

文章编号:1007-2780(2025)01-0128-25

多亲性液晶分子自组装研究进展

王若羽, 曹瑜, 刘峰*

(西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西省软物质国际合作中心, 陕西西安 710049)

摘要:液晶作为一种有序的流体,为功能分子的有序自组装提供了良好的物理环境。传统研究主要聚焦于液晶分子的一维有序组装,如向列相或近晶相。本文综述了多亲性液晶分子复杂组装及其相行为的最新进展,通过调控微观相分离的程度与模式,实现了从二维蜂窝柱相到三维网络结构的一系列组装模式。探讨了空间位阻与相分离对超晶格、Frank-Kasper相等组装结构形成机制的影响,同时分析了极小曲面、超分子手性等基础数理概念对组装行为的作用。此外,还系统讨论了液晶自组装在二维铺砌中的相变路径、三维网络结构的控制机制,以及基于对称性破缺形成的超分子手性行为。这些研究为深化对自然界中复杂超分子体系以及人工框架化学的理解提供了新的思路。

关键词:液晶;多亲性分子;分子自组装;三维网络结构;超分子手性

中图分类号:O753⁺.2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2024-0249 **CSTR:**32172.14.CJLCD.2024-0249

Research progress on self-assembly of polyphilic liquid crystal molecules

WANG Ruoyu, CAO Yu, LIU Feng*

(*Shaanxi International Research Center for Soft Matter, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

Abstract: Liquid crystals, as an ordered fluid, provide an excellent physical environment for the orderly self-assembly of functional molecules. Traditional research has mainly focused on the one-dimensional ordered assembly of liquid crystal molecules, such as in Nematic or Smectic phases. This article reviews the latest progress in the complex assembly and phase behavior of polyphilic liquid crystal molecules. By regulating the degree and mode of microscopic phase separation, a series of assembly modes have been achieved, ranging from two-dimensional honeycomb columnar phases to three-dimensional network structures. The article explores the influence of steric effects and phase separation on the formation mechanisms of assembled structures, such as superlattices and Frank-Kasper phases, while also analyzing the role of fundamental mathematical concepts like minimal surfaces and supramolecular chirality in assembly behavior. Additionally, it systematically discusses the phase transition paths in two-dimensional tiling of liquid crystals, the control mechanisms of three-dimensional network structures, and the supramolecular chirality behavior arising from symmetry breaking. These studies provide new insights into

收稿日期:2024-08-24;修订日期:2024-09-30.

基金项目:国家自然科学基金(No.21374086, No.21761132033)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.21374086, No.21761132033)

*通信联系人, E-mail: feng.liu@xjtu.edu.cn

the understanding of complex supramolecular systems in nature and artificial reticular chemistry.

Key words: liquid crystal; polyphilic molecules; molecular self-assembly; three-dimensional network structure; supramolecular chirality

1 引言

传统的分子化学认为:“分子是保持物质化学性质的最小微粒”。然而随着认知的深入,人们发现传统意义上的分子并不能承载或实现许多特定、高级或复杂的功能,而需要一个有组织的多分子体系来协同完成,超分子化学应运而生。超分子化学旨在通过非共价相互作用使简单分子有序地自组装成高度复杂的功能系统^[1]。单个分子如何自组装形成具有特定结构和性能的纳米级、介观和大尺度超分子结构是当前科学研究的一个重要领域。化学材料领域常见的自组装系统包括各向同性溶液中的超分子化学^[2-4]、周期性有序的固态结构如金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)^[5]和共价有机框架(Covalent-Organic Frameworks, COFs)^[6-7],以及软物质中的自组装如嵌段共聚物^[8-9]和液晶(Liquid Crystals, LC)^[10]。

液晶是一种介于液体与晶体之间的中间相,兼具流动性和有序性。这种独特的结构使液晶材料能够对外界刺激快速响应,并具有各向异性的光学、电学和磁学性质,已成为现代领域中典型的超分子材料^[11]。作为一种有别于液体和晶体的相态,对液晶自组装结构的研究十分重要:对液晶新结构的探索不仅可以为液晶的功能化应用打下基础^[11-12],还有利于基于更多复杂的模式来挖掘液晶自组装相变规律^[13-14],是理解软物质系统中有序性和复杂性的关键科学,同时为不同系统中的自组装过程提供启发^[5,7,9]。

2 多亲性液晶分子

液晶自组装系统中,棒状(Rod)分子受到了极大的关注^[15]。包含 π 共轭芳香核心的棒状分子是电子学功能器件的关键基元,例如场效应晶体管、光伏器件、发光二极管等^[16-17]。棒状液晶分子通常由刚性棒状核心和柔性侧链组成。刚性核心倾向于平行排列以使得排除体积最小化和分

子间相互作用最大化,因此在取向有序的主导下分子通常只形成取向有序的向列相(Nematic, N)或层状位置有序的近晶相(Smectic, Sm)^[18]。

这种基于棒状核心的材料自组装结构的复杂性可以通过两种方式实现:(1)在液晶分子中,柔性侧链提供流动性,刚性基团则赋予液晶取向有序的特性,两组分之间的微观相分离是液晶分子产生位置有序的基础,通过显著增加微观相分离作用,可以获得更加复杂的液晶自组装结构;(2)液晶的活动性为手性的自发产生提供前提,可尝试在分子基元中引入手性基团或创造对称性破缺,通过分子螺旋来增加结构的复杂性。

在棒-线形(Rod-coil)(图1(a))、树枝形(Dendritic)(图1(b))等两亲性分子的液晶自组装过程中,芳香核心和柔性侧链需要较大的体积才能实现明显的微观相分离^[13],这容易导致分子晶化。若在线性连接的棒-线形分子两端用多条链取代即可得到多链形(Polycatenar)液晶分子(图1(c))。多链形分子的棒状芳香核心在端基柔性链的诱导下可以形成螺旋结构,进而产生手性,尤其是具有不对称结构的多链形分子,即当棒状芳香核心两端侧链长度和个数不同时,分子采取螺旋排列的方式,形成具有不同手性或内消旋的液晶相^[19-20]。

对于棒-线形分子,通过在棒状芳香核心两端

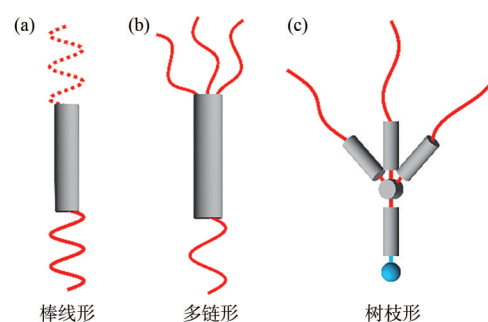


图1 液晶中(a)棒-线形(线-棒-线形)、(b)多链形、(c)树枝形的结构示意图。

Fig.1 Liquid crystal structure of (a) rod-line shape (line-rod-line shape), (b) multi-chain form and (c) dendritic.

和侧向同时引入化学性质不同的链段,获得 T 形和 X 形多亲性分子^[21-22]。由于分子具有多种化学性质不同的嵌段,相分离作用更为丰富且具有动态氢键,因此展现出了更加复杂的相行为。对于核心两端为极性基团的哑铃状 T 形(Bola T-shaped)和 X 形(Bola X-shaped)多亲性分子^[23-25],如图 2(a,d)所示,两端极性基团形成的氢键对棒状芳香核心起固定作用,从而导致芳香核心排布更加规整,液晶自组装结构也更加复杂多样,是形成新的复杂软物质自组装模式的有效途径^[26]。哑铃状 T 形多亲性分子最具有代表性的自组装结构是多边形蜂窝柱相和连续网络立方相^[26]。当侧链体积较小时,哑铃状 T 形分子可以形成层状 SmA 和 SmA⁺相(图 3(a,b))。进一步增加侧链体积,分子形成了具有不同几何形状(如正方形、变形五边形

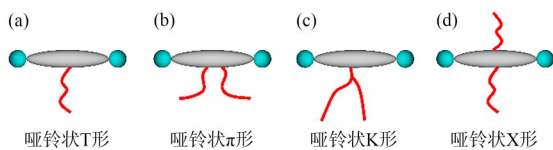


图 2 常见的 4 种多亲性液晶分子示意图。(a) 哑铃状 T 形; (b) 哑铃状 π 形; (c) 哑铃状 K 形; (d) 哑铃状 X 形。

Fig. 2 Schematic diagram of four common polyphilic liquid crystal molecules. (a) Bola T-shaped; (b) Bola π -shaped; (c) Bola K-shaped; (d) Bola X-shaped.

和正六边形)的多边形蜂窝结构,如图 3(c~f)所示。当侧链体积进一步增加时,分子则自组装形成巨型多边形结构,即多边形的部分边长为多倍分子长度,如巨型六边形和五边形(图 3(g,h))。进一步增加侧链体积将导致柱状结构被破坏,分子自组装形成层状有序结构,此时棒状核心的长轴平行于分子层,在层内随机排列、取向有序或位置有序,位置有序则包括 $p2mm$ 、 $p2$ 和 $c2mm$ 等对称性^[26-27](图 3(i~l))。为进一步增大侧链的体积,可以在棒状核心上引入两条侧链(又称 π 形分子,图 2(b))或引入支化(又称 K 形,图 2(c))侧链,此时分子形成了烷基链包裹核心的“反相”结构,主要包括多种连续网络立方相和三维柱相^[28-30],如图 3(m~o)所示。以 T 形分子为基础,在棒状芳香核心的另一侧再引入一条侧链,即可获得 X 形多亲性分子。当 X 形多亲性分子两条侧链的化学性质不同时,如一条为半氟化链、另一条为碳氢链或硅氧烷链等,分子又被称为四亲性(Tetraphilic)分子。已有的液晶相结构多为多边形蜂窝结构,由于分子具有两条化学性质不同的侧链,两侧链的体积可以相近也可以存在明显的差别,且分子在液晶相中的活动性与温度密切相关,因此在 X 形四亲性分子的自组装过程中,两条侧链既可以完全分离,也可以部分甚至完全混合,从而形成由不同大小和形状的多边形混合的

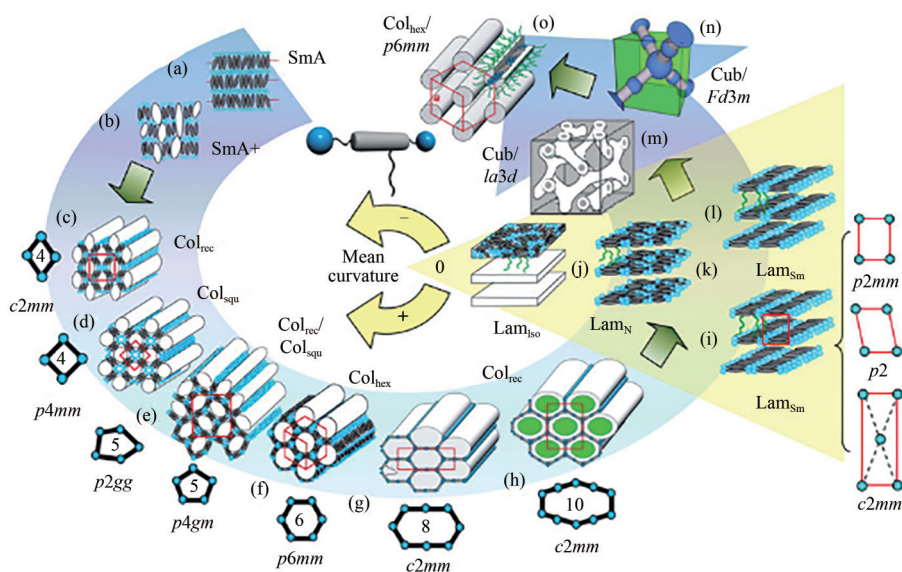


图 3 哑铃状 T 形多亲性分子自组装结构随分子结构变化的规律

Fig. 3 Sequence of LC phases formed by self-assembly of Bola T-shaped polyphiles as observed on increasing the size of the lateral chain

蜂窝柱相^[31-32],或者形成同一大小和形状但是内部填充侧链的化学成分不同的蜂窝柱相^[33-35],又称多色性(Multicolor)铺砌。

在已有的典型自组装模式的基础上,我们进一步扩展液晶自组装中前所未有的复杂性。本文综述了近年来基于棒状刚性核心的多亲性和多链形液晶分子组装行为及相关相结构研究的最新进展,并详细分析了各结构的成因及相互间的联系,有助于我们揭示自然界中复杂超分子结构的形成机制,并为设计新型功能软物质材料提供直接思路。

2.1 二维结构中的相变过程

根据棒长、侧链数量、长度和体积,哑铃状 T 形和 X 形多亲性分子可以形成各种具有蜂窝结构的二维柱状液晶相^[13]。随着侧链体积的增大和核心长度的减小,蜂窝柱相的截面形状从三角形经正方形和五边形变为六边形,进一步增大侧链体积往往会形成超晶格、三维网络等复杂组装结构^[26]。值得注意的是,三角形($\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$)和正方形($\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$)蜂窝之间的体积有约 131% 的差异,而包含的分子数仅增加约 33%,两者的不匹配导致了三角形和正方形蜂窝间丰富的相变路径。

大多数情况下,六方柱相到四方柱相的转变伴随着升温,而高温会加剧分子活动性,产生仅具有局部有序的向列相或各向同性中间相^[36]。当温度适中时,棒状核心能够维持有序性排布,从而排除了低对称性结构的产生。此时受控于体积效应,将产生多种不同的中间相结构,包括从形态上介于三角形与正方形之间的菱形蜂窝结构(图 4(b))以及具有多种不同铺砌单元的超晶格结构(图 4(c))等。这些丰富的组装结构主要受体积效应控制,存在的基础是侧链的体积填充效果能够介于三角形与正方形之间,因此也往往具有相当的温度敏感性,热稳定性相对较低。而在温度较低时,受制于侧链体积的进一步缩小以及烷基侧链的伸直平行排布,因此棒状核心采取倾斜的方式进行排列以减小蜂窝内部体积,导致更小的方形($\text{Col}_{\text{sq}}^{\text{T}}/p4mm$)^[37],或是在侧链伸直的影响下形成各向异性的矩形($\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$)^[38]蜂窝结构(图 4(d,e))。

我们在 2022 年首次报道了内角在 $49^\circ \sim 80^\circ$

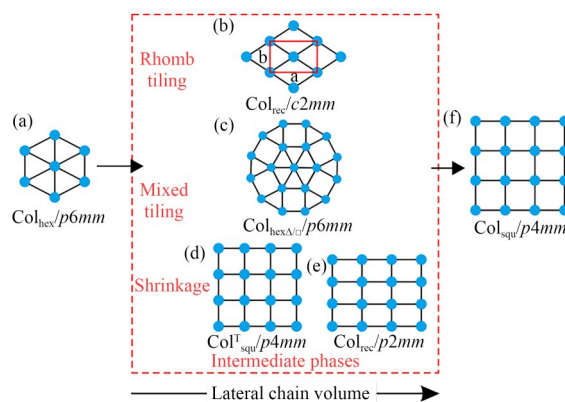


图 4 从三角形铺砌到方形铺砌过渡的中间相:从(a)三角形到(f)方形铺砌经过(b)菱形铺砌、(c)超晶格或(d,e)倾斜正方/长方柱相。

Fig. 4 Intermediate phases at the transitions from triangular to square honeycombs: Transition from (a) triangular to (f) square honeycomb phases occurring via (b) rhombic honeycomb, (c) superlattice or (d, e) inclined columnar phase.

之间的菱形蜂窝铺砌作为三角形和正方形蜂窝铺砌过渡的新的中间相^[39](图 5(b))。研究对象为以线性低聚亚苯基乙炔基(OPE)为核心,核心两端为能够形成氢键的甘油基团,两侧具有两个长烷基侧链的 X 形多亲性分子 1_n , 如图 5(a) 所示。通过调控分子 1_n 的侧链体积以及温度,这类 X 形分子能够自组装形成 3 种不同的柱相结构,包括截面为三角形的 $p6mm$ 结构、截面为菱形的 $c2mm$ 结构以及截面为正方形的 $p4mm$ 结构。

值得注意的是,在这里体积较小的三角形蜂

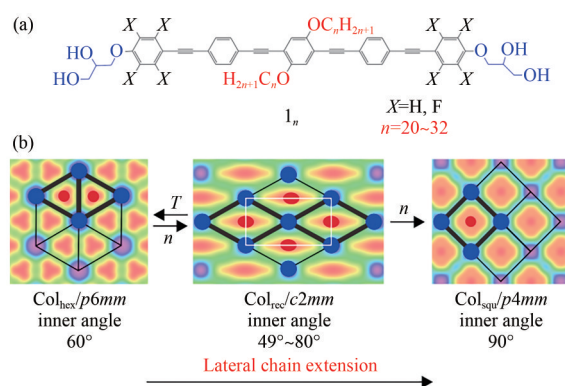


图 5 (a) 分子 1_n 结构示意图; (b) 菱形铺砌作为三角形和正方形铺砌的中间相。

Fig. 5 (a) Structures of molecular 1_n ; (b) Rhombic honeycomb as the intermediate phase between triangular and square honeycomb.

窝在高温下形成,而较大的菱形蜂窝在较低温度下形成,与烷基侧链热膨胀规律相反。这与烷基侧链排布方式对温度的依赖性有关,在低温下侧链倾向于伸直排列,同时,菱形蜂窝的形成需要具有足够长的线性烷基链和棒状核心以满足能量需求。两者结合,使得形成菱形蜂窝所需的侧链长度必须超过三角形蜂窝铺砌中边到其中心的最大距离,从而移除三角形蜂窝铺砌。菱形铺砌的产生实际上是来源于烷基链体积与烷基链长度之间的相互作用。进一步地,外侧苯环氟化可大幅拓展菱形蜂窝的范围,为材料提供了更宽温度范围的菱形铺砌。

在另一项工作中,具有不对称支化侧链的星形多亲性分子 2(图 6(a))也形成了菱形蜂窝柱相,不同之处在于,菱形通过 120° 旋转平均化成了三角形蜂窝柱相,形成了正方形和三角形铺砌交替结合的六方超晶格柱相结构($\text{Col}_{\text{hex}}^{\text{G}}/p6mm$)作为中间相^[40](图 4(c))。不对称液晶分子 2 的

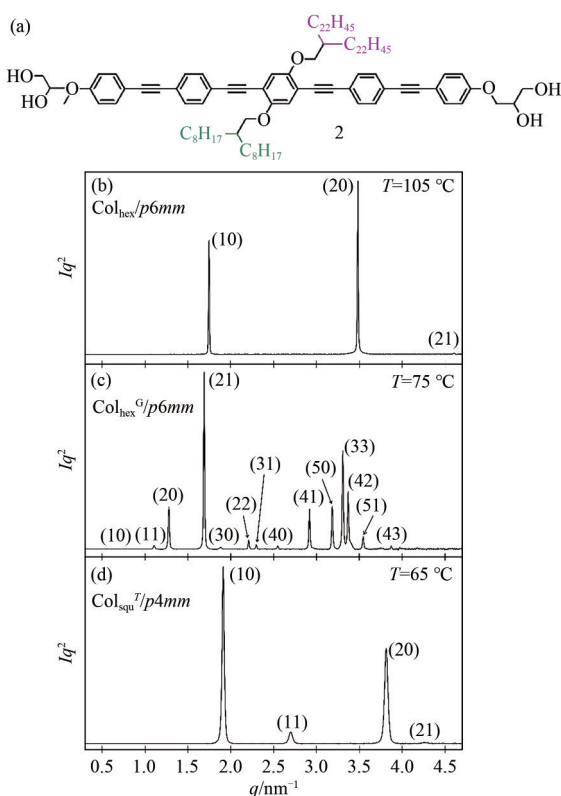


图 6 (a) 分子 2 结构示意图; (b~d) 分子 2 从立方相降温依次形成 3 种液晶相的 SAXS 积分图。

Fig. 6 (a) Structure of molecular 2; (b~d) SAXS integral diagram of three liquid crystal phases formed by the cooling of molecule 2 from the cubic phase.

OPE 核心同侧的两条支化链等长,而两侧的侧链长度差距大(较长支化链的碳原子数为 22,较短的为 8)。随着温度的降低,分子先后实现了从简单六方柱相($\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$)、六方超晶格($\text{Col}_{\text{hex}}^{\text{G}}/p6mm$)到具有倾斜核心的四方柱相($\text{Col}_{\text{squ}}^{\text{T}}/p4mm$)的转变。图 6(b~d)中给出 3 者的 SAXS 积分图。前两种都是 $p6mm$ 对称性,但是晶胞尺寸具有明显差别,表明二者结构具有明显的区别。尤其是六方超晶格 $\text{Col}_{\text{hex}}^{\text{G}}/p6mm$,大量尖锐的衍射峰表明其结构十分复杂。继续降温分子再次发生相变,形成具有核心倾斜结构的四方 $\text{Col}_{\text{squ}}^{\text{T}}/p4mm$ 柱相。

然后根据 SAXS 结果计算电子密度图,并结合分子的信息以选择合适的相角组合,从而确定分子的排布方式。结构因子与电子密度为傅里叶变换函数对,在结构解析中,仅需考虑电子密度相对高低,因此相对电子密度可以由结构因子经傅里叶变化进行重构。结构因子中衍射强度已知但相角 Φ 未知,因此电子密度的计算存在相角问题。液晶的结构多为中心对称,若结构的原点选在对称中心,则此时相角 Φ 为 0 或 π ,并且 SAXS 结果仅包含有限的 n 个衍射峰,通过枚举法可列出衍射峰的所有相角组合,再结合分子结构、同晶置换等选择最合适的相角。对于非中心对称结构,相角问题依然存在,可通过反常 X 射线衍射、同晶置换法等得到合适相角。最后根据电子密度值的计算结构对电子密度进行图像可视化。图 7 给出分子 2 在变温过程中 3 种相的电子密度图以及对应的排列模型。对于简单六方柱相,由于侧链的尺寸超过了对称分子可以形成六方柱相的最大尺寸,分子难以形成完整的三角形而产生缺陷。并且,分子较长的烷基链分支包含 24 个碳,与之对应的线性侧链分子形成的是具有菱形蜂窝结构的矩形柱相(图 5)。因此,我们推测分子 2 在面内形成了菱形结构,由于菱形的面积与周长的比例大于三角形(图 7(g)),因此在相同条件下菱形相较于三角形可以容纳更多的体积。又由于菱形沿着柱轴方向随机取向(图 7(f)中红、绿、蓝 3 色代表 3 种不同取向),因而平均化为三角形结构。随着温度进一步降低,侧链活动性减弱而倾向于更加伸展,于是发生相变,部分菱形向三角形和正方形转变。其中,当分子处于

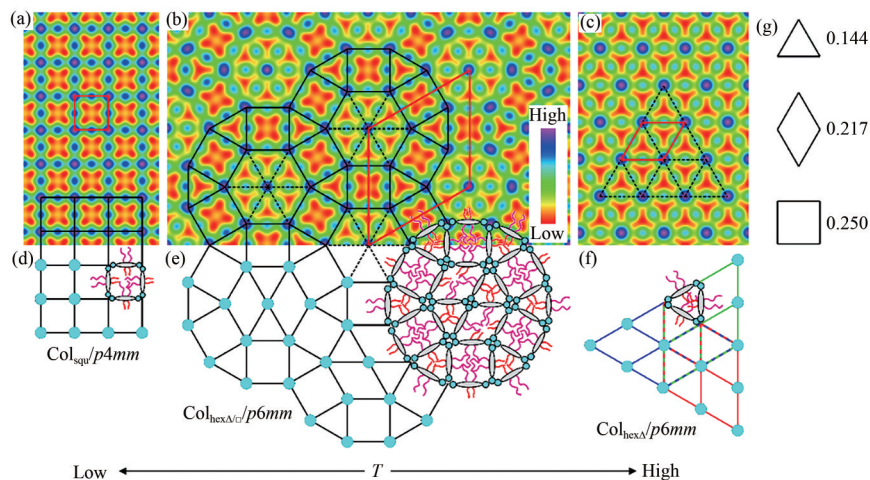


图 7 分子形成的(a)四方柱相 $Col_{squ}^T/p4mm$ 、(b)六方超晶格 $Col_{hex}^G/p6mm$ 、(c)六方柱相 $Col_{hex}/p6mm$ 各自的电子密度图(红线代表一个晶胞),以及(d~f)各自对应的分子排列模型,(f)中红、绿、蓝三色代表3种不同取向,虚线表示由不同方向的菱形平均化形成的三角形;(g)分子排列成不同形状对应的面积与周长的比例。

Fig. 7 Electron density maps of (a) quadrilateral column phase $Col_{squ}^T/p4mm$, (b) hexagonal superlattice $Col_{hex}^G/p6mm$, (c) hexagonal column phase $Col_{hex}/p6mm$ (red line represents a cell), and (d~f) corresponding molecular arrangement model. The three colors of red, green and blue represent three different orientations, and the dashed line represents the triangulation formed by the average of the diamond shapes in different directions. (g) Ratio of the area to the circumference of the molecules arranged in different shapes.

三角形和正方形交界处时,较长的侧链可以延伸至正方形内,较短的侧链将延伸至三角形内。而对于十二面体中心的六边形中,若分子都形成三角形,则侧链将十分拥挤,因此中间部分与较高温度的六方柱相一样,也是由菱形和三角形随机混合组成,这样分子中较长的链延伸至菱形结构内,而较短的链则延伸至三角形内,平均状态下仍为三角形结构。当温度进一步降低,由于侧链活性进一步下降,分子形成正方形柱相,但是侧链体积不足以完全填充内部结构,所以分子的OPE核心发生倾斜。

该研究分析讨论了长链与短链的微相分离对所观察到的结构复杂性的显著影响。结果表明,这种复杂的蜂窝结构是由空间排布和几何形态的阻挫共同作用形成的。这种周期性的超晶格铺砌与具有十二重旋转对称性的柱状准晶体非常近似,可为柱状准晶的研究提供思路。

尽管三角形铺砌到正方形铺砌的过渡相行为丰富,但过往研究均集中在二维或一维结构,即中间相具有与蜂窝柱相相当或是更低的对称性。然而在近期的工作中,我们发现了一种由三维立方结构作为中间相态的相变过程^[41],研究对象为具有3个支化侧链的哑铃状多亲性分子 3_n (图8(a))。

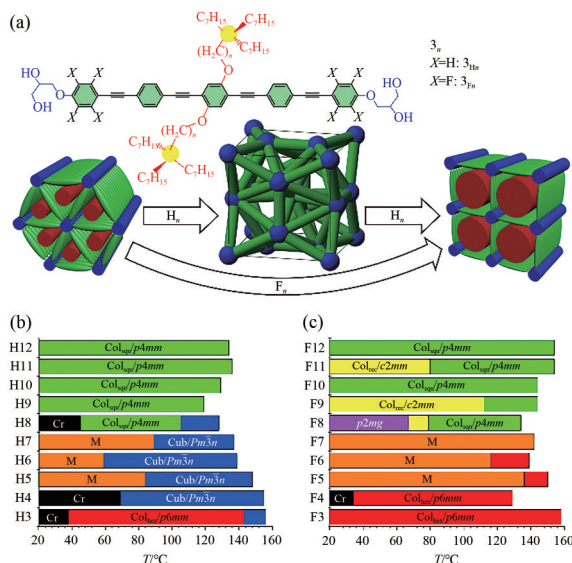


图 8 (a) 分子 3_n 结构示意图及液晶相的分子排列模型;(b) 分子 3_{Hn} 和 (c) 分子 3_{Fn} 在降温过程中的相序对比图。

Fig. 8 (a) Structures of molecular 3_n and molecular arrangement model of liquid crystal phase; Comparison of phase sequence of molecular (b) molecule 3_{Hn} and (c) molecule 3_{Fn} during cooling.

该分子以硅为支化点,使用OPE为棒状核心。我们通过改变核与三庚基硅基之间的亚甲基间

隔单元的长度($n=3\sim 12$)研究了两个系列:非氟化合物 3_{Hn} 和外侧苯环全氟化合物 3_{Fn} , 降温过程的相序如图 8(b,c) 所示。

在一系列化合物 3_{Hn} 中有趣的新发现是,在两个柱状 LC 相之间出现了基于 $Pm\bar{3}n$ 空间群的网络立方相。该相具有较高的黏弹性,同时在偏光显微镜下为消光视场,为典型的液晶立方相特征。通常情况下,随着侧链体积的增大,组装结构将从柱相变为三维网络结构,然而,在 3_{Hn} 体系中,出现了随着侧链体积增大,三维网络结构向正方柱相结构的转变,这意味着它并不是由侧链体积引发的界面曲率变化导致的,而是由三角形-方形转变过程中,空间和几何阻挫导致的。对于外侧苯环全氟化的 3_{Fn} 系列分子,该新的立方中间相完全被去除,只出现一些对称性较低的菱形蜂窝和变形的三角形蜂窝,表明棒状核心的共轭方式对立方结构的产生有明显影响,而外侧苯环氟化可作为抑制该立方相形成的有效途径。该相变过程将二维结构与更复杂的三维结构完美地联系起来。

2.2 三维网络结构

在软物质自组装结构中,通常将三维结构分为两种:胶束型三维结构和连续网络型三维结构^[10,42]。胶束型结构主要由离散的胶束为单位,依据特定的对称性分布在晶胞内^[43-44]。而连续网络结构则更为复杂。双连续网络立方相(Cub_{bi})广泛分布于各种自组装体系中,其结构由连续网络和网络间的连续体组成^[19,42]。与常见的双连续立方相不同的是,对于棒状核心平行聚集成捆状分子束(Bundle)、由分子束构成网络链段且分子平行于网络链段排列的棒-束结构^[45-46],分子末端极性基团的氢键相互作用将分子束连接形成网络结构,氢键连接的端基形成类似胶束的节点,对棒状核心起固定作用。尽管这些网络相的形态与经典的双连续结构(Cub_{bi})相似,但由于网络中分子束组成的网络链段之间被氢键节点阻断,网络不再连续,只有网络之间的空间是连续的(侧链填充),因此我们称其为单连续网络相(Cub_{net})^[47]。它结合了双连续相的网络结构^[48]和胶束结构^[49]中不连续的球体堆积,可将其归为第三种新的三维结构。3种三维结构的模型与相互联系如图 9 所示。

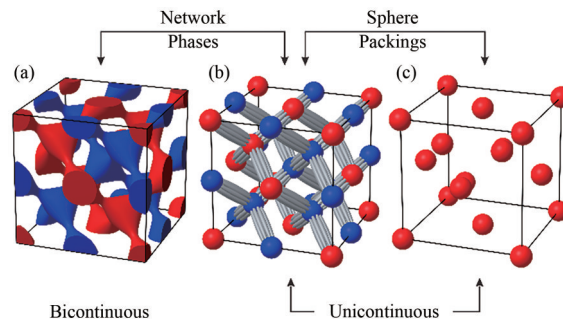


图 9 (a) 经典双连续网络相(Cub_{bi})、(b)单连续网络相(Cub_{net})和(c)单连续球形充的结构,称为胶束立方相。

Fig. 9 Structures of (a) classical bicontinuous cubic network phases (Cub_{bi}), (b) unicontinuous network phases (Cub_{net}) and (c) unicontinuous sphere packings, known as micellar cubic phases.

对于棒状分子而言,网络结构是其主要的三维结构模式,往往是在网络节点处以氢键基元相互连接,进而形成复杂的单连续网络结构。显然,网络节点的配位数(Coordination Number, CN)对结构起关键影响,但是其具体的影响和相变路径却并不明确。

2.2.1 节点配位数为 14/12 的结构

具有网络结构的 $Cub/Pm\bar{3}n$ 立方相(又称 A15 相、Q223、 β 钨结构)是在 2022 年被首次发现的^[50]。这种结构是一种全新模式的 Frank-Kasper (FK) 相,具体而言,这种结构是通过拓扑对偶的方式形成了基于棒状分子的三维网络 FK 相。其配位数高达 14 或 12。

A15 相是一种常见的 FK 相,即由四面体组成的密排结构(Tetrahedrally Close-packed, TCP)^[51]。以往报道的 A15 相基本都是由软球形聚集堆积形成,在形成 A15 结构时,软球体通过变形,形成对应于立方体晶胞沃罗诺伊镶嵌(Voronoi Tessellation, VT)的两种多面体:十二面体和十四面体。二者按照 1:3 的比例分别占据不同的位点,又称威尔-费恩(Weaire-Phelan)泡沫结构^[52],该结构在体积一定的情况下,尽可能减少不同聚集集体间接触界面的面积,降低界面能^[53]。在此所研究的具有支化侧链的 X 形多亲性分子 4_n ,其棒状 OPE 核心两端连接丙三醇极性基团,并在侧向两边同时引入不对称支化烷基链,如图 10 所示。由于具有较长的棒状核心以及体积较大的侧链,且极性端基与非极性侧链不相容,因此并不容易堆

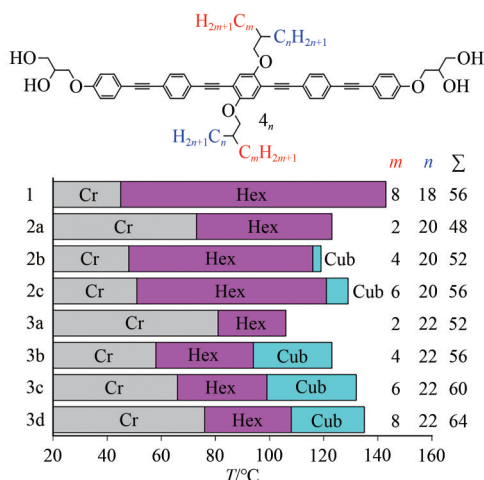


图 10 分子 4_n 结构示意图及在降温过程中的相序汇总图
Fig. 10 Structures of molecular 4_n and summary diagram of phase sequence during cooling

积形成软球形聚集体, 所以其形成的立方 Cub/ $Pm\bar{3}n$ 相结构应该也不相同。

4_n 系列的分子在低温时自组装形成三角形蜂窝柱相结构, 当支化侧链中较长支链长度 n 为 20 和 22 时, 绝大多数具有不对称侧链的分子在较高温度下转变为基于三角剖分 (Delaunay Triangulation, DT) 结构的具有四面体网络结构的 A15 立方相。在几何中, 德洛奈三角剖分 (DT) 刚好对应于 VT 的拓扑学对偶, 将空间划分为不同结构的四面体网络, 同时保留了密排关系, 因而提供了棒状基元形成 FK 结构的可能性。DT 与 VT 在 $Pm\bar{3}n$ 晶胞中的关系如图 11 所示。

该系列分子形成的所有立方中间相在同步辐射小角 X 射线散射 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) 中都具有完全类似的结果, 表明分子在晶胞中的排列方式一致, 消光条件符合 Cub/ $Pm\bar{3}n$ 立方相特征 (图 12(a))。基于傅里叶变换 (Fourier Transform, FT) 重构的结构电子密度显示, 高电子密度区域形成了四面体网络结构 (图 12(b)), 极性端基在氢键作用下堆积形成球形和椭圆形聚集体, OPE 核心在平行排列分子束并连接各极性聚集体。进一步地, 我们构筑了相应模型 (图 12(d)), 并进行傅里叶变换以模拟衍射强度 (图 12(c)), 模拟强度、相角均与实验结果几乎一致。

为从体积填充的角度解释该网络型 A15 结构的成因, 我们计算了分子侧链体积的径向分布

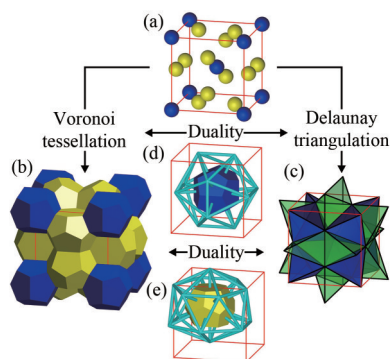


图 11 立方 $Pm\bar{3}n$ 晶胞中的拓扑对偶关系。(a) 晶胞中的 12 重和 14 重节点; (b) 晶胞的沃罗诺伊镶嵌 (VT) 对应十二面体和十四面体; (c) 晶胞的德洛奈三角剖分 (DT) 对应于 3 种不同的四面体, DT 和 VT 互为拓扑对偶; (d) 和 (e) 分别展示了单个十二面体和十四面体与四面体的拓扑对偶关系。

Fig. 11 Topological duality in $Pm\bar{3}n$ cell. (a) 12-weight and 14-weight nodes in the cell; (b) VT of the cell corresponds to dodecahedron and decahedron; (c) DT of the cell corresponds to three different tetrahedrons, and DT and VT are topological duals of each other; (d) and (e) show the topological duality between a single dodecahedron and a tetrahedron, respectively.

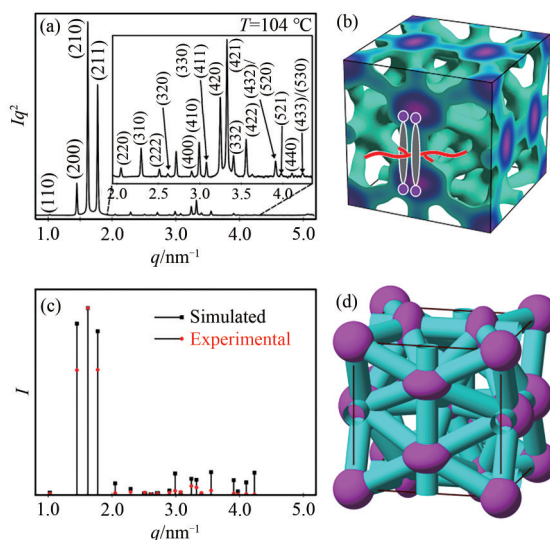


图 12 (a) SAXS 积分图及标定结果; (b) 重构的电子密度图; (c) 模拟强度与实验强度的对比图; (d) 模拟所采用的结构模型示意图。

Fig. 12 (a) SAXS integration diagram and calibration results; (b) Reconstructed electron density map; (c) Comparison chart of simulated strength and experimental strength; (d) Schematic diagram of the structural model used in the simulation.

函数曲线(dV/dr),并与相关的相进行对比,如图 13(a)所示。TPMS意为三维周期性极小曲面(Triply Periodic Minimal Surface, TPMS)。图中 DP 为基于 P-TPMS 的双网络结构,SP 为基于 P-TPMS 的网络结构, $Im\bar{3}m-8$ 为基于 I-WP 型 TPMS 的开放八面体结构。P 为 Primitive,是 TPMS 一种有代表性的类型。 dV/dr 曲线反应侧链体积膨胀规律,用于描述侧链在自组装过程中如何填充一个晶胞,可以定性解释网络径向尺寸

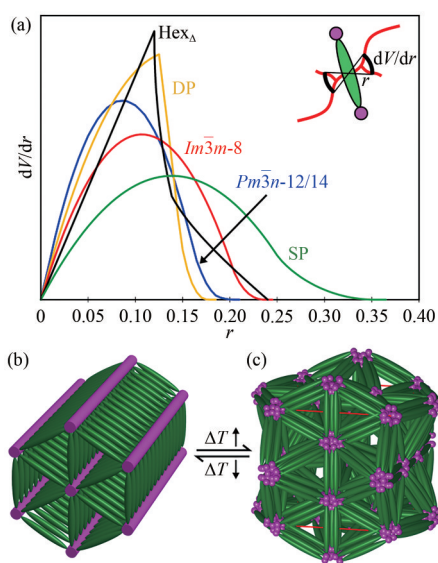


图 13 (a) 不同结构的体积 dV/dr 曲线对比图, DP 为基于 P-TPMS 的双网络结构, SP 为基于 P-TPMS 的单网络结构, $Im\bar{3}m-8$ 为基于 I-WP 型 TPMS 的开放八面体结构(插图表示 dV/dr 与分子结构的关系); (b) 三角形蜂窝结构 $Col_{hex}/p6mm$ 六方柱相与 (c) 四面体网络结构 $Cub/Pm\bar{3}n$ 立方相的转变(洋红色代表极性端基,绿色代表 OPE 核心,为直观比较省略填充剩余体积的侧链)。

Fig. 13 (a) Comparison of volume dV/dr curves of different structures, DP is dual network structure based on P-TPMS, SP is single network structure based on P-TPMS, $Im\bar{3}m-8$ is open octahedral structure based on I-WP TPMS (the illustration shows the relationship between dV/dr and molecular structure); (b) Transformation of the triangular honeycomb structure $Col_{hex}/p6mm$ hexagonal columnar phase to (c) the tetrahedral network structure $Cub/Pm\bar{3}n$ cubic phase (magenta represents the polar end group, green represents the OPE core, for visual comparison of the side chain omitted to fill the remaining volume).

与侧链体积变化的关系,其中 r 代表从网络中心向外扩散的距离, V 为距离网络中心 r 范围内包含的体积。在三维空间中通过切割体积微元的方式,采用数值方法估计 dV/dr 曲线:首先对晶胞进行细分,通常将一个晶胞划分为 $100 \times 100 \times 100$ 个小晶胞,然后计算每个小晶胞到最近网络链段的距离。再对指定距离 r , 计算到网络链段距离为 r 的轮廓面的面积 S 。将轮廓面三角化后求其面积。由于 dV/dr 的结果即为面积 S , 因此用 S 随 r 增加的变化表示 dV/dr , 得到不同距离 r 下的 dV/dr 图。整个计算过程需要对比不同相结构,因此需要对晶胞和分子进行归一化。令晶胞中单个分子的体积相同且单个分子长度 $L_{mol}=1$, 因此所有相结构中网络链段长度 $d_{nodes}=1$ 。曲线一般在开始稳定增长直到侧链开始相互接触使得曲线上升速率降低,随着侧链间冲突逐渐增大,曲线开始下降。当侧链完全填充晶胞空间即侧链到达周期性界面时,曲线降为 0。下降至 0 对应的 r_0 即侧链至少能达到的位置。理论上来说, r_0 越大,形成该结构的分子侧链应越长。曲线与坐标轴的面积代表侧链总体积。

对于具有三角形蜂窝的六方柱相,其 dV/dr 曲线具有缓慢下降的尾部,表明侧链在排列时具有较大的空间可以伸展,因此非常适合具有不同长度的支化侧链。但随着温度升高,分子侧链的活动性不断增加,具有三角形蜂窝的六方柱相最终不足以容纳侧链,因此柱相结构被破坏,结构可能转变为更大的蜂窝柱相或者分子束结构。若形成更大的蜂窝结构,则需要侧链更加伸展以到达柱状结构的中心,这与升温过程侧链活动性升高相悖,因此最常见的转变即由蜂窝结构转变为分子束结构。在柱相中极性端基形成柱子,为保持氢键连接,在高温时,极性基团形成了类球形聚集体,OPE 核心则聚集成分子束连接这些球形聚集体,从而给侧链更多的体积空间的同时也可满足几何尺寸需求。此时 dV/dr 曲线应变得更加平滑,且 dV/dr 降为 0 的点应该向 r 更小的方向移动。同时,侧链又具有不对称结构,正好 A15 立方相的 DT 网络包含不同长度的网段,并且围成了不同规格四面体。升降温过程中立方 $Cub/Pm\bar{3}n$ 相与六方 $Col_{hex}/p6mm$ 柱相的相互转变过程如图 13(b) 所示。

值得注意的是,在温度较低时,分子自组装形成的三角形蜂窝结构正好是二维六方密排的拓扑学对偶,因而在六方柱相和立方相的转变过程中,结构由二维DT演变为三维DT,而密排则一直保持。这是当前已发现的具有最高配位数的立方相。

2.2.2 节点配位数为8的结构

当配位数降低至8时,我们发现了基于I-WP型三重周期性极小曲面的八节点纳米网络结构^[54]。以X形多亲性分子为组装基元,分子由共轭OPE形成各向异性的液晶核心,两端连接有多羟基的极性基团,侧链则为全对称支化脂肪链,每条支化侧链的碳原子数目为20,同时在液晶核心上内测苯环进行全氟化取代,形成如图14所示的6支臂星形多亲性分子 5_F 。以氟原子的体积效应与共轭效应之间的相互竞争,诱导分子的自组装发生变化,从而形成复杂的纳米结构。参照样品为非氟取代的样品 5_H 。

分子 5_H 在较高温度下形成具有 $p4mm$ 空间

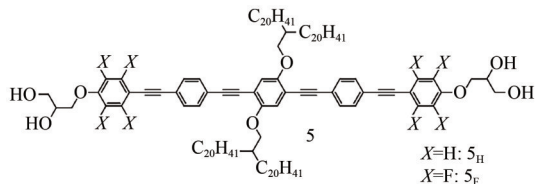


图14 分子5结构示意图

Fig. 14 Structure of molecular 5

群的四方柱相,此时棒状核心平均垂直于蜂窝柱长轴排列。当过渡到低温相时,棒状核心倾斜排列,从而减小蜂窝柱相体积以匹配低温下侧链较小的体积。对于分子 5_F ,其低温相由于容易与高温相混合,因此结构暂时未知。随着温度的升高,分子形成了OPE核心垂直于柱轴的 $p4mm$ 四方柱相,分子未发生倾斜的主要原因在于侧链需要更大的空间,因而限制了OPE核心的倾斜。但是内侧苯环氟取代又有利于OPE核心的倾斜,因此 5_F 分子形成的四方柱相稳定性差,对应的温区较窄且熔融温度较低,容易与低温相混合。当温度继续升高时,分子 5_F 形成了新的液晶相。

掠入射小角X射线散射(GISAXS)实验显示,薄膜取向的样品具有尖锐的衍射斑点(图15(e)),对衍射图样进行标定确定样品自组装形成体心立方结构,空间群为 $Im\bar{3}m$ 。基于粉末样品的SAXS结果(图15(a)),在对各衍射峰强度进行归一化后,运用傅里叶变换重构样品的电子密度图,结果显示该星形多亲性分子形成了有序的八节点网络结构(图15(c)),其中节点位于体心立方的 $(0,0,0)$ 以及 $(1/2,1/2,1/2)$ 位置,由极性端基依靠氢键结合形成。共轭核心则并排形成棒状结构,连接各节点形成八节点的开放网络。脂肪链则处于流动状态,填充空间剩余的体积。为进一步验证结构的合理性,按照电子密度图给出的

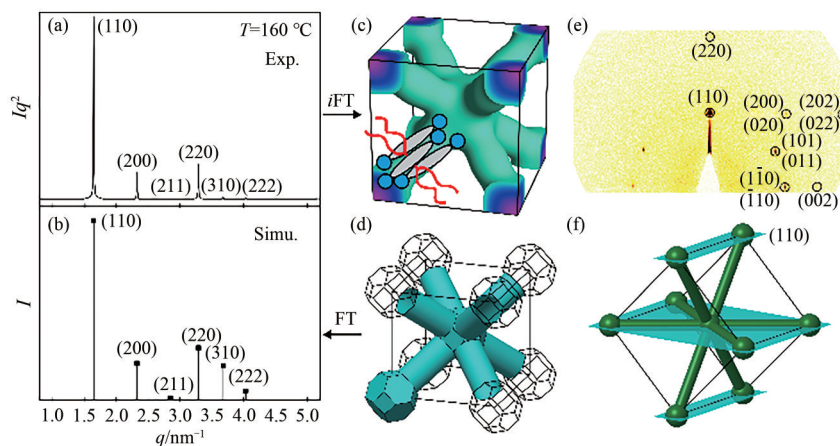


图15 (a) 同步辐射SAXS衍射图及其对应的(c)电子密度图;(d)用于模拟立方 $Cub/Im\bar{3}m$ 相SAXS结果的几何模型图及其(b)模拟结果;(e)薄膜取向样品的GISAXS结果及其对应的(f)结构模型。

Fig. 15 (a) Synchrotron radiation SAXS diffraction pattern and (c) corresponding electron density map; (d) Geometric model diagram used to simulate the cubic $Cub/Im\bar{3}m$ phase SAXS results and (b) the simulation results; (e) GISAXS results of thin-film oriented samples and (f) corresponding structural models.

排布方式,进行衍射强度的模拟以及相角的计算。首先构筑分子排布的几何模型,考虑到八重节点以及体心立方对称性,用于模拟的立方 $Cub/Im\bar{3}m$ 相中包含对应开尔文泡沫(Kelvin Foam)的 2 个截角八面体和 8 个圆柱体,其中截角八面体分别占据坐标点(0,0,0)和(1/2,1/2,1/2),圆柱体的中心分别位于(1/4,1/4,1/4)及其等价点,指向都沿着体对角线方向(1,1,1)及其等价方向,如图 15(d)所示。对该几何模型进行傅里叶变换计算相对强度,得模拟结果如图 15(b)所示,模拟结果与实验结果接近,证明了该结构的合理性。

该八节点开放网络结构与 I-WP 型 TPMS 紧密相关,在自组装结构中,分子核心部分与流动性侧链的分界面即为 I-WP 型 TPMS 的变形面。I-WP 型 TPMS 把空间分隔为两种不同的网络,一种节点的配位数为 8,即该分子形成的八重开放八面体网络(图 16 蓝色网络);另一种配位数为 4,即对应开尔文泡沫的截角八面体(图 16 红色网络)。

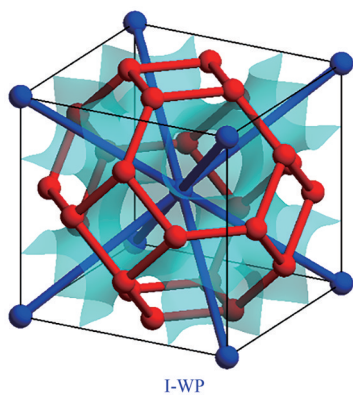


图 16 I-WP 型 TPMS 示意图,图中透明青色表示极小曲面,红色和蓝色网络代表被 TPMS 分隔开的两部分空间的中心网络。

Fig. 16 I-WP TPMS schematic, in which transparent cyan represents a minimal surface, red and blue networks represent a central network of two spaces separated by TPMS.

不含氟的 5_H 分子只显示四方柱相,因此内苯环氟化在这种有序八面体型网络的形成中起主导作用。氟原子的静电效应使内侧苯环上电子密度降低,而相邻分子上 OPE 核心上 $C\equiv C$ 则为富电子基团,因此分子 OPE 核心发生倾斜以便

于分子间形成较强的 π - π 共轭效应。氟原子的静电效应导致的倾斜同样减少了方形蜂窝中烷基链可用的空间。这种空间阻挫随着温度升高而增大,分子自组装转变为分子束结构,分子束最常见的排列方式为基于不同极小曲面的三维立方相。

图 17 给出相近结构的体积径向分布曲线 (dV/dr),即基于晶胞结构,计算当分子形成该结构时,分子侧链所对应的形状, dV/dr 曲线下降至 0 对应的 r 即为相邻分子侧链相互接触的位置。升温过程中侧链活动性升高,尺寸变短, dV/dr 曲线降至 0 的点应该减小,且形状与四方柱相的类似,所以八重网络结构作为高温相最合理。另外,由于晶胞的体对角长度大于分子长度,分子的共轭核心之间采取错排的方式,这种方式既能降低氟原子之间的位阻效应,又能够增加分子间电子供体-受体效应,提高结构的稳定性。

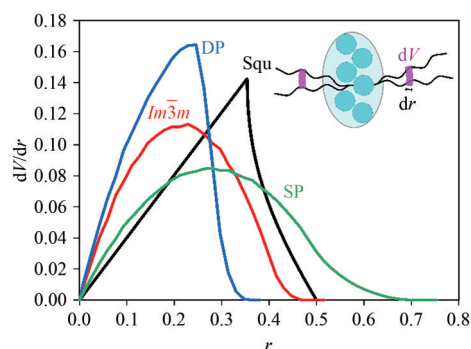


图 17 相关结构的体积径向分布 dV/dr 曲线对比图,插图表示 dV/dr 与分子结构的关系,DP 为基于 P-TPMS 的双网络结构,SP 为基于 P-TPMS 的单网络结构,Oct 为 8 重节点网络,即分子 5_F 形成的结构,Squ 为四方柱相。

Fig. 17 Comparison of dV/dr curves of the volume radial distribution of the relevant structures, DP is double network structure based on P-TPMS, SP is single network structure based on P-TPMS, Oct is 8-node network, that is, the structure formed by molecular 5_F , Squ is quadrilateral column phase (the illustration shows the relationship between dV/dr and molecular structure).

对于具有网络结构的立方相,网络间大多数都以三维周期性极小曲面(Triply Periodic Minimal Surface, TPMS)^[55]作为分界面,以降低体系

能量。特殊的是,I-WP型极小曲面将空间分为不同的两部分(图16)。而对于另外3种具有代表性的TMPS类型:Primitive(P-)型(图18(a))^[56]、Diamond(D-)型(图18(b))^[56]和Gyroid(G-)型(图18(c)),均将空间分为两个相同的部分,依次对应配位数为6、4和3。

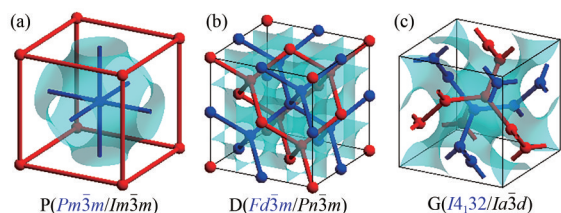


图18 立方相中常见的(a)P-、(b)D-、(c)G-TPMS示意图,图中透明青色表示极小曲面,红色和蓝色网络代表被TPMS分隔开的两部分空间的中心网络,括号内对称性代表包含一条/两条网络时的对称性。

Fig. 18 Schematic diagram of common in the cubic phase (a) P-, (b) D- and (c) G-TPMS, in which transparent cyan represents a minimal surface, red and blue networks represent the central network of a two-part space separated by TPMS, and symmetries in parentheses represent symmetries when one/two networks are included.

2.2.3 节点配位数为6的结构

第一个基于P-极小曲面的单一网络立方相Cub/ $Pm\bar{3}m$ (Single Primitive, SP)已被报道^[58],网络以6重节点为基本单元(图19)。形成该结构的多亲性分子是两条侧链在刚性核心不同位置取代的哑铃状 π 形分子6和7。对于分子6,在较长刚性核心的中心苯环用两条较长线性烷基链取代,利用更长的刚性核心为侧链填充提供了更大的空间。改变侧链取代位置,在刚性核心两侧的苯环内侧用体积较大的线性半氟化链取代,得到分子7,半氟化链较大的体积可提供更大的微相分离,且朝内侧的侧链不易向外侧散开。两种分子均自组装形成单网络SP立方相。

为更好地说明该单网络相的形成原因,建立了DG、SG、DD、SD、DP和SP相的理论侧链体积分布(dV/dr)曲线,如图20所示。对于双网络立方相DG、DD和DP,当 r 增加至极小曲面附近时,来自两个互穿网络的侧链发生冲突, dV/dr 急

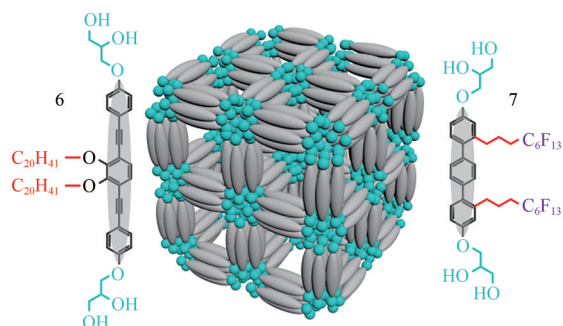


图19 分子6、7的结构示意图以及其自组装形成的SP结构分子排布模型。

Fig. 19 Structures of molecular 6, 7 and the molecular arrangement model of the SP structure formed by their self-assembly.

剧下降。在没有第二个网络的情况下(SP、SG和SD),侧链可以进一步扩展,直到与自身的网络发生碰撞,所以曲线第一部分与相应的双网络立方相完全相同。但在第二部分中, dV/dr 下降得更加缓慢。由此可以推断,相比于对应的双网络结构,单网络结构往往需要更大的侧链体积,以实现更加有效的空间填充。总体而言,随侧链长度的增加,相序为DP \rightarrow DD \rightarrow SP \rightarrow DG \rightarrow SD \rightarrow SG,从而将分子结构与6种可能的单连续立方相的空间填充要求联系起来。图20还表明,减少侧链体积将导致自组装结构从DG到DD的转变,并最终过渡到所有网络中最密集相结构,即DP和SP相($Im\bar{3}m$ 和 $Pm\bar{3}m$)。理想情况下,形成SP相至少要求有一条链可从网络中心延伸到 $r=0.7$ 。此外,极限情况 $dV/dr=2\pi r$ 适用于蜂窝柱相,这需要高度发散的侧链,而SP的 dV/dr 曲线与直线 $dV/dr=2\pi r$ 的偏离最大,因此形成SP相的分子应避免支化链。

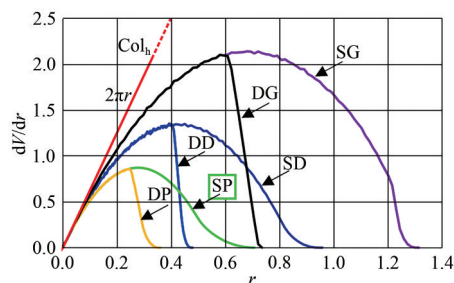


图20 相关结构的体积径向分布 dV/dr 曲线

Fig. 20 Radial distribution of volume functions dV/dr for DG, SG, DD, SD, DP and SP phases.

2.2.4 节点配位数为4的结构

进一步降低节点配位数形成的单一网络立方相是基于金刚石(Diamond, D-)型极小曲面的单网络结构^[59]。这种具有 $Fd\bar{3}m$ 空间群的骨架结构是由对三联苯棒束且具有K形侧链的T型多亲分子 8_n ($n=18\sim 22$)自组装形成的(图21(a))。当侧链长度从 $n=12$ 增加到18时,观察到DG相被SD相取代(图21(b))。与前文类似,根据关于侧链体积分布函数 dV/dr 的定量模型(图20),该相转变归因于当分子束长相同时,SD中网段之间的距离更大,给侧链提供了足够的填充空间。侧链在空间的不同填充使网络结构和节点配位数发生改变,侧链在空间的分布影响相变的结果。基于 dV/dr 曲线可以设计分子结构以自组装成特定的相结构,此理论可以用于一些仍然未知的液晶相,如SG和DP。

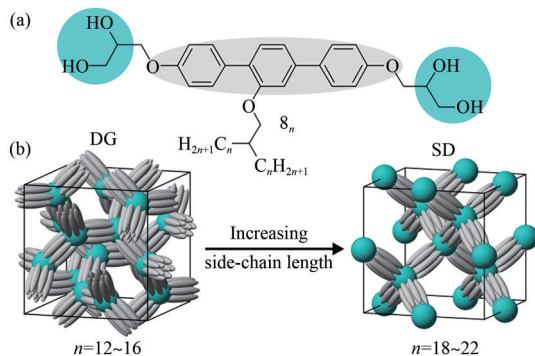


图21 (a) 分子 8_n 结构示意图; (b) 分子 8_n 根据链长不同,形成DG和SD相结构模型。

Fig. 21 (a) Structures of molecular 8_n ; (b) Phase structure models of DG and SD formed by 8_n , according to different chain lengths.

DD结构与SD相同,网络中都包含配位数为4的四面体节点并基于D-型极小曲面,区别仅在于DD具有两个互穿的网络。不难想到,两组网络减小了网络间侧链可填充的空间,相较于SD结构来说,形成DD所需的侧链体积较小。早在2016年,Zeng等已报道了由K形多亲性分子形成的具有 $Pn\bar{3}m$ 空间群的双网络金刚石结构^[46],如图22(a)所示,在这里每个网络链段包含两个分子束。在侧链链长较短的 π 型多亲性分子的自组装中,存在每个网络链段包含一个分子束的DD结构^[47],如图22(b)所示。

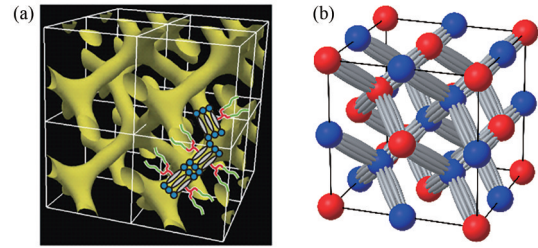


图22 分别由(a)两个和(b)一个分子束构成一节网络链段的单连续双网络DD结构的分子排布模型

Fig. 22 Molecular arrangement models of a single continuous double network DD structure consisting of (a) two and (b) one molecular bundle to form a network segment

2.2.5 节点配位数为3的结构

在相结构的配位数从4转变到3的过程中,发现了两种特殊的网络结构^[47],该相与前面提到的四面体网络A15相一样,均不具有极小曲面。利用两个支化侧链和两个线性侧链在刚性芳香核心同时取代,在调整侧链分布的同时为极性节点增加位阻,从而实现液晶分子 9_n 的受迫自组装。随着支化侧链长度的增加,节点位阻不断增大,获得了一系列节点形状和配位数逐步变化的棒束型三维网络结构,自组装结构的相序依次为 $Cub/Pn\bar{3}m \rightarrow Ortho/Fmmm \rightarrow Hex/P6_3/m \rightarrow Cub/Ia\bar{3}d$ 。在这一过程中,节点形状从初始的四面体形节点逐渐转变为扭曲四面体形节点和平面形节点,进而演变为扭曲的和非扭曲的平面三角形节点,最终形成规则平面三角形节点,如图23所示。与此同时,节点配位数相应地也经历了 $4 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 3$ 的变化。

DD和DG相由四面体形节点和平面三角形节点组成,由节点之间的连接“键”(棒状分子束)控制结构的形成,形成包含D-和G-极小曲面的单连续立方相,因此DD和DG结构可看作由节点几何形状和极小曲面的最小化控制。而在两个非立方中间相 $Fmmm$ 和 $P6_3/m$ 中,节点发生变形,结构包含两种不同节点,表明除了节点间的棒分子束调控外,极性球之间还存在其他相互作用,由形成连续体的烷基链控制并影响自组装结构。如图24(e,f)所示,两个非立方中间相中密排面内球形节点为(近)六方密排,此时极性球在亲脂侧链组成的连续体中的六方密排是决定该结构的主要决定因素,因此会影响中间相的棒束

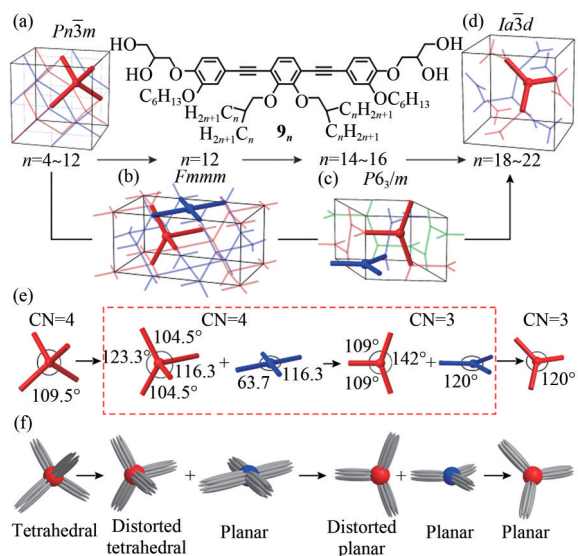


图 23 9_n 系列分子结构示意图及相变过程中各个相的结构模型与节点变化过程。(a~d) DD、 $Fmmm$ 、 $P6_3/m$ 和 DG 相的结构图；(e) 节点形状和夹角的变化过程；(f) 节点处分子排列的变化过程。

Fig. 23 Molecular structures of the 9_n series and the structural model and node change process of each phase during the phase transition. (a~d) Structural diagrams of DD, $Fmmm$, $P6_3/m$ and DG phases, respectively; (e) Change process of node shape and angle; (f) Change process of molecular arrangement at the node.

的网络形成。总而言之,基于能量最低的极小曲面可以形成立方相结构,而两个非立方中间相的形成是由网络结构的优化(极小曲面)和节点密排堆砌相互竞争所致,最终形成包含球形堆砌的各类网络相。本体系放大了网络结构优化与球形节点密排的竞争效果,实现了节点形状和配位数逐渐变化的相变,为两个配位数不同的双网络立方相之间的相变提供了新路径。

DG 结构的节点配位数为 3,其对称性为 $Ia\bar{3}d$,由两个相互穿插且手性相反的网络组成,网络间则以 G-型极小曲面作为分界面,以降低体系能量^[46]。DG 结构作为最常见的立方相,广泛出现在各种分子体系中,包括多亲性分子^[60-61]和多链形分子^[19,62]等,已被发现具有多种不同的分子排布方式。

前文已经提到的棒-束型 DG 网络结构常见于 T 形和 π 形多亲性分子的立方相中。其中每节网络不仅可以包含前文所提到的单个分子束^[47,59,63]

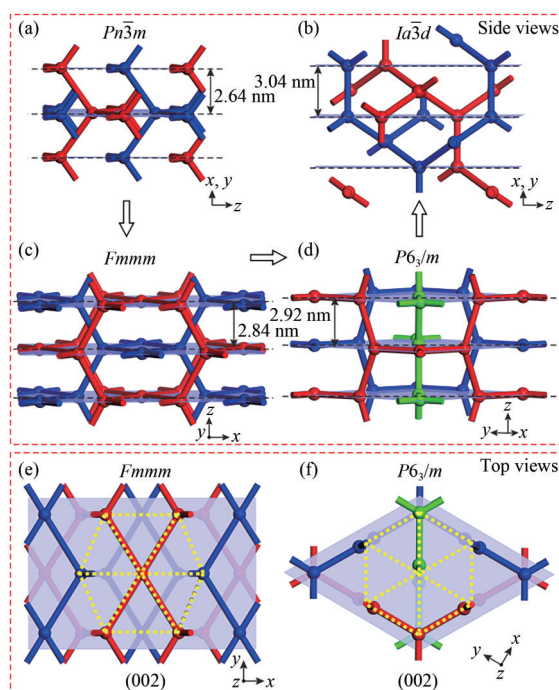


图 24 不同液晶相的网络结构。(a) Cub/ $Pn\bar{3}m$; (b) Cub/ $Ia\bar{3}d$; (c) Ortho/ $Fmmm$; (d) Hex/ $P6_3/m$ 。(a~d) 中蓝紫色半透明平面为包含极性节点球的密排面,虚线表示层平面,红色、蓝色和绿色的球和柱子代表双网络或三重网络。(e, f) Ortho/ $Fmmm$ 和 Hex/ $P6_3/m$ 相垂直于密排面的节点球分布,黄色虚线代表节点球在面内的(近)六方密排。

Fig. 24 Network structures of different liquid crystal phases. (a) Cub/ $Pn\bar{3}m$; (b) Cub/ $Ia\bar{3}d$; (c) Ortho/ $Fmmm$; (d) Hex/ $P6_3/m$. The blue-purple semi-transparent plane in (a~d) is a close-packed plane containing polar node balls, the dotted line represents the layer plane, and the red, blue and green balls and columns represent double or triple networks. (e, f) Node ball distribution of Ortho/ $Fmmm$ and Hex/ $P6_3/m$ phases perpendicular to the close-packed plane, and the yellow dotted line represents the (near) hexagonal close-packed node balls in the plane.

(图 25(a)),还可以包含两个分子束^[46](图 25(b)),因此每节网络的长度等于单倍或双倍的分子长度。对于 X 形分子,外侧苯环氟化引入的位阻促使分子自组装由柱相向立方相转变,在该立方相中,如图 25(c)所示,极性基团形成三维网络,因此棒状核心在三维空间将具有更大的空间,从而降低节点位阻。而分子的棒状核心中部垂直于

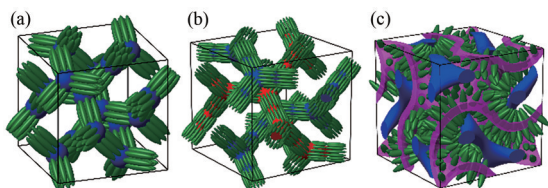


图 25 常见的 DG 结构的分子排列模型。(a) 棒状核心沿着网络平行排列, 两端的极性基团聚集形成网络节点; (b) 棒状核心沿着网络平行排列, 此时两个同轴棒束构成一个网络链段; (c) 棒状芳香核心沿极小曲面垂直排列, 两端的极性基团形成网络结构。

Fig. 25 DG structure molecular arrangement models. (a) Rod-shaped core is arranged parallel to the network, and the polar groups at both ends gather to form network nodes; (b) Rod-shaped core is arranged parallel to the network, and two coaxial rod bundles form a network segment; (c) Rod-shaped aromatic core is arranged vertically along the minimal surface, and the polar groups at both ends form a network structure.

极小曲面, 柔性脂肪链则填充剩余体积。

由极性端基聚集成网络节点的单连续网络结构中, 节点的形状取决于节点的配位数和几何形状, 但氢键的动态性和液晶中分子的活动性使节点形状可调, 可将其近似为软球。软球中氢键相互作用的内聚能使结构稳定, 长度固定的芳香核心作为棒连接软球节点。节点配位数和几何形状由极性球、棒束的直径、链体积、链的柔性、侧链沿棒的分布和侧链的体积分布共同决定。随着节点配位数的增大, 软球节点密排与极小曲面的竞争逐渐增大, 甚至可以脱离极小曲面形成更加复杂的自组装结构。值得注意的是, 在较低配位数的非立方中间相中, 我们也发现了节点密排堆砌的优化作用。

2.3 基于对称性破缺的手性三维网络

在液晶领域, 得益于自组装这一独特的机制, 手性可以同时出现在多尺度、多层级的复杂液晶自组装结构当中^[64-65]。超分子手性的自发产生机制是当前手性研究的一个重点与难点。

DG 是一种非常典型的内消旋结构, 两条手性相反的螺旋网络是其高对称性的核心, 然而, 通过对称性破缺的方式, 使两条螺旋网络无法实现内消旋, 即可创制出 DG 结构的手性状态。这

种手性结构包含两种体系: 一种是将其中一条螺旋网络完全消除, 即 SG 结构, 但是由于 SG 结构的空余体积极大, 因此直到目前为止, 还没有在软物质自组装体系中发现这一结构。另一种为 AG (Alternative Gyroid) 结构, 即通过化学设计, 为两条螺旋网络引入差异, 实现对称性破缺。

一个关于 AG 的典型工作是 X 形四亲性分子 10 (图 26(a)), 调节三联苯两边侧链化学成分使其相分离 (一条为脂肪链, 另一条为半氟化脂肪链), 将能够自组装形成具有手性空间群 $I4_132$ ($Q214$) 的双连续立方相^[66]。此时分子棒状核心沿着极小曲面平行排列, 相分离的半氟化链和脂肪链形成两个化学不相等的网络结构, 如图 27 所示。由于晶胞内两条网络不同, 对称性由 $Ia\bar{3}d$ 破缺为 $I4_132$, 从而自发产生结构手性 (图 26(b))。它代表了一种基于纳米级微观相分离产生单一手性的新方法, 形成该结构的化合物是非手性分子, 且分子本身没有螺旋。

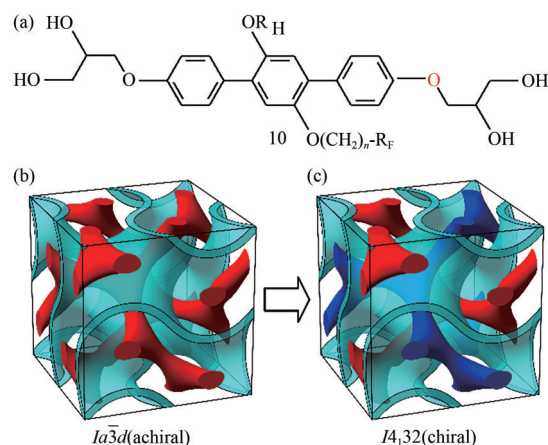


图 26 (a) 分子 10 的结构示意图; 从 (b) 非手性 DG ($Cub/Ia\bar{3}d$) 结构对称性破缺为 (c) 手性 AG ($Cub/I4_132$) 结构。

Fig. 26 (a) Structure of molecular 10; Symmetry of the structure is broken from (b) achiral DG ($Cub/Ia\bar{3}d$) to (c) chiral AG ($Cub/I4_132$).

该研究表明, 多亲性分子能够自发产生对称性破缺形成手性结构, 但是这种手性结构受限于 Gyroid 自身网络的螺旋结构, 并要求两条侧链相容性差, 具有良好的相分离作用。因此, 这样的对称性破缺现象以及手性的产生过程具有非常大的限制。

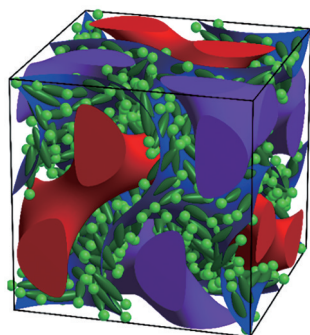


图 27 分子 10 组装成 AG 结构的分子排列模型,其中分子棒状核心沿着极小曲面平行排列,侧链构成网络结构。

Fig. 27 Molecular arrangement model of molecule 10 assembled into an AG structure, in which the molecular rod-shaped core is arranged in parallel along the minimal surface, and the side chains form a network structure.

不同于 X 形分子基于微观相分离产生对称性破缺现象,在多链形分子中,芳香核心可以通过不对称设计,引入手性中心等方式自发产生分子螺旋,其形成的自组装结构可能具有超分子手性^[67]。对于多链形分子形成 DG 结构,研究人员也提出了几种可能的排布方式^[63,68],但缺乏对假设模型直接实验证据,尤其是从分子排布层面缺乏直观的分析。

为了深入理解两组网络内的分子排布情况,我们利用共振软 X 射线散射 (RSoXS) 研究了非手性多链形分子 11 形成的 DG 结构的自组装行为,从而首次从分子层次解析了该结构^[69]。该分子两端具有不对称侧链,且芳香核心较长并通过酯基提供一定扭转角,如图 28 所示。从分子形状考虑,每一层中的 3 个分子长轴应当相互平行且垂直于 DG 结构的网络。当采用此排布方式时,分子层与分子层之间由于刚性芳香核两端柔性烷基链的体积较大而自发采用螺旋的方式错排。在螺旋方向相反的网络上,分子层的螺旋方向也相反。

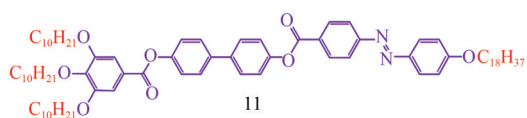


图 28 分子 11 结构示意图

Fig. 28 Structure of molecular 11

在共振条件下,线偏振 X 射线可以识别分子内或分子间的极性,而极性的周期性变化也可以作为 RSoXS 的信号来源,提供分子层次上的结构信息。借助于这种特性以及原位 X 射线能量扫描,我们成功地发现了消光的 (110) 与 (200) 衍射峰。如图 29 所示,对这两个消光信号进行 X 射线能量扫描,从 270 eV 到 290 eV,步长为 0.5 eV,可以发现信号强度强烈依赖于 X 射线能量变化。

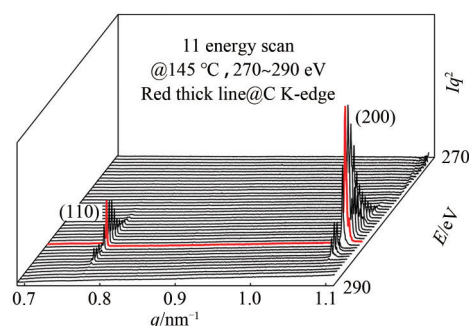


图 29 分子 11 从 270 eV 到 290 eV 能量扫描结果,(110) 与 (200) 信号均为共振信号。红色粗实线表示碳元素吸收边能量为 284 eV。

Fig. 29 Energy scan results of molecule 11 from 270 eV to 290 eV. Both (110) and (200) signals are resonance signals. The thick red solid line indicates the absorption edge energy of carbon element is 284 eV.

为了深入理解消光信号与分子排布之间的联系,揭示其隐含的结构信息,我们结合分子形状,构建出如图 30(d) 所示的简化结构模型。将简化模型与散射理论相结合,我们对 RSoXS 散射图谱进行模拟计算,所得的模拟结果与实验结果完

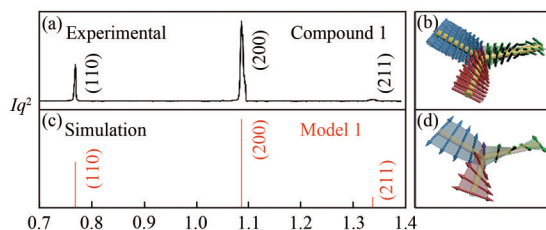


图 30 (a, c) 多链形分子 11 的 RSoXS 实验结果及基于简化模型的理论计算结果; (b, d) 多链形分子 11 的自组装结构及其简化结构模型。

Fig. 30 (a, c) RSoXS experimental results of molecule 11 and theoretical calculation results based on a simplified model; (b, d) Self-assembly structure of molecule 11 and its simplified structural model.

全一致(图 30(a, c)),从实验角度证明该分子排布模型的正确性。这一发现首次从分子层次的角度解析了 DG 的结构细节(图 31),即分子的刚性部分垂直 DG 结构网络并按照螺旋的方式进行排布,并且在手性相反的两个网络当中存在相反的螺旋,以此达成晶胞内手性的内消旋,最终在宏观条件下表现为没有手性的 DG 结构。

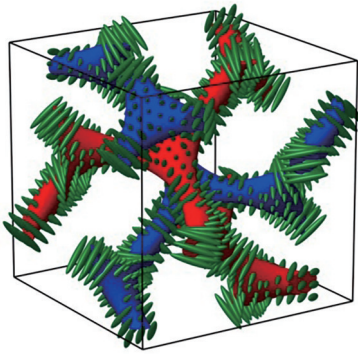


图 31 分子 11 组装成 DG 结构的分子排列模型,其中分子棒状核心垂直于网络螺旋排列,侧链填充剩余体积。

Fig. 31 Molecular arrangement model of molecule 11 assembled into a DG structure, in which the molecular rod-shaped core is arranged perpendicular to the network helix and the side chains fill the remaining volume.

我们进一步研究了该非手性多链形分子 11 随温度变化的自组装行为,报道了一种具有 $P4_12_12/P4_32_12$ 手性空间群的双连续四方相(Tet_{bi})^[70]。随着温度的降低,分子 11 的自组装结构从非手性立方结构($Ia\bar{3}d$)经中间相手性四方结构($P4_12_12/P4_32_12$)变为手性立方结构($I23$),自组装结构随温度降低逐渐产生超分子手性。

基于 SAXS、GISAXS 以及 RSoXS,我们确定了这一四方相的对称性为一组手性空间群 $P4_12_12/P4_32_12$ 。借助于纯数学模型,对四方相的相角进行模拟后重构了电子密度图,如图 32(e)所示。四方相是一个沿 c 轴拉伸的 DG 相,其 G-极小曲面也随之变形。RSoXS 中不但存在两个消光信号(100)和(002),还有一个非常明显的共振增强信号(200)(图 33(a))。通过基于简化模型(图 33(b, c))的共振信号模拟对四方相中分子是否螺旋排布进行了解析,共振增强信号(200)

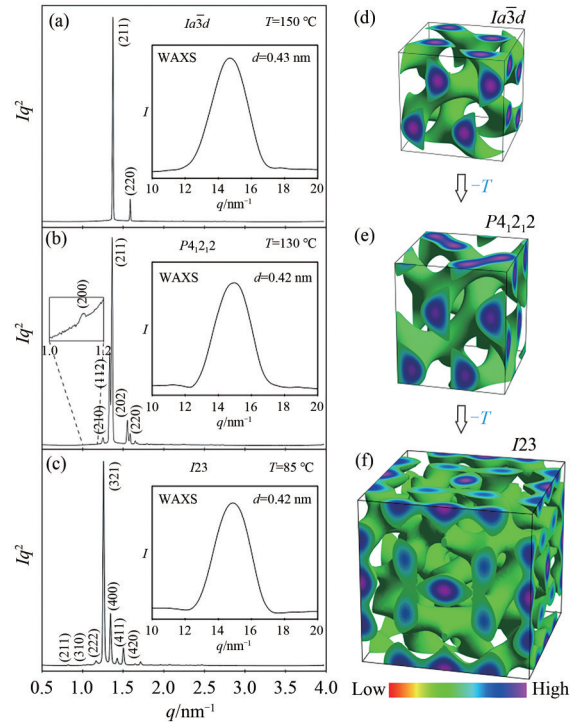


图 32 (a~c) 不同温度下分子 11 自组装结构的小角/广角 X 射线散射结果及其标定; (d~f) 基于小角 X 射线散射强度通过逆傅里叶变换获得的电子密度分布图,其中紫色为高电子密度区,红色为低电子密度区,绿色为中等电子密度区。

Fig. 32 (a~c) SAXS and WAXS results and calibration of the self-assembled structure of molecule 11 at different temperatures; (d~f) Electron density distribution diagram obtained by inverse Fourier transform based on the SAXS intensity, where purple is the high electron density area, red is the low electron density area, and green is the medium electron density area.

的出现成功地证明了四方结构中存在分子螺旋这一事实。

基于 $Ia\bar{3}d-P4_12_12/P4_32_12-I23$ 的相变及超分子手性产生过程,我们推测,在高温下,网络自身的内消旋与网络内超分子螺旋的内消旋最终在宏观条件下表现为没有手性的 DG 结构。然而,分子螺旋间的相互作用,受相对位置、螺距以及螺旋角度等一系列因素的影响而不断变动。随着温度降低,首先导致网络依然保持外消旋,而分子螺旋的外消旋逐渐消除,其中分子仅沿一个螺旋网络保留螺旋结构,沿另一条网络随机排布,实现对称性破缺,形成手性四方结构 $P4_12_12/$

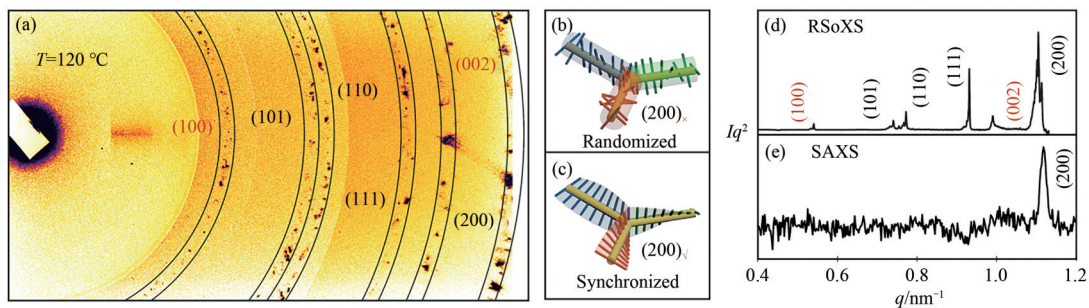


图 33 (a) 120 °C时,分子 11 在 283.5 eV 附近的二维 RSoXS 散射图谱,红色为消光信号,黑色为共振增强信号;(b, c) 两种不同的分子排列模型:(b) 随机化和(c) 沿网络同向螺旋。当且仅当结构中存在分子螺旋,才能看到(200)共振增强信号;(d, e) RSoXS 与 SAXS 结果对比。

Fig. 33 (a) 2D RSoXS scattering spectrum of molecule 11 at 283.5 eV at 120 °C, red is the extinction signal, black is the resonance enhancement signal; (b, c) Two different molecular arrangement models: (b) randomization and (c) helical in the same direction along the network. The (200) resonance enhancement signal can only be seen if and only if there is a molecular helix in the structure; (d, e) Comparison of RSoXS and SAXS results.

$P4_212$ 。温度继续降低则会导致外消旋网络消失,形成由三重手性网络组成的手性立方结构 $I23^{[71]}$ 。网络的手性与分子螺旋这两者间的关系变化导致了超分子手性的自发产生。这一发现首次从分子排布的角度解析了超分子手性的自发形成机制,并且为软自组装系统通过非手性分子的自发镜面对称性破缺获得手性组装结构提供了一种新的模式,为未来更加深入地探究三维体系中的超分子手性打下了基础。

前面所提到的手性结构都是基于非手性分子在自组装过程中破缺而形成的,那么如果分子本身是手性的,分子的自组装行为会有什么变化呢?

在此我们设计合成了一种不对称中心位于棒状芳香核心中且具有强手性的多链形液晶

分子 12^[72](图 35)。结果表明,通过对多链形液晶分子的核心手性化能对分子的扭转排列产生影响。强手性多链形分子反转了具有两互穿网络 Gyroid 立方相的一个网络中的分子排布,并遵循一个更紧密的“超扭曲”螺旋,得到两个网络是同手性的手性螺旋二十四面体结构(chiral Gyroid, cGyr)。

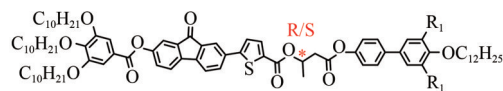


图 35 分子 12 结构示意图
Fig. 35 Structure of molecular 12

在升温 and 快速降温 (>10 K/min) 时,该分子形成具有手性的三重网络 $I23$ 立方相。而在缓慢冷却过程中,发现另一种非双折射中间相首先形成。如图 36 所示,在 2 K/min 的冷却过程中, SAXS 衍射结果首先显示两个强衍射峰(211)和(220),与 $Ia\bar{3}d$ 的 SAXS 基本吻合,唯一不同的是,新中间相的 SAXS 放大图中多了两个弱衍射峰(110)和(310),打破了 $Ia\bar{3}d$ 的镜像对称性,对应于空间群为 $I4_32(Q211)$ 的手性螺旋网络 cGyr。前文已经提到,具有 $I4_32$ 空间群的结构被称作 AG,与之前的 AG 相不同,在这里两个网络中化学成分相同。在进一步冷却后,相转变为 $I23$ 立方结构,即 125~117 °C 为 cGry 相,117~105 °C 为 $I23$ 相。在 121 °C 的等温 SAXS 实验中,

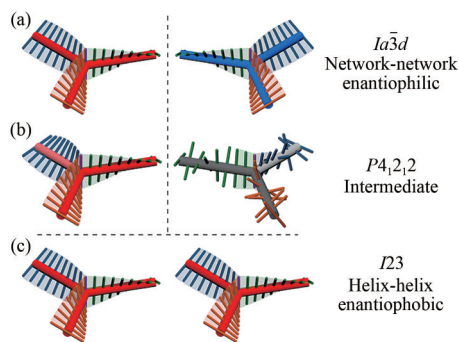


图 34 (a) $Ia\bar{3}d$ 、(b) $P4_12_12$ 和(c) $I23$ 结构的分子排布简化模型。
Fig. 34 Simplified molecular arrangement models of (a) $Ia\bar{3}d$, (b) $P4_12_12$ and (c) $I23$ structures.

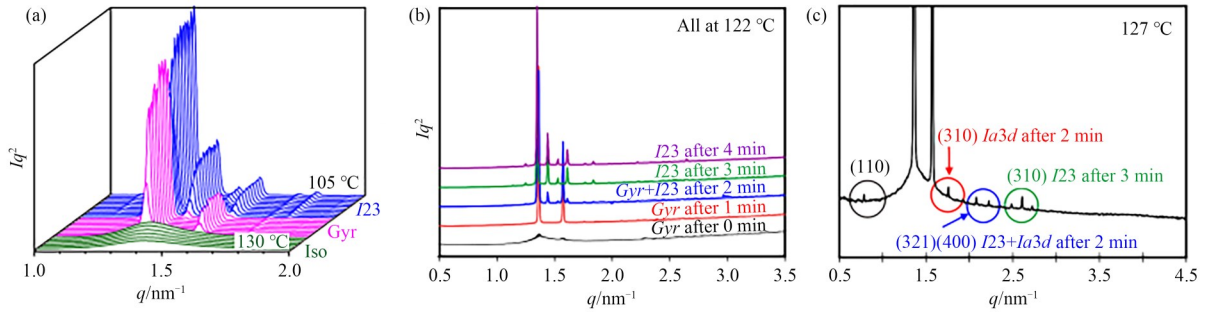


图 36 (a) 变温 SAXS 衍射结果(2 K/min 降温), 从 Iso 经过 Gyr 至 $I23$ 相; (b) 从 Iso 冷却后, 在 122 °C 等温下的 SAXS 衍射结果; (c) 从 Iso 冷却至 122 °C 后等温 1 min 的 SAXS 放大图, 此时为新中间相 Gyr。

Fig. 36 (a) SAXS diffraction results of variable temperature (cooling at 2 K/min), from Iso to Gyr to $I23$ phase; (b) SAXS diffraction results at 122 °C isothermal after cooling from Iso; (c) SAXS zoomed in image after cooling from Iso to 122 °C isothermal for 1 min, at this time it is the new intermediate phase Gyr.

衍射强度随时间的变化如图 36(b)所示, 首先形成的 cGyr 结构在 3 min 后完全被 $I23$ 取代, 说明 cGyr 结构是亚稳态。该相变过程较慢, 以超慢速率变温的调制式差式扫描量热法(MDSC)可以观察到热流中有两个放热, 可逆热容 C_p 也有两个下降, 分别对应 Iso-cGyr 相和 cGyr 相- $I23$ 相的转变。12_R 和 12_S 在选定温度下的同步辐射圆二色光

谱(CD)如图 37(a)所示。在以 2 K/min 的速度冷却和加热时, 记录 355 nm 处的 CD 信号强度与 T 的关系如图 37(b)所示。在 122 °C 附近, 加热曲线和冷却曲线发生偏离, 与 SAXS 结果中 cGyr 形成的温度范围一致, 这验证了在降温过程中 cGyr 立方相的形成。同时, 这也表明该亚稳相确实具有手性, 该手性仅略弱于 $I23$ 相。

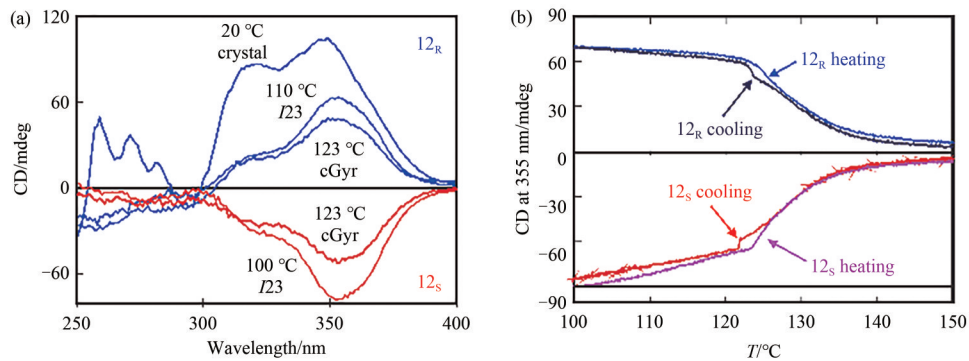


图 37 (a) 不同温度下 12_R 和 12_S 薄膜的 CD 光谱; (b) 2 K/min 加热和冷却 12_R 和 12_S 时, CD 在 355 nm 处随温度变化的椭圆率。

Fig. 37 (a) CD spectra of 12_R and 12_S films at different temperatures; (b) Temperature-dependent ellipticity of CD at 355 nm when heating and cooling 12_R and 12_S at 2 K/min.

$Ia\bar{3}d$ 和 cGyr 相的衍射强度之间几乎可以忽略不计的差异意味着两个结构的螺旋网络轨迹和节点位置是相同的。DG 结构的左旋网络和右旋网络之间的扭转角分别是 70.5° 和 -70.5° (图 38(a))。而在新的手性中间相 cGyr 中, 一个网络的扭转角为 70.5°, 另一个网络则由于分子手性的影响, 分子螺旋以相同的方向扭转 109.5° (图 38(b)), 使得两个网络具有相同的手性, 最终形成具有手性

的 cGyr 立方相, 如图 38 所示。

基于这些发现, 我们可以推断, Gyroid 立方相对缺陷的适应性和耐受性高, 它不仅耐受晶格变形带来的分子螺旋消旋, 也可以容忍分子螺旋的翻转, 同时依然维持基于 G-型极小曲面的有序排布, 这也是 Gyroid 结构作为最常见的立方相的原因之一。该方法对短程螺旋网络片段中手性的传递和控制具有重要意义。

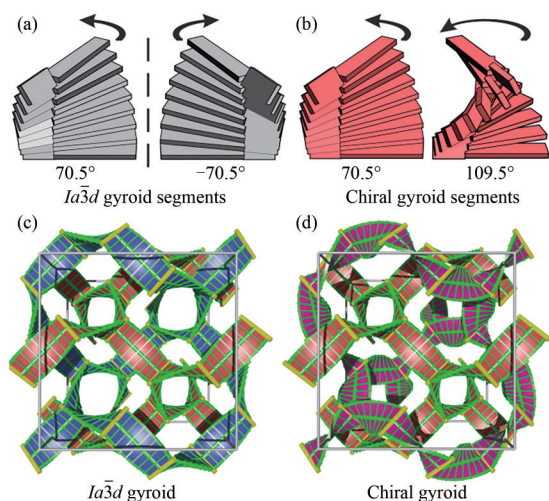


图 38 (a,c) $Ia\bar{3}d$ Gyroid 和(b,d) Chiral Gyroid 的分子螺旋排布模型。

Fig. 38 Molecular helical arrangement models of (a, c) $Ia\bar{3}d$ Gyroid and (b,d) Chiral Gyroid.

3 总结与展望

本文聚焦于棒状多亲性液晶分子和多链形液晶分子自组装过程中展现出的复杂性,通过精心设计不同的分子结构,成功探索并发现了一系列新颖的复杂超分子结构,旨在深入探究液晶自组装的行为及其调控机制。

在保证液晶流动性的基础上,获得了具有不同节点配位数的二维蜂窝柱相和三维网络超分子结构,这些结构涵盖了超晶格、核心倾斜堆积、沿三维曲面的有序排列、八重节点网络、四面体有序网络以及手性螺旋结构等复杂多样的液晶自组装模式。本文还详细阐述了液晶自组装在二维铺砌中的相变路径、三维网络结构的形成机制,以及基于对称性破缺而形成的手性结构的成因及其相互之间的联系。主要总结如下:

(1)针对二维有序结构,随着侧链体积的增加,分子自组装结构逐渐由三角形铺砌向正方形铺砌转变,侧链的形貌对转变过程具有显著的影响。对于核心两侧具有对称支化侧链的分子,由于分子两侧的脂肪链完全一致,对空间的填充效果也一致,因此在三角形向正方形的转变过程中,可形成各向异性的中间相、菱形蜂窝柱相或倾斜柱相结构。对于具有不对称支化侧链的分子,由于两条侧链不一致,因此不同的侧链可以各自独立形成与其体积匹配的三角形、菱形或正

方形蜂窝结构,分子形成了超晶格结构。这些复杂的蜂窝结构是由空间排布和几何形态阻挫共同作用形成的,阻挫的大小随着侧链形貌以及温度的变化而变化。

(2)棒状分子形成的三维结构大多为具有棒-束结构的单连续立方相,通过调整侧链长度、分布和温度,能够获得一系列配位数不相等的三维网络相结构。随着侧链体积的增加,相变过程中结构的结点配位数逐渐降低。对于具有低配位数的结构($CNs=3\sim 8$),基于分离两组互穿网络的极小曲面形成三维有序网络结构(DG、DD、DP)。随着侧链体积的增大,双网络被单网络结构(SD、SP、 $Im\bar{3}m$)所取代,以实现适当的空间填充。当配位数较高时($CNs=8\sim 14$),极性端基形成的结点形状十分类似于球形排列,这增加了球体填充对自组装的影响。网络填充优化和球体填充优化相互竞争来决定最终的三维立方结构,以使体系能量最低。棒状核心则连接这些球形聚集体,可形成四面体密排网络结构A15。

(3)在复杂的超分子手性液晶体系中,多亲性分子的侧链相分离可为两条内消旋螺旋网络引入差异,实现对称性破缺而产生手性。而对于多链型分子,基于RSOXS在解析螺旋结构方面的强大能力,从分子排布的角度解析了超分子手性的自发形成机制,网络的手性与分子螺旋这两者间的关系变化导致了超分子手性的自发产生。晶格的变形与分子手性的引入更是能为高稳定性的DG结构引入多种不同模式的手性结构,为软自组装系统提供了新的自发对称破缺模式。

在未来,针对不同的液晶有序结构可以进行一定的应用基础研究。本文中出现的柱相尺度基本都在5 nm以下,且结构的形状和尺寸都可调节,因此具有应用于纳米模板的潜力。而对于不同结构的立方相,其中双连续立方 $Cub/Ia\bar{3}d$ 相具有良好的 π - π 共轭核心,且核心沿三维曲面分布使得其对缺陷的容错度较高,因此具有作为有机电子传输材料的潜力。而立方 $Cub/Im\bar{3}m$ 相和立方 $Cub/Pm\bar{3}n$ 相中棒状芳香核心形成了三维有序网络结构,后续研究将探究结构的取向与交联方式,并且研究样品的变温双折射率、变温紫外可见吸收/荧光光谱以及电子传导能力。对这些功能化的研究将是对当前理论工作的良好

拓展。

依据目前的研究成果,结合模拟和新型分子的合成,有望进一步深入研究分子自组装模式的驱动因素和调控机制,有助于从根本上理解从单

个分子到复杂超分子结构的分子自组装过程。

这对理解嵌段聚合物^[9]、金属有机骨架材料^[5]、生物大分子自组装^[73]乃至生命的起源^[74]都具有重要的促进作用。

参 考 文 献:

- [1] 徐光宪. 21世纪的化学是研究泛分子的科学[J]. 中国科学基金, 2002, 16(2): 70-76.
XU G X. Chemistry in the 21st century is a science to study pan molecules [J]. *Bulletin of National Science Foundation of China*, 2002, 16(2): 70-76. (in Chinese)
- [2] 张伟强, 王晨, 赵玉荣, 等. 短肽超分子自组装驱动力及调控策略的研究发展[J]. 应用化学, 2022, 39(8): 1190-1201.
ZHANG W Q, WANG C, ZHAO Y R, *et al.* Research progress of regulation of driving forces in short peptide supramolecular self-assembly [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2022, 39(8): 1190-1201. (in Chinese)
- [3] 王后臣, 周利, 刘洋, 等. 超分子聚集体构筑单元的分子设计及其自组装研究进展[J]. 应用化学, 2021, 38(6): 615-621.
WANG H C, ZHOU L, LIU Y, *et al.* Research progress on the molecular designs of building blocks for supramolecular aggregates and self-assemblies [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(6): 615-621. (in Chinese)
- [4] GOTTARELLI G, MEZZINA E, SPADA G P, *et al.* The self-recognition and self-assembly of folic acid salts in isotropic water solution [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1996, 79(1): 220-234.
- [5] JIAO L, SEOW J Y R, SKINNER W S, *et al.* Metal-organic frameworks: structures and functional applications [J]. *Materials Today*, 2019, 27: 43-68.
- [6] 候林丽, 何非凡, 黄春芳, 等. 荧光共价有机框架材料在分析检测中的应用进展[J]. 分析化学, 2023, 51(11): 1714-1723.
HOU L L, HE F F, HUANG C F, *et al.* Application progresses of fluorescent covalent organic frameworks in analysis and detection [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(11): 1714-1723. (in Chinese)
- [7] GENG K Y, HE T, LIU R Y, *et al.* Covalent organic frameworks: design, synthesis, and functions [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16): 8814-8933.
- [8] 陈爱华, 张承鏊, 邓子超, 等. 液晶嵌段共聚物液相自组装体的结构调控[J]. 应用化学, 2021, 38(10): 1255-1267.
CHEN A H, ZHANG C Y, DENG Z C, *et al.* Structure control of liquid crystalline block copolymers in liquid-phase self-assembly [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1255-1267. (in Chinese)
- [9] MAI Y, EISENBERG A. Self-assembly of block copolymers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(18): 5969-5985.
- [10] TSCHIERSKE C. Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(34): 8828-8878.
- [11] BISOYI H K, LI Q. Liquid crystals: versatile self-organized smart soft materials [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(5): 4887-4926.
- [12] UCHIDA J, SOBERATS B, GUPTA M, *et al.* Advanced functional liquid crystals [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(23): 2109063.
- [13] TSCHIERSKE C. Liquid crystal engineering-new complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering [J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(12): 1930-1970.
- [14] ZHANG R M, SU Z B, YAN X Y, *et al.* Discovery of structural complexity through self-assembly of molecules containing rodlike components [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2020, 26(30): 6741-6756.
- [15] OLSEN B D, SEGALMAN R A. Self-assembly of rod-coil block copolymers [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2008, 62(2): 37-66.

- [16] ANTHONY J E. Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(12): 5028-5048.
- [17] SCHENNING A P H J, MEIJER E W. Supramolecular electronics; nanowires from self-assembled π -conjugated systems [J]. *Chemical Communications*, 2005(26): 3245-3258.
- [18] TSCHIRSKE C, NÜRNBERGER C, EBERT H, *et al.* Complex tiling patterns in liquid crystals [J]. *Interface Focus*, 2012, 2(5): 669-680.
- [19] DRESSEL C, LIU F, PREHM M, *et al.* Dynamic mirror-symmetry breaking in bicontinuous cubic phases [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(48): 13115-13120.
- [20] LU H J, ZENG X B, UNGAR G, *et al.* The solution of the puzzle of smectic-Q: the phase structure and the origin of spontaneous chirality [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(11): 2835-2840.
- [21] HILDEBRANDT F, SCHRÖTER J A, TSCHIRSKE C, *et al.* Mesogenic properties of amphiphilic liquid-crystals with an unusual headgroup topology [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995, 34(15): 1631-1633.
- [22] TSCHIRSKE C, HILDEBRANDT F, SCHROTER J A, *et al.* Formation of columnar mesophases by rod-like molecules: facial amphiphilic *p*-terphenyl derivatives [J]. *Advanced Materials*, 1997, 9(7): 564-567.
- [23] CHENG X H, DAS M K, BAUMEISTER U, *et al.* Liquid crystalline bolaamphiphiles with semiperfluorinated lateral chains: competition between layerlike and honeycomb-like organization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(40): 12930-12940.
- [24] CHENG X H, PREHM M, DAS M K, *et al.* Calamitic bolaamphiphiles with (semi)perfluorinated lateral chains: Polyphilic block molecules with new liquid crystalline phase structures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(36): 10977-10996.
- [25] KÖLBEL M, BEYERSDORFF T, CHENG X H, *et al.* Design of liquid crystalline block molecules with nonconventional mesophase morphologies: calamitic bolaamphiphiles with lateral alkyl chains [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(28): 6809-6818.
- [26] PREHM M, ENDERS C, MANG X B, *et al.* Lamellar liquid crystals of in-plane lying rod-like mesogens with designer side-chains: the case of sliding versus locked layers [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2018, 24(60): 16072-16084.
- [27] PREHM M, ENDERS C, ANZAHAE M Y, *et al.* Distinct columnar and lamellar liquid crystalline phases formed by new bolaamphiphiles with linear and branched lateral hydrocarbon chains [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2008, 14(21): 6352-6368.
- [28] LIU F, PREHM M, ZENG X B, *et al.* Two- and three-dimensional liquid-crystal phases from axial bundles of rodlike polyphiles: segmented cylinders, crossed columns, and ribbons between sheets [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(45): 10599-10602.
- [29] PREHM M, LIU F, ZENG X B, *et al.* 2D and 3D ordered columnar liquid crystal phases by bundles of bolaamphiphiles with swallow-tail side chains [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(45): 14922-14923.
- [30] PREHM M, LIU F, ZENG X B, *et al.* Axial-bundle phases—new modes of 2D, 3D, and helical columnar self-assembly in liquid crystalline phases of bolaamphiphiles with swallow tail lateral chains [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(13): 4906-4916.
- [31] GLETTNER B, LIU F, ZENG X B, *et al.* Liquid-crystalline kagome [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(47): 9063-9066.
- [32] LIU F, KIEFFER R, ZENG X B, *et al.* Arrays of giant octagonal and square cylinders by liquid crystalline self-assembly of X-shaped polyphilic molecules [J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 1104.

- [33] ZENG X B, KIEFFER R, GLETTNER B, *et al.* Complex multicolor tilings and critical phenomena in tetraphilic liquid crystals [J]. *Science*, 2011, 331(6022): 1302-1306.
- [34] FALL W S, NURNBERGER C, ZENG X B, *et al.* An ising transition of chessboard tilings in a honeycomb liquid crystal [J]. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2019, 4(2): 396-406.
- [35] NÜRNBERGER C, LU H J, ZENG X B, *et al.* Soft self-assembled sub-5 nm scale chessboard and snub-square tilings with oligo(*para*-phenyleneethynylene) rods [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(29): 4154-4157.
- [36] CHENG X H, GAO H F, TAN X P, *et al.* Transition between triangular and square tiling patterns in liquid-crystalline honeycombs formed by tetrathiophene-based bolaamphiphiles [J]. *Chemical Science*, 2013, 4(8): 3317-3331.
- [37] POPPE M, CHEN C L, LIU F, *et al.* Emergence of tilt in square honeycomb liquid crystals [J]. *Soft Matter*, 2017, 13(27): 4676-4680.
- [38] LEHMANN A, SCHOLTE A, PREHM M, *et al.* Soft rectangular Sub-5 nm tiling patterns by liquid crystalline self-assembly of T-shaped bolapolyphiles [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(46): 1804162.
- [39] SAEED A, POPPE M, WAGNER M B, *et al.* The rhombic honeycomb-a new mode of self-assembly in liquid crystalline soft matter [J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(50): 7054-7057.
- [40] POPPE M, CHEN C L, POPPE S, *et al.* A periodic dodecagonal supertiling by self-assembly of star-shaped molecules in the liquid crystalline state [J]. *Communications Chemistry*, 2020, 3(1): 70.
- [41] ANDERS C, WAGNER M, ALAASAR M, *et al.* Highly branched bolapolyphilic liquid crystals with a cubic A15 network at the triangle-square transition [J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(8): 1023-1026.
- [42] KUTSUMIZU S. Recent progress in the synthesis and structural clarification of thermotropic cubic phases [J]. *Israel Journal of Chemistry*, 2012, 52(10): 844-853.
- [43] SEDDON J M, TEMPLER R H. Cubic phases of self-assembled amphiphilic aggregates [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 1993, 344(1672): 377-401.
- [44] UNGAR G, LIU Y S, ZENG X B, *et al.* Giant supramolecular liquid crystal lattice [J]. *Science*, 2003, 299(5610): 1208-1211.
- [45] LIU F, PREHM M, ZENG X B, *et al.* Skeletal cubic, lamellar, and ribbon phases of bundled thermotropic bolapolyphiles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(19): 6846-6849.
- [46] ZENG X B, PREHM M, UNGAR G, *et al.* Formation of a double diamond cubic phase by thermotropic liquid crystalline self-assembly of bundled bolaamphiphiles [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(29): 8324-8327.
- [47] CAI X Q, HAUCHE S, POPPE S, *et al.* Network phases with multiple-junction geometries at the gyroid-diamond transition [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(2): 1000-1010.
- [48] SQUIRES A M, TEMPLER R H, SEDDON J M, *et al.* Kinetics and mechanism of the interconversion of inverse bicontinuous cubic mesophases [J]. *Physical Review E*, 2005, 72: 011502.
- [49] BORISCH K, DIELE S, GÖRING P, *et al.* Design of thermotropic liquid crystals with micellar cubic mesophases: amphiphilic *N*-(2,3-dihydroxypropyl)benzamides [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1997, 36(19): 2087-2089.
- [50] CHEN C L, POPPE M, POPPE S, *et al.* Tetrahedral liquid-crystalline networks: an A15-like Frank-Kasper phase based on rod-packing [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(27): e202203447.
- [51] FRANK F C, KASPER J S. Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures [J]. *Acta Crystallographica*, 1959, 12(7): 483-499.
- [52] WEAIRE D, PHELAN R. A Counterexample to kelvin conjecture on minimal-surfaces [J]. *Philosophical Magazine*

- Letters*, 1994, 69(2): 107-110.
- [53] ATHANASOPOULOU L, ZIHERL P. Phase diagram of elastic spheres [J]. *Soft Matter*, 2017, 13(7): 1463-1471.
- [54] CHEN C L, POPPE M, POPPE S, *et al.* Liquid organic frameworks: a liquid crystalline 8-connected network with body-centered cubic symmetry [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(47): 20820-20825.
- [55] HAN L, CHE S N. An overview of materials with triply periodic minimal surfaces and related geometry: from biological structures to self-assembled systems [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): 1705708.
- [56] ANDERSSON S, HYDE S T, LARSSON K, *et al.* Minimal-surfaces and structures-from inorganic and metal crystals to cell-membranes and bio-polymers [J]. *Chemical Reviews*, 1988, 88(1): 221-242.
- [57] HYDE S T, ANDERSSON S, ERICSSON B, *et al.* A cubic structure consisting of a lipid bilayer forming an infinite periodic minimum surface of the gyroid type in the glycerolmonooleate-water system [J]. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 1984, 168(1/4): 213-219.
- [58] POPPE S, CHENG X H, CHEN C L, *et al.* Liquid organic frameworks: the single-network “Plumber’s Nightmare” bicontinuous cubic liquid crystal [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(7): 3296-3300.
- [59] ZENG X B, POPPE S, LEHMANN A, *et al.* A self-assembled bicontinuous cubic phase with a single-diamond network [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(22): 7375-7379.
- [60] BORISCH K, DIELE S, GÖRING P, *et al.* Tailoring thermotropic cubic mesophases: amphiphilic polyhydroxy derivatives [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8(3): 529-543.
- [61] BORISCH K, TSCHIERSKE C, GÖRING P, *et al.* Molecular design of thermotropic liquid crystalline polyhydroxy amphiphiles forming type 1 columnar and cubic mesophases [J]. *Langmuir*, 2000, 16(16): 6701-6708.
- [62] ALAASAR M, POPPE S, DONG Q S, *et al.* Mirror symmetry breaking in cubic phases and isotropic liquids driven by hydrogen bonding [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(96): 13869-13872.
- [63] POPPE S, CHEN C L, LIU F, *et al.* A skeletal double gyroid formed by single coaxial bundles of catechol based bolopolyphiles [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(79): 11196-11199.
- [64] TSCHIERSKE C, UNGAR G. Mirror symmetry breaking by chirality synchronisation in liquids and liquid crystals of achiral molecules [J]. *Chemphyschem*, 2016, 17(1): 9-26.
- [65] YASHIMA E, MAEDA K, NISHIMURA T. Detection and amplification of chirality by helical polymers [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2004, 10(1): 42-51.
- [66] CHEN C L, KIEFFER R, EBERT H, *et al.* Chirality induction through nano-phase separation: alternating network gyroid phase by thermotropic self-assembly of X-shaped bolopolyphiles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(7): 2725-2729.
- [67] DRESSEL C, REPPE T, PREHM M, *et al.* Chiral self-sorting and amplification in isotropic liquids of achiral molecules [J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(11): 971-977.
- [68] POPPE M, CHEN C L, LIU F, *et al.* Formation of a cubic liquid crystalline nanostructure with π -conjugated fluorinated rods on the gyroid minimal surface [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2017, 23(30): 7196-7200.
- [69] CAO Y, ALAASAR M, NALLAPANENI A, *et al.* Molecular packing in double gyroid cubic phases revealed *via* resonant soft X-ray scattering [J]. *Physical Review Letters*, 2020, 125(2): 027801.
- [70] CAO Y, ALAASAR M, ZHANG L, *et al.* Supramolecular *meso*-trick: ambidextrous mirror symmetry breaking in a liquid crystalline network with tetragonal symmetry [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(15): 6936-6945.
- [71] ZENG X B, UNGAR G. Spontaneously chiral cubic liquid crystal: three interpenetrating networks with a twist [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(16): 5389-5398.
- [72] WANG Y, YANG S G, LI Y X, *et al.* Supertwisted chiral gyroid mesophase in chiral rod-like compounds [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(23): e202403156.

- [73] GONG C C, SUN S W, ZHANG Y J, *et al.* Hierarchical nanomaterials *via* biomolecular self-assembly and bioinspiration for energy and environmental applications [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(10): 4147-4182.
- [74] FRACCIA T P, ZANCHETTA G, RIMOLDI V, *et al.* Evidence of liquid crystal-assisted abiotic ligation of nucleic acids [J]. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 2015, 45(1/2): 51-68.

作者简介:



王若羽,女,硕士研究生,2023年于太原理工大学获得学士学位,主要从事超分子自组装行为及其物理机制的研究。E-mail:rywang@stu.xjtu.edu.cn



刘峰,男,博士,教授,2009年于英国谢菲尔德大学获得博士学位,主要从事于功能软材料的设计/合成、表征以及应用等方面的研究。E-mail:feng.liu@xjtu.edu.cn