排列结构是重要研究课题^[30,31]. 这对于我们研究胶体晶体生长过程中缺陷与位错的产生有重要的意义. 我们可以通过观察胶体颗粒在衬底上的沉积,

了解缺陷与位错产生的过程, 并分析可能产生的原因, 如颗粒的形状因素、颗粒局域密度等.

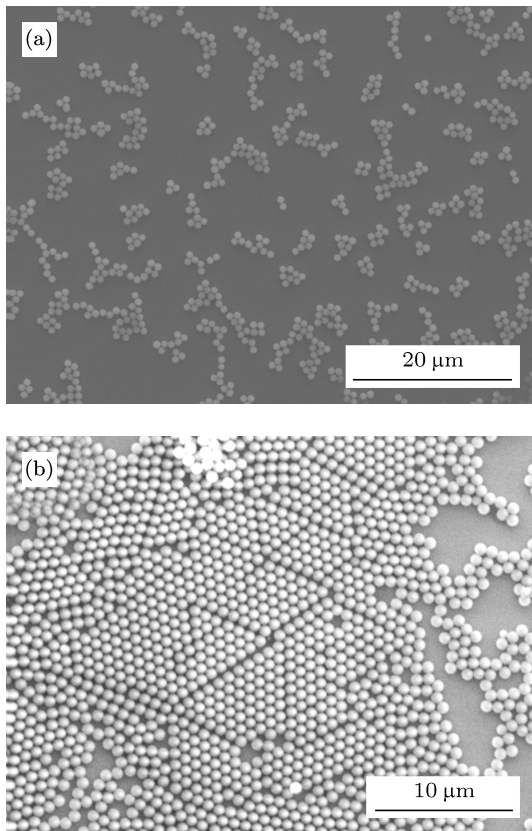


图5 不同颗粒质量分数的液滴变干后接触线内的颗粒分布 (液滴的初始体积均为 $0.5 \mu\text{L}$, 衬底为硅片) (a) 液滴中颗粒的质量分数为 0.1% ; (b) 液滴中颗粒的质量分数为 0.5%

当 SiO_2 颗粒水溶液的颗粒质量分数很小时, 能够在玻璃衬底上形成单层的颗粒环. 图 6 给出了单层 SiO_2 颗粒环的形成过程. 颗粒的质量分数为 0.01% , 平躺在洁净的玻璃衬底上, 液滴与衬底的接触角很小, 约为 20° , 小的接触角有利于形成单层的颗粒环. 图 6 给出了显微镜观察颗粒环的形成过程. 图 6(a), (b), (c), (d) 中液滴蒸发时间分别为 20 s , 80 s , 100 s 和 140 s . 蒸发开始阶段液滴接触线处的颗粒很少, 颗粒抵达边缘时沿着接触线形成一个单排的颗粒链, 如图 6(a) 所示. 由于液滴的颗粒浓度小, 单位时间内抵达边缘的颗粒数少, 这使得颗粒可以在更多颗粒抵达前, 由内部的液流驱动调整其占位, 形成沿着接触线密排的链状结构. 颗粒运动视频给出了颗粒链的形成过程, 沿着接触线的最外层链中还有空位时, 抵达到接触线的颗粒一开始停留在链的外层, 没有占到这个空位, 由于布朗运动以及向外的液流的存在, 导致其最终占据到链中的空位, 成为密排链的一部分, 并达到稳定的状态, 不

再变换位置. 一旦最外层的颗粒链完全填满, 不再有空位时, 颗粒就开始排列在第二排的链中, 如图 6(b) 所示. 同样只有当第二排的颗粒链填满时, 颗粒才能开始在第三排堆积, 依次一排一排的增长. 这样的生长过程与薄膜的层状生长类似. 射向衬底及薄膜表面的原子、分子与表面碰撞. 其中一部分被反射, 另一部分在表面停留. 停留在表面的原子、分子, 在自身所带能量及衬底温度所对应的能量作用下, 发生表面扩散及表面迁移, 一部分再蒸发, 脱离表面, 一部分落入势能谷底, 表面吸附, 发生凝结过程. 当沉积的原子更倾向于与衬底原子键合时, 薄膜从形核阶段开始采取二维扩展的模式生长, 最后形成连续的膜层. 颗粒在接触线处的沉积过程中也类似, 只是由于液流一直朝向接触线, 颗粒的反射与脱附被抑制. 但在布朗运动和液流驱动的作用下, 颗粒在链上的扩散与迁移依然存在, 使得颗粒也能够找到“势能”最低点. 颗粒的这种逐排的生长, 能够保证颗粒在沉积过程中形成有序的密堆积结构, 有效的利用液滴边缘空间, 可容纳更多的沉积颗粒.

从图 6 中可以数出在显微镜视野内的颗粒数. 液滴蒸发 20 s 后有 16 个颗粒, 80 s 有 29 个颗粒, 100 s 有 41 个颗粒, 140 s 有 84 个颗粒. 这说明随着液滴的逐渐变干, 由于补偿流的速度加快, 单位时间内达到边缘的颗粒数明显增加, 也就是说环的生长速度变快. 需要指出的是, 液滴蒸发快要变干时接触线处的液面高度很低, 甚至要比颗粒的直径小, 这时液面处表面张力会作用在颗粒上, 迫使颗粒的位置发生变化, 影响了颗粒在接触线处的排列. 从图 6(d) 中可以看出液面表面张力造成的颗粒位置变化. 液滴蒸发的初期, 颗粒沿着接触线的排列成链状, 颗粒链的形状规整笔直, 而到了蒸发的后期, 外层链的形状被液面压缩发生了弯折, 颗粒的排列发生了变化. 而且在液滴变干时, 液滴接触线会有一个快速的收缩过程, 如果颗粒与衬底之间的作用力不够强的话, 接触线的这种快速移动会带动颗粒, 引起颗粒的重新排列. 这种接触线快速后退对于形成有序的颗粒排列是致命的, 在利用液体蒸发形成胶体自组装时应该避免接触线的突然快速移动造成的影响.

3.3 液滴边缘处颗粒的向内运动

液滴边缘处颗粒形成的环与液滴的接触线之间存在一定的距离, 如图 4 中所示的距离 L . 随着

液面高度下降, 颗粒环与接触线的距离 L 在逐渐变大. 颗粒环在液滴蒸发的过程中向液滴中心缓慢的移动, 直到接触线突然后退. 图 4 中接触线与颗粒环之间的条纹是由于薄液面造成的光的干涉条纹. 颗粒环的这种运动是由液滴的表面张力驱动的. 液

滴边缘处液面高度小于颗粒的直径时, 颗粒会使液面变形, 而这时液面会对颗粒施加一个指向液滴中心的作用力. 由于颗粒尺寸与液滴边缘的几何尺寸限制, 颗粒在液滴蒸发变干的过程中就必须向中心移动.

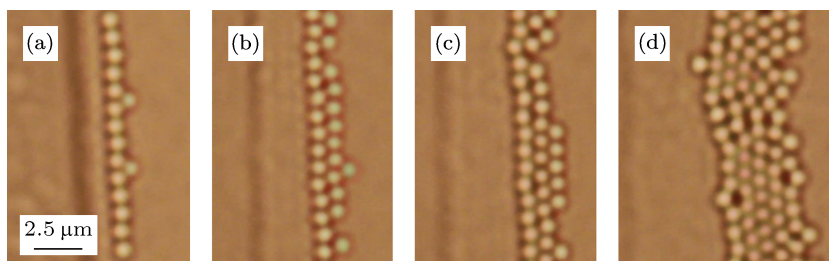


图 6 玻璃衬底上的 SiO₂ 颗粒环形成过程 (颗粒直径为 1 μm, 液滴中颗粒的质量分数为 0.01%, 液滴与玻璃衬底的接触角约为 20°. 液滴初始体积为 0.5 μL) (a), (b), (c), (d) 对应的液滴蒸发时间分别为 20 s, 80 s, 100 s 和 140 s

图 7 给出了液滴蒸发过程中液面下降驱使颗粒环运动的示意图. 将液滴边缘处弯液面看作是一个斜面, 与衬底表面夹角即为液滴的接触角 θ , 那么最外层颗粒与接触线之间的距离 L 应等于 $r/\tan(\theta/2)$, 其中 r 为颗粒的半径. 在液滴蒸发过程中 L 随接触角 θ 的减小而增大. 这可以看作是变平的液面在不断的压缩外层颗粒向液滴中心移动 [32]. 液滴变干后颗粒的沉积图案中, 最外围的颗粒都是单层, 由外向内颗粒层数依次增加, 最终形成一个多层的颗粒环. 液面的高度限制了沉积颗粒的层数.

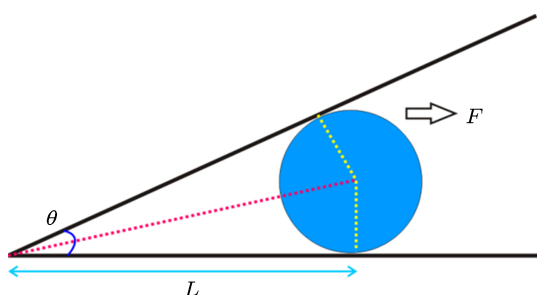


图 7 液滴蒸发过程中边缘处颗粒受液面驱动向中心运动示意图 (L 为最外层颗粒中心到液滴边缘的距离, θ 为液滴与衬底的接触角)

在显微镜下观察液滴蒸发过程中, 我们得到了颗粒环与接触线之间的距离 L 随蒸发时间的变化关系, 以及根据 L 与 θ 关系计算得到 θ 随时间的变化, 如图 8 所示. 溶液中颗粒的质量分数为 0.01%. 衬底为玻璃衬底. 可以看出颗粒环的最外围与液滴接触线的距离从最初的 3 μm, 一直增大到液滴快要蒸发变干时的 8 μm. 这表明在这段时间内液滴的接触角从 16.3° 减小到 6.7°. 实际上在 $L = 8 \mu\text{m}$ 时液滴快要蒸发变干, 颗粒环不再移动, 固定在衬底上一

直与接触线保持 8 μm 的距离, 当液滴体积小不能保持完整的液面时, 接触线突然快速的向中心收缩, 越过衬底上的颗粒环. 这种接触线的突然收缩会影响到颗粒环在衬底上的沉积, 改变其颗粒结构.

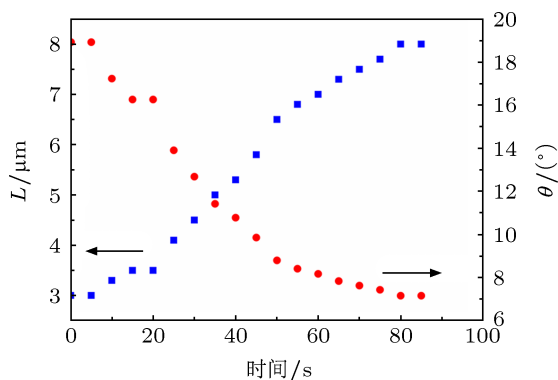


图 8 颗粒环距边缘的距离 L 以及计算得到的接触角 θ 随液滴蒸发时间的变化关系 (溶液中颗粒的质量分数为 0.01%. 衬底为玻璃. 液滴初始体积 0.5 μL. 方形代表距离 L , 圆形代表接触角 θ)

$L = r/\tan(\theta/2)$ 表明颗粒的尺寸越大, L 也越大. 这说明大颗粒形成的颗粒环与液滴接触线之间的间距更大. 当液滴中含有两种不同大小的颗粒时, 两种颗粒环到接触线边缘的距离不一样, 大的颗粒要离接触线远, 而小的颗粒离接触线近, 这就导致了小尺寸颗粒沉积在液滴外围, 而大尺寸颗粒在小颗粒的环内. 不同尺寸的颗粒在液滴变干过程中发生分离. 图 9 中的液滴同时含有 1 μm 和 5 μm 直径的 SiO₂ 小球颗粒, 其中 1 μm 颗粒的质量分数为 0.05%, 5 μm 颗粒的质量分数 0.1% (虽然 5 μm 颗粒的质量分数高, 但由于其颗粒大, 在溶液中 5 μm 颗粒数要小于 1 μm 颗粒数). 衬底为玻璃. 观察发现

在液滴蒸发过程中 $5\ \mu\text{m}$ 颗粒向边缘的移动速度要明显小于 $1\ \mu\text{m}$ 颗粒. 而且两种颗粒在液滴接触线处形成的颗粒环, 都随着液滴接触角的变小, 向液滴中心移动. $1\ \mu\text{m}$ 颗粒环在液滴的外围, 而 $5\ \mu\text{m}$ 颗粒在液滴蒸发过程中形成的环与接触线的距离要远. 沉积过程中 $1\ \mu\text{m}$ 和 $5\ \mu\text{m}$ 颗粒彼此分离, $1\ \mu\text{m}$ 颗粒通过 $5\ \mu\text{m}$ 颗粒环间的空隙运动到 $1\ \mu\text{m}$ 颗粒环处成为环的一部分. 图 9 中 $1\ \mu\text{m}$ 颗粒环与液滴接触线的距离约为 $2.5\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$ 颗粒环与接触线的距离约为 $12.6\ \mu\text{m}$, 它们之间的比值恰好约为 1:5. 而颗粒环与接触线的距离 $L = r/\tan(\theta/2)$, 与颗粒的尺寸成正比, 这和图中观测结果相符.

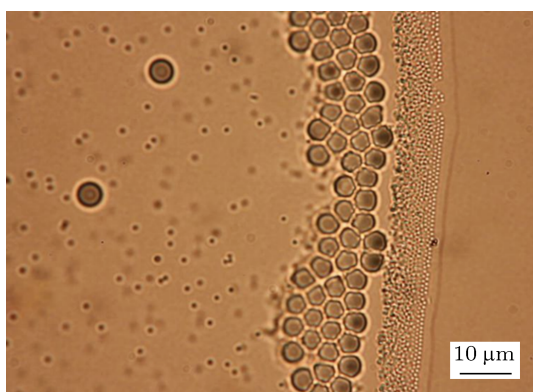


图9 直径为 $1\ \mu\text{m}$ 和 $5\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 颗粒在液滴蒸发过程中的分离 (液滴中 $1\ \mu\text{m}$ 颗粒的质量分数为 0.05%, $5\ \mu\text{m}$ 颗粒的质量分数 0.1%. 液滴体积为 $0.5\ \mu\text{L}$. 衬底为玻璃)

颗粒在液滴边缘处形成的颗粒环与液滴接触线之间存在有一个纯水液膜, 液膜的宽度由颗粒的

大小以及液滴与衬底的接触角决定. 我们可以利用这一现象来分离溶液中含有的不同大小颗粒, 小颗粒沉积在外围, 而大颗粒沉积在内部. 颗粒大小的差别越大, 颗粒的分离越明显. 特别是对于同时含有微米大小和纳米大小颗粒的混合溶液来说, 蒸发变干后, 能使两种颗粒完全分离开, 彼此无交叠. 在聚合物溶液中, 溶液都不是单分散的, 溶质的大小不均一, 溶液变干后链长短的小分子沉积的离接触线更近, 不同链长的分子沉积位置不一致, 彼此分离, 这对于研究聚合物溶液有重要的意义.

4 结论

含有颗粒物质的液滴蒸发模式为接触线不变时, 其变干后能在固体衬底表面留下颗粒环. 而液滴内的颗粒对接触线的钉扎起到促进作用, 有自钉扎效应存在. 同时当溶液中颗粒的质量分数高到一定程度时 (0.5%), 液滴蒸发变干后留在液滴内的颗粒会形成单层的颗粒排列, 而当溶液中颗粒的质量分数小到一定程度时 (0.01%), 在玻璃衬底的液滴变干时形成的颗粒环为单层的, 且颗粒环逐排生长. 另外颗粒环的形成过程中, 由于液滴边缘处的空间限制, 颗粒环会向液滴中心移动. 这造成了不同形状大小的溶质在液滴蒸发过程中会在液滴边缘处发生分离. 这些结论有助于研究液滴蒸发过程中颗粒的自组装, 另外对于调控液滴蒸发沉积图案也有指导意义.

- [1] Monteux C, Lequeux F 2011 *Langmuir* **27** 2917
- [2] Bhardwaj R, Fang X H, Somasundaran P, Attinger D 2010 *Langmuir* **26** 7833
- [3] Parneix C, Vandoolaege P, Nikolayev V, Quéré D, Li J, Cabane B 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 266103
- [4] Li J, Cabane B, Sztucki M, Gummel J, Goehring L 2012 *Langmuir* **28** 200
- [5] Fischer B J 2002 *Langmuir* **18** 60
- [6] Velikov K P 2002 *Science* **296** 106
- [7] Chen L F, Evans J R G 2009 *Langmuir* **25** 11299
- [8] Bhardwaj R, Fang X H, Attinger D 2009 *New J. Phys.* **11** 075020
- [9] Keseroğlu K, Çulha M 2011 *J. Colloid Interface Sci.* **360** 8
- [10] Bigioni T P, Lin X M, Nguyen T T, Corwin E I, Witten T A, Jaeger H M 2006 *Nat. Mater.* **5** 265
- [11] Choi S, Stassi S, Pisano A P, Zohdi T I 2010 *Langmuir* **26** 11690
- [12] Hodges C S, Ding Y L, Biggs S 2010 *J. Colloid Interface Sci.* **352** 99
- [13] Kaya D, Belyi V A, Muthukumar M 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 114905
- [14] Smalyukh I I, Zribi O V, Butler J C, Lavrentovich O D, Wong G C L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 177801
- [15] Yakhno T A 2011 *Phys. Chem.* **1** 10
- [16] Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, Huber G, Nagel S R, Witten T A 1997 *Nature* **389** 827
- [17] Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, Huber G, Nagel S R, Witten T A 2000 *Phys. Rev. E* **62** 756
- [18] Yunker P J, Gratale M, Lohr M A, Still T, Lubensky T C, Yodh A G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 228303
- [19] Yunker P J, Still T, Lohr M A, Yodh A G 2011 *Nature* **476** 308
- [20] Hu H, Larson R G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7090
- [21] Still T, Yunker P J, Yodh A G 2012 *Langmuir* **28** 4984
- [22] Truskett V, Stebe K J 2003 *Langmuir* **19** 8271
- [23] Ristenpart W D, Kim P G, Domingues C, Wan J, Stone H A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 234502
- [24] Xu J, Xia J F, Hong S W, Lin Z Q, Qiu F, Yang Y L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 066104
- [25] Berteloot G, Hoang A, Daerr A, Kavehpour H P, Lequeux F, Limat L 2012 *J. Colloid Interface Sci.* **370** 155
- [26] Maheshwari S, Zhang L, Zhu Y X, Chang H C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 044503

[27] Schäffer E, W P Z 2000 *Phys. Rev. E* **61** 5257

[28] Schäffer E, Wong P Z 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3069

[29] Weon B M, Je J H 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 028303

[30] Jensen K E, Pennachio D, Recht D, Weitz D A, Spaepen F 2013 *Soft*

Matter **9** 320

[31] Zhang J H, Li Y F, Zhang X M, Yang B 2010 *Adv. Mater.* **22** 4249

[32] Weon B M, Je J H 2010 *Phys. Rev. E* **82** 015305

Ring deposition of drying suspension droplets*

Zhang Wen-Bin Liao Long-Guang Yu Tong-Xu Ji Ai-Ling[†]

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 3 May 2013; revised manuscript received 6 July 2013)

Abstract

Deposition of colloidal particles in a drying droplet is important in many scientific researches and technological applications. In this work, the ring deposition of drying droplets on a solid substrate is investigated experimentally at a microscopic level. A ring deposition is formed at the contact line as the water solution droplet containing SiO₂ particles is drying, just like the formation of coffee ring. Contact line pinning is crucial to the ring deposition formation. There will be a replenish flow in the droplet towards the edge, and the particles are driven to the contact line, deposited on the substrate. As the particle mass fraction is large, the particles which are left inside the spot, when the droplet dries out, may form a single particle layer, packing in order. The contact angle of the droplet on glass substrate is very small, the SiO₂ particles will gather at the rim of the droplet, which initially form a chain along the contact line. As more particles come to the rim, they are deposited in a line by line way to form a 2D close packing. Since the contact angle decreases with evaporation when the contact line is pinned, a capillary force between liquid surface and particles arises once the height of droplet surface near the contact line is lower than that of the particle, pushing the particles to move inward. The effect on the larger particles is more pronounced—it even leads to a separation of the particles, with the smaller ones at the outer side.

Keywords: droplet, contact line, evaporation, particle

PACS: 61.30.Pq, 47.55.nm, 68.03.Fg, 83.10.Pp

DOI: 10.7498/aps.62.196102

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2009CB930801, 2012CB933002), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11290161, 51172272), and the National Basic Research Program of China, the Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences.

[†] Corresponding author. E-mail: alji@iphy.ac.cn