

带电胶体粒子结晶过程的实验研究*

刘 蕾¹⁾ 徐升华¹⁾ 刘 捷¹⁾ 段 俐¹⁾ 孙祉伟^{1)†} 刘忍肖²⁾ 董 鹏²⁾

1) (中国科学院力学研究所国家微重力实验室, 北京 100080)

2) (石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

(2005 年 11 月 8 日收到; 2006 年 4 月 28 日收到修改稿)

利用带电单分散聚苯乙烯胶体粒子, 通过自组装机理, 制备了体积百分比为 4.8% 的具有多晶结构的胶体晶体, 并用 Kossel 衍射技术和紫外可见分光光度计分别对晶体的生长过程进行了监测. 通过对 Kossel 的图像分析检测不同阶段相应的晶格结构, 发现胶体结晶过程晶体结构演变顺序为由液态—随机层结构—堆无序结构—面心立方孪晶结构到面心立方结构. 定量地确定了结晶过程中晶体不同晶面的晶面间距和晶体的晶格常数, 通过紫外可见分光光度计测量的晶体透射谱图, 计算得到 111 晶面的晶面间距和晶体的晶格常数, 与用 Kossel 衍射技术得到的结果相一致, 还发现随样品放置时间的延长, 衰减峰变窄和加深, 并向短波方向移动, 对应着晶体的晶格常数减小的现象.

关键词: 胶体晶体, 自组织, Kossel 环, 聚苯乙烯粒子

PACC: 8270D, 6150C, 6150K

1. 引 言

胶体科学经过长时间的发展, 已经成为了一门相对成熟的学科, 然而传统的研究都是集中在对无序胶体体系的研究上. 近年来, 人们开始了对有序胶体体系的研究. 胶体晶体就是一种典型的有序胶体体系, 它是单分散的胶体颗粒在胶体中自组织形成的有序结构^[1]. 事实上, 自然界中也存在胶体晶体, 其中包括许多病毒以及由二氧化硅胶体球组成的美丽的蛋白石.

一般来说, 单分散微米或亚微米颗粒, 可以按照面心立方(fcc)密堆积的模式形成胶体晶体, 这种密堆积的胶体晶体已经在很多领域得到了应用. 例如, 在颗粒间的空隙中能充填各种物质(有机、无机、金属或陶瓷等), 因而胶体晶体可作为模板, 制备各式各样的多孔材料, 并成为一种非常有用的制备有序大孔材料的方法^[2,3]. 由于这类胶体晶体的重复周期在微米、亚微米量级, 可见光(400—700nm)可在其中发生布拉格(Bragg)衍射, 使其呈现不同的颜色, 引出了这几年才出现的对光子纸等新型材料的研究, 并成为一个重要的仿生研究课题. 胶体晶体还与

光子晶体有密切关系, 作为一种新型的光学材料, 光子晶体会在很大程度上改变传统的光学器件和技术^[4,5]. 在这类胶体晶体中, 胶体粒子的体积百分比比较高, 接近于密堆积.

对于体积百分比比较低的胶体(即本研究关注的体系), 也可以形成有序结构. 这就要求粒子表面具有很高的表面电荷, 颗粒之间呈现强静电排斥力, 抑止或冻结颗粒的布朗运动, 使得胶体中的颗粒形成长程有序结构. 此时的胶体粒子类似于原子晶体中的原子, 在各自的晶格点附近振动. 人们在研究中发现, 由胶体粒子组成的晶体与通常固态晶体的摩尔弹性常数的大小十分接近, 用摩尔表示的融解潜热的量级也很接近, 据此推测胶体粒子之间的相互作用能应该与原子体系的有大小相同的量级. 因此这类胶体晶体可以作为放大的晶体模型用来研究固体晶体的成核和生长过程. 对于原子晶体来说, 由于原子分子太小, 观察它们的运动和相互作用十分困难, 而且成核过程的发生是在比 10^{-10} s 还小的时间量级上, 因此很难观察研究. 而对胶体晶体这个量级可扩大到数分钟, 甚至几小时的量级, 对成核过程的观察研究就成为可能. 由于胶体粒子比原子大得多, 在观察的空间和时间上的分辨率都有几个数量级的

* 国家自然科学基金(批准号: 20473108, 10432060)及中国科学院创新工程资助的课题.

† 通讯作者, E-mail: sunzw@imech.ac.cn

放大,可以使用的测试手段就丰富得多,从而可以对它们进行更方便、有效的研究,此外,胶体体系还呈现了凝聚态物质的许多相态,胶体颗粒的尺寸大小,表面性质,颗粒之间的相对作用力都可以人为地控制和变化,因此胶体分散体系是研究液体、固体的有序结构,相变及相稳定性的理想模型^[6].

对于体积百分比比较低的胶体形成的胶体晶体,Vanderhoff^[7]对其结晶过程做了最早的研究,发现颗粒之间的距离大于其直径的5倍,说明晶体的形成是由于静电排斥力而不是由 van der Waals 引力导致的,Hachisu^[8]等在此基础上研究了胶体中离子强度和胶体颗粒的体积分数对无序到有序相变的影响,Sogami 和 Yoshiyama^[9,10]用 Kossel 技术研究了胶体晶体结构的演变规律.然而,他们在文章中使用了不同体系参数(如表面电荷密度,杂质离子浓度,粒子大小,体积分数.这些体系参数,都是直接影响晶形和晶格常数的决定性因素)的样品,而对同一种体系参数的样品,他们最多只观察了两步的结构转变,而没有对同一种胶体形成的胶体晶体的结构变化做长时间的系统跟踪观察.这样,晶体结构的变化也有可能是由于体系参数的不同而引起的,并不能完全体现胶体晶体的结构随时间的演变过程.另外,对于同一种胶体晶体来说,在生长过程中,不仅晶体结构发生变化,即使结构相同,其晶体的参数也会随时间变化.由于该文献使用的小球性质或者体积分数不同,就无法对同一胶体晶体在生长过程中的晶体参数的变化进行研究.

本文针对同一种样品在特定的体积分数下(体积百分比为4.8%,具有高表面电荷的聚苯乙烯胶体)形成的胶体晶体,利用 Kossel 衍射技术并结合透射谱图分析对这一特定体积分数的胶体晶体的生长过程进行了系统地跟踪观察和研究,不仅分析了晶体生长过程中晶体结构的演变,而且还对不同晶面间的晶面间距和晶格常数的变化趋势做了详细的讨论,还对这两种不同的表征方法的结果进行了比较,实验结果显示了胶体晶体在生长过程中晶格常数不断减小的现象.

2. 实 验

2.1. 样品制备

胶体晶体的形成也就是胶体颗粒由无序排列向有序排列转化的过程,它是颗粒之间的相互作用能

(U_0)和热能($k_B T$)共同作用的结果,当 $U_0/k_B T$ 大于某个临界值时,胶体颗粒由无序排列向有序排列转化,对于在低离子浓度的水介质中的胶体颗粒,颗粒之间的相互作用能(U_0)主要是屏蔽库仑势能(Yukawa 势能)^[11,12]所引起的静电排斥力.Yukawa 势能的表达式为

$$V(r) = V_0 \frac{\exp(-r)}{r}. \quad (1)$$

为了增加胶体颗粒之间的静电排斥力,一般可以从两方面进行,一是提高小球的表面电荷密度,二是降低溶液中杂质离子浓度.比如,在制备聚苯乙烯小球时,调整苯乙烯磺酸钠用量,使小球带有比较多的磺酸基,就可以有效地提高小球的表面电荷密度.应用离子交换树脂等,可以减少胶体溶液中额外杂质离子的存在.杂质离子浓度的降低可以使得双电层厚度变大,排斥力的作用范围加大,有利于在低体积百分比的条件下形成有序结构.

本实验以直径为131nm,表面电荷密度为 $6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的单分散苯乙烯/苯乙烯磺酸钠共聚微球为原料.将制得的聚苯乙烯颗粒经过去离子处理直至溶液的电导降到很低.处理后的聚苯乙烯悬浮液用去离子水稀释至一定浓度,在放置聚苯乙烯悬浮液的玻璃瓶中加入树脂(AG 501-X8(D))以去除悬浮液中剩余的离子,聚苯乙烯悬浮液出现虹色后,将悬浮液引入特制的玻璃样品池中($1 \times 10 \times 45\text{mm}$).密封后在室温下垂直放置,自组装形成胶体晶体.

2.2. 实验原理和装置

2.2.1. Kossel 衍射技术原理

Kossel 衍射技术是德国学者 Kossel^[13]在1934年对Cu单晶进行衍射实验中发现的,他是用高能聚焦电子束轰击Cu单晶试样,在试样轰击点处产生一个点发散X射线源,样品中一些晶面与点发散X射线满足布拉格衍射条件,形成Kossel环.Clark, Hurd 和 Ackerson^[14,15]首先将Kossel衍射技术应用在胶体晶体上,由于胶体颗粒的大小比原子大三个数量级,所以利用激光为光源,经过小孔过滤,照射样品,在样品内部(晶体的晶界处)的各向同性散射形成点发散光源,样品中一些晶面与点发散光线满足布拉格衍射条件,形成明暗曲线即Kossel环.通过对Kossel图像的分析可以得到胶体晶体的晶体结构,相变过程及晶体的晶格常数等信息,因此对于单分散聚苯乙烯胶体乳液自组装生长形成有序结构的研究,Kossel衍射技术是重要的分析方法.原理如图1^[16].

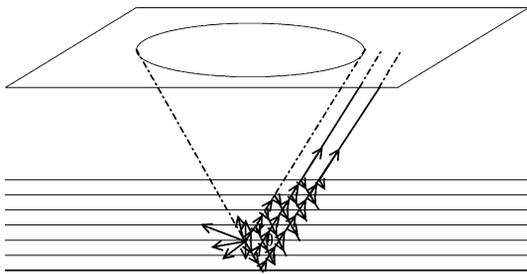


图1 Kossel 衍射技术原理图(激光在样品内部的各向同性散射形成点发散光源,布拉格角为 θ 的光束产生衍射不能通过晶格,在成像屏上形成 Kossel 环)

2. 2. 2. Kossel 环观测装置

图2为 Kossel 环成像装置示意图,激光光源(Ar: $\lambda_{air} = 532\text{nm}$)穿过小孔($d = 1.0\text{mm}$)照在胶体晶体的晶界无序区域,使得很细的一束激光发散形成点光源,当试样中某一晶面满足衍射条件时,在成像屏上出现 Kossel 环。

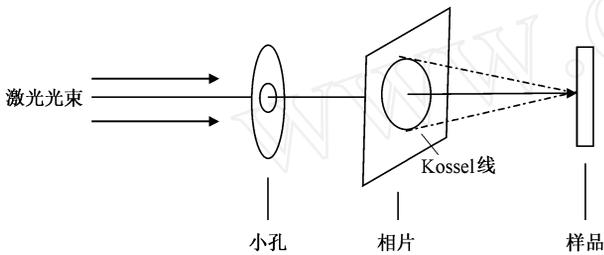


图2 Kossel 环成像装置示意图

3. 结果与讨论

样品刚放入样品池中,用 Kossel 衍射技术并没有发现衍射图案,放入几天后在结晶的初期仅有一

个圆环出现(如图3),它对应的是和激光入射方向平行的倒易点阵矢量,这个圆环对应着是晶体生长后期面心立方结构里的 111 晶面,根据公式 $G_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \cos \theta_{hkl}$; $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ 计算得出 111 晶面间距为 252.2nm,晶格常数为 436.9nm. 根据 Warren^[17]在对无定型石墨结构研究中发现的随机层结构,我们可以从实验得出的 Kossel 图像分析得到胶体晶体呈现了随机层结构。

样品放置 31 天后,随着胶体有序度的增加,出现了六条新的与 111 面衍射环相交的 Kossel 线,如图4所示,图形为六重对称,符合面心立方结构特征.对应晶面的密勒指数分别为 200, 200t, 002, 002t, 020, 020t, 其中 t 代表对应的孪生晶面. 根据 Yoshiyama 提出的三点法对图像进行分析,(结果见表1)得到 111 面的晶面间距为 250.2nm,由此算出晶体的晶格常数为 433.3nm. 同时,计算得到的 200, 200t, 002, 002t, 020, 020t 晶面间距大致相等,根据它们计算得到的晶格常数的平均值为 435.8nm,这一结果和由 111 面衍射环算出的晶格常数几乎相同,进一步证明了六条对称曲线对应的晶面为 200, 200t, 002, 002t, 020, 020t 晶面. 根据 Kossel 图像可以判定胶体晶体已经形成了堆无序结构,即二维六角密堆积层 A, B 和 C 层以一定的随机性排列^[18].

样品放置 36 天后,图形基本没有太大变化,只是六条对称曲线向 111 圆环外移动(见图5),表明胶体晶体依然是堆无序结构,由图计算发现 111 面的晶面间距减小为 246.5nm,晶格常数为 426.9nm. 根据 200, 200t, 002, 002t, 020, 020t 晶面间距计算得到的晶格常数的平均值也减小为 421.1nm.

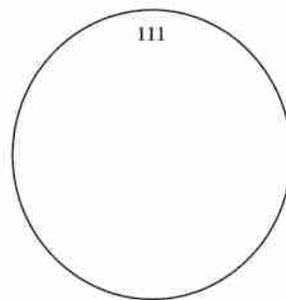
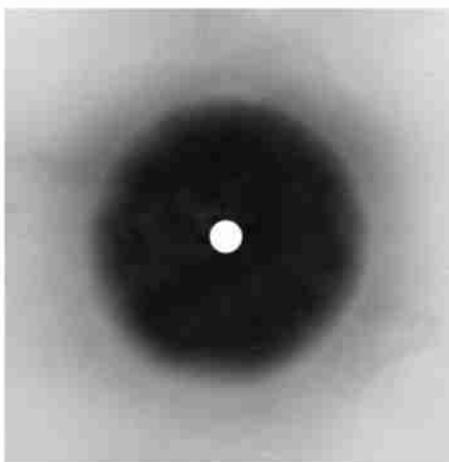


图3 样品放置 3 天后的 Kossel 衍射图

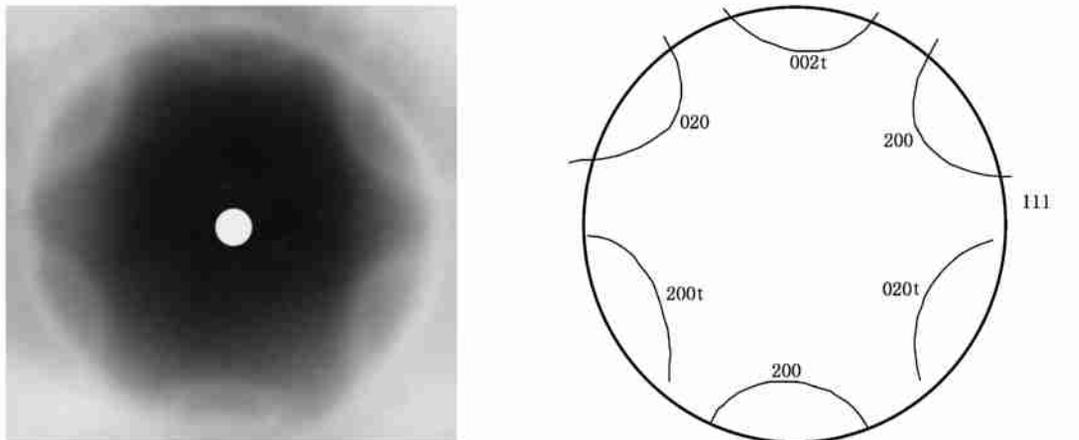


图 4 样品放置 31 天后的 Kossel 衍射图

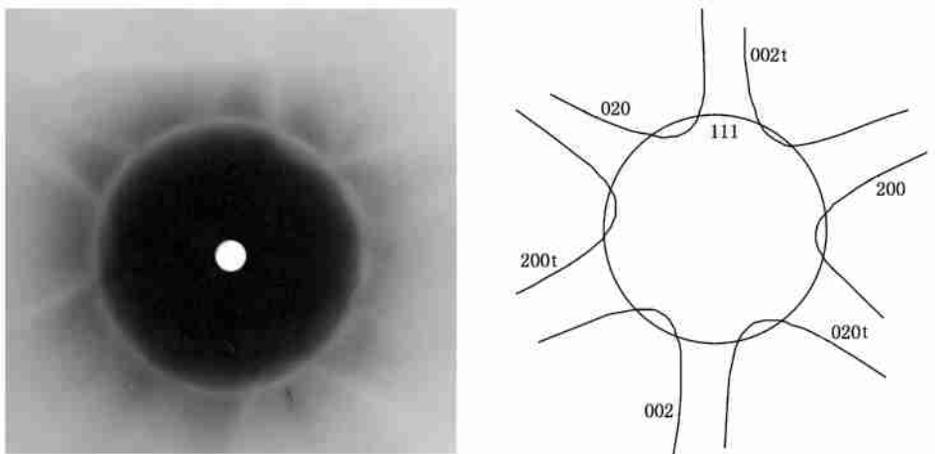


图 5 样品放置 36 天后的 Kossel 衍射图

样品放置 51 天后,我们发现六条对称曲线已经移至 111 圆环外(见图 6),由图计算发现 111 面的晶面间距继续减小为 236.9nm,晶格常数为 410.2nm. 根据 200, 200t, 002, 002t, 020, 020t 晶面间距计算得到的晶格常数的平均值进一步减小为 409.5nm.

图 7 表示的是样品放置 66 天后,胶体晶体的衍射图像,由图可以看出 Kossel 图像有了很大的变化,在原先六条对称曲线内分别有新的 Kossel 线产生,它们同样呈六重对称,对应于等效晶面 $\{\bar{1}11\}$ 和 $\{\underline{1}\bar{1}\bar{1}\}$,这里下划线代表孪生等效晶面,对图分析得

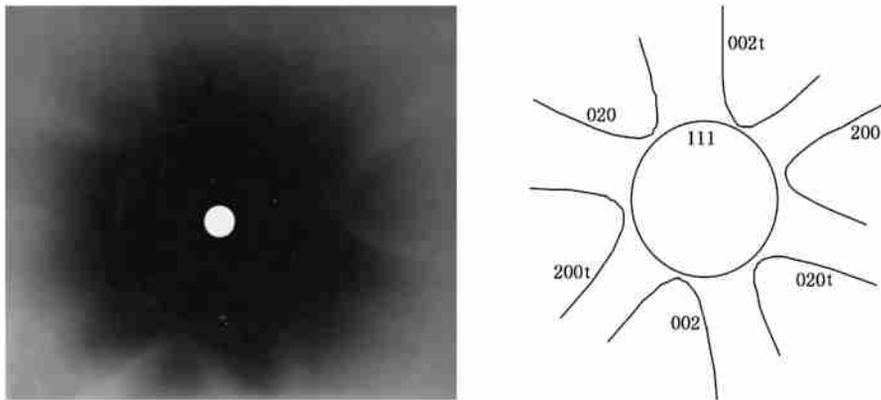


图 6 样品放置 51 天后的 Kossel 衍射图

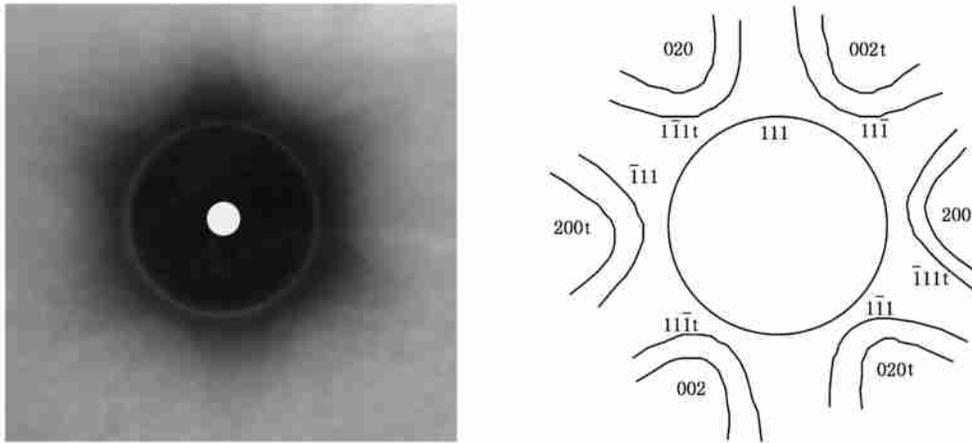


图7 样品放置 66 天后的 Kossel 衍射图

出 111 面的晶面间距为 232.2nm, 由此算出晶体的晶格常数为 402.2nm. 根据 {200}, {200} 晶面间距计算得到的晶格常数的平均值为 414.1nm, 和由 111 面算出的晶格常数有微小的差异. 同时, 由图 7 算出的 $\{111\}$ 和 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 晶面的晶面间距也几乎相等, 根据它们得到的晶格常数的平均值为 385.7nm, 这比由 111 面算出的晶格常数略小. 根据晶体的 Kossel 图像可以进一步判定晶体生长成面心立方孪晶结构^[19], 即二维六角密堆积层 A, B 和 C 层以 ABCAB CBA CBA ... 一定的规律性排列.

在用 Kossel 衍射方法研究晶体内部结构的同时, 我们还利用紫外可见分光光度计对处于生长不同时期的胶体晶体进行光谱扫描 (400—900nm), 见图 8, 由图可知, 在生长初期, 样品在 670nm 处有一个衰减峰 (ϵ), 它对应于胶体晶体 111 晶面上的 Bragg 衍射. Bragg 定理表明, 在法线上, $\epsilon = 2n_e \times d$,

其中 d 为晶面间距, n_e 为胶体晶体的有效折射率, n_e 与晶体的体积分数 有关, 可由公式 $n_e = 1.332 + 0.268 \times 10^2$ 算出. 由样品衰减峰位置的波长可判断晶体刚形成阶段 111 面的晶面间距为 253nm, 晶体的晶格常数为 438nm. 随着样品放置时间的延长, 衰减峰变窄和加深, 说明晶体中的缺陷越来越少, 改善了晶体的光子带隙特征, 而衰减峰的位置也向短波方向移动, 对应着晶体的晶格常数的减小, 一个多月后 111 面的晶面间距和晶格常数分别减少为 247nm, 428nm. 这一结果给出的晶格常数与用 Kossel 线计算出的结果基本相当.

Kossel 线和分光光度计的实验结果显示了晶体的晶格常数在生长过程中不断减小, 晶体中的缺陷也在不断减少. 这些结果表明, 在晶体生长初期, 形成有序结构的粒子较少, 粒子之间的距离比较大, 导致晶格常数也大, 此时很多粒子并未达到平衡位置,

表1 不同时间下样品的晶格常数和结构

样品序号	FCC 晶面	晶面间距/nm	晶格常数/nm	结构
1(3天)	111	252.2	436.9	随机层结构
2(31天)	111	250.2	433.3	堆无序结构
	{200}, {200}	217.9	435.8	
3(36天)	111	246.5	426.9	堆无序结构
	{200}, {200}	210.5	421.1	
4(51天)	111	236.9	410.2	堆无序结构
	{200}, {200}	204.8	409.5	
5(66天)	111	232.2	402.2	面心立方孪晶 结构
	{200}, {200}	207.1	414.1	
	$\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$	222.7	385.7	

晶体中有较多的缺陷；随着放置时间延长，一部分起初未形成有序结构的粒子也逐渐参与到有序结构中，使胶体晶体中晶面间距缩小，同时有越来越多的粒子达到平衡位置，有序化程度提高，减少了晶体内部的缺陷，致使 Bragg 衍射峰蓝移和 Kossel 图像中 {200}、{200} 晶面的 Kossel 曲线的外移。

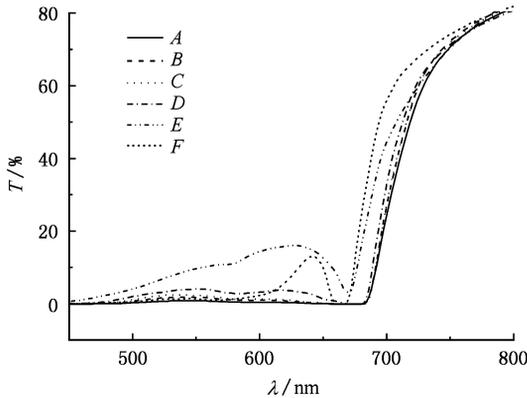


图 8 样品的透射率-波长光谱图(A 为 3 天后样品；B 为 5 天后样品；C 为 7 天后样品；D 为 15 天后样品；E 为 30 天后样品；F 为 36 天后样品)

表 2 给出了样品最近邻胶体粒子之间的距离 (d) 和晶格常数 (a) 理论值和实验值，其中实验值 1 是利用 Kossel 技术测量得到的值，而实验值 2 是利用透射光谱法测量得到的。对于规则排列的面心立方结构晶体，由于一个立方晶胞中含有 4 个粒子，因此可推导出公式 $d/R = 1.81 \cdot a^{-1/3}$ ，其中 d 是最近邻胶体粒子之间的距离， R 是粒子半径， a 是胶体粒子的体积分数，理论上估算出样品最近邻胶体粒子之间的距离为 325.6nm，晶格常数 (a) 为 460.6nm，在表 2 中以理论值 1 表示，这一结果比实验值稍大，说明胶体在形成有序结构时在有序区域粒子之间距离的缩小，相应的在无序区域粒子之间距离变大，有可能是由于颗粒之间不仅存在着强的静电排斥力还有一定的长程弱吸引力的影响^[20]。Ishikawa 等讨论了双电层厚度是形成胶体晶体的关键因素^[21]，理论值 2 表示的是通过双电层厚度算出的颗粒之间的有效距离 (d_{eff})，这里 $d_{\text{eff}} = 2(l_{\text{DH}} + R)$ ， l_{DH} 是颗粒的双电

层厚度， R 是颗粒的半径。如果用 d 代表粒子间的真实距离，当 $d_{\text{eff}} \ll d$ 时，胶体颗粒呈气态分布； $d_{\text{eff}} \approx d$ ，胶体颗粒呈液态分布； $d_{\text{eff}} > d$ ，胶体颗粒形成有序结构，晶体形成^[22]。我们根据测得的样品电导率 (6.0μS/cm 左右)，计算得到的样品中杂质离子的浓度，代入公式 $l_{\text{DH}} = \left[\frac{e^2 n_i Z_i^2}{k_B T} \right]^{-1/2}$ 可以算出胶体颗粒的双电层厚度，其中 e 是一个电子的电量， n_i 是溶液中 i 离子的浓度， Z_i 是 i 离子价数， ϵ 是介质的介电常数， k_B 是玻尔兹曼常数， T 是温度。由计算得到的双电层厚度进一步得到颗粒之间的有效距离，也就是表中的理论值 2。因为考虑到样品放入离子交换树脂后，样品的电导率有可能在测得的样品电导率和去离子水的电导率之间变化，因此我们算出的颗粒之间的有效距离的取值在一定范围内，对比理论值 2 和实验值，发现理论值 2 也比实验值大，说明胶体颗粒能够形成有序结构。

4. 结 论

本研究利用单分散聚苯乙烯胶体乳液的自组装生长技术制备了体积百分比为 4.8% 的胶体晶体，借助 Kossel 衍射技术和紫外可见分光光度计分别对晶体的生长过程进行了检测。通过 Kossel 衍射技术发现胶体结晶过程晶体结构演变顺序为液态—随机层结构—堆无序结构—面心立方孪晶结构—面心立方结构。本文还利用紫外可见分光光度计，对晶体不同阶段的透射率曲线进行测量得到了晶体的晶格常数，和用 Kossel 线计算得到的结果相一致。这两种实验方法的结合还显示了晶体的晶格常数在生长过程中不断减小，晶体中的缺陷也在不断减少。说明晶体生长过程中，形成晶体的粒子数目在增多，有越来越多的粒子达到平衡位置，减小了晶格常数，并减少了晶体的缺陷。可以看出，Kossel 线和分光光度计的结合可以对胶体晶体生长过程的不同阶段的各种晶体参数进行有效的监测，是研究胶体晶体生长的有效手段。

表 2 最近邻胶体粒子之间的距离 (d) 和晶格常数 (a) 的实验和理论值

	理论值 1	理论值 2	实验值 1	实验值 2
d/nm	325.6	315.0—460.0	308.9—284.4	309.7—302.6
a/nm	460.6	445.0—650.6	436.9—402.2	438.0—428.0

- [1] van Blaaderen A, Ruel R, Wiltzius P 1997 *Nature* **385** 321
- [2] Velev O D, MLenhoff A 2000 *Curr. Opin. Colloid & Interface Sci.* **5** 56
- [3] Yi G Y, Dong P, Wang X D, Liu L X, Chen S L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3311 (in Chinese) [仪桂云、董鹏、王晓冬、刘丽霞、陈胜利 2004 *物理学报* **53** 3311]
- [4] Sumioka K, Kayashima H, Tsutsui T 2001 *Adv. Mater.* **14** 1284
- [5] Cassagneau T, Caruso F 2002 *Adv. Mater.* **14** 1629
- [6] Velikov K P, Christova C G, Dullens R P A 2002 *Science* **296** 106
- [7] Vanderhoff J W, Van den Hul 1970 *J. Th. G. P.* **15**. Decker New York
- [8] Hachisu S, Kobayashi Y, Kose A 1973 *J. Colloid Interface Sci.* **42** 342
- [9] Yoshiyama T 1986 *Polymer* **27** 827
- [10] Sogami I S, Yoshiyama T 1990 *Phase Transit.* **21** 171
- [11] Russel W B, Saville D A, Schowalter W R 1989 *Colloidal Dispersion* (Cambridge)
- [12] Oxtoby D W 1990 *Nature* **347** 725
- [13] Kossel W, Loeck V, Voges H 1935 *Zeit. fur Physik* **94** 139
- [14] Clark N A, Hurd A, Ackerson B J 1979 *Nature* **281** 57
- [15] Ackerson B J, Clark N A 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 123
- [16] Carlson R J, Sanford, Asher A 1984 *Applied Spectroscopy* **38** 297
- [17] Warren B E 1941 *Phys. Rev* **59** 693
- [18] Wilson A J C 1942 *Proc. Roy. Soc. London A* **180** 277
- [19] Asher S A, Weissman J M, Tikhonov A 2004 *Phys. Rev. E* **69** 066619
- [20] Yoshiyama T, Sogami I 1984 *Phys. Rev. Lett.* **26** 2153
- [21] Ishikawa M, Okubo T 2001 *J. Crystal Growth* **233** 408
- [22] Okubo T, Tsuchida A 2002 *Forma* **17** 141

Crystallization of charged colloidal particles : an experimental study *

Liu Lei¹⁾ Xu Sheng-Hua¹⁾ Liu Jie¹⁾ Duan Li¹⁾ Sun Zhi-Wei^{1)†} Liu Ren-Xiao²⁾ Dong Peng²⁾

1) (NML, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

2) (State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102249, China)

(Received 8 November 2005; revised manuscript received 28 April 2006)

Abstract

Colloidal crystals are fabricated through a self-assembly process of monodispersed polystyrene particles. Evolution of colloidal crystal structures is analyzed by Kossel diffraction technique and UV-Vis spectrophotometer. According to the changes in the Kossel patterns we find the crystal structures change with passage of time and experience successively the following stages: liquid state-random layer structure-stacking disorder structure-fcc with (111) twin-normal fcc structure. The plane distances of different crystal planes and the lattice constants are also determined in this study. The 111 plane distances and the lattice constants evaluated according to the measurement of transmission spectrum are in accordance with the results by the analysis of Kossel line. In addition, it was found that the peaks of the transmission spectrum become sharper and shift considerably toward shorter wavelength during the crystal evolution, showing the lattice constants become smaller.

Keywords: colloidal crystal, self-assembly, Kossel line, polystyrene particles

PACC: 8270D, 6150C, 6150K

* Project Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20473108 and 10432060), and the Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences.

† Corresponding author. E-mail: sunzw@imech.ac.cn