瓶中彩虹：通过可聚合多重乳液颗粒设计实现微光学效应

Naresh Yandrapalli[ab*]、Baris Kumru[a]、Tom Robinson[b*]、Markus Antonietti[a]

[a] 马克斯·普朗克胶体与界面研究所，胶体化学系，Am Mühlenberg 1, 14424 波茨坦，德国 [b] 马克斯·普朗克胶体与界面研究所，理论与生物系统系，Am Mühlenberg 1, 14424 波茨坦，德国

引言

在自然界中，结构色的生成基于光传播的选择性，这种传播与处于光波长范围内的物理结构相关[1]。这些虹彩结构色意义重大[2]，但在实验中不易控制，因此难以应用。本研究采用微流控技术制备可聚合双重乳液，它们不仅能够产生已知的透镜效应[3]，还可实现白光的光谱分离。在此，构成乳液的折射率各异的液体形成了虹彩色图案。聚合后，乳液内核发生塌缩，使聚合物微球上形成弯曲凹面。有趣的是，光沿曲面传播时会发生全内反射，随后在聚合微球的出射结构上产生近场干涉[4]。这些能够生成色散的结构化聚合物颗粒可用于光学器件、显示器，甚至传感技术。

Main

从天空中光环的形成，到各种生物体上可见的绚丽夺目的色彩，人类已经认识到，材料可以通过其结构控制光

——这些结构／结构材料存在于自然界中，并在自然界中演化而来。我们不断发现，日常所见的虹彩光谱，无论是色彩斑斓的蝴蝶，还是鸟类羽毛，大多都源于微米尺度材料结构[5,6]。吸收、反射和折射等简单物理现象，以及由光与物质相互作用产生的衍射和干涉，可以结合起来，形成复杂的结构色生成方式 [5]。对光与微结构之间的物理相互作用进行分类，发现了薄膜干涉[7], 多层膜干涉[8], 衍射光栅[9], 散射（相干与非相干）[10] 和光子晶体衍射[11] 等过程，它们共同形成了自然界中观察到的结构色[12]。近期，Goodling 等人证明，由两种折射率不同的材料形成的凹面界面（η）会使光发生相互作用，并因全内反射光线之间的干涉[4]而产生结构色。这表明，两种折射率不同的材料形成具有一定曲率的简单界面，便可产生虹彩色。

我们的结果表明，采用高折射率油层制备的水包油包水（W/O/W）双重乳液——苯乙烯（η-1.516）两侧均与水（η-1.333）接触——能够产生具有光谱分离的虹彩色，类似于光环中观察到的现象[13]，但复杂性更高；同时仍可利用其聚光效应[14]。本文制备的双重乳液包含一个水相内核，外覆一层苯乙烯，并分散于连续水相中（见图1），由0.5 wt%的F108表面活性剂稳定。由于这两种液体的折射率不同，光会根据两种液体的分层情况发生折射和反射。自然界中观察到的光谱色散或彩虹，是光与空气中的水滴相互作用所产生的效果；然而，双重乳液（此处为W/O/W）中水相-油相-水相-油相-水相的分层会产生类似的色散，随后光谱波长汇合，形成结构着色（图1(b)）。扩散结构色的Z轴层叠图

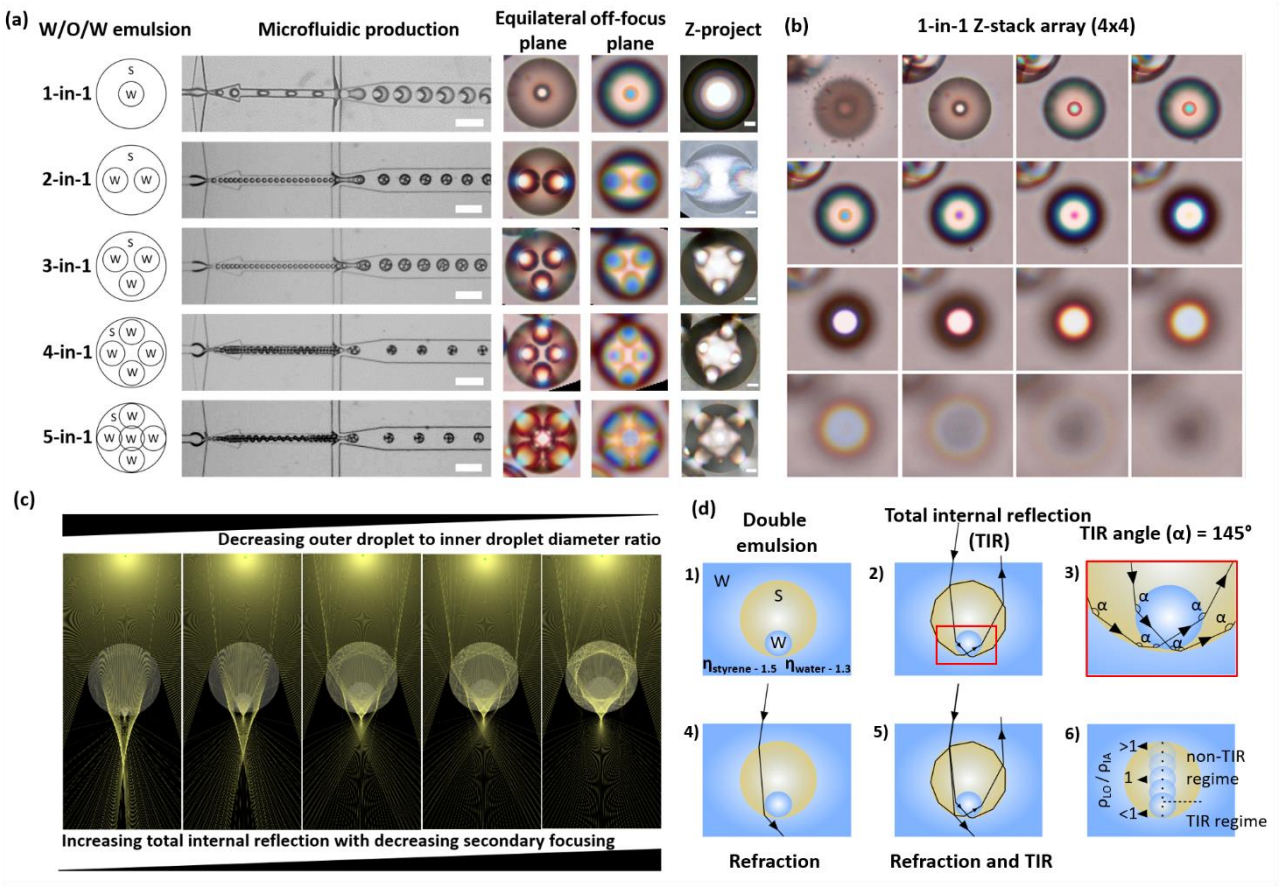


图1：液体乳液的微流控生成。(a) 双重乳液和多核乳液的制备，展示了不同尺寸的内核（比例尺–200 μm），以及乳液在赤道面和离焦平面（赤道面下方30 μm）上散射光呈现的虹彩，以及沿内核z轴观察到的强光斑（比例尺–10 μm）。(b) 单核乳液散射光的明场 z 轴堆栈图，每个切片间隔10 μm（从左上至右下）。(c) 单核乳液的二维光线追迹，内层液滴尺寸各异（直径为5、10、30、40和50 μm），展示其对焦距和全内反射（TIR）的影响。(d) 单核乳液示意图，展示折射、全内反射以及内层液滴与外层液滴密度对全内反射的影响（黑色箭头表示单一波长光的传播方向）。S表示苯乙烯相，W表示水相。

补充视频1展示了 1-in-1 水包油包水双重乳液产生的色彩，光线追踪模拟则呈现出清晰的光谱分离（见补充视频2）。如图1d(4)示意图所示，来自光源的光线穿过双重乳液时，首先在由

外水相溶液和油层形成的第一个凸界面处发生折射，并在穿过油滴内水相内核时，经过第二个凸界面再次发生折射。得益于乳液的球形构型，单条光线穿出乳液时至少会发生两次、最多会发生四次折射（1d）。因此，与单一乳液相比，会形成更复杂的色彩。

我们的观察表明，这些双重乳液的聚焦效应也十分显著（见图 1c）。此前关于发散光线穿过低折射率内核、而内核被高折射率液体包围的研究中，并未观察到这一现象[3]。此外，点光源发出的光线穿过本研究中的乳液后会产生双重聚焦——一处紧邻双重乳液下方（由穿过内水相核的光线形成），另一处则距离更远（由穿过乳液其余部分的光线形成）（见补充图 S2 ）。与此一致，双重乳液的 Z 轴堆叠图像确实显示，在乳液正下方有一个亮点，这是散射光在乳液之后聚焦所致（另见补充视频1以及图 1(a) 中的 Z 轴投影）。对于内水相核直径等于或大于水包油包水乳液直径半径的双重乳液，第二个焦点会消失（见图 1c）。这是因为，原本会形成第二个焦点的光线此时经过较大的内水相核折射后，会汇聚到主要聚焦区域。随着水相内滴尺寸增大，主要聚焦区域的强度也随之增加，这一现象印证了上述解释（图 1c）。

先前研究表明，光在等间距液体或透明材料交替层中的折射与多层干涉有关[8]。本文所述的双重乳液中观察不到这一现象。内层水滴的密度高于油相（20 oC 时为 ρ = 0.9982 g/mL，而油相为 ρ = 0.909 g/mL），因此会沉降至油滴底部（图 1d(1)），导致各层间距不等，并使峰值反射率降低[8]。当光从高折射率介质进入低

折射率介质时，结合界面的曲面形态[4]，，在特定入射角下可能发生光的全内反射（TIR）；这一现象可从二维光线追迹结果（图 1c）中观察到，并在示意图（图 1d(2)）中呈现。只有入射角（α）为 ~145° 的折射光线，才能穿过内水相核，并在苯乙烯（高折射率）与外层水溶液（低折射率）之间遇到凹面界面时发生全内反射（图 1d(3)）。根据图 1d(6) 的光线追迹数据绘制的示意图显示，当 $\rho_{styrene}/\rho_{water}$ 小于 1 时，会出现密度依赖的全内反射；数值大于 1 时则不会发生全内反射。这表明，如先前所示，要利用全内反射，具有高折射率外层和低折射率内层的双重乳液应采用相反的密度关系。[4]

与双重乳液类似，由同一单入口微流控装置生成的水包油包水双重乳液中含有多个内层液滴的乳液（见方法）确实呈现出光散射和虹彩色（图 1a）。本研究利用聚二甲基硅氧烷在特定溶剂（如苯乙烯）存在下的溶胀性，使得通过单入口微流控设计制备此类多核乳液成为可能。[15,16] 聚二甲基硅氧烷吸收苯乙烯后发生溶胀，导致通道宽度变窄，尤其是在形成水包油（W/O）液滴的第一个交叉处。通过仔细调节流速，可以利用相同的器件设计制得含有多个内核的水包油包水乳液（见图 1a 和补充视频3）。若没有这样一种可靠的系统，就必须制造通道宽度各异的多种器件设计。所有这些多核乳液（2-in-1、3-in-1、4-in-1 和 5-in-1）中观察到的光散射，均以 Z轴堆栈切片阵列的形式展示于补充图 S1 中，并见补充视频4、5 和 6。在任意给定的 Z轴切片上，不同类型多核乳液所呈现的光散射相似。在此类多核乳液中，一个内层液滴产生的光散射不会对另一个内层液滴产生可观察到的影响。此外，每个内层液滴内部及周围的虹彩

均得以保留。只有当内层液滴位于同一平面（底部），而不是上下堆叠时，才可能出现这种情况（见补充图 S2 中的光线追迹数据）。尽管此前已有关于含多个内层液滴的乳液形成的报道，但其光散射和高虹彩特性此前从未得到探究。[17,18]

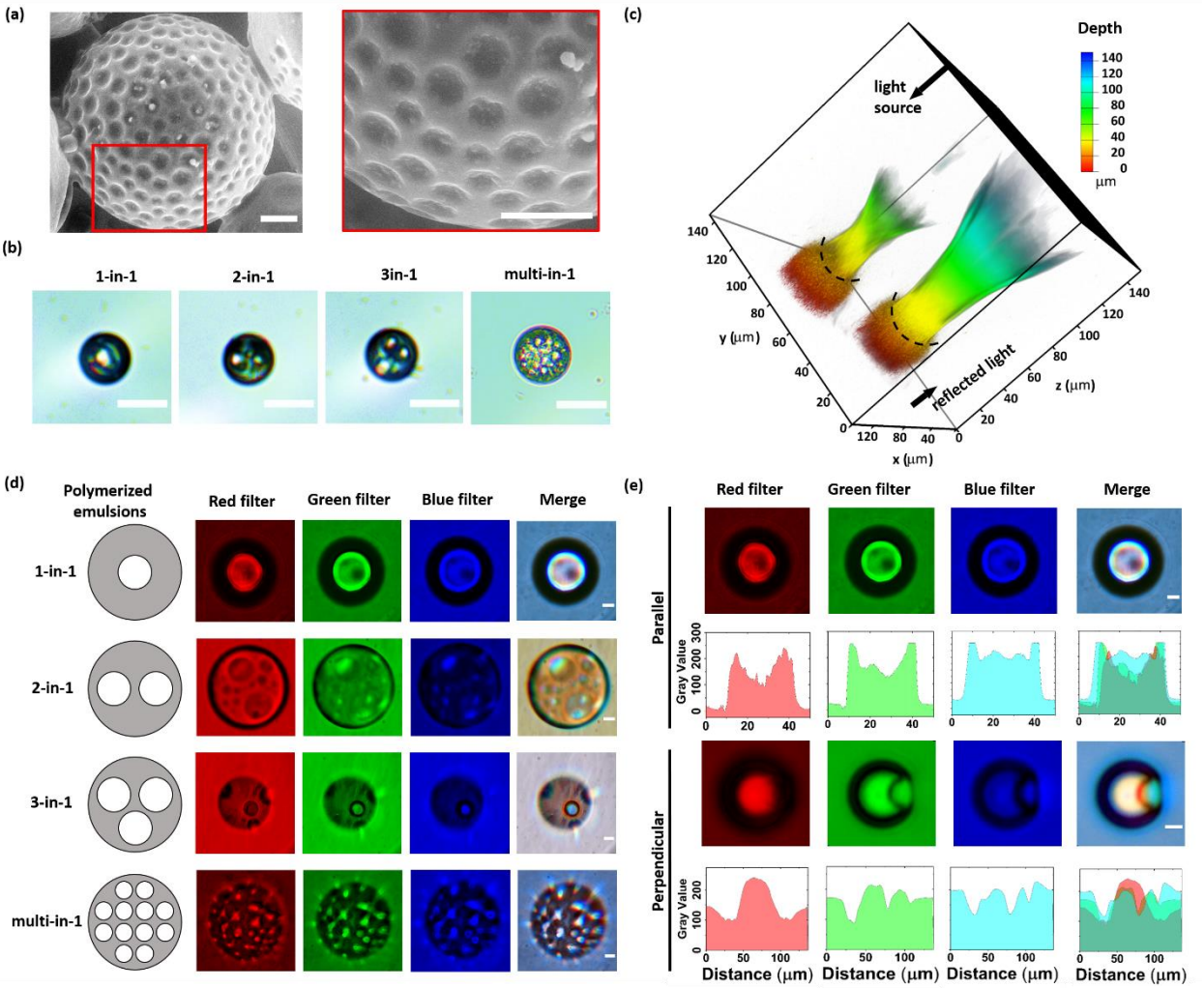


图 2：聚合乳液的光散射。（a）聚合多核乳液的电子显微图，插图显示微球曲面的特写（比例尺 – 10 μm）。（b）具有不同数量内核的聚合乳液的明场图像（比例尺 – 50 μm）。（c）两个朝向光源的聚合 1-in-1 乳液曲面反射光的共聚焦三维重建。弯曲的虚线表示微粒凹面的表面边界。（d）聚合多核乳液的彩色图像，显示曲面反射光的光谱色散（比例尺 – 10 μm）。（e）色散反射光的光谱分离

来自与光源呈 0°（平行）和 90°（垂直）角排列的聚合 1-in-1 乳液的曲面（比例尺 – 10 μm）。

随后，我们进一步探索了在双核和多核乳液中聚合苯乙烯的可能性，旨在将其中一些效果保留在更稳定的聚合物结构中。我们已证明，微流控可用于生成尺寸均一的空心微球 [19]。然而，除非单个微球或空心微球具有透明性、表面图案化[20] 或规则排列形成所谓的光子球[21]，否则无法产生结构色/虹彩色。

在本研究中，将上述制备的以苯乙烯为油相的双重乳液和多核乳液进行聚合，生成具有透镜状曲面的微球。与需要稳定内水相核才能形成中空聚合物微球不同，如图 2 所示，带有凹陷凹坑的微球由不含任何表面活性剂的内部水相核制成。本研究使用的表面活性剂 F108 是一种三嵌段共聚物，由两个聚丙烯疏水嵌段和一个位于中央的亲水聚环氧乙烷嵌段组成。已知它能沿两个水相液滴形成相当稳定的嵌段共聚物双层，类似于细胞膜中的脂质[22]。然而，若内水相核中没有表面活性剂，就只有一层表面活性剂稳定乳液界面。我们推测，在聚合过程中，单层结构失稳可能会导致球形聚苯乙烯微球上形成凹陷凹坑，因为内水相核会与外部水溶液融合（示意图见补充图 S3）。这些聚合物球体的扫描电子显微图像显示了由此形成的凹面（见图 2(a)）。同样，对 2-in-1、3-in-1 和 multi-in-1 乳液进行聚合后，所形成的聚苯乙烯微球上也出现了相应数量的

表面透镜（见图 2(b) 中的明场图像）。

与液相乳液中观察到的平均光散射不同，单个聚苯乙烯微球可用光反射规律来描述[23] ，因此会呈现光学近场效应。与凹面镜类似，聚合物微球上的凹坑会反射并聚焦光。与这一假设相符，共聚焦 Z 轴层叠图像的三维重建显示，聚合后的 1-in-1 W/O/W 乳液的结构化表面既产生了反射，也聚焦了光（图 2(c)）。采集 Z 轴层叠图像时，曲面朝向光源。

与液体乳液类似，我们使用彩色相机观察其聚合后的形态，发现这些聚焦表面发射具有虹彩特性。对这些颗粒的初步观察显示，其表面存在凹坑／曲面，颗粒周围呈现虹彩，同时透镜区域还出现明亮的光斑（图 2(b)）。进一步仔细观察，可见颗粒透镜区域呈现出更为壮观的虹彩细节（图 2(d)）。朝向光源的凹面结构会反射光，呈现强烈的白色亮斑——这是所有光谱颜色的组合，如图 2(b) 以及图 2(d) 中 1-in-1 聚合乳液所示。有趣的是，凹面结构未正对光源、而是与光源成一定角度的颗粒，会呈现显著的颜色分离。图 2(d) 展示了聚合乳液中 2-in-1、3-in-1 和 multi-in-1 构型的这一现象。对于 multi-in-1 颗粒，其多个曲面以不同角度朝向光源（图 2(d)）；在颗粒上半球的观测范围内，可以看到约 20 微米的“彩虹”没有明显的角度依赖性。聚合物微球的凹面界面所反射的光会产生光学干涉和光的色散[4]。在我们的实验中，如图 2 所示，这一点清晰可见：较长波长的

反射光更靠近微球表面，而较短波长的光线则离表面更远（见图 2(e)）。从图像中心提取的线剖面数据表明，三种主要波长——红色、绿色和蓝色——发生了混合与分离。在聚合物微球（2-in-1、3-in-1 和 multi-in-1）中也观察到类似的光反射和色散图样（图 2(d)）。这表明，不仅液体乳液，其聚合后的形态也可用于实现光散射特性。

本研究展示了利用微流控技术制备折射率差异较大的可控双核和多核乳液所产生的一些有趣光学现象。我们证明，像水包油包水这样的简单乳液，能够在非常局部的光聚焦作用下诱发白光的光谱分离。观察到的光增强主要源于折射，在较小程度上则来自全内反射。只需将双重乳液简单改造为复杂的多核乳液，还可产生更为绚丽的色彩图案，其中也涉及聚合过程中发生的形态转变。对于有序二维阵列中的结构着色，多透镜阵列显然是一种应用方式；然而，由于其具有聚焦特性，如何应用和利用粒子附近局部的光场及其颜色梯度，仍有待探索。此前已有研究展示了在可聚合液体乳液中嵌入催化剂的可能性[19]，这为聚焦光催化和光催化梯度应用开辟了道路。不过，在多个领域的实际应用和开发尚未实现之前，我们想强调的是，上述粒子制备简单且颇为有效，而观察到的效果也着实惊艳、美得出乎意料：瓶中的小小彩虹。

参考文献

1 Sun J, Bhushan B, Tong J. 自然界中的结构着色。《RSC Advances》. 2013; 3: 14862–14889. 2 Cuthill IC, Allen WL, Arbuckle K, Caspers B, Chaplin G, Hauber ME 等. 色彩生物学。《科学》(80-.). 2017; 357. doi:10.1126/science.aan0221. 3 Nagelberg S, Zarzar LD, Nicolas N, Subramanian K, Kalow JA, Sresht V 等. 可重构和响应性液滴基复合微透镜。《自然·通讯》2017. doi:10.1038/ncomms14673. 4 Goodling AE, Nagelberg S, Kaehr B, Meredith CH, Cheon SI, Saunders AP 等. 微尺度凹界面处全内反射与干涉产生的颜色。《自然》2019; 566: 523–527. 5 Sun J, Bhushan B, Tong J. 自然界中的结构着色。《RSC Advances》. 2013; 3: 14862–14889. 6 Saranathan V, Narayanan S, Sandy A, Dufresne E R, Prum RO. 鸟类羽毛中单螺旋光子晶体的演化。美国国家科学院院刊 2021; 118: 2101357118. 7 Kolle M, Salgard-Cunha PM, Scherer MRJ, Huang F, Vukusic P, Mahajan S 等. 仿制蓝闪蝶的绚丽翅鳞结构。《Nat Nanotechnol》2010; 5: 511–515. 8 Kinoshita S, Yoshioka S, Miyazaki J. 结构色物理学。《Reports Prog Phys》2008; 71: 076401. 9 Parker AR. 为产业带来灵感的天然光子学。《Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci》2009; 367: 1759–1782. 10 Prum RO. 用于分析生物光学纳米结构相干光散射的傅里叶工具。《Integr Comp Biol》2003; 43: 591–602. 11 Joannopoulos JD, Johnson SG, Winn JN, Meade RD. 光子晶体：塑造光的传播。2011http://ab-initio.mit.edu/book/（访问日期：2021年2月12日）。12 Parker AR. 5.15亿年的结构色。《J. Opt. A Pure Appl. Opt.》2000; 2. doi:10.1088/1464-4258/2/6/201. 13 Laven P. 大气光华：模拟与观测。载于：《应用光学》。美国光学学会，2005，第5667–5674页。14 Calixto S, Rosete-Aguilar M, Sanchez-Marin FJ, Marañon V, Arauz-Lara JL, Olivares DM 等. 采用乳液技术制备的光流控复合微透镜。《Opt Express》2010. doi:10.1364/oe.18.018703. 15 Lee JN, Park C, Whitesides GM. 聚二甲基硅氧烷基微流控器件的溶剂相容性。《Anal Chem》2003. doi:10.1021/ac0346712. 16 Dangla R, Gallaire F, Baroud CN. 溶剂诱导的聚二甲基硅氧烷溶胀导致的微通道变形。《Lab Chip》2010. doi:10.1039/c003504a. 17 Wang W, Xie R, Ju XJ, Luo T, Liu L, Weitz DA 等. 多组分多重乳液的可控微流控制备。《Lab Chip》2011. doi:10.1039/c1lc20065h. 18 Vladisavljević GT, Al Nuumani R, Nabavi SA. 多重乳液的微流控制备。《Micromachines》. 2017. doi:10.3390/mi8030075. 19 Yandrapalli N, Robinson T, Antonietti M, Kumru B. 石墨相氮化碳稳定剂邂逅微流控：从稳定乳液到中空聚合物球的光诱导合成。《Small》2020; 16: 2001180. 20 Yeo SJ, Park KJ, Guo K, Yoo PJ, Lee S. 微流控生成单分散光可重构微球，实现受花卉虹彩启发的结构着色。《Adv Mater》2016; 28: 5268–5275. 21 Vogel N, Utech S, England GT, Shirman T, Phillips KR, Koay N 等. 层级结构赋予的色彩：微米级球形胶体组装体的多样光学性质。

美国国家科学院院刊 2015. doi:10.1073/pnas.1506272112. 22 Kulkarni C V. 脂质结晶：从自组装到层级结构与生物有序化。*Nanoscale* 2012; **4**: 5779–5791. 23 Wang M, Ye X, Wan X, Liu Y, Xie X. 用作太阳能电池漫反射背反射器的亮白色聚苯乙烯微球膜。*Mater Lett* 2015; **148**: 122–125. 24 Yandrapalli N, Petit J, Bäumchen O, Robinson T. 使用基于PDMS的微流控制备仿生巨型单层囊泡，无需表面活性剂。*Commun Chem 2021 41* 2021; **4**: 1–10. 25 Tu R, Johnson. Ray Optics Simulation - 主页。https://ricktu288.github.io/ray-optics/ （访问于2021年2月11日）。

补充信息

M材料、补充图1-4以及补充视频1-6的说明。

致谢

作者感谢马克斯·普朗克学会提供资助。T.R.和N.Y.感谢MaxSynBio联盟提供支持。该联盟由德国联邦教育与研究部和马克斯·普朗克学会共同资助。

作者贡献

N.Y.、B.K.、T.R.和M.A.构思了该项目。N.Y.进行了实验。N.Y.、T.R.和M.A.分析了数据并撰写了稿件。

作者信息

Naresh Yandrapalli

马克斯·普朗克胶体与界面研究所胶体化学系，Am Müh- lenberg 1，德国波茨坦 14424

电子邮箱：naresh.yandrapalli@mpikg.mpg.de

Baris Kumru

马克斯·普朗克胶体与界面研究所胶体化学系，Am Müh- lenberg 1，德国波茨坦 14424

电子邮箱：baris.kumru@mpikg.mpg.de

Tom Robinson，马克斯·普朗克胶体与界面研究所理论与生物系统系，Am Mühlenberg 1，德国波茨坦 14424 电子邮箱：tom.robinson@mpikg.mpg.de

Markus Antonietti 胶体化学系，马克斯·普朗克胶体与界面研究所，Am Müh- lenberg 1，波茨坦 14424，德国 电子邮箱：markus.antonietti@mpikg.mpg.de

数据可用性

本研究期间生成或分析的所有数据均包含在已发表的文章和补充信息中，并可根据合理请求向通讯作者索取。

竞争利益声明

无竞争利益需要声明。

通讯作者

请联系 Naresh Yandrapalli 和 Tom Robinson

图注

图1：液体乳液的微流控生成。(a) 双核和多核乳液的制备，内核数量各异（比例尺：200 μm）；展示乳液赤道面和离赤道面（赤道面下方 30 μm）处散射光的虹彩，以及沿内核 z 轴观察到的强光斑（比例尺：10 μm）。(b) 单核乳液散射光的明场 Z 轴堆栈图，每个切片间隔 10 μm（从左上至右下）。(c) 不同内液滴尺寸（直径分别为 5、10、30、40 和 50 μm）的单核乳液二维光线追迹，展示其对焦距和全内反射的影响。(d) 单核乳液示意图，展示折射、全内反射以及内外液滴密度对全内反射的影响（黑色箭头表示单一波长光的传播方向）。S 表示苯乙烯相，W 表示水相。

图 2：聚合乳液的光散射。(a) 聚合多核乳液的电子显微图，插图为微球曲面的特写（比例尺 – 10 μm）。(b) 内核数量各异的聚合乳液明场图像（比例尺 – 50 μm）。(c) 两个聚合 1-in-1 乳液朝向光源的曲面所反射光的共聚焦三维重建

。弯曲的虚线表示微粒上凹面的表面边界。(d) 聚合多核乳液的彩色图像，显示曲面反射光的光谱色散（比例尺 – 10 μm）。(e) 聚合 1-in-1 乳液曲面散射反射光的光谱分离；乳液分别以与光源成 0°（平行）和 90°（垂直）的角度排列（比例尺 – 10 μm）。

方法

器件制造

微流控器件的母模采用紫外光刻制备。首先，将一片 4 英寸硅晶圆在 200 °C 下预热 30 min，然后按照制造商提供的规格，在 23 °C 下将 80 μm 厚的光刻胶（SU8 2025）旋涂于晶圆表面（型号：WS-650MZ-23NPPB，Laurell Tech. Corp）。涂覆后，在紫外曝光前，将晶圆先在 65 °C 下加热 3 min，再在 95 °C 下加热 9 min。使用 kloe 光刻仪（型号：UV-KUB 2），透过特定图案（见补充图 S4）进行 8 sec 紫外曝光后，将晶圆先在 65 °C 下后烘 2 min，再在 95 °C 下后烘 7 min。经显影液和异丙醇清洗后，器件图案显现在晶圆上。最后，将晶圆在 200 °C 下烘烤 2 h，然后在干燥器中用 50 μL 的 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯硅烷进行过夜表面钝化。

制备微流控芯片时，将聚二甲基硅氧烷与固化剂按 10:1 的比例充分混合，并在连接低压（150 毫巴）的干燥器中脱气 30 分钟。将脱气后的混合物倒在表面已钝化的晶圆上，并在 90 °C 下固化 3 小时。将交联聚二甲基硅氧烷从母模上剥离，然后切割成小块。使用 1 mm 活检打孔器（Kai Europe GmbH）制作入口和出口。最后，将经等离子清洗机（Plasma Cleaner PDC-002-CE，Harrick Plasma）在 600 mbar 下清洗 1 分钟的玻璃盖玻片，与按所需设计切割的聚二甲基硅氧烷芯片进行键合，制成微流控芯片。随后将这些芯片在 60 °C 下进一步加热 2 小时，以完成键合过程并保持疏水表面。

器件表面钝化

对双重乳液微流控设计进行表面钝化，是形成稳定双重乳液[24]所必需的。将一系列溶液从出口通入外部水相（OA）溶液入口，使疏水性聚二甲基硅氧烷表面变为亲水（见补充图 S4(a)）。为此，首先用 H_2O_2-HCl 溶液（比例为 2:1）冲洗 30 秒。随后，用 10 wt% 的聚二烯丙基二甲基氯化铵溶液冲洗 2 分钟，再用 5 wt% 的聚苯乙烯磺酸钠溶液冲洗 2 分钟。每个步骤之后，均用 MilliQ® 水冲洗 30 秒，以去除多余物质。因此，冲洗后的溶液会形成一层亲水的

聚电解质层，覆盖在疏水性聚二甲基硅氧烷表面上，从 OA 溶液入口一直延伸至出口。

双核和多核乳液的制备

简而言之，内水相溶液（IA）经第一个交叉结注入，形成水包油（W/O）乳液，随后在第二个交叉结处进行第二次剪切。这会形成水包油包水（W/O/W）双重乳液，其中单个内水相核被苯乙烯（S）包围，并由含有 F108（0.5 wt%）的外水相溶液（OA）稳定（见补充图 S4(b)）。此外，为了形成多核乳液，利用聚二甲基硅氧烷在苯乙烯存在时的溶胀性，可重复地缩窄第一个结处的通道（达到其最小尺寸），水包油（W/O）液滴在此处形成。通过仔细调节流动压力，可以控制最终双重乳液内包裹的水相液滴数量。利用这一特性，制备出了具有双核、三核、四核和五核的双重乳液。由于使用苯乙烯作为油相，因此制得的液滴可经聚合形成聚苯乙烯微球。流体流动由四通道压力装置（MFCS-EZ，Fluigent 公司）控制。

乳液聚合

将以苯乙烯:辛醇（95:5%）为油相、溶有 0.5 wt% BAPO 的双核和多核乳液置于紫外光照射下（395-400 nm；定制设备由 50 W LED 芯片（Foxpic 高功率 50 W LED 芯片灯泡 DIY 白光 3800 流明 6500 K）和 30 W 紫外芯片（Fdit，395-400 nm 紫外 LED 芯片）连接至自制电路和冷却系统组成），照射 4 小时，使苯乙烯完全聚合。所得微粒经离心洗涤后进行成像。扫描电子显微镜分析前进行了冷冻干燥。

显微镜

使用 MicroLab 310 相机（Vision Research 公司）以全画幅和 ~3000 fps 的设置记录多核乳液的微流控制备过程；该相机通过 5 倍物镜连接至奥林巴斯 IX73 显微镜，并以明场透射模式成像。使用 Leica TCS SP8（徕卡显微系统公司）共聚焦显微镜获取单色共聚焦图像。彩色图像则使用安装在奥林巴斯 IX73 显微镜上的尼康 DS-Fi3 高清相机获取，采用 40 倍物镜和明场透射模式。此外，还使用红色（580/30 nm）、绿色（510/30 nm）和蓝色（420/30 nm）滤光片对光谱分离进行成像。所有情况下，均将 50 µL 乳液悬浮液移液至装有成像间隔片（SecurteSeal™）的 0.17 mm 玻璃盖玻片上进行成像。常规图像处理使用 ImageJ/Fiji 完成，Z 轴堆栈使用 Huygens Professional（Scientific Volume Imaging Inc.）处理，共聚焦 z轴序列图像的三维渲染则使用 LAS X Core（Leica）模块完成。

光线追踪

使用 Ray-Optics Simulation 软件[25] 和 COMSOL Multiphysics®（COMSOL AB，瑞典斯德哥尔摩）进行光线追踪模拟。模拟所用液滴和乳液的尺寸取自乳液的显微图像。此外，补充图 S5 展示了 COMSOL 光线追踪模拟框的设置及其尺寸。

补充信息，关于

瓶中彩虹：通过可聚合多重乳液颗粒设计实现微光学效应

Naresh Yandrapalli[ab*]，Baris Kumru[a]，Tom Robinson[b*]，Markus Antonietti[a]

[a] 马克斯·普朗克胶体与界面研究所，胶体化学系，Am Mühlenberg 1，14424 波茨坦，德国

[b] 马克斯·普朗克胶体与界面研究所，理论与生物系统系，Am Mühlenberg 德国波茨坦 14424，1

材料

除非另有说明，所有材料均按购买时的状态直接使用。1-辛醇（99%，Sigma Aldrich）、苯基双（2,4,6-三甲基苯甲酰基）氧化膦（BAPO 光引发剂，97%，Sigma Aldrich）、Synperonic® F 108 表面活性剂（Sigma Aldrich）。聚二甲基硅氧烷（PDMS）和固化剂购自道康宁的 SYLGARD® 184 硅酮弹性体套件。1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯硅烷购自 abcr GmbH。聚（二烯丙基二甲基氯化铵）（PDADMAC）和聚（4-苯乙烯磺酸钠）（PSS）购自 Sigma Aldrich。SU8 2025（Microchem Inc.）、硅晶圆（Siegert Wafers）、SU8 显影液（Microchem Inc.）。苯乙烯（99%，Sigma Aldrich）使用前通过氧化铝柱以去除阻聚剂。

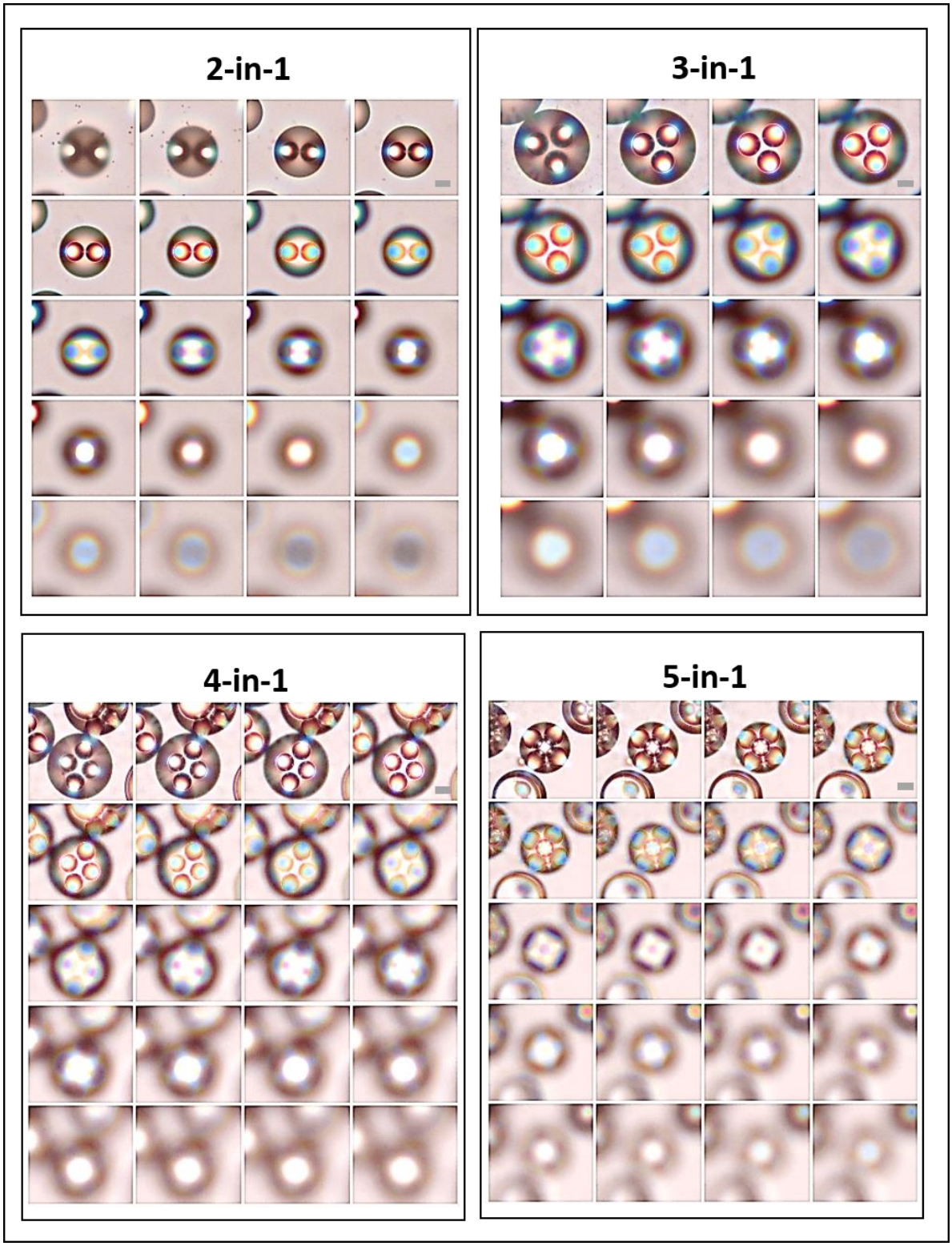


图 S1：2-in-1、3-in-1、4-in-1 和 5-in-1 多核乳液的光谱虹彩明场 z 轴堆栈图，每个切片间隔 10 μm。

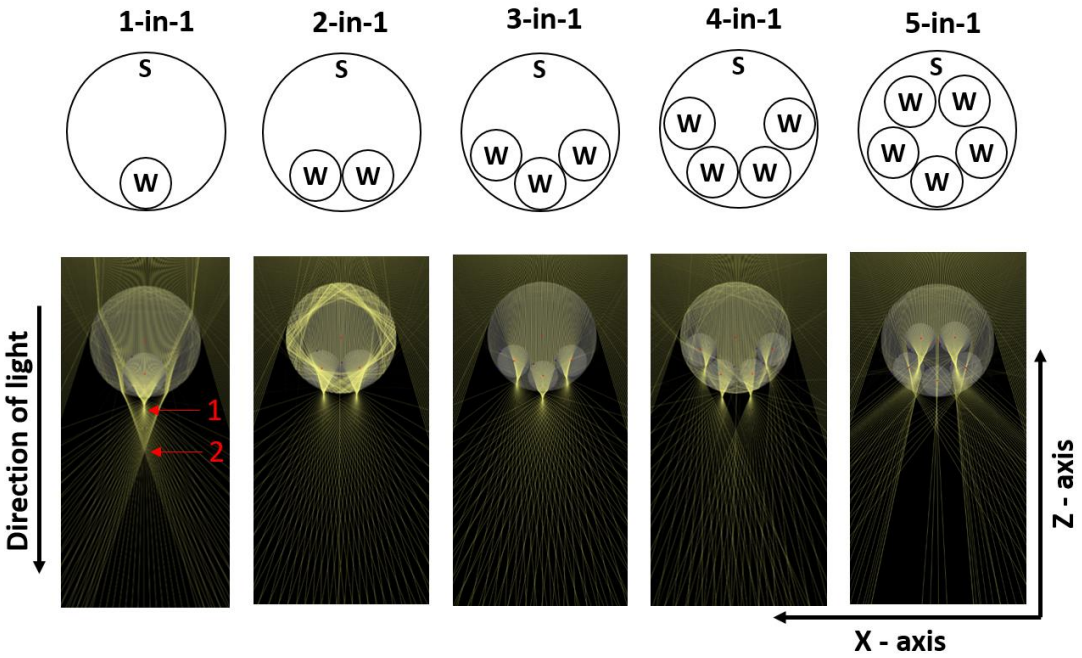


图 S2：多重乳液的二维光线追迹对比。光线追迹数据揭示了单一光源形成多个焦点的过程。1 表示主聚焦点，2 表示次级聚焦点。S 对应苯乙烯相，W 对应水相。

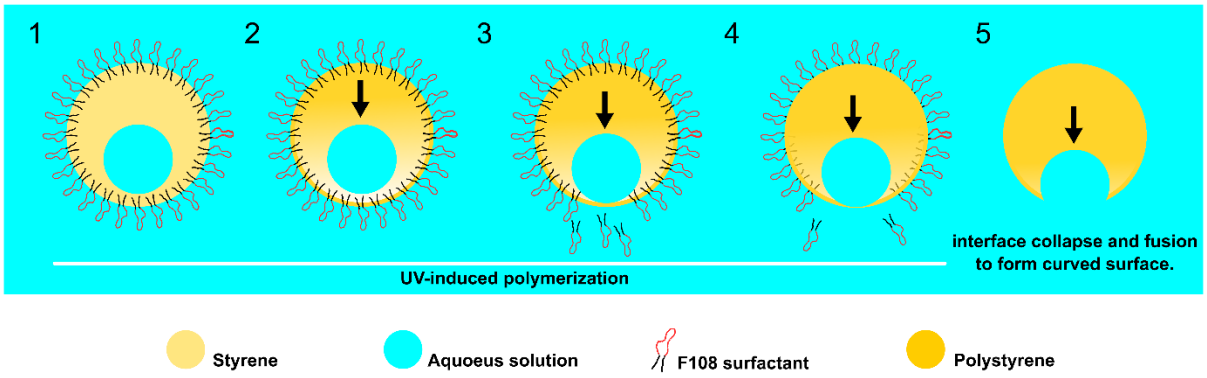


图 S3：弯曲微球的形成机制。

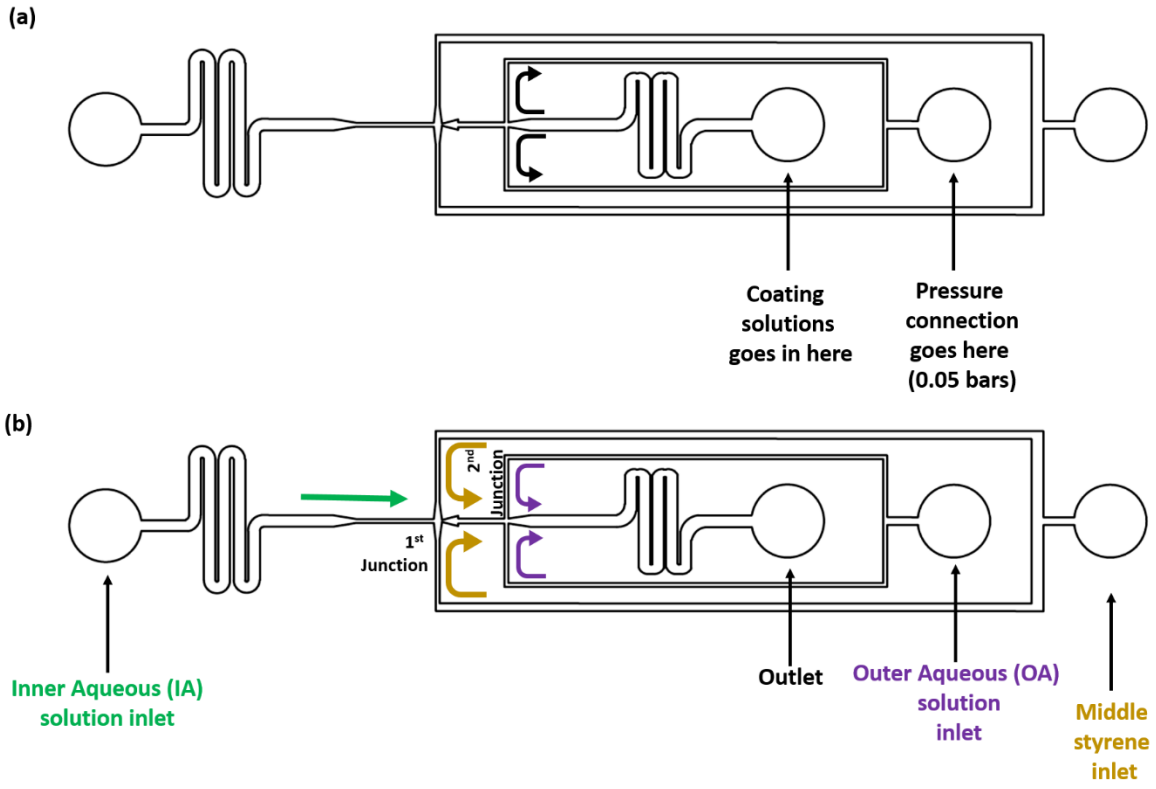


图 S4：带有流动方向标示的微流控芯片设计。(a) 微流控芯片表面钝化所需的入口和出口，溶液从出口流向 OA 溶液入口；(b) 展示多个入口和出口、各自的溶液及其流动方向，以制备乳液。

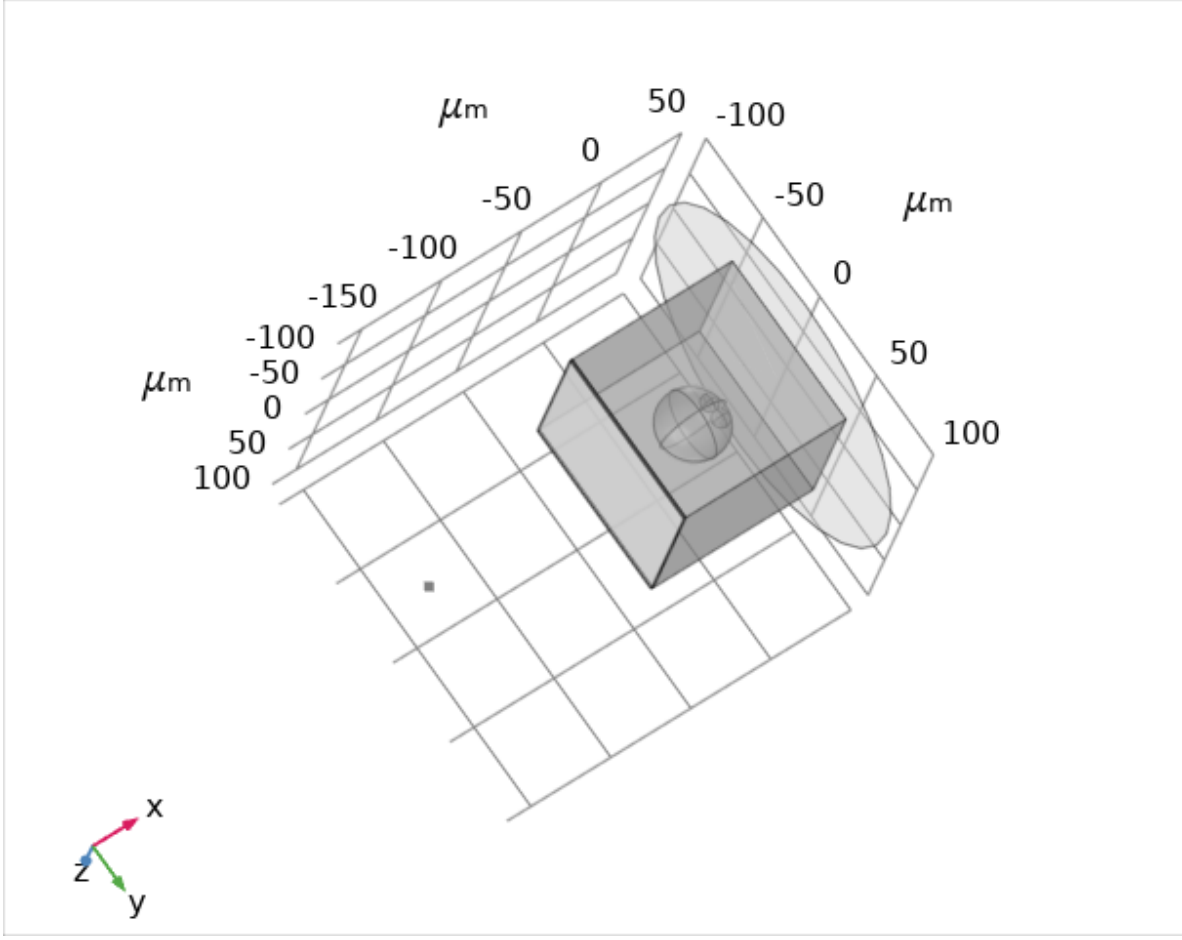


图 S5：三维 COMSOL 光线追踪设置示例：一个具有两个内核（2-in-1）的双重乳液，周围是水盒，顶部覆盖一片玻璃盖玻片，朝向位于 (-165,0,0) 的点光源。

补充视频1

使用微流控器件制备的 1-in-1 水包油包水双重乳液的 Z轴层叠视频。比例尺为 10 μm。

补充视频2

使用 Comsol Multiphysics® 对沿着 1-in-1 水包油包水双重乳液传播的光线路径（1000 条光线）和光的色散进行光线追踪模拟。色标表示散射光的波长。

补充视频3

微流控制备 2-in-1（IA - 66 mbar，苯乙烯 – 102 mbar，OA – 112 mbar）、3-in-1（IA - 66 mbar，苯乙烯 – 106 mbar，OA – 105 mbar）、4-in-1（IA - 66 mbar，苯乙烯 – 104 mbar，OA – 94 mbar）和 5-in-1（IA - 66 mbar，苯乙烯 – 105 mbar，OA – 86 mbar）多重乳液，其中含有内外水相溶液和中间苯乙烯溶液。使用高速摄像机以 ~3000 fps 采集图像序列。

补充视频4

使用微流控器件制备的2-in-1水包油包水双重乳液的Z轴层叠视频。比例尺为10 μm。

补充视频5

使用微流控器件制备的3-in-1和4-in-1水包油包水双重乳液的Z轴层叠视频。比例尺为10 μm。

补充视频6

使用微流控器件制备的5-in-1水包油包水双重乳液的Z轴层叠视频。比例尺为10 μm。