arXiv:2603.07355v1 [cond-mat.soft] 7 Mar 2026

界面胶体组装体中弹性介导的形态发生

Vaibhav Raj Singh Parmar、Sayantan Chanda、Rituparno Mandal 和 Ranjini Bandyopadhyay
Soft Condensed Matter Group, Raman Research Institute, C. V. Raman Avenue, Sadashivanagar, Bangalore 560 080, INDIA（日期：2026年3月10日）

我们研究了干燥液滴的准二维气-水界面处胶体微凝胶颗粒的自组装。利用明场显微术，我们证明，随着颗粒弹性增强，界面组织会从排斥稳定结晶转变为吸引主导的凝胶化，并经历多种亚稳结构，包括团簇、空洞和各向异性聚集体。采用能够捕捉疏水、毛细、位阻和偶极相互作用之间相互作用的有效势进行分子动力学模拟，重现了观测到的胶体形态发生的整体现象。我们的研究结果确立了颗粒弹性是支配界面处胶体非平衡结构组织的关键参数。

关键词：胶体；弹性；液滴蒸发；自组装；显微术；有效相互作用

非平衡结构组织是生物和软物质体系的一个关键特征，驱动着不同时空尺度上的相变和复杂形貌的形成 [1]。尽管刚性胶体为理解二维相变和界面自组装提供了重要洞见 [2–4], ，但它们不足以捕捉可变形胶体所表现出的结构演化，因为在可变形胶体中，内部自由度和颗粒弹性能够显著调节颗粒间相互作用 [5–8]。得益于其核–冠层结构 [9], ，聚合物基软胶体微凝胶是探索颗粒可变形性如何影响玻璃态体系中的非平衡结构组织 [6], 、非牛顿流动 [10] 和结晶过程 [11, 12]的理想模型体系。

微凝胶凭借其两亲性 [13] 自发吸附于流体界面，同时发生形变以降低界面张力 [8, 13, 14]。在固着液滴干燥过程中，这些吸附的微凝胶会抑制咖啡环效应 [15], 并形成由局部物理化学条件决定的各种二维结构 [13, 16]。界面辅助胶体粒子自组装不仅在探究相变以及粒子组织成更高阶复杂结构方面具有基础作用 [3, 14, 17–20], ，还为稳定泡沫和乳液 [21, 22]以及纳米光刻 [7]提供了可靠的平台。尽管弹性在干燥微凝胶沉积物中的作用已有充分记载 [13, 23], ，但其对颗粒间相互作用和动态自组装结构的影响仍鲜有研究。蒸发中的固着液滴所形成的气-水界面，可能提供一种简单途径，用于捕捉这种由弹性介导的有效相互作用变化及其在胶体形态发生中的作用。

在本研究快报中，我们展示了颗粒弹性的变化会驱动聚(N-异丙基丙烯酰胺)（PNIPAM）微凝胶非平衡结构组织中一系列截然不同的形貌转变 [24]。通过干燥稀悬浮液的固着液滴，我们利用液滴界面处微凝胶浓度的空间梯度，在连续变化的局域面积分数范围内研究自组装， ϕ。我们发现，柔软、高度可变形的微凝胶会从孤立的圆形团簇转变为泡沫状空隙结构，最终在高ϕ下稳定形成有序的多面体六方晶格。相比之下，提高微凝胶交联剂密度会增强颗粒弹性，促进链状聚集体等各向异性结构的形成，并使其贯通为二维无序凝胶状网络。我们通过全局键取向序参量 $|\psi_6|$ 和对关联函数 $g(r)$，量化观察到的形貌多样性。我们提出了一种有效的粒子间势 $U(r)$，其中纳入了疏水、空间位阻、毛细作用和偶极静电贡献 [25–28]。在分子动力学（MD）模拟中调节空间位阻作用范围和偶极强度，使我们能够重现全部实验形貌。研究结果表明，微凝胶弹性会从根本上改变粒子间势，为设计复杂二维结构提供了一种可调控途径。

合成了不同交联剂密度的PNIPAM微凝胶（补充章节ST1） [24]。图1(a)中的扫描电子显微镜（SEM）图像展示了在一系列交联剂密度下合成的微凝胶。图1(b)中的高度轮廓表明，较低的交联剂密度会使干燥微凝胶的高度降低，表明其可变形性更高 [23]。图1(c)显示，溶胀比 α [10]，即微凝胶在最大溶胀（20℃）和塌缩（45° C）状态下的平均流体动力学直径之比（补充章节ST2），随交联剂（MBA）含量的增加而降低。 α 的这一降低意味着更硬的微凝胶具有更高的弹性模量。我们在环境条件下（温度 $= 22 \pm 2$℃，相对湿度 $\approx$ 40-45%）将 1μL微凝胶悬浮液的固着液滴（颗粒浓度 $\sim$ 0.002–0.008%w/v）干燥在玻璃盖玻片上。使用接触角测量仪拍摄的液滴侧视显微图如图1(d)所示，示意图如图1(e)所示。由于其核-冠结构，微凝胶扁平化为煎蛋构型（图1(f)），以最小化界面能。不可压缩核的直径和可压缩冠的厚度在图1(f)中分别标记为（σ_c）和（d）。微-

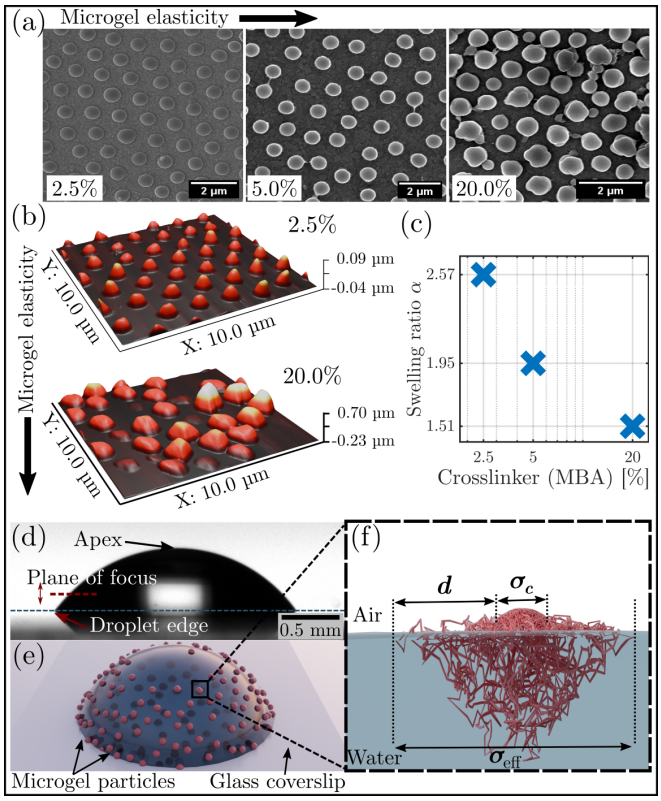

图 1. (a) 不同交联剂（MBA）密度下干燥微凝胶的 SEM 图像。(b) 两种不同交联剂密度下干燥微凝胶的 AFM 高度轮廓。(c) α 与交联剂密度的关系。(d) 玻璃基底上附着微凝胶液滴的侧视显微图。(e) 液滴及吸附的微凝胶颗粒（紫色球体）的示意图。(f) 气-水界面处单个吸附微凝胶的放大图。微凝胶的有效直径 σ_{eff} 标记为高度交联核的直径（σ_c）与可变形冠层厚度（d）两倍之和。

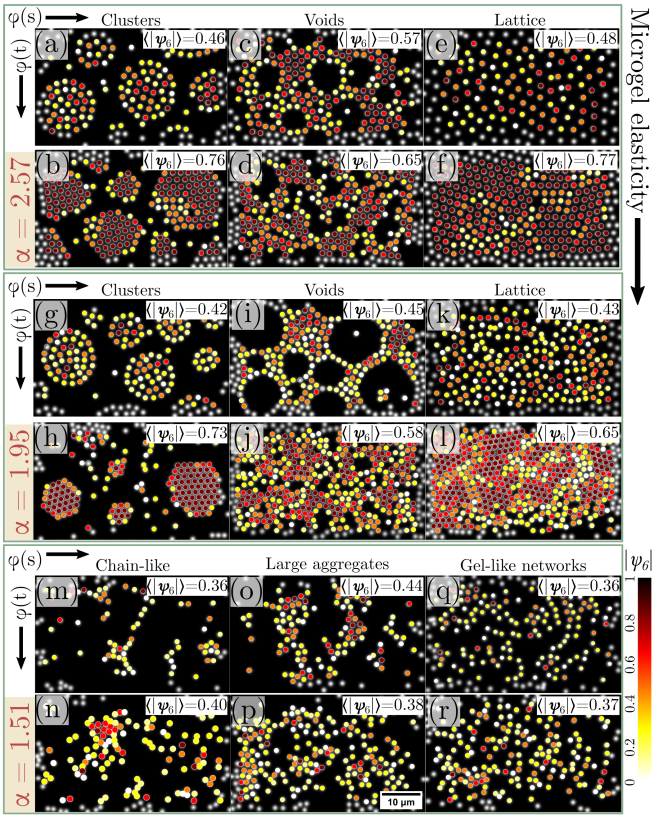

图 2. 重构的明场显微图，展示了三种粒子弹性值（面板从上到下）下微凝胶核的时空自组装。上方面板 (a-f)：软微凝胶（$\alpha = 2.57$）。中间面板 (g-l)：中等弹性微凝胶（$\alpha = 1.95$）。下方面板 (m-r)：硬微凝胶（$\alpha = 1.51$）。随着逐渐接近液滴的三相接触线，局域面积分数（ϕ，记为ϕ(s)）从左向右增加。每个面板内，由于水分蒸发流失，ϕ 也从上到下增加（分别表示较早和较晚时刻的数据，记为 ϕ(t)）。微凝胶根据局域六方键取向序参量 $|\psi_6|$以不同颜色标示。右下角比例尺为 10 μm。

凝胶自组装在液滴蒸发过程中于气-水界面（补充图 S3）采用63X油浸物镜在明场透射模式下进行监测。这些图像进一步使用ilastik [29] 和MATLAB进行处理（补充图 S4）。

蒸发中的固着液滴内的微凝胶通过两种协同途径聚集到气-水界面。首先，毛细流将胶体输送至液滴边缘（三相接触线，TPCL）[15], ，从而形成 ϕ 的空间梯度，该梯度从三相接触线向顶点逐渐减小。其次，由于蒸发引起的水分损失以及微凝胶从体相迁移而来，ϕ 沿整个界面持续增加。在我们的实验中，ϕ 的空间变化远比其随时间的增加显著。这种实验设计使我们能够研究蒸发液滴界面上多种不同的组装过程。观察到多种亚稳态自组装结构共存，并因微凝胶重排以及 ϕ 的增强而随时间演变

蒸发所致。图 2 展示了不同弹性的自组装微凝胶的代表性重建显微图像，相应的原始图像见补充图 S5。微凝胶按照键取向序 $|\psi_6|$ 进行颜色编码，以突出组装体的局部位置序。计算得到的 $|\psi_6|$分布见补充图 S6。

低弹性软微凝胶（$\alpha = 2.57$）（图 1(c)）在低 ϕ 下组装成圆形有序胶体团簇（平均键取向序参量 $\langle|\psi_6|\rangle = 0.46$）（图 2(a)）。随着液滴蒸发，这些圆形团簇转变为刻面结构（$\langle|\psi_6|\rangle = 0.76$），如图 2(b) 所示。团簇聚并的延时图像见补充图 S7。随着接近三相接触线，ϕ 增加，观察到由微凝胶壁围绕圆形空腔形成的二维泡沫状结构（图 2(c)）。有趣的是，圆形空腔发生聚并

形成更大的空洞（补充图 S8）；随着微凝胶逐渐有序化，其形状也随时间推移变得不再圆形，这一点可从图 2(c,d) 中 $\langle|\psi_6|\rangle$ 的数值逐渐增大看出。在最高 ϕ 下，软微凝胶颗粒自组装成排列疏松的六方晶格（图 2(e,f)），其 $\langle|\psi_6|\rangle \approx 0.77$。$\langle|\psi_6|\rangle$ 随 ϕ 逐渐增加，表明组装结构系统性地向更有序的状态转变。在早期，中等弹性微凝胶（$\alpha = 1.95$）呈现出自组装结构（图 2(g-l)），其定性特征与较软的微凝胶（$\alpha = 2.57$）相似。然而，在较高 ϕ 下，这些结构表现出明显差异，观察到的六角结构有序程度较低。在这一中等弹性区间，还观察到一些奇特构型，例如微凝胶簇与链状聚集体共存，以及高度有序域与无序组装结构和二维泡沫共存，如补充图 S9 所示。高弹性微凝胶颗粒（$\alpha = 1.51$）呈现出截然不同的自组装形貌。这些粒子并未形成有序团簇，而是在低 ϕ 下组装成链状聚集体（图 2(m)）。如补充图 S10 所示，自组装形貌通过折叠并与相邻聚集体相互连接而演变（图 2(n)）。随着 ϕ 增加，链转变为各向异性簇（图 2(o)），最终渗流形成无序的二维凝胶状网络（图 2(p-q)）。这些结构令人联想到强吸引胶体模拟中观察到的结构 [30]。

已有多项研究报道，当胶体粒子分散在气–水或油–水界面时，会形成复杂的胶体介观结构，例如泡沫、胞状结构、有序聚集体和空洞 [31–34]。吸附微凝胶的表面粗糙度或化学不均匀性会引发接触线起伏，进而产生粒子间毛细吸引 [34]。此外，构成微凝胶冠层的聚合物刷受到压缩后，会产生有效的位阻排斥 [5]。对于软微凝胶形成的形貌，粒子间距大于粒子的流体动力学直径（图 2(a-f)，补充图 S11），这表明这些结构由位阻排斥稳定。对于刚性微凝胶组装体，平均粒子间距与粒子直径相当（图 2(m-r)，补充图 S11），这表明自组装由短程吸引力控制。微凝胶由同时含有亲水和疏水基团的聚合物构成。这两部分与周围水介质的相互作用不同，从而改变粒子表面附近水分子的结构。因此，相邻微凝胶核心之间会产生纯熵驱动的短程疏水吸引。粒子间势中的排斥肩峰可防止粒子紧密堆积，并稳定各向异性结构 [11, 35]。流体界面上的微凝胶由于表面电荷受到不均匀屏蔽而表现为偶极子。这可在粒子间势中产生长程排斥肩峰。在我们对硬胶体进行的实验中，较小的 d 值会产生较弱的位阻势垒，从而促进各向异性聚集体和贯通的凝胶状网络形成。硬微凝胶主要通过疏水吸引相互作用，而长程偶极排斥则确保其稳定性。

为阐明驱动这些自组装形貌的竞争相互作用之间的相互关系，我们提出一个有效对势，$U(r)$，将其表示为微凝胶中心间距 r 的函数：

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \le \sigma_c, \\ U_h + U_s + U_c + U_d, & \sigma_c < r < 8\sigma_c. \\ 0, & r > 8\sigma_c \end{cases} \quad (1)$$

在上述表达式中，$r \le \sigma_c$ 处的硬壁排斥源于微凝胶核的体积排斥。对于 $\sigma_c < r < 8\sigma_c$，$U(r)$ 的不同贡献如下：

(i) 疏水吸引：将其建模为$U_h = -W_0 \exp -(h/\lambda_0)$ [25],，其中 W_0 和 λ_0 分别表示相互作用的强度和作用范围，$h = r - 2\sigma_c$ 表示两个微凝胶核之间的表面间距。

(ii) 位阻排斥：可用二维赫兹表达式描述：$U_s = S\sigma_{\text{eff}}^2 \left(1 - \frac{r}{\sigma_{\text{eff}}}\right)^2 \Theta(\sigma_{\text{eff}} - r)$ [5],，其中 S 为位阻排斥强度，$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_c + 2d$ 为有效粒径（图 1(f)），Θ 为赫维赛德函数。

(iii) 毛细吸引：我们使用 $U_c = -\frac{B}{r^4+1}$ [36] 来模拟四极毛细吸引。这里，B表示吸引强度，分母中人为加上 1，以防止毛细吸引在 r较小时发散。

(iv) 静电排斥：$U_d = p/r^3$ [28]描述两个微凝胶颗粒之间的偶极排斥。这里，p 表示长程偶极排斥的强度。

为验证式 1 中的有效势，我们在 LAMMPS [37], 中采用 NVT 系综和朗之万恒温器进行了二维分子动力学模拟（补充材料第 ST3 节）。以下参数保持固定：$\sigma_c = 1.0$、$W_0 = 8.0$、$\lambda_0 = 0.01$、$B = 10.0$ 和 $S = 19.0$）。因此，仅改变 d 和p，以模拟具有不同弹性的微凝胶

表 I. 不同微凝胶弹性值所采用的模拟参数。模拟中改变冠层厚度、d和偶极排斥强度 p，同时保持所有其他参数不变，以模拟具有不同 $\alpha = 2$的情形。57、1.95 和 1.51。

	冠层厚度	偶极强度	溶胀比
	d	p	α
情形 I	0.35	0.2	2.57
情形 II	0.22	3.0	1.95
案例 III	0.05	6.0	1.51

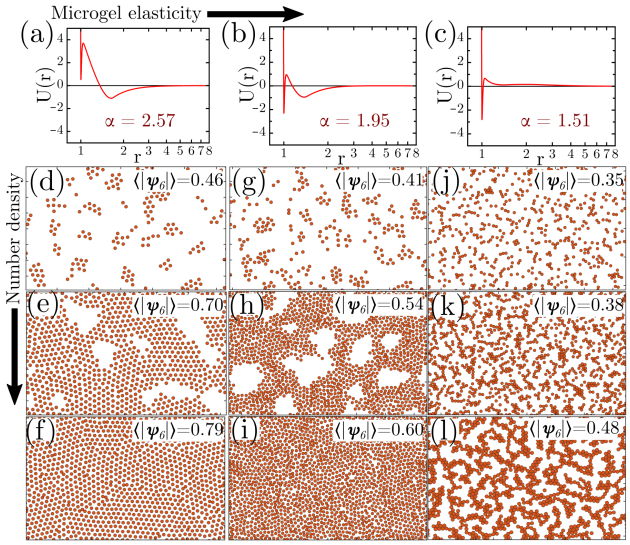

图 3. 对于 (a) $\alpha = 2.57$ 软微凝胶、(b) $\alpha = 1.95$ 中等弹性微凝胶和 (c) $\alpha = 1.51$ 硬微凝胶，有效对势 $U(r)$（以 k_BT 为单位）随粒子间距 r 的变化。通过分子动力学模拟获得的快照展示了不同微凝胶组装体随粒子数密度增加（从上到下）的形貌，分别为 (d-f) 软微凝胶、(g-i) 中等弹性微凝胶和 (j-l) 硬微凝胶。

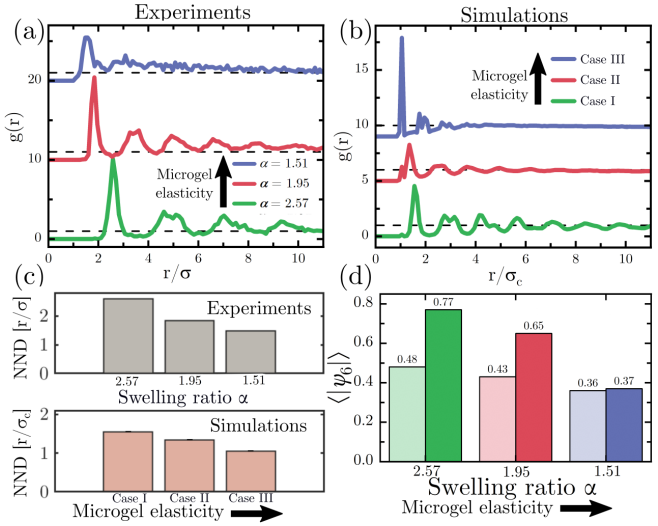

图 4. (a) 显微图像和 (b) 微凝胶分子动力学模拟所得的不同弹性微凝胶的对关联函数 $g(r)$。(c) 实验和模拟中最近邻距离（NND）随微凝胶弹性的变化。(d) 不同微凝胶弹性对应的 $\langle|\psi_6|\rangle$ 演化，计算所用区域为图 2、3 中 ϕ 最高的区域。浅色和深色柱分别表示早期和晚期。使用最高 ϕ 区域（图 2(f,l,r) 和图 3(f,i,l)）计算 $g(r)$ 和 NND。分析图 2(e-f,k-l,q-r)，计算早期和晚期的 $\langle|\psi_6|\rangle$。

（表 I）。参数的选择基于基本物理原理，同时确保能够复现观察到的结构。我们指出，该参数空间并非唯一，其他参数组合也能复现实验观察到的组装体。由于通过改变冠层厚度和偶极强度即可模拟所有实验观察到的自组装形貌，因此我们的模拟未考虑毛细流和马兰戈尼流等干燥诱导流的额外贡献。

图 3(a) 展示了软微凝胶的 $U(r)$ 随 r 的变化。该势能曲线在极短的粒子间距处有一个浅的主极小值，随后出现一个由扩展冠层之间的位阻排斥引起的排斥势垒。在中等距离处，由毛细吸引形成一个浅的（次级）极小值。如图 3(d-f) 所示，随着微凝胶数密度增加，这种对势有利于形成有序团簇、空洞和非密堆积六方晶格。随着微凝胶弹性增强，冠层厚度 d 减小 [38], ，而表面电荷密度增加 [10]。因此，中等弹性微凝胶之间长程偶极排斥的增强伴随着位阻排斥的减弱。图 3(b) 清楚地显示，两个极小值之间的位阻排斥势垒有所减弱。在这一对势下，微凝胶可以在次级和主极小值之间移动，从而自组装成更无序的形貌，这是由于存在两个可及长度尺度（图 3(g-i)）。硬微凝胶的特点是冠层较短（ d 最低），这进一步降低了粒子间位阻势垒的高度（图 3(c)）。因此，这些微凝胶被不可逆地困在较深的主极小值中，并在其中自组装形成各向异性聚集体。我们的分子动力学模拟捕捉到了这一行为，并再现了链状结构向二维凝胶状形貌的转变（图 3(j-l)）。

我们计算了对关联函数 $g(r)$（图 4），以比较实验和模拟中获得的自组装微凝胶形貌的结构特征。实验曲线（图 4(a)）显示，随着微凝胶弹性增加，自组织过程明显地从结晶态转变为无序态。软微凝胶呈现出尖锐的主峰和次峰，表明其具有长程六方有序；而中等刚度的微凝胶峰值减弱，说明其自组装形貌的平移有序度较低。硬微凝胶的 $g(r)$ 则迅速衰减，这与观察到的无序组装体一致。实验的 $g(r)$ 曲线与 MD 模拟结果（图 4(b)）高度吻合，为我们的微凝胶间相互作用微观模型提供了有力验证。进一步考察图 4(a,b) 可见，随着颗粒弹性增加，实验和模拟中的最近邻距离均有所减小（图 4(c)）。这与我们先前的观察一致：较软的微凝胶组装成疏松、有序的结构，而硬颗粒则形成链状——

以及致密、无序的聚集体。通过绘制图 4(d) 中的 $\langle|\psi_6|\rangle$，量化了最高 ϕ值下不同弹性微凝胶的有序程度（图 2(e-f,k-l,q-r)），比较了早期和晚期的情况（分别用浅色和深色柱表示）。软微凝胶颗粒的结构有序度会随时间增加；而被动力学困 trapped 在链和逾渗网络中的刚性微凝胶组装体则没有表现出随时间的演化。

总之，可变形胶体的界面辅助自组装呈现出丰富多样的形貌。我们发现，干燥悬浮液滴的气-水界面处微凝胶的空间排列，对颗粒弹性和局域面积分数都极为敏感。随着微凝胶弹性增加，实验观察到的界面形貌展现出迥异的结构，从二维有序团簇、空洞和非密排六方晶格，到无序二维凝胶状结构。采用最简有效双阱势的分子动力学模拟成功再现了多种自组装形貌，同时揭示了弹性介导的空间位阻排斥和偶极排斥所发挥的关键作用。

通过调节核-冠体系的弹性，我们建立了一套系统的方法，用于预测界面胶体组装体的形貌。未来，研究势能极小值之间的竞争如何支配致密微凝胶相的集体动力学，将会十分有趣。对势能中两种长度尺度的存在，即使在单分散体系中，也可能诱发受挫动力学，为研究玻璃物理提供独特的实验平台。

[1] G. M. Whitesides 和 B. Grzybowski，《全尺度自组装》，Science **295**，2418（2002年）。[2] J. M. Kosterlitz 和 D. J. Thouless，《二维体系中的有序、亚稳性与相变》，J. Phys. C: Solid State Phys. **6**，1181（1973年）。[3] F. Ebert、P. Dillmann、G. Maret 和 P. Keim，《二维胶体模型体系的实验实现》，Rev. Sci. Instrum. **80**，083902（2009年）。[4] K. Zahn 和 G. Maret，《二维熔化的动力学判据》，Phys. Rev. Lett. **85**，3656（2000年）。[5] F. Camerin、N. Gnan、J. Ruiz-Franco、A. Ninarello、L. Rovigatti 和 E. Zaccarelli，《界面上的微凝胶表现为具有再入动力学的二维弹性颗粒》，Phys. Rev. X **10**，031012（2020年）。[6] M. J. Bergman、N. Gnan、M. Obiols-Rabasa、J.-M. Meijer、L. Rovigatti、E. Zaccarelli 和 P. Schurtenberger，《重新审视微凝胶颗粒间的有效相互作用》，Nat. Commun. **9**，5039（2018年）。[7] J. Vialetto、F. Camerin、F. Grillo、S. N. Ramakrishna、L. Rovigatti、E. Zaccarelli 和 L. Isa，《内部结构对软颗粒在流体界面组装的影响》，ACS Nano **15**，13105（2021年）。[8] M. Rey、M. A. Fernandez-Rodriguez、M. Karg、L. Isa 和 N. Vogel，《流体界面上的聚N-异丙基丙烯酰胺纳米凝胶和微凝胶》，Acc. Chem. Res. **53**，414（2020年）。[9] M. M. Schmidt、J. Ruiz-Franco、S. Bochenek、F. Camerin、E. Zaccarelli 和 A. Scotti，《软颗粒的界面流体流变学》，Phys. Rev. Lett. **131**，258202（2023年）。[10] C. Misra、S. V. Kawale、S. K. Behera 和 R. Bandyopadhyay，《宽温度范围内颗粒刚度对微凝胶自组装和悬浮液相行为的影响》，Phys. Fluids **36**，103120（2024年）。[11] M. Rey、A. D. Law、D. M. A. Buzza 和 N. Vogel，《各向同性胶体构筑基元的各向异性自组装》，JACS **139**，17464（2017年）。[12] M. Pelaez-Fernandez、A. Souslov、L. A. Lyon、P. M. Goldbart 和 A. Fernandez-Nieves，《单颗粒可压缩性对离子型微凝胶悬浮液流-固相变的影响》，Phys. Rev. Lett. **114**，098303 (2015). [13] T. Still, P. J. Yunker, K. Hanson, Z. S. Davidson, M. A. Lohr, K. B. Aptowicz, and A. G. Yodh, 《蒸发液滴形成的温度敏感水凝胶颗粒薄膜》，Adv. Mater. Interfaces **2**, 1500371 (2015). [14] M. Jose, R. Singh, and D. K. Satapathy，软微凝胶颗粒二维沉积物中的耗尽区，J. colloid interface sci. **642**, 364 (2023). [15] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten，毛细流动是干燥液滴形成环状污渍的原因，《自然》**389**, 827 (1997). [16] O. S. Deshmukh, D. van den Ende, M. C. Stuart, F. Mugele, and M. H. Duits，流体界面上的硬胶体与软胶体：吸附、相互作用、组装与流变学，Adv. Colloid Interface Sci. **222**, 215 (2015). [17] V. Vaibhav, A. Bera, A. C. Y. Liu, M. Baggioli, P. Keim, and A. Zaccone，二维胶体玻璃中拓扑缺陷的实验识别，Nat. Commun **16**(2025). [18] M. Naz, L. Zhang, C. Chen, S. Yang, H. Dou, S. Mann, and J. Li, 液-液相分离形成稳定液滴的自组装及其高阶结构与功能，Commun. Chem **7**, 79 (2024). [19] M. Mayarani, M. G. Basavaraj, and D. K. Satapathy，通过界面辅助蒸发组装形成具有细胞状镶嵌的胶体单层，J. colloid interface sci. **583**, 683 (2021). [20] S. Majumder, M. G. Basavaraj, and D. K. Satapathy，通过受限干燥形成具有反射对称性的软胶体单层，Nanoscale Adv. **6**, 4907 (2024). [21] S. Fujii, M. Mochizuki, K. Aono, S. Hamasaki, R. Murakami, and Y. Nakamura，由毛状乳胶颗粒稳定的pH响应性水性泡沫，《朗缪尔》**27**, 12902 2011( ). [22] W. Richtering，由刺激敏感微凝胶稳定的响应性乳液：具有特殊非Pickering性质的乳液，《朗缪尔》**28**, 17218 (2012). [23] M. Jose, M. G. Basavaraj, and D. K. Satapathy，软胶体单层的蒸发自组装：颗粒柔软度的作用，《软物质》**17**, 7921 (2021). [24] R. Pelton and P. Chibante，水性乳胶的制备

采用N-异丙基丙烯酰胺，《胶体与表面》**20**, 247 1986( ). [25] J. C. Fern´andez-Toledano, A. Moncho-Jord´a, F. Mart´ınez-L´opez, and R. Hidalgo-´Alvarez，单层中颗粒间相互作用理论，载于*Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, B. P. Binks和T. S. Horozov编（剑桥大学出版社，2006年），第108–151页。[26] V. Nigro, R. Angelini, M. Bertoldo, E. Buratti, S. Franco, and B. Ruzicka，由PNIPAM和聚丙烯酸互穿聚合物网络构成的微凝胶的化学-物理行为，《聚合物》**13**(2021). [27] Y. Cohin, M. Fisson, K. Jourde, G. G. Fuller, N. Sanson, L. Talini, and C. Monteux，追踪吸附于气–水界面及薄液膜中的PNIPAM软微凝胶颗粒的界面动力学，Rheol. Acta **52**, 445 (2013). [28] P. Pieranski，二维界面胶体晶体，Phys. Rev. Lett. **45**, 569 (1980). [29] S. Berg, D. Kutra, T. Kroeger, C. N. Straehle, B. X. Kausler, C. Haubold, M. Schiegg, J. Ales, T. Beier, M. Rudy, K. Eren, J. I. Cervantes, B. Xu, F. Beuttenmueller, A. Wolny, C. Zhang, U. Koethe, F. A. Hamprecht, and A. Kreshuk，ilastik：用于（生物）图像分析的交互式机器学习，Nat. Methods 10.1038/s41592-019-0582-9 (2019). [30] H. Tsurusawa, S. Arai, and H. Tanaka，胶体相分离的独特途径可形成无应力凝胶，《科学进展》**6**, eabb8107 (2020). [31] J. Ruiz-Garc´ıa, R. G´amez-Corrales, and B. I. Ivlev，二维胶体空穴、肥皂泡沫和团簇的形成，Phys. Rev. E **58**, 660 (1998). [32] M. G. Nikolaides, A. R. Bausch, M. F. Hsu, A. D. Dinsmore, M. P. Brenner, C. Gay, and D. A. Weitz，液体界面上同号带电颗粒间由电场诱导的毛细吸引，《自然》**420**, 299 (2002). [33] K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, and M. P. Boneva，作用于流体界面固体颗粒的电浸力，《朗缪尔》**20**, 6139 (2004). [34] D. Stamou, C. Duschl, and D. Johannsmann，气-水界面胶体球间的长程吸引：不规则弯月面的影响，Phys. Rev. E **62**, 5263 (2000). [35] E. A. Jagla，具有核塌缩的粒子系统的相行为，Phys. Rev. E **58**, 1478 (1998). [36] K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, B. N. Naydenov, and G. Brenn，流体界面上具有波状接触线的粒子间相互作用：任意阶毛细多极，J. colloid interface sci. **287**, 121 (2005). [37] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton，LAMMPS——用于原子、介观和连续尺度基于粒子的材料建模的灵活模拟工具，Comp. Phys. Comm. **271**, 108171 (2022). [38] R. W. Style, L. Isa, and E. R. Dufresne, 软颗粒在流体界面上的吸附，《软物质》**11**, 7412 (2015).

补充材料：弹性介导的液滴干燥中的胶体形态发生

Vaibhav Raj Singh Parmar[1], Sayantan Chanda[1], Rituparno Mandal[1,§]和 Ranjini Bandyopadhyay[1,*]

[1]软凝聚态物质组，*Raman*研究所，*C. V. Raman*大道，*Sadashivanagar*，班加罗尔 *560 080*，印度

2026年3月7日

*通讯作者：Ranjini Bandyopadhyay；电子邮箱：ranjini@rri.res.in

ST1 一锅法合成PNIPAM微凝胶

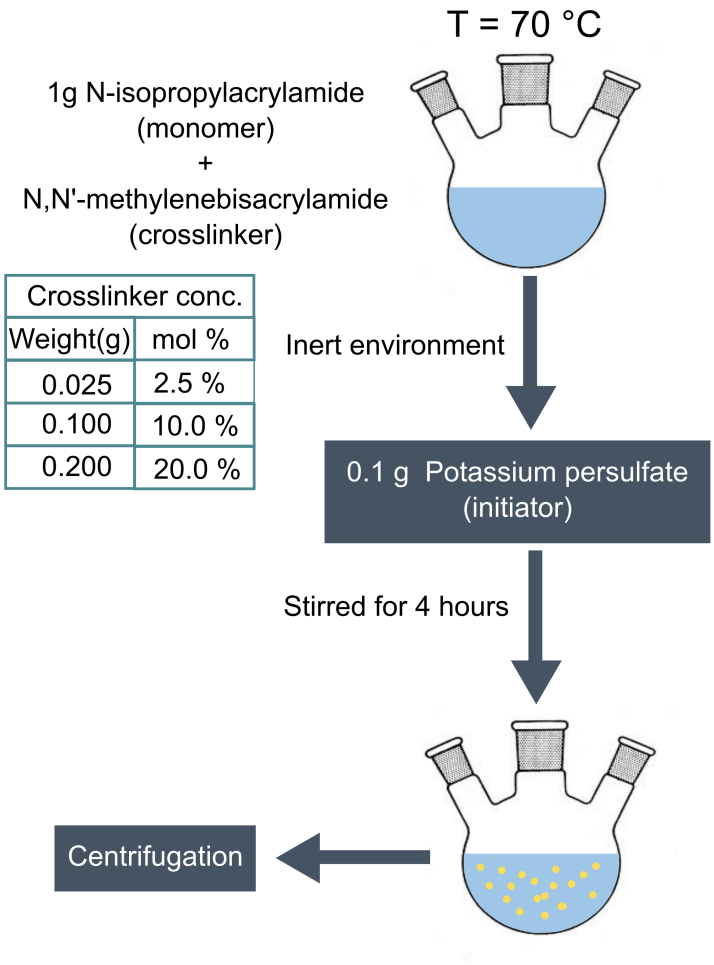

图 S1：PNIPAM微凝胶合成所采用流程的示意图 els.

热响应性聚(N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM)微凝胶通过对N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM)进行一锅无表面活性剂自由基沉淀聚合合成，其中使用N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)作为极性交联剂，过硫酸钾 (KPS)作为水溶性引发剂 [1]。通过系统地提高MBA浓度，我们实现了微凝胶弹性的精确提升。合成微凝胶所用的所有化学品均购自Sigma-Aldrich，未经进一步纯化即使用。PNIPAM的合成流程如图S1所示。将1 g单体N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM, $\geq$ 99%)加入预先量取的交联剂双丙烯酰胺 (BIS)中；该交联剂已溶解于三颈圆底烧瓶中的100 mL Milli-Q水 (Millipore Corp.)内。如图S1所列，在保持单体浓度不变的情况下，使用不同浓度的交联剂合成弹性各异的PNIPAM微凝胶 [1]。将圆底烧瓶置于磁力搅拌器上，并配备回流冷凝器、温度传感器以及氮气进出口。通过鼓泡对溶液进行加热和脱气

通入来自气瓶的干燥氮气，并在氮气氛围中以固定温度持续搅拌。当溶液温度平衡至 70℃时，加入将0.1 g引发剂（KPS）溶于10 mL Milli-Q水中配制的溶液。此后，反应混合物变得浑浊，表明PNIPAM微凝胶核开始成核。沉淀聚合反应在 70℃下持续搅拌4小时。随后，使用冰浴迅速降低溶液温度，终止聚合过程。最终混合物呈浑浊状，并含有一些沉淀物；过滤混合物以将其除去。将过滤后的乳白色溶液置于超速离心机（Beckman Coulter，Optima XPN-100）中，以20000 rpm离心四次，每次一小时。每次离心后，倒出上清液中的水，并将固体残留物重新分散于新鲜的Milli-Q水中。将离心管底部浓缩的微凝胶悬浮液（储备悬浮液）冷藏，以备后续使用。

干燥状态下微凝胶的图像使用Carl Zeiss Ultra Plus场发射扫描电子显微镜（FESEM）采集，而干燥状态下微凝胶的高度轮廓则使用Oxford Instruments MFP3D-Bio原子力显微镜以轻敲模式采集。液滴的侧视显微图使用Attension Theta Flex-Biolin Scientific光学张力仪成像。液滴蒸发过程中气-水界面处的微凝胶自组装在明场透射模式下使用Leica SP8共聚焦显微镜（配备63倍油浸物镜，HC-PL-APO63X/1.40 oil）进行监测。

ST2 PNIPAM微凝胶溶胀比的测定

无相互作用的PNIPAM微凝胶在稀水悬浮液（粒子浓度0.01% w/v）中的平均流体动力学直径（$< d_h >$）通过动态光散射，在Brookhaven Instruments Corporation（BIC）BI-200SM光谱仪上于不同温度下进行估算。样品温度由水循环温度控制器单元（Polyscience Digital）维持。归一化强度自相关函数 $C(t) = g^{(2)}(q,t) - 1$ 作为延迟时间 t 的函数，使用Brookhaven Instruments数字自相关器（BI 9000T）记录。在 $C(t)$的表达式中， A 为相干因子， $\overline{g^{(2)}(q,t)}$ 定义为 $\frac{\langle I(q,0)I(q,t)\rangle}{\langle I(q,0)^2\rangle}$，其中 $I(q,t)$为特定波矢 q和时刻 t处的光散射强度。鉴于悬浮液中微凝胶的多分散性， $C(t)$的时间衰减被建模为 $[exp(-(\frac{t}{\tau})^{\beta})]^2$。拟合参数 β和 τ用于计算平均弛豫时间 $<\tau>=(\frac{\tau}{\beta})\Gamma(\frac{1}{\beta})$ [2]，其中 Γ 为欧拉伽马函数。采用球形粒子的斯托克斯-爱因斯坦关系估算流体力学直径： $< d_h >= \frac{k_B T<\tau>q^2}{3\pi\eta}$ ，其中 k_B 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度， η 为溶剂黏度。图 S2显示了采用不同交联剂（MBA）浓度合成的PNIPAM颗粒在热可逆微凝胶体积相转变温度以下和以上两个代表性温度下的 $< d_h >$ （VPTT =34℃，实验在20°C和45°C进行）。溶胀比 $\alpha = \frac{<d_h(20°C)>}{<d_h\ 45°C>}$ ( )作为交联剂浓度的函数绘制于稿件的图1(c)中。

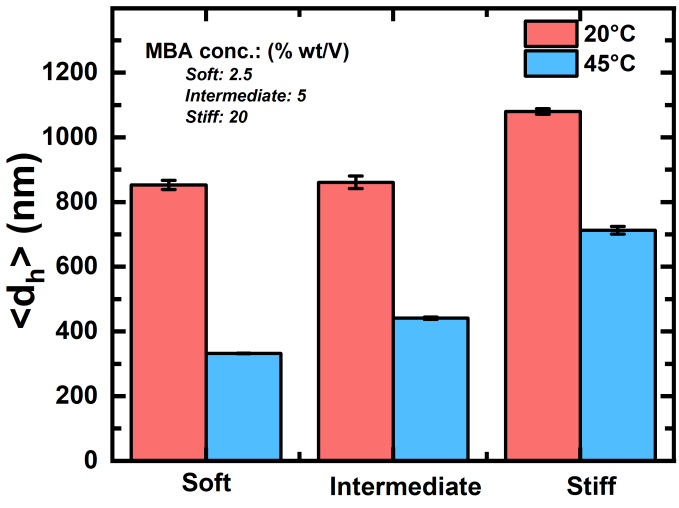

图 S2：在两个代表性温度下，即 20°C 和 45°C，于水中悬浮的、采用不同浓度交联剂（MBA）合成的 PNIPAM颗粒的平均流体动力学直径，$< d_h >$。

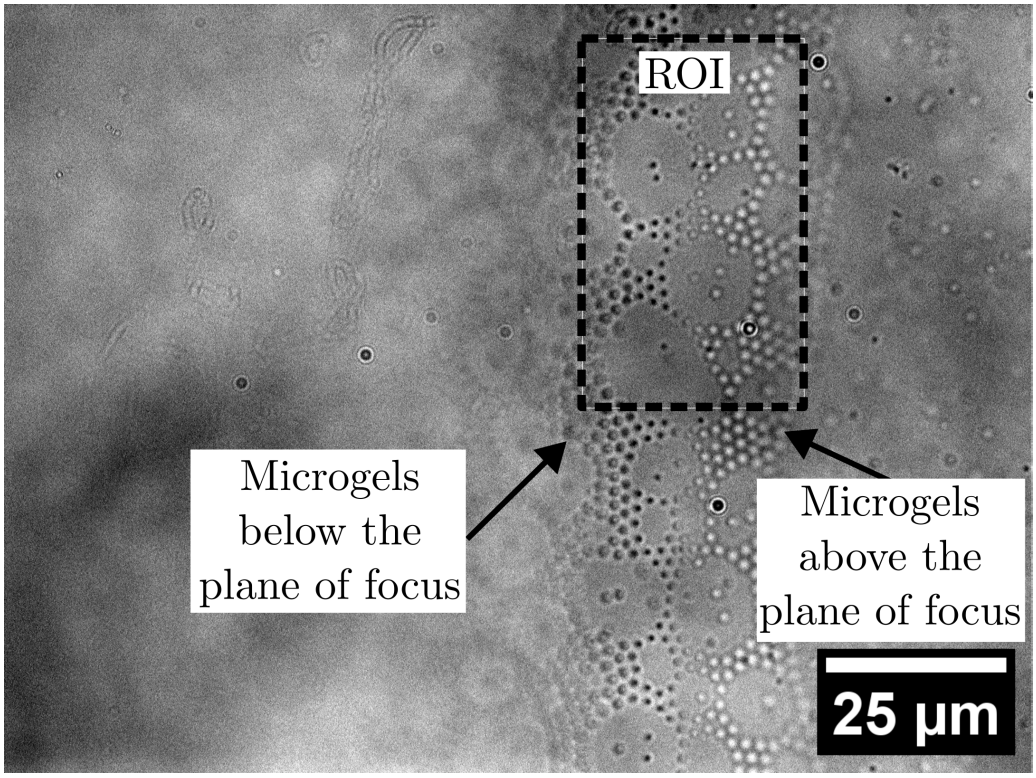

图 S3：附着微凝胶液滴气-水界面处微凝胶的代表性明场图像。由于界面曲率，可以看到位于焦平面下方（黑色）和上方（白色）的粒子。虚线矩形标示出粒子处于焦平面内的感兴趣区域（ROI）。该区域经过裁剪后用于后续分析。

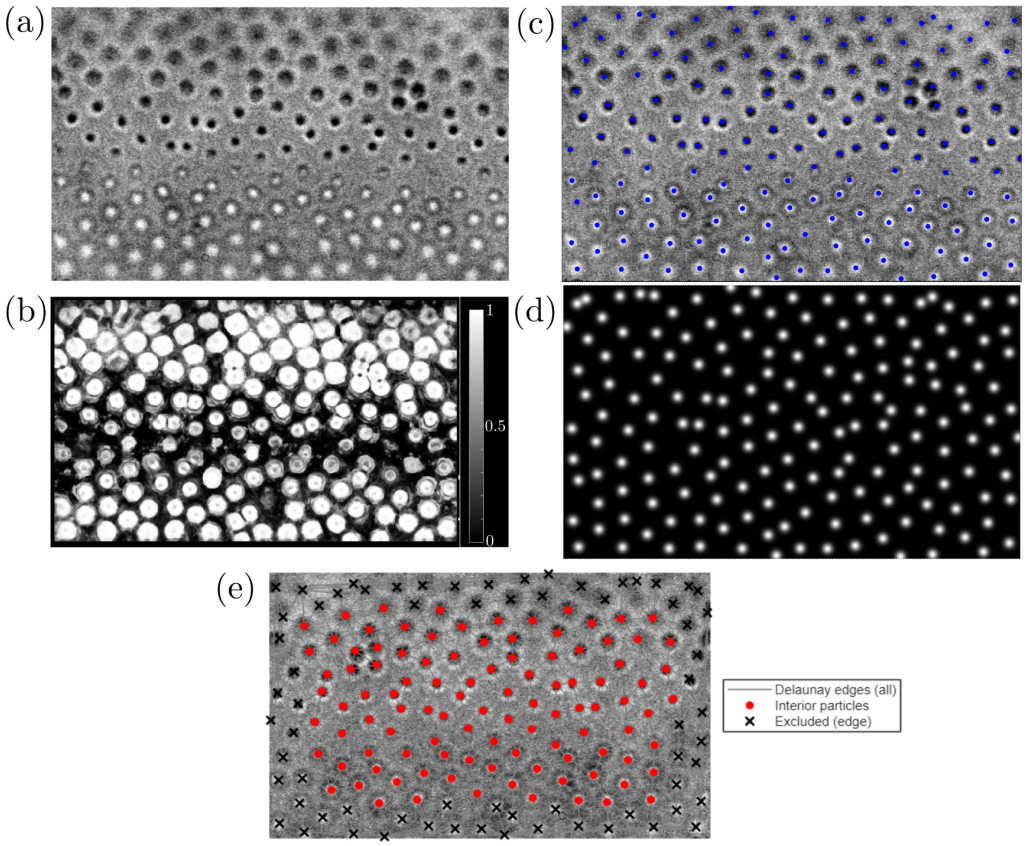

图 S4: （a）气-水界面处 PNIPAM颗粒的代表性原始明场显微图。（b）通过在 ilastik 中进行像素分割生成的颗粒概率图。右侧的色标表示特定位置存在粒子的概率。（c）使用 MATLAB 检测颗粒质心，并将概率图作为二值化输入。（d）为便于观察而重建的颗粒组装体图像。重建过程如下：使用（c）中检测到的质心，绘制直径为 1.84 μm、具有径向对称高斯强度分布的圆。（e）计算键取向序参量和径向分布函数时，我们排除了边缘处的粒子（黑色叉号），以消除伪影。

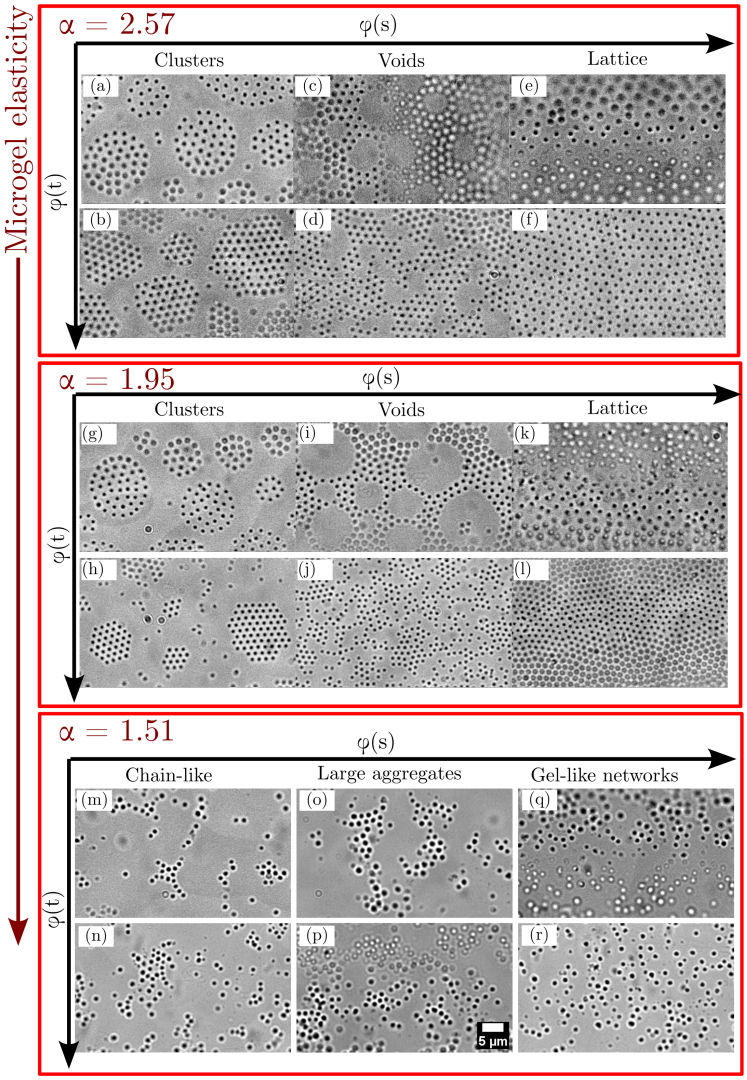

图 S5：蒸发干燥过程中，随着面积分数增加，微凝胶颗粒的时空组装体明场图像；图中展示了三种颗粒弹性（从上到下各面板）。上方面板（a-f）： $\alpha = 2.57$，软微凝胶。中间面板（g-l）： $\alpha = 1.95$，中等刚度的微凝胶。下方面板（m-r）： $\alpha = 1.51$，硬微凝胶。比例尺（p 中）为 5 μm。

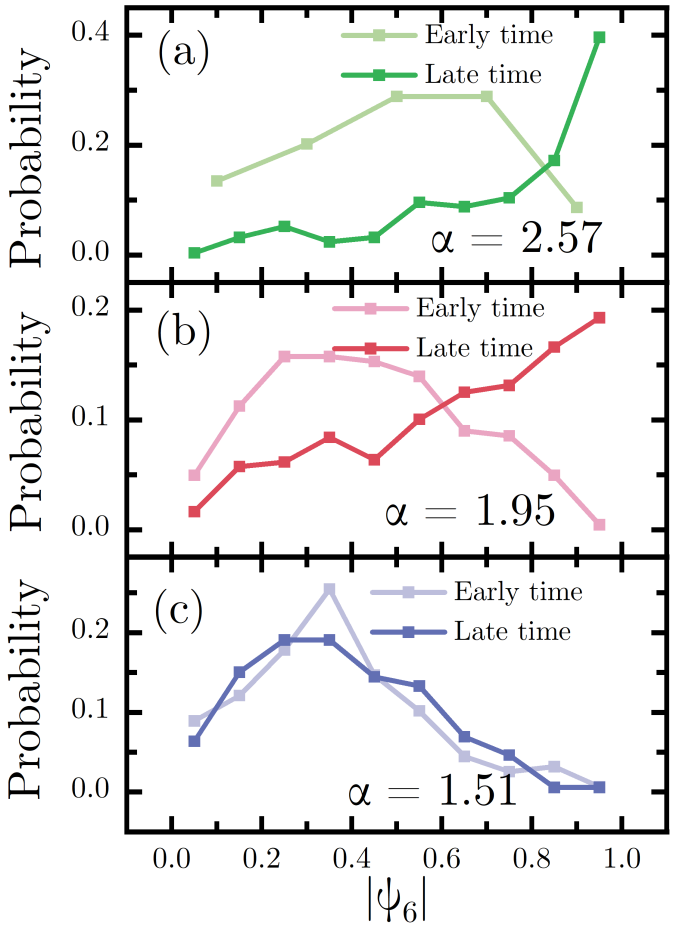

图 S6：（a-c）键序取向序参量的概率分布 $|\psi_6|$ 展示了不同弹性微凝胶的自组装结构演化。对应图像见正文图 2（e-f、k-l、q-r）。

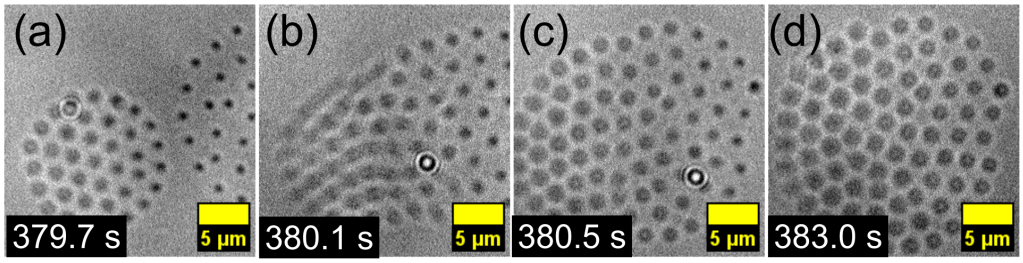

图 S7: （a-d）延时图像显示含有软微凝胶的液滴（$\alpha = 2.57$）在干燥过程中有序团簇的聚并。比例尺为 $5\ \mu$m。各子图左下角的时间戳表示自液滴沉积以来经过的时间。

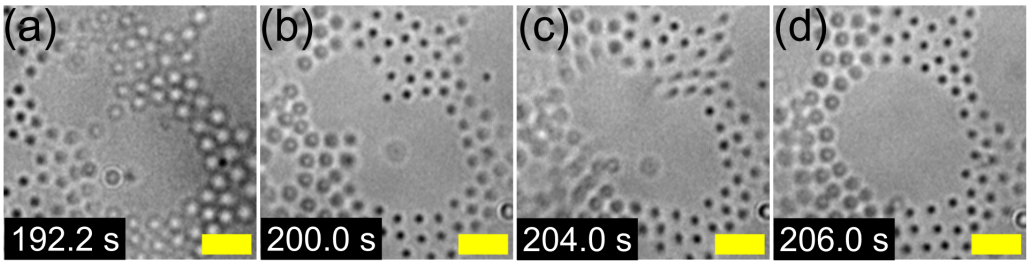

图 S8: （a-d）延时图像显示含有中等弹性微凝胶的液滴（$\alpha = 1.95$）在干燥过程中，二维泡沫状结构中空洞的聚并。比例尺为 $5\ \mu$m。在软组装体（$\alpha = 2.57$）中也观察到类似的结构和动力学。各子图左下角的时间戳表示自液滴沉积以来经过的时间。

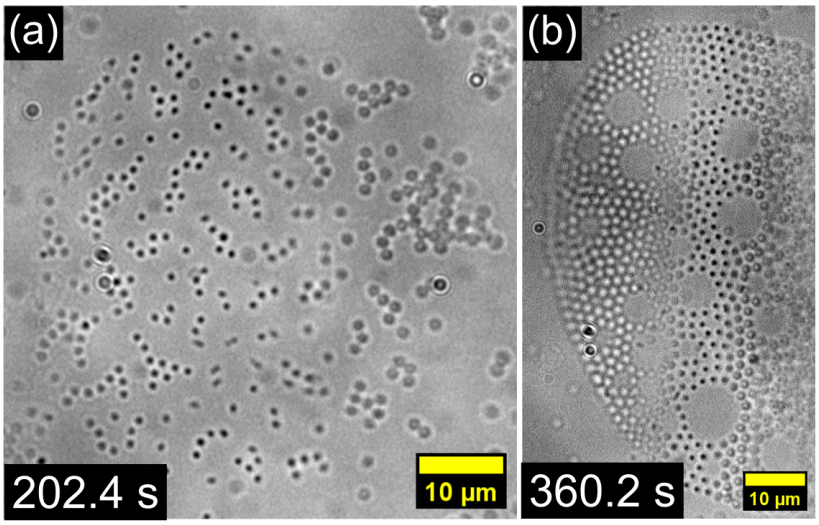

图 S9：明场显微镜图像显示由中等刚度的微凝胶（$\alpha = 1.95$）形成的奇特自组装结构。(a) 由链状聚集体组成的圆形结构；(b) 由泡沫状结构组成的圆形结构。比例尺为 $10\ \mu$m。各子图左下角的时间戳表示自液滴沉积以来经过的时间。

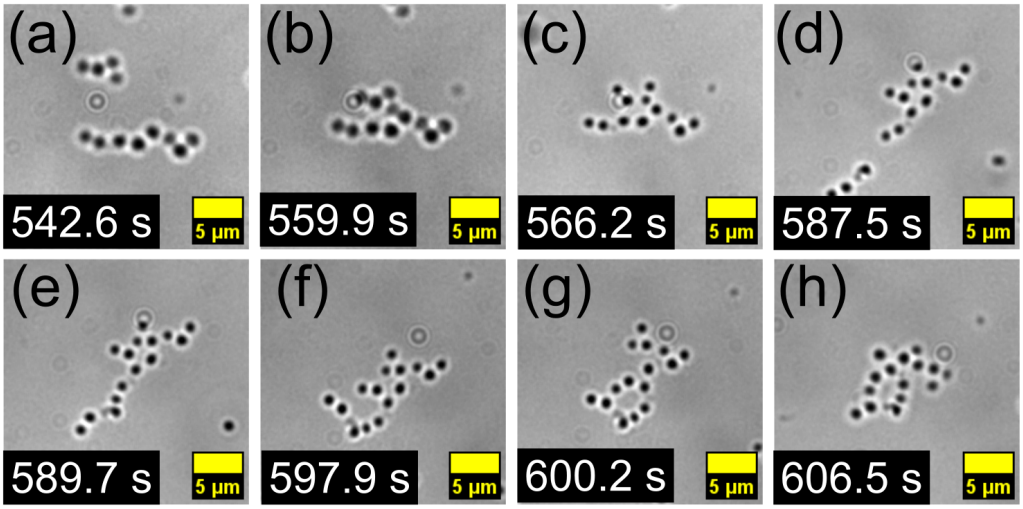

图 S10：延时图像显示含有硬微凝胶（$\alpha = 1.51$）的液滴在干燥过程中形成聚集体。(a-e) 聚集体的生长；(f-h) 重排形成紧凑结构。比例尺为 $5\ \mu$m。各子图左下角的时间戳表示自液滴沉积以来经过的时间。

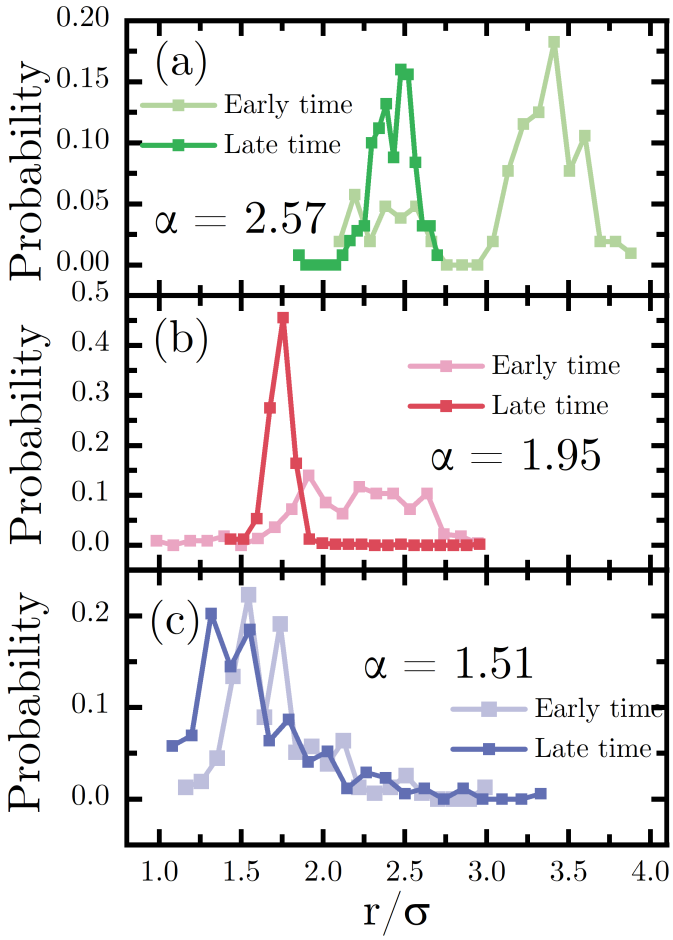

图 S11：（a-c）最近邻距离的概率分布。此处，最近邻距离按微凝胶的流体动力学直径进行归一化。对应图像见正文图 2(e-f, k-l, q-r)。

ST3 分子动力学模拟

本研究中的所有分子动力学（MD）模拟均使用 LAMMPS 软件包完成。文中所述的有效对势 $U(r)$ 采用表格化势格式在 LAMMPS 中实现。有效对势 $U(r)$ 及相应的力 $F(r) = -\frac{dU}{dr}$ 通过 MATLAB 代码进行数值计算。势和力在径向范围 $r_{\min} = 0.9$ 至 $r_{\max} = 8.0$ 内制成表格。

$N = 200$ 至 $N = 1600$ 个粒子在模拟盒内以随机空间分布进行初始化；该模拟盒为一个二维区域，在 x 方向上从 -20 延伸至20，在 y方向上从 -33 延伸至33，在 z 方向上从 -0.1 延伸至0.1。沿 x 轴和 y 轴施加周期性边界条件，同时抑制 z 方向上的粒子运动，以保持体系的二维特性。模拟在恒定粒子数、体积和温度（NVT）条件下进行。朗之万恒温器将温度维持在预定值0.3，并采用时间步长为0.0005的速度-Verlet 积分器对运动方程进行积分。每次模拟均经平衡并演化100,000个MD步。

参考文献

[1] R. Pelton，P. Chibante，用N-异丙基丙烯酰胺制备水性乳胶，《胶体与表面》20 (3) (1986) 247–256。doi:https://doi.org/10.1016/0166-6622(86) 80274-8。URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166662286802748

[2] C. P. Lindsey、G. D. Patterson，Williams–Watts 函数与 Cole–Davidson 函数的详细比较，《化学物理学杂志》73 (7) (1980年) 3348–3357。