一种用于测量粒子间作用力的模型胶体凝胶形成剂

Rui Cheng, [1,2,3] Kristian Thijssen, [4] Abraham Mauleon Amieva, [2,5] Tanniemola B. Liverpool, [6] Malcolm A. Faers, [7] Robert L. Jack, [8,9] 和 C. Patrick Royall[1,10]

[1] *Gulliver UMR CNRS 7083 ESPCI Paris Université PSL 75005 Paris France.*[a)]),,,,)

[2] *H. H. Wills Physics Laboratory University of Bristol Bristol BS8 1TL UK.*,,,)

[3] *Bristol Centre for Functional Nanomaterials, University of Bristol, Tyndall Avenue, Bristol, BS8 1TL,UK.*4)

*Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Blegdamsvej 17, Copenhagen 2100,Denmark.*5)

Bristol Centre for Functional Nanomaterials, University of Bristol, Tyndall Avenue, Bristol, BS8 1TL,[6] *UK.*)

School of Mathematics University of Bristol Bristol BS8 1UG UK.,,,)

[7] *Formulation Design Bayer AG 40789 Monheim am Rhein Germany.*„,)

[8] *Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW,UK.*9)

DAMTP, Centre for Mathematical Sciences, University of Cambridge, Wilberforce Road, Cambridge CB3 0WA, UK.

[10])*Department of Physics, University of Warwick, Gibbet Hill Road, Coventry, CV4 7AL, UK.* [b)]

arXiv:2611.33091v1 [cond-mat.soft] 24 Nov 2026

胶体模型体系中粒子坐标的跟踪是一种成熟的技术。最近，有研究引入了一种乳液体系，不仅可以确定液滴的坐标，还可以确定液滴之间的接触和压缩力 [Dong 等，*J. Chem. Phys.* **156214907 (2022)**]。在此，我们对该体系进行了改进，以控制乳液液滴与溶剂之间的密度失配和折射率差。前者对于最大限度地减少重力导致的沉降十分重要，而后者则是利用共聚焦显微镜进行三维成像所必需的。通过将我们的体系精确映射到计算机模拟中，我们量化了耗尽凝胶中的液滴间作用力和堆积几何构型，并探究了局部结构与压缩应力之间的关系。模拟还提供了液滴间作用力中吸引部分及应力张量等相关量的系综测量。最后，我们在实验中采用了一种改进的局部应力测量方法，该方法可以直接与模拟中的相应量进行比较。我们发现，局部刚性的最低能量团簇与凝胶网络中应力较高的区域相关联。

I. 引言

胶体模型体系提供了深刻的见解深入了解各种材料的基本性质[1–3]。其中一个特别吸引人的方面是实空间成像，通过追踪组成粒子的坐标，能够以前所未有的细致程度获取微观层面的信息[4,5]。这类粒子分辨研究非常适合研究非晶材料，例如胶体玻璃和过冷液体[4,6,7] 以及凝胶[8–16]。开展三维粒子分辨研究的要求之一是，胶体粒子必须与溶剂具有相同的折射率，且不会发生沉降；这通常意味着它们的（质量）密度也应与溶剂相匹配[5,15]。

胶体凝胶本身就是重要的材料，应用于日常产品中，包括化妆品、食品、药品、颜料印刷油墨、伤口封合剂、洗涤剂配方和水泥[17–23]，也存在于生物环境中[24]。由于胶体凝胶远离平衡且处于动力学阻滞状态，它们会在能量景观中缓慢演化[22],，而人们仍未能全面理解这些材料。不过，近期关于胶体凝胶的研究已取得重要进展，包括其蠕变行为[25,26],、刚性的形成机制[27,28]、层级结构[29,30] 以及应力松弛

a)电子邮件：rui.cheng@espci.psl.eu b)电子邮件：paddy.royall@espci.psl.eu

受载时[31]。

凝胶是屈服应力材料[32,,]，并表现出屈服前的动力学特征[33]。一类重要的胶体凝胶由胶体-聚合物混合物组成[1]。在这类体系中，凝胶化通过旋节线分解发生，富胶体相会经历动力学停滞，进而形成固体凝胶[12,22,,]，同时还会产生厚度达数个粒子直径的凝胶条带[8,34–38]；这与具有方向依赖相互作用的凝胶形成对照，后者可以形成平衡或老化较弱的凝胶，其条带厚度通常仅为一个粒子直径[22,29,31,39]。

尽管已有上述进展，凝胶的屈服与破坏仍是亟需进一步深入研究的关键领域[32,40]。例如，凝胶可能在看似长期保持不变后突然破坏[32,34,41–44]。虽然可以通过流变学测量屈服应力和力等力学性质[32]，但此类整体测试无法获取凝胶网络内部应力的分布与传播信息。就此而言，计算机模拟能够提供完整信息[22,40,45–50]。然而，要模拟在长度和时间尺度上与实验样品相当的体系颇具挑战。与模拟类似，专门设计的胶体模型体系能够直接成像揭示屈服机制的局域塑性事件，同时保持实验所需的时间和长度尺度[44,51,52]。预计网络内部的应力在屈服前和屈服过程中都发挥着关键作用，尤其是在局域不可逆重排的情形下[33,42,53,54]。

除了追踪粒子坐标外，在凝胶屈服的背景下，还可以设想测量粒子间作用力。原则上，通过测量坐标应该可以做到这一点，因为许多胶体体系的有效相互作用势都已有充分表征[55]。然而，尽管如今的测量精度比过去有所提高[56,57,,]，仍然存在一些测量误差，通常约为粒子直径的 5%[58]。如果相互作用势在这一长度尺度上变化缓慢，就可以据此估算力[59]。然而，对于更一般的情况，尤其是本文关注的胶体-聚合物混合物，追踪误差会显著影响这种方法，因此需要采用另一种方法[60]。

对于颗粒材料（粒子直径最大可达厘米级），人们已测量过粒子间的力[61,62]。与本文尤为相关的是一种由聚二甲基硅氧烷（PDMS）乳液液滴构成的体系，其中的溶致变色染料尼罗红在液滴间接触处与液滴内部呈现出不同的荧光特性。最近，我们中的一些人开发了该体系在胶体尺度上的一种类似体系。借助受激发射损耗显微术（STED）超分辨成像，获得了液滴间的粒子间接触和压缩力[53]。

在这里，我们从三个方面拓展了这一方法。首先，在先前的工作中[53,,]，乳液液滴与溶剂的密度并未匹配，因此实验持续时间受到限制。在此，我们展示了加入额外组分——致密油五氟甲苯（PFT）——能够使我们调控乳液液滴与溶剂之间的密度失配。通过改变溶剂组成，我们同时确保乳液的稳定性，并优化液滴与溶剂之间的折射率匹配。其次，我们使实验体系与布朗动力学计算机模拟仔细匹配，具体做法是同时匹配胶体间相互作用的作用范围和强度[49,60,63,64]。这使我们能够推断力中拉伸分量的分布，因为这些分量无法在实验中直接测量。最后，我们在实验中采用了改进的局部应力测量方法，该方法可直接与模拟中的相应量进行比较，并能准确反映粒子间相互作用[48,65]。

本文组织如下。在第II节中，我们介绍所采用的方法。随后在第III节中展示结果。最后，我们在第IV节进行总结。

II. 方法

我们的方法部分组织如下。第IIA–II D 节介绍实验模型体系。具体而言，我们在第IIA节介绍PDMS乳液的合成。在第IIB 节中，我们介绍优化乳液液滴与溶剂之间折射率匹配的方法。第IIC节详细介绍乳液密度匹配的方法。我们在第IID节简要介绍用于在图像中识别接触的方法。在第IIE 节中，我们介绍如何将实验映射到单组分Asakura-Oosawa模型，以及如何进一步用适用于计算机模拟的（连续）Morse势近似该模型。第IIF节概述模拟方法。第IIG节介绍我们采用的局部应力分析。

A. PDMS乳液的合成

PDMS乳液液滴按照 Elbers等人的方法，通过二甲基二乙氧基硅烷（DMDES）单体的水解与缩合合成。[66]构成油相的单体先按 2:5 的体积比用蒸馏水进行预水解。混合物以 1300 rpm 的转速涡旋振荡 6 分钟，然后使用滚轴摇床以 26 rpm 的转速轻柔搅拌 24 小时。将预水解混合物加入由 6.8% 油相单体和 22.7% 氨组成的氨溶液中。所得分散液总体积为 300 ml，使用配备 S25N 10G 分散元件的 IKA Ultra-Turrax均质机，以 10000 rpm 的转速分散 5 分钟。

我们将液滴置于直立的瓶中生长，并用 Leica DMI3000B 光学显微镜监测其尺寸。通常，液滴直径在一天内可达到 $3\ \mu$m。我们对剩余的分散液进行透析，以去除氨。为稳定液滴，我们在透析液中加入 1 mM SDBS（十二烷基苯磺酸钠）。每天更换两次溶液，直至 pH 稳定在 7。将尼罗红染料直接加入该乳液产品中，并置于滚轴上以 26 rpm 的速度滚动一天，使其溶解。随后将这种稀释的乳液储备液置于重力作用下浓缩约 2 周。

为降低多分散性，我们采用了一种分级方法，该方法利用耗尽诱导相变中相边界对液滴尺寸的依赖性，如 Bibette 等人[67,68]所述。随着液滴直径增大，相变在较低的表面活性剂浓度下发生。我们逐渐加入十二烷基苯磺酸钠（SDBS）表面活性剂，使液滴按尺寸顺序发生絮凝。我们发现，大液滴被困在絮凝物中，随后上浮至顶部并发生乳析。移除了上浮分层区域。经过几轮分离固相中的大液滴与液相中的小液滴后，可获得多分散性更低的样品。额外的表面活性剂还可使乳液稳定，防止聚并，并提高液滴接触处的染料浓度。每轮我们都加入 1 mM SDBS，并使用 Leica DMI3000B 光学显微镜观察上浮导致的分离。当乳析相中不再发现大液滴时，即停止该过程，通常需要重复五轮。

为表征乳液液滴的尺寸和多分散性，我们将等质量的浓缩乳液原液与甘油混合，制备折射率匹配（近似）的体系，用于共聚焦成像。我们假设上层致密层达到随机紧密堆积（取值为 $\phi_{\mathrm{rcp}} \approx 0.64$），从而使乳液体积分数保持在 ϕ =0.32。我们向样品池中加入约 10 µl。样品池由载玻片和盖玻片组成，四边用紫外胶（Norland光学胶NOA 61）密封。液滴的坐标使用 Colloids 软件包[69]确定。为优化成像效果，我们按照附录中的说明设置荧光激发和成像参数。

液滴的平均直径 d测得为 2.7 微米，计算所得的多分散性为 10%（由标准差除以平均值计算得出）。这些液滴

适合进行追踪，因此在粒子分辨研究中具有巨大潜力。连续相黏度 η 为 6 mPa· s。我们将布朗时间$\tau_{\mathrm{B}} = d^3\pi\eta/(8k_{\mathrm{B}}T) \approx 11$ s 作为参数对应的时间单位，其中 $k_{\mathrm{B}}T$ 表示热能。为屏蔽静电荷，我们使用了 10 mM 氯化钾（氯化钾），对应的德拜长度为 6 nm，因此这些粒子可视为近似硬球[3,53]。

所用聚合物为黄原胶，其回转半径在类似体系中估计为 $R_g = 194$ nm [34]。聚合物的回转半径难以精确测量，且会受到多种因素影响，例如本文所改变的溶剂组成。本文沿用先前的研究[53,70]，并将 R_g 视为一个（略微）可调参数，以使单组分 Asakura-Oosawa模型中的流体-凝胶相界与实验相符。虽然 AO模型本身是一种近似，但这种方法便于与计算机模拟进行对应（见第IIE节）。

B. 通过改变溶剂组成实现折射率匹配

由于油相 PDMS 的折射率 $n_{\mathrm{PDMS}} = 1.41$，我们改变水（$n_{\mathrm{w}} = 1.33$）和甘油（$n_{\mathrm{g}} = 1.47$的溶剂组成，以使其折射率接近油滴的折射率。溶剂中的水质量比 r_{w} 为 $r_{\mathrm{w}} = m_{\mathrm{w}}/(m_{\mathrm{w}}+m_{\mathrm{g}})$，取值范围较广，分别为 0、0.2、0.4、0.6 和 0.8。其中 m_w 和 m_g分别表示水和乙二醇的质量。为评估折射率匹配情况，我们首先进行目视观察。如图1 (a)所示，质量比 r_{w} 为 0.4 和 0.6 时，外观更为清澈。为实现更精确的匹配，我们采用较小的步长 0.05，对 r_{w} 介于 0.4 和 0.6 之间的溶剂组成进行考察（图1(b)），其中 r_{w}。

为进一步优化折射率匹配，我们测量了共聚焦显微镜图像中沿轴向（z）的强度分布。我们将胶体流体（$\phi = 0.32$）装入 50 μm 玻璃样品池中。样品静置过夜，使液滴在重力作用下沉降并达到平衡—

衡。共聚焦激光的激发波长（514nm）和强度均设为相同值。

对于每个样品，我们分析了五组三维图像。在每幅图像中，我们通过绘制强度 $I(z)$（在xy上取平均）随 z 的变化曲线来确定强度剖面，并用其最大强度 I_{max}对其进行归一化。随后，使用以下公式对这些曲线进行拟合：

$$I = A\exp(-z/\xi) \tag{1}$$

其中 A 为常数，ξ 表示与液滴和溶剂之间折射率失配所导致的衰减相关的特征长度。对于每幅图像，我们得到一个 ξ；图1 (d) 显示了 ξ 在不同组成下的平均值。误差棒大多小于数据点。

为评估最佳折射率匹配，我们将该长度拟合为

$$\xi = \frac{A}{|r_w - r_w^{\mathrm{opt}}|^{\nu}} + C \tag{2}$$

其中 A、C 和 ν 为常数，并得到 $r_w^{\mathrm{opt}} = 0.482$ 是实现最佳折射率匹配时的含水量。

C. 通过改变液滴组成进行密度匹配

在以粒子为研究对象的研究中所使用的相对较大的胶体，使得对粒子（或者在我们的情况下，对液滴）进行密度匹配对于抑制沉降至关重要。重要的是，我们希望保持乳液的稳定性，同时保持溶剂致变色染料有效的条件，避免染料泄漏到溶剂中，并维持乳液的稳定性。在此，我们使用了 2,3,4,5,6-五氟甲苯（PFT）（$\rho_{\mathrm{PFT}} = 1.44$）。此外，PFT 与 PDMS 的折射率（分别为 1.40 和 1.41）非常匹配，且不溶于水但可溶于油。比值 X_{dense} 表示致密油（PFT）体积与油相总体积之比。

除了添加 PFT 外，其余合成步骤与 Dong 等人[53]的相同 X_{dense}。我们测试了各种 X_{dense}，以评估胶体与

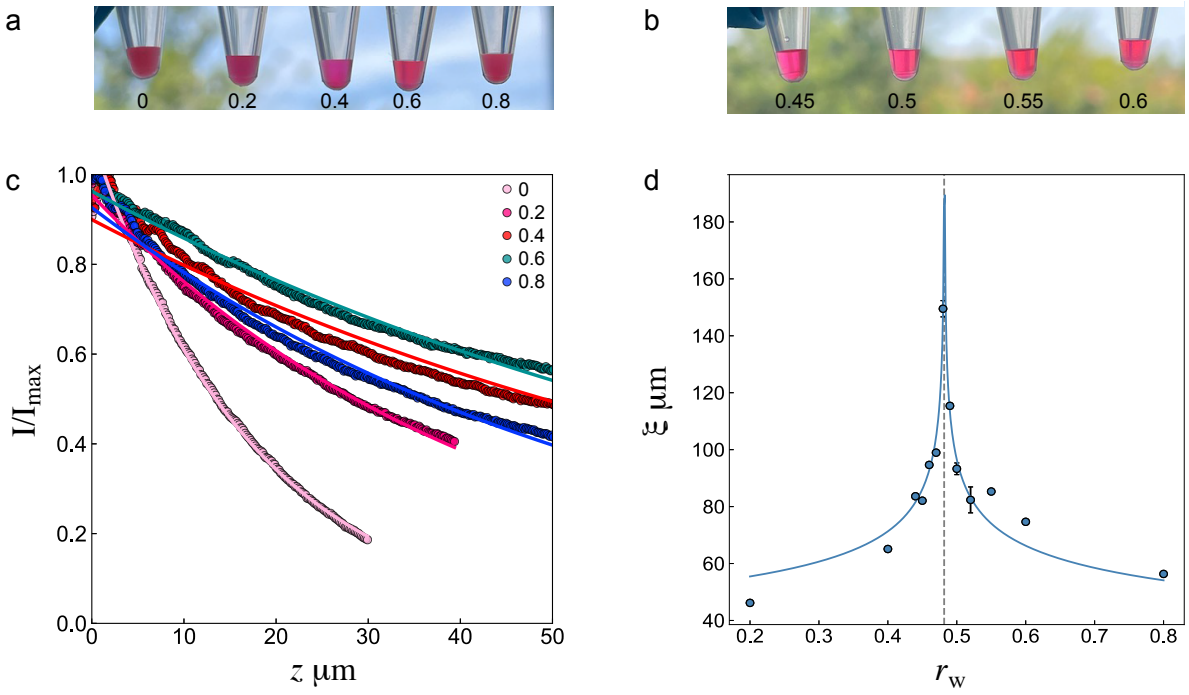

图 1. (a-b) 不同水比例下的样品 r_{wo}。在所有情况下，乳液体积分数均约为 0.3。（c）不同 r_{w}下的强度，作为成像深度的函数 z。（d）不同溶剂组成下的特征长度。这些数据使用公式2 进行拟合，由此可见，最佳折射率匹配对应的水含量为 $r_w^{\mathrm{opt}} = 0.482$。

连续折射率匹配溶剂之间的密度失配，如表 I 所列。合成一周后，我们观察到表I 中的左三个样品发生沉降，而右两个样品发生了乳析。这表明匹配点位于 X_{dense} 0.14 和 0.20 之间。为量化密度差，我们确定重力长度 l_g，随后通过拟合其沉降剖面$\Delta\rho$ 计算密度差[71]。重力长度定义为 $l_{\mathrm{g}} = k_{\mathrm{B}}T/\delta mg$，其中 δm 是胶体的浮力质量。该长度尺度表示重力势能变化一个热能 $k_{\mathrm{B}}T$[72]时产生的高度差。在稀悬浮液中，胶体可被视为相互不作用（类似于理想气体），重力长度可以根据气压高度分布的衰减常数确定，即体积分数 ϕ 随高度 z[71]呈指数衰减：

$$\phi(z) = \phi_0 e^{-z/l_{\mathrm{g}}} \tag{3}$$

其中，$\phi_0 = \phi(z = 0)$ 表示剖面起始处的体积分数。

为进行这项实验，我们将浓缩乳液原液稀释至胶体体积分数为 10%。乳液原液和溶剂均含有 10 mM 氯化钾，以屏蔽静电荷。我们将样品装入高度为 30 μm 的玻璃样品池中，并静置，使其形成平衡密度剖面。通常经过一夜沉降后，粒子会在样品池底部（或顶部，若发生乳析）形成致密的分层区域；方向的示例图见图2 (a)。在该区域上方（或下方）的稀释区（$\phi \to 0$）中，密度会按照气压定律降低，这正是我们关注的区域。我们对每个样品拍摄了 50 张三维共聚焦图像。使用 Colloids 软件包进行追踪后[69]，，我们获得了粒子的坐标及其半径测量值。

液滴体积分数 ϕ 通过对 z 维度中已识别的部分球体或完整球体体积进行分箱计算得出。对于体积分数足够低的粒子（此处 $\phi \leq 0.03$），平衡密度剖面遵循气压定律。结果绘于图2（b）。密

致密油比例 X_{dense}	0.33 0.20	0.14 0.11 0.09
重力长度 l_g/d	4.98 10.98 18.28	-7.71 -5.03
密度差 $\Delta\rho(g/cm^3)$ 0.05 0.02		0.01 -0.05 -0.03

表 I. PDMS-PFT乳液的密度匹配。通过拟合图 l_{g} 中的曲线得到重力长度。2 (b)。密度差 $\Delta\rho$ 根据重力长度计算得出；随着加入更多轻质油，密度差从正值（沉降）转为负值（乳析）。

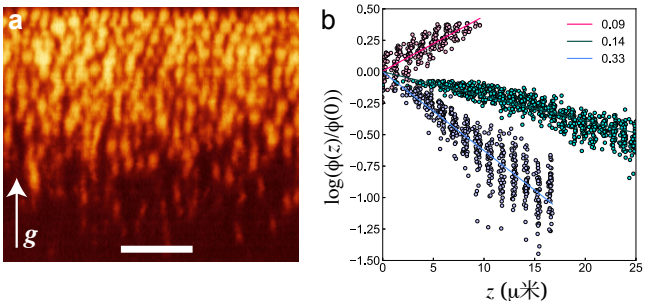

图2. 通过调整液滴组成实现密度匹配。(a) xz 方向上的切片图像示例，使用三维图像堆栈提取密度剖面。如 g所示，液滴发生乳析。比例尺：=10 μm。(b) 不同油比例下的对数体积分数 X_{dense}。数据按剖面起始处的数值进行缩放。数据点来自对时间序列实验的追踪，曲线由拟合方程3得到。

度随高度降低或升高，分别对应胶体沉降或上浮。通过拟合每个样品的斜率，我们根据式3求得重力长度。结果列于表I。

在这里，我们旨在抑制而非消除沉降的影响，因为对于这种尺寸的液滴，完全消除沉降颇具挑战性[71]。因此，我们采用了 $X_{\text{dense}} = 0.14$ 样品，其重力长度约为 $18d$，对应平均直径为 2.7 μm 的胶体。在这种情况下，密度失配约为 0.01 gcm^{-3}，较以往的工作有了显著改进[53]。荧光表征的更多细节见附录。

D. 从图像中识别接触

这里我们总结所用的接触追踪方法，该方法在参考文献[53]的方法基础上稍作改进。我们使用两个大津滤波器：第一个用于区分背景与前景元素，第二个用于将液滴中心荧光与真实接触分开。

我们首先计算液滴之间的加权中点。原则上，这些中点位于连接液滴中心的直线上，且到各自中心的距离与相应液滴的半径成正比。之后，我们以中点的中心为起点，生成球状二值结构，然后对该结构进行膨胀。我们将这一过程迭代四次。

为每个接触分配索引 j，并记录其接触体积 v_j（通过统计与该接触相关的像素数量确定）。每个接触的位置由其几何中心给出。随后，我们根据距离，将这些接触分配给与其最近的一对液滴。具体而言，接触 j 与最近的两个液滴之间的向量分别为 $\mathbf{R}ij$ 和 $i = 1{,}2$。这些向量的长度分别记为 R_{ij} 和 $i = 1{,}2$，可将其视为两个液滴的半径。进而，我们定义每个液滴的接触数 N_{con}。

E. 映射到理论与模拟

我们在此讨论乳液液滴之间由聚合物诱导的有效吸引作用，以及如何在模拟中对其进行建模。我们使用单组分 Asakura-Oosawa（AO）模型[1,13,73,74]，来描述这些作用，该模型写作

$$\beta u_{\text{AO}}(r) = \begin{cases} \infty & \text{for } r < d \\ \frac{4\pi R_g^3 z_p^r (1+q)^3}{3q^3}\left[1 - \frac{3r}{2(1+q)d} + \frac{r^3}{2(1+q)^3 d^3}\right] & \text{for } d \le r < d + 2R_g \\ 0 & \text{for } r \ge d + 2R_g \end{cases} \tag{4}$$

其中 $\beta = 1/(k_B T)$，且聚合物-胶体尺寸比为 $q = 2R_g/d$。对于理想聚合物，逸度z_p^r 等于在与胶体-聚合物混合物化学势相同的储库中的聚合物数密度。

AO模型在与本文所考察状态点相近的状态点下，其对该系统的描述准确性已在平衡流体状态中得到验证[60]。为确定AO势的参数，我们将 z_p^r 设为聚合物浓度c_p ，并将 R_g 视为可调参数，通过扩展对应态定律确定其数值[75]。该定律指出，相分离临界点处的约化第二维里系数满足

$$B_2^* = \frac{3}{\sigma_{\mathrm{eff}}^3}\int_0^\infty r^2[1-\exp(-\beta u(r))]dr \approx -\frac{3}{2} \quad (5)$$

其中 σ_{eff} 为有效硬球直径。（为进行这些计算，我们忽略胶体多分散性。）在下文第IIIA 节中，我们估计临界点位于$c_p^* \approx 0.03\mathrm{gl}^{-1}$：结合这一结果以及由方程（4、5）得到的关系，可得 $q = 0.182$。该 q 值比 Bartlett、Teece 和 Faers 的估计值大约高出 20%[42]。对此，我们注意到，准确测定实验 R_g 颇具挑战性；而且，无论如何，我们改变了相较于参考文献34的溶剂组成，这会影响 R_g。此外，我们假设理想AO行为，而这本身也是一种近似[74]。

以这种方式获得有效的AO模型还依赖于其他几项假设。具体而言，我们根据凝胶化的起始点而非直接根据实验临界点来估算c_p^*：这在很大程度上是合理的，因为凝胶化的起始点对体积分数[70]相当不敏感。对于较高的聚合物浓度（与重叠浓度相当或更高），人们还预期会偏离AO行为，因为此时起主导作用的长度尺度变成了聚合物的持久长度，而非AO模型所假设的聚合物线团回转半径。然而，精确的计算机模拟表明，对于此处考虑的状态点，这些偏离很小[76] （最高聚合物浓度为重叠浓度的约2.8倍）。

为了进行计算机模拟，我们采用[13、38、64、77–79] 并用吸引型 Morse 势模拟 AO势。文献 77 中给出了这些势之间的精确映射。在分子动力学模拟中，这种做法很方便，因为 Morse 势是连续的，而 AO模型具有无限排斥的硬核。其表达式为

$$\beta u_{\mathrm{Morse}}(r) = \beta\varepsilon\left[e^{-2\alpha(r-d_{ij})} - 2e^{-\alpha(r-d_{ij})} + c_{\mathrm{sh}}\right] \quad (6)$$

对于 $r < r_c$，而对于 $\beta u_{\mathrm{Morse}} = 0$ 则为其他情况，其中 d_{ij}是粒子 i和 j的平均直径；相互作用强度为 ε，而 α 决定作用范围；截断参数为 $r_c = 1.4d_{ij}$，并进行截断，使得 $u_{\mathrm{Morse}}(r) = 0$ 对于 $r > r_c$成立；常数平移 c_{sh} 的取值使得 βu_{Morse} 在 $r = r_c$处连续。

为了使 AO相互作用与 Morse 势相匹配，我们令二者吸引势阱的深度相等：

$$\beta\varepsilon = \frac{4\pi R_g^3 z_p^r}{3}. \quad (7)$$

再次使用方程 5 中的扩展对应态定律，使 Morse 势和 AO体系的临界点重合，可得 $\alpha \approx 39.048/d$。

临界点处的莫尔斯相互作用强度为 $\varepsilon^* = 3.337k_{\mathrm{B}}T$。这意味着实验聚合物浓度 $c_p = [0.08, 0.1, 0.16, 0.2, 0.35]\,\mathrm{gl}^{-1}$ 对应于 $\varepsilon = [8.9, 11.1, 17.6, 22.3, 39.0]k_{\mathrm{B}}T$。在数据分析的某些部分，我们还考虑了两个低于凝胶化阈值的状态点， $\varepsilon = [2.6, 3.3]k_{\mathrm{B}}T$。

F. 计算机模拟

对于模拟，我们采用由七种粒子尺寸组成的尺寸多分散体系，其直径在 $d_{ij} = 0.841d$与 $d_{ij} = 1.159d$ 之间等间距分布，粒子之间为 i 和 j ，以匹配10%的实验多分散性。我们将所有粒子直径的质量设为相同。我们使用平均粒子直径 d 作为长度单位，并将时间单位定义为

$\tau_{\mathrm{sim}} = (md^2/k_{\mathrm{B}}T)^{1/2}$，其中 $\tau_{\mathrm{sim}} = 1$ 采用约化单位。立方盒中粒子数 N 的体积为 L^3，其取值经过选择，以匹配相应的实验体积分数；在模拟中，该体积分数计算为 $\phi = \pi N\bar{d}^3/(6L^3)$，其中我们使用平均的 $\bar{d}^3 = \langle d_{ij}^3 \rangle$。

胶体动力学采用朗之万动力学建模，并使用较大的摩擦系数来近似过阻尼状态。粒子 i 的运动方程为，其中位置$\mathbf{r}_i$、速度$\mathbf{v}_i$，质量为 m

$$m\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = -\nabla_i V - \lambda \mathbf{v}_i + \sqrt{2\lambda k_B T}\xi_i \quad (8)$$

其中 $V = \sum_{1\le i<j\le N} u_{\mathrm{Morse}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ 为总势能，λ 为摩擦常数。无量纲摩擦系数为 $\lambda_0 = \lambda\tau_{\mathrm{sim}}/m$。我们取 $\lambda_0 = 10$以模拟过阻尼动力学[49,64]。积分时间步长为 $\Delta t = 0.001\tau_{\mathrm{sim}}$。为了与实验中的时间尺度对应，我们注意到这里的布朗时间为 $\tau_B = 0.417\tau_{\mathrm{sim}}$。

这种模拟方法计算效率高，已证明能够捕捉耗尽凝胶的基本特征[38,78]，，包括与实验结果的定量比较[13,49,64]。需要指出的是，我们的模型忽略了流体动力学相互作用，而这些相互作用确实会影响凝胶结构的某些方面[80–82]。所有模拟均在 LAMMPS 中进行[83]。

模拟从随机构型开始初始化。通过模拟一段时间 t_{w}形成凝胶，在此期间会发生旋节线分解。除非另有说明，我们模拟$t_{\mathrm{w}} = 5\times10^4\tau_{\mathrm{sim}}$ ($\approx 1.2\times10^5\tau_B$)，此时凝胶已经停止演化，在我们的测量时间尺度内不再发生明显的进一步老化；所有结果均取多次独立运行的平均值（通常为 5 次），以确保结论具有稳健的统计意义。

G. 应力分析

量化接触力是本研究的一项重要目标。如第IID节所述，每个接触 j 都根据最小距离规则与一对相邻液滴相关联。我们使用 Princen 模型来测量每个液滴所受的压缩力，然后对模拟和实验进行相同的分析。每个接触 j 涉及两个粒子，分别标记为 $i = 1, 2$；粒子 i 的半径为 $R_{ij} = |\mathbf{R}_{ij}|$，如第IID节所定义。我们根据重叠大小（即接触区域）估算接触力：[84]：

$$\mathbf{F}_{ij} = \frac{\gamma}{\tilde{R}_j} A_j \frac{\mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}} \quad (9)$$

其中，$\gamma = 9.2\mathrm{mN/m}$[85] 是乳液液滴的界面张力，$A_j$ 是由接触力引起的变形面积（假设其与接触体积 $v^{2/3}$成比例），$\tilde{R}_j = \frac{2R_{1\mathrm{j}}R_{2\mathrm{j}}}{R_{1\mathrm{j}}+R_{2\mathrm{j}}}$ 是经过适当加权的平均半径。随后，我们将这一（纯排斥性的）有效力与从模拟中提取的相应量进行比较。

我们对局部应力的测量采用 Irving-Kirkwood（IK）应力[86–88]的体积平均表示。在模拟中，我们知道粒子 i的动量 $\mathbf{p}_i$，也知道连接粒子 i 和 j的矢量 $\mathbf{r}ij$，并且知道相应的总粒子间作用力 $\mathbf{f}ij$。现在考虑一个体积为 $|\Omega|$的空间区域 Ω。该区域的 IK 应力分量为[87]

$$\sigma^{\mu\nu} = \frac{1}{|\Omega|}\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{m_i}p_i^{\mu}p_i^{\nu}\vartheta_{i,\Omega} + \frac{1}{2}\sum_{j(\neq i)} r_{ij}^{\mu}f_{ij}^{\nu}\varphi_{ij,\Omega}\right], \quad (10)$$

其中$\vartheta_{i,\ \Omega} = 1$若粒子 i位于 Ω 内，则为 1，否则为 0；类似地，$\varphi_{ij,\ \Omega}$ 表示连接粒子 i，j 的直线中位于 Ω 内的部分所占的比例。

令 Ω 为整个模拟盒，可得到总应力 Σ，也可以通过维里计算得到。为了测量点 $\mathbf{r}$ 处的局部应力，我们令 Ω 为边长为l_{IK}、以 $\mathbf{r}$ 为中心的小立方体。所得应力记为 $\sigma(\mathbf{r})$。对于局部测量，我们取$l_{\mathrm{IK}} = 1.5d$，其足够小，可以实现局部测量；同时又足够大，可以避免热涨落导致的不确定性，正如先前的研究[48]所示。

据此，我们可以为每个粒子指定一个局部应力，即与包含该粒子的立方体 Ω 相关联的 σ 值。我们发现

粒子动量对这种局部应力的贡献不大，这便于与实验进行比较，因为实验中动量可以忽略不计。我们报告应力张量的迹，记作 $\sigma_{\mathrm{full}} = \mathrm{Tr}(\sigma)$，其中包含所有粒子间相互作用。这与 σ_{rep} 相反，后者仅包含排斥相互作用，见下文。我们注意到，σ_{full} 对应于局部（渗透）压的三倍。

为与实验进行比较，我们注意到，Princen 模型对接触 [式（9）] 估算粒子间排斥力，但对吸引耗尽力并不敏感。为模拟这一点，我们将粒子 ij 之间的排斥力定义为$\mathbf{f}_{ij}^{\mathrm{rep}} = \mathbf{f}_{ij}\Theta\left(d_{ij} - |\mathbf{r}_{ij}|\right)$，其中 Heaviside 函数 Θ限制为距离小于 d_{ij} 的粒子，因此该力确实是排斥力。将式（ f_{ij} 10）中的替换为 f_{ij}^{rep} 即可得到应力张量的排斥部分，并将 σ_{rep} 定义为该张量的迹，这与 σ_{full}类似。

使用同一个应力张量，但对接触而非粒子求和，可以得到一种可通过实验测量的应力指标：

$$\sigma_{\mathrm{exp}}^{\mu\nu} = \frac{1}{|\Omega|}\left[\frac{1}{2}\sum_{j}\sum_{i=1}^{2} R_{ij}^{\mu} F_{ij}^{\nu} \varphi_{ij,\Omega}\right], \qquad (11)$$

这里我们再次将粒子置于边长约为粒子尺寸 1.5 倍的方框中，并将实验应力的迹归属于该方框中的每个粒子。式（ j11）中的索引表示接触，求和遍历所有接触；对 i 求和则计入了每个接触所涉及的两个粒子。

由于图像采集时间的影响，实验测量并非瞬时完成（液滴的图像采集时间通常为 ~ 5 s）。因此，我们对 $5\ \tau_B$ 内的模拟数据取平均，以便比较实验与模拟。除了提高统计精度外，当取平均的时间范围为 $0.1\tau_B$时，平均方法的选择似乎不会影响结果。

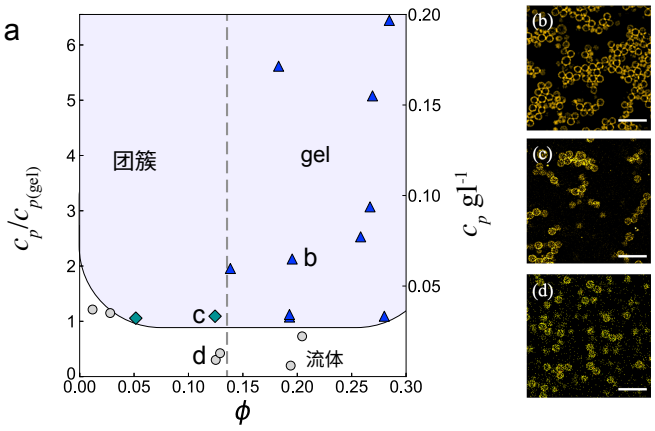

图 3 *Phase diagram of the emulsion volume fraction- polymer concentration system.* （a）胶体体积分数—聚合物浓度平面上的相图。图中标出了凝胶、（非渗流）团簇和流体（F）区域。数据分别以聚合物绝对浓度 c_p（右）以及相对于凝胶化时聚合物浓度的缩放值 $c_p/c_{p(\mathrm{gel})}$ 表示。凝胶以蓝色三角形表示，团簇以绿色菱形表示，流体以灰色圆形表示。（b–d）为所观察状态的共聚焦图像。（b）凝胶。（c）团簇。（d）流体。（b–d）在相图（a）中的位置为近似标示。

III. 结果

我们的结果部分安排如下。在第 IIIA 节和 IIIB 节中，我们聚焦于相行为和结构，对体系进行表征。在后者中，我们比较实验与模拟；通过映射过程，模拟的相行为与实验的相行为相符（第 IIE节）。在第 III C节中，我们分析实验和计算机模拟中的局部应力。在最后一个结果部分，我们在第 IIID节中探究局部刚性团簇与应力之间的关系。

A. 实验相图

为确定我们研究的样品在凝胶化相边界中的位置，并便于与模拟结果进行比较，我们通过改变乳液液滴的体积分数 ϕ 和聚合物浓度 c_p 绘制了相图，如图3所示。右侧展示了接触通道的STED共聚焦图像，呈现了相图上不同位置对应的不同状态

图。（a）较低的 ϕ 和 c_p 对应胶体流体；（b）较低的 c_p 与相对较高的 ϕ 会形成团簇，这些团簇似乎未在成像体积内贯通；（c）较高的 ϕ 和 c_p 会形成凝胶网络，其中团簇贯穿整个图像。

我们确定了发生凝胶化时对应的聚合物浓度$c_{p(\mathrm{gel})}$（阴影区域的底部）为 0.03 gl^{-1}。胶体凝胶发生渗流时的体积分数是时间和体系尺寸的函数[79,89]。对于我们的参数，当乳液体积分数为 $\phi \gtrsim 0.13$时，我们得到的网络能够在成像体积内发生渗流。

B. 结构表征（实验）

径向分布函数 $g(r)$绘于图4中。随着聚合物浓度增加，第一峰略有升高[60]。第一个极小值（距离为 $1.3d = 3.7$ μm）被用作识别相邻粒子的距离阈值（见下文）。在图4所示的五个状态点中，我们观察到 $c_p/c_{p(\mathrm{gel})}$=3与 5 之间的结构发生了变化：在更高的 $c_p/c_{p(\mathrm{gel})}$下出现了第二峰。第二峰的出现表明体系中的粒子排列致密。对于接触分析，我们发现，由于这些液滴堆积程度较低，$c_p/c_{p(\mathrm{gel})} \lesssim 3$的残余布朗运动过于明显。因此，我们将注意力集中在聚合物浓度分别为 0.16、0.20、0.35 gl^{-1}的凝胶上，这些浓度分别对应于凝胶边界的 5.3、6.7、11.7 倍$c_{p(gel)}$。我们将其他状态点称为“弱凝胶”。

为验证跟踪结果，我们将液滴渲染为彩色粒子，并将接触渲染为较小的球体。从图4（b-d）可以看出，黄色接触以合理的方式位于液滴之间。

图中展示了不同聚合物浓度下凝胶的示例图像：5。这些图像清楚地显示了粒子之间的接触，以及贯穿这些图像的凝胶“臂”。这些图像还显示出凝胶“臂”所呈现的特征性不同形态。

然后，我们研究接触数 N_{con} 和邻居 Z 对于每个粒子。接触的定义与第IID节相同，我们提取每个粒子参与的接触数 N_{con}。类似地，若两个粒子之间的距离小于 $1.3d$，则它们互为邻居；我们提取每个粒子的邻居数 Z。这项分析使我们能够理解凝胶体系中的连通性。先前的一项研究已证明，粒子迁移率与 Z之间存在相关性，尤其是在弱淬火凝胶中[90,91]。

在图6（a）中，展示了邻居数量的概率分布 Z。对于 $c_p/c_{p(\mathrm{gel})} = 5.3$ 的凝胶，大量液滴（约20%）具有五个邻居。对于淬火程度更深的凝胶，即聚合物浓度更高的凝胶（$c_p/c_{p(\mathrm{gel})} = 6.7$和11。7），可以观察到更多邻居，峰值向右移动至8。与其他粒子分辨研究相比，我们的体系呈现出相对较大的最大值 Z，即 14[53]。值得注意的是，我们最强的凝胶位于凝胶边界之外约12倍的位置，由此形成的较厚且紧密堆积的凝胶臂可能导致了这一差异。我们体系中的多分散性也可能与此有关，因为较大的液滴往往具有更大的 Z。

我们在图中观察到类似的趋势。6 (b)。具有 $c_{\mathrm{p}} = 0.16\ \mathrm{gl}^{-1}$ 的状态点，与聚合物浓度更高的两个状态点相比，显示出的接触更少。局部接触数的分布与邻居数十分相似，这表明对于此处凝胶的强度而言，大多数邻居对之间都存在接触。这些接触可用于估算作用于液滴的相对压缩力。已有研究表明，压缩力与接触尺寸之间存在正相关性[92]。因此，我们通过对三维中每个检测到的接触所包含的像素数求和，来量化接触体积 v_{c}，其概率分布如图6(c)所示。根据 Princen 模型 [方程 9]，，我们预计粒子间作用力 f 应与 v_c 按指数 2/3[84]缩放。因此，我们绘制了$P(v_{\mathrm{c}}^{2/3})$，如图6 (d)所示。我们假设 Princen 模型适用于我们的体系，因此此后采用图6 (d)中的分布。

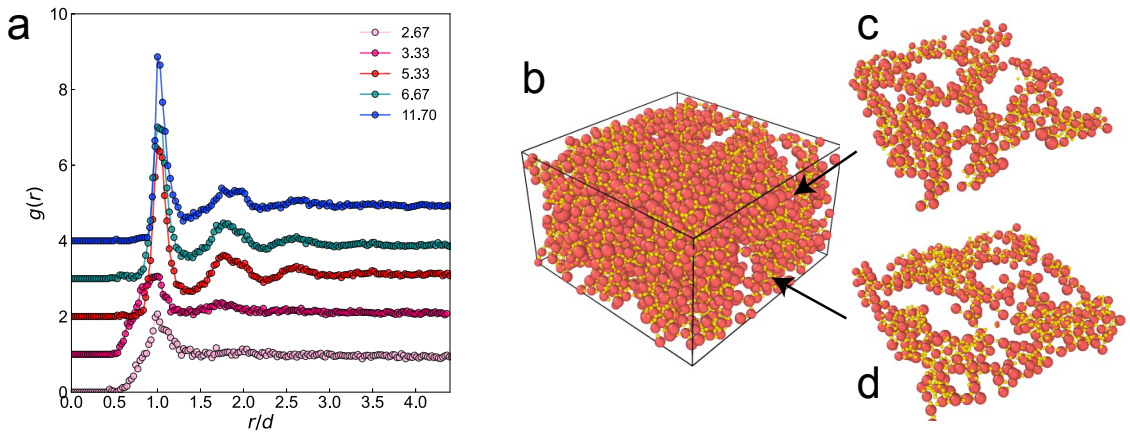

图 4. *Radial distribution functions at different gel strengths.* (a) 不同聚合物浓度 $c_p/c_{p(\mathrm{gel})}$ 下的径向分布函数 $g(r)$。(b) 根据跟踪结果重建的液滴（鲑红色）和接触（黄色）。(c) 和 (d) 与 (b) 使用相同的数据，但为清晰起见，仅显示自顶部和底部截取的、厚度为一个直径的切片。图像取自 $c_p/c_{p(gel)} = 6.7$. 的实验数据集

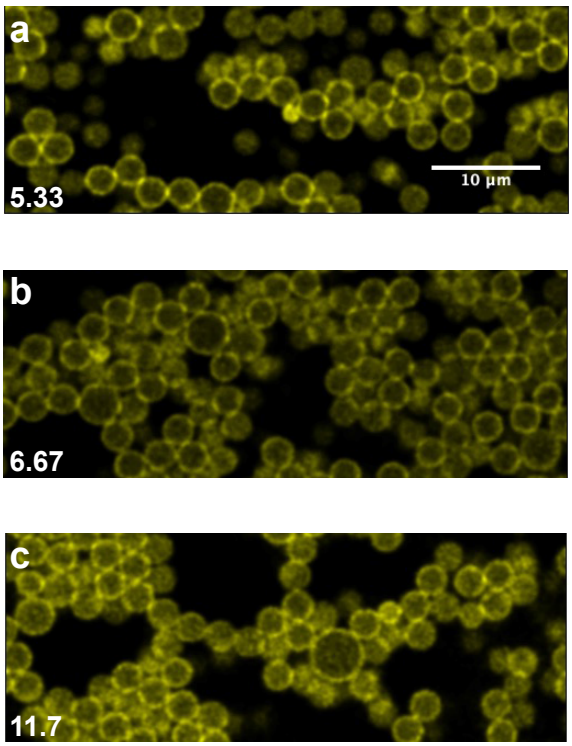

图 5. *Confocal images of percolating chains.* 凝胶臂不同形态的快照。(a) 单串状凝胶臂。(b) 更紧凑、较粗的凝胶臂。(c) 更大的液滴及更多邻居。比例尺表示 10 微米。

C. 应力分布

随后，我们将根据图6(d)中接触推断出的力，利用第IIG节所述的方法映射为应力。这使我们能够分析局部完整应力 σ_{full}，其随局部压力变化，见模拟结果图7(a)。

在图7(a) 中，我们将局部粗粒化应力赋予每个粒子，并绘制所得分布。这些分布符合指数形式，其宽度随聚合物浓度增加。需要指出的是，我们选择绘制粒子层级的数值；对盒子计算粗粒化应力并绘图时（排除不含粒子的盒子），也得到了类似的分布。此前在凝胶臂中也曾报道过类似分布[48]，并将其归因于胶体凝胶动态停滞态产生的残余应力。

测量模拟中的接触数（图 7(b)）时，我们观察到的趋势与实验中发现的趋势相似（图 6）：降低相互作用强度（对应于较低的聚合物浓度）会使峰值向较小的接触数移动。然而，模拟中的这种偏移没有实验中那么明显。这种差异可能源于模拟中缺少流体动力学相互作用。

尽管结构略有不同，但排斥应力 σ_{rep} 由实验和模拟得到的分布非常相似，前提是对两者采用相同的应力计算方法。

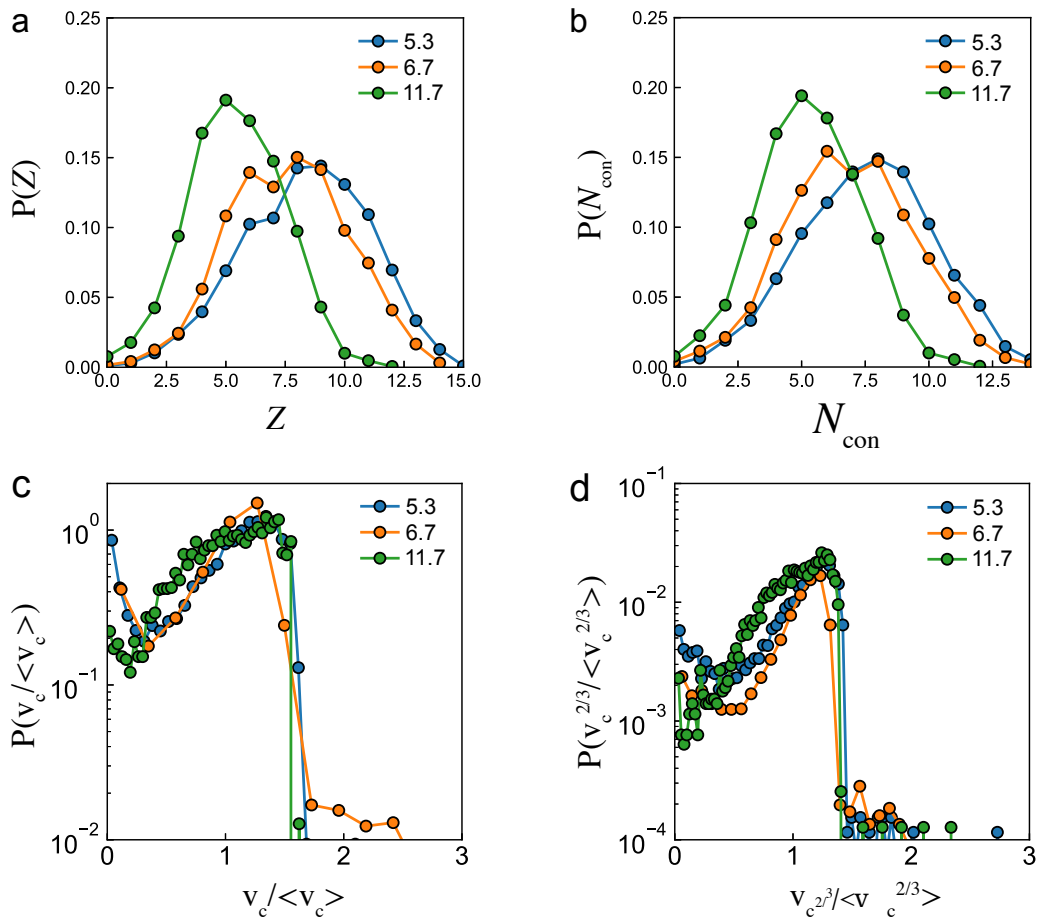

图6。 *Neighbors and contacts in experimental data.* 图例表示聚合物浓度 $c_p/c_{p(\mathrm{gel})}$。（a）邻居数分布 Z。（b）每个粒子的接触数分布 N_{con}。（c）接触体积分布 v，按平均值缩放。（d）接触“面积”分布 $v^{2/3}$，按平均值缩放。

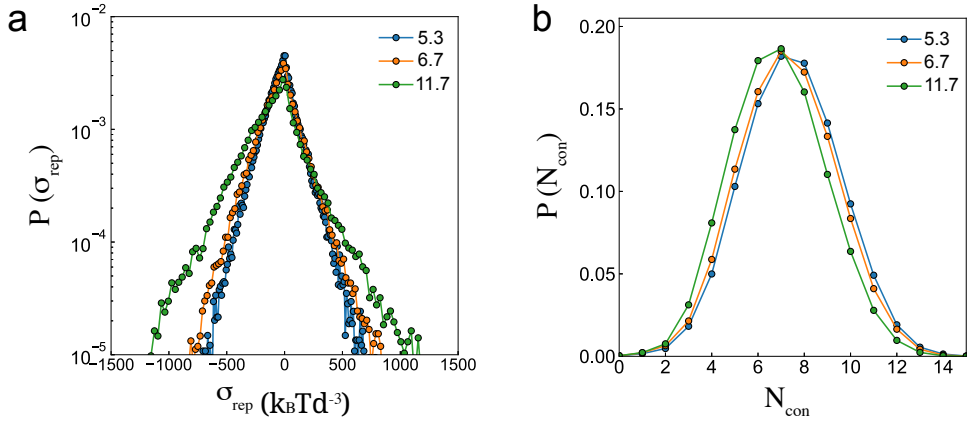

图7。 *Distributions of local stress and number of contacts per particle in simulation data.* 图例显示了对应的$c_p/c_{p(\mathrm{gel})}$值，这些值映射为 Morse 势阱深度 $\varepsilon = [17.6, 22.3, 39.0]k_{\mathrm{B}}T$。（a）根据所有力推断出的粒子局部应力。（b）距离小于 1.3 σ 的相邻粒子数。在我们的模拟中，邻居和接触按构造定义为相同。

（图中）8。峰值变宽　　随着聚合物浓度增加，可能

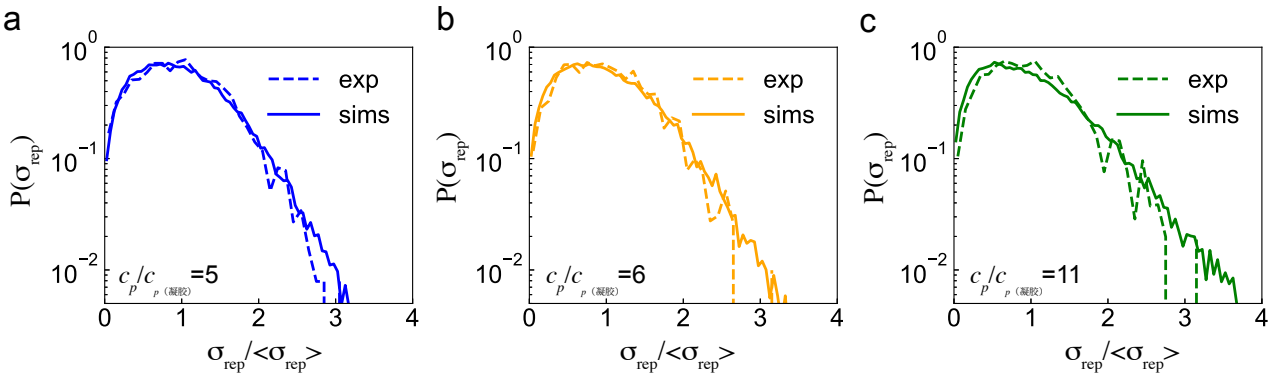

图 8. *Distributions of repulsiv e stress.* 对比了所示相互作用强度下的实验数据与模拟数据。

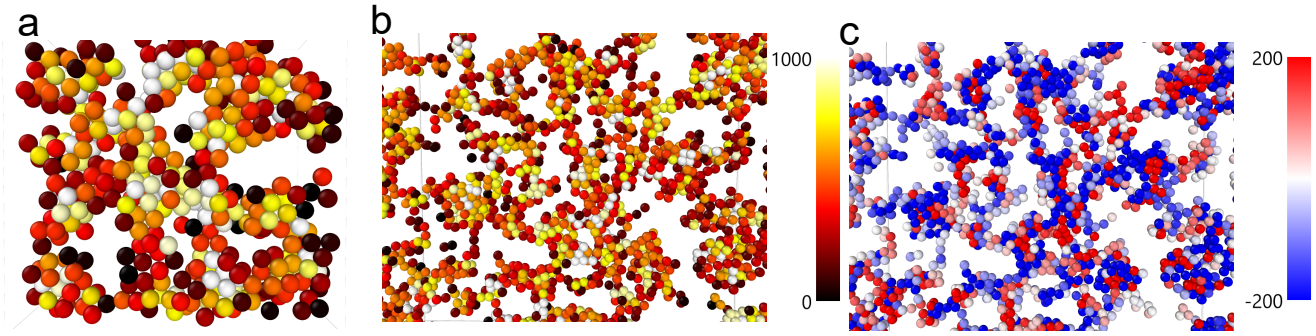

图 9. *Color coded droplets with stresses.* （a、b）粒子的渲染图像，展示的是深度为两个直径的区域。根据排斥力产生的应力 σ_{rep} （$\mathrm{k_BTd^{-3}}$），颜色分别以黑色、红色和白色表示低、中、高排斥应力：(a) 实验；(b) 模拟。应力值由色条标示。（c）与（b）同一区域内粒子的模拟数据。此处颜色分别以蓝色、白色和红色表示负应力、零应力和正应力 σ_{full} （$\mathrm{k_BTd^{-3}}$）。应力值由色条标示。

因为液滴被更强烈地挤压在一起，接触区域会变大且变得更加不均匀。此前曾有人提出，这类峰值是屈服应力形成的标志[93]，这将是未来研究的一个有趣方向。

我们再次强调，凝胶不仅会经历排斥力，还会受到吸引性的耗尽作用。如前所述，吸引作用并未在实验中直接测量，但可以在模拟中进行量化（图 9（c））。我们观察到，高排斥应力区域往往与负拉伸应力区域重合。

图 10 进一步探讨了测得的局部总应力 σ_{full} 与模拟数据中排斥力所产生的应力 σ_{rep} 之间的关系。特别是，联合概率分布表明两者存在关联：排斥力应力与拉伸（负）应力相关，且观测到压力较小或可忽略的概率较高。与此同时，在存在压缩（正）应力的区域，也经常观测到较大的排斥力应力。这两个量的皮尔逊相关系数为 0.34，表明二者存在较弱的正线性相关。

D. 局部结构与应力之间的关系

胶体凝胶的力学性质与和刚性相关的最小能量团簇有关[13,15,94]。拓扑簇分类（TCC）旨在检测其键合网络属于最小能量团簇的结构[95]。凝胶中选定的、频繁出现的TCC团簇的数量如图11所示，同时还展示了

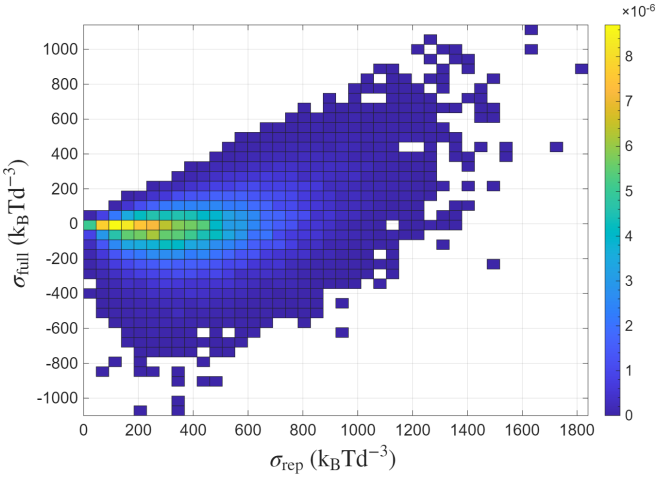

图 10 *Joint probability distribution of full local stress and stress from repulsive forces.* 联合概率分布刻画了体系所有区域中完整局部应力与排斥力应力贡献的不同组合出现的情况。两个量之间的皮尔逊相关系数为 0.34，表明二者呈适度的正线性相关。

所示的相应 TCC结构。

主要的局部结构是 $m = 4$ 四面体和由两个四面体形成的 $m = 5$ 三角双锥。其次是中等大小的团簇，其 m 介于6和8之间。大型团簇的 $m \gtrsim 8$ 出现相当罕见，因为在耗尽体系中发生凝胶化时，快速的动力学停滞会抑制它们的形成[13]。这类较大的团簇，如 $m = 10$ 缺陷二十面体，与老化有关[70]。

在聚合物浓度相对较低时 $1 < c_p/c_{p(\mathrm{gel})} \lesssim 3$，我们在第IIIB 节中指出，观察到了更多布朗运动，并将这些体系归类为弱凝胶。对于此状态下的 TCC 簇，除模拟数据中的 $m = 10$ 缺陷二十面体外，我们观察到团簇数量有所增加。

当聚合物浓度从 0.10 gl^{-1} 升至 0.15 gl^{-1} ($c_p/c_{p(\mathrm{gel})}$=3.33 至 5) 时，明显的趋势表明，小团簇的数量减少，而大团簇的数量增加。这与图 4中径向分布函数结果所显示的情况一致；最显著的变化表明发生了凝胶化。当 c_p 增加至 0.20 gl^{-1} ($c_p/c_{p(\mathrm{gel})}$=6.7) 时，我们发现几乎所有团簇的数量都增加了。进一步提高further 至 0.35 gl^{-1} ($c_p/c_{p(\mathrm{gel})}$=11.3) 时，小团簇的数量略有下降，中等团簇和团簇的数量则略有增加。这表明，在更深度的淬火条件下（$c_p/c_{p(\mathrm{gel})}$=11.7），体系略微从小团簇转向中等大小的结构；这与先前采用固体 空间位阻稳定的聚甲基丙烯酸甲酯胶体的研究结果一致，不同于此处使用的乳液液滴[13,63,70,80]。

现在我们来关注局部结构与应力之间的关系。人们可能会认为，局部刚性的 TCC 簇所承受的应力会高于平均水平。此前已有一些证据支持这一观点[53]。在此，我们探究 TCC 簇中粒子所受的应力。图12展示了不同 TCC 簇中粒子的应力分布。这是从模拟中得到的完整应力，其中包含排斥力和吸引力。TCC 簇中的粒子确实具有更宽的分布，对应的局部应力绝对值也更大。

在图13中，我们展示了实验和模拟中应力的排斥贡献的类似分布。我们观察到一个显著趋势：TCC 簇与较高的排斥应力值相关。实验中高应力值区域的尾部略短，这可能是分析方法的局限所致，例如我们假设 Princen 模型（式9）成立。尽管如此，实验与模拟之间的详细结构可能并不相同，例如这可能是由流体动力学相互作用造成的[80,82]。

更详细的 TCC 分析可能包括统计每个粒子所参与的四面体数量，以探究应力与局部结构之间的相关性，正如参考文献 53 中所述。还可以在更长的时间尺度下，或在剪切等机械扰动下，利用更大的 TCC结构来考察这种相关性[49]。对于胶体体积分数较低的凝胶，承载胶体链更易于识别，这或许能够推动对应力与局部结构之间相关性的进一步研究。时间序列数据可以揭示这些粒子的动力学如何随应力水平变化，尤其是在发生以下事件时：

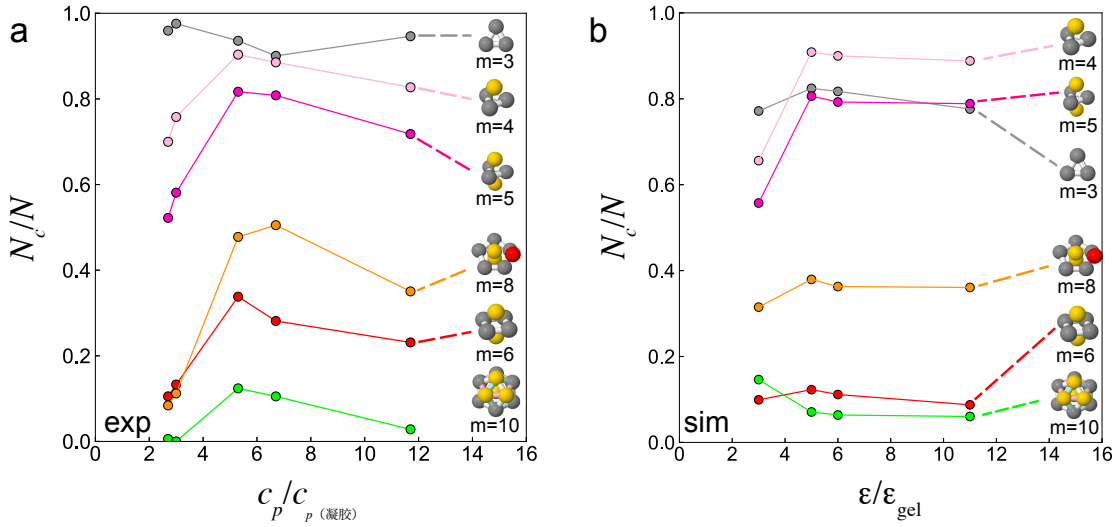

图 11。 *Topological Cluster Classification results.* 不同 TCC结构中粒子所占的比例随聚合物浓度的变化，颜色表示结构（图例见右侧）；结构名称由 m 团簇所包含的粒子数及其特征空间对称性命名，分别对应实验和模拟。

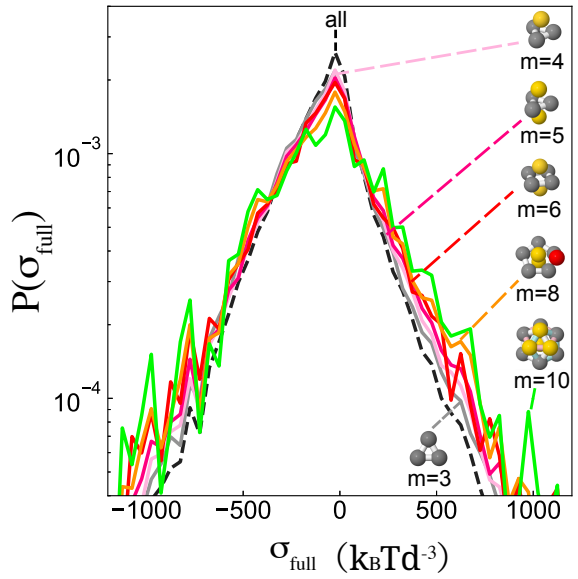

图 12 *Correlation of stress with rigid minimum energy clusters*。此处展示了所有粒子的完整应力模拟数据（虚线）以及处于特定刚性 TCC 簇中的粒子的完整应力模拟数据。

粒子逃逸或链断裂[48–50]。拓展这项工作的另一种有趣方式，是使用固体（例如聚甲基丙烯酸甲酯）胶体，因为对于这类胶体，刚致变色 染料能够提供与本文所用溶剂致变色染料类似的信息[96]。

IV. 结论

我们在用于测量微观尺度应力的胶体模型系统中提出了三项关键进展。我们的方法采用乳液体系的受激发射损耗纳米显微术，通过使用溶剂致变色染料尼罗红，测量液滴坐标以及液滴间的接触和力。首先，我们改进了实验体系，使密度和折射率匹配能够独立调节。其次，我们确立了实验与计算机模拟之间的高度对应关系。重要的是，这使我们能够估计粒子之间的系综平均吸引力，从而补充实验测得的排斥分量。第三，通过应用 Irving-Kirkwood应力（我们已在模拟中确立了其准确性）[48]，我们能够在一致的框架内分析实验和模拟中的局部应力。

我们显著改善了单分散PDMS乳液系统中的密度匹配和折射率匹配，使其能够利用共聚焦显微镜在更深处进行可靠成像。通过系统地改变溶剂组成来优化折射率匹配，同时通过独立调节

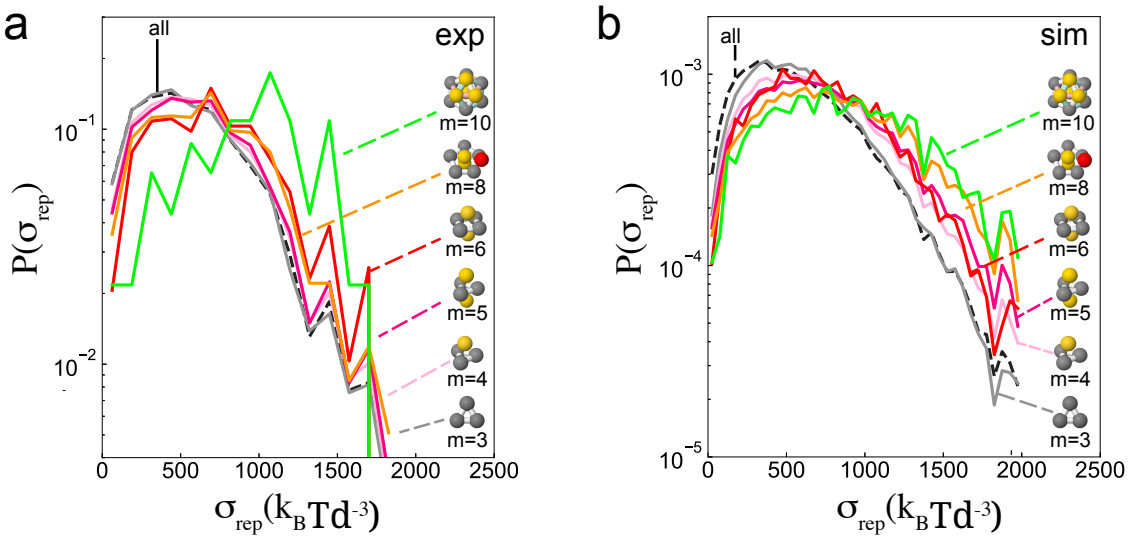

图13。 *Distribution of repulsive stress for all particles and for particles in particular rigid local structures.* (a) 实验数据。(b) 计算机模拟数据。

向乳液液滴中添加高密度氟化油来调节密度匹配。重要的是，这些改进保留了胶体稳定性，且不会影响尼罗红的溶剂变色响应，而这正是我们测量液滴间接触和力的基础。

我们已经确立了实验与计算机模拟之间的密切对应关系，在结构性质和测得的排斥力方面均表现出极佳的一致性。这种一致性支持采用相对简单的单组分布朗动力学模型来捕捉实验体系的关键特征。以往研究曾使用类似模型考察胶体结构[12,13,15,49,70,80] 和体相力学性质[32]，而我们的方法则将比较扩展到了局部力和应力。至关重要的是，模拟能够获取吸引力和应力的分量，而这些分量无法在我们的实验中直接测量。这使我们能够在一个能够高度再现实验观测结构和排斥力的模型中，表征系综平均的吸引相互作用。

通过 Irving–Kirkwood 应力公式得到的局部应力分布，进一步证明了模拟再现实验结果的准确性。

例如，随着吸引强度增加，实验分布中出现了与较高排斥应力相关的肩峰，模拟也再现了这一特征。此外，按局部结构环境解析的应力分布显示，较大的团簇（包括含有约十个粒子的团簇）往往能够承受更高的应力。这些发现凸显了我们的方法不仅能够捕捉整体应力分布，还能揭示凝胶网络中局部结构与应力之间的关系。

这项工作为进一步研究开辟了道路，特别是，该体系可用于分析胶体凝胶中的局部屈服，例如通过使用剪切台[49]。

致谢

作者，尤其是 CPR，谨此衷心感谢 Hajime Tanaka 多年来对软物质物理学的支持，以及对这一领域的极大热情。关于这篇稿件，我们很高兴感谢 Daniel Bonn、Roel Dul-lens、Suzanne Fielding 和 Matthias Schmidt 就本研究展开的富有启发性的讨论。RC 感谢拜耳股份公司和中国国家留学基金管理委员会提供的支持。本研究

获得英国工程与自然科学研究委员会资助，项目编号为 EP/T031247/1（KT、RLJ）和 EP/T031077/1（AMA、CPR 和 TBL）。CPR 获得法国国家研究署 Di-ViNew 项目资助，以及华威大学莱弗休姆访问教授职位的支持。KT 还获得诺和诺德基金会资助（项目编号：NNF18SA0035142 和 NNF23OC0085012）

附录 A：荧光表征

尼罗红是一种具有极性敏感特性的染料，由于其两亲性，在水中相较于疏水区域更倾向于分布在界面区域。当液滴受到压缩时，接触区域内的空间限域会容纳更多染料分子，从而产生更高的强度。这一特性使荧光与压缩力之间能够建立直接关联[62,92]。

对含有不同体积分数尼罗红的 PDMS乳液进行了发射光谱分析[62]。测定了仅含水相的局部最大吸收波长（$\phi = 0$）。峰值位于 $\lambda = 640$ nm，这是连续相的特征。随着液滴体积分数 ϕ的增加，在 $\lambda = 545$nm附近出现明显峰值。这些较短波长的峰归属于液滴，纯聚二甲基硅氧烷中尼罗红的光谱也证实了这一点。右侧这些峰的强度也会随着液滴体积分数 ϕ的增加而增强，因为水相按比例减少；这种增强源于更多液滴带来了更多界面。

我们进行了类似的测试，使用配备可调谐白光激光器的 Leica SP8 共聚焦显微镜。我们对两种液滴都进行了扫描。相应的发射波长分别为 531–565 nm 和 597–696 nm。

我们以 0.5 的体积比混合致密油 2,3,4,5,6- 五氟甲苯（PFT），以控制液滴密度；液滴和界面所经历的激发波长分别蓝移至 590 和 630 nm。相应地，检测波长调整为 530-580 nm 和 650-710 nm。将 590 和 630 nm 的强度分别调整为 15 和 100，以获得所需的接触图像。

参考文献

[1]W. C. K. Poon，《模型胶体-聚合物混合物的物理学》，J. Phys.: Condens. Matter 14, R859–R880 (2002). [2]R. Evans、D. Frenkel 和 M. Dijkstra，《从简单液体到胶体与软物质》，Physics Today 72, 38 (2019). [3]C. P. Royall、P. Charbonneau、M. Dijkstra、J. Russo、F. Smallenburg、T. Speck 和 C. Valeriani，《胶体硬球：成就、挑战与谜题》，Rev. Mod. Phys. 96, 045003 (2024). [4]A. van Blaaderen 和 P. Wiltzius，《胶体硬球玻璃的实空间结构》，Science 270, 1177–1179 (1995). [5]A. Ivlev、G. Morfill、H. L¨owen 和 C. P. Royall, *Complex plasmas and colloidal dispersions: particle-resolved studies of classical liquids and solids* 5，第卷（World Scientific Publishing Company，2012）。[6]E. R. Weeks、J. C. Crocker、A. C. Levitt、A. Schofield 和 D. A. Weitz，《胶体玻璃化转变附近结构弛豫的三维直接成像》，Science 287, 627–631 (2000). [7]J. E. Hallett、F. Turci 和 C. P. Royall，《深度过冷液体中的局部结构呈现增长的特征长度与动力学相关性》，Nature Commun. 9, 3272 (2018). [8]N. A. M. Verhaegh、D. Asnaghi、H. N. W. Lekkerkerker、M. Giglio 和 L. Cipelletti，《胶体-聚合物混合物中由旋节线分解导致的瞬态凝胶化》，Physica A 242, 104–118 (1997). [9]A. Dinsmore 和 D. Weitz，《胶体凝胶三维结构与拓扑结构的直接成像》，J. Phys.: Condens. Matter 14, 7581–7597 (2002). [10] A. I. Campbell、V. J. Anderson、J. S. van Duijneveldt 和 P. Bartlett，《吸引胶体中的动力学停滞：长程排斥的影响》，Phys. Rev. Lett. 94, 208301 (2005). [11]C. J. Dibble、M. Kogan 和 M. J. Solomon，《胶体耗尽凝胶的结构与动力学：转变的同步性及非均匀性》，Phys. Rev. E. 74, 041403 (2006). [12]P. J. Lu、E. Zaccarelli、F. Ciulla、A. B. Schofield、F. Sciortino 和 D. A. Weitz，《短程吸引粒子的凝胶化》，Nature 453, 499–504 (2008). [13]C. P. Royall、S. R. Williams、T. Ohtsuka 和 H. Tanaka，《动态停滞的局部结构机制的直接观测》，Nature Mater. 7, 556 (2008). [14]L. C. Hsiao、R. S. Newman、S. C. Glotzer 和 M. J. Solomon，《等静态性与承载微观结构在屈服胶体凝胶弹性中的作用》，Proc. Nat. Acad. Sci. 109, 16029–16034 (2012). [15]C. P. Royall、M. A. Faers、S. L. Fussell 和 J. Hallett，《胶体凝胶的实空间分析：成就、挑战与未来方向》，J. Phys.: Condens. Matter 33, 453002 (2021). [16]R. A. Waheibi 和 L. Hsaio，《双分散胶体耗尽凝胶中的对特定粒子对的微观结构》，Soft Matter 20, 9083–9094 (2024). [17]J. L. Drury 和 D. J. Mooney，《组织工程用水凝胶：支架设计变量与应用》，Biomaterials 24, 4337 4351 2003– . ( ). [18]S. Rose、A. Prevoteau、P. Elzi`ere、D. Hourdet、A. Marcellan 和 L. Leibler，《纳米颗粒溶液作为凝胶和生物组织的黏合剂》，Nature 505, 382–385 (2014). [19]J. Liang、Y. Ma、Y. Zheng、H. T. Davis、H.-T. Chang、D. Binder、S. Abbas 和 F.-L. Hsu，《三元皂类体系中溶剂诱导的晶体形貌

转变：硬脂酸钠结晶纤维与血小板》，Langmuir 17, 6447–6454 (2001). [20]J. Ubbink，《结构化食品的软物质方法：从“烹饪观察”到理性食品设计？》，Faraday Disc. 158, 9 25 2012– ( ). [21]K. Ioannidou、M. Kand˘uc、L. Li、D. Frenkel、J. Dobnikar 和 E. Del Gado，《早期凝胶化对水泥水化物力学性质的关键影响》，Nature Comm. 7, 12106 2016( ). [22]E. Zaccarelli，《胶体凝胶：平衡与非平衡形成途径》，J. Phys.: Condens. Matter 19, 323101 (2007). [23]L. Ramos 和 L. Cipelletti，《玻璃态软物质中的慢动力学》，J. Phys.: Condens. Matter 17, R253–R285 (2005). [24]A. Darras、A. K. Dasanna、J. Thomas、G. Gerhard、L. Kaestner、F. D. A. 和 C. Wagner，《红细胞沉降：高体积分数软颗粒凝胶的塌陷》，Phys. Rev. Lett. 128, 088101 2022( ). [25]M. Leocmach、C. Perge、T. Divoux 和 S. Manneville，《应力作用下蛋白质凝胶的蠕变与断裂》，Phys. Rev. Lett. 113, 038303 2014( ). [26]H. A. Lockwood、M. H. Agar 和 S. M. Fielding，《应力作用下凝胶和纤维材料的幂律蠕变与延迟失效》，Soft Matter 20, 2474–2479 (2023). [27]S. M. Fenton、P. Padmanabhan、B. K. Ryu、T. T. D. Nguyen、R. Zia 和 M. E. Hegelson，《胶体凝胶固化与热处理的最低条件》，Proc. Nat. Acad. Sci. 120, e2215922120 (2023). [28]M. Nabizadeh、F. Nasirian、X. Lic、R. Saraswat、R. Waheibi、L. C. Hsiao、D. Bi、B. Ravandi 和 S. Jamali，《吸引胶体凝胶的网络物理学：韧性、刚性与相图》，Proc. Nat. Acad. Sci. 121, e2316394121 (2023). [29]M. Bantawa、B. Keshavarz、M. Geri、M. Bouzid、T. Divoux、G. H. McKinley 和 E. Del Gado，《软颗粒凝胶隐含的层级特性》，Nature Phys. 19, 1178–1184 (2023). [30]H. Tsurusawa 和 H. Tanaka，《胶体凝胶化中的层级非晶有序化》，Nature Phys. 19, 1171–1177 (2023). [31]J. Song、Q. Zhang、M. H. Rizvi、J. B. Tracy、S. Ilavsky、S. Narayan、E. Del Gado、R. L. Leheny、N. Holten-Andersen 和 G. H. McKinley，《受阻软物质应力松弛的微观动力学基础》，Proc. Nat. Acad. Sci. 119, e2201566119 (2022). [32]D. Bonn、M. M. Denn、L. Berthier、T. Divoux 和 S. Manneville，《软凝聚态物质中的屈服应力材料》，Rev. Mod. Phys. 89, 035005 (2017). [33]S. Aime、L. Ramos 和 L. Cipelletti，《机械载荷下凝胶的微观动力学与失效前兆》，Proc. Nat. Acad. Sci. 115, 3587–3592 (2018). [34]L. J. Teece、M. A. Faers 和 P. Bartlett，《长程吸引作用凝胶中的老化与塌陷》，Soft Matter 7, 1341–1351 (2011). [35]I. Zhang、C. P. Royall、M. A. Faers 和 P. Bartlett，《胶体-聚合物混合物中的相分离动力学：相互作用范围的影响》，Soft Matter 9, 2076–2084 (2013). [36]J. Y. Huh、M. L. Lynch 和 E. M. Furst，《囊泡-聚合物混合物中耗尽诱导凝胶的微观结构与塌陷》，Physical Review E 76, 051409 (2007). [37]V. Testard、L. Berthier 和 W. Kob，《玻璃化转变对液-气旋节线分解的影响》，Phys. Rev. Lett. 106, 125702 (2011). [38]R. N. Zia、B. J. Landrum 和 W. B. Russel，《胶体凝胶粗化与流变学的微观力学研究：笼状结构构建、笼间跃迁与Smoluchowski棘轮》，J. Rheol. 58, 1121–1157 (2014). [39]R. Rice、R. Roth 和 C. P. Royall，《多面体胶体岩：低维网络》，Soft Matter 8, 1163–1167 (2012). [40]E. E. Nicolas、A. amd Ferrero、K. Martens 和 J.-L. Barrat，《非晶固体的变形与流动：来自弹塑性模型的见解》，Rev. Mod. Phys. 90, 045006 (2018). [41]L. Starrs、W. C. K. Poon、D. J. Hibberd 和 M. M. Robins，《胶体-聚合物混合物中瞬态凝胶的塌陷》，Journal 物理学：凝聚态 14, 2485 (2002)。[42]P. Bartlett、L. J. Teece 和 M. A. Faers，“胶体凝胶的突然塌陷”，Physical Review E 85, 021404 (2012)。[43]E. Secchi、S. Buzzaccaro 和 R. Piazza，“承受重力应力的短程耗尽凝胶的时间演化情景”，Soft Matter 10, 5296–5310 (2014)。[44]R. Cheng、M. A. Faers、F. Turci、A. Mauleon Amieva、T. B. Liverpool、R. L. Jack 和 C. Royall，“观察胶体凝胶延迟塌陷的机制：在增强的同时发生屈服”，Proc. Nat. Acad. Sci. 123, e2528499123 (2026)。[45]M. Bouzid、J. Colombo、L. Vieira Barbosa 和 E. Del Gado，“软固体中弹性驱动的间歇性微观动力学”，Nature Comm. 8, 15846 (2017)。[46]J. M. van Doorn、J. E. Verweij、J. Sprakel 和 J. van der Gucht，“链状结构塑性主导胶体凝胶的疲劳”，Phys. Rev. Lett. 120, 208005 (2018)。[47]L. C. Johnson、B. J. Landrum 和 R. N. Zia，“流动启动过程中可逆胶体凝胶的屈服：从动力学阻滞中释放”，Soft Matter 14, 5048–5068 (2018)。[48]K. Thijssen、T. B. Liverpool、C. P. Royall 和 R. L. Jack，“颗粒凝胶链的颈缩与破坏：不同长度尺度上的屈服特征”，Soft Matter 19, 7412–7428 (2023)。[49]H. Bhaumik、J. Hallett、T. B. Liverpool、R. L. Jack 和 C. Royall，“循环剪切胶体凝胶：结构变化与延迟失效时间”，Soft Matter，在印刷中 (2025)。[50]H. Bhaumik、T. B. Liverpool、C. P. Royall 和 R. L. Jack，“胶体凝胶中的屈服：从局部结构到介观尺度链断裂和宏观失效”，Phys. Rev. E. 111, 055412 (2025)。[51]P. Schall、D. A. Weitz 和 F. Spaepen，“支配胶体玻璃流动的结构重排”，Science 318, 1895–1899 (2007)。[52]R. Besseling、E. R. Weeks、A. B. Schofield 和 W. C. Poon，“稳态剪切下胶体玻璃的三维成像”，Phys. Rev. Lett. 99, 028301 (2007)。[53]J. Dong、F. Turci、R. L. J ack、M. A. Faers 和 C. P. Royall，“胶体凝胶中接触与力的直接成像”，J. Chem. Phys. 156 (2022)。[54]L. Cipeletti、K. Martens 和 L. Ramos，“软物质失效的微观前兆”，Soft Matter 16, 82–93 (2020)。[55]C. Likos，“软凝聚态物理中的有效相互作用”，Physics Reports 348, 267–439 (2001)。[56]A. Kawafi、L. K¨urten、L. Ortlieb、Y. Yang、A. Mauleon Amieva、J. E. Hallett 和 C. P. Royall，“Colloidoscope：利用深度学习在三维中检测致密胶体”，Soft Matter 21, 6338–6352 (2025)。[57]M. Bierbaum、B. D. Leahy、A. A. Alemi、I. Cohen 和 J. P. Sethna，“以最大精度进行光学显微成像”，Phys. Rev. X 7, 041007 (2017)。[58]L. K¨urten、A. Castagn`ede、F. Smallenburg 和 C. P. Royall，“硬球中临界前晶核的能垒与理论预测一致”，arXiv, 2503.17270 (2025)。[59]L. Assoud、F. Ebert、P. Keim、R. Messina、G. Maret 和 H. Loewen，“外磁场中二元胶体悬浮液的超快淬火”，Phys. Rev. Lett. 102, 238301 (2009)。[60]C. P. Royall、A. A. Louis 和 H. Tanaka，“利用共聚焦显微镜测量胶体相互作用”，J. Chem. Phys. 127, 044507 (2007)。[61]T. S. Majmudar 和 R. P. Behringer，“颗粒材料中的接触力测量与应力诱导各向异性”，Nature 435, 1079–1082 (2005)。[62]J. Bruji´c、C. Song、P. Wang、C. Briscoe、G. Marty 和 H. A. Makse，“利用共聚焦显微镜测量三维堵塞乳液堆积的配位数和熵”，Physical review letters 98, 248001 (2007)。[63]D. Richard、J. Hallett、T. Speck 和 C. P. Royall，“‘黏性’球中临界性与凝胶化之间的耦合：结构分析”，Soft Matter 14, 5554–5564 (2018)。

[64]A. Razali、C. J. Fullerton、F. Turci、J. E. Hallett、R. L. Jack 和 C. P. Royall，“垂直限域对胶体凝胶化与沉降的影响”，Soft Matter 13, 3230 (2017)。[65]J. H. Irving 和 J. G. Kirkwood，“输运过程的统计力学理论。IV. 流体动力学方程”，The Journal of Chemical Physics 18, 817–829 (1950)。[66]N. A. Elbers、J. Jose、A. Imhof 和 A. van Blaaderen，“在 3 μm以上进行单分散PDMS液滴的大规模合成及其弹性壳封装”，Chemistry of Materials 27, 1709–1719 (2015)。[67]J. Bibette、D. Roux 和 F. Nallet，“乳液中的耗尽相互作用与流体-固体平衡”，Physical review letters 65, 2470–2476 (1990)。[68]J. Bibette，“多分散乳液纯化中的耗尽相互作用与分级结晶”，Journal of colloid and interface science 147, 474–478 (1991)。[69]M. Leocmach 和 H. Tanaka，“一种带有单粒子粒径测量的新型粒子追踪方法及其在玻璃态硬球胶体有序化研究中的应用”，Soft Matter 9, 1447–1457 (2013)。[70]C. P. Royall、S. R. Williams 和 H. Tanaka，“黏性球中的玻璃化与凝胶化”，J. Chem. Phys. 148, 044501 (2018)。[71]C. P. Royall、R. van Roij 和 A. van Blaaderen，“带电胶体中的扩展沉降剖面：重力长度、熵与静电学”，J. Phys.: Condens. Matter 17, 2315–2326 (2005)。[72]J. Perrin， *Les Atomes* （Felix Alcan，1913）。[73] S. Asakura 和 F. Oosawa，“浸没于大分子溶液中的两个物体之间的相互作用”，J. Chem. Phys. 22, 1255–1256 (1954)。[74]H. N. W. Lekkerkerker 和 R. Tuinier， *Colloids and the Depletion Interaction* 833 ，

《Lecture Notes in Physics》，第[75]卷（柏林：Springer，2011）。[76]M. G. Noro 和 D. Frenkel，“具有可变作用范围吸引力的粒子的扩展对应态行为”，J. Chem. Phys. 113, 2941–2944 (2000)。[77]A. A. Louis、P. G. Bolhuis、E. J. Meijer 和 J. P. Hansen，“聚合物-胶体混合物中的聚合物诱导耗尽势”，J. Chem. Phys. 117, 1893–1907 (2002)。[78]J. Taffs、A. Malins、S. R. Williams 和 C. P. Royall，“胶体-聚合物混合物模型的结构比较”，J. Phys.: Condens. Matter 22, 104119 (2010)。[79]B. J. Landrum、W. B. Russel 和 R. N. Zia，“胶体凝胶中的延迟屈服：蠕变、流动和再入固态区间”，J. Rheol. 60, 783–807 (2016)。[80]S. Griffiths、F. Turci 和 C. P. Royall，“极低体积分数下渗流凝胶的局部结构”，J. Chem. Phys. 146, 014905 (2017)。C. P. Royall、J. Eggers、A. Furukawa 和 H. Tanaka，“在多个长度尺度上探测胶体凝胶：流体动力学的作用”，Phys. Rev. Lett. 114, 258302 (2015)。

[81]Z. Varga, G. Wang, and J. Swan,《胶体凝胶化的流体动力学》，Soft Matter 11, 9009–9019 (2015). [82]J. de Graaf, W. C. K. Poon, M. J. Haughey, and M. Hermes,《流体动力学显著影响胶体凝胶化的动力学，但不影响凝胶结构》，Soft Matter 15, 10–16 (2019). [83]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——一种用于原子、介观和连续体尺度基于粒子的材料建模的灵活模拟工具》，Comp. Phys. Comm. 271, 108171 (2022). [84]H. Princen,《泡沫和高浓度乳液的流变学：I. 圆柱形模型系统的弹性性质与屈服应力》，Journal of Colloid and interface science 91, 160–175 (1983). [85]I. Jorjadze, L.-L. Pontani, and J. Brujic,《受压乳液非线性弹性的微观研究方法》，Physical review letters 110, 048302 (2013).[86]J. Z. Yang, X. Wu, and X. Li,《用于分子动力学模型中应力计算的广义Irving–Kirkwood公式》，The Journal of chemical physics 137, 134104 (2012). [87]E. Smith, D. Heyes, and D. Dini,《迈向机械应力张量的Irving-Kirkwood极限》，The Journal of chemical physics 146, 224109 (2017). [88]R. J. Hardy,《确定分子动力学模拟中局部性质的公式：冲击波》，The Journal of Chemical Physics 76, 622–628 (1982). [89]S. Manley, H. M. Wyss, K. Miyazaki, J. C. Conrad, V. Trappe, L. J. Kaufman, D. R. Reichman, and D. A. Weitz,《旋节线分解中的类玻璃停滞：实现胶体凝胶化的途径》，Phys. Rev. Lett. 95, 238302 (2005). [90]C. J. Dibble, M. Kogan, and M. J. Solomon,《胶体凝胶中动力学非均匀性的结构起源》，Physical Review E 77, 050401 (2008). [91]T. Ohtsuka, C. P. Royall, and H. Tanaka,《胶体流体和凝胶中的局部结构与动力学》，Europhysics Letters 84, 46002 2008( ). [92]J. Bruji´c, S. F. Edwards, D. V. Grinev, I. Hopkinson, D. Bruji´c, and H. A. Makse,《受压乳液体系中力分布的三维整体测量》，Faraday discussions 123, 207– 220 (2003). [93]C. S. O’Hern, S. A. Langer, A. J. Liu, and S. R. Nagel,《接近堵塞和玻璃化转变时的力分布》，Phys. Rev. Lett. 86, 111 (2001). [94]C. P. Royall and A. Malins,《淬火速率在胶体凝胶中的作用》，Faraday Discussions 158, 301–311 (2012). [95] A. Malins, S. R. Williams, J. Eggers, and C. P. Royall,《利用拓扑簇分类识别凝聚态物质中的结构》，J. Chem. Phys. 139, 234506 (2013). [96] C. E. Carpentier, *Three-dimensional visualization of contact networks in a granular material* ，

博士论文，阿姆斯特丹大学 (2013).