



液滴界面的软物质结晶及有序自组织

于桐, 史伟超*

功能高分子材料教育部重点实验室; 南开大学化学学院, 高分子化学研究所, 天津 300071

*通讯作者, E-mail: weichaoshi@nankai.edu.cn

收稿日期: 2022-12-31; 接受日期: 2023-03-10; 网络版发表日期: 2023-03-31

国家自然科学基金面上项目(编号: 21973050)、国家自然科学基金优秀青年科学基金项目(编号: T2122008)和天津市科学技术局应用基础研究面上项目(编号: S22YBU1050)资助项目

摘要 液滴界面具有可以调节的曲率、表面张力及球面拓扑结构等特点, 为结晶研究提供了独特的实验条件. 近年来, 由液滴界面结晶导致的新颖实验现象层出不穷, 如具有多个光学中心的球晶、由亚稳态旋转相驱动的液滴形变、自驱动活性液滴等, 引起了研究人员的广泛关注. 结合本课题组工作, 本文以软物质结晶及有序自组织行为在液滴界面与平面基板的不同为出发点, 聚焦于液滴界面软物质相关的新颖实验现象, 探讨了液滴界面复杂现象背后的形成机制, 同时指出了液滴界面软物质结晶及有序自组织对化学、物理学、生物学等相关领域基础研究的影响.

关键词 液滴界面, 软物质, 结晶, 有序自组织

1 引言

结晶是高度有序化的周期性规整结构, 在日常生活中随处可见, 从雪花中的小分子结晶到凝固蜂蜜中的高分子结晶, 表现出多种多样的晶体结构. 人们对结晶的研究最早集中于本体材料中, 之后对平面基板上的结晶行为进行了深入的研究, 从简单小分子结晶到伴随复杂相变的高分子结晶都有了更深层次的认识^[1~5]. 21世纪以来, 随着表界面化学的发展, 弯曲界面的结晶行为引起了研究人员的广泛兴趣. 乳液液滴具有制备简便、尺寸可控、适应多种体系等优点, 为研究弯曲界面不同物质的结晶行为提供了理想平台.

不同于平面基板, 弯曲液滴界面的结晶行为呈现出丰富的多样性.

(1) 从表界面化学的角度出发, 液滴界面结晶过程中受到各向异性表面张力的影响. 同时, 结晶沿弯曲界面生长, 界面上的弹性应力随之增加. 两种作用相互竞争, 共同主导液滴形状, 甚至改变界面上晶体结构的对称性^[6,7].

(2) 从几何学的角度出发, 液滴界面是一个封闭的二维球面, 仅使用空间平移对称性的晶格结构填充整个界面非常困难. 因此, 液滴界面结晶通常伴随着特殊的结晶缺陷, 球形拓扑结构限制着液滴界面的缺陷分布以及最终晶体的几何形状^[8,9].

(3) 从生物学的角度出发, 液滴体系所构建的球形液态系统与生物体中细胞、病毒等生命系统类似, 因此理解并掌握液滴界面的结晶行为也有助于理解复杂生命过程中的物理原理, 为复杂的生命活动构建基础

引用格式: Yu T, Shi W. Crystallization and ordered self-organization of soft matter at droplet interface. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 734–746, doi: [10.1360/ssc-2022-0260](https://doi.org/10.1360/ssc-2022-0260)

物理模型^[10,11].

由此可见,目前液滴界面的结晶行为已超出了化学领域的研究范畴,还涉及物理学、几何学、生物学、数学等领域的研究,表现出多学科交叉的特点,是软物质领域中的重要研究内容^[12~14].

软物质是指由大分子或基团组成的处于固体和理想流体之间的复杂体系.常见的软物质体系包括高分子、凝胶、液晶以及生命体系的组成单元等.软物质形成有序结构之间相互作用较弱,通常对热涨落或能量扰动表现出显著响应(如液晶在电场下的取向调控、细胞磷脂膜的热涨落形变等),这也导致了软物质体系易于出现非平衡动力学状态.同时,由于软物质组分之间的弱相互作用,组分之间具有一定的自由度,因此有序结构具有多层次、跨尺度的特征.

随着软物质学科的兴起和发展,人们发现液滴界面的高分子结晶行为与软物质有序自组织关系密切.目前人们对液滴界面结晶行为的研究已不再局限于传统的小分子及高分子结晶,而更关注伴随着液滴界面软物质有序化过程中的相态、形状变化及有序自组织过程等一系列新颖现象背后的非平衡态动力学过程^[15~17].目前液滴界面软物质有序化的研究涉及传统高分子、表面活性剂、液晶、胶体颗粒及活性物质等,其中,对于液滴界面的胶体颗粒和液晶,目前已有相关文献综述报道^[18~20].本文选取了高分子、表面活性剂以及活性微管束三种体系来探讨液滴界面的软物质结晶及有序自组织行为.这三种物质的结晶有序性依次降低,但非平衡态动力学特征逐渐显著.

对于液滴界面的高分子,弯曲界面对结晶的影响主要反映在成核和生长过程.由于液滴界面存在各向异性表面张力、曲率导致的弹性应力以及独特的拓扑结构,显著影响了高分子结晶的成核和生长过程,从而产生不同的结晶形貌和缺陷分布^[17,21].对于表面活性剂和短链烷烃,液滴界面对其有序性的影响主要反映在表面张力和缺陷分布上,乳液界面短链烷烃和表面活性剂的结晶可形成亚稳态旋转相,由于亚稳态旋转相中分子具有一定的迁移率和可塑性,液滴在表面活性剂有序取向后可转变为特殊形状(如二十面体、三角形及四边形等)^[22~25].除此之外,通过引入活性物质打破液滴界面的平衡状态后,弯曲液滴界面同样对活性物质的有序自组织行为产生了显著影响,主要反映在活性个体的运动及拓扑缺陷上.由于活性个体的自

驱动过程打破了液滴界面的平衡状态,球形拓扑结构、曲率和表面张力显著影响了活性物质的运动过程及拓扑缺陷^[26,27].因此,本文综述了近年来软物质在液滴界面新颖结晶及有序自组织行为的研究进展,根据液滴界面的组分不同,以液滴界面的高分子、短链烷烃和表面活性剂以及活性微管束三部分展开,比较了软物质在液滴界面的结晶及有序自组织行为与平面基板的不同.

2 液滴界面的高分子

自1957年Keller首次发现聚乙烯片晶以来,人们对平面基板上高分子晶体的分子链取向、结构及其性能进行了深入而广泛的研究,这些研究也成为了高分子加工和生产领域的基础^[28~30].在平面基板上,通过简单改变高分子溶液浓度,即可产生一系列形态各异的高分子晶体结构.在极稀溶液($<0.01\%$)中,高分子链可沿成核点规整排列,形成厚度约10 nm的片状单晶.适当提高溶液浓度后,片晶可支化生长形成树枝状高分子晶体.在浓溶液中,溶液中的片晶沿着成核点辐射生长,形成三维对称的球晶.球晶中片晶独特的堆砌方式产生光学对称和双折射现象^[31,32],这也进一步拓宽了高分子晶体在印刷、化学及生物传感等领域的应用^[33~41].二维平面高分子结晶的研究极大地拓宽了人们对高分子晶体的认识,随着加工技术的进步,用于光学器件等领域的高分子加工逐渐走向精细化、可控化,这也对高分子材料在非平面系统的结晶提出了更高的要求^[42,43].乳液液滴所特有的液/液界面作用、可调表面曲率以及三维空间对称性为研究非平面体系的高分子结晶提供了理想平台^[44,45].

不同于平面基板,液滴界面的高分子晶体从成核到生长都经历着完全不同的过程.首先,液滴表面独特的液/液界面作用决定了高分子成核过程中分子链的排布方式(flat-on、edge-on或层状扭曲等),这将对后续高分子晶体生长及其性质产生显著影响;其次,高分子晶体在沿液滴界面生长时,会受到因曲率产生的弹性应力的影响,为降低体系能量,高分子晶体或引入缺陷或发生形变^[17,21];当高分子晶体发生形变时,可能得到不同于传统球体的各向异性晶体(如泪滴状),此时液滴的空间对称性被破坏,产生额外的几何光轴,进而形成不同于平面晶体的光学双折射性质.基于以

上讨论, 本节内容综述了近年来高分子在液滴界面结晶的相关工作, 其中重点比较了高分子在液滴界面结晶与平面结晶的差异。

对于液滴界面弹性应力的影响, 李育人课题组^[46]首先通过乳液液滴制备出中空球形聚合物单晶, 并重点讨论了球形单晶结构中缺陷的形成及分布规律。研究人员将聚乳酸(poly(L-lactic acid), PLLA)稀溶液固定于细乳液中, 在90℃下等温结晶48 h后得到厚度约为20 nm的PLLA中空球形单晶(图1a~c)。研究发现, 在乳液弯曲表面弹性应力的作用下, PLLA单晶结构中形成了“楔形”缺陷(图1e), 即小缺陷(空位等)随高分子链折叠排布在球形单晶内侧, 较大缺陷(如缠结的聚合物链等)则随着高分子链折叠排布在球形单晶外侧, 以此来维持球形单晶的表面曲率(图1d)。实验观察到随着液滴尺寸降低, 单晶结构中缺陷逐渐增加, 这一现象也印证了上述“楔形”缺陷观点。之后, Tang等^[47]通过蒙特卡罗方法解释了“楔形”缺陷的形成机制, 主要是由于在液滴界面蒸发时, 高分子链茎秆垂直界面取向的结晶初级成核占优势所致。

球形单晶中的缺陷充分说明了弯曲界面弹性应力对高分子晶体结构的影响^[30]。当液滴界面高分子在结晶过程中受到弹性应力时, 除了在晶体结构中引入缺陷, 还可发生形变来降低体系能量。为深入理解结晶型高分子在微尺度多相溶液中的结晶行为, 本课题组^[48]以PLLA和二氯甲烷(dichloromethane, DCM)为模型体系, 利用微流控技术构建了水相/PLLA溶液/水相

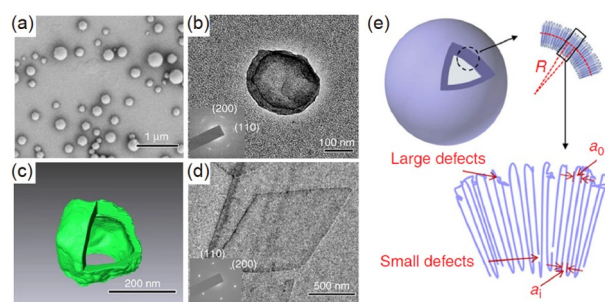


图1 细乳液结晶制备的PLLA中空球形单晶^[46]。(a) SEM图; (b) TEM及电子衍射图; (c) 透射电子断层扫描重建的PLLA单晶三维图像; (d) 平面PLLA单晶TEM及电子衍射图; (e) PLLA球形单晶及其缺陷分布示意图(网络版彩图)

Figure 1 PLLA crystals formed by miniemulsion crystallization^[46]: (a) SEM image; (b) TEM image and its corresponding electron diffraction pattern; (c) three-dimensional images of the PLLA single crystal using transmission electron tomography; (d) TEM image of a flat PLLA crystal and its corresponding electron diffraction pattern; (e) schematic representation of PLLA spherical single crystal and its defect distribution (color online).

(W/O/W)双乳液液滴, 通过调节DCM的挥发速率调节PLLA在液滴界面的结晶过程。实验结果充分说明了结晶过程中弹性应力对晶体形状的调控(图2a)。随着DCM挥发速率减慢, 液滴界面中的成核位点减少, PLLA晶体中的晶界缺陷逐渐减少。当DCM挥发非常缓慢时, 液滴界面只形成一个成核位点(N), 受各向异性弹性应力的影响, 液滴在晶体生长过程中发生形变, 液滴的长径比逐渐增加, 液滴界面结晶前匀速生长, 最终汇聚至闭合点(T), 产生泪滴状球晶(图2b)。另外, 通

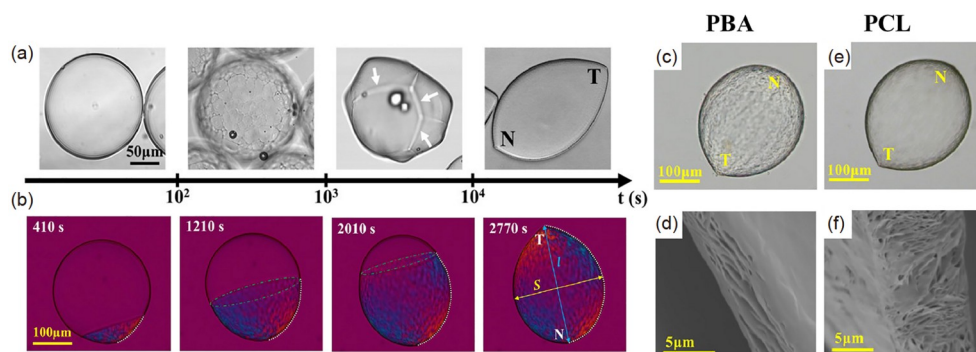


图2 (a) 不同DCM蒸发时间对应的PLLA晶体结构(白色箭头指向晶界); (b) PCL/PBA(8/2)在液滴界面的结晶过程(l和s分别为晶体的长轴和短轴, N和T分别为成核点和闭合点); PBA (c)和PCL (e)的晶体形貌; PBA (d)和PCL (f)的晶体断面结构^[48] (网络版彩图)

Figure 2 (a) PLLA crystal structures for different DCM evaporation times (white arrows indicate boundary lines between crystals); (b) crystallization process of PCL/PBA (8/2) at the droplet interface (l and s are the long and short axes of the crystal, while N and T are nucleation and termination points, respectively); crystallized morphology of PBA (c) and PCL (e); fractured cross section structure of the PBA (d) and PCL (f)^[48] (color online).

过调节液滴内外渗透压,可在一定程度上对抗弹性应力的影响,进而实现对球晶形状的调控。

为比较液滴中界面作用对高分子晶体取向、光学双折射性质的影响,本课题组^[49]又分别以聚己二酸丁二醇酯(poly(1,4-butylene adipate), PBA)和聚己内酯(polycaprolactone, PCL)为模型聚合物,探索了半结晶性聚合物在液滴界面的结晶行为。结果表明,受界面效应的影响,沿液滴表面生长的PBA和PCL晶体分别形成flat-on和edge-on的片晶取向(图2c~f)。两种片晶取向不同的各向异性晶体表现出明显的光学双折射差异。受各向异性弹性应力的影响,液滴结晶形成的PBA和PCL晶体均产生形变,呈泪滴状。形变后晶体的空间对称性减弱, PBA和PCL晶体均出现两种典型取向(图3a, d),同时呈现出多个光学中心。当短轴垂直于基板放置时, PBA晶体呈现正光学双折射,而PCL则呈现出正负交替的光学双折射(图3a~c)。当沿着长轴观察时, PBA和PCL晶体的双折射性质与平面球晶类似,始终保持同种光学双折射且不随旋转角度而改变。双乳液液滴中PBA和PCL结晶的实验结果直接说明了液滴界面对高分子晶体取向及其光学性质的影响。

液滴界面的高分子结晶表现出明显不同于二维平面的特殊性。目前的研究表明,三维液滴的界面曲率对

高分子晶体的成核和生长表现出显著影响,而高分子晶体的空间对称性影响其整体性质和应用方向。目前人们对液滴界面高分子的结晶行为已进行了初步探索^[50,51],但由于液滴界面结晶的复杂性^[52],对于影响液滴界面高分子结晶行为的诸多因素仍有待阐明,如界面作用诱导高分子链取向的作用机制、液滴中影响高分子结晶的弹性应力来源、聚合物分子量对结晶过程的影响等。系统地理解并调控液滴界面高分子结晶行为将有助于推动高分子在光学器件、电池材料等领域的发展和应用^[3]。此外,液滴独特的球状溶液体系与生物细胞类似,对液滴界面高分子结晶行为的研究同样也有助于理解生物大分子(如蛋白质、核酸、DNA等)在细胞等复杂体系中的相互作用。

3 液滴界面的表面活性剂

从简单小分子结晶到结构复杂的高分子,液滴界面结晶发生在各种液滴体系内。在众多液滴体系中,存在着一种由旋转相有序取向导致液滴形变为多面体的特殊乳液体系。这种乳液体系的油相是碳原子数介于14~20的正烷烃,水相中含有链长与油相烷烃相近的表面活性剂。随着体系温度降低,乳液的水油界面

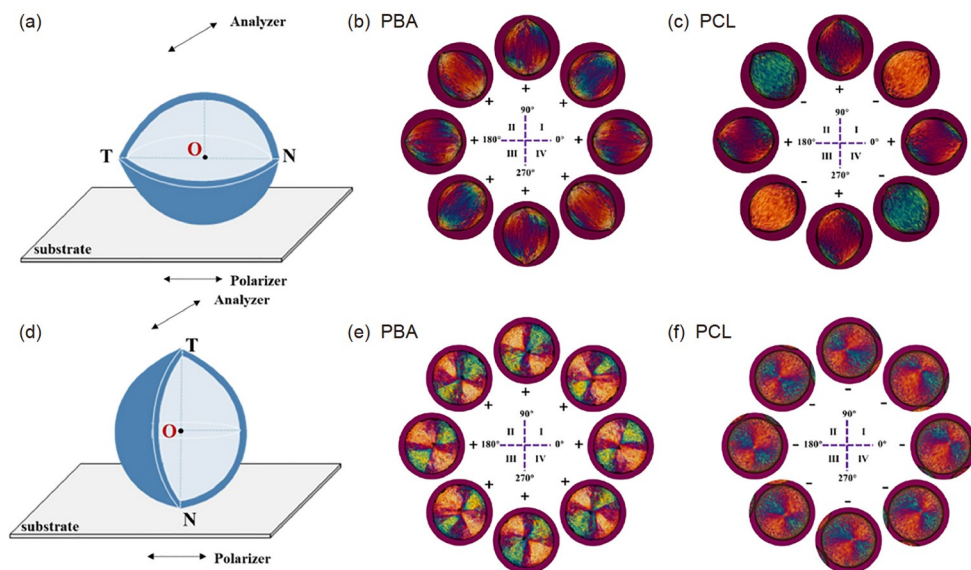


图3 (a) 高分子晶体长轴平行于基板时, PBA (b)和PCL (c)在不同旋转角度下的光学双折射; (d) 高分子晶体短轴平行于基板时, PBA (e)和PCL (f)在不同旋转角度下的光学双折射^[49] (网络版彩图)

Figure 3 (a) When the long axis of the polymer crystal is parallel to the substrate, optical birefringence of PBA (b) and PCL (c) at different rotation angles; (d) when the short axis of the polymer crystal is parallel to the substrate, optical birefringence of PBA (e) and PCL (f) at different rotation angles ^[49] (color online).

将产生界面冻结和自发刻面转变的独特现象. 所谓界面冻结^[53~55]是指当体系温度降低至一定值时(临界温度用 T_s 表示), 液滴界面由表面活性剂和烷烃组成的单分子层结晶, 而液滴内部烷烃仍保持液态的现象. 自发刻面转变现象发生在界面冻结之后, 随着体系温度进一步降低, 液滴将从球体转变为多面体(如二十面体), 这一过程称为自发刻面转变^[6,56,57], 临界温度用 T_d 表示. 乳液体系的自发刻面转变在2004年报道后引起研究人员的广泛关注, 由此衍生出一系列复杂且新颖的现象, 极大地拓宽了人们对乳液体系的认识, 促进了对相关领域的研究^[53]. 乳液界面冻结过程中形成的亚稳态旋转相丰富了软物质领域对乳液界面结晶的认识^[22,23,58]; 自发刻面转变现象与生物体系中病毒多面体壳层的形成机制紧密相关^[10,59]; 乳液液滴自发刻面转变后出现的自驱动现象, 有望应用于仿生工程中微泳体的制备; 在液滴界面冻结后的升温过程中, 染料自定位吸附于界面缺陷处的现象为纳米粒子精确自组装指出了新方向. 因此, 对液滴界面的温控自发刻面转

变现象进行研究, 不仅有助于加深人们对凝聚态软物质表界面的理解, 同时还有助于推动化学、物理学、生物学和几何学等领域的发展^[16,60~62]. 本节综述了近年来由短链烷烃和表面活性剂组成的乳液体系中界面冻结现象的研究进展, 重点总结了乳液的界面冻结过程和液滴形变机制.

与液滴界面高分子链折叠形成的结晶相不同, 乳液界面冻结形成的单分子层由位置有序的亚稳态旋转相组成^[24,63]. Guttman等^[6,64]对液滴界面单分子层的组成和排布规则进行了深入研究. 结果表明, 当体系温度降低至 T_s 时, 水油界面表面活性剂和烷烃组成的单分子层形成亚稳态旋转相, 所有分子采取全反式构象, 以二维六方对称晶格排列形成界面冻结层(图4d), 其中分子链可绕链轴自由旋转, 具有一定的旋转自由度. 不同于高分子链折叠形成的单晶, 由于亚稳态旋转相中平行排列的分子间无化学键连接, 分子的旋转自由度赋予结晶层一定的迁移性和可塑性, 因此液滴界面冻结后可进一步发生形变. 相比于液滴界面高分子的

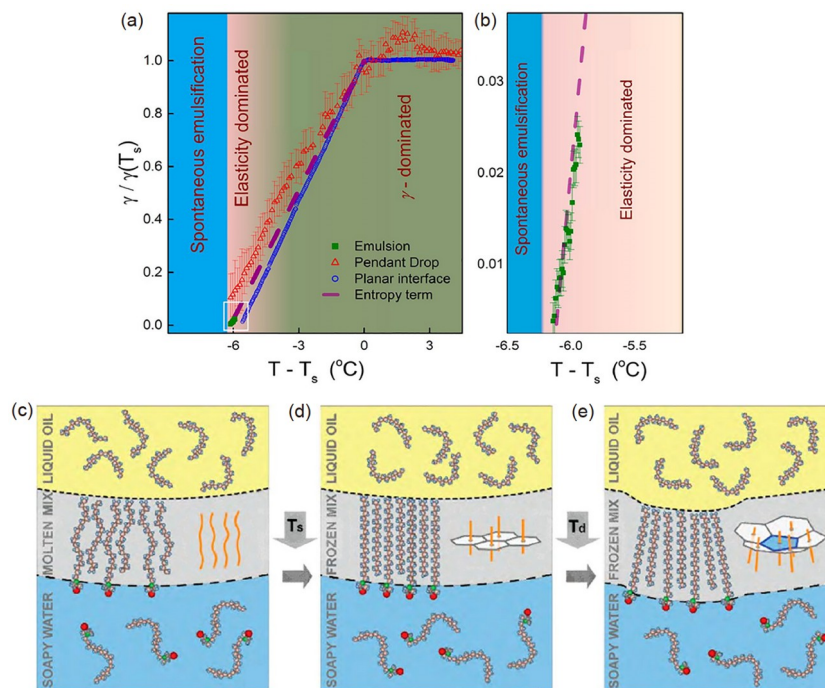


图4 (a) 冷却过程中, 十六烷/ C_{18} TAB水溶液体系中水油界面的表面张力测量值; (b) (a)图低表面张力处的放大图像. 乳液界面单分子层示意图: (c) $T > T_s$ 时, 界面呈液态; (d) $T = T_s$ 时, 界面单分子层的亚稳态旋转相; (e) $T = T_d$ 时, 液滴自发刻面转变时, 缺陷处的分子排布^[6] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Surface tension measurement of water-oil interface in cetane/ C_{18} TAB aqueous solution system during cooling; (b) magnified image at low surface tension in (a). Schematic diagram of monolayers at the emulsion interface: (c) when $T > T_s$, the interface is liquid; (d) when $T = T_s$, the metastable rotating phase of the interface monolayer; (e) when $T = T_d$, the droplet undergoes self-faceting transition, and the molecules arrangement at the defect ^[6] (color online).

结晶, 烷烃和表面活性剂组成的乳液体系中伴随着界面冻结的液滴形变产生的非平衡态动力学过程更加复杂。

在平面上, 由烷烃和表面活性剂构成的水油界面在 T_s 处同样会发生界面冻结。此时, 呈二维六方排列的结晶单层可平铺整个水油平面, 由于水油界面的表面张力与结晶产生的弹性应力方向均与界面平行, 体系内不存在缺陷也不发生形变。在液滴体系中, 受球形拓扑结构、表面张力及结晶弹性应力的影响, 乳液弯曲界面的单分子层结晶表现出更复杂的动态过程^[57,60,65,66]。首先, 温度低至 T_s 时, 受乳液球形拓扑结构的限制, 二维六方排列的结晶单层无法完整覆盖球形液滴界面, 因此需在结晶界面引入缺陷^[67]; 其次, 随着体系温度降低, 亚稳态旋转相产生的弹性应力与维持液滴球形的表面张力竞争, 驱动液滴发生刻面转变^[68]; 随着体系温度进一步降低, 受结晶单层弹性应力的影响, 形变液滴出现类似于活性物质的自驱动现象; 最后, 在体系升温过程中, 随着液滴界面结晶熔化, 弹性应力减小, 表面张力驱动液滴恢复球形。

为阐明驱动液滴形变的内在机制及结晶界面的缺陷分布, Guttman等^[6]以十六烷/十八烷基三甲基溴化铵(trimethyloctadecyl ammonium bromide, C_{18} TAB)水溶液为模型体系进行研究。随着乳液体系温度降低至 T_s ,

水油界面的单分子层由液相转变为亚稳态旋转相(图5b, c); 当温度降低至 T_d 时, 液滴由球形转变为二十面体(图5e, f), 同时界面冻结层出现缺陷(图4e)。研究表明, 液滴形状由表面张力和界面冻结层的弹性应力共同决定。根据图4a, 在体系温度较高时, 表面张力主导液滴形状, 液滴呈球形。当温度降低至 T_s 附近, 维持液滴球形的表面张力随温度降低, 此时界面冻结层的弹性应力主导液滴形状, 液滴形变为正二十面体(图5e)。对于液滴形变后的缺陷分布, 受球形拓扑结构的限制, 液滴界面冻结形成缺陷的总拓扑荷为12。为降低体系能量, 缺陷需最大程度分离, 即分布于二十面体的12个顶点上^[60,64,69,70]。为探究界面冻结层的熔化过程, Sloutskin等^[71]用荧光染料定向追踪了亚稳态旋转相的熔化过程。结果表明, 随着体系温度升高, 形变液滴恢复球状, 水油界面的亚稳态旋转相冻结层从缺陷处开始熔化。为降低体系能量, 荧光染料自发定向吸附于液滴界面缺陷处形成高度有序图案, 随着温度升高, 有序化图案逐渐扩大, 最终融合。这为乳液体系中纳米粒子在液滴界面的定向自组装提供了研究平台^[72,73]。

为探究影响液滴形变的主要因素, Smoukov课题组^[56]系统比较了冷却速率、油相和表面活性剂种类对液滴形变过程的影响。结果表明, 液滴自发刻面的首要条件是表面活性剂疏水端的碳链长度大于油相中烷

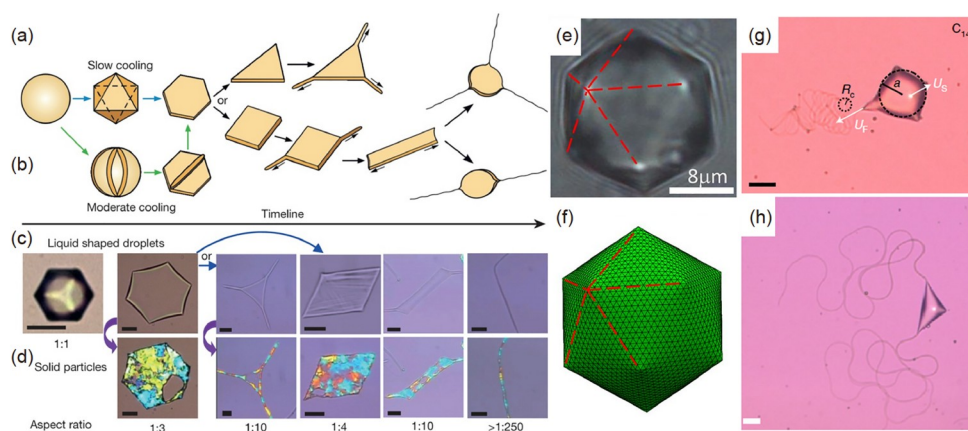


图 5 乳液体系降温时的形变过程^[56]: (a) 冷却速率缓慢(0.01~0.5 K/min); (b) 冷却速率中等(0.5~2 K/min); (c) 十六烷/Brij 58乳液体系中液滴的形变过程; (d) 不同冷却阶段得到的固体颗粒; (e) 十六烷/ C_{18} TAB乳液液滴形变为规则二十面体^[6]; (f) 计算机模拟的液滴形变^[6]; (g) 十四烷/Brij 58乳液体系形成的单尾微泳体^[74]; (h) 十五烷/Brij 58乳液体系形成的双尾微泳体^[74] (网络版彩图)

Figure 5 Shape transition processes during cooling of emulsion systems^[56]: (a) slow cooling rate (0.01–0.5 K/min); (b) medium cooling rate (0.5–2 K/min); (c) deformation processes of droplets in the hexadecane/Brij 58 emulsion system; (d) solid particles obtained at different cooling stages; (e) hexadecane/ C_{18} TAB emulsion droplet transition to a regular icosahedron^[6]; (f) computer simulation of droplet shape transition^[6]; (g) one-tailed microswimmer formed by the tetradecane/Brij 58 emulsion system^[74]; (h) two-tailed microswimmer formed by the tetradecane/Brij 58 emulsion system^[74] (color online).

烃链长, 否则液滴内部将直接冻结; 其次, 缓慢的冷却速率(0.01~2 K/min)保证了液滴界面旋转相的形成, 液滴更易发生刻面转变; 另外, 液滴曲率也是决定液滴形变的重要因素, 尺寸在50 μm 以内的液滴才可发生刻面转变. 研究人员通过调控体系组成和冷却速率实现不同形状液滴的可控制备, 图5a~d为乳液体系降温过程中液滴的形变过程. 根据图5a, 随着体系温度降低, 乳液形变为以液滴为主体, 边缘连接纤维的独特形状, 这类类似于自然界中带有鞭毛的藻类. 在此基础上, Smoukov课题组^[74]进一步优化乳液体系组成, 制备出由表面相变驱动的温控微泳体. 通过调控冷却速率可控制乳液定向形变为单尾微泳体(图5g)或双尾微泳体(图5h).

当液滴形变出现纤维状“尾巴”后, 随着乳液体系温度的降低, 液滴内部烷烃不断生成亚稳态旋转相以促进纤维生长, 纤维生长过程中产生的弯曲弹性应力可为液滴主体提供动力, 推动液滴向前运动. 另外, 此类微泳体可根据体系温度变化定向储存/释放能, 使液滴运动部分可逆. 随着乳液体系温度升高, 液滴界面结晶形成的亚稳态旋转相熔化, 表面张力主导液滴形状, 微泳体的纤维回缩, 液滴恢复为球形. 这种通过温控导致的液滴形变-运动-恢复过程表现出较好的可逆性和稳定性.

不同于高分子在液滴界面的结晶, 乳液体系中由短链烷烃和表面活性剂组成的亚稳态旋转相极大地丰富了液滴界面的有序自组织行为. 由于亚稳态旋转相具有一定的旋转自由度, 因此产生一系列超越传统高分子结晶认知的特殊液滴形变现象. 乳液的球形拓扑结构、各向异性表面张力和亚稳态旋转相的弹性应力是影响液滴形变的主要因素, 也为液滴实现复杂形变提供了更多可能(二十面体、棒状、片状结构等). 近年来, 人们已掌握界面结晶的基本组成及影响液滴形变的基本因素, 并实现了对液滴形变过程的调控^[56,68,75]. 同时, 研究人员也对液滴形变的自驱动过程及升温后形变恢复过程都进行深入研究, 但目前仍有许多基本问题尚未解决, 如在接近 T_g 处, 表面张力与温度的异常正相关性原因为何; 驱动液滴形变的弹性应力与表面张力的竞争机制有待定量研究; 液滴形变过程中纤维的生成机制尚不明确等. 随着表征手段及相关学科的发展, 未来有望对以上问题进行解答. 乳液体系中由界面处亚稳态旋转相有序自组织衍生的一系

列复杂形变、自驱动运动及熔化时精确自组装现象拓宽了乳液液滴的研究范畴. 对乳液体系界面冻结及形变过程的研究有望应用于药物递送、仿生工程、智能材料等领域^[76-80].

4 液滴界面的活性物质

由液滴界面亚稳态旋转相有序自组织形成的人工微泳体表现出复杂多变的动力学过程. 若将液滴界面的非活性分子替换为类似活性物质, 可以预见, 液滴界面的相态变化和缺陷分布将更加复杂且生动^[19,26,81-83]. 活性物质是一种非平衡体系, 由多个消耗能量产生运动的自驱动个体组成. 活性物质体系分布于自然界中宏观到微观的各个尺度, 表现出多种多样的集体动力学行为, 大到集体迁徙的候鸟, 小到细胞的生长都是典型的活性物质系统^[84-86]. 在生物体内, 活性物质的非平衡过程构成了复杂的生命活动, 如细胞运动、有丝分裂、染色体的规模运动等^[87-89]. 尽管活性物质涉及从宏观到微观的多个空间尺度, 但其集体运动(也称为有序自组织)仍表现出一定共性^[90-92]. 微观体系内自驱动个体的运动打破了体系的平衡状态, 从而表现出丰富的相态变化和动力学过程, 微观层面上自驱动个体的有序自组织又可反映至宏观层面上体系的整体运动^[93,94]. 活性系统所展现出的非平衡态、多尺度化的集体动力学行为表现出多学科交叉的特征, 引起了生物学、物理学和数学等领域研究人员的广泛关注, 了解和掌握活性物质非平衡过程的运动机制, 对推动医药、物理、工程等领域的发展具有重要意义.

微管和驱动蛋白是目前实验室常用的构建活性物质体系的一类生物源单体, 其组成如图6a所示. 微管是一种主要存在于细胞质内的丝状蛋白. 驱动蛋白是一种分子“马达”, 可消耗系统储能(ATP)沿微管移动. 多个驱动蛋白结合形成的驱动蛋白簇可连接相邻微管并诱导极性相反的微管产生相对滑动. 由微管和驱动蛋白簇形成的活性微管束可消耗ATP产生活性应力以驱动体系远离平衡. 二维平面的活性物质表现出丰富的动力学行为, 将活性微管束限制在二维油水界面时, 自驱动微管束形成类似活性向列相的体系^[27,95]. 当活性微管束达到一定浓度时, 活性微管束个体之间相互影响, 表现出特殊的集体行为, 如自发流动、活性拓

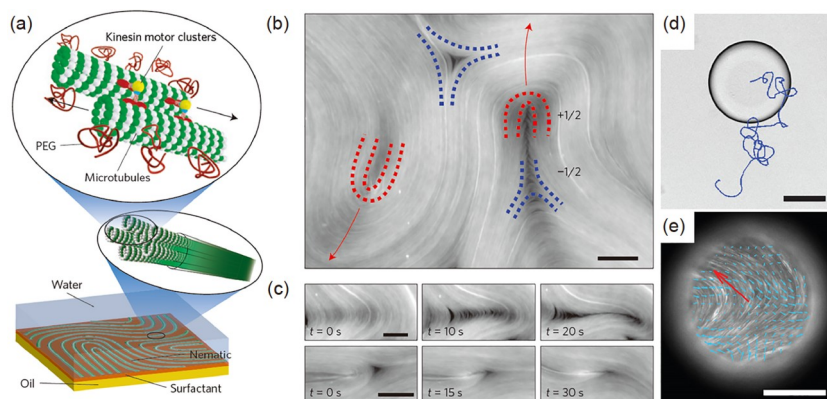


图 6 (a) 活性微管束的组成, 通过表面活性剂将其限制在水油界面形成二维活性向列膜; (b) 活性微管束体系中两种活性缺陷的荧光显微镜图像(红色为 $+1/2$, 蓝色为 $-1/2$); (c) 拓扑荷为 $+1/2$ 和 $-1/2$ 缺陷对的形成(上)和湮灭(下)过程; (d) 由活性微管束组成的活性液滴的自发运动路径(33 min); (e) 液滴界面自驱动微管束的荧光显微镜图像, 包含活性微管束的运动方向(蓝色箭头)及活性液滴的瞬时运动方向(红色箭头)^[27,96] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Composition of active microtubule bundles and their confinement at the water-oil interface by surfactants to form a two-dimensional active nematic film; (b) fluorescence microscopy images of the two active defects in the active microtubule bundle system ($+1/2$ in red and $-1/2$ in blue); (c) creation (top) and annihilation (bottom) processes for topologically charged $+1/2$ and $-1/2$ defect pairs; (d) spontaneous motion path of an active droplet composed of active microtubule bundles (33 min); (e) fluorescence microscopy image of a self-driven microtubule bundle at the droplet interface, containing the direction of motion of the active microtubule bundle (blue arrow) and the transient direction of motion of the active droplet (red arrow) ^[27,96] (color online).

扑缺陷等^[15,27,96,97].

与平面体系不同, 由于球形拓扑结构的限制, 三维液滴界面上活性微管束的运动表现出更复杂的有序自组织过程^[19,26,82,83]. 首先, 球形独特的拓扑结构决定了体系中活性缺陷的拓扑荷总量, 这限制了液滴界面产生活性缺陷的种类和数量^[98~100]. 其次, 液滴的曲率进一步限制了活性缺陷在液滴界面的存在形式, 随着液滴曲率的调整, 活性缺陷的分布情况相应改变^[97,101]. 另外, 由于受到活性应力和缺陷之间弹性排斥相互作用的共同影响, 液滴界面活性缺陷的运动呈现出一定的规律性. 最后, 液滴界面活性微管束的有序自组织同样会对宏观尺度的液滴运动产生影响. 基于以上讨论, 本节综述了近年来液滴界面活性物质的主要研究进展, 其中重点总结了活性缺陷在三维液滴界面分布和运动.

对于活性向列在二维平面上的运动过程, Dogic课题组^[27]首先以活性微管束体系进行了研究并指出了其运动规律. 在二维水油界面, 活性微管束的自发运动使体系失稳, 形成活性缺陷. 对于拓扑荷为 $+1/2$ 的不对称活性缺陷, 由于缺陷周围应力不平衡, 活性缺陷将沿轴向运动直至湮灭, 迁移轴的方向与整个体系内微管束的极性方向一致. 图6c展示了 $\pm 1/2$ 缺陷的形成和湮灭过程. 随着活性微管束的运动, 体系失稳形成 $+1/2$ 和

$-1/2$ 缺陷对, 其中, $-1/2$ 缺陷呈静止状态, $+1/2$ 缺陷随活性微管束的运动前进, 当 $+1/2$ 与 $-1/2$ 缺陷相遇, 两个拓扑荷相反的缺陷对湮灭. 随着活性微管束的运动, 体系内的活性缺陷不断生成和湮灭, 直至体系内能量耗尽.

将活性微管束限制在三维液滴弯曲界面后, 由于球体拓扑结构的限制, 活性缺陷表现出更独特的运动过程. 与二维平面不同, 受球形拓扑结构的影响, 液滴界面活性缺陷的拓扑荷总量恒定为 $+2$, 这限制了球面上活性缺陷的存在形式, 即4个 $+1/2$ 缺陷或2个 $+1$ 缺陷^[102,103] (图7a, b). Keber等^[97]研究了液滴表面曲率对缺陷分布的影响. 根据图7c, 当液滴半径较大时, 液滴界面曲率较小, 活性缺陷以4个 $+1/2$ 的形式分布于液滴界面; 当液滴半径低于 $16\ \mu\text{m}$ 时, 液滴界面的活性缺陷呈 $+1$ 分布. 具体表现为, 随着液滴界面活性向列的运动, 两个 $+1$ 缺陷和4个 $+1/2$ 缺陷交替出现, 并且随着曲率增加, $+1$ 缺陷的存在时间延长. 这是由于随着液滴曲率增加, 将活性微管束限制在液滴界面所需要的能量增加, 缺陷的排布方式相应调整. 之后, Keber等^[97]进一步研究了液滴界面上缺陷的振荡动力学. 结果表明, 液滴界面的4个 $+1/2$ 活性缺陷主要在两种结构之间发生周期振荡——球的内接正四面体和内接正方形(图7d). 在三维液滴界面, 活性缺陷受到微管束活性应力

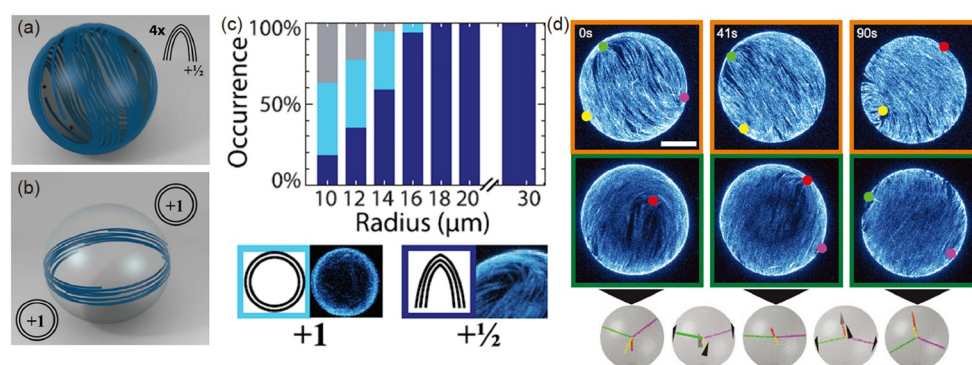


图7 活性微管束在液滴界面形成的两种缺陷及分布^[97]: (a) 4个+1/2缺陷; (b) 两个+1缺陷; (c) 液滴半径对两种缺陷分布的影响(浅蓝色为+1缺陷, 深蓝色为+1/2缺陷); (d) 液滴界面4个缺陷的运动过程(上)及相应示意图(下): 四面体→平面→四面体(网络版彩图)

Figure 7 Two types of defects created by active microtubule bundles at the droplet interface and their distribution^[97]: (a) four +1/2 defects; (b) two +1 defects; (c) effect of droplet radius on the distribution of the two types of defects (+1 defects in light blue, +1/2 defects in dark blue); (d) movements of the four defects at the droplet interface (top) and the corresponding schematic diagram (bottom): tetrahedron→plane→tetrahedron (color online).

和缺陷之间相互排斥作用的共同影响, 在这两种力的竞争作用下, 活性缺陷倾向于在能量相对较低的两种结构之间周期振荡. 通过调整体系内能量(ATP浓度)可实现对活性缺陷振荡周期的调控. 此外, 液滴界面活性微管束的有序自组织具有多尺度影响, 在微观层面上诱导活性缺陷的运动, 在宏观层面上则打破了液滴的应力平衡态^[104~106]. Dogic教授课题组^[27]的研究表明, 伴随着液滴界面活性微管束的运动, 液滴处于应力不平衡态, 表现出活性自主运动, 其运动路径如图6d所示. 研究发现, 活性液滴的瞬时运动方向与其界面活性微管束的整体运动方向相反(图6e), 相关影响机制有待进一步研究.

三维液滴界面的活性微管束表现出比二维平面上更复杂且新奇的动态过程, 主要反映在活性微管束有序自组织时形成的活性缺陷上. 液滴独特的球形拓扑结构、可调的表面曲率是影响液滴界面活性物质有序自组织行为的主要因素, 对界面上活性缺陷的数量、种类、分布及动力学过程都表现出显著影响. 目前对三维液滴界面活性物质体系的研究极为活跃, 非平衡动态过程相变和动力学引起了研究人员的极大兴趣, 同时也带来了更高的挑战^[107,108]. 针对液滴界面的活性物质还存在很多尚未探索的方向, 如活性液滴的运动规律和影响机制仍有待阐明; 进一步实现对活性液滴运动的精准调控也将促进生物学、医药、仿生学等领域的研究^[109]; 另外, 研究活性液滴的有序自组织过程也有助于推动对细胞生长、信号传输及营养物质

运输等重要生命过程的理解^[110]. 三维液滴界面的活性物质是软物质领域涉及多学科交叉研究的新兴方向, 理解、掌握并运用其运动规律在实际应用中有重要意义.

5 总结与展望

通过以上讨论, 我们发现对于液滴界面的不同组分, 在其有序自组织过程中展现出不同的相态变化. 从液滴界面高分子的结晶到由短链烷烃和表面活性剂形成的亚稳态旋转相, 甚至液滴界面活性微管束的运动, 液滴界面软物质的结晶及有序行为表现出巨大差异, 我们将其总结成以下两点.

(1) 从结构的有序性对比: 高分子在液滴界面结晶时有平行、垂直、扭转等多种堆叠方式; 表面活性剂在形成亚稳态旋转相时, 是垂直于界面的单分子排布; 而活性微管束则平行于液滴界面排列. 高分子的晶体结构包含三维的位置有序和取向有序; 后两者的位置有序性较弱, 而主要表现为方向有序性, 与向列型液晶类似.

(2) 从非平衡态动力学因素对比: 三种物质的结晶和有序化行为同时受热力学和动力学两方面因素影响, 但动力学的影响在三种体系中的作用依次递增. 例如, 高分子结晶的动力学特点体现在溶剂挥发速率对结晶成核及生长的影响; 表面活性剂的动力学特点体现在有序取向后出现的自发形变及微泳体行为; 活性

微管束的特点体现在能量(ATP)驱动下的运动诱导的有序自组织行为,有序性与速度场紧密关联。

其中,界面曲率、各向异性界面张力及球形拓扑结构是影响液滴界面结晶行为的三个关键共性因素,在不同组成体系内产生的效果不同。

(1) 从界面曲率作用效果考虑: 高分子在液滴界面结晶过程中受界面曲率的限制,形成泪滴状微胶囊或在含“楔形”缺陷的单晶;在含有表面活性剂的乳液体系中,界面曲率较大的液滴才出现自发形变现象;活性物质在液滴界面的运动受到界面曲率的影响,呈现出动态变化的缺陷分布。

(2) 从界面张力作用效果考虑: 高分子在液滴界面的结晶应力远大于界面张力,从而使液滴发生显著形变;表面活性剂在液滴界面的张力随温度降低,亚稳态旋转相的弹性应力主导液滴形状,液滴形变为正二十面体;活性物质在液滴界面的运动,则主要受限于球形液滴界面,表明活性物质的内在应力弱于界面张力。

(3) 从球形拓扑结构作用效果考虑: 高分子在液滴界面结晶后,打破了空间对称性,呈现多个光学中心,表现出方向敏感的双折射性质;表面活性剂在液滴界面形成亚稳态旋转相后,受球形拓扑结构的影响,液滴首先形变为二十面体,缺陷分布于十二个顶点处;活性物质在液滴界面运动形成动态缺陷,由于球形拓扑结构的限制,动态缺陷的拓扑荷总量恒定,因此限制了液滴界面动态缺陷的组合方式。

液滴体系与生命系统中细胞结构的高度相似性为

液滴界面的有序行为提供了更多的研究方向和探索思路。随着表征技术和计算化学的发展,近年来,研究人员对液滴界面的有序行为进行了更深入细致的探索,在推动化学、物理学、拓扑学及生物学等基础学科的发展中表现出巨大的潜力,同时在光学器件、药物递送、仿生工程及化学传感等新兴领域表现出良好的应用前景,但也面临诸多挑战^[15,107-110]。

首先,对于液滴界面高分子的结晶,目前的研究侧重于对结晶行为的定性讨论,但缺少定量数据支撑,如液滴界面的表面张力、结晶导致的弹性应力等,因此,液滴界面高分子链取向的作用机制及生长过程有待深入分析。在未来,随着计算化学的发展有望通过模拟手段解释以上问题。其次,对于液滴界面表面活性剂和短链烷烃的结晶,未来的研究方向仍然是对乳液体系中复杂现象的基础问题进行探索,如 T_g 附近表面张力的变化机制、液滴形变驱动力的定量分析及液滴形变中纤维的生成机制等,而这些问题的解答也依赖于表征手段的提高和化学、物理学及几何学等多学科的发展。最后,对于液滴界面活性物质的研究则更多与生物学相联系,阐明液滴界面上活性体系的运动规律并实现对其运动过程的调控是未来的发展方向,实现上述目标同样依赖于化学、生物学、拓扑学等学科的发展。总之,不同组分在液滴界面的结晶行为涌现出各具特色的实验现象,对目前存在的基础问题进行解答,不仅有望促进相关学科的发展,也有助于实现液滴界面结晶在光学器件、仿生工程、药物递送等领域的深度应用。

参考文献

- 1 Dhanvijay PU, Shertukde VV. *Polym-Plasts Tech Eng*, 2011, 50: 1289-1304
- 2 Hu WB. *Chin J Polym Sci*, 2022, 40: 545-555
- 3 Huang D, Peng J. *Polymer*, 2021, 227: 123854
- 4 Lemanowicz M, Mielańczyk A, Walica T, Kotek M, Gierczycki A. *Polymers*, 2021, 13: 2695
- 5 Ahmadi SF, Nath S, Kingett CM, Yue P, Boreyko JB. *Nat Commun*, 2019, 10: 2531
- 6 Guttman S, Sapir Z, Schultz M, Butenko AV, Ocko BM, Deutsch M, Sloutskin E. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 493-496
- 7 Yang JP, Liao Q, Zhou JJ, Jiang X, Wang XH, Zhang Y, Jiang SD, Yan SK, Li L. *Macromolecules*, 2011, 44: 3511-3516
- 8 Chen Y, Yao Z, Tang S, Tong H, Yanagishima T, Tanaka H, Tan P. *Nat Phys*, 2021, 17: 121-127
- 9 Garcia-Aguilar I, Fonda P, Giomi L. *Phys Rev E*, 2020, 101: 063005
- 10 Lidmar J, Mirny L, Nelson DR. *Phys Rev E*, 2003, 68: 051910
- 11 Gao L, Xu D, Wan H, Zhang X, Dai X, Yan LT. *Langmuir*, 2022, 38: 11137-11148
- 12 Livshits A, Shani-Zerbib L, Maroudas-Sacks Y, Braun E, Keren K. *Cell Rep*, 2017, 18: 1410-1421

- 13 Bausch AR, Bowick MJ, Cacciuto A, Dinsmore AD, Hsu MF, Nelson DR, Nikolaides MG, Travesset A, Weitz DA. *Science*, 2003, 299: 1716–1718
- 14 de Nijs B, Dussi S, Smalenburg F, Meeldijk JD, Groenendijk DJ, Filion L, Imhof A, van Blaaderen A, Dijkstra M. *Nat Mater*, 2015, 14: 56–60
- 15 Needleman D, Dogic Z. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17048
- 16 Marin O, Tkachev M, Sloutskin E, Deutsch M. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2020, 49: 107–117
- 17 Wang W, Staub MC, Zhou T, Smith DM, Qi H, Laird ED, Cheng S, Li CY. *Nanoscale*, 2018, 10: 268–276
- 18 Urbanski M, Reyes CG, Noh JH, Sharma A, Geng Y, Subba Rao Jampani V, Lagerwall JPF. *J Phys-Condens Matter*, 2017, 29: 133003
- 19 Ignés-Mullol J, Sagués F. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2020, 49: 16–26
- 20 Santos MAS, Okuro PK, Fonseca LR, Cunha RL. *Food Hydrocolloids*, 2022, 125: 107384
- 21 Qi H, Liu XT, Henn DM, Mei S, Staub MC, Zhao B, Li CY. *Nat Commun*, 2020, 11: 107384
- 22 Modak VP, Wyslouzil BE, Singer SJ. *J Chem Phys*, 2020, 153: 224501
- 23 Sirota EB, Herhold AB. *Ab Papers Am Chem Soc*, 1999, 218: U631
- 24 Cholakova D, Denkov N. *Adv Colloid Interface Sci*, 2019, 269: 7–42
- 25 Cholakova D, Glushkova D, Valkova Z, Tsibranska-Gyoreva S, Tsvetkova K, Tcholakova S, Denkov N. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 604: 260–271
- 26 Adkins R, Kolvin I, You Z, Witthaus S, Marchetti MC, Dogic Z. *Science*, 2022, 377: 768–772
- 27 Sanchez T, Chen DTN, Decamp SJ, Heymann M, Dogic Z. *Nature*, 2012, 491: 431–434
- 28 Lotz B, Cheng SZD. *Polymer*, 2005, 46: 577–610
- 29 Wang Y, Chan CM, Ng KM, Li L. *Macromolecules*, 2008, 41: 2548–2553
- 30 Staub MC, Li CY. *Polymer*, 2020, 195: 122407
- 31 Ye HM, Xu J, Freudenthal J, Kahr B. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13848–13851
- 32 Ye HM, Freudenthal JH, Tan M, Yang J, Kahr B. *Macromolecules*, 2019, 52: 8514–8520
- 33 Cheng SZD, Lotz B. *Polymer*, 2005, 46: 8662–8681
- 34 Li H, Yan S. *Macromolecules*, 2011, 44: 417–428
- 35 Sheng J, Chen W, Cui K, Li L. *Rep Prog Phys*, 2022, 85: 036601
- 36 Xin R, Zhang J, Sun X, Li H, Ren Z, Yan S. *Polymers*, 2018, 10: 556
- 37 Yang J, Liang Y, Han CC. *Polymer*, 2015, 79: 56–64
- 38 Yang P, Song Y, Feng W, Zhang W. *Macromolecules*, 2018, 51: 7052–7060
- 39 Zha L, Hu W. *Prog Polym Sci*, 2016, 54-55: 232–258
- 40 Zhang B, Chen J, Liu B, Wang B, Shen C, Reiter R, Chen J, Reiter G. *Macromolecules*, 2017, 50: 6210–6217
- 41 Zhang M, Guo BH, Xu J. *Crystals*, 2017, 7: 4
- 42 Crist B, Schultz JM. *Prog Polym Sci*, 2016, 56: 1–63
- 43 Goodling AE, Nagelberg S, Kaehr B, Meredith CH, Cheon SI, Saunders AP, Kolle M, Zarzar LD. *Nature*, 2019, 566: 523–527
- 44 Wang W, Huang Z, Laird ED, Wang S, Li CY. *Polymer*, 2015, 59: 1–9
- 45 Wang W, Li CY. *ACS Macro Lett*, 2014, 3: 175–179
- 46 Wang W, Qi H, Zhou T, Mei S, Han L, Higuchi T, Jinnai H, Li CY. *Nat Commun*, 2016, 7: 10599
- 47 Tang Q, Müller M, Li CY, Hu W. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 207801
- 48 Shi W, Chen X, Li B, Weitz DA. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 3912–3918
- 49 Li B, Zhao Y, Chen X, Wang Z, Xu J, Shi W. *Macromolecules*, 2022, 55: 3974–3985
- 50 Staub MC, Yu S, Li CY. *Macromol Rapid Commun*, 2023, 44: 2200529
- 51 Qi H, Zhou H, Tang Q, Lee JY, Fan Z, Kim S, Staub MC, Zhou T, Mei S, Han L, Pochan DJ, Cheng H, Hu W, Li CY. *Nat Commun*, 2018, 9: 3005
- 52 Yao X, Liu Q, Wang B, Yu J, Aristov MM, Shi C, Zhang GGZ, Yu L. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 11638–11645
- 53 Sloutskin E, Bain CD, Ocko BM, Deutsch M. *Faraday Discuss*, 2005, 129: 339–352
- 54 Tamam L, Pontoni D, Sapir Z, Yefet S, Sloutskin E, Ocko BM, Reichert H, Deutsch M. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 5522–5525
- 55 Tokiwa Y, Sakamoto H, Takiue T, Aratono M, Matsubara H. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 6235–6241

- 56 Denkov N, Tcholakova S, Lesov I, Cholakova D, Smoukov SK. *Nature*, 2015, 528: 392–395
- 57 Cholakova D, Denkov N, Tcholakova S, Lesov I, Smoukov SK. *Adv Colloid Interface Sci*, 2016, 235: 90–107
- 58 Sirota EB. *Langmuir*, 1998, 14: 3133–3136
- 59 Zandi R, Dragnea B, Travesset A, Podgornik R. *Phys Rep*, 2020, 847: 1–102
- 60 Guttman S, Kesselman E, Jacob A, Marin O, Danino D, Deutsch M, Sloutskin E. *Nano Lett*, 2019, 19: 3161–3168
- 61 Li S, Zandi R, Travesset A, Grason GM. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 145501
- 62 García-Lara J, Weihs F, Ma X, Walker L, Chaudhuri RR, Kasturiarachchi J, Crossley H, Golestanian R, Foster SJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 15725–15730
- 63 Ueno S, Hamada Y, Sato K. *Cryst Growth Des*, 2003, 3: 935–939
- 64 Guttman S, Ocko BM, Deutsch M, Sloutskin E. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2016, 22: 35–40
- 65 Šiber A. *Phys Rev E*, 2006, 73: 061915
- 66 Irvine WTM, Vitelli V, Chaikin PM. *Nature*, 2010, 468: 947–951
- 67 Guerra RE, Kelleher CP, Hollingsworth AD, Chaikin PM. *Nature*, 2018, 554: 346–350
- 68 Haas PA, Goldstein RE, Smoukov SK, Cholakova D, Denkov N. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 088001
- 69 Guttman S, Sapir Z, Ocko BM, Deutsch M, Sloutskin E. *Langmuir*, 2017, 33: 1305–1314
- 70 Bowick MJ, Giomi L. *Adv Phys*, 2009, 58: 449–563
- 71 Das S, Butenko AV, Mastai Y, Deutsch M, Sloutskin E. *Nat Phys*, 2022, 18: 1177–1180
- 72 Marin O, Deutsch M, Zitoun D, Sloutskin E. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 28192–28200
- 73 Liber SR, Butenko AV, Caspi M, Guttman S, Schultz M, Schofield AB, Deutsch M, Sloutskin E. *Langmuir*, 2019, 35: 13053–13061
- 74 Cholakova D, Lisicki M, Smoukov SK, Tcholakova S, Lin EE, Chen J, De Canio G, Lauga E, Denkov N. *Nat Phys*, 2021, 17: 1050–1055
- 75 Cholakova D, Denkov N, Tcholakova S, Valkova Z, Smoukov SK. *Langmuir*, 2019, 35: 5484–5495
- 76 Yang Z, Snyder D, Pagaduan JN, Waldman A, Crosby AJ, Emrick T. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 22059–22066
- 77 Kadic M, Milton GW, van Hecke M, Wegener M. *Nat Rev Phys*, 2019, 1: 198–210
- 78 Ma K, Gong Y, Aubert T, Turker MZ, Kao T, Doerschuk PC, Wiesner U. *Nature*, 2018, 558: 577–580
- 79 Tcholakova S, Valkova Z, Cholakova D, Vinarov Z, Lesov I, Denkov N, Smoukov SK. *Nat Commun*, 2017, 8: 15012
- 80 Metselaar L, Yeomans JM, Doostmohammadi A. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 208001
- 81 Utada AS, Lorenceau E, Link DR, Kaplan PD, Stone HA, Weitz DA. *Science*, 2005, 308: 537–541
- 82 Mozaffari A, Zhang R, Atzin N, de Pablo JJ. *Phys Rev Lett*, 2021, 126: 227801
- 83 Omar AK, Klymko K, GrandPre T, Geissler PL. *Phys Rev Lett*, 2021, 126: 188002
- 84 Bechinger C, Di Leonardo R, Löwen H, Reichhardt C, Volpe G, Volpe G. *Rev Mod Phys*, 2016, 88: 50–406
- 85 Cavagna A, Giardina I. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2014, 5: 183–207
- 86 Wensink HH, Dunkel J, Heidenreich S, Drescher K, Goldstein RE, Löwen H, Yeomans JM. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 14308–14313
- 87 Naganathan SR, Fürthauer S, Nishikawa M, Jülicher F, Grill SW. *eLife*, 2014, 3: e04165
- 88 Turlier H, Audoly B, Prost J, Joanny JF. *Biophys J*, 2014, 106: 114–123
- 89 Sain A, Inamdar MM, Jülicher F. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 048102
- 90 Liverpool TB, Marchetti MC. *Europhys Lett*, 2005, 69: 846–852
- 91 Deseigne J, Dauchot O, Chaté H. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 098001
- 92 Zhang HP, Be'er A, Florin EL, Swinney HL. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 13626–13630
- 93 Henkin G, DeCamp SJ, Chen DTN, Sanchez T, Dogic Z. *Phil Trans R Soc A*, 2014, 372: 20140142
- 94 Prost J, Jülicher F, Joanny JF. *Nat Phys*, 2015, 11: 111–117
- 95 Giomi L, Bowick MJ, Ma X, Marchetti MC. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 228101
- 96 Decamp SJ, Redner GS, Baskaran A, Hagan MF, Dogic Z. *Nat Mater*, 2015, 14: 1110–1115
- 97 Keber FC, Loiseau E, Sanchez T, DeCamp SJ, Giomi L, Bowick MJ, Marchetti MC, Dogic Z, Bausch AR. *Science*, 2014, 345: 1135–1139
- 98 Guillamat P, Kos Ž, Hardoüin J, Ignés-Mullol J, Ravnik M, Sagués F. *Sci Adv*, 2018, 4: eaao1470
- 99 Hardoüin J, Guillamat P, Sagués F, Ignés-Mullol J. *Front Phys*, 2019, 7: 165
- 100 Lopez-Leon T, Koning V, Devaiah KBS, Vitelli V, Fernandez-Nieves A. *Nat Phys*, 2011, 7: 391–394

- 101 Zhang R, Zhou Y, Rahimi M, de Pablo JJ. *Nat Commun*, 2016, 7: 13483
- 102 Kamien RD. *Rev Mod Phys*, 2002, 74: 953–971
- 103 Shankar S, Souslov A, Bowick MJ, Marchetti MC, Vitelli V. *Nat Rev Phys*, 2022, 4: 380–398
- 104 Thutupalli S, Seemann R, Herminghaus S. *New J Phys*, 2011, 13: 073021
- 105 Schmitt M, Stark H. *Europhys Lett*, 2013, 101: 44008
- 106 Schmitt M, Stark H. *Phys Fluids*, 2016, 28: 012106
- 107 Fruchart M, Hanai R, Littlewood PB, Vitelli V. *Nature*, 2021, 592: 363–369
- 108 Martínez-Prat B, Alert R, Meng F, Ignés-Mullol J, Joanny JF, Casademunt J, Golestanian R, Sagués F. *Phys Rev X*, 2021, 11: 031065
- 109 Xu H, Medina-Sánchez M, Zhang W, Seaton MPH, Brison DR, Edmondson RJ, Taylor SS, Nelson L, Zeng K, Bagley S, Ribeiro C, Restrepo LP, Lucena E, Schmidt CK, Schmidt OG. *Nanoscale*, 2020, 12: 20467–20481
- 110 Kawaguchi K, Kageyama R, Sano M. *Nature*, 2017, 545: 327–331

Crystallization and ordered self-organization of soft matter at droplet interface

Tong Yu, Weichao Shi*

Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education; Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

*Corresponding author (email: weichaoshi@nankai.edu.cn)

Abstract: The droplet interface has adjustable curvature, surface tension and spherical topology, which provide unique experimental conditions for crystallization studies. In recent years, novel experimental phenomena of crystallization behaviors at the droplet interfaces have attracted a lot of attention from researchers, such as spherical crystals with multiple optical centers, shape transformation driven by intermediate rotator phases, self-driven active droplets. This review focuses on these novel experimental phenomena, which are very different from crystallization on flat substrates. We investigate the formation mechanisms behind the complex phenomena and point out the implications of soft matter crystallization and ordered self-organization at the droplet interface for fundamental research in chemistry, physics, biology, and other related fields.

Keywords: droplet interface, soft matter, crystallization, ordered self-organization

doi: [10.1360/ssc-2022-0260](https://doi.org/10.1360/ssc-2022-0260)