arXiv:2303.04074v1 [cond-mat.soft] 7 Mar 2023

通过晶种生长制备宏观 DNA 编程光子晶体

Alexander Hensley, [1] Thomas E. Videbæk, [1] Hunter Seyforth, [1] William M. Jacobs, [2,*] 和 W. Benjamin Rogers[1,†]
[1] *Martin A. Fisher School of Physics, Brandeis University, Waltham, MA 02453 USA* [2] *Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, NJ 08544 USA*(日期：2023年3月8日)

光子晶体是一类材料，其光学性质不仅取决于组成，还取决于结构；通过自组装尺寸与可见光波长相当的颗粒，可以制备这类材料。原理验证研究表明，DNA 可用于引导微米级胶体颗粒自组装，形成完全可编程且在可见光谱范围内具有光子学性质的晶体结构。然而，微米级 DNA功能化颗粒的动力学对温度极为敏感，这使得人们一直难以生长用于光子超材料应用的大型单分散晶体。本文介绍一种稳健的两步法，用于自组装含有数百万个光学尺度 DNA功能化颗粒的单畴晶体：首先在微流控技术制备的单分散液滴中组装单分散晶体，随后通过晶种扩散限制生长，将其生长至宏观尺寸。我们通过组装不同的宏观单畴光子晶体，展示了这种方法的普适性；这些晶体具有超材料性质，例如结构色，而这些性质取决于其底层晶体结构。通过绕过光学尺度 DNA包覆胶体结晶过程中固有的基本动力学陷阱，我们消除了利用 DNA编程材料制造光子器件的一项关键障碍。

关键词：光子晶体 — 结晶 — 自组装 — DNA编程胶体

I. 引言

DNA编程自组装利用 DNA杂交的化学特异性来稳定用户指定的晶体结构 [1, 2]。开创性研究表明，DNA杂交能够引导多种纳米颗粒晶格的自组装，这些晶格可生长至微米尺度，并包含数百万个颗粒 [3–10]。如今，研究重点已转向利用 DNA编程相互作用，将光子晶体由光学尺度颗粒组装而成 [11–14] 。为此，过去十年的研究进展已证实，DNA确实能够引导微米级胶体颗粒自组装成定制的晶体结构 [15–21]。然而，要生长出由数百万个经 DNA 功能化的微米级胶体颗粒构成的单畴晶体，仍是开发基于 DNA编程组装的实用技术所面临的一项未解难题。以往的研究要么制备出尺寸仅有几十微米的单畴晶体 [15–18] ，要么制备出畴尺寸不均一的较大多晶材料 [13, 17, 19, 22]。因此，这些特征——晶体畴较小、多晶性以及尺寸多分散性——阻碍了 DNA 包覆胶体晶体在光子超材料应用中的使用。

由 DNA 功能化微米级胶体组装宏观材料颇具挑战，因为DNA分子与胶体颗粒之间的尺度相差悬殊（图1a）。这种组合导致结晶动力学对温度极为敏感 [1] ，且容易陷入动力学陷阱 [23–25]。由此产生的挑战既有实际层面，也有基础层面。例如，近期研究表明，温度范围仅为 0.25℃ [21]时，晶体成核速率就可能相差数个数量级。因此，要从体相溶液中自组装形成单畴晶体（图1b），就需要极其精确的温度控制。同时，由于短程吸引与 DNA 介导的胶体相互作用所产生的摩擦共同作用，多晶材料难以退火；这种摩擦会减缓胶体颗粒在晶体界面处的滚动和滑动 [17, 21, 26, 27]。因此，由 DNA 功能化微米级颗粒构成的晶体难以退火，其根源在于这些材料的内在特性，而这些特性难以通过设计加以规避。

在本文中，我们介绍了一种两步法，以克服这些局限，并由 DNA 包覆的胶体颗粒自组装形成宏观光子晶体。我们首先展示，通过对液滴施加简单的冷却程序（图1c），可以在纳升级微流控液滴中可靠地组装出小型、单分散的单晶。随后，为突破液滴限域组装所施加的基本尺寸限制，我们利用这些晶体作为种子，在体相溶液中持续生长，同时抑制进一步的晶体成核（图1d）。我们建立了一个理论框架，对这两个过程进行定量建模，从而能够制备尺寸预定、产率可预测的单晶悬浮液。最后，通过改变胶体颗粒的尺寸以及二次生长阶段的持续时间，我们展示了

* wjacobs@普林斯顿.edu
† wrogers@brandeis.edu

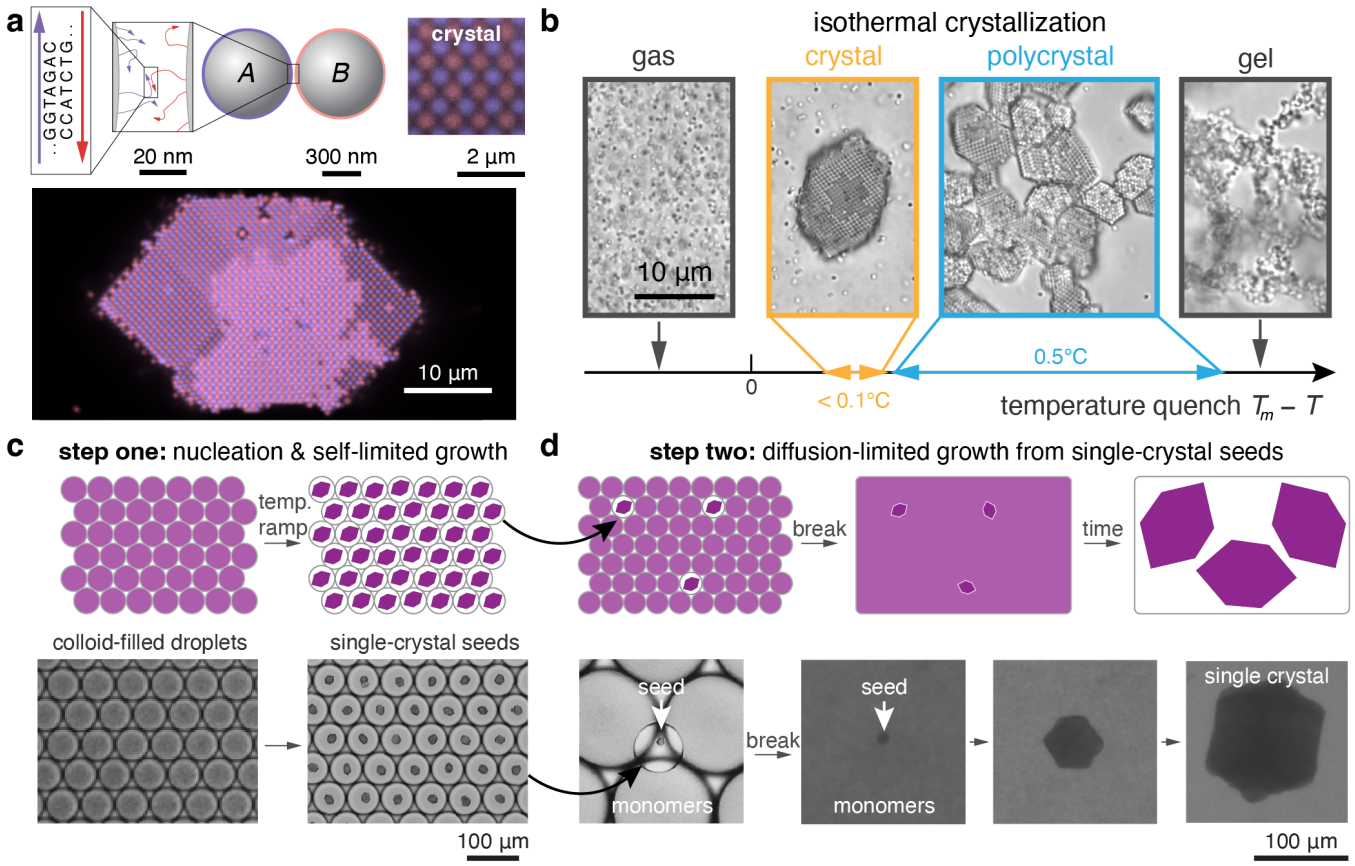


图1. **通过两步法，DNA包覆胶体可以自组装形成大型单畴晶体。(a)** 纳米尺度的DNA分子能够将微米尺度的胶体颗粒连接起来，从而编程调控胶体晶体的组装。荧光显微图显示了由直径为600纳米的粒子形成的DNA编程二元胶体晶体。插图中的显微图像显示了晶格。**(b)** DNA编程结晶对温度有很强的依赖性。在熔化温度 T_m 以下，单晶只能在一个极窄的温度窗口内形成，如橙色所示。略低于此温度窗口时，会形成动力学受阻的多晶或凝胶状组装体。光学显微图展示了**a**中相同颗粒在这些不同状态下的实例。**(c)** 我们的程序的第一步是在通过微流控制备的单分散水滴中使尺寸单分散单晶成核，示意图（上）和明场显微图（下）展示了这一过程。将填充有DNA包覆胶体的单分散液滴缓慢冷却，以形成大小相同的单晶。**(d)** 第二步是通过破坏乳液回收单晶，然后用这些单晶在亚稳态胶体悬浮液中引导晶体生长，示意图（上）和明场显微图（下）展示了这一过程。将**a** 中的少量含晶体液滴与含有DNA包覆颗粒的液滴混合。破乳后，将体系冷却至晶体能够生长、但额外晶体的成核受到抑制的温度。

这种方法可以轻松推广，用于制备多种具有不同晶体结构、因而光子学性质可调的单分散宏观晶体，其中包括肉眼可见的晶体。最重要的是，我们强调，这种合成宏观晶体的方法具有稳健性，这意味着该程序对加工条件的微小变化不敏感，可以反复进行，并且适用于不同粒子尺寸和组成。因此，我们的平台有望推动 DNA编程组装纳米尺度和微米尺度胶体的未来发展。

II. 结果

A. 单分散晶种的组装

我们首先试图理解受限于小水滴中的胶体在时间依赖冷却方案作用下自组装的物理机制（步骤一；图1c）。此前，我们已证明可以在单分散水滴中组装出小型单畴胶体晶体 [21], ；在此，我们旨在探明如何优化通过这一方法组装单畴晶体的产率。因此，我们针对一种特定的典型晶体

结构开展系统实验，该结构与铜金（铜金）同构 [21]，，以验证一种无参数解析理论。正如我们下文所述，该理论揭示了这一方法在基本物理层面上的局限。

利用微流控技术，我们制备了油包水乳液，其中的纳升级液滴内充满了由直径600纳米的DNA包覆的聚苯乙烯颗粒组成的二元悬浮液，并对这些液滴施加线性冷却程序。在整个程序中，温度以阶梯方式降低，每一步之间设定特定的时间延迟 Δt ，温度变化为 $\Delta T = -0.1$°C（图2a）。由于DNA编程吸引作用会随着温度降低而增强，每个液滴内最终会成核并生长出一个或多个晶体（图2b），从而在整个乳液中形成一组小晶体。随后，温度斜坡继续进行，直至每个液滴中的所有胶体颗粒都被纳入晶体相。在温度斜坡结束时，我们测量整个液滴群中恰好含有一个单畴晶体的液滴比例（示例见图S2）。重要的是，由于最终晶体相包含所有胶体颗粒，通过这种技术组装的单畴晶体在体积上呈单分散，其差异仅相当于初始颗粒装载量通常5%的变化 [21]。实验详情请参阅补充信息（SI）。

我们发现，随着液滴体积增大和升温速率提高，单晶产率会降低。考虑单晶形成的路径，可以解释这两种趋势：第一颗成核的晶体必须生长并降低整个液滴中的过饱和度，才能抑制其他晶体成核（图2b）。因此，我们考察影响第一颗晶体最可能成核温度以及后续成核事件概率的因素。我们认为，改变液滴尺寸（图2c）主要通过改变二次成核事件的概率来影响单晶比例。由于液滴尺寸对初始成核温度的影响相对较小，二次成核的可能性取决于通过颗粒扩散降低过饱和度所需的时间。因此，在升温速率固定时，较大液滴中的单晶比例较低，因为扩散时间尺度与液滴直径的平方成正比。相比之下，我们认为，改变升温速率（图2d）主要影响液滴中第一颗晶体形成时的初始成核温度。具体而言，在液滴体积固定时，较快的升温速率会显著使初始成核事件偏向较低温度，这直接源于高温温度步进的持续时间缩短。由于颗粒扩散对温度相对不敏感，较快升温速率的主要影响可能是在较低的首次成核温度下提高瞬时成核速率，进而增加

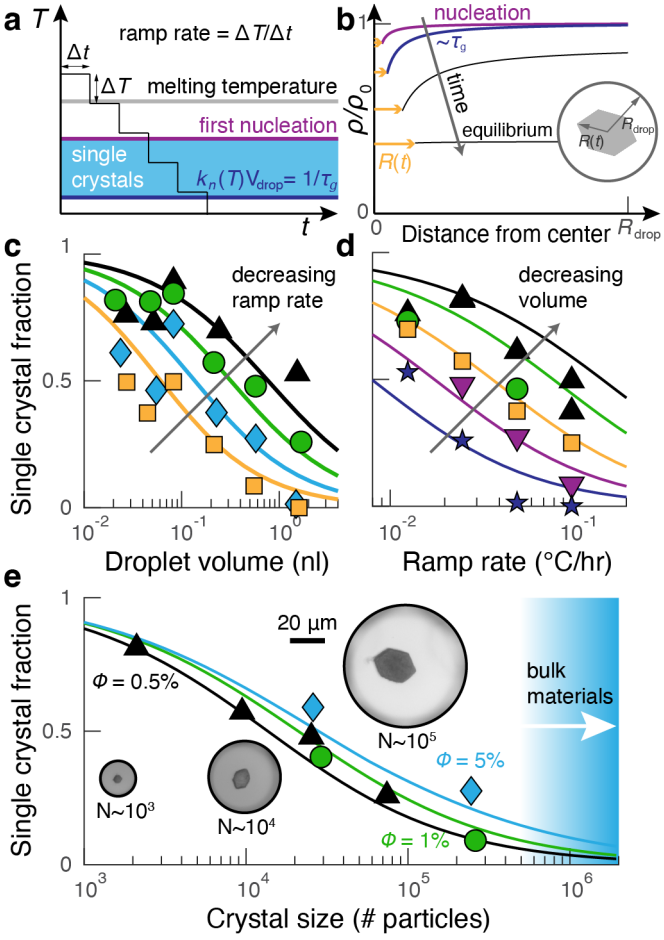


图2. **线性冷却可在纳升级液滴中形成单晶。(a)** 温度斜坡由一系列离散的 0.1°C 步进组成，每步持续 Δt，从高于熔化温度的温度开始，持续至所有颗粒都并入晶体中。**(b)** 晶体生长过程中不同时间点，胶体相对浓度随距晶体中心距离的变化。曲线表示预测的浓度分布，橙色箭头表示晶体半径， $R(t)$； ρ 为胶体浓度， ρ_0 为时间 $t = 0$时的均匀浓度。**(c)** 形成单晶的液滴比例随液滴体积的变化。数据点表示实验结果，曲线表示不同升温速率下的模型预测： 0.0125°C/hr（三角形）、 0.025°C/hr（圆形）、 0.05°C/hr（菱形）和0.1°C/hr（正方形）。**(c)** 将 **d** 中的数据重新绘制为升温速率的函数。不同形状表示不同的液滴体积： 0.04 μl（三角形）、 0.08 μl（圆形）、 0.2 μl（正方形）、0.5 μl（菱形）和 1.4 μl（星形）。**(e)** 使用 0.025°C/hr的升温速率时，单晶比例随每个液滴内颗粒数量的变化。不同符号对应不同的颗粒体积分数。随着颗粒浓度降低、晶体尺寸增大，单晶比例单调下降。在所有情况下，数据和模型预测值都在晶体尺寸达到10^6 个颗粒之前降至零；我们将该尺寸定义为宏观材料的阈值。**c–e**中的颗粒直径为600 nm。

额外成核事件的概率。

为定量描述这些因素，我们引入生长时间 τ_{g}，用以描述晶体生长抑制液滴内其他位置进一步成核所需的典型时间。直观而言，若要组装出单颗晶体，成核速率应低于 $1/\tau_{\mathrm{g}}$ （图2a）。例如，在等温方案中，第二颗晶体不会成核的概率为 $\exp[-V_{\mathrm{drop}}k_{\mathrm{n}}(\rho_0,\ T)\tau_{\mathrm{g}}]$，其中 V_{drop} 为液滴体积， k_{n} 为初始胶体浓度 ρ_0 和温度 T 下的成核速率密度。尽管温度斜坡下的情况更为复杂，但从概念和计算角度而言，τ_{g} 都很有用，因为它对温度的依赖性很弱（正式定义及更多细节见补充信息）。

基于修正后的经典成核与生长理论所作的理论预测，使我们能够预测τ_{g}，从而在不引入任何可调参数的情况下定量描述实验结果。利用此前确定的成核速率和晶体生长速度对浓度及温度的依赖关系 [21], ，我们首先预测给定液滴尺寸和温度方案下初始成核事件发生的概率，以及随后晶体的生长动力学。重要的是，该模型能够捕捉第一颗成核晶体周围浓度场的演变，使我们能够预测随着这颗初始晶体生长，整个液滴体积内过饱和度的降低；这对于定量计算 τ_{g} 是必要的（图2b 和图 S12）。随后，我们利用这些计算，基于上述等温表达式的推广形式，预测在时变温度方案下液滴中生长出单晶的概率（图 S13；详情见补充信息）。

在几乎整个参数空间范围内，我们发现模型能够定量地拟合测得的单晶比例，且结果处于实验测量的不确定度范围内（图2c-d）。值得注意的是，在最慢的斜坡速率下，预测值与测得的单晶比例之间存在系统性偏差；此时测量结果对斜坡速率和液滴体积呈现非单调依赖关系。不过，我们认为这些效应是由于退火过程中液滴内的溶剂大量蒸发所致，最小的液滴体积可因此减少多达30%。因此，模型总体上的准确性使我们能够预测达到目标产率所需的条件，并在实验最长持续时间的限制下优化温度斜坡方案。

出乎意料的是，我们的理论模型预测，与连续升温相比，采用离散温度步进实际上有利于在固定升温速率下最大化单晶产率， $|\Delta T/\Delta t|$ （图 S14；详情见补充信息）。只要 Δt 长于τ_{g}，每个离散步进都可视为等温方案，通过在整个 k_{n}期间保持成核速率密度恒定，从而最有效地抑制进一步成核。相比之下，连续升温意味着 k_{n} 会在首次成核事件后持续增加，从而提高发生二次成核事件的概率。尽管如此，Δt 也不能太长，因为为维持固定升温速率而相应增大的温度步进，会使首次成核事件倾向于在较低温度下发生，进而导致成核速率快于 $1/\tau_{\mathrm{g}}$。权衡这些相互竞争的因素后，我们的模型预测，当温度步进约为 $\Delta T = 0.1^\circ$C时，单晶概率达到最大。由于我们的实验采用了这一温度步进，模型结果表明，进一步精细调整温度方案的具体函数形式，带来的改善微乎其微（图 S15）。因此，在实际操作中，我们只需调整步进持续时间 Δt，即可在给定液滴体积和颗粒浓度的条件下达到目标单晶产率。

尽管温度斜坡方案有诸多优点，但它并非利用DNA包覆胶体组装宏观光子晶体的万灵妙方，因为理论和实验都表明，在液滴中以高产率组装单晶的尺寸存在基本的物理限制。由于较大的液滴体积会降低产率，要在斜坡速率固定的情况下生长更大的晶体，只能提高颗粒浓度。然而，在比较能够产生特定最终晶体尺寸的不同冷却程序时，我们发现，将初始胶体浓度提高至体积分数5%，对单晶产率的影响仍然有限（图2e）。另一方面，将斜坡速率降至 0.025°C/hr以下会带来实际限制，因为极长的退火程序会导致液滴中的溶剂大量蒸发，如上所述。因此，综合来看，我们的模型和实验表明，无论温度方案的具体形式如何，都无法在实际可行的退火时长内，以可观的产率在液滴中组装含有超过一百万个DNA功能化微米级颗粒的单畴晶体。

B. 扩散限制的种子生长

为克服这一根本限制，我们引入第二个处理步骤，使液滴中组装形成的小尺寸单分散单晶的尺寸能够增加数个数量级（图1d中的步骤二）。这第二步利用了这样一个事实：颗粒能够在高于成核发生温度、因而过饱和度更低的条件下附着到晶体表面。为此，我们破坏乳液，并将液滴组装的晶体转移到新鲜的“弱”颗粒浴中；这些颗粒在合成过程中DNA接枝密度降低了一半。弱颗粒熔化温度较低，因此在低于晶种自身熔化温度的条件下仍能以气相存在。随后，我们将系统退火至高于弱颗粒均相成核温度、但低于晶体晶种熔化温度的温度（图3a和图S1）。

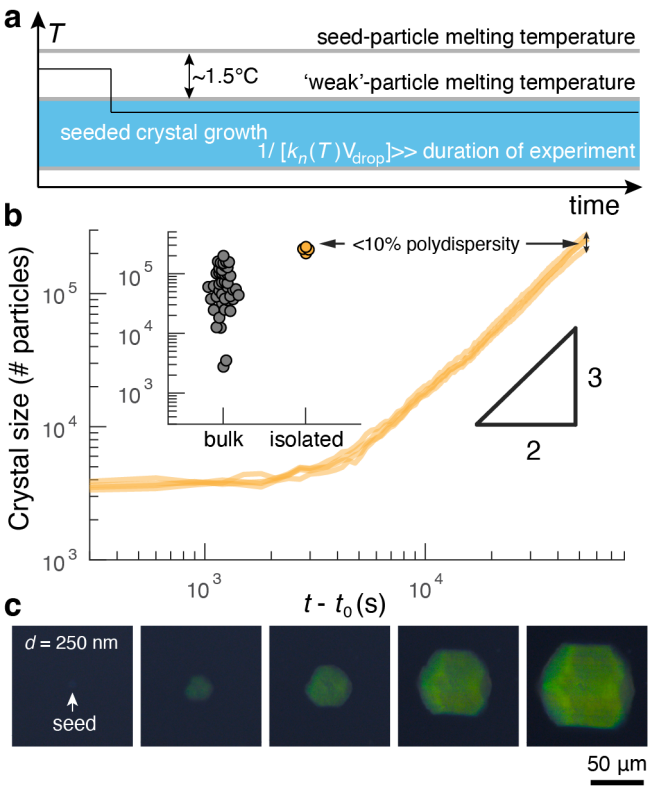


图 3. **晶种晶体生长受扩散限制，产率为单分散大晶体。(a)** 晶种生长步骤的温度方案。实验过程中，过冷度大致保持恒定，使晶种能够生长，同时抑制均相成核。**(b)** 同一样品中四颗晶种的晶体尺寸随时间变化图。颗粒直径为 600 nm。我们将 t_0 定义为晶体尺寸增长百分之十所需的时间。所有情况下，生长均受扩散限制，具有特征性的 3/2 次幂标度关系。在这一具体实验中，晶体之间的间距约为其最终直径的四倍。插图显示了晶种生长（橙色）与体相成核与生长（灰色）在实验结束时的晶体尺寸。**(c)** 通过交叉偏振片以透射方式成像的直径为 250 nm 的颗粒晶种生长显微图像，显示了生长过程中显色的出现。

由于晶种本身的尺寸并不重要，我们选择采用缓慢升温方案制备的晶种，其升温速率为 0.1℃/4小时，液滴体积约为0.05 nl，得到的单晶比例接近100%。

我们通过测量单晶晶种在二次生长过程中面积随时间的变化，并利用经验校准曲线（图 3b）将二维面积与每个晶体中的颗粒数 $N(t)$ 联系起来，从而追踪其尺寸。我们预计，如果晶种彼此之间的扩散场没有显著重叠，它们就能有效地相互隔离，因此我们对晶种进行稀释直至它们之间的间距至少达到二次生长实验结束时目标晶体直径的数倍。与这一预期一致，孤立晶种的生长曲线证实，种晶晶体的尺寸可以增加数个数量级，且其尺寸遵循扩散限制生长所预测的标度关系，在长时间下满足 $N(t) \propto t^{3/2}$ （图 3b 和图 S16）。需要注意的是，在早期阶段，晶体尺寸并不遵循相同的幂律标度，因为在本实验中，晶体的初始尺寸有限，每个晶体约含 3000 个颗粒（有关实验和校准的详细信息，请参阅补充信息）。

重要的是，由于扩散限制生长具有确定性，经过二次生长步骤后，最终晶体的尺寸分布仍保留了原始晶体晶种的单分散性。图 3b 显示，最终晶体体积的标准差小于其平均值的 10%。相比之下，在体相溶液中成核的胶体晶体，其最终尺寸相差约两个数量级，这既反映了成核时间的分布，也反映了相邻生长晶体对游离粒子的竞争（图 3b 插图和图 S17）。因此，我们的方法所具有的确定性生长行为，不仅使我们能够预测生长出指定尺寸单畴晶体所需的二次生长阶段时长，还能让我们在单次实验中制备出许多尺寸相同的宏观胶体晶体。原则上，采用我们的方法制备的晶体尺寸没有上限；若要生长更大的晶体，只需降低晶种密度并延长生长时间。

为了证明体相光学性质与晶体尺寸之间的直接联系，我们使用直径为 250 nm 的颗粒进行了相同的种子生长实验。图 3c 展示了典型生长轨迹中的快照。虽然种子几乎难以察觉，但我们看到晶体在生长过程中显现出显著的色彩，且其色彩饱和度不断增加，直至线性尺寸约为 50 微米。最后一张快照表明，最终的晶体含有数百万个颗粒，因此其尺寸远超在微流控液滴中直接组装所能达到的最大尺寸。

C. 宏观光子晶体

最后，我们将注意力转向利用我们的两步法平台，从DNA包覆胶体组装宏观单晶材料。为此，我们首先通过以单粒子分辨率对其进行高倍成像，确认籽晶确实为单晶。图4a展示了一个由直径为600纳米的粒子组装而成的晶体实例。为证明该晶体确实由种子生长而来，我们使用未染色的晶种颗粒和荧光标记的“弱”颗粒。种子在晶体内部清晰可见，种子的轮廓或

籽晶形貌也清晰可见（图4a）。放大观察晶格后，我们以单粒子分辨率看到了晶体有序性。此外，我们发现，按比例放大的种子轮廓遵循晶格的晶体学方向，这表明生长过程保留了种子的晶体结构。同样，我们还看到，按比例放大的种子轮廓也近似于大尺度籽晶本身的晶体习性。因此，我们得出结论：这一组装结构——包含约一百万个颗粒——是一个单晶。

为进一步凸显我们两步法的重要性，我们将文献中估算的晶体尺寸与粒子直径作图比较，以说明 DNA编程组装领域在利用光学尺度颗粒制备块体自组装材料时所面临的挑战：由直径20纳米的 DNA包覆胶体制成的最大单晶约含1亿个颗粒 [8, 28], 而利用 DNA 从微米级颗粒形成晶体所受到的动力学限制，使这类晶体每个微晶所含的颗粒数减少了1000倍 [13, 21, 29]。这一障碍的直接后果是，在我们开展这项工作之前，参数空间中对应于块体光子晶体的区域完全空缺（图4b，橙色方框）。

我们的方法使我们能够填补这一空白，并利用DNA编程自组装制备宏观光子晶体。我们通过实施两步法，使用直径为600纳米（图4c）、430纳米（图4d）和250纳米（图4e）的颗粒，制备出具有体相光学性质的晶体，以此展示实验平台的潜力。对于每种粒子尺寸，我们都成功地自组装出尺寸相近的大型单晶，其尺寸可与由纳米级颗粒形成的晶体相媲美（参见图4b进行比较）。此外，我们发现，这些不同尺寸的颗粒各自组装成不同的晶体结构，表明我们的方法可用于合成具有不同晶体对称性的晶体。直径为600纳米的颗粒组装成的晶体与 CuAu-I 几乎同构；直径为250纳米的颗粒组装成与 CsCl 同构的晶体；而直径为430纳米的颗粒则组装成一种四方晶体结构，介于 CsCl 和 CuAu-I 之间。由于精确的晶体结构并非本文的主要重点，我们已在补充信息中详细讨论了对这些结构的表征。

由于构成晶体的构筑单元的尺寸，以及晶体组装体的尺寸和质量，我们的晶体表现出显著的光子学性质。例如，直径250纳米的粒子构成的晶体在对应红光的频率范围内呈现明显的禁带，因此在反射光中表现出结构色（图4e）。直径400纳米的粒子构成的晶体在反射成像中也呈现显色（图4d）。我们推测，直径400纳米的粒子构成的晶体呈现的黄绿色结构色源于二级衍射，这解释了为何其表观颜色波长更短，尽管粒子尺寸大于直径250纳米的粒子（详情参见补充信息第三节F）。

我们强调，我们晶体特有的光子学性质并非最令人振奋的成果，因为已有许多其他方法制备出具有结构色的大型胶体晶体 [30–33]。相反，这里的显著成就在于，我们的方法能够使*DNA*包覆胶体 稳健地、近乎在平衡状态下组装成宏观单晶，并可生长至肉眼可见的宏观尺寸（图 4b 和图 S18）。证明 DNA包覆胶体能够组装成宏观晶体畴之所以重要，是因为许多已报道的大规模胶体晶体制备方法都缺少 DNA 所具有的可编程性，而这种可编程性对于构建复杂晶格（如用于先进光子带隙材料的立方金刚石 [13], ）至关重要。我们预计，我们的两步平台适用于任何 DNA包覆胶体的布朗悬浮液（即直径约小于两微米的颗粒）。此外，由于驱动成核与生长的相互作用完全源自 DNA杂交，我们的方法也应适用于多种胶体颗粒成分，包括聚合物、金属、金属氧化物、半导体和磁性材料 [6, 7, 17, 34, 35]。同样，我们预计，针对时变方案下液滴限域成核与生长建立的理论模型，只需进行少量修改，就能推广到其他粒子尺寸和晶体结构。

III. 讨论

总之，我们开发了一种新平台，通过将成核与生长解耦，从DNA包覆胶体制备宏观单晶。我们的方法解决了与体相溶液中的等温成核以及由此产生的相对较小自组装晶体的非均匀分布相关的诸多长期难题。我们首先证明，尽管这种方式形成的晶种尺寸受到基本物理约束，但在液滴中组装单分散晶种的方法在理论上接近最优。随后，我们展示了一种实用且可靠的策略，可控制体相溶液中的二次生长；扩散限制生长具有确定性，因此该策略能保持狭窄的尺寸分布。尽管此前已有研究探索胶体晶体的晶种生长，但以往的尝试主要集中于生长薄壳 [36], 、从二维晶种生长晶体 [37–39], ，或使用与热力学上有利的晶体结构不匹配的晶种[40]。相比之下，我们的方法采用与目标晶体同构的三维晶种。最终，我们获得了单分散的单晶，其尺寸可通过精确控制晶种生长过程的持续时间来调节。

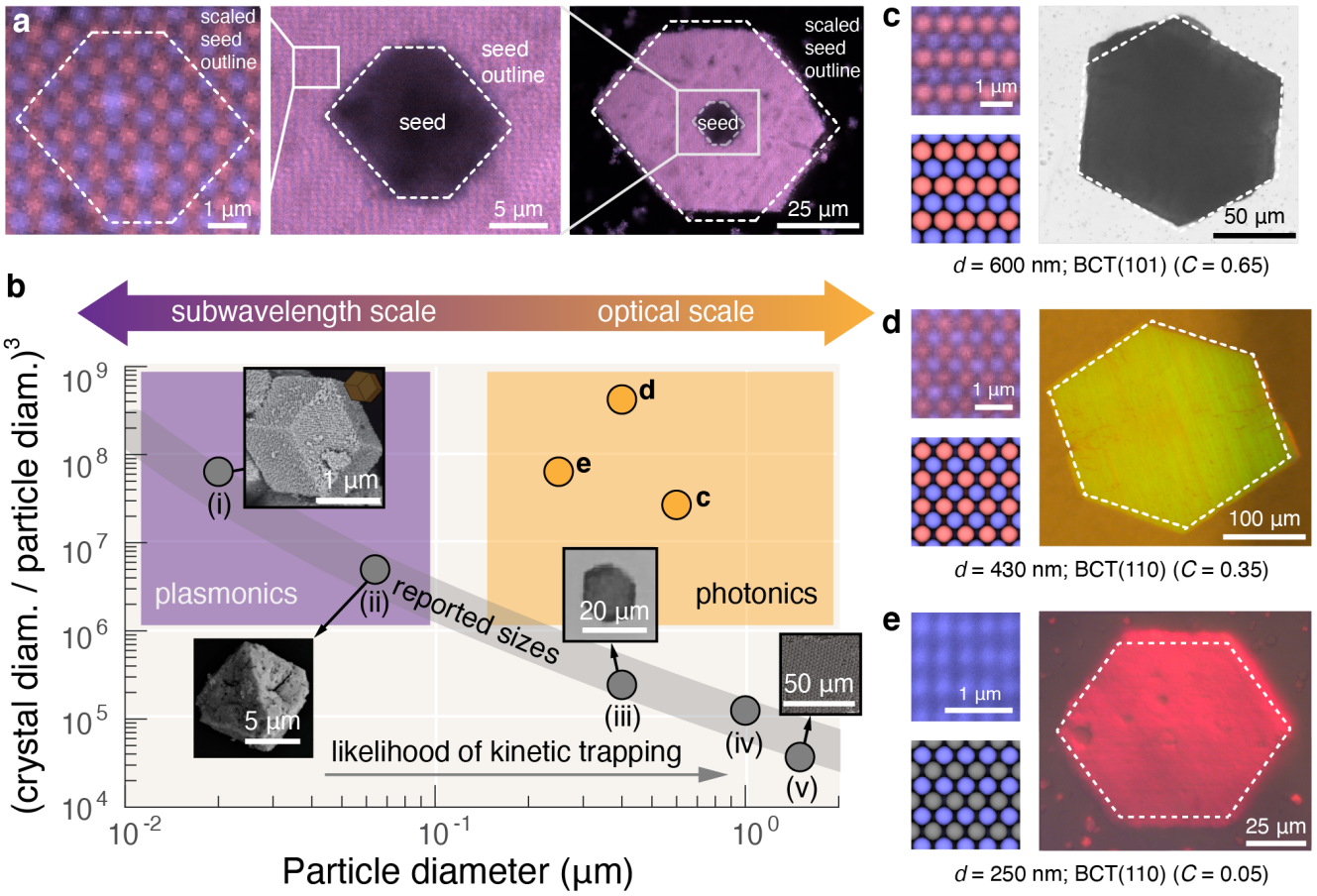


图 4. **由光学尺度颗粒形成的单晶可生长至宏观尺寸，并呈现取决于晶体结构的光子学性质。(a)** 由直径为600纳米的粒子组成的籽晶的共聚焦荧光图像。晶体具有清晰的晶体习性（右），与晶种习性（中）以及晶体的底层晶格结构（左）一致。晶种颗粒未染色。**(b)** 文献中报道的DNA包被颗粒最大晶体尺寸概览，展示了晶体尺寸随组成颗粒尺寸的变化，涵盖从亚波长到波长尺度的颗粒。通常，随着粒子尺寸增大，由于动力学陷阱，单畴晶体中的颗粒数会减少（灰色数据点）。我们的两步法打破了这一趋势，使晶面完整的晶体尺寸比以往增大数个数量级。橙色数据点表示我们合成的三种粒子直径对应的最大单晶尺寸，见**c**、**d**和**e**。**(c)** 由直径为600纳米的粒子组成的单晶明场显微图像，其晶体习性（虚线轮廓）与体心四方（BCT）晶体结构的（101）视图一致（BCT 参数 $C = 0.65$），如插图所示：实验（上）和模型（下）。**(d)** 由直径为430纳米的粒子组成的单晶的显微图像，通过交叉偏振片进行反射成像；其晶体习性（虚线轮廓）与BCT的（110）视图一致（$C = 0.35$），如插图所示：实验（上）和模型（下）。**(e)** 由直径为250纳米的粒子组成的单晶的显微图像，通过交叉偏振片进行反射成像；其晶体习性（虚线轮廓）与BCT的（110）视图一致（$C = 0.05$），如插图所示：实验（上）和模型（下）；我们仅展示一种粒子种类，因为另一种粒子的染料发出红光，因此这些颗粒低于衍射极限，无法分辨。**c** 中的晶体结构最接近面心立方铜金结构；**d** 中的结构介于面心立方铜金结构与CsCl之间；**e** 中的结构与CsCl同构。所有晶体均生长约两天。文献数据点及对应的显微图像引自以下参考文献：**(i)** [8], **(ii)** [28], **(iii)** [21], **(iv)** [29], 和**(v)** [13]。

通过生长出尺寸比以往使用光学尺度DNA包覆胶体所能实现的大两个数量级以上的单晶，我们的程序实现了组装具有用户指定光子特性的DNA编程材料这一长期目标。我们完全相信，我们的方法可以被进一——

通过改变组成粒子，往往能够制备出具有其他晶体学对称性的单晶 [6, 41], , 包括只能通过DNA编程组装合成的晶体，例如胶体金刚石 [13], 。此外，正如最近利用纳米尺度构件实现的那样，将更多处理同尺寸单晶组装体的策略纳入其中，或许还

能为层级材料工程开辟更多可能性。本文所发展的进展为组装定制超材料提供了可靠途径，有望推动DNA编程胶体走出从实验室走向实际应用。

致谢

我们感谢 Larry Luster 最初与我们探讨晶种生长。本研究得到美国国家科学基金会（DMR-1710112）的资助。

[1] W. B. Rogers, W. M. Shih, and V. N. Manoharan, Nature Reviews Materials 1, 16008 (2016). [2] C. R. Laramy, M. N. O'Brien, and C. A. Mirkin, Nature Reviews Materials 4, 201 (2019). [3] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, and J. J. Storhoff, 《自然》 382, 607 (1996). [4] S. Y. Park, A. K. R. Lytton-Jean, B. Lee, S. Weigand, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, 《自然》 451, 553 (2008). [5] D. Nykypanchuk, M. M. Maye, D. van der Lelie, and O. Gang, 《自然》 451, 549 (2008). [6] R. J. Macfarlane, B. Lee, M. R. Jones, N. Harris, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, Science 334, 204 (2011). [7] Y. Zhang, F. Lu, K. G. Yager, D. Van Der Lelie, and O. Gang, Nature Nanotechnology 8, 865 (2013). [8] E. Auyeung, T. I. Li, A. J. Senesi, A. L. Schmucker, B. C. Pals, M. O. de La Cruz, and C. A. Mirkin, 《自然》 505, 73 2014年( ). [9] E. Auyeung, T. I. N. G. Li, A. J. Senesi, A. L. Schmucker, B. C. Pals, M. O. de la Cruz, and C. A. Mirkin, 《自然》 505, 73 (2014). [10] W. Liu, M. Tagawa, H. L. Xin, T. Wang, H. Emamy, H. Li, K. G. Yager, F. W. Starr, A. V. Tkachenko, and O. Gang, Science 351, 582 (2016). [11] E. Yablonovitch, Journal of Modern Optics 41, 173 (1994). [12] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, and S. Fan, 《自然》 386, 143 (1997).[13] M. He, J. P. Gales, ´E. Ducrot, Z. Gong, G.-R. Yi, S. Sacanna, and D. J. Pine, 《自然》 585, 524 (2020年). [14] L. Sun, H. Lin, K. L. Kohlstedt, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, 美国国家科学院院刊 115, 7242 (2018). [15] M. T. Casey, R. T. Scarlett, W. Benja min Rogers, I. Jenkins, T. Sinno, and J. C. Crocker, Nature Com- munications 3, 1209 (2012). [16] W. B. Rogers and V. N. Manoharan, Science 347, 639 (2015).[17] Y. Wang, Y. Wang, X. Zheng, ´E. Ducrot, J. S. Yodh, M. Weck, and D. J. Pine, Nature Communications 6, 7253 2015年( ). [18] Y. Wang, I. C. Jenkins, J. T. McGinley, T. Sinno, and J. C. Crocker, Nature Communications 8, 14173 (2017).[19] ´E. Ducrot, M. He, G.-R. Yi, and D. J. Pine, Nature ma- terials 16, 652 (2017). [20] H. Fang, M. F. Hagan, and W. B. Rogers, 美国国家科学院院刊 117, 27927 (2020). [21] A. Hensley, W. M. Jacobs, and W. B. Rogers, Pro-

美国国家科学院院刊 119, 10 1073 2114050118 2022年。/ pnas. ( ). [22] J. S. Oh、G.-R. Yi 和 D. J. Pine，《ACS Nano》 14, 4595 (2020年)。[23] R. Dreyfus、M. E. Leunissen、R. Sha、A. V. Tkachenko、N. C. Seeman、D. J. Pine 和 P. M. Chaikin，《物理评论快报》102, 048301 (2009)。[24] W. B. Rogers 和 J. C. Crocker，美国国家科学院院刊 108, 15687 (2011)。[25] F. Cui、S. Marbach、J. A. Zheng、M. Holmes-Cerfon 和 D. J. Pine，Nature Communications 13, 1 (2022年)。[26] J. P. Lee-Thorp 和 M. Holmes-Cerfon，《软物质》14, 8147 (2018年)。[27] P. K. Jana 和 B. M. Mognetti，《物理评论E》100, 060601 (2019年)。[28] M. N. O'Brien、H.-X. Lin、M. Girard、M. Olvera de la Cruz 和 C. A. Mirkin，《美国化学会志》138, 14562 (2016年)。[29] J. S. Oh、M. He、G.-R. Yi 和 D. J. Pine，Langmuir 36, 3583 (2020年)。[30] V. L. Colvin，《MRS Bulletin》26, 637 (2001)。[31] J. Zhang、Z. Sun 和 B. Yang，Current Opinion in Colloid & Interface Science 14, 103 (2009)。[32] J. Hou、M. Li 和 Y. Song，Angewandte Chemie International Edition 57, 2544 (2018)。[33] Z. Jiang 和 J. H. Pikul，《自然·材料》20, 1512 (2021)。[34] Y. Wang、Y. Wang、X. Zheng，´E. Ducrot、M.-G. Lee、G.-R. Yi、M. Weck 和 D. J. Pine，《美国化学会志》137, 10760 (2015)。[35] J. S. Oh、Y. Wang、D. J. Pine 和 G.-R. Yi，《化学材料》27, 8337 (2015)。[36] S. E. Seo、M. X. Wang、C. M. Shade、J. L. Rouge、K. A. Brown 和 C. A. Mirkin，见 *Spherical Nucleic Acids* (Jenny Stanford Publishing, 2020年) 第 827–850 页。[37] R. Ganapathy、M. R. Buckley、S. J. Gerbode 和 I. Cohen，Science 327, 445 (2010)。[38] M. Hermes、E. C. M. Vermolen、M. E. Leunissen、D. L. J. Vossen、P. D. J. van Oostrum、M. Dijkstra 和 A. van Blaaderen，《软物质》7, 4623 (2011)。[39] D. J. Lewis、L. Z. Zornberg、D. J. Carter 和 R. J. Macfarlane，《自然·材料》19, 719 (2020年)。[40] E. Allahyarov、K. Sandomirski、S. U. Egelhaaf 和 H. L¨owen，Nature Communications 6, 7110 (2015)。[41] A. V. Tkachenko，美国国家科学院院刊 113, 10269 (2016年)。[42] P. J. Santos、P. A. Gabrys、L. Z. Zornberg、M. S. Lee 和 R. J. Macfarlane，《自然》591, 586 (2021)。

arXiv:2303.04074v1 [cond-mat.soft] 7 Mar 2023

《通过晶种生长制备宏观 DNA 编程光子晶体》的补充信息

I. 材料与方法

合成 DNA包覆胶体

按照对 Pine 及其同事所述方法的改进版本 [1]，采用应变促进点击化学与物理接枝相结合的方式，对胶体颗粒进行 DNA 功能化。简而言之，先对聚苯乙烯嵌段聚（环氧乙烷）（PS-b-PEO）共聚物进行叠氮基功能化，再将叠氮基改性的 PS-b-PEO 吸附到聚苯乙烯胶体颗粒的表面，随后通过点击化学将 DBCO 改性的 DNA 连接到 PS-b-PEO 上。反应完成后，通过离心和重悬，在 1×TE 缓冲液中清洗颗粒五次，并将其以 1%（v/v）的浓度储存。详细程序见参考文献 [2] 的补充信息。

我们研究了由尺寸相同的 DNA包覆胶体组成的二元混合物的结晶。一种粒子种类包覆有序列 A：5’-(T)51-GAGTTGCGGTAGAC-3’；另一种粒子种类包覆有序列 B：5’-(T)51-AATGCCTGTCTACC-3’。这两种 DNA 序列均购自 Integrated DNA Technologies (IDT)，并通过高效液相色谱 (HPLC) 纯化。所有结晶实验均在含 500 mM 氯化钠的 1x Tris-EDTA 缓冲液 (1xTE) 中进行。在实验中，对于直径为600纳米的粒子，这些序列的熔化温度约为 52 摄氏度，与基于经过实验验证的 DNA 介导胶体相互作用平均场模型 [3, 4] 预测的熔化温度一致。具体而言，根据最近邻模型取 $\Delta H = -56.7$ 千卡/摩尔和 $\Delta S = 162.5$ 卡/摩尔-K，并假设每个粒子的 DNA 表面密度为 5,000，我们预测熔化温度为 54 摄氏度，假设结合自由能为 $6\ k_BT$ 时发生熔融，这与我们的实验观察结果相符。我们指出，这一接枝密度与我们先前的估计 [5] 以及通过相关点击化学方法测得的、可实现结晶的 DNA 表面密度 [6] 一致。

微流控器件制造

微流控液滴发生器通过标准光刻技术制造。将一团约有四分之一硬币大小的 SU8（SU-8 2075 或 SU-8 3010，MicroChem）倒在硅片（3-76-024-V-B，Silicon Materials Inc.）上。随后，将晶圆放入旋涂机，以 100 rpm/s 的升温速率在 500 rpm 下旋涂 5 秒，再以 300 rpm/s 的升温速率升至 1000 rpm 至 3000 rpm，并旋涂 60 秒；具体参数将决定器件厚度为 $20\ \mu$m 至 $80\ \mu$m。接着，将晶圆置于 65 ℃ 热板上 3 分钟，再置于 95 ℃ 热板上 5 分钟。将带有微流控器件图案的光掩模（Output City）放在晶圆上，然后将晶圆移至手动掩模对准系统（ABM-USA），用紫外光曝光 46 秒，总剂量为 160 mJ。取下掩模，并用异丙醇和丙二醇甲醚清洗晶圆，以去除未显影的光刻胶。随后用喷枪将晶圆吹干，再置于 65 ℃ 热板上 3 分钟，并置于 95 ℃ 热板上 20 分钟。接着，将晶圆放入装有丙二醇甲醚的玻璃培养皿中，来回摇晃 10 分钟，以去除残留光刻胶。最后，用异丙醇喷洗晶圆，并用喷枪吹干。

母模是实际器件的负形，并用作模具。将 30 g 聚二甲基硅氧烷（聚二甲基硅氧烷）和 3 g 交联剂（ 1673921，陶氏化学公司）放入 Thinky AR-250行星式离心混合机中混合 3 分钟。用铝箔铺在塑料培养皿内，并将微流控器件母模正面朝上放入培养皿中。然后将混合好的聚二甲基硅氧烷倒在母模上，并放入真空干燥器中 30 分钟，以去除聚二甲基硅氧烷混合物中的气泡。将培养皿放入 70 ℃ 烘箱中，过夜烘烤。从培养皿中取出晶圆，剥下铝箔，并用美工刀切除多余的聚二甲基硅氧烷，使其与母模完全分离。随后使用取芯工具（69039-07，Electron Microscopy Sciences）在所有器件入口和出口处打孔。将载玻片（ 2947-75X50，康宁）和聚二甲基硅氧烷芯片放入氧等离子体清洗机（Zepto，Diener electronic）中处理 45 秒。然后将聚二甲基硅氧烷芯片放在载玻片上，均匀加压保持 30 秒，使二者永久键合。更多详情请参阅我们先前论文的补充信息[2]。

液滴制备

注射泵是 用于操作微流控器件，以生成含有单分散液滴的 a

胶体悬浮液。微流控器件的通道先用 Aquapel（B004NFW5EC，亚马逊）冲洗，使其具有疏水性；静置 30 秒后，再用空气冲洗，以去除 Aquapel。随后，通道再用 HFE-7500油（3M）冲洗，并再次通入空气。流速由三台注射泵（98-2662，Harvard Apparatus）独立控制；注射泵通过管路（06417-11，Cole-Palmer）与器件连接，管路直径略大于孔径，以确保紧密贴合。含 2.5% RAN氟表面活性剂（008-FluoroSurfactant-5wtH-20G，RAN Biotechnologies）的 HFE-7500油被注入油相入口；1 M 氯化钠溶于 1×TE 缓冲液后，注入其中一个水相入口；悬浮于 1×TE 中、浓度为目标体积分数两倍的 DNA包被颗粒，则注入另一个水相入口。颗粒的制备量较少，因此无法直接装入注射器。相反，我们通过反向流速将其装入管路中，使其始终不会进入注射器主体。颗粒溶液两侧各留出几厘米长的空气，以确保悬浮液不会因泰勒弥散而与载流液混合。油相和水相的流速取决于所需的液滴尺寸以及所使用微流控器件的厚度，通常介于 $400\ \mu$l/hr 和 $1000\ \mu$l/hr 之间。液滴从出口管路直接滴入 0.2 ml Eppendorf 管中。如果油相与水相的流速比低于 1:1，则向管中加入最多 10 ul 含 2.5% RAN氟表面活性剂的 HFE-7500油。取极少量液滴直接装入玻璃毛细管中，并通过明场显微镜确认液滴尺寸。

液滴温度梯度实验

Eppendorf 管被放置在单模块 C1000 Touch热循环仪（Bio-Rad）的中央孔中。将一支装有热敏电阻并涂有导热膏的 Eppendorf 管放在样品旁边的孔中，以记录样品温度。采用的升温程序包括在 $56°C$ 下熔融 30 分钟，随后降至温度梯度程序的起始温度。温度梯度程序以 0.1$°C$ 为增量降温，并在每个温度下保持一段时间，具体时长由实验所标注的升温速率决定。例如，若升温速率为 0.025$°C/hr$ ，则每 4 小时降温 0.1$°C$ 。该程序共持续 40 个步骤，覆盖 $4°C$ 的范围。起始温度通过以下方式确定：将少量颗粒置于缓冲液中，放入 Eppendorf 管，并观察颗粒在 30 分钟内是否聚集并沉降。确定这一转变温度后，将起始温度设定为比其高 1.5$°C$ 度。

制作样品腔室

用于观察液滴中是否存在晶体的样品腔由装有微流控乳液的矩形毛细管构成，并将其粘接到玻璃盖玻片上。使用玻璃划线笔将一根高 200-μm、宽 2 mm 的玻璃矩形毛细管（5012，VitroCom）切成 3 cm 长，并用一把夹持镊子将其悬空固定。用一支尖端经过剪切、入口较宽的微量移液器，将约 2–3 μl 的液滴乳液转移到毛细管中。剩余空间用含 2.5% RAN 的 HFE 7500 填充。随后将毛细管放在载玻片上，并用双组分环氧胶（BSI-202，Bob Smith Industries）密封。样品固化约 30 分钟。密封时需确保管内没有气泡。最后，将这些载玻片放入显微镜载物台上的丙烯酸支架中，使毛细管朝下对准显微镜物镜。

明场成像与晶体计数

使用 Nikon 倒置显微镜拍摄，配备 10 倍放大、数值孔径 0.45 的物镜（MRD00105，Nikon）、1.5 倍放大的筒镜，以及连接至台式计算机的 Pixelink M12 单色相机（M12M-CYL，Pixelink）。调整焦点，使晶体呈现面的大部分区域都清晰对焦。为确保多个视野中的焦点稳定，我们使用 Nikon Perfect Focus System。

偏振光成像

透射显微镜图像分别使用配备白炽灯的 Olympus BX51 显微镜或配备白色 LED 照明器的 Nikon Ti2 显微镜拍摄。两种情况下均安装了交叉偏振片，并使用彩色 CMOS 相机（CS895CU，Thorlabs）拍摄图像。检偏器始终与起偏器垂直对齐，以获得最大对比度。我们以相对于起偏器的不同角度对部分晶体进行成像。对于这些图像，通过同步旋转起偏器和检偏器，使偏振光的角度在每张图像之间偏移5° 。由于其他象限具有对称性，因此仅需成像 90° 的旋转范围。为获得晶体的偏振光图像

在晶体生长过程中，必须将珀尔帖装置上的蓝宝石窗口更换为玻璃窗口，因为蓝宝石会影响入射光的偏振。

晶种生长实验

将充满晶体的液滴与充满颗粒的液滴混合在 Eppendorf 管中；后者颗粒的 DNA 密度为晶种颗粒的一半。为了使最终实验中的晶种密度足够低，取 $1\ \mu$l 含有晶种的液滴，加入 $4\ \mu$l 含有弱粒子的液滴中。然后取 $1\ \mu$l 该混合液，加入 $4\ \mu$l 液滴中，依此进行，总共稀释三次。最后进行第四次稀释，将 $1\ \mu$l 稀释后的混合液加入 $9\ \mu$l 含有弱粒子的液滴中。随后将该溶液装入毛细管，直至毛细管完全充满，并用紫外线胶（Norland Products，NOA68）密封，然后在汞蒸气紫外灯下固化至少 10 分钟。

将样品放到显微镜下，并加热至弱粒子解离而晶种仍保持完整的温度。随后迅速将样品移至装有离子发生器（Mettler Toledo XSE104）的分析天平上，在离子发生器孔径上方轻轻来回移动 30 秒。离子发生器会破坏乳液，使颗粒与晶种结合。再次将样品置于显微镜下，并使用热电冷却器加热，使弱粒子熔化，直至组合系统达到平衡。样品加热器的详细说明见参考文献 [2]的补充信息。

视场以晶种密度合适的区域为中心，并录制生长过程的延时视频。我们每五分钟拍摄一张图像。为在整个实验期间保持焦点，我们使用 Nikon Perfect Focus System。在每张图像中，我们使用以 MATLAB 编写的图像分析程序测量选定参考晶体的投影面积。系统从晶体不会生长的温度开始，然后自动以 0.05℃ 为步长逐渐降温，直至参考晶体开始生长。

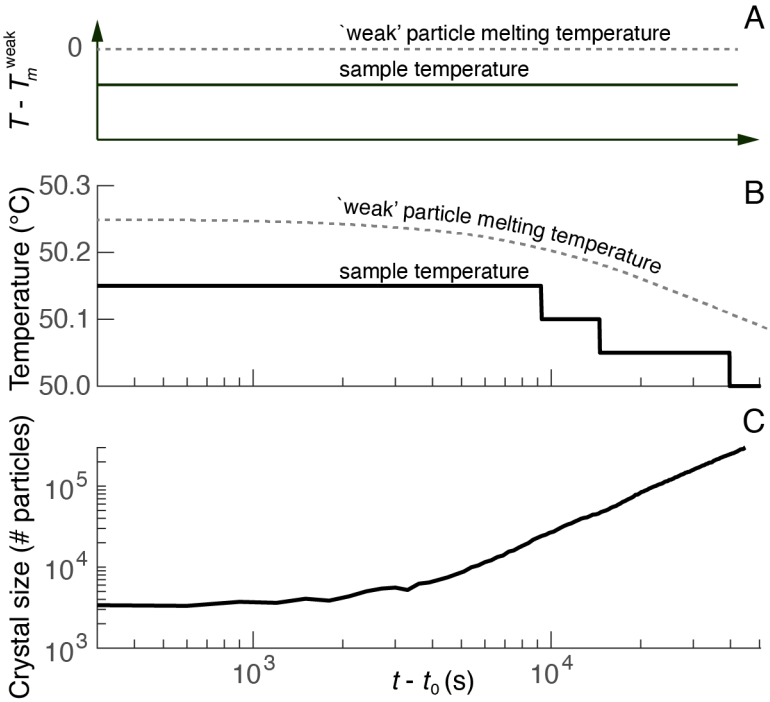
我们注意到，在晶种生长实验期间，DNA 介导的相互作用似乎缓慢减弱，因此通过逐步降低温度来补偿。相互作用似乎减弱的证据是，组装晶体在恒温生长数小时后开始熔融。我们认为，这种效应源于 DNA 包覆的胶体颗粒与破乳后残留的油/表面活性剂之间的相互作用；我们推测，这种相互作用会干扰表面接枝的 DNA 分子，从而导致悬浮液的熔化温度随时间降低。我们强调，相互作用减弱这一现象与单纯因单体耗尽而导致过饱和度降低的解释并不一致，因为过饱和度降低在物理上不可能导致晶体熔融。最多，晶体和气体会达到平衡共存，生长也会停止。

为抵消 DNA 介导的相互作用随时间“减弱”的影响，我们在整个实验过程中持续追踪同一参考晶体的面积；如果发现晶体开始收缩，就降低温度。具体而言，生长开始后，如果该晶体的面积在连续两帧之间（即 10 分钟后）减小，计数器就加一。当计数器达到两次时，温度便降低 0.05℃。图 S1 展示了整个实验过程中的温度曲线；在大约 14 小时内，温度降低了 0.15℃。我们强调，随时间降低温度只是为了维持恒定过饱和度，而非加快生长。

II. 数据分析

A. 确定单晶比例

通过人工识别单晶来计算单晶比例。简而言之，将整个相机视野的图像导入标准的计算机绘图程序，并放大至足以辨认各个晶体的细节（图 S2）。通过目视检查是否存在晶界，或晶体形状是否不规则（而非具有清晰晶面的晶体），来判断其为单晶还是多晶。看起来含有单晶的液滴用红点标记，看起来含有多晶的液滴用蓝点标记。保存这些图像后，通过 MATLAB 脚本进行分析，统计红点 N_{r} 和蓝点 N_{b} 的数量，然后计算



图S1。曲线图展示了样品温度相对于弱粒子熔化温度（A）、弱粒子熔化温度和样品温度（B），以及参考晶体尺寸（C）随时间的变化。实验过程中，样品温度被降低三次，以保持样品温度与熔化温度之间的差值恒定，从而防止晶体尺寸缩小。

单晶的比例，即 $p_{1x} = N_r/(N_r + N_b)$。对焦不清或颗粒数量异常偏少或偏多的液滴不纳入分析。

B. 确定晶体尺寸

晶种生长。我们利用基于单晶投影面积的经验校准曲线，确定晶种生长实验中每个晶体所含的颗粒数量。对于温度斜坡实验中使用的每种不同液滴体积（正文中的图2B-C），我们测量大量单晶的晶体面积。对于每种液滴体积，我们已知液滴内的颗粒总数，因为我们知道总粒子体积分数： $N_{drop} = V_{drop}\rho_0$，其中， ρ_0 是微流控液滴制备中所用颗粒的已知浓度， V_{drop} 是给定实验中测得的液滴体积。由于在温度斜坡实验结束时，所有颗粒都被并入晶体相，因此我们知道 $N_{crystal} = N_{drop}$。

我们绘制了晶体平均面积与液滴内颗粒数量的关系图，发现二者遵循幂律（图 S3）。对数据进行幂律拟合后发现，每个晶体中直径为600纳米的粒子数量遵循标度关系 $N_{crystal} = 3.28A_{crystal}^{1.4}$，其中 $A_{crystal}$ 是以 μm^2 表示的晶体面积。随后，我们利用这一表达式推算晶种生长实验中每个晶体所含的颗粒数量（见正文图 3）。请注意，预期的幂律关系应为$N_{crystal} \propto A^{3/2}$ 晶体。我们推测，这一微小差异是因为晶体的密度略高于水，因此当晶体足够大时，会沉降至样品腔底部。

与文献比较。由于我们无法使用同一条校准曲线来估算文献中报道的由不同直径胶体颗粒制成的晶体体积，因此我们采用一种近似程度更高的方法估算晶体尺寸。图 4 中的晶体尺寸是通过计算晶体线性尺寸 s 相对于粒子直径 d的立方得到的： $N \approx (d/s)^3$。正如上文所述的校准方法所表明的，我们预计这种估算结果是晶体体积的上限。

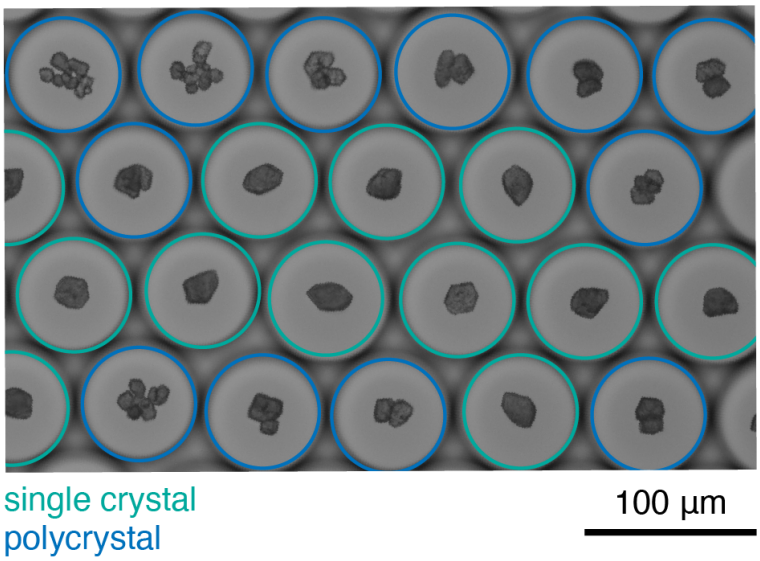


图 S2. 液滴温度梯度实验中晶体的示例图像。一些液滴中含有单晶（绿色），另一些则含有多晶（蓝色）。

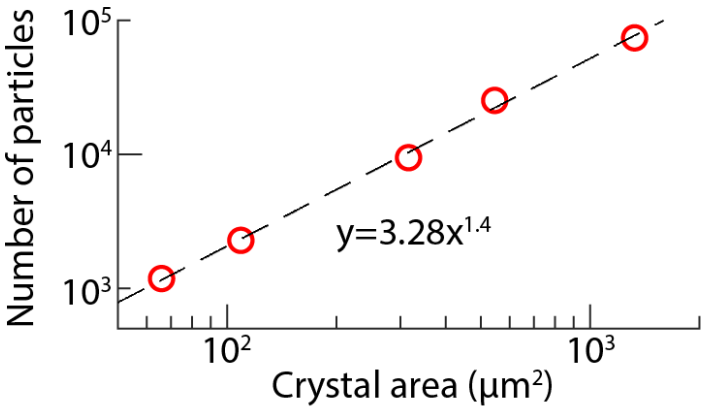


图 S3. 根据晶体的投影面积，通过经验表达式 $N_{\mathrm{crystal}} = 3.28 A_{\mathrm{crystal}}^{1.4}$ 外推晶体中的颗粒数。

C. 确定种子生长实验中生长的起始时间

晶种生长实验的起始温度高于“弱”颗粒的熔化温度，但低于晶种的熔化温度，随后缓慢降温，直至晶体开始生长。因此，晶体生长的开始时间 t_0 由参考晶体首次达到比其初始尺寸大 10% 时对应的帧确定。

III. 求解晶体结构和晶体习性

我们在正文中展示了由直径分别为 600 nm、430 nm 和 250 nm 的等尺寸颗粒构成的三种不同二元混合物的单晶组装体的结晶和晶种生长。以下部分介绍了我们开发的定量分析流程，用于表征其三维晶体结构，包括晶格结构和晶体习性。

A. 二元体心四方晶体结构概述

我们发现的全部三种晶体结构均可归类为体心四方（BCT）晶体结构的二元版本。二元体心四方结构的特征在于，其原始矢量为 $a_x\hat{}x$、$a_y\hat{}y$ 和 $a_z\hat{}z$，并受限于 $a_x = a_y$，且二元混合物的两个子晶格由矢量 $(a_x\hat{}x + a_y\hat{}y + a_z\hat{}z)/2$ 偏移，如图 S4A 所示。

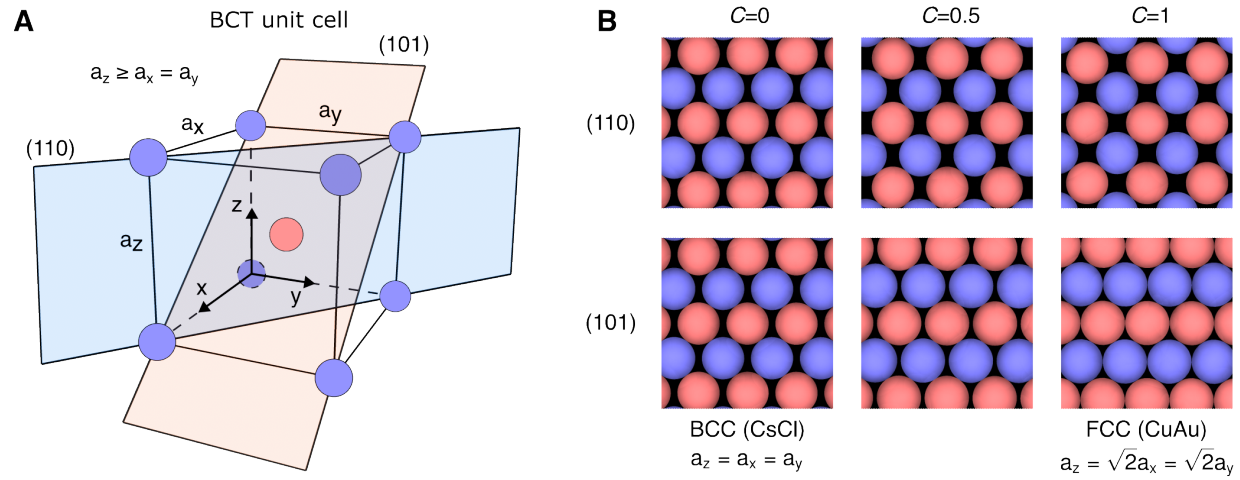


图 S4。（A）体心四方晶胞示意图。请注意，按照此处对 BCT 结构的定义，我们认为垂直晶格间距 a_z 大于或等于其他晶格间距 a_x 或 a_y。对于该结构，表面能最低的晶面是 (110) 和 (101) 晶面，分别以蓝色和红色晶面表示。（B） C=0、0.5、1.0 等不同 BCT 构型的 (110) 和 (101) 晶面图像。请注意，当 $C = 0$ 时，BCT 晶格与体心立方氯化铯结构相同；当 $C = 1$ 时，BCT 晶格与面心立方铜金结构相同。

二元体心四方晶体结构这一类结构中包含与体心立方氯化铯结构和面心立方铜金结构同构的晶体。当 $a_z = a_x = a_y$ 时，我们得到与 CsCl 同构的二元简单立方晶格；当 $a_z = \sqrt{2}a_x = \sqrt{2}a_y$ 时，该晶格与面心立方铜金晶格同构。为清楚展示这两个极限状态，我们在图 S4B 的左侧和右侧分别展示了二元体心四方晶格的 (110) 和 (101) 晶面。请注意，左侧的二元体心四方 (110) 和 (101) 晶面分别与 CsCl 的 (110) 和 (101) 晶面相同；而在另一个极限状态下，二元体心四方 (110) 晶面与 CuAu 的 (100) 晶面相同，二元体心四方 (101) 晶面与 CuAu 的 (111) 晶面相同。我们仅展示二元体心四方结构的 (110) 和 (101) 晶面，因为这些是表面能最低的晶面，并且最有可能出现在所形成晶体的晶面中。该说明将在第 III E 节中进一步详细阐述。

为了表征介于 CsCl 和铜金之间的体心四方结构，我们对 a_x 和 a_z 的大小引入线性变换，

$$a_x = a_y = \frac{2}{\sqrt{3}}a_0(1-C) + a_0 C$$
$$a_z = \frac{2}{\sqrt{3}}a_0(1-C) + \sqrt{2}a_0 C,$$

其中，a_0 是两种粒子类型之间的间距，C 是一个标量。当 $C = 0$ 时，我们得到 CsCl；当 $C = 1$ 时，我们得到铜金。例如，我们在图 S4B 中间一列展示了 $C = 0.5$ 的 (110) 和 (101) 晶面。我们注意到，如果 a_0 保持不变，此变换会使每个粒子仍与另一种粒子类型的八个粒子保持最近邻接触。

B. 表征三维晶体结构的定量方法

我们开发了一套基于激光扫描共聚焦显微镜、图像分析和晶体学的定量分析流程，用于确定我们在实验中研究的三种不同晶体类型的三维晶体结构

。该流程如下：(i) 收集生长过程中沉降的晶体晶面的图像；(ii) 使用图像分析确定 A 和 B 颗粒的位置，并计算它们的径向分布函数 $G_{AB}(r)$ 和 $G_{AA}(r)$（注意，当其中一种颗粒无法˜ ˜分辨时，我们仅使用 $G_{\mathrm{AA}}(r)$）；(iii) 为可能的晶体晶面生成模型 $G(r)$的查找表（下文中， G 将˜表示模型函数）；(iv) 将实验 $G(r)$与所有模型 $G(r)$进行比较，以找到最接近的匹配。作为一种补充技术，我们还沿垂直于暴露晶面的方向进行扫描，以观察第三维中的晶体有序性。该补充方法将在第 III C 节中介绍。

我们使用 Leica SP8 激光扫描共聚焦显微镜对晶体进行成像。由于我们的晶体由两种粒子种类组成，我们分别对每种粒子类型进行染色，一种使用 Pyrromethane 546，另一种使用尼罗红。随后，我们进行双颜色采集，以捕捉给定晶面的粒子位置和类型，如图 S5A 所示。接着分析晶体晶面的图像，以确定粒子位置 [7]。简而言之，我们将图像拆分为对应晶体中两种粒子类型的独立通道；使用高斯函数对图像进行卷积以降低噪声；使用局部阈值算法分离粒子中心，并补偿图像强度的大尺度变化；最后计算质心，以确定晶面上所有粒子的位置。随后利用粒子位置计算实验径向分布函数， $G_(r)$ [8]。

˜为创建参考 $G(r)$ 数据，我们识别出拟议晶体结构中可能在实验中出现的相关晶面。随后，根据拟议的晶体结构，生成这些晶面上 A、B 粒子的位置数据；图 S5A 展示了一个示例模型晶面。在我们的实验中，主要观察到第 IIIE 节所述体心四方（BCT）结构的 (110) 和 (101)晶面。确定粒子位置后，我们计算相应的 $G(r)$ 数据集。在查找表中，我们纳入了二元体心立方结构（CsCl）和面心立方结构（面心立方铜金结构，FCC-CuAu）的 (100)、(110)、(111) 和 (210) 晶面，以及 C 值从 0 到 1、步长为 0.05 的 BCT 结构的 (110)、(101) 晶面。我们未纳入其他晶面，例如 BCT 的 (100) 或 (111) 晶面，因为我们没有观察到仅包含单一颗粒类型的晶面。

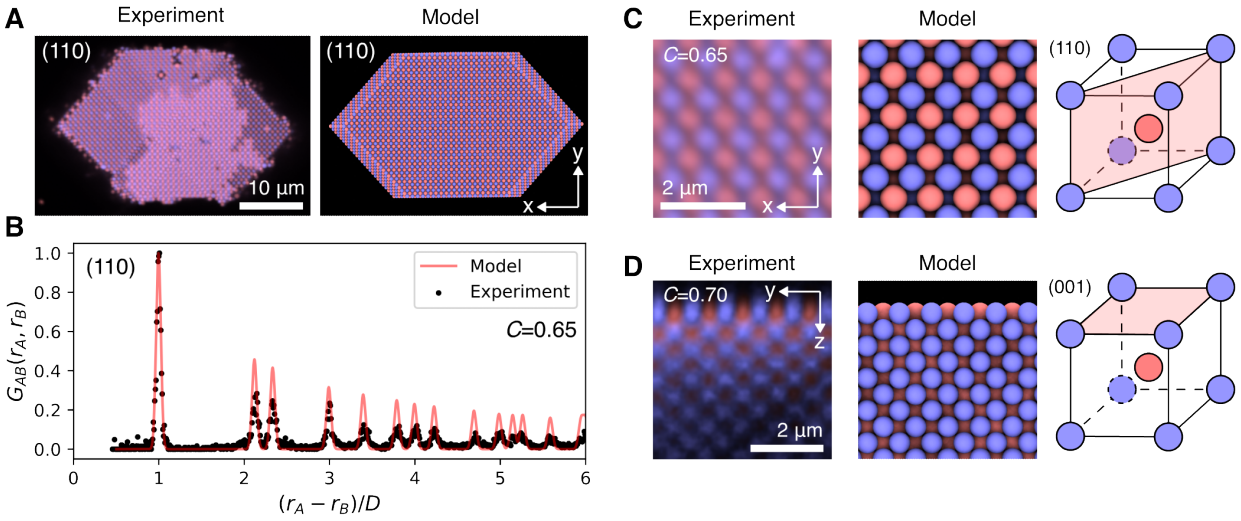


图 S5. **直径600纳米的粒子晶体表征**。(A) 由直径为600纳米的颗粒二元混合物形成的一个晶体，其所示晶面的共聚焦图像（左）与最佳拟合模型（右）的对比。(B) 不同种类的粒子的对关联函数，显示了图 (A) 中的实验数据（数据点）以及来自体心四方 (110) 晶面的最佳拟合模型，其中 C=0.65。(C) 图 (A) 中晶面区域的放大图，以及对应的体心四方 (110) 晶面模型放大图。晶胞示意图中的红色平面标示了该晶面。(D) 另一个晶体的 Z 层共聚焦图像，其体心四方 C=0.70 结构与相应的模型切片一并展示。晶胞示意图中的红色平面标示了该晶面。请注意，实验图像是如第 III C 节所述由晶体的四层投影得到的。

接下来，我们比较实验数据与模型 $G(r)$数据，以确定最佳匹配。为了进行比较，我们需要在模型数据中引入噪声，使其与实验数据中的噪声相当。我们用高斯函数拟合最接近$(r_A - r_B)/D = 1$ （对于 $G_{\mathrm{AA}}(r)$，为 2）的 $G(r)$峰

并提取平均值和标准差。平均值用于确定晶体的真实晶格间距，并重新缩放实验 $G(r)$，使其在 1 处（对于 $G_{\mathrm{AA}}(r)$，在 2 处）出现峰值。随后，我们使用与实验具有相同标准差的高斯函数对模型数据进行卷积。然后将两组数据都归一化，使第一个峰的振幅为 1。此归一化设定了一个参考点˜，据此我们可以将不同的模型晶面与实验结果进行比较。对于给定的模型 $G(r)$，我们计算模型数据与实验数据之间的残差平方和，$\sum_i (G(r_i) - \tilde{G}(r_i))^2$。我们将残差平方和最小的模型视为与实验图像最匹配的晶体结构。图 S5B 展示了直径为600纳米的粒子的一个最佳拟合示例。

如第 III E 节所述，也可以对晶体内部晶面进行类似的分析。通过对晶体进行垂直扫描，我们可以观察其内部有序结构，随后拟合颗粒位置，以找到最佳拟合晶体结构。图 S5D 展示了直径为600纳米的粒子构成的一个此类晶面示例，旁边是对应的模型晶面。

图 S6 和图 S7 展示了这一流程应用于由 430 纳米和 250 纳米粒子构成的晶体时的示例结果。需要指出的是，由于 250 纳米粒子的尺寸较小，我们无法分辨尼罗红染色的粒子，因为它们处于衍射极限，因此仅使用 Pyrromethane 546 染色的粒子来计算 $G_{AA}(r)$。

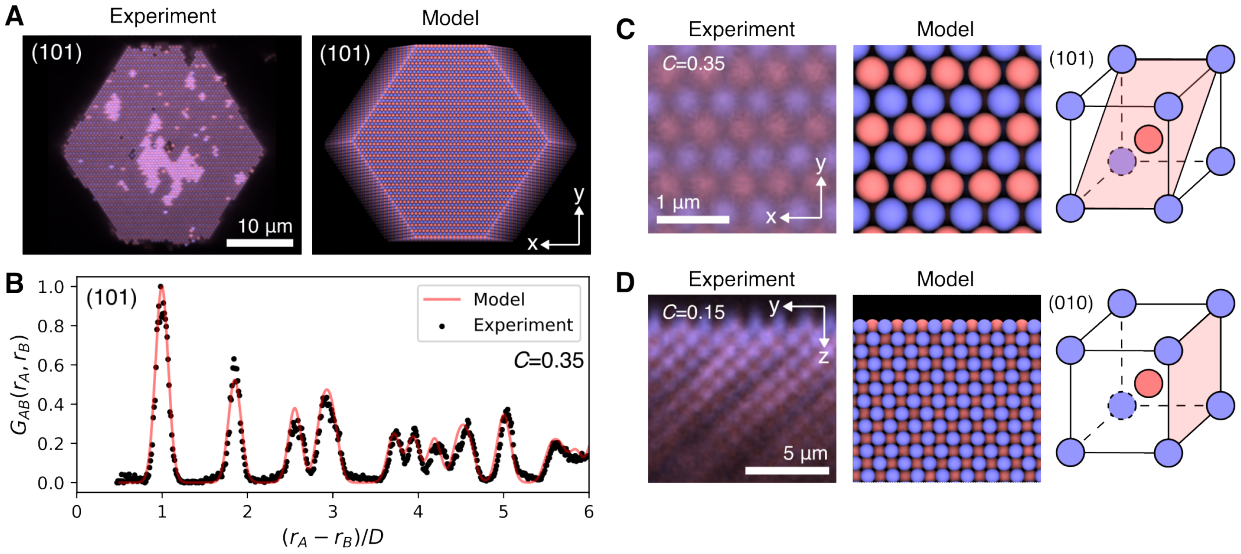


图 S6. **直径为 430 纳米的粒子晶体表征**。(A) 一颗由直径为 430 纳米的粒子组成的二元混合物形成的晶体，其所示晶面的共聚焦图像（左）与最佳拟合模型晶体（右）的对比。(B) 不同粒子的对关联函数，显示了图 (A) 中图像的实验数据（点）以及来自体心四方 (101) 晶面的最佳拟合模型，其中 C=0.35。(C) 图 (A) 中晶面区域的放大图，以及对应的体心四方 (110) 晶面模型放大图。晶胞示意图中的红色平面标示了该晶面。(D) 另一颗晶体的 Z层共聚焦图像，其体心四方结构为 C=0.15，并附有对应的模型切片。晶胞示意图中的红色平面标示了该晶面。请注意，实验图像是由晶体的四层投影而来，如第 III C 节所述。

C. 晶体内部结构成像

我们使用激光扫描共聚焦显微镜对晶体内部的多个层进行成像，以检验结构在第三维上的晶体有序性。首先，我们进行 X-Y 扫描，对晶体呈现的晶面成像。随后，我们记录 X-Z 扫描，以观察晶体内部。由于颗粒（约为 $n = 1.59$）与溶剂（约为 $n = 1.33$）之间存在折射率失配，我们只能对大约十层进行成像，且图像质量有所下降。为了提高 X-Z 图像中颗粒的对比度，我们计算沿 Y 方向跨越四个粒子直径的 X-Z 切片方差。我们有意选择 (010) 晶面或 (001) 晶面；这两个晶面都由交替排列的单一颗粒类型构成，

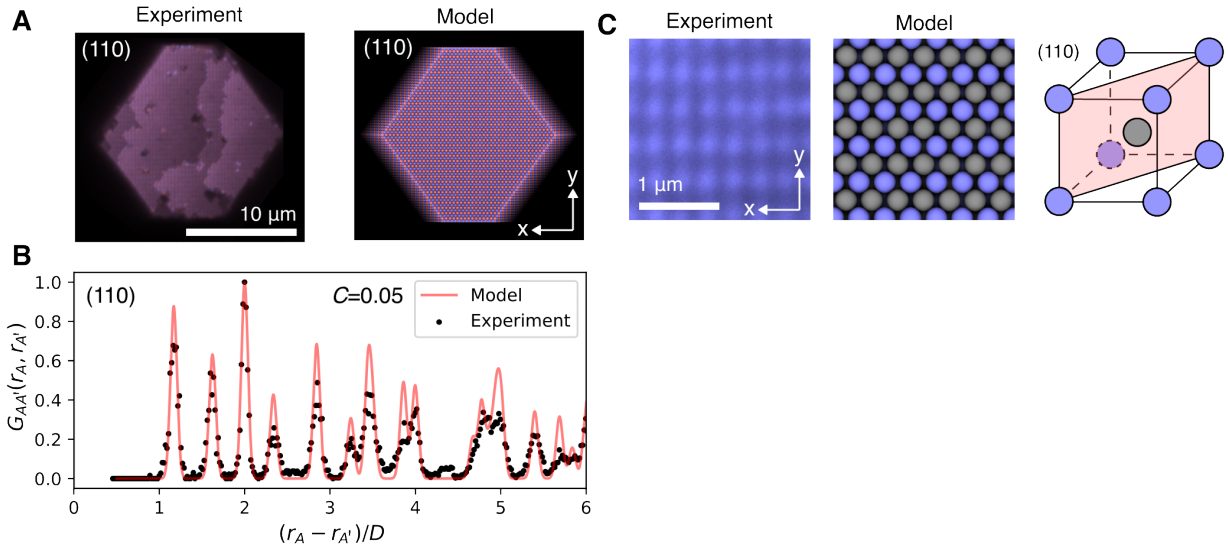


图 S7. **直径250纳米颗粒晶体表征**。(A) 所示晶面的一幅共聚焦图像（左），该晶面属于一个由直径250纳米的粒子二元混合物形成的晶体；右侧为最佳拟合模型晶体。(B) 同类颗粒的对关联函数，显示了图 (A) 中的实验数据（点）以及基于体心四方 (110) 晶面、c=0.05 的最佳拟合模型。由于在这种粒子尺寸下无法分辨红色颗粒，因此分析晶格结构时未使用这些颗粒。(C) 图 (A) 晶面上蓝色颗粒的放大图，以及对应的体心四方 (110) 晶面模型放大图。晶胞示意图中的红色平面标示了该晶面。请注意，实验图像是晶体四层的投影，如第 III C 节所述。

（即第一层全为 A，第二层全为 B，依此类推。）此外，这些晶面还具有这样的特性：同一颗粒类型的后续层彼此相同，粒子位置没有偏移。最后，我们计算 x-y 图像和 x-z 图像的 $G_{AB}(r)$，并分别为其拟合出最佳的体心四方模型。重要的是，对于我们测试的每个晶体，在这两个晶面上都观察到一致的晶体结构。图 S8A-C 展示了直径430纳米和直径600纳米颗粒晶体这两个正交平面的示例图像。由于共聚焦显微镜点扩散函数的宽度，无法在 z方向分辨直径250纳米的粒子。对晶体体相内部进行的这些测量，证明了其单晶性质。

D. 晶体集合的表征

为了检验单次实验中形成的所有晶体是否属于相同的晶体类型，我们使用定量分析流程对每种粒子尺寸的数十个单晶进行表征。此流程的第一步是收集在单次结晶实验中组装的 50–100 个不同晶体的图像。为便于使用上文所述的自动晶体检测方案，我们仅考虑平放在下盖玻片表面的晶体。收集图像后，我们将它们作为一个批次输入第 III B 节所述的流程。分析完所有图像后，我们会检查颗粒识别和 $G(r)$ 拟合是否都令人满意，并丢弃识别出的颗粒过少的图像。

我们发现，对于每种粒子尺寸，集合中的所有晶体都具有相同的晶格类型和组分有序性。图 S9A 展示了对收集到的晶体图像进行拟合后得到的最佳体心四方表征的直方图，所对应的粒子直径分别为600纳米（底部）、430纳米（中部）和250纳米（顶部）。对于每种粒子类型，我们发现集合中的所有晶体都呈现一致的体心四方结构。例如，直径250纳米的粒子呈现氯化铯对称性和组分有序性，其平均值和中位数分别为 $C = 0.02 \pm 0.03$ 和 $C = 0$。直径为600纳米的粒子呈现体心四方结构，其平均值和中位数分别为 $C = 0.65 \pm 0.09$ 和 $C = 0.65$；若不进行仔细的定量分析，很容易将其误认为面心立方铜金结构。直径为430纳米的粒子则产生了一种中间型体心四方

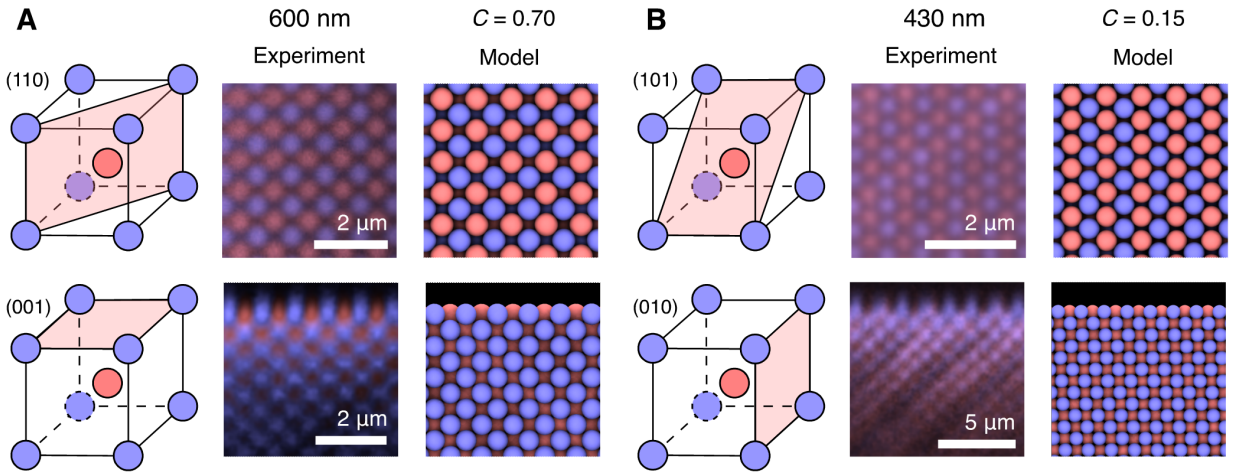


图 S8. 所示晶面（上方）的共聚焦图像及相应的最佳拟合模型图像，以及晶体的垂直切片（下方）：(A) 直径600纳米的粒子晶体和 (B) 直径430纳米的粒子晶体。每对图像均来自同一晶体。模型图像由测量并拟合 $G(r)$ 与不同 BCT 结构生成。在这两种情况下，同一种 BCT 结构都能描述 (110) 和 (001) 晶面。请注意，对于 (A) 和 (B)，(001) 和 (010) 晶面的实验图像均为晶体四层的投影。

结构，其平均值和中位数分别为 $C = 0.18 \pm 0.08$ 和 $C = 0.15$。作为参考，图 S9B 展示了不同体心四方表征下最显著晶面上的颗粒排列。

E. 理解晶体习性

除了表征晶格的对称性和组分有序性，我们还对晶体习性（即单晶的几何形状）进行了表征和理解。我们推测，观察到的晶体习性符合 Wulff 构造的预期，但需考虑到晶体是在平坦表面旁生长这一事实。

将晶体习性与平衡沃尔夫构造进行比较。沃尔夫构造是一种确定晶体结构平衡形状的方法，这些晶体结构由 [9–11]形成。由于不同晶面具有不同的表面能，能够使单位体积总表面能最小化的晶体习性通常涉及许多晶面的复杂组合。沃尔夫构造是一种算法方法，用于预测使表面能最小化的形状，并假设边界表面仅由允许的晶面组成。为构造这种形状，将晶面围绕原点放置，使原点到晶面的最短距离与该晶面的表面能密度成正比。所有这些晶面所包围的最小体积即为沃尔夫构造。从本质上说，这种方法构造出一种几何形状，其中暴露的晶面均为低表面能晶面。

利用沃尔夫构造，我们根据对二元体心四方晶体结构相对表面能密度的估算来构建模型晶体。我们通过考察晶面的晶胞，并计算缺失键数量与晶胞面积之比来估算表面能密度；不同晶面的表面能密度均以表面能密度最低的晶面为基准进行归一化。图 S10A 展示了具有 $C = 0.5$的BCT晶体的这种沃尔夫构造。对于介于0和1之间的 C值，$(\pm 1 \pm 10)$、$(\pm 10 \pm 1)$和$(0 \pm 1 \pm 1)$晶面的表面能最低，其沃尔夫形状为沿z轴拉伸的变形菱形十二面体。

考虑后期生长过程中与盖玻片的相互作用。然而，当我们观察这些形状的 (110) 或 (101) 晶面时，会发现它们总是有四条边，而我们在实验中发现的晶体晶面则总是有六条边。我们推测，这种差异源于盖玻片的邻近及其对后期生长的影响。为检验这一假设，我们基于 Winterbottom 构造进行分析 [12], ，并将在下文讨论。

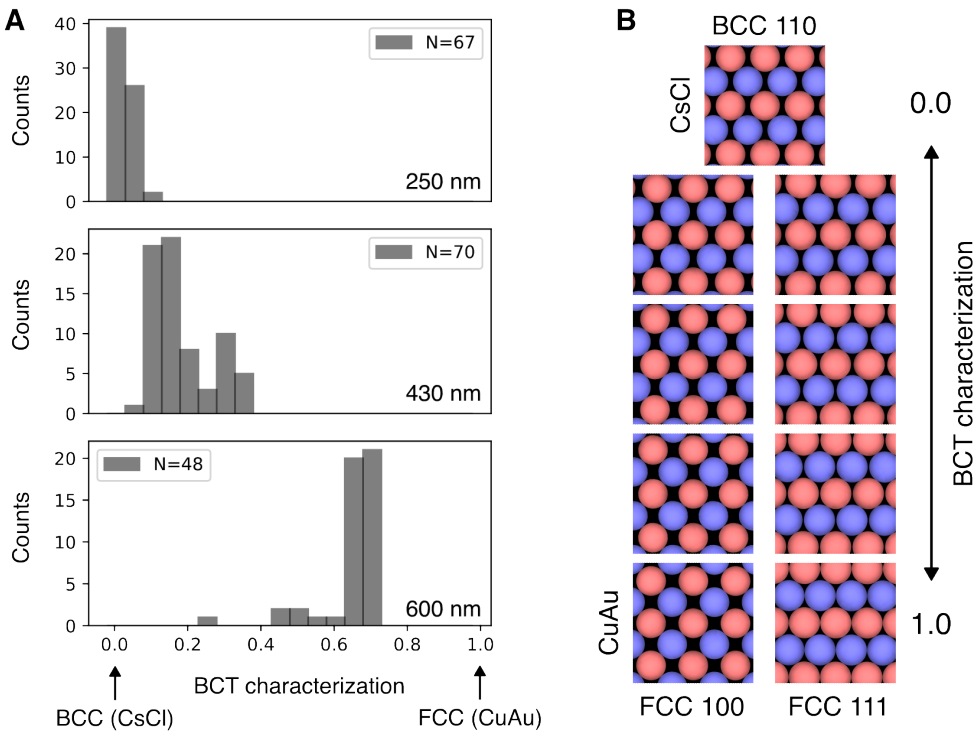


图 S9. (A) 三种不同尺寸颗粒中各自大量晶体的 C 值测量结果直方图。(B) 不同 C 值对应的模型晶面特写，这些晶面表征了晶体的 BCT 结构。0.25、0.5、0.75、1.0 ……和……的值按降序排列。

正文中，我们介绍了如何在液滴中或块体样品中生长晶体。在这两种情况下，随着晶体质量增加，它们会沉降到液滴底部，或贴靠在样品腔底部的盖玻片上。出现这种情况时，晶体会优先从暴露的侧面生长。这种情形与 Winterbottom 构造相似：晶体在某个表面上成核，并优先从该表面生长 [12, 13]。在我们的情形中，基底-晶面表面能并不相关，因为颗粒实际上并未黏附在界面上。

为模拟 Winterbottom 构造，我们可以取一个通过 Wulff 构造生成的晶体，并让一个平面穿过它，设想该平面与基底平行。图 S10B 展示了一个示例，其中平面切过 (110) 和 (101) 晶面。这个额外的平面模拟了晶体所接触的表面，因此我们通过移除平面下方的所有颗粒来约化晶体。若对 (110) 或 (101) 晶面进行 Winterbottom 约化并观察约化后的晶面，会发现它们现在有六条边。这些晶面上各有两个不同的角度，α 和 β，因此也可以用来量化晶体的 BCT 结构，因为这些角度随 C单调变化。

值得注意的是，尽管我们的方法十分简单，我们发现 Winterbottom 约化能够准确描述所观察到的晶体晶面形状及其内角。在图 S5A–S7A 中，由 $G(r)$ 拟合和 Winterbottom 约化生成的模型晶体晶面，与实验系统具有相同的晶面角。对于直径为 600 纳米、430 纳米和 250 纳米的粒子，我们发现每种粒子尺寸都有一个平均 c值，用以描述测得结构的整体特征。相应的 Wulff 构造和 Winterbottom 约化见图 S11，(110) 或 (101) 晶面的预测晶面角见表 I。重要的是，通过晶种生长合成的晶体也呈现出相同的晶面角。因此，我们得出结论：与盖玻片的相互作用可以解释实验中预期的平衡 Wulff 形状与观察到的 (110) 和 (101) 晶面之间的差异。

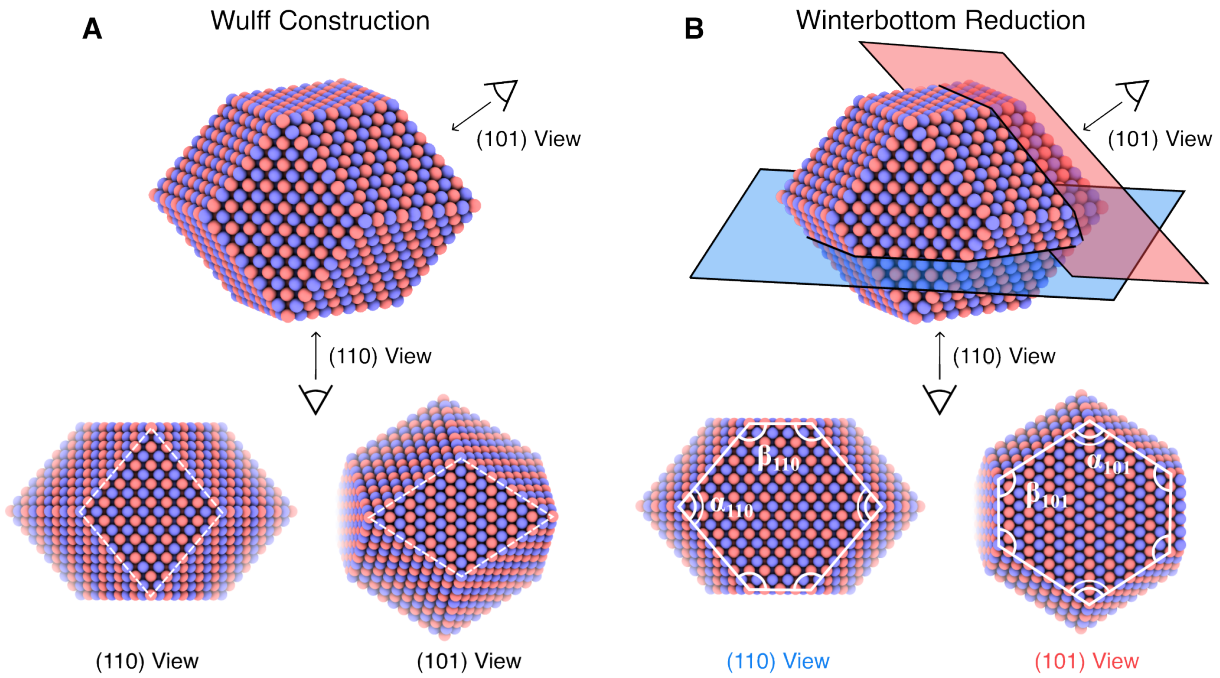


图 S10。**表面晶面生长示意图**。(A) c=0.5 的体心四方晶体的 Wulff 构造。下方展示了由 (110) 和 (101) 晶面形成的晶面。这些晶面只有四条边，由白色虚线标出。(B) 类Winterbottom构造示意图。由于表面的存在，一个方向上的生长受到抑制。我们通过从晶面以下的 Wulff 构造中移除颗粒来模拟这一过程，其中蓝色表示 (110) 晶面，红色表示 (101) 晶面。下方展示了这两个晶面对应的晶面。由于移除了颗粒，这些晶面现在呈现六条边，并具有两个不同的角度： α 和 β。晶面切过 Wulff 构造的确切位置会影响暴露晶面的边长，但角度保持不变。

d (nm)	α_{110}	β_{110}	α_{101}	β_{101}
250	109.5±0.4	125.3±0.4	109.5±0.4	125.3±0.4
430	106.2±1.6	126.9±0.8	111.1±0.8	124.4±0.4
600	97.0±1.9	131.5±1.0	116.0±1.1	122.0±0.5

表I. 根据每种粒子尺寸测得的平均 BCT 结构，本表列出了实验中观察到的 (110) 和 (101) 晶面的预期角度范围。

F. 对观察到的结构色进行合理解释

正文图 4D、E 展示了由直径250纳米的粒子和直径为430纳米的粒子组装而成的胶体晶体示例；在正入射光照射下，它们分别呈现红色和绿色显色。我们通过考察晶格 [14]产生的布拉格衍射来解释观察到的颜色。因此，衍射光在真空中的波长应大约为

$$\lambda = \frac{2n_c d_{(110)}}{n}, \tag{1}$$

其中， n_c 是晶体的有效折射率， n 是衍射级次， $d_{(110)}$ 是 CsCl 的 (110)晶面间距。对于理想的 CsCl 晶体，当粒子半径为 r时， $d_{(110)} = 2\sqrt{2/3}r$ 。

我们推测，直径430纳米颗粒晶体呈现绿色显色，而直径250纳米颗粒晶体呈现红色，这是由二级衍射导致的。假设直径250纳米颗粒晶体的红色显色来自一级（$n = 1$）布拉格反射，我们便可估算胶体晶体的有效折射率。取 $\lambda \approx 650$nm，可得有效折射率为 $n_c = 1.59$，这与聚苯乙烯的折射率近似相等。这个数值似乎

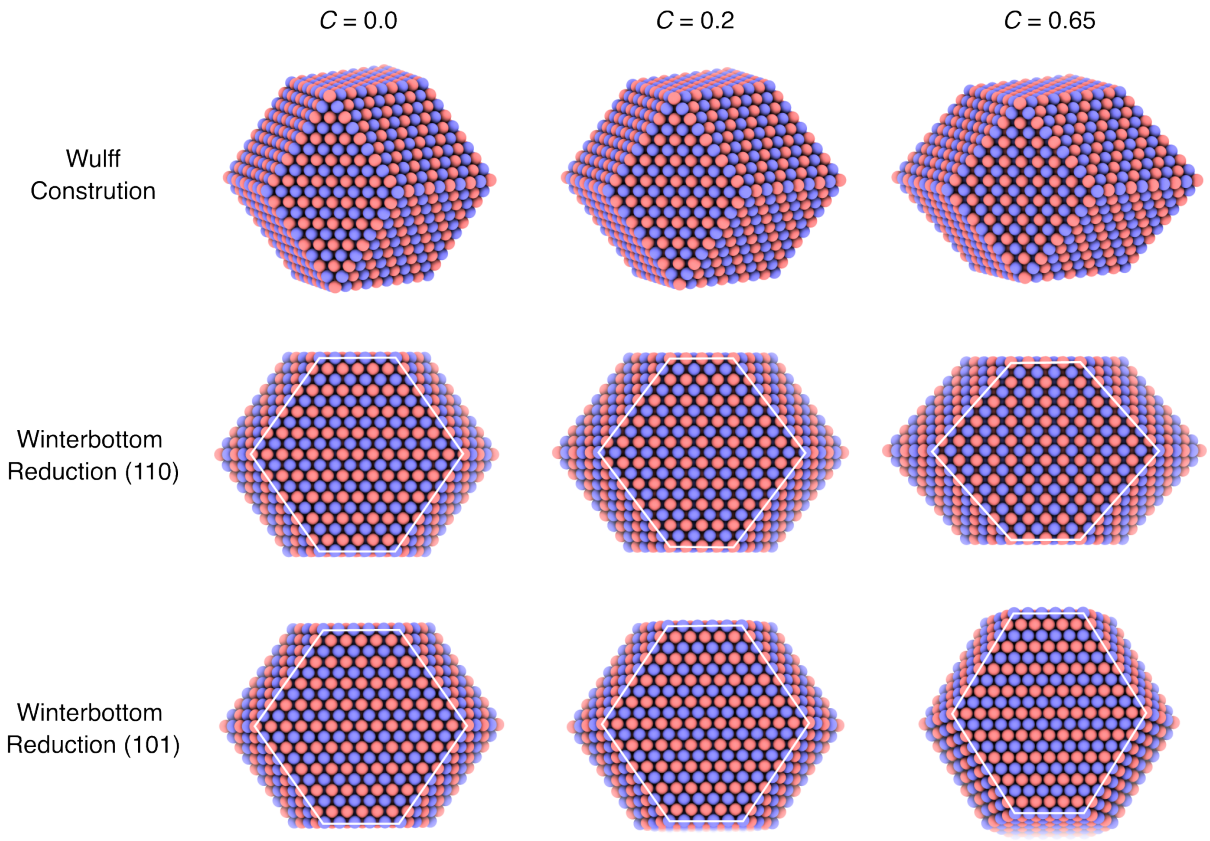


图 S11. 展示了对于 250 nm（C=0）、430 nm（C=0.2）和 600 nm（C=0.65）晶体的平均 C 值，(110) 和 (101) 晶面的预期 Wulff 构造和类 Winterbottom 构造。

是合理的，因为晶体体积中约有70%由聚苯乙烯构成。将 $n_c = 1.59$和粒子半径 $r = 430/2$ nm代入我们关于衍射光波长的表达式，可得约$\lambda = 1100$ nm。尽管这种颜色的光完全处于红外线范围内，二级衍射光的波长则为 $\lambda = 550$ nm，位于可见光谱的绿色部分，正如我们在实验中观察到的那样。因此，我们认为直径430纳米颗粒晶体的显色可能是由二级衍射导致的；不过，要最终确认这一解释，还需要通过直接实验测量加以验证。

IV. 微流控液滴中自组装的理论分析

本节介绍用于预测液滴内组装出单畴晶体概率的理论模型。我们给出 τ_{g} 的形式化定义，并说明如何根据描述液滴限域自组装的动力学模型计算该值，该模型基于成核与生长的经典理论。随后，我们将讨论具体到离散步进温度升降实验的情形，并说明正文所述实验采用的温度步长 $\Delta T = 0.1$℃ 在该体系中接近最优。

A. 预测液滴中单晶自组装的概率

我们首先考虑任意的单调退火方案 $T(t)$。在温度 T 发生初始成核事件后组装出单晶的概率为

$$p_{1\mathrm{x}}\big(T;T(t)\big) = p_{\text{first-nuc}}\big(T;T(t)\big) \times p_{\text{no-sec-nuc}}\big(T;T(t)\big). \tag{2}$$

第一项 $p_{\text{first-nuc}}$ 表示初始成核事件在温度 T 下发生的概率，可表示为

$$p_{\text{first-nuc}}\big(T;T(t)\big) = \left|\frac{dT}{dt}\right|^{-1} V_{\text{drop}} k_{\text{n}}\big(\rho_0,T\big) \exp\left[-\int_T^{T(0)} dT' \left|\frac{dT}{dt}\right|^{-1} V_{\text{drop}} k_{\text{n}}\big(\rho_0,T'\big)\right], \tag{3}$$

其中，V_{drop} 是液滴体积，k_{n} 是成核速率密度，ρ_0 是初始均匀胶体浓度。对于等温方案，该式可化简为 $p_{\text{first-nuc}}(T) = 1-\exp[-V_{\text{drop}}k_{\text{n}}(\rho_0,\ T)t_{\max}]$，其中 $t_{\max}$ 是实验持续时间。如果退火方案从高于熔化温度的温度开始，并在不存在成核势垒的温度下结束，则首次成核事件必然会在该方案进行期间的某个时刻发生；这意味着 $p_{\text{first-nuc}}[T(t)] \equiv \int_T^{T(0)\ (t_{\max})} dT\, p_{\text{first-nuc}}(T;\ T(t)) = 1$。第二项 $p_{\text{no-sec-nuc}}$ 表示液滴中不发生后续成核事件的概率。该概率取决于晶体的生长动力学及其对液滴其他区域胶体浓度场的影响，$\rho(r,\ t)$。假设初始成核事件发生在液滴中心附近，我们可以将该项近似为

$$p_{\text{no-sec-nuc}}\big(T;T(t)\big) = \exp\left[-\int_{T(t_{\max})}^{T} dT' \left|\frac{dT}{dt}\right|^{-1} \int_{V_{\text{drop}}} d\boldsymbol{r}\, k_{\text{n}}\big(\rho(r,t),T'\big)\right]. \tag{4}$$

最后，我们可以对 $T(t)$ 积分，计算完整程序的 $p_{1\mathrm{x}}$：

$$p_{1\mathrm{x}}[T(t)] \equiv \int_{T(t_{\max})}^{T(0)} dT\, p_{1\mathrm{x}}\big(T;T(t)\big) = \int_{T(t_{\max})}^{T(0)} dT\, p_{\text{first-nuc}}\big(T;T(t)\big) \times p_{\text{no-sec-nuc}}\big(T;T(t)\big). \tag{5}$$

由于依赖于成核速率密度 k_{n}，$p_{\text{first-nuc}}$ 和 $p_{\text{no-sec-nuc}}$ 对温度都极为敏感。因此，引入特征生长时间 τ_{g} 很有用，它表示抑制所有后续成核事件所需的时间。对于一般的单调退火方案，我们将 τ_{g} 定义为

$$\int_0^{\tau_{\text{g}}} dt\, V_{\text{drop}} k_{\text{n}}\big(\rho_0, T(t_{\text{first-nuc}}+t)\big) = \int_{T(t_{\max})}^{T(t_{\text{first-nuc}})} dT' \left|\frac{dT}{dt}\right|^{-1} \int_{V_{\text{drop}}} d\boldsymbol{r}\, k_{\text{n}}\big(\rho(r,t),T'\big), \tag{6}$$

其中，$t_{\text{first-nuc}}$ 是首次成核事件发生的时间。结果表明，τ_{g} 随 $T_{\text{first-nuc}} \equiv T(t_{\text{first-nuc}})$ 变化缓慢，这使得我们可以进一步近似，具体讨论见下文。考虑等温方案的例子很有启发性，此时 τ_{g} 为

$$\tau_{\text{g}} = \int_0^{\infty} dt\, V_{\text{drop}}^{-1} \int_{V_{\text{drop}}} d\boldsymbol{r}\, \frac{k_{\text{n}}\big(\rho(r,t),T\big)}{k_{\text{n}}\big(\rho_0,T\big)} = \int_0^{\infty} dt \left\langle \frac{k_{\text{n}}\big(\rho(r,t),T\big)}{k_{\text{n}}(\rho_0,T)} \right\rangle_{V_{\text{drop}}}. \tag{7}$$

（如果 $\tau_{\text{g}} \ll t_{\max}$，时间积分的上限可以延伸至无穷大。）在这种情况下，一旦达到平衡，按液滴平均的成核速率比便会衰减至零。于是，单晶概率可写为 $p_{1\mathrm{x}}(T) = \{1-\exp[-V_{\text{drop}}k_{\text{n}}(\rho_0,\ T)t_{\max}]\}\exp[-V_{\text{drop}}k_{\text{n}}(\rho_0,\ T)\tau_{\text{g}}]$。对于更一般的时变方案，$\tau_{\text{g}}$ 具有类似的物理意义，但上文给出的定义无法以相同方式简化。下文将讨论如何根据动力学生长模型计算 $\rho(r,\ t)$，并给出一个等温方案的示例计算。随后，我们将证明，正如上文所述，τ_{g} 对 $T_{\text{first-nuc}}$的依赖性很弱。

B. 根据动力学生长模型计算 τ_{g}

我们可以根据参考文献 [2]中提出的动力学生长模型计算 τ_{g} 。该模型同时考虑了反应限制成核动力学和扩散限制生长；前者取决于 DNA接枝胶体彼此滚动或滑动的速率。利用参考文献 [2], 中的平衡和动力学测量结果，我们用以下方程描述晶体–蒸气平衡和成核速率密度：

$$\log[\rho_{\mathrm{eq}}(T)/\mathrm{M}] = (10.50/^{\circ}\mathrm{C})T - 573.39 \tag{8}$$

$$k_{\mathrm{n}}(\rho, T) = (e^{22.4}\,\mathrm{M}^{-1}\mathrm{s}^{-1}/10^{-13}\,\mathrm{m}^{3})\rho \exp[16\pi\gamma(T)^{3}/3(\log S)^{2}] \tag{9}$$

$$\gamma(T) = -(0.972/^{\circ}\mathrm{C})T + 51.85, \tag{10}$$

其中， $\rho_{\mathrm{eq}}(T)$ 是温度为 T 时的平衡胶体气体密度， $S \equiv \rho/\rho_{\mathrm{eq}}$ 是过饱和度，$\gamma(T)$ 是晶体–蒸气界面的表面张力与胶体直径平方的乘积。随后，我们利用 Wilson–Frenkel生长定律、晶体–蒸气界面处的连续性边界条件以及液滴中的胶体守恒，得到晶体半径 $R(t)$ 的确定性生长方程，

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\alpha\alpha_{\mathrm{diff}}}{\alpha + \alpha_{\mathrm{diff}}}\left(\frac{v_{\infty}}{S}\right)\left[\sigma_{\infty} - 2\left(\frac{\xi}{R}\right)\right] \tag{11}$$

$$\sigma_{\infty} = \left[1 - \frac{3\alpha}{2(\alpha + \alpha_{\mathrm{diff}})}\left(\frac{R}{R_{\mathrm{drop}}}\right)\right]^{-1}\left[\frac{\rho_0 - \rho_{\mathrm{eq}}}{\rho_{\mathrm{eq}}} - \frac{\rho_{\mathrm{c}}}{\rho_{\mathrm{eq}}}\left(\frac{R}{R_{\mathrm{drop}}}\right)^{3} - \frac{3\alpha}{(\alpha + \alpha_{\mathrm{diff}})}\left(\frac{\xi}{R_{\mathrm{drop}}}\right)\right] \tag{12}$$

$$\alpha = \frac{\kappa/v_{\infty}}{1 + K(S=0)^{-1} + \kappa/v_{\infty}} \tag{13}$$

$$v_{\infty} = D\rho^{2/3}, \quad \alpha_{\mathrm{diff}} = \frac{\rho_{\mathrm{eq}} DS}{\rho_{\mathrm{c}} v_{\infty} R}, \quad \rho_{\mathrm{c}} = \frac{6\phi}{\pi d^{3}}, \quad \xi = \left(\frac{R^{*}}{R}\right)^{2}\gamma, \quad R^{*} = \frac{2\gamma\rho_{\mathrm{eq}}}{\rho_0 - \rho_{\mathrm{eq}}}, \tag{14}$$

其中常数为

$$D = 10^{-12}\,\mathrm{m}^{2}\mathrm{s}^{-1}, \quad d = 6 \times 10^{-7}\,\mathrm{m}, \quad \phi = 0.74, \quad \kappa = 1\,\mathrm{s}^{-1}, \quad \text{and} \quad K(S=0) = 0.01. \tag{15}$$

这里， ρ_0 是初始胶体数密度， D 是自扩散系数， ϕ 是晶体相中的堆积分数， κ 是胶体在另一胶体表面滚动或滑动时扩散自身直径所需的典型时间。平衡常数 K 描述单个胶体附着到生长中的晶核上的过程，由此产生附着系数 α；在低过饱和度下，该系数小于 1，如参考文献 [2] 所述。请注意，我们对涉及 ξ 的 Gibbs–Thomson项作了修改，使其在晶体长大超过 R^{*} 后迅速衰减；这一修改对于有限尺寸液滴中的蒸气相达到平衡是必要的。其合理性在于，晶体超过临界晶核尺寸后会迅速形成平面界面。另请注意，如果退火方案随时间变化，那么量 ρ_{eq} 和 γ 也会随时间变化。

我们采用欧拉法对晶体半径的微分方程进行数值求解，初始半径设为比临界半径大 10%， R^{*}。随后，我们根据关于 $R(t)$ 的微分方程数值解，计算随时间变化的浓度场 $\rho(r,\ t)$，

$$\sigma(r,t) \equiv \frac{\rho(r,t) - \rho_{\mathrm{eq}}}{\rho_{\mathrm{eq}}} = \sigma_{\infty} - \frac{\alpha}{\alpha + \alpha_{\mathrm{diff}}}\left[\sigma_{\infty} - 2\left(\frac{\xi}{R}\right)\right]\left(\frac{R}{r}\right), \quad R < r < R_{\mathrm{drop}}. \tag{16}$$

有了 $\rho(r,\ t)$ 和 $k_{\mathrm{n}}(\rho,\ T)$ 的表达式后，我们便可以根据方程 (6) 中给出的定义计算 τ_{g}。图 S12 展示了等温程序下随时间变化的浓度场和 τ_{g} 的计算示例。重要的是，该示例表明，只有当浓度分布扩散至液滴边缘（ $r = R_{\mathrm{drop}}$）时，整个液滴的平均成核速率才会开始明显低于其初始值。因此，在短于 τ_{g} 的时间内，液滴体积中远离初始成核位点的区域不会受到生长中晶体的影响。图 S13 还表明，尽管在 $\sim 0.1\,℃$ 的温度范围内， k_{n} 变化了数个数量级，τ_{g} 对温度的依赖性确实很弱。

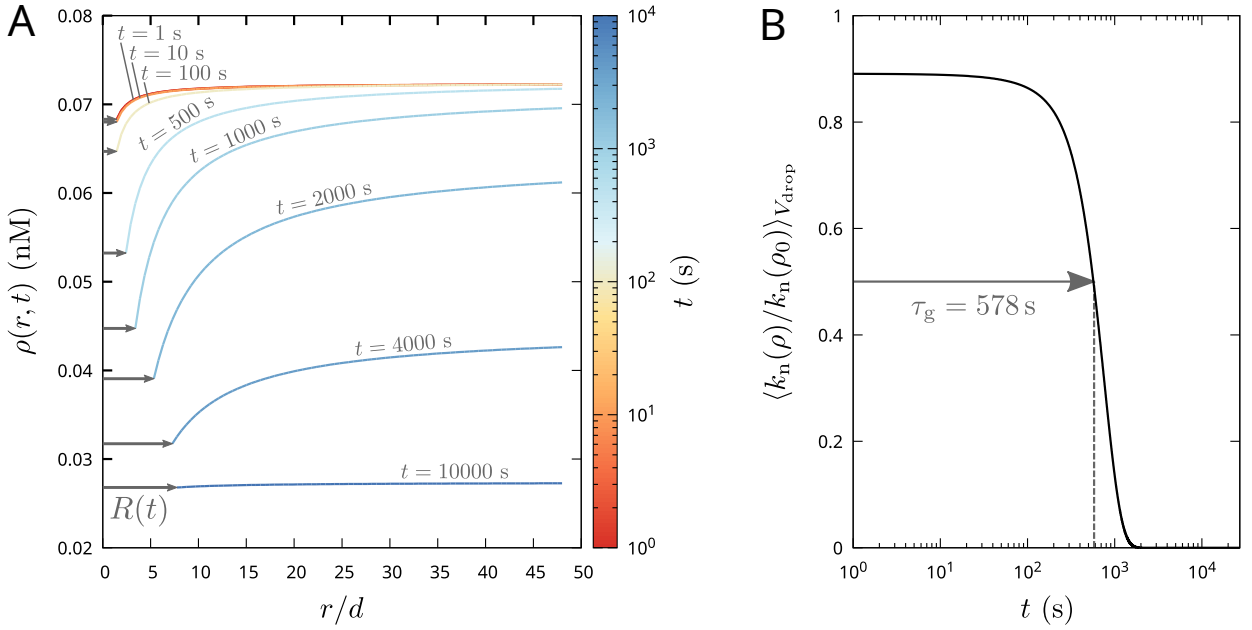


图 S12。**(A)** 以液滴中心为基准测得的一个浓度分布示例，表示为成核后的时间函数 [即 $R(t=0) = 1.1R^*$]，在等温方案 [$T = 52.3\,°C$、 $V_{drop} = 10^{-13}\,m^3$, 和 $\rho_0 = 0.5\%$(v/v)]中。浓度分布的内边界条件位于晶体–蒸气界面 $R(t)$ 处。**(B)** 对应的 τ_g 计算结果。请注意，成核速率之比起初低于 1，这是因为根据确定性生长模型，临界晶核本身就足以建立非均匀浓度场。比较 A 和 B 可见，液滴体积范围内的平均成核速率不会显著降低，直到浓度分布扩散至整个液滴，并且外边界条件开始从其初始值 ρ_0 降低。

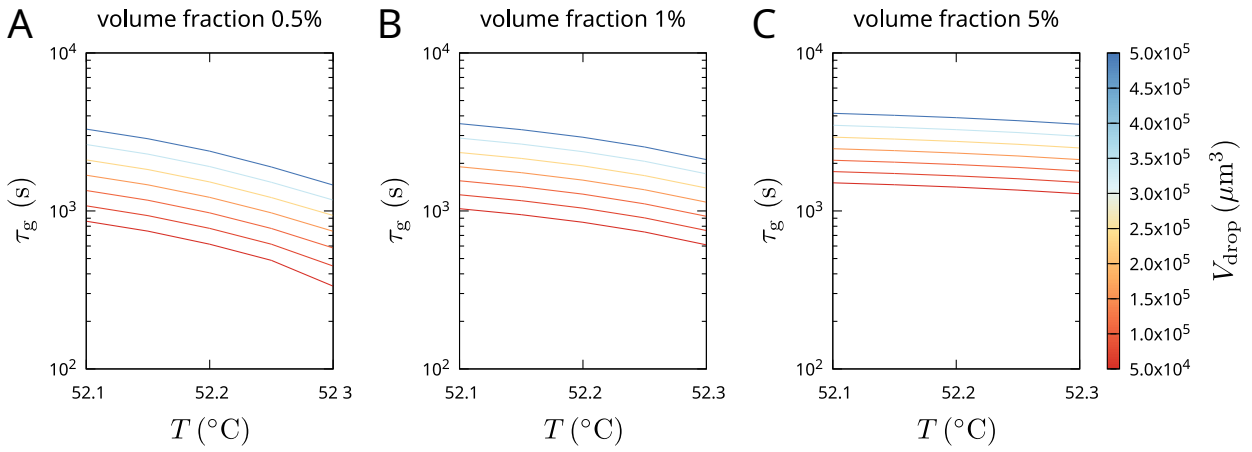


图 S13. 与 k_n 相比，后者在 0.1°C 的温度范围内变化了数个数量级，而使用确定性生长模型进行的计算表明，τ_g 对温度相对不敏感。各面板展示了假设初始粒子体积分数分别为（**A**）0.5%、（**B**）1% 和（**C**）5% 时的计算示例。

C. 预测离散阶梯升温液滴实验中单晶自组装的概率

现在，我们将上述建立的理论用于预测在离散步进升温实验中组装出单晶的概率。由于我们不知道任何特定实验运行中程序启动时的确切温度 [即 $T(0)$]，因此我们近似计算其期望值

$p_{1x}[T(t)]$ 假设采用升温速率恒定的连续线性升温。根据这一近似，首次成核事件发生在温度 T 时的概率为

$$p_{\text{first-nuc}}\big(T;T(t)\big) = \left|\frac{dT}{dt}\right|^{-1} V_{\text{drop}} k_{\text{n}}(\rho_0,T)\exp\left[-\left|\frac{dT}{dt}\right|^{-1}\int_T^{\infty} dT'\, V_{\text{drop}} k_{\text{n}}(\rho_0,T')\right]. \tag{17}$$

然而，计算 $p_{\text{no-sec-nuc}}$ 时，准确体现程序的阶梯式特性至关重要，因为程序的每个步骤在一段时间 Δt 内本质上都是等温的，而这段时间远长于 τ_{g}。因此，我们假设 $\tau_{\text{g}} \ll \Delta t$，并使用等温表达式计算第二次成核事件的概率，

$$p_{\text{no-sec-nuc}}\big(T;T(t)\big) = \exp[-V_{\text{drop}} k_{\text{n}}(\rho_0,T)\tau_{\text{g}}(T)]. \tag{18}$$

现在，我们可以利用 τ_{g} 对温度的依赖性较弱这一特点，只在最可能的初始成核温度下求解生长模型。具体而言，我们计算初始成核温度的期望值，

$$\langle T_{\text{first-nuc}}\rangle_{T(t)} = \int_0^{\infty} dT\, T p_{\text{first-nuc}}(T;T(t)), \tag{19}$$

然后使用等温表达式，即公式（7），在 $\langle T_{\text{first-nuc}}\rangle_{T(t)}$ 处计算 $\tau^*{}_{\text{g}}$。单晶概率的最终表达式为

$$p_{1x}[T(t)] = \left|\frac{dT}{dt}\right|^{-1}\int_0^{\infty} dT\, V_{\text{drop}} k_{\text{n}}(\rho_0,T)\exp\left[-\left|\frac{dT}{dt}\right|^{-1}\int_T^{\infty} dT'\, V_{\text{drop}} k_{\text{n}}(\rho_0,T') - V_{\text{drop}} k_{\text{n}}(\rho_0,T)\tau_{\text{g}}^*\right]. \tag{20}$$

正文中的图2展示了采用这一方法得到的预测结果与离散步进温度升降实验结果的对比。值得注意的是，这些预测不涉及任何可调参数。最慢升温速率下对 p_{1x} 的高估很可能是由于液滴发生了部分蒸发，这会使过饱和度的上升速度快于仅由温度方案所规定的速度。最小液滴中的这一效应最明显，这与上述假设一致，因为在这些液滴中，预计首次成核事件会在较低温度（因此也就是程序中较晚的时刻）发生。

D. Comparin 离散步进和连续温度升温中二次成核事件的概率 s
温度升降液滴实验

该理论预测，在我们的实验中使用的温度斜坡具有阶梯式变化特征，这显著提高了组装成单晶的概率。为了进行比较，我们可以考察温度连续变化时的情况。在这种情况下，假设初始成核事件发生在 $\langle T_{\text{first-nuc}}\rangle_{T(t)}$，且在 $t_{\text{first-nuc}}$ 之后温度继续随时间线性下降，我们必须使用式（6）来计算$\tau^*{}_{\text{g}}$。请注意，使用 τ_{g}^* 而不计算 $\tau_{\text{g}}(T)$ 仍然是合理的，因为在连续温度升温的情况下，τ_{g}对初始成核温度的依赖仍然较弱。因此，采用此程序组装成单晶的概率为

$$p_{1x}[T(t)] = \left|\frac{dT}{dt}\right|^{-1}\int_0^{\infty} dT\, V_{\text{drop}} k_{\text{n}}(\rho_0,T)\exp\left[-\left|\frac{dT}{dt}\right|^{-1}\int_{T-|dT/dt|\tau_{\text{g}}^*}^{\infty} dT'\, V_{\text{drop}} k_{\text{n}}(\rho_0,T')\right]. \tag{21}$$

图 S14 显示，在假设 $\tau_{\text{g}} \ll \Delta t$ 的情况下，采用连续方案时对 p_{1x} 的预测值始终低于采用平均升温速率相同的阶梯式方案时的预测值。此外，随着液滴体积和升温速率增加，连续方案的相对表现会下降。考虑连续方案和阶梯式方案的 τ_{g}^* 值之比即可理解这些效应；该比值始终大于 1。在初始成核事件后温度继续连续下降的情况下，在非均匀浓度分布能够通过扩散扩展至整个液滴之前，远离初始晶核处的均相成核速率实际上会增加。因此，在连续方案中，第一颗晶体的生长需要更长时间才能抑制液滴其他位置的成核；当液滴较大和/或升温速率较快时，这一现象尤为明显。

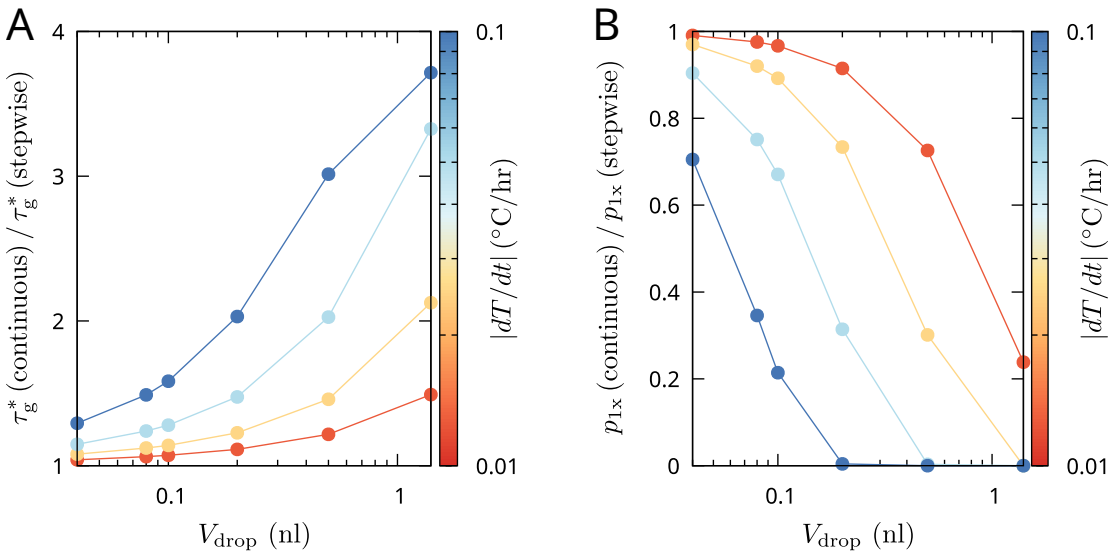


图 S14. 比较在初始胶体体积分数为 0.5% 时，采用相同平均升温速率 dT/dt 的连续温度斜坡与阶梯式温度斜坡所得到的单晶比例预测值：（**A**） τ_g^* 和（**B**）。

E. 预测最优温度斜坡方案

以上分析表明，持续时间为 $\tau_g \ll \Delta t$ 的离散步进往往会使 $p_{\text{no-sec-nuc}}$ 相较于连续方案有所增加。然而，这一理论并不适用于所有具有任意步进时长的方案。一方面，实际上可以通过将步高 ΔT 和宽度 Δt 设得极小，用离散方案来表示连续方案。另一方面，具有任意大的 ΔT 的方案实质上就是深度淬火，而我们知道，深度淬火无法实现单晶组装。这就引出了一个问题：在平均升温速率固定的情况下，设计离散步进温度斜坡方案时，最佳步高应为多少?

为了解决这个问题，我们重新审视在第 IV C 节中建立离散阶梯式程序理论时所作的关键假设。需要注意的是，斜坡开始时的绝对温度 $T(0)$ 是一个相关参数；换句话说，要精确定义离散阶梯式温度斜坡，我们需要指定 ΔT、$|dT/dt| = |\Delta T/\Delta t|$ 和 $T(0)$。然而，由于在实验中我们通常无法足够准确地得知 $T(0)$，因此，对于初始温度从均匀分布中随机选取的程序，我们实际上只能预测一系列可能结果。以下计算采用的正是这一策略。

首先，我们考察上文在比较离散步进升温与连续升温时所用的 $p_{\text{first-nuc}}$ 式（17）的连续近似精度。图 S15A 展示了在选定升温速率下，离散程序和连续程序中首次成核事件发生时的预测温度随 ΔT 的变化。对于离散程序的预测，点和误差棒分别表示 $\langle T_{\text{first-nuc}} \rangle$ 在起始温度服从均匀分布 $T(0) \in [T_0, T_0 + \Delta T)$ 时的平均值和标准差，其中 T_0 是高于熔化温度的温度。采用离散程序时，初始成核温度往往较低，不过由 $T(0)$ 差异导致的变化可能相当大。比较结果表明，对于步高最高约为 $0.1\,℃$ 的情况，连续近似式（17）很可能具有足够的精度；［即，其误差处于 $T(0)$］所导致的不确定性范围内。在这一 $\Delta T \lesssim 0.1\,℃$ 范围内，我们发现，在预期首次成核温度的平均值 $\langle T_{\text{first-nuc}} \rangle$ 处计算得到的 τ_g^*，确实在离散程序中高于连续程序，如图 S15B 所示。不过，由于平均 $\langle T_{\text{first-nuc}} \rangle$ 降低，离散程序的 τ_g^* 值在步高较大时往往会下降。

其次，我们考察用于 $p_{\text{no-sec-nuc}}$ 的等温近似是否适用于公式（20）。只有当 $\tau_g^* \ll \Delta t$时，这一近似才成立。如图 S15C 所示，当 ΔT 较大且升温速率较慢时，便满足这一条件。因此，对于步长而言，这一近似可能具有足够的准确性

大于约 0.05 ℃。

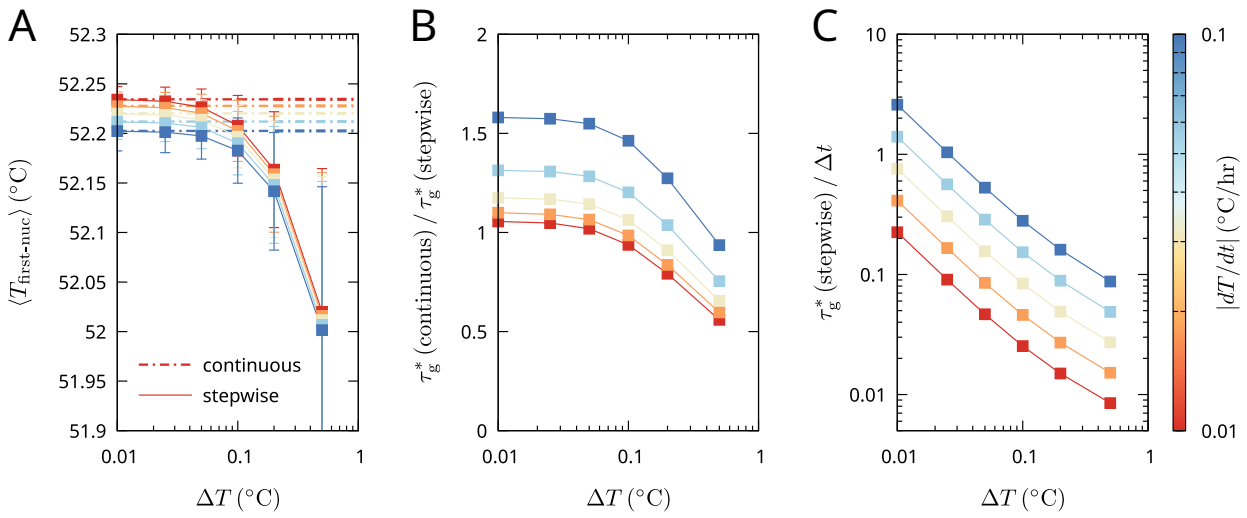


图 S15. 连续和阶梯式方案在不同步高 ΔT 下的（**A**）首次成核温度和（**B**） τ_g^*对比。误差棒表示假设起始温度呈均匀分布时的标准差。（**C**）在不同步高和升温速率下， τ_g^*与步宽 Δt 的对比。

综上，图 S15 中给出的示例计算表明，公式（20）将连续温度升温下的初始成核概率与等温方案下的二次成核概率结合起来，仅当温度步长约为 0.05 至0.1 ℃ 时才适用。如果步长小于此范围（即程序更接近连续升温），则晶体生长不能视为等温，二次成核概率也会增加。相反，如果步长大于此范围（即程序的连续性较低），首次成核事件就更可能发生在较低温度下，这意味着初始成核速率更快，因而同样会促进二次成核。因此，除了公式（20）在这一范围的步长下最为适用之外，我们还预计，在给定升温速率（或等效地，规定实验的最长持续时间）时，这些阶梯式程序获得单晶的概率最高。不过，我们应当注意，由于绝对起始温度 $T(0)$ 存在不确定性，离散阶梯式温度升温方案的结果具有更大的内在变异性，这意味着实际产率可能因实验而略有不同。

V. 晶种生长实验的理论分析

A. 识别孤立晶种与扩散限制生长

晶种生长实验使用单分散、预先组装的晶种，在过饱和度恒定的“弱”胶体颗粒浴中进行。选择退火条件，使弱颗粒仅处于中等过饱和状态，从而使晶体晶种生长，同时避免弱颗粒浴中新晶体的均相成核。与我们对液滴内后期晶体生长的讨论类似，我们预计在这些条件下，体相溶液中孤立晶种的生长受扩散限制。以含有 N_0 个颗粒的初始球形晶种为起点，在 $\alpha \gg \alpha_{\text{diff}}$ 和 $R \gg \xi$ 的极限下对方程（11）积分，得到确定性的扩散限制生长定律

$$N(t) = \left\{ \frac{2}{3} \left[\frac{3}{2} N_0^{2/3} + \frac{2\pi d D}{\phi^{1/3}} (\rho_0 - \rho_{\text{eq}})\, t \right] \right\}^{3/2}, \tag{22}$$

其中， ρ_0 和 ρ_{eq} 分别是体相中弱粒子的初始浓度和平衡浓度，时间从种晶生长实验开始时算起。在长时间极限下，当$N(t) \gg N_0$时，该表达式预测的标度律为 $N(t) \sim t^{3/2}$。

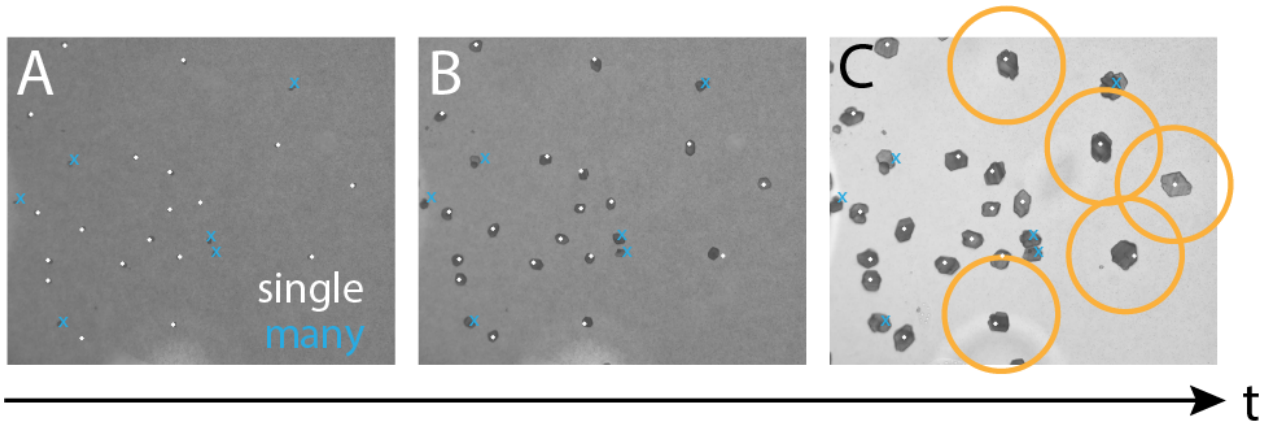


图 S16. 在晶种生长实验中，晶种的局部浓度较高会降低附近晶种的生长速率。(A) 我们首先区分单晶晶种（白点）和多晶晶种（蓝色叉号）。(B– C) 随后，将由单晶晶种生长的晶体分类：如果初始晶种与所有其他晶种之间的距离至少为晶种生长实验结束时晶体直径的 3 倍，则将其归为孤立晶体，如右侧黄色圆圈所示。孤立晶体也是最终画面中尺寸最大的晶体，这表明它们生长得最快，正如正文所述。

正文图 3C 显示，数据符合恒定过饱和度下扩散限制生长的标度律预测。然而，我们发现，如果晶种彼此过于接近，决定具体生长速率的前因子会减小。为了了解晶种之间至少需要间隔多远才能以最大速率生长，我们考察了方程 (16) 预测的浓度分布。在 $\alpha \gg \alpha_{\mathrm{diff}}$ 和 $R \gg \xi$ 的极限下（这与弱粒子浴中的生长有关），单个孤立晶体生长导致的局部颗粒浓度下降与比值 $r/R(t)$ 成反比，其中r 是晶体中心到该处的距离， $R(t)$ 是晶体当前的半径。因此，我们预测，只要某个晶体与所有其他晶种的距离至少为 $3R(t_{\mathrm{max}})$，它在整个种晶生长实验过程中就能保持有效孤立；其中 t_{max} 是实验持续时间。这样的选择可确保被判定为孤立的晶体，其远场化学势差 $\Delta\mu/k_{\mathrm{B}}T \simeq S-1$ 始终不低于体相值的 $2/3$ 。正文图 3C 所示，这一判定有效孤立晶种的标准使我们能够筛选出在种晶生长过程中保持单分散尺寸分布的晶体。图 S16 也展示了这一标准，其中同一视场内同时存在孤立和非孤立晶体。

B. 与体相溶液中等温成核和生长的比较

为强调采用我们的两步方案生长的孤立晶体具有出乎意料地窄的尺寸分布，我们将最终晶体尺寸与正文图 3C 插图中等温实验所得晶体尺寸的分布进行比较。对这一体相成核实验进行分析时，部分晶体的尺寸与种晶实验所得孤立晶体大致相当；用于此项分析的图像见图 S17。只需注意到，体相流体中过饱和度均一会导致随机成核，便可理解体相成核实验与晶种生长实验之间的差异。由于成核时间呈指数分布，不同晶体可用于生长的时间跨度差异很大。因此，最终晶体尺寸的分布极其宽泛。图 S17 中也可明显看到多晶的形成，因为初始成核事件同样会在空间中随机发生。

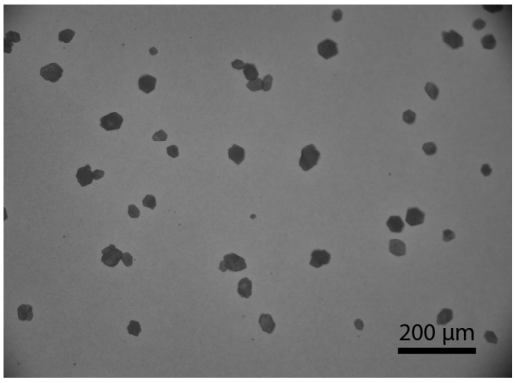


图 S17. 体相中通过等温成核与生长形成的晶体图像，与正文图 3C 中种晶生长实验的数据进行了比较。

VI. 补充图

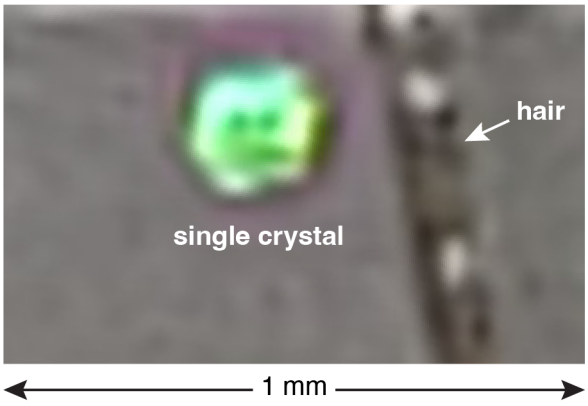


图 S18. 毛细管的手机拍摄图像，其中含有一个由直径 400 nm 的颗粒形成的大型单晶，旁边放有一根人类头发。拍摄时未使用任何中间光学元件。图像宽度为 1 mm。

---

[1] J. S. Oh、Y. Wang、D. J. Pine 和 G.-R. Yi，《用于构建胶体超结构的聚合物颗粒表面高密度 PEO-b-DNA 刷层》，《化学材料》**27**，8337（2015）。[2] A. Hensley、W. M. Jacobs 和 W. B. Rogers，《通过控制 DNA 包覆胶体的成核与生长实现光子晶体自组装》，美国国家科学院院刊**119**，10.1073/pnas.2114050118（2022）。[3] W. B. Rogers 和 J. C. Crocker，《DNA 介导的胶体相互作用的直接测量及其定量建模》，美国国家科学院院刊**108**，15687（2011）。[4] W. B. Rogers，《连接体介导的胶体相互作用的平均场模型》，《化学物理学杂志》**153**，124901 2020( )。[5] H. Fang、M. F. Hagan 和 W. B. Rogers，《二元胶体混合物中的两步结晶与固-固相变》，美国国家科学院院刊**117**，27927（2020）。[6] Y. Wang、Y. Wang、X. Zheng、 ́E. Ducrot、J. S. Yodh、M. Weck 和 D. J. Pine，《DNA包覆胶体的结晶》，Nature Communications**6**，7253（2015）。[7] J. C. Crocker 和 D. G. Grier，《用于胶体研究的数字视频显微术方法》，《胶体与界面科学杂志》**179**，298（1996）。[8] D. Chandler，*Introduction to Modern Statistical Mechanics*（牛津大学出版社，1987）。

[9] G. Wulff, 《关于晶面的生长速度与溶解速度问题》, 《晶体学杂志——晶体材料》**34**, 449（1901年）。[10] E. Auyeung、T. I. Li、A. J. Senesi、A. L. Schmucker、B. C. Pals、M. O. de La Cruz 和 C. A. Mirkin, 《DNA介导纳米颗粒结晶形成Wulff多面体》, 《自然》**505**, 73（2014年）。[11] M. N. O'Brien、H.-X. Lin、M. Girard、M. Olvera de la Cruz 和 C. A. Mirkin, 《利用各向异性纳米颗粒构筑单元和DNA键编程调控胶体晶体形貌》, 《美国化学会志》**138**, 14562（2016年）。[12] W. L. Winterbottom, 《与异质基底接触的小颗粒的平衡形状》, 《冶金学报》**15**, 303（1967年）。[13] D. J. Lewis、L. Z. Zornberg、D. J. Carter 和 R. J. Macfarlane, 《纳米颗粒超晶格的单晶Winterbottom构造》, 《自然·材料》**19**, 719（2020年）。[14] S. A. Asher、J. M. Weissman、A. Tikhonov、R. D. Coalson 和 R. Kesavamoorthy, 《晶态胶体阵列光子晶体中的衍射》, 《物理评论E》**69**, 066619（2004年）。