

中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

硕士学位论文



Y3564995



论文题目

芳香低聚酰胺的超分子

多级自组装行为研究

作者姓名

黄伟恒

学科专业

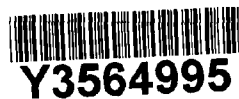
材料科学与工程

导师姓名

李良彬 教授

完成时间

二〇一九年五月



中国科学技术大学
硕士学位论文



芳香低聚酰胺的超分子
多级自组装行为研究

作者姓名： 黄伟恒
学科专业： 材料科学与工程
导师姓名： 李良彬 教授
完成时间： 二〇一九年五月六日

University of Science and Technology of China
A dissertation for master's degree



**Study on Supramolecular
Hierarchical Self-assembly
Behavior of Aromatic Oligoamides**

Author: Weiheng Huang
Speciality: Materials Science and Engineering
Supervisors: Prof. Liangbin Li
Finished time: May 6th, 2019

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 黄伟恒

签字日期: 2019.6.2

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 (___年)

作者签名: 黄伟恒

导师签名: 李

签字日期: 2019.6.2

签字日期: 2019.6.2

摘要

超分子多级自组装是基于非共价键构建功能材料的一种有效手段。水溶液中的超分子多级自组装在构建具有生物应用价值的功能材料方向具有巨大的潜力。然而现有的水相超分子多级自组装主要着眼于如何利用非共价键实现管状等初级的自组装结构，缺乏利用初级自组装结构进一步构建更高层次有序结构的相关研究，特别是如何利用管状自组装结构构建二维有序的溶致液晶柱状相，甚至是具有三维有序的柱状晶体相。基于该研究现状，本文以芳香低聚酰胺分子为研究对象，研究其在水溶液中的多级自组装路径和动力学，同时研究了其多级自组装所获得的液晶柱状相中的二维和三维有序。具体研究内容及结果如下：

(1) 利用原位同步辐射 X 射线小角度散射、冷冻电镜等实验方法，在不同尺度下研究芳香低聚酰胺分子在水相中的多级自组装过程。在初步形成管状的自组装结构后，这些管状自组装结构还会进一步有序排列形成液晶柱状相。原位实验表明，超分子自组装中存在着多步路径：具有多分散性的分子聚集体在形成液晶柱状相前，会先形成有序度较低的中间态。该部分工作提供了超分子多级自组装过程中多步路径的原位证据，有助于理解如何利用超分子自组装构建液晶相等高级有序结构。

(2) 利用同步辐射小角度、中角度散射，冷冻电镜等实验方法，研究不同浓度下芳香低聚酰胺分子在水溶液中多级自组装形成的液晶柱状相中的二维和三维有序。结果表明在很宽浓度范围内都可以观察到高度有序的液晶六方柱状相散射信号，然而相邻管状自组装结构间的轴向有序却存在着明显的浓度依赖。高度取向样品的中角度散射信号主要来源于管状自组装结构的形状因子和结构因子的卷积，并且随着浓度的升高，散射信号逐渐向粉末衍射信号转变。这种变化主要来源于柱状相中相邻管状自组装结构彼此间相互锁住诱导的三维有序。该部分工作表明通过超分子自组装在溶致体系中获得三维晶体有序的可能性，并有助于理解刚性棒自发形成有序结构的过程。

关键词：超分子自组装；多级自组装过程；溶致液晶柱状晶体相；同步辐射 X 射线散射

ABSTRACT

Supramolecular hierarchical self-assembly is an effective way of constructing functional materials based on non-covalent bonds. The supramolecular hierarchical self-assembly in aqueous solution has great potential in constructing functional materials with the biological application but the existing related researches mainly focus on realizing primary self-assembled structures such as tubes through non-covalent bonds. However, little literature is reported on further organization of higher ordered structures through primary self-assemblies such as the formation of 2D lyotropic columnar phase or even a 3D columnar crystal phase by tubular self-assemblies. Based on this background, the pathway and kinetics of hierarchical self-assembly of aromatic oligoamides in aqueous solution as well as the two-dimensional and three-dimensional order of the forming 3D columnar crystal phase were studied here. The detailed contents and results are listed below:

(1) The pathway and kinetics of hierarchical self-assembly of aromatic oligoamides in aqueous solution were studied at different scales using *in-situ* Small Angle X-ray Scattering, Cryo-TEM, etc. Aromatic oligoamides can self-assemble into hollow cylinders which further arrange into columnar phases in water. *In-situ* investigation suggests a multiple-step pathway of the supramolecular assembly via dispersed molecular aggregates followed by a less ordered intermediate phase before the columnar phase are formed. This part of the work provides *in-situ* evidence of the multi-step pathway in supramolecular hierarchical self-assembly process, which helps to understand how to construct high-order structures by supramolecular self-assembly.

(2) The two-dimensional and three-dimensional order of the assembled structures by aromatic oligoamides at different concentration were studied by both Small Angle and Medium Angle X-ray Scattering as well as Cryo-TEM, etc. While highly ordered liquid crystal hexagonal columnar phase is found in a wide concentration range, the inter-columnar axial order shows obvious concentration dependence. Medium Angle X-ray Scattering on the highly oriented sample displays convolution of contribution from the column's shape and Bragg peaks which gradually evolves from form-factor like pattern to powder diffraction. Such transformation is attributed to the emergence of interlock between columns and the appearance of three-dimensional crystalline order in the columnar phase. This part of the work suggests the possibility to obtain

ABSTRACT

directional 3D crystalline order in the lyotropic system through supramolecular assembly and helps to understand the process of the spontaneous formation of ordered structures by rigid rods.

Key Words: Supramolecular self-assembly, the pathway of hierarchical self-assembly, lyotropic columnar crystal phase, synchrotron radiation X-ray scattering

目 录	
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 超分子自组装.....	2
1.2.1 超分子自组装简介.....	2
1.2.2 水溶液中的超分子自组装.....	5
1.2.3 离子对超分子自组装体系的影响.....	8
1.3 液晶有序.....	11
1.3.1 液晶简介.....	11
1.3.2 液晶柱状相有序研究.....	12
1.4 本论文的研究内容和意义.....	13
参考文献.....	15
第 2 章 超分子溶致液晶相的原位研究.....	23
2.1 引言.....	23
2.2 实验部分.....	24
2.2.1 实验试剂与样品制备.....	24
2.2.2 仪器与方法.....	25
2.3 结果与讨论.....	26
2.3.1 管状初级自组装过程.....	26
2.3.2 超分子溶致液晶相的在线小角研究.....	33
2.4 本章小结.....	38
参考文献.....	39
第 3 章 超分子溶致液晶相的三维有序研究.....	47
3.1 引言.....	47
3.2 实验部分.....	48
3.2.1 实验试剂与样品制备.....	48
3.2.2 仪器与方法.....	48
3.3 结果与讨论.....	50

目 录

3.3.1 超分子溶致液晶相的平面二维有序.....	50
3.3.2 超分子溶致液晶相的三维有序.....	53
3.4 本章小结.....	58
参考文献.....	59
总结与展望.....	63
致 谢.....	65
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	67

第 1 章 绪论

1.1 引言

自超分子化学逐渐被认可成为一门独立的学科,从分子识别到近来的分子马达,超分子结构受到越来越多研究者的重视。和普通的分子化学主要研究共价键合作用不同,超分子化学主要研究非共价键^[1-5]。由于超分子材料主要基于氢键、 π - π 相互作用等非共价键的相互作用,因此不仅具有高度有序的结构特征,还能实现对外界刺激动态响应的功能^[2, 6]。基于这一分子化学难以实现的优点,超分子化学可以合成许多分子化学无法合成的功能材料,因此具有巨大的应用潜力,并且在众多领域都占据了重要的地位。自组装是自然界中广泛存在的一种生命现象, DNA 有序功能结构乃至整个生命体的形成都依靠自组装过程完成。依靠自组装策略,多种功能材料都已经可以被构筑出来。因此超分子化学与自组装策略的组合能够对超分子单体进行设计并且组装得到具有一定结构和功能的超分子自组装材料。

基于超分子自组装材料深刻的生物学背景,研究水溶液中的超分子自组装过程成为了该领域中的一个重要方向。一切生命活动都是在水溶液中进行的,人体中的各种自组装过程都和水溶液有关。因此研究水溶液中的超分子自组装过程具有重要意义。相比于有机溶液中的超分子自组装研究,水溶液中的超分子自组装研究起步较晚。基于水溶液强极性等一系列特点,水溶液中的超分子自组装过程将和有机溶剂中的超分子自组装过程有所不同^[7-12]。由于人体内水溶液中都存在着各种各样的离子,因此研究离子对超分子自组装的影响是开发具有生物意义超分子功能材料的必经之路。已有的研究表明,离子对 DNA 等生物自组装结构具有复杂的影响^[13-15]。除了早已被报道的离子特异性现象,水溶液中的离子可能还参与诱导了电荷反转和相似电荷吸引等一系列平均场理论无法解释的现象^[16-21]。因此研究离子存在条件下的超分子多级自组装结构除了有助于构筑具有生物意义的功能材料,还能促进对 DNA、蛋白质等重要带电生命组装体相互作用的理解。

现有基于超分子自组装的研究大都着眼于如何设计超分子单体,通过利用超分子单体间的非共价相互作用形成管状等初级自组装结构。然而对于如何进一步利用这些初级超分子自组装结构构建更高层次有序度功能材料的研究较少。而初级自组装结构进一步有序排列有利于利用超分子自组装构建二维、甚至三维等更高层次有序度的功能材料,这对于拓宽超分子自组装功能材料的应用领域具有重要的意义。

本章将对超分子自组装进行简单介绍,接着将进一步介绍水溶液中超分子自组装及离子对超分子自组装体系影响的相关研究背景,然后简单介绍液晶柱状相有序研究的相关背景,最后将归纳本论文的研究内容及意义。

1.2 超分子自组装

1.2.1 超分子自组装简介

1987年, Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn 和 Charles J. Pedersen 因为“发展和使用了具有高度选择性和结构特异性相互作用的分子”而获得了诺贝尔化学奖,由此建立的超分子化学成为了一个被广泛接受的化学学科^[1-6]。在此之前就已存在的分子化学是研究共价键的化学,关心如何揭示和掌握控制分子结构、性质和不同分子间的转化规则,主要涉及的是单个分子。而超分子化学,也可以称为“超越分子层次的化学”,其基于两种及以上化学物质通过分子间相互作用结合而成的具有更高复杂性的有序聚集体^[1-6]。由于超分子系统通过基本单元间的非共价相互作用聚合而成,因此超分子体系能够对外界的刺激做出响应。更令人激动的是,许多难以通过共价键化学制备的迷人化学结构,能够利用超分子化学通过模板化的合成相对简单地制备出来。经过仅仅几十年的发展,超分子化学已经在分子机器、分子传感器、纳米反应器、化学催化和药物运输等多个领域大展身手。因此,超分子化学是融合了有机化学,物理化学,高分子化学,材料科学,生物科学等众多学科的交叉学科^[2-6]。

材料领域中提到的自组装是指设计的基本单元在几乎没有人或机器的干预下,自主构建具有一定功能的有序结构的过程。自组装过程可以在纳米尺度、微米尺度甚至在宏观下等任何尺度下发生。到目前为止,软物质研究中最受欢迎的研究方向就是尝试使用氢键、 π - π 堆积、金属-配体相互作用、静电相互作用、强偶极-偶极关联、疏水相互作用和空间排斥力来设计得到相对简单的结构^[4]。然而现实情况是,我们现在仍然很难预测由上述相互作用组合而成的组装材料会具有哪些结构特征,因此更难预测其会具有什么功能。在自组装和超分子化学研究的初级阶段,大部分研究都是先解析并研究组装材料的结构和功能,然后将结构、功能归结于上述某些特定的相互作用组合^[4]。了解分子间的非共价相互作用对利用自组装过程成功设计并合成有序结构至关重要。由于超分子化学就是研究分子间非共价相互作用的学科,因此将超分子化学和自组装过程结合起来能够有力地设计并合成具有特定结构和功能的有序结构材料^[1, 22]。

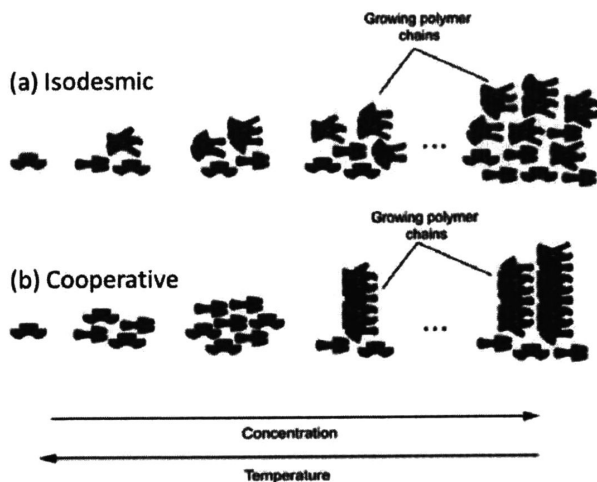


图 1.1 单体通过不同的自组装机理 (a) isodesmic (b) cooperative 形成超分子组装体^[2,3]。

根据不同超分子组装体的形成机理,可以将他们至少划分为两种不同的类型,如图 1.1 所示^[2,3]。可逆单非共价键的形成代表了第一类超分子组装体的形成机理,并且该非共价键在所有的组装过程中都是完全相同的。这意味着在超分子组装过程中端基的反应性不会由于相邻基团的影响或非相邻位点间的额外相互作用能而改变^[3]。组装体具有高度分散性是其一大特征^[2]。第二种类型的超分子组装体是通过分子单元组装形成的内部高度有序并具有特定形状的纳米结构(有序超分子组装体)^[2,3]。这种类型的超分子组装体与普通的共价聚合物没有相似之处,主要通过单体的 cooperative (成核-生长) 自组装形成有序的一维结构。这种组装机理的例子有利用大环化合物组装成纳米纤维^[23],以及基于多肽的刚性纳米纤维^[24]。

得益于超分子组装体所具有的独一无二的性能,很多前所未有的功能材料可以被设计合成出来。尽管超分子材料不具有工程塑料那样可在超高温下的服役性能,也不具有大部分聚烯烃那样高的性价比,然而与已知的大分子相比,超分子组装功能材料中带来新功能的性质都与超分子组装体系的动态和可逆性质有关。对组装机理、大量自组装单元以及对形成结构稳定性的调控为这些超分子组装体的动态特性提供了一个巨大的频率响应范围。这种调控能够构建对外界刺激具有独特响应能力的功能材料,同时也创造了构建功能材料的模块化的方法^[1-6]。一些超分子组装材料已接近商业应用,在少数情况下已成功商业化。近年来在这方面取得了巨大进步的超分子组装功能材料主要分为三类。这三个独特的不同领域分为是:(1) 兼顾易加工性和优异力学性能的功能材料;(2) 基于 π 共轭重复单元构建的超分子电子元器件;(3) 具有生物活性的超分子生物医学功能材料^[2,3]。

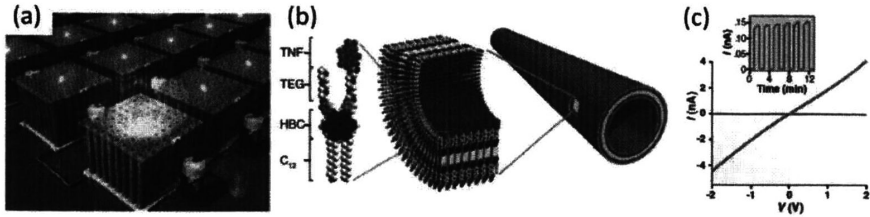


图 1.2 (a) 光伏器件的示意图, 其包含大量肩并肩排列起来的具有内置 p/n 异质结的有序半导体超分子聚合物。(b) 超分子单体及其组装获得的超分子纳米管分子示意图, 图中超分子纳米管具有同轴的 p/n 异质结。(c) 超分子同轴纳米管薄膜在室温下有光照 (橙色) 和没光照 (绿色) 的电流电压 (I-V) 曲线, 光照波长在 300 nm 和 650 nm 间。插图: 在室温下使用光照来调制光敏纳米管薄膜产生的电流。有光照时 (橙色) 的电流要比没有光照时 (绿色) 的电流大很多^[2]。

通过合理地选择组装单体, 超分子组装材料可以具有机械强度这一令人意想不到的特点^[3]。Sijbesma 教授课题组在两个 ureidopyrimidinone (UPy) 终端间引入了或柔性或刚性的部分作为 spacer, 使得该分子在稀溶液和浓溶液中的行为都类似于大分子^[2]。除了能够具有优异的力学和加工性能, 超分子组装材料还可以形成具有电学特性的结构^[25], 这些超分子材料结合了聚合物和有机晶体材料的优点。聚合物体系的优点是它们便宜且便于加工, 即易于合成、调控和并入装置中。而有机材料的优点是其晶体层的高度有序, 因此其具有对电学性能至关重要的高电荷载流子 (电子和空穴) 迁移率。众多科学家都致力于将这两种材料的特点融合在一种材料中, 获得易于加工并且高度有序的分子体系, 而超分子组装材料正是有望满足这种需求的理想材料^[3]。Meijer 和 Schenning 教授课题组通过调整组装单体的成分优化材料的能量转化, 制备了一种可用作发射白光的二极管材料的超分子共聚物^[26]。如图 1.2a 所示, 描绘了超分子组装获得的光伏器件示意图。图 1.2b 和 1.2c 则展示了一种具有 p/n 异质结的光敏超分子纳米管材料, 该种材料光致电流的开关比可以达到 10^4 以上^[27]。使用超分子组装材料还可以实现对生物活性材料稳定性和动力学的高度调控^[3]。最近, Stupp 教授的课题组报道了一种超分子系统: hyaluronic acid (HA) 与 oligopeptide amphiphile, 在两者混合后, 会立即形成一个强韧的囊, 如图 1.3 所示。Stupp 及其合作者随后的研究表明, 被该自组装过程包含在囊内的人类干细胞不仅可以存活数周, 还能够分化^[28, 29]。如果将该种超分子组装过程应用于细胞治疗, 在囊内的干细胞在未达到治疗靶点前可以在囊的保护不被人体的免疫系统攻击, 当到达治疗靶点后囊将被生物降解, 从而释放干细胞来达到治疗的目的。

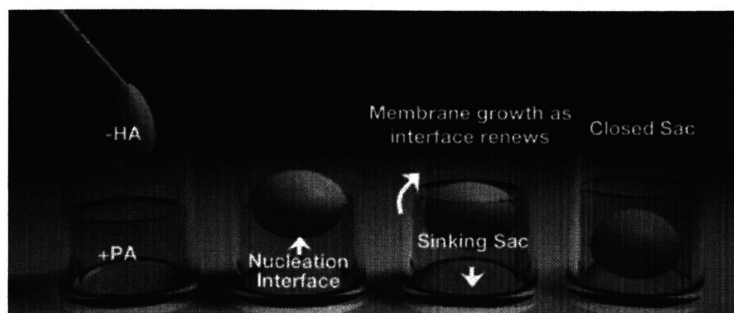


图 1.3 自封闭囊的多级自组装过程示意图。在带正电的 peptide amphiphile (PA) 溶液中加入致密的带负电荷的 hyaluronic acid (HA) 溶液后，会立即在两种液体的界面形成固定的膜。随着较重的 HA 下沉，PA 分子逐渐吞没带负电荷的 HA，从而产生封闭的囊，将 HA 溶液富集在膜内^[29]。

随着相关研究的逐步深入，超分子自组装在越来越多的领域展现出其独一无二的优势。功能性超分子自组装材料提供了一个整合有序和动力学的材料平台，可以实现对外界刺激的响应、环境适应性和自我修复能力等功能。该平台的一个重要发展方向是探索纳米结构的超分子和共价聚合物混合体系所具有的功能。类似地，最近有关半导体体系的相关研究表明耦合超分子和无机结构的材料同样具有巨大的应用潜力而亟待研究^[30]。最后，超分子组装材料也逐渐地往二维甚至三维的复杂体系发展，以在可持续性、电子和健康等新领域一展身手^[31, 32]。

1.2.2 水溶液中的超分子自组装

水中的超分子化学至今仍是一个不断发展的研究方向，因为水性介质中的非共价相互作用对于更好地理解和控制自然界中的主要过程是非常重要的。水是独一无二的^[8, 33]，它为生命提供了一个环境，并调节、管理和控制自然界中的许多过程。事实上所有的生命过程都在水溶液的环境中发生^[7]。水中的非共价相互作用具有明显的特异性，并具有独特的相互作用，如 DNA 杂交或蛋白质配体络合中涉及的非共价相互作用。水中生物结构单元之间的独特相互作用为非共价合成和超分子聚合物设计提供了强大的工具。可以合成具有生物相容性的体系是水性超分子聚合物的另一个有利特性，例如基于肽的非共价聚合物已显示出各种生物医学应用的巨大潜力^[29, 34, 35]。正因为水具有许多独特的性质，因此水不仅带来了机遇，还有挑战^[36-39]。水溶液中强烈的非共价相互作用对超分子自组装有两个重要的影响：首先，它们可以帮助实现动力学控制的自组装，基于此同一个组装基本单元可以通过不同的组装路径形成不同的结构。由于这些强烈的相互作用，水溶液中自组装过程的动力学可以足够慢，使得研究自组装过程成为可能，甚至可

以将整个自组装路径都描绘出来；其次，强相互作用导致结构较为稳定，这对于推进功能性超分子材料的应用至关重要^[7]。

水溶液中的非共价相互作用主要有亲疏水相互作用、库伦相互作用、氢键、范德瓦尔斯力。水溶液中氢键的三维网络对水介质中的非共价相互作用具有深远的影响。疏水相互作用是其中最明显的例子，这是由于氢键网络具有容纳疏水分子的特性^[40, 41]。传统上认为疏水效应是熵造成的^[7]，在这种理论下，当在水中引入疏水性溶质时，氢键的总数基本保持不变，但是为了容纳疏水分子，水分子被排列起来并丧失一定的移动性。最初认为这会在非极性基团附近形成像冰一样静态的水分子团聚，但是现代光谱技术表明这些水分子的动力学只是稍有减慢^[42]。由于移动性的丧失是熵不利的，疏水性溶质倾向于聚集并释放水合水进入溶剂中，以恢复更快的动力学和增加熵。上述情况适用于小的疏水分子，而在较大表面都具有疏水性时，情况完全不同，因为这时候疏水性溶质的加入使得溶液不能维持氢键的数目^[43]。将大的非极性基团插入水中会导致多个氢键断裂，为了使氢键断裂导致的焓变最小，疏水性溶质会发生聚集，减小与水介质接触的界面。因此，热力学研究表明，在大分子疏水表面的情况下，焓和熵都起作用，并且它们对分子表面积、形状和溶剂组成具有复杂的依赖性^[44, 45]。虽然研究影响疏水性的因素很具有挑战性，但很明显，大的非极性表面会产生强烈的疏水相互作用，这对于形成稳定的水溶性自组装体是很重要的。疏水相互作用的强度与非极性表面的大小近似线性相关^[46]。此外，对水中宏观疏水表面间吸引力的研究揭示了远大于现有理论预测的长程吸引力^[47]，这可能是较大疏水表面间结合具有快速动力学的原因。水分子与极性基团的亲水相互作用在水相超分子聚合中也是非常重要的。极性和带电基团在水介质中提供了溶解性，有助于自组装体具有一定的空间体积。此外，带有等量电荷的基团间的静电排斥抵消了疏水部分间的吸引相互作用。除了亲疏水相互作用，带电部分间基于库仑力并取决于溶剂极性的相互作用也非常强。水作为一种高极性溶剂，能屏蔽静电相互作用，大大削弱带电基团间的吸引力^[48, 49]。极性水分子也直接与带电基团产生相互作用（特定溶剂化），进一步削弱带电基团间的吸引力。多种带电物质间的多价相互作用可以增强水溶剂中的库伦吸引作用。与库伦相互作用一样，氢键在水溶剂中被大大减弱。因此，水相中的超分子自组装通常需要利用疏水屏蔽保护多价或者氢键部分。范德瓦尔斯相互作用包括不带电部分之间的偶极和伦敦色散相互作用。尽管在水中疏水效应的强度主导了聚合热力学，范德瓦尔斯相互作用也会影响非极性组装结构的结合能。 π - π 相互作用是大 π 共轭表面间范德华力的一种特殊情况^[50]。尽管 π - π 相互作用的确切来源一直存在争议^[51]，但可以确定的是富电子与贫电子 π 表面间的静电吸引力在 π -stacking中起重要作用^[51, 52]。总体而言， π - π 相互作用对非共价组装

体整体稳定性具有巨大的贡献。

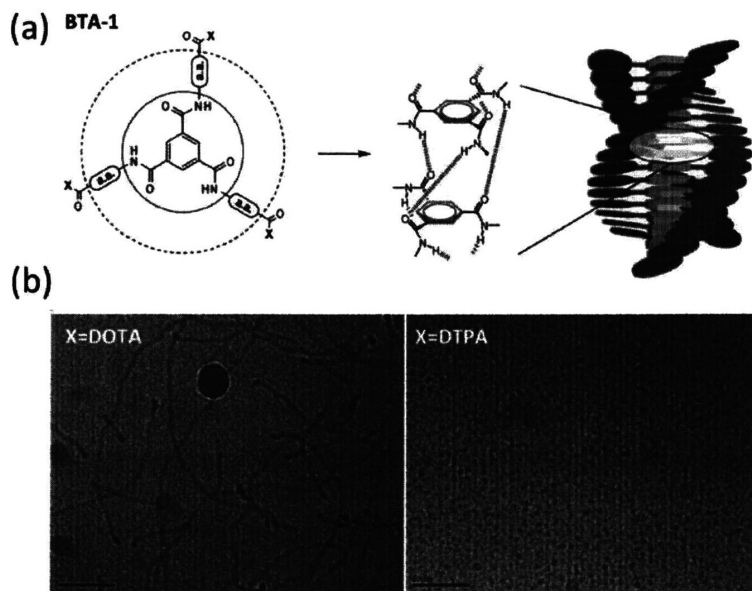


图 1.4 (a) BTA-1 的化学结构和自组装示意图。实心圆内表示疏水的 BTA 区域，虚线圆内表示 chiral amino acid (a.a) 区域。(b) BTA-1 的 Cryo-TEM 照片 (左 X = Gd(III)-DOTA, 右 X = Gd(III)-DTPA)。比例尺为 50 nm^[10]。

作为一类非常著名的超分子自组装体系，N,N',N''-trialkyl-benzene-1,3,5-tricarboxamides (BTAs) 在非极性有机溶剂中会在酰胺键间形成的氢键作用下一维堆叠形成螺旋结构^[53, 54]。为了使得 BTAs 在水相中也能发生自组装，Meijer 教授的课题组将 BTAs 分子进行如图 1.4a 所示的改进，将形成氢键的酰胺键包裹在疏水的区域中，藉由氢键、 π - π 相互作用和疏水相互作用在水相中形成超分子自组装结构。通过调节 BTAs 末端的基团可以控制其在水溶液中的自组装是否能够发生^[10]，如图 1.4b 所示。当末端基团为 DOTA 时，BTAs 分子可以产生自组装，在 Cryo-TEM 中观察到纤维状自组装结构。而当末端基团为 DTPA 时，BTAs 无法在水溶液中发生自组装，此时 Cryo-TEM 照片中只能看到以单个分子存在 BTAs。Meijer 教授课题组在水溶液中的超分子自组装相关文献表明，通过平衡偶极相互作用， π - π stacking，疏水作用和静电排斥相互作用，可以将盘状两亲分子自组装成为长度可控的螺旋状柱状聚集体。其中盘状结构单元的疏水核心决定了组装体具有高稳定性，亲水金属络合物的末端离子基团对自组装机制和形成的纳米尺度组装体的纵横比具有显著影响。末端离子基团的细微变化会导致上述几种相互作用协同性的突然丧失，库仑排斥导致组装体的生长受阻并因此形成长度尺寸不均匀的组装体，而不是细长的棒状结构^[10]。

多肽类超分子组装体因其可以合成具有生物功能和结构多样性的软物质而具有巨大的应用前景。从结构角度来看,多肽可以组装形成纤维,球体,网络,管,螺旋和更复杂的形状。Peptide amphiphiles (PAs) 是在其末端或序列中的特定残基处用疏水片段(例如脂质)修饰的肽,其作为多肽中重要的一支,具有创造具备生物功能的结构的巨大潜力。最近的研究表明,超分子系统,如 PAs,经常在自组装过程中被动力学束缚在局部最小值,这与蛋白质折叠的路径不同^[9]。此外,自组装路径可以影响 PAs 组装体的形状,内部结构和尺寸,从而影响它们的生物活性。Stupp 教授课题组研究了 PAs 自组装过程中的能量变化,其受到热能和离子强度的影响,因此改变这些参数可以让 PAs 自组装结构在动力学束缚态和热力学有利态间进行转换。研究还表明不同路径下形成的 PAs 自组装结构还具有截然相反的生物学功能:在相同的 energy landscape 下,PAs 形成的处于热力学有利态的组装体是能促进生物细胞粘附和存活的长纤维束,而处在亚稳态的组装体是阻碍细胞粘附并可导致细胞死亡的单分散纤维^[29,55]。这表明在超分子系统中,组装体的形成路径也会影响其功能,而传统的观点认为材料的功能仅由分子设计决定。

正因为水具有独特的性质(例如疏水作用等)并且水在生物系统中起关键作用,研究水溶液中的超分子自组装是很有意义的工作。事实上,自然界早已证明了水相超分子聚合功能材料不仅是可以实现,而且在许多方面都优于传统聚合物。对水相超分子聚合物日益增加的研究兴趣催生了光电学、传感、分子逻辑等多个领域的多种功能材料。生物医学应用,如组织工程、药物运输、基因转染和诊断,是水相超分子材料最具潜力的应用领域^[7]。

1.2.3 离子对超分子自组装体系的影响

生物领域作为超分子自组装材料重要的一个发展方向,其应用的环境应该是多种离子共存的水溶液。同时静电相互作用作为影响水溶液中超分子自组装的重要相互作用^[13],不同离子的存在能够调节静电相互作用,从而调节水溶液中的超分子自组装结构。超分子自组装结构在溶液中电离时,通常将体积较大的离子称为聚离子,体积较小的离子称为反离子。现实生活中酶的催化、能量物质 ATP 的合成等生命活动都依赖于某种特定的离子^[56-60],不同离子对蛋白质的盐析或溶解有不同的影响,离子的种类还会影响高电荷量聚电解质周围反离子凝聚行为^[61,62]。因此研究离子存在条件下的超分子自组装体系具有重要意义。

在过去的几十年中,离子效应引起了很多关注^[13,63,64]。尽管特异性离子效应的发现已有近百年历史,但在过去二十年中,关于特异性离子效应的文献报道才逐渐增多^[65]。离子效应在不同的体系中都具有重要的意义^[13]。尽管离子效应普遍

存在,但是在水溶液或非水溶液中对离子特异性的机制直到现在都知之甚少^[13,66]。值得注意的是,在离子特异性及离子效应对水溶液中蛋白质沉降的影响方面已经有了大量的文献报道,相应的离子序列被称为 Hofmeister 序列,如图 1.5 所示,请注意图中弱水化能力的软阳离子在左侧,强水化能力的硬阳离子在右侧,而阴离子则刚好相反^[13,14]。尽管术语“序列”意味着这是一个普遍规律,但进一步的研究表明在不同的体系中,Hofmeister 序列不是完全一致的,并且也有文献报道了反向 Hofmeister 序列的存在^[13,66]。

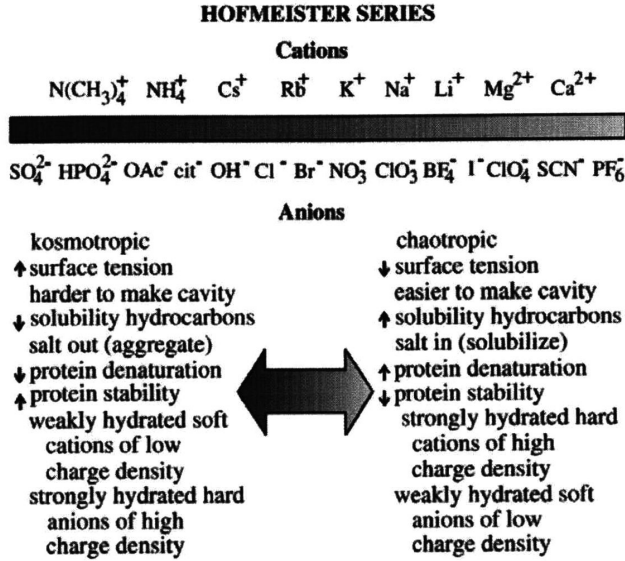


图 1.5 典型的 Hofmeister 序列^[14]。

为了解释离子特异性的来源,历史上提出了很多模型,然而至今仍然没有一个模型能完整地解释离子特异性的机理。在平均场理论的框架内,离子效应通常被认为会引起双电层的压缩和反离子的凝聚^[67-69]。虽然平均场理论能够解释一定的离子效应,但是该理论过于粗糙,不能很好地描述离子特异性的现象。备受争议的水化理论认为离子对周围的溶剂分子具有一定的吸引力,从而形成水化层。在该过程中,离子和非电解质分子(包括溶解的气体分子)竞争相同的溶剂分子,因此非电解质的水化和溶解度降低,导致溶质析出。溶质是否会析出取决于离子和非电解质分子水化能力的强弱。该理论的缺点是假设每个离子都只能束缚一定数量的水分子,因此没有考虑离子对溶液中其余溶剂分子的影响,最重要的是该模型无法解释盐溶现象^[13]。

Collins 提出的模型被称为“亲水匹配理论”。该模型首先将离子近似为中心具有点电荷的球体。对于小离子的情况,其周围的水分子会紧密结合在离子周围

从而形成水化层（这时候将离子看成是硬球或者是 kosmotropes），而对于体积较大的离子，水化层只会松散地结合在离子表面（这时候将离子看成是软的或者是 chaotropes）。这两种情况的区别取决于离子-水相互作用和水-水相互作用的相对强弱，如图 1.6a 所示。为了解释不同类型的相互作用，Collins 进而假设两个具有相反电荷的强水化能力小离子会具有非常强的相互吸引。因此，它们可以结合在一起形成直接离子对并排除它们之间的水化层。在弱水化能力的相对软离子的情况下，虽然它们之间的静电吸引力比 kosmotropes 之间的静电吸引力小得多，然而这时候两个离子上的水化层是很松散的，以至于 chaotropic 的离子间也可以形成直接离子对，同时排除它们之间的水化层。而当两个带相反电荷的离子中，一个是硬离子，另一个是软离子的时候，软离子的吸引力无法使硬离子失去水化层，这时候软、硬离子间总是存在水化层，不能形成强离子对，如图 1.6b 所示^[14, 15, 70]。

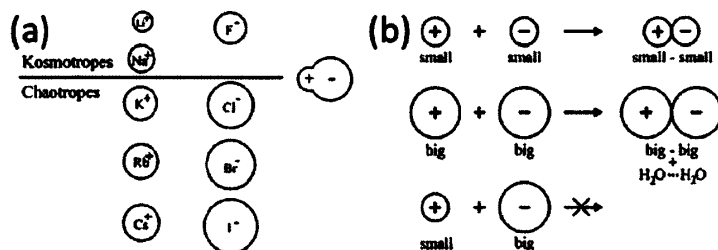


图 1.6 (a) 将 IA 族的阳离子和 VIIA 族的卤素阴离子分成具有强水化能力的 kosmotropes 和弱水化能力的 chaotropes，离子大小大致按比例绘制。(b) 离子大小控制带相反电荷离子形成离子对的趋势。带相反电荷的小离子在水溶液中自发形成离子对；带相反电荷的大离子在水溶液中也自发形成离子对；带相反电荷但大小不匹配的离子不会在水溶液中自发形成离子对^[15, 70]。

除了离子特异性外，近来一些研究表明离子可以诱导更加复杂的相互作用^[18-21]。作为体系中的重要组成部分，当存在着离子时，其有很大的可能会影响体系中的各种有序状态。当具有高表面电荷量的聚离子间距很小时，反离子可能还可以诱导相似电荷吸引的现象。虽然针对该类现象现已提出了 Winger 晶体（静态）、动态反离子波动（动态）、电荷密度波（兼具动态与静态）等模型，但是仍需进一步的深入研究相关模型的可行性^[16-18]。由于离子效应广泛地存在于生命体系的水溶液环境中，因此对离子效应的相关研究还可能对深入理解蛋白质、DNA 等生物自组装体的折叠有重要的意义。

1.3 液晶有序

1.3.1 液晶简介

对称性和机械性能介于结晶固体和各向同性液体之间的物质状态称为液晶 (LC) [71-74]。晶体和液体之间的基本区别在于晶体中的分子是有序的,而在液体中则是无序的。晶体中的有序通常包括位置有序和取向有序,例如分子被约束在晶格中的特定位置并且它们的分子轴指向特定的方向。与此相反,液体中的分子在整个样品容器中自由扩散,分子轴的指向无序。X 射线实验表明液晶具有晶体的一些有序特征,而液晶的流动性则表明液晶中还具有液体的一些无序特征。液晶分子可以像液体分子一样扩散,但它们还会保持一定程度的取向有序,有时也具有一些位置有序。

液晶材料通常可具有各种类型的分子结构。这些分子结构的共同之处在于它们是各向异性的[71]。液晶分子的形状通常是分子的一个轴与另外两个轴不同或分子的不同部分具有不同的溶解性。从分子结构来看,液晶可分为棒状、盘状和介于两者之间的条状这三种类型[71]。棒状分子形成的液晶通常称为 calamitics,液晶分子中至少应当有相当一部分是刚性的,因为它必须保持细长的形状以产生有利于取向有序的相互作用。盘状分子形成的液晶被称为 discotics[75],同样的,分子中心的刚性部分也是必不可少的。按照产生介观相变的方法,液晶可以分为热致液晶和溶致液晶两种类型[71]。热致液晶仅仅通过热过程就能实现介观相变,而溶致液晶主要受到溶剂的影响。在生命系统中可以找到很多的溶致液晶体系。既能为膜蛋白和内部的细胞器提供支撑又能将细胞与周围环境分离的细胞膜就属于溶致层状液晶相。正因为液晶体系融合了结晶固体和各向同性液体的部分特征,才能为细胞膜提供如此独特的性质[76]。生物学和溶致液晶的联系不仅仅只有细胞膜,作为储存遗传信息的重要物质, DNA 也属于溶致液晶体系。除此之外还有各种相关洗涤剂的溶液等都属于溶致液晶的范畴。常见的溶致液晶分子为两亲分子,根据两亲分子浓度的不同,通常会历经 micellar cubic phase、hexagonal columnar phase、lamellar phase、bicontinuous cubic phase、reverse hexagonal columnar phase 等不同的介观相[77]。如图 1.7 所示是常见的两亲性分子溶致液晶相图。在临界 micelle 浓度 (cmc) 以上,两亲性分子会形成球形或圆柱形 micelle。当浓度升高时,这些 micelle 可以聚集形成六方相或者层状相的液晶相。而当浓度更高时,体系会形成 inverted phase。在 micelle 和六方相或层状相的液晶时,两亲性分子的疏水部分总倾向于藏匿在 micelle 内部,从而减少与溶剂的接触。而在 inverted phase 区域则恰恰相反,这时候疏水部分反而暴露在溶剂中[78, 79]。

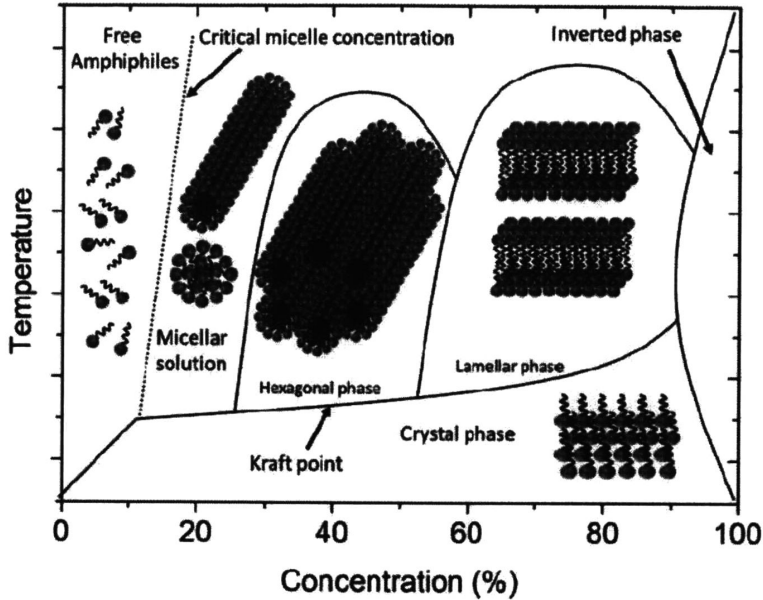


图 1.7 常见两亲表面活性剂在各向同性溶剂中的相图^[78]。

基于其独特的结构和性质，液晶在生活中具有极其广泛的应用。对于热致液晶，最广泛的应用就是液晶显示器和各种光电器件，这依赖于电场存在与否时热致液晶物质的光电性质。在未来属于显示的时代，热致液晶将发挥越来越重要的作用。而对于溶致液晶，基于两亲分子同时具有亲疏水性的特质，常见的应用是洗涤剂两亲分子的溶液。而由于生命体系中存在着大量的溶致液晶体系，因此溶致液晶体系在药物运输、靶向治疗等生命领域还具有巨大的应用潜力。

1.3.2 液晶柱状相有序研究

刚性棒如何自发形成有序排列结构是一个悠久而复杂的科学问题。体积排斥理论可以成功解释刚性棒液晶相的形成^[80,81]。该理论将刚性棒分子抽象成长度为 L ，直径为 D 的圆柱体，并且 $L \gg D$ ，当两个刚性棒的排斥体积（注意排斥体积并不等于实际的刚性棒体积）相互交叠时，刚性棒间将会产生强烈的相互作用。 $isotropic-nematic$ 相转变来源于取向熵和堆叠熵的竞争结果。在低浓度时，取向熵占主导，当溶液内刚性棒为 $isotropic$ 分布时，体系的取向熵最大。而在高浓度时，堆叠熵占主导，此时更倾向于形成 $nematic$ 相^[81]。当考虑上体系中的刚性棒长度具有分散性的时候，Vroege 认为下式能够在一定程度上给出 $isotropic-nematic$ 相变的临界体积分数信息^[81]：

$$\phi^* = \frac{4D}{L^w} \propto \frac{1}{M^w} \quad (1.1)$$

其中 \bar{L}^w 和 \bar{M}^w 分别是重均长度和重均分子量。

在体积排斥理论中,只考虑了刚性棒粒子的 hard-core 相互作用。对于均匀带电的刚性棒,可以用有效带电半径等效棒之间的静电相互作用,从而将情况简化为不带电的情况^[81]。但是近来越来越多的实验结果表明,很多时候所研究的体系并不能简单地用排斥体积理论和有效带电半径等效进行处理。例如刚性棒表面电荷量非常大时,有可能发生电荷反转的现象^[82,83]。而当相邻带电刚性棒彼此间靠得非常近,并且电荷沿棒轴向方向不是均匀分布,而是具有一个电荷密度分布时,有理论和实验报道了相邻棒间能观察到相似电荷吸引和所谓的角向关联现象^[18,84,85]。这些精细而复杂的相互作用有可能给刚性棒液晶引入一系列更加复杂的中间相^[85-87]。显然这些现象已经超出了体积排斥理论和平均场理论的适用范围。那么当刚性棒表面具有大量电荷并且表面电荷具有一定分布时,该电荷分布是如何影响自发形成的有序排列结构仍有待研究。

另外,排斥体积理论只解释了液晶 nematic 相的形成,而没有解释更高有序结构形成的原因。例如液晶柱状相如何进一步有序排列形成柱状晶体相仍有待研究。三维有序的柱状晶体相在溶致液晶中鲜见报道^[88]。现有的溶致液晶研究中,三维有序的实现通常通过网络和球状粒子的有序形成^[74,77],缺乏通过调节体系浓度直接形成柱状晶体相的相关报道。现有报道的柱状晶体相主要发生在热致液晶和 DNA、fd 病毒等生物体系中。对于生物体系的样品,通常需要经过脱水处理等降低水含量的过程才能够获得从柱状相到柱状晶体相这样一个二维有序到三维有序的转变^[89-92]。因此研究溶致液晶中二维有序的液晶柱状相如何演化成为三维有序的柱状晶体相能够增进对液晶有序甚至是刚性棒物体自发有序的理解。

1.4 本论文的研究内容和意义

历经多年的发展,超分子自组装材料以其易于合成、兼具结构有序与动态响应的特点已经在众多研究领域扮演举足轻重的角色。随着对超分子自组装体系研究的深入,人们对超分子自组装过程与原理的理解越来越深刻。然而现有超分子自组装相关研究多数集中于超分子自组装形成纤维、纳米管等初级自组装结构的机理研究,而初级自组装结构如何进一步形成具有更有序结构的研究相对较少。另外现有的超分子自组装结构大都集中于构建一维或者二维的有序结构,而三维有序的超分子自组装柱状相的相关报道较少。基于以上超分子自组装研究现状,本文将所在课题组自主合成的离子型芳香低聚酰胺超分子作为研究对象,利用同步辐射 X 射线小角度、中角度散射,冷冻透射电子显微镜,核磁共振氢谱等实验手段,研究水溶液中芳香低聚酰胺超分子的多级自组装过程及其形成的液晶柱状

相中的二维有序到三维有序转变过程。本文的研究内容具体有以下两个部分：

(1) 利用在线同步辐射 X 射线小角度散射、冷冻电镜、傅里叶红外光谱、紫外-可见光吸收光谱、液态核磁共振氢谱等手段研究芳香低聚酰胺超分子在水溶液中的多级自组装过程，并简单研究了温度对该过程的影响。研究表明，芳香低聚酰胺超分子在水溶液中会快速形成直径约为 15 nm 的管状初级自组装结构。伴随着管状结构的出现，还可以观察到具有相似直径的环状结构，管状结构可能由环状结构堆叠形成。这些管状自组装结构会进一步有序排列形成液晶六方柱状相。在液晶柱状相形成之前，溶液中会先形成有序度较低的中间态。低浓度时液晶相的形成需要一定的诱导期，而高浓度时液晶相的形成几乎不需要诱导期。在浓度为 4 wt% 时存在一个最优温度，在该温度下，芳香低聚酰胺分子形成液晶柱状相的速率达到最大。

(2) 利用同步辐射 X 射线小角度、中角度散射，冷冻电镜研究了芳香低聚酰胺分子形成的多级自组装结构。研究表明，芳香低聚酰胺分子形成的管状初级自组装结构会在所有浓度下都形成液晶六方柱状相。然而随着浓度的升高，相邻管状自组装结构会逐渐地互相锁住，使得低浓度下的液晶柱状相在高浓度下演变为柱状晶体相。该溶致液晶柱状相中二维有序到三维有序的转变使得在高浓度时可以观察到柱状晶体相的纤维衍射信号。

通过本文的研究，我们希望能促进对超分子多级自组装的理解，特别是对初级自组装结构进一步形成更高有序结构过程的理解，从而为利用超分子自组装策略构建高度有序新型材料提供一定的借鉴意义。

参考文献

- [1] Jean-Marie Lehn. Supramolecular chemistry—scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1988, 27(1): 89-112
- [2] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp. Functional Supramolecular Polymers[J]. *Science*. 2012, 335(6070): 813-817
- [3] Tom F. A. De Greef, Maarten M. J. Smulders, Martin Wolfs, Albert P. H. J. Schenning, Rint P. Sijbesma, E. W. Meijer. Supramolecular polymerization[J]. *Chemical Reviews*. 2009, 109(11): 5687-5754
- [4] Samuel I. Stupp, Liam C. Palmer. Supramolecular chemistry and self-assembly in organic materials design[J]. *Chemistry of Materials*. 2014, 26(1): 507-518
- [5] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma. Supramolecular polymers[J]. *Chemical Reviews*. 2001, 101(12): 4071-4098
- [6] Feihe Huang, Eric V. Anslyn. Introduction: supramolecular chemistry[J]. *Chemical Reviews*. 2015, 115(15): 6999-7000
- [7] Elisha Krieg, Maartje M. C. Bastings, Pol Besenius, Boris Rybtchinski. Supramolecular polymers in aqueous media[J]. *Chemical Reviews*. 2016, 116(4): 2414-2477
- [8] Gennady V. Oshovsky, David N. Reinhoudt, Willem Verboom. Supramolecular chemistry in water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, 46(14): 2366-2393
- [9] Mark P. Hendricks, Kohei Sato, Liam C. Palmer, Samuel I. Stupp. Supramolecular assembly of peptide amphiphiles[J]. *Accounts of Chemical Research*. 2017, 50(10): 2440-2448
- [10] Pol Besenius, Giuseppe Portale, Paul H. H. Bomans, Henk M. Janssen, Anja R. A. Palmans, E. W. Meijer. Controlling the growth and shape of chiral supramolecular polymers in water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2010, 107(42): 17888-17893
- [11] Christianus M. A. Leenders, Matthew B. Baker, Imke A. B. Pijpers, René P. M. Lafleur, Lorenzo Albertazzi, Anja R. A. Palmans, E. W. Meijer. Supramolecular polymerisation in water; elucidating the role of hydrophobic and hydrogen-bond interactions[J]. *Soft Matter*. 2016, 12(11): 2887-2893
- [12] Paul S. Cremer, Amar H. Flood, Bruce C. Gibb, David L. Mobley. Collaborative routes to clarifying the murky waters of aqueous supramolecular chemistry[J]. *Nature Chemistry*. 2017, 10: 8-16
- [13] Pierandrea Lo Nostro, Barry W. Ninham. Hofmeister phenomena: an update on ion specificity

- in biology[J]. *Chemical Reviews*. 2012, 112(4): 2286-2322
- [14] Werner Kunz. Specific ion effects in colloidal and biological systems[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2010, 15(1): 34-39
- [15] Kim D. Collins. Charge density-dependent strength of hydration and biological structure[J]. *Biophysical Journal*. 1997, 72(1): 65-76
- [16] B. I. Shklovskii. Wigner crystal model of counterion induced bundle formation of rodlike polyelectrolytes[J]. *Physical Review Letters*. 1999, 82(16): 3268-3271
- [17] A. A. Kornyshev, S. Leikin. Electrostatic zipper motif for DNA aggregation[J]. *Physical Review Letters*. 1999, 82(20): 4138-4141
- [18] Thomas E. Angelini, Hongjun Liang, Willy Wriggers, Gerard C. L. Wong. Like-charge attraction between polyelectrolytes induced by counterion charge density waves[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2003, 100(15): 8634-8637
- [19] B. Y. Ha, Andrea J. Liu. Counterion-mediated attraction between two like-charged rods[J]. *Physical Review Letters*. 1997, 79(7): 1289-1292
- [20] Alexander P. Lyubartsev, Jay X. Tang, Paul A. Janmey, Lars Nordenskiöld. Electrostatically induced polyelectrolyte association of rodlike virus particles[J]. *Physical Review Letters*. 1998, 81(24): 5465-5468
- [21] Jay X. Tang, Paul A. Janmey, Alexander Lyubartsev, Lars Nordenskiöld. Metal ion-induced lateral aggregation of filamentous viruses fd and M13[J]. *Biophysical Journal*. 2002, 83(1): 566-581
- [22] Douglas Philp, J. Fraser Stoddart. Self-assembly in natural and unnatural systems[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1996, 35(11): 1154-1196
- [23] Jeffrey D. Hartgerink, Juan R. Granja, Ronald A. Milligan, M. Reza Ghadiri. Self-assembling peptide nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 1996, 118(1): 43-50
- [24] Shuguang Zhang. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly[J]. *Nature Biotechnology*. 2003, 21: 1171-1178
- [25] Freek J. M. Hoeben, Pascal Jonkheijm, E. W. Meijer, Albertus P. H. J. Schenning. About supramolecular assemblies of π -conjugated systems[J]. *Chemical Reviews*. 2005, 105(4): 1491-1546
- [26] Robert Abbel, Christophe Grenier, Maarten J. Pouderoijen, Jan W. Stouwdam, Philippe E. L. G. Leclère, Rint P. Sijbesma, E. W. Meijer, Albertus P. H. J. Schenning. White-light emitting hydrogen-bonded supramolecular copolymers based on π -conjugated oligomers[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, 131(2): 833-843

- [27] Yohei Yamamoto, Takanori Fukushima, Yuki Suna, Noriyuki Ishii, Akinori Saeki, Shu Seki, Seiichi Tagawa, Masateru Taniguchi, Tomoji Kawai, Takuzo Aida. Photoconductive coaxial nanotubes of molecularly connected electron donor and acceptor layers[J]. *Science*. 2006, 314(5806): 1761-1764
- [28] Ramille M. Capito, Helena S. Azevedo, Yuri S. Velichko, Alvaro Mata, Samuel I. Stupp. Self-assembly of large and small molecules into hierarchically ordered sacs and membranes[J]. *Science*. 2008, 319(5871): 1812-1816
- [29] Honggang Cui, Matthew J. Webber, Samuel I. Stupp. Self-assembly of peptide amphiphiles: From molecules to nanostructures to biomaterials[J]. *Peptide Science*. 2010, 94(1): 1-18
- [30] Marina Sofos, Joshua Goldberger, David A. Stone, Jonathan E. Allen, Qing Ma, David J. Herman, Wei-Wen Tsai, Lincoln J. Lauhon, Samuel I. Stupp. A synergistic assembly of nanoscale lamellar photoconductor hybrids[J]. *Nature Materials*. 2008, 8: 68-75
- [31] Dorota I. Rozkiewicz, Benjamin D. Myers, Samuel I. Stupp. Interfacial self-assembly of cell-like filamentous microcapsules[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011, 50(28): 6324-6327
- [32] Qigang Wang, Justin L. Mynar, Masaru Yoshida, Eunji Lee, Myongsoo Lee, Kou Okuro, Kazushi Kinbara, Takuzo Aida. High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder[J]. *Nature*. 2010, 463: 339
- [33] Philip Ball. H₂O: a biography of water[M]. Phoenix Press: London, 2000.
- [34] Ruijiao Dong, Yongfeng Zhou, Xiaohua Huang, Xinyuan Zhu, Yunfeng Lu, Jian Shen. Functional supramolecular polymers for biomedical applications[J]. *Advanced Materials*. 2015, 27(3): 498-526
- [35] Samuel I. Stupp. Self-assembly and biomaterials[J]. *Nano Letters*. 2010, 10(12): 4783-4786
- [36] David Chandler. Hydrophobicity: two faces of water[J]. *Nature*. 2002, 417(6888): 491-491
- [37] Ralf Ludwig. Water: from clusters to the bulk[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2001, 40(10): 1808-1827
- [38] Damien Laage, James T. Hynes. A molecular jump mechanism of water reorientation[J]. *Science*. 2006, 311(5762): 832-835
- [39] Philip Ball. How to keep dry in water[J]. *Nature*. 2003, 423(6935): 25-26
- [40] Wilfried Blokzijl, Jan B. F. N. Engberts. Hydrophobic effects. opinions and facts[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1993, 32(11): 1545-1579
- [41] Noel T. Southall, Ken A. Dill, A. D. J. Haymet. A view of the hydrophobic effect[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002, 106(3): 521-533
- [42] Philip Ball. Water as an active constituent in cell biology[J]. *Chemical Reviews*. 2008, 108(1):

74-108

- [43] David Chandler. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly[J]. *Nature*. 2005, 437(7059): 640-647
- [44] Peter A. Korevaar, Charley Schaefer, Tom F. A. de Greef, E. W. Meijer. Controlling chemical self-assembly by solvent-dependent dynamics[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, 134(32): 13482-13491
- [45] Elisha Krieg, Haim Weissman, Eyal Shimoni, Alona Bar On, Boris Rybtchinski. Understanding the effect of fluorocarbons in aqueous supramolecular polymerization: ultrastrong noncovalent binding and cooperativity[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2014, 136(26): 9443-9452
- [46] Charles Tanford. Interfacial free energy and the hydrophobic effect[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 1979, 76(9): 4175-4176
- [47] Emily E. Meyer, Kenneth J. Rosenberg, Jacob Israelachvili. Recent progress in understanding hydrophobic interactions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2006, 103(43): 15739-15746
- [48] Thomas H. Rehm, Carsten Schmuck. Ion-pair induced self-assembly in aqueous solvents[J]. *Chemical Society Reviews*. 2010, 39(10): 3597-3611
- [49] Hans-Jörg Schneider. Linear free energy relationships and pairwise interactions in supramolecular chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*. 1994, 23(4): 227-234
- [50] Stefan Grimme. Do special noncovalent π - π stacking interactions really exist?[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008, 47(18): 3430-3434
- [51] Christopher A. Hunter, Jeremy K. M. Sanders. The nature of pi-pi interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 1990, 112(14): 5525-5534
- [52] Chelsea R. Martinez, Brent L. Iverson. Rethinking the term "pi-stacking"[J]. *Chemical Science*. 2012, 3(7): 2191-2201
- [53] Maarten M. J. Smulders, Albertus P. H. J. Schenning, E. W. Meijer. Insight into the mechanisms of cooperative self-assembly: the "sergeants-and-soldiers" principle of chiral and achiral C3-symmetrical discotic triamides[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, 130(2): 606-611
- [54] Seda Cantekin, Tom F. A. de Greef, Anja R. A. Palmans. Benzene-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*. 2012, 41(18): 6125-6137
- [55] Faifan Tantakitti, Job Boekhoven, Xin Wang, Roman V. Kazantsev, Tao Yu, Jiahe Li, Ellen Zhuang, Roya Zandi, Julia H. Ortony, Christina J. Newcomb, Liam C. Palmer, Gajendra S.

- Shekhawat, Monica Olvera de la Cruz, George C. Schatz, Samuel I. Stupp. Energy landscapes and functions of supramolecular systems[J]. *Nature Materials*. 2016, 15: 469-477
- [56] Shi-Jie Chen. RNA folding: conformational statistics, folding kinetics, and ion electrostatics[J]. *Annual Review of Biophysics*. 2008, 37(1): 197-214
- [57] David E. Draper. RNA folding: thermodynamic and molecular descriptions of the roles of ions[J]. *Biophysical Journal*. 2008, 95(12): 5489-5495
- [58] Zhi-Jie Tan, Shi-Jie Chen. Predicting electrostatic forces in RNA folding[J]. *Methods in Enzymology*. 2009, 469: 465-487
- [59] Michael J. Page, Enrico Di Cera. Role of Na⁺ and K⁺ in enzyme function[J]. *Physiological Reviews*. 2006, 86(4): 1049-1092
- [60] J. F. Kachmar, P. D. Boyer. Kinetic analysis of enzyme reactions II. The potassium activation and calcium inhibition of pyruvic phosphoferase[J]. *Journal of Biological Chemistry*. 1953, 200(2): 669-682
- [61] Jan Heyda, Joachim Dzubiella. Ion-specific counterion condensation on charged peptides: Poisson–Boltzmann vs. atomistic simulations[J]. *Soft Matter*. 2012, 8(36): 9338-9344
- [62] Piotr Batys, Sohvi Luukkonen, Maria Sammalkorpi. Ability of the Poisson–Boltzmann equation to capture molecular dynamics predicted ion distribution around polyelectrolytes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017, 19(36): 24583-24593
- [63] Yizhak Marcus. Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking[J]. *Chemical Reviews*. 2009, 109(3): 1346-1370
- [64] Nico F. A. van der Vegt, Kristoffer Haldrup, Sylvie Roke, Junrong Zheng, Mikael Lund, Huib J. Bakker. Water-mediated ion pairing: occurrence and relevance[J]. *Chemical Reviews*. 2016, 116(13): 7626-7641
- [65] Philip Ball, John E. Hallsworth. Water structure and chaotropicity: their uses, abuses and biological implications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, 17(13): 8297-8305
- [66] Pavel Jungwirth, Paul S. Cremer. Beyond Hofmeister[J]. *Nature Chemistry*. 2014, 6: 261
- [67] Ningdong Huang, Jiaojiao Tao, Shenghui Wei, Mingming Chen, Chengsha Wei, Liangbin Li. Counter-ion specificity explored in abnormal expansion of supra-molecular aggregates in aqueous solution of alkaline metal salts[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2015, 143(11): 114901
- [68] Ben O’Shaughnessy, Qingbo Yang. Manning–Oosawa counterion condensation[J]. *Physical Review Letters*. 2005, 94(4): 048302
- [69] Gerald S. Manning. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1969, 51(3): 924-933

- [70] Kim D. Collins. Ions from the Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process[J]. *Methods*. 2004, 34(3): 300-311
- [71] Shri Singh. Phase transitions in liquid crystals[J]. *Physics Reports*. 2000, 324(2-4): 107-269
- [72] John W. Goodby, Isabel M. Saez, Stephen J. Cowling, Verena Görtz, Michael Draper, Alan W. Hall, Susan Sia, Guirac Cosquer, Seung Eun Lee, E. Peter Raynes. Transmission and amplification of information and properties in nanostructured liquid crystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008, 47(15): 2754-2787
- [73] Takashi Kato, Junya Uchida, Takahiro Ichikawa, Takeshi Sakamoto. Functional liquid crystals towards the next generation of materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018, 57(16): 4355-4371
- [74] Carsten Tschierske. Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013, 52(34): 8828-8878
- [75] Sabine Laschat, Angelika Baro, Nelli Steinke, Frank Giesselmann, Constanze Hägele, Giusy Scalia, Roxana Judele, Elisabeth Kapatsina, Sven Sauer, Alina Schreivogel, Martin Tosoni. Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, 46(26): 4832-4887
- [76] Jan P. F. Lagerwall, Giusy Scalia. A new era for liquid crystal research: applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology[J]. *Current Applied Physics*. 2012, 12(6): 1387-1412
- [77] Lyotropic liquid crystals and the structure of biomembranes[M]. Friberg, S., Eds.; American Chemical Society: 1976; Vol. 152.
- [78] Ingo Dierking, Shakhawan Al-Zangana. Lyotropic liquid crystal phases from anisotropic nanomaterials[J]. *Nanomaterials*. 2017, 7(10): 305
- [79] Peter S. Pershan. Lyotropic liquid crystals[J]. *Physics Today*. 1982, 35(5): 34-39
- [80] Lars Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1949, 51(4): 627-659
- [81] G. J. Vroege, H. N. W. Lekkerkerker. Phase-transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid-crystals[J]. *Reports on Progress in Physics*. 1992, 55(8): 1241-1309
- [82] Thomas E. Angelini, Ramin Golestanian, Robert H. Coridan, John C. Butler, Alexandre Beraud, Michael Krisch, Harald Sinn, Kenneth S. Schweizer, Gerard C. L. Wong. Counterions between charged polymers exhibit liquid-like organization and dynamics[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2006, 103(21): 7962-7967
- [83] Tomislav Kremer, Davor Kovačević, Jasmina Salopek, Josip Požar. Conditions leading to polyelectrolyte complex overcharging in solution: complexation of poly(acrylate) anion with

- poly(allylammonium) cation[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(22): 8672-8685
- [84] Alexei A. Kornyshev, Dominic J. Lee, Sergey Leikin, Aaron Wynveen, Steven B. Zimmerman. Direct observation of azimuthal correlations between DNA in hydrated aggregates[J]. *Physical Review Letters*. 2005, 95(14): 148102
- [85] Alexei A. Kornyshev, Dominic J. Lee, Sergey Leikin, Aaron Wynveen. Structure and interactions of biological helices[J]. *Reviews of Modern Physics*. 2007, 79(3): 943-996
- [86] H. M. Harreis, A. A. Kornyshev, C. N. Likos, H. Lowen, G. Sutmann. Phase behavior of columnar DNA assemblies[J]. *Physical Review Letters*. 2002, 89(1): 018303
- [87] Laura Rudd, Dominic J. Lee, Alexei A. Kornyshev. On the physical nature of mesophases of guanosine gels[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2006, 8(37): 4347-4358
- [88] Ernest Fontes, Paul A. Heiney, Wim H. de Jeu. Liquid-crystalline and helical order in a discotic mesophase[J]. *Physical Review Letters*. 1988, 61(10): 1202-1205
- [89] R. Langridge, H. R. Wilson, C. W. Hooper, M. H. F. Wilkins, L. D. Hamilton. The molecular configuration of deoxyribonucleic acid I. X-ray diffraction study of a crystalline form of the lithium salt[J]. *Journal of Molecular Biology*. 1960, 2(1): 19-37
- [90] R. Langridge, D. A. Marvin, W. E. Seeds, H. R. Wilson, C. W. Hooper, M. H. F. Wilkins, L. D. Hamilton. The molecular configuration of deoxyribonucleic acid II. Molecular models and their fourier transforms[J]. *Journal of Molecular Biology*. 1960, 2(1): 38-64
- [91] D. A. Marvin, M. Spencer, M. H. F. Wilkins, L. D. Hamilton. The molecular configuration of deoxyribonucleic acid III. X-ray diffraction study of the C form of the lithium salt[J]. *Journal of Molecular Biology*. 1961, 3(5): 547-565
- [92] Eric Grelet. Hexagonal order in crystalline and columnar phases of hard rods[J]. *Physical Review Letters*. 2008, 100(16): 168301

此页不缺内容

第2章 超分子溶致液晶相的原位研究

2.1 引言

由非共价相互作用驱动的超分子自组装能够在不同尺度下构筑有序功能结构，并且为合成材料的合理设计提供潜在的解决方案^[1-7]。在超分子的多级自组装过程中，分子单体首先会自组装形成初级的自组装结构，然后再进一步组装形成更加有序的高级组装结构。上述超分子多级自组装过程的一个典型例子是一维超分子聚集体在体积排除效应和静电相互作用的共同作用下形成的液晶相^[8-12]。关于该类超分子初级自组装形成一维超分子聚集体的机理研究已经被广泛地报道^[13-20]，然而初级自组装结构进一步组装形成液晶相的机理尚待探索，特别是关于液晶相形成路径方面的研究更加匮乏。现有的研究表明液晶相形成路径对于最终有序相的结构、功能有着至关重要的影响^[21-23]。研究超分子初级自组装过程通常只需要考虑单体分子间的相互作用，然而对高级有序结构形成路径的研究却要考虑基于初级聚集体间相互作用和热力学的能级和相图。为了更加深入地理解超分子多级自组装过程中高级有序结构的形成路径，我们可以类比学习结晶等类似自发有序过程中对于有序结构形成路径的研究。事实上，尽管不同体系所研究的对象在化学结构上有一定差异，然而在不同体系中研究结晶和自组装的文献都基于各自体系中的非经典结晶过程提出了彼此类似的观点^[23-26]。

经典结晶模型中假设热力学稳定相会直接形成，故也称为一步结晶理论，其提供了一个可以成功解释大量实验现象的理论框架^[27-32]。但近来一些研究表明在部分体系中一步结晶理论不再适用，因此提出了非经典的晶体有序结构形成路径，比如两步甚至多步结晶的观点^[33-36]。这些研究认为在结晶和自组装等有序结构形成的过程中，不会直接形成稳定的晶体相，而是会先形成动力学上有利的亚稳相作为中间态。这些研究表明在溶液中的结晶很大程度上依赖于包含有亚稳相的相图，而两步结晶过程在溶液结晶中是一个非常普遍的现象^[23, 33, 35, 37-39]。类似的多步形成高级有序结构的过程在水凝胶（hydrogels）和两亲肽分子（peptide amphiphiles）中都已有报道^[21, 40-45]。Peptide amphiphiles 的系列研究表明，peptide amphiphiles 在初级自组装形成纤维后，还会进一步有序排列形成纤维束，其形态结构与功能均会受到形成路径的影响^[21, 40]。通过调节热能和离子强度可以在纤维束的热力学有利态（thermodynamically favored states）和动力学上被困住的状态（kinetically trapped states）间相互转化。这些状态可以通过纳米结构的一些形状结构参数来区分，例如形状和内部结构^[21, 40]。此外，很多由胶体和多肽等材料制

成的具有陈化时间的水凝胶也具有多级的自组装结构^[43-45]。然而，这些关于水凝胶和 peptide amphiphiles 的研究中仍然缺乏多步形成液晶相等高级有序结构的原位实验证据。前期研究表明离子型芳香低聚酰胺分子 $P_7(\text{COONa})_3$ 在水溶液中可以通过非共价相互作用自组装形成管状初级自组装结构，这些管状自组装结构会进一步有序排列形成液晶柱状相^[9,46,47]，本章通过同步辐射原位 X 射线小角散射和冷冻电镜等实验方法，以 $P_7(\text{COONa})_3$ 为研究体系，原位观测到了超分子多级自组装形成溶致液晶相过程中的多步结晶路径，并简单研究了温度对该多级自组装过程的影响。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂与样品制备

实验中使用的 $P_7(\text{COOH})_3$ 和 $P_7(\text{COONa})_3$ 粉末样品为课题组自主合成^[9]，其分子式分别如图 2.1a、2.1b 所示。傅里叶红外光谱实验中制备固体样品用到的溴化钾 (KBr, 分析纯) 购于国药集团化学试剂有限公司。KBr 在使用前需在 120 °C 下烘 12 h 以除去水分，并且充分研磨成粉末。紫外-可见光吸收光谱实验中的二甲基亚砜 (DMSO, 分析纯) 购于国药集团化学试剂有限公司并直接使用。核磁共振氢谱实验中使用的重水 ($\text{D}_2\text{O} + 0.05 \text{ wt}\% \text{ TSP-d}_4$) 购于 Sigma-Aldrich 公司。实验中使用的去离子水由国家同步辐射实验室提供。

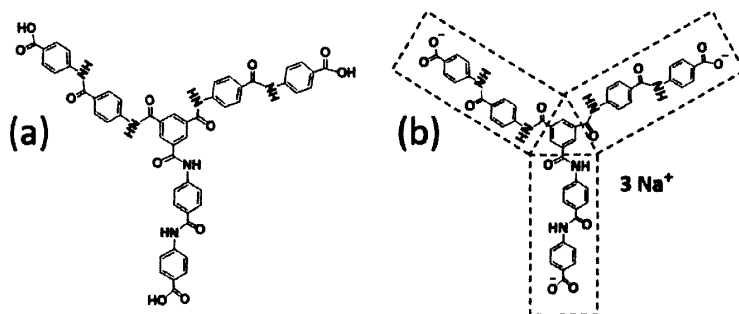


图 2.1 (a) $P_7(\text{COOH})_3$ 分子和 (b) $P_7(\text{COONa})_3$ 分子结构式。 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子的直径约为 3 nm，(b) 中虚线框示意 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子的 3 个平面近刚性臂。

将不同质量的 $P_7(\text{COONa})_3$ 粉末溶解于去离子水中，可制得不同质量分数的样品溶液。将 $P_7(\text{COONa})_3$ 和 KBr 按照 1:100 的质量比进行混合，然后在 7 MPa 的压力下压制 10 分钟，制备得到傅里叶红外光谱实验中的固体样品。将 $P_7(\text{COOH})_3$ 溶于 DMSO 中可制备得到紫外-可见光吸收光谱实验中的对照液体样品。将不同质量的 $P_7(\text{COONa})_3$ 粉末溶解于购买的重水试剂中，可制得不同质量

分数的核磁共振氢谱实验样品。原位实验的样品在样品完全溶解时立即进行实验。

2.2.2 仪器与方法

冷冻透射电子显微镜 (Cryo-TEM): 冷冻电镜实验在 Tecnai G2 Spirit BioTWIN 透射电子显微镜上进行, 加速电压为 120 kV, 配备冷冻样品杆。冷冻电镜的样品使用 FEI 公司的 FEI VitrobotTM marker IV 冷冻制样机制备。

同步辐射 X 射线小角散射 (SAXS): 同步辐射 X 射线小角散射在上海同步辐射光源 (SSRF) 16BL01 线站上进行, X 射线波长为 0.124 nm, 实验中使用的探测器为 Mar165 CCD, 像素点个数为 2048 × 2048, 单个像素点面积为 80 μm × 80 μm。获得的 X 射线小角散射二维图将使用 Fit2D 软件转化为一维积分曲线, 其中 $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ 是散射角, λ 是 X 射线波长。为了从 SAXS 实验中得到结构因子的信息, 需要扣除形状因子的影响。形状因子通过 SasView 软件利用空心圆柱模型生成, 空心圆柱的几何尺寸使用 Cryo-TEM 实验中获得的数据: 圆柱内径 9 nm, 圆柱外径 15 nm, 圆柱长度遵循多分散性高斯分布, 平均长度为 1 μm。由此计算得到的形状因子如图 2.2a 所示。SAXS 实验得到的一维积分曲线扣除形状因子的影响后再进行分峰拟合等进一步处理。扣除形状因子前后的一维积分曲线如图 2.2a 所示, 分峰拟合的过程见图 2.2b。

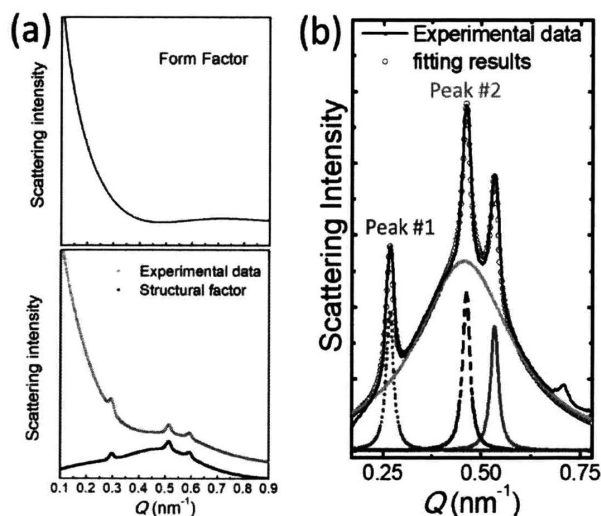


图 2.2 SAXS 数据处理过程。(a) 由 SasView 软件计算得到的形状因子曲线和扣除形状因子前后的一维积分曲线对比。(b) 扣除形状因子后一维积分曲线的 Lorentz 多峰拟合。

光学显微镜 (Optical microscope): 光学显微镜照片在奥林巴斯公司的 BX-51-P 显微镜上拍摄。偏光照片使用了波长为 530 nm 的一级 (全波长) 延迟片 U-

TP530。

傅里叶红外光谱实验 (FT-IR): 傅里叶红外光谱实验在 Bruker 公司的 TENSOR27 傅里叶红外光谱仪上进行, 扫描 64 次, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} 。 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 液体样品装载在两片硒化锌窗口组成的样品池中进行实验。

紫外-可见光吸收光谱 (UV-Vis absorption spectrum): 紫外-可见光吸收光谱实验在 Agilent 公司的 Cary 60 紫外-可见分光光度计上进行。液体样品装载在两片石英片组成的样品腔中进行测试。

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$): 核磁共振氢谱在 Bruker AVANCE III 400 仪器上进行, 使用购买的 $\text{D}_2\text{O} + 0.05 \text{ wt}\%$ TSP-d₄ 试剂作为溶剂。

2.3 结果与讨论

2.3.1 管状初级自组装过程

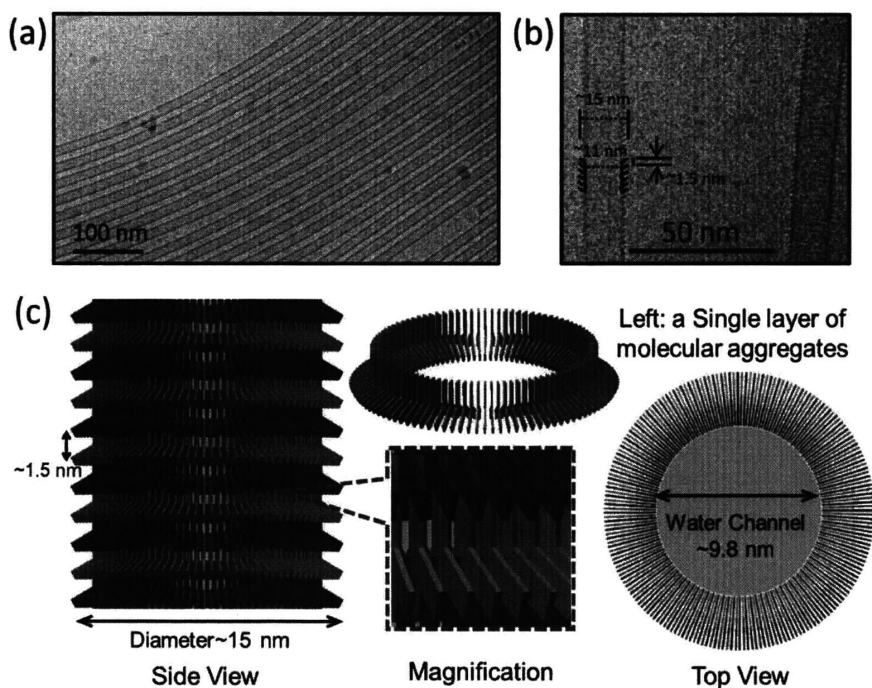


图 2.3 (a) 100 nm 标尺下和 (b) 50 nm 标尺下陈化 2 个月后 2 wt% 溶液样品的 Cryo-TEM 照片, (b) 中标注了管状自组装体结构的细节和结构尺寸。(c) 根据 Cryo-TEM 实验结果和文献中的 POM 照片提出的 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子自组装模型^[9, 48, 49]。(c) 中根据图 2.1b 展示的 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子结构特点将其简化为三臂星型的平面分子。这些平面分子可以组成环状结构并且一层一层堆叠起来形成管状自组装结构, 图中为了清晰起见将不同的层分别标记为灰色和绿色。管状自组装结构中心的蓝色部分表示水通道。

文献中对 $P_7(\text{COONa})_3$ 自组装结构形貌的观察都是基于普通的透射电子显微镜^[9, 46]。虽然该实验方法能获得不错的成像结果,但是制样过程中需要将溶液样品进行染色和干燥,这一过程难免会破坏自组装结构的原始形貌。另外该实验方法所获得的自组装结构形貌照片分辨率较差,在测量分析时会带来较大误差,不利于获取真实的自组装结构信息。相比之下, Cryo-TEM 不需要对样品进行染色和干燥处理,可以直接保留样品在水溶液中的形貌结构,并且很容易获得清晰度较高的照片便于后续的准确分析。因此,为了获得样品更准确的自组装结构信息,我们进行了 Cryo-TEM 实验,实验结果如图 2.3a、图 2.3b 所示。Cryo-TEM 实验表明 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子在水溶液中自组装形成了长径比很大的管状初级自组装结构,这些管状自组装结构大都肩并肩地高度有序聚集而不是随意地零散分布。

在更高分辨率的 Cryo-TEM 照片中,可以观察到管状自组装结构的细节。从图 2.3b 中可以观察到管状自组装结构表面不是光滑的,而是锯齿状粗糙的,并且这些突出来的锯齿状结构具有一定的轴向重复周期。通过测量可知,管状自组装结构的外径约为 15 nm,内径约为 11 nm,锯齿的轴向重复周期约为 1.5 nm,接近于 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子长度的一半。由此计算得到的管状结构壁厚约为 3 nm,接近于 1 个 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子的直径。图 2.4 中展示的是浓度为 2 wt% 样品的显微镜照片,在普通光学显微镜下可以观察到长度可达微米级别的纤维束,这些纤维束可能是由很多管状自组装结构聚集形成。当加上慢轴方向如图 2.4c 中双箭头所示的全波长延迟片后,可以观察到颜色分明的双折射现象。当 $P_7(\text{COONa})_3$ 所形成管状自组装结构的管轴和全波长延迟片的慢轴平行时,自组装结构会显示出蓝色的偏光信号,这表明管状自组装结构具有正双折射信号^[48],该结论和前期研究获得的偏光显微镜 (POM) 照片一致^[9]。类似的正双折射信号也可以在具有类似结构的含有苯环的日落黄平面分子的 POM 照片中观察到^[49],这预示着 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子平面平行于分子的慢轴,并且平行于管状自组装结构的管轴。结合图 2.4 中的 POM 照片和 Cryo-TEM 实验中获得的管状自组装结构尺寸信息^[9],可以构建 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子的自组装模型,如图 2.3c 中所示。 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子沿着其分子平面的法向方向环绕一周组装成外径约为 15 nm,水通道约为 9.8 nm 的环状结构,因此这些环状结构的壁厚约为一个 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子的长度,约为 3 nm。这些环状结构一层一层堆叠起来形成管状的自组装结构,在管轴向方向上相邻环状结构间相互穿插,间距为 1.5 nm。由于标尺为 50 nm 的 Cryo-TEM 照片对比度有限,因此管状自组装结构内壁的边界不够清晰,导致测量的内径略大于所提出的分子堆叠模型中的水通道。层内部和层与层之间的相互作用可能来源于 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子中苯环的 π - π 相互作用和酰胺基团间的氢键。这样堆叠形成的管状自组装结构能够比较好地和 Cryo-TEM 中观察到的几何尺寸信息和锯

齿状的管壁对应起来。

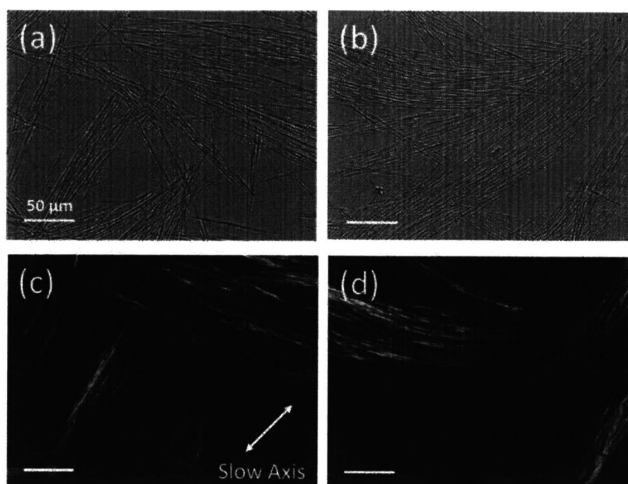


图 2.42 wt%样品的显微镜照片。其中 (a) 和 (b) 是光学显微镜照片, (c) 和 (d) 是加了全波长补偿片的偏光显微镜照片, 全波长补偿片的慢轴如 (c) 中双箭头所示。

利用 FT-IR、UV-Vis absorption spectrum、 $^1\text{H-NMR}$ 和 SAXS 可以在不同尺度下研究 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子的多级自组装过程。由于 FT-IR、UV-Vis absorption spectrum 和 $^1\text{H-NMR}$ 对分子间的相互作用敏感, 所以我们使用这三种实验方法表征 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子形成管状结构的初级自组装过程^[50, 51]。首先我们测量了不同浓度下不同陈化时间溶液样品的 FT-IR 光谱以表征不同时间下 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子的聚集状态, 作为对照, 我们也测量了粉末状态下 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子的 FT-IR 谱图, 所得数据如图 2.5a 所示。图 2.5a 中 FT-IR 谱图位于 $1603\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰可能来源于苯环的特征骨架振动或者 BTA 分子末端羧酸根基团的 $\text{C}=\text{O}$ 反对称伸缩振动^[52, 53]。另外, 所有 FT-IR 光谱数据都可以观察到位于 1530 cm^{-1} 的酰胺 II 和 1250 cm^{-1} 的酰胺 III 两个峰。对于粉末样品, 还可以观察到位于 1660 cm^{-1} 附近的酰胺 I 峰。然而对于溶液样品, 由于 1650 cm^{-1} 左右水信号的影响, 导致很难观测到酰胺 I 峰。图 2.5a 中观察到的酰胺 II 峰和酰胺 III 峰峰位和通常酰胺 II 峰和酰胺 III 峰的峰位 1567 cm^{-1} 和 1300 cm^{-1} 相比, 波数都偏小, 呈现出了红移的现象, 这预示着体系中分子间氢键的存在^[47, 54, 55]。而溶液样品和粉末样品的谱图除了强度稍有区别外, 没有明显的差异, 这表明 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子间形成了氢键, 而没有和水分子形成氢键, 因此水环境对体系的红外光谱影响较小^[9]。另外新鲜配制样品和陈化后样品的红外谱图也非常接近, 表明了溶液中形成管状结构的初级自组装过程在溶液配制时就已立即发生。

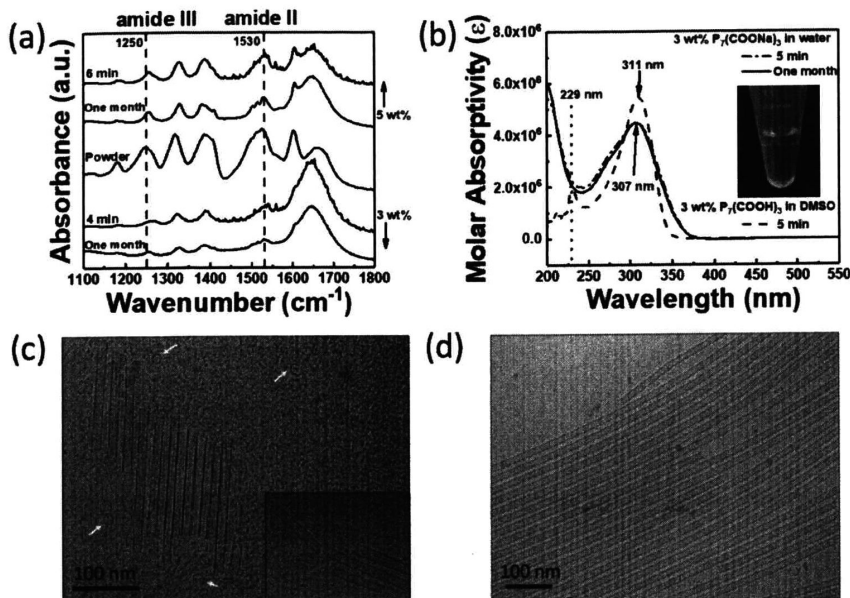


图 2.5 溶液样品制备后等待不同时间的 (a) FT-IR 和 (b) UV-Vis absorption spectra。(a) 中的粉末样品数据为 $P_7(\text{COONa})_3$ 粉末和 KBr 粉末按照 1:100 质量比在 7 MPa 下压制 10 分钟得到的固体样品的 FT-IR。(b) 中对比了 $P_7(\text{COONa})_3$ 水溶液和 $P_7(\text{COOH})_3$ DMSO 溶液的 UV-Vis absorption spectra。插图展示的是澄清透明的 $P_7(\text{COOH})_3$ DMSO 溶液。(c) 和 (d) 分别是新鲜配制样品和陈化样品的 Cryo-TEM 照片。(c) 中的白色箭头标注了环状结构的位置。

由于 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子中还存在着苯环，所以苯环间的 π - π 堆叠相互作用对其初级自组装过程也有着重要的影响，一般可以利用 UV-Vis absorption spectrum 表征芳香环间的 π - π 堆叠。通过和具有相似特征基团（苯环，酰胺键和羧酸根）的物质进行比较，发现图 2.5b 中的 UV-Vis absorption spectra 类似于 DNA 和芳香族氨基酸的 UV-Vis absorption spectra 信号^[56, 57]。因此样品的 UV-Vis absorption spectra 信号应该主要来自于苯环和酰胺键。然而由于 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子中除了苯环还有其他基团能够产生吸收信号，所以不能直接利用 UV-Vis absorption spectrum 表征苯环间的 π - π 堆叠。尽管如此，UV-Vis absorption spectrum 还是可以用来表征 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子的初级自组装过程，如图 2.5b 所示。作为对照数据，我们同时测量了 $P_7(\text{COOH})_3$ 分子 DMSO 溶液的 UV-Vis absorption spectrum， $P_7(\text{COOH})_3$ 分子的结构式见图 2.1a，两种分子在化学结构上的唯一差异在于 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子将末端的 H^+ 置换成了 Na^+ 。与 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子在水溶液中可以发生多级自组装不同， $P_7(\text{COOH})_3$ 分子不溶于水，而溶于有机溶剂 DMSO^[9, 58]。然而图 2.5b 插图中的澄清溶液照片表明，即使 $P_7(\text{COOH})_3$ 分子溶于有机溶剂 DMSO，其在 DMSO 溶剂中也不会发生多级自组装^[9, 58]。与 DMSO 中 $P_7(\text{COOH})_3$ 的谱图相比， $P_7(\text{COONa})_3$ 水溶液的吸收谱在 229 nm 处没有吸收峰出现，这表明

$P_7(\text{COONa})_3$ 水溶液中发生了多级自组装过程^[59, 60]。与 FT-IR 结果类似, 新鲜配制的样品和陈化后的 $P_7(\text{COONa})_3$ 水溶液吸收信号几乎一致。因此 FT-IR 和 UV-Vis absorption spectra 的数据都表明一旦溶于水溶液中, $P_7(\text{COONa})_3$ 分子就会快速聚集发生初级自组装过程。

为了表征 $P_7(\text{COONa})_3$ 溶液中的 π - π 堆积, 我们测量了不同浓度下样品的 $^1\text{H-NMR}$, 结果如图 2.6 所示。考虑到 BTA 分子 $P_7(\text{COONa})_3$ 的结构特征, 图 2.6 中位于 7.2-8.2 ppm 附近的核磁峰可能来源于苯环上的 H。随着浓度的增加, 苯环上 H 的化学位移逐渐减小并向高场移动, 从图中可以观察到峰位移动了约 0.2 ppm, 这说明分子间存在着 π - π 堆积^[61-65]。此外, 随着浓度的增加, $^1\text{H-NMR}$ 峰的展宽也表明样品溶液中形成了组装体。一方面, 核磁峰宽的变化可能来源于较高浓度下自组装结构对 BTA 分子的束缚更紧。另一方面, 高浓度下体系中存在着更多的自组装结构, 因此导致体系的不均匀性增加也可能使得峰宽展宽。

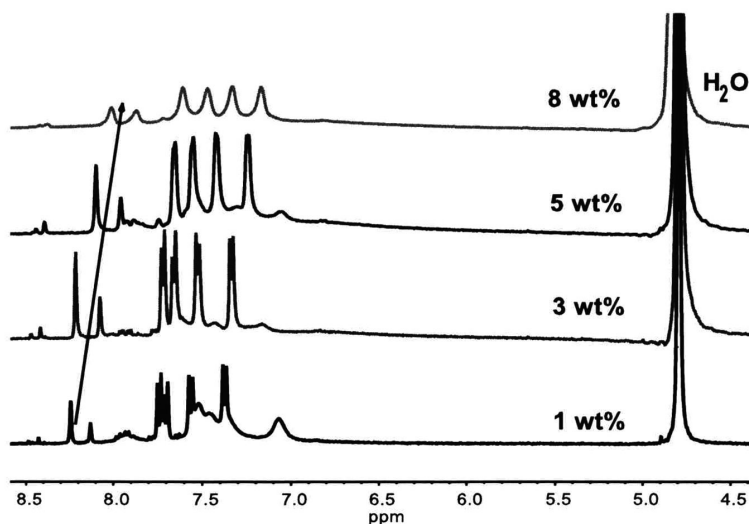


图 2.6 在 Bruker AVANCE III 400 下测量的不同浓度 $P_7(\text{COONa})_3$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 。使用含有 0.05 wt% TSP-d₄ 的 D₂O 作为溶剂。4.79 ppm 附近不变的水峰证明使用 TSP-d₄ 作为内标的合理性。

为了更加直观地表征 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子的初级自组装过程, 除了谱学的数据, 我们还分别测量了新鲜配置和陈化样品的 Cryo-TEM, 结果分别如图 2.5c 和图 2.5d 所示。和谱学数据给出的快速初级自组装过程的结论一致, 在新鲜配置 10 分钟后浓度为 3 wt% 样品的 Cryo-TEM 照片中就已经可以看到长度最长为 200 nm 左右的管状自组装结构, 同时在图中还可以观察到用白色箭头注明的环状结构。这些环状结构来源于图 2.3c 中表示的 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子环绕而成的一层。而在陈化样品的 Cryo-TEM 照片中, 管状自组装结构仅在长度上变得更长, 而没有其余明显的结构差异, 另外环状结构在陈化样品中仍然可以观察到。不同配制时间的

Cryo-TEM 照片直观地说明了当粉末样品溶解于水中时就会发生初级自组装过程形成环状或管状的结构，环状结构可能会一层一层堆叠形成管状结构，并且随着时间的推移，管状初级自组装结构逐渐增长。值得注意的是在图 2.5c（特别是图 2.5c 右下角的图）中还可以观察到很多黑色点状的物体，经过查阅文献^[66]，这些信号的来源可能类似于图 1.4b 中的黑色点状信号，是溶液中存在的仍未自组装的单个 BTA 分子。而在图 2.5d 中，已经无法观察到黑色点状信号，这说明此时溶液中基本所有的 BTA 分子都已形成自组装结构。由 Cryo-TEM 实验获得的初级自组装过程和图 2.3c 提出的自组装模型吻合得较好。利用图 2.5c 和 2.5d，我们统计了新鲜配制和陈化后样品中管状结构的几何信息，结果如表 2.1，表 2.2 和图 2.7 所示。所有管状结构的外径约为 15 nm，内径约为 11 nm。考虑到图 2.4d 中大量管状结构继续延伸超出视野，陈化样品中管状结构的长度可能足以超过 1 μm 。

表 2.1 图 2.5c 中新鲜配制样品统计的结构信息, 单位为 nm

测量项目	统计数据								平均值
内部直径	10.99	11.23	11.24	11.57	12.75	11.53	10.91	11.24	11.38
	10.99	11.09	10.91	10.58	12.44	12.26	10.90	11.57	
	10.99	11.83	11.24	11.57	13.18	9.19	10.24	11.24	
	13.48	9.19	10.24	11.24	13.18	11.71	10.91	11.57	
	12.87	10.97	9.91	12.56	11.09	11.40	10.91	12.23	
外部直径	17.04	15.21	15.21	15.87	14.78	14.48	14.88	15.20	15.06
	16.73	14.48	15.21	14.53	14.78	12.75	15.54	14.56	
	16.30	14.48	15.21	14.86	14.78	12.32	15.87	14.56	
	17.04	14.94	14.88	15.19	15.08	14.56	15.87	14.56	
	14.78	14.48	15.21	14.86	15.21	14.88	16.20	14.88	
长度	90.85	137.76	122.51	79.88	164.15	153.98	149.60	209.85	-
	178.45	227.48	160.39	138.99	201.11	53.67	-	-	

表 2.2 图 2.5d 中陈化样品统计的结构信息, 单位为 nm

测量项目	原始数据								平均值
内部直径	10.53	11.08	9.89	10.75	10.92	11.15	10.53	10.72	10.73
	10.53	11.08	10.30	10.75	10.92	11.15	10.95	10.53	
	10.53	11.08	10.30	10.72	10.92	10.92	10.53	10.53	
	11.56	11.08	10.52	10.72	11.33	10.52	10.95	10.53	
	11.14	10.51	10.53	10.53	10.92	9.89	10.52	10.53	
外部直径	13.81	14.89	14.84	14.20	14.04	14.04	14.20	14.65	14.38
	14.23	15.32	14.23	14.65	14.46	14.04	13.82	14.23	
	14.84	14.89	14.47	15.26	14.65	14.04	13.93	14.65	
	14.23	14.04	13.82	14.65	14.04	14.23	14.57	14.23	
	13.81	14.04	14.47	14.65	14.89	14.84	14.20	14.23	
长度	1030.62	730.26	775.77	820.12	863.55	1010.37	1064.73	1041.72	-
	977.16	867.55	992.04	875.96	1011.30	1009.30	752.31	799.77	

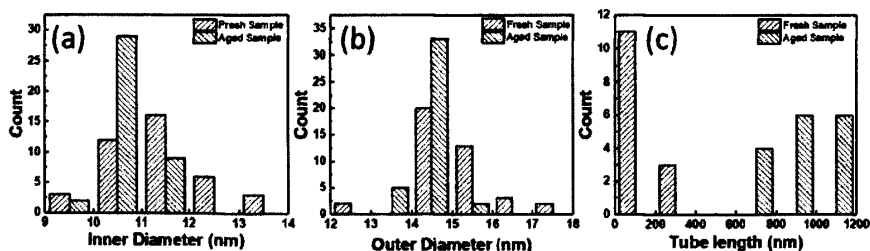


图 2.7 对比图 2.5c 和图 2.5d 中新配制样品和陈化样品中管状结构的 (a) 内径, (b) 外径和 (c) 长度。具体统计数值见表 2.1 和 2.2。

2.3.2 超分子溶致液晶相的在线小角研究

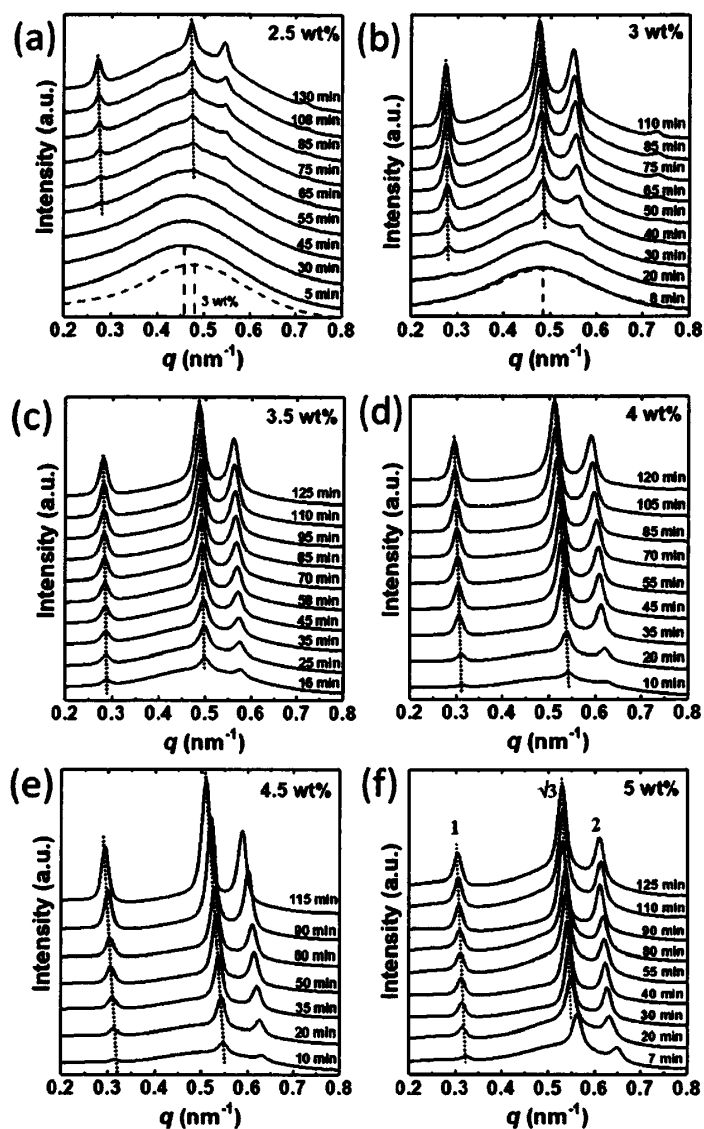


图 2.8 不同浓度溶液样品的原位 SAXS 一维积分曲线。散射曲线上标注的时间为样品配置后到进行 SAXS 测量经过的时间。蓝色点线示意散射峰随时间变化的移动，红色虚线是散射信号中宽泛峰的 Lorentz 峰拟合，竖直的虚线表示该 Lorentz 峰拟合的峰位位置。(f) 中尖锐散射峰旁标注的数字是峰位比值。

管状初级自组装结构还会在堆叠效应 (packing effect) 和静电相互作用的影响下进一步形成液晶柱状相^[67-69]。垂直于管轴的横向长程位置有序可以用二维晶

格描述并用 SAXS 表征^[70]。因此为了研究快速形成的管状初级自组装结构是如何进一步有序排列形成液晶柱状相的,我们对不同浓度下新鲜配置的溶液样品进行了原位 SAXS 实验,所得结果如图 2.8 所示。所有浓度下溶液样品的 SAXS 一维积分曲线在 2 小时时都可以观察到较为清晰的散射峰,并且散射峰位的比值接近于液晶六方柱状相中 $1:\sqrt{3}:2$ 的比值(见图 2.8f 中标注)。和快速发生的管状初级自组装过程不同, $P_7(\text{COONa})_3$ 分子形成的管状初级自组装结构进一步形成液晶相的过程却相对要慢很多,并且随浓度不同而不同。在浓度为 2.5 wt% 时,溶液配置后接近 1 个小时内的 SAXS 曲线都只显示出 1 个宽泛的峰,在 1 个小时后,液晶柱状相的散射峰才逐渐出现。而在浓度为 5 wt% 时,所有测量的 SAXS 曲线都可以观察到尖锐的散射峰。随着浓度的升高,液晶相散射峰出现的时间越来越早,而所有浓度下都能观察到一个宽泛的峰,该宽峰可能来源于管状初级自组装结构所形成的向列相等有序度较差的聚集体。如图 2.8a 所示,通过对比不同浓度下宽泛峰峰位可以知道,随着浓度的增加,该宽泛峰的峰位会向高 q 方向移动。而图 2.8 中蓝色的点线还表明随着时间的演化,液晶相散射峰位反而会向小 q 方向缓慢移动。

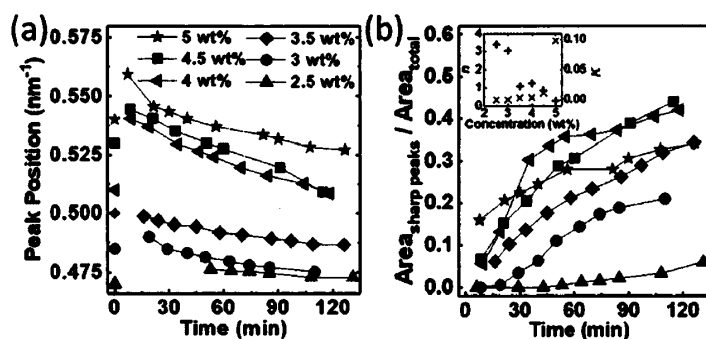


图 2.9 (a) 不同浓度下散射峰位随时间的演化规律,横坐标时间为 0 的红色数据点是宽泛峰的峰位,其余数据点为液晶相第二个散射峰峰位。(b) 不同浓度样品的相对结晶度:液晶相散射峰面积和总的散射峰面积(液晶相峰面积加宽泛峰的峰面积)比值随时间的演化规律。图例同(a)。插图表示的是等温结晶 Avrami 分析拟合参数随浓度的变化。

为了进一步分析不同浓度和时间下 SAXS 散射曲线的演化规律,我们对所有 SAXS 散射曲线都进行了 Lorentz 分峰拟合,统计了不同浓度下峰位随时间的变化规律如图 2.9a 所示。从图 2.9a 中时间为 0 的红色数据点可知,样品浓度从 2.5 wt% 增加到 5 wt% 时, SAXS 一维积分曲线中宽泛峰的峰位从 0.47 nm^{-1} 移动到了 0.54 nm^{-1} ,增加了 16%。有趣的是,宽泛峰的峰位越大,其对应浓度下的液晶相散射峰峰位也越大,并且随着时间的增加,可以直观地看到不同浓度的液晶相散射峰位都向小 q 方向移动,浓度越高,峰位减小得越多。图 2.9a 中可以观察到峰

位对浓度和时间依赖关系,结合图 2.8 中的 SAXS 一维积分曲线中观察到的宽泛的峰和尖锐的液晶柱状相散射峰,这说明在形成液晶六方柱状相之前,管状初级自组装结构会先形成向列相等有序度稍差的中间态。研究非经典结晶路径的相关文献认为初始晶体从有序度较差的中间态中形成,相关的模拟工作则提出柱状相可以直接从向列相中转变而来^[71,72]。因此 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子的多级自组装过程体现了非经典结晶路径的思想,并提供了超分子多级自组装形成柱状相过程中遵循非经典路径的原位实验证据。

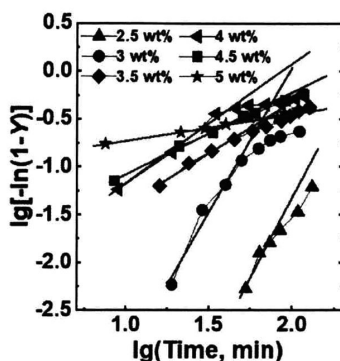


图 2.10 获取 Avrami 方程中参数 K 和 n 的双对数拟合过程。 Y 是样品的相对结晶度,即时间 t 时的 $\text{Area}_{\text{sharp peak}} / \text{Area}_{\text{total}}$ 。两个参数 K 和 n 可以分别从图中红色拟合直线的截距和斜率推导得到。值得注意的是,Avrami 方程主要用于结晶的初始阶段,因此在拟合过程中只涉及到早期的少量数据点。

类比聚合物结晶的分析方法,用液晶六方柱状相散射峰面积和总的散射峰面积比值 $\text{Area}_{\text{sharp peaks}} / \text{Area}_{\text{total}}$ 来表示相对结晶度,如图 2.9b 所示。图 2.9b 中总结了不同浓度下 SAXS 曲线的 $\text{Area}_{\text{sharp peaks}} / \text{Area}_{\text{total}}$ 数据,这体现了典型的结晶动力学曲线。同时从图 2.9b 可以看到,在低浓度时,六方柱状相不会立即出现,而是需要一个较长的诱导期,在诱导期内的 SAXS 曲线只能观察到一个宽泛的峰,随着时间的增加,液晶相才逐渐出现并且相对结晶度逐渐增加。随着浓度的升高,诱导期越来越短,液晶相出现的时间越来越早。我们尝试将该动力学过程用等温结晶的 Avrami 方程定量描述^[73]:

$$Y(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2.1)$$

其中 $Y(t)$ 是在时间 t 时用 $\text{Area}_{\text{sharp peaks}} / \text{Area}_{\text{total}}$ 表示的样品相对结晶度, K 和 n 是与结晶机理有关的参数。 K 和 n 的推导见图 2.10,拟合结果见图 2.9b 中的插图。 K 随浓度增加而增加表明在高浓度下液晶柱状相的形成更快。参数 n 在低浓度时约为 3,表明柱状相此时接近于三维的生长模式。而随着浓度增加, n 下降到 1,意味着在高浓度下接近于一维的生长模式。 n 的变化可以通过初级管状自组装结

构长度的变化以及成核密度随浓度的变化来理解。在高浓度时，初级管状组装结构较长，并且成核密度高，此时液晶柱状相的生长方式主要为将短的管状结构连接到管的末端从而实现一维生长。在较低浓度下，初级管状结构相对较短并且成核密度相对较小，此时柱状相可以同时通过增长管状结构和管状结构在侧向的堆叠来实现三维的生长。

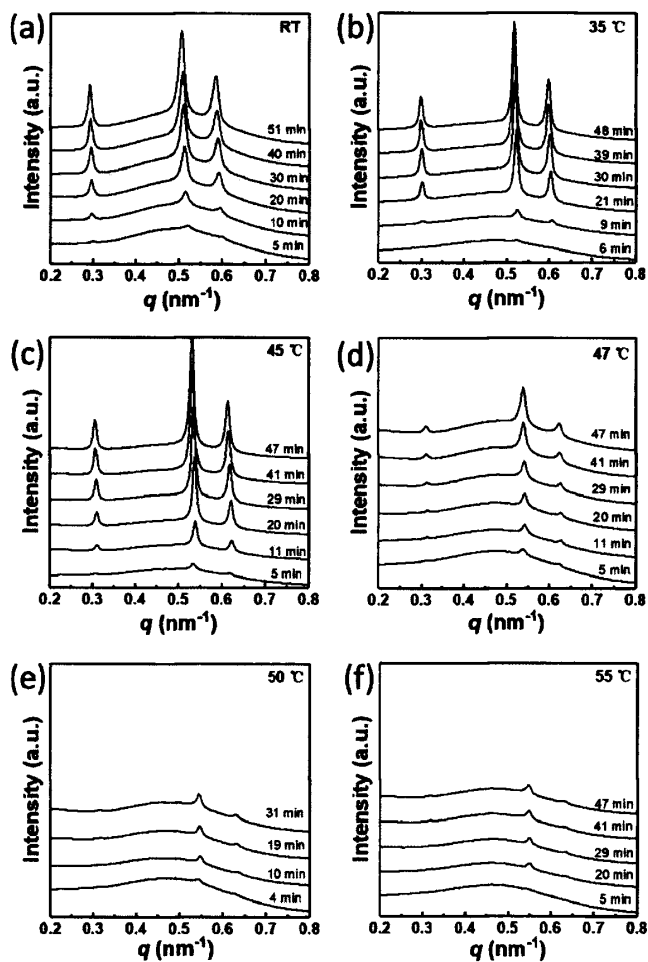


图 2.11 不同温度下 4 wt% 样品的原位 SAXS 一维积分曲线，RT 表示室温。

我们还初步研究了温度对该超分子自组装过程的影响。由前面的研究可知，当样品浓度太低时，需要经历较久的诱导期形成液晶相，而当样品浓度太高时，液晶相的形成却又太快，很容易漏掉前期的信息。所以我们选取了浓度为 4 wt% 的样品作为研究对象考察温度对自组装过程的影响，所得结果如图 2.11 所示。每个温度下自组装过程随时间的演化规律类似于图 2.8，都是先观察到一个宽泛

的峰，然后逐渐看到液晶相的散射峰。另外从图中可以看到，在相同时间下，随着温度的升高，宽泛峰的面积似乎在减小，而尖锐的布拉格散射峰却在逐渐增强。而当温度达到 47 °C，大于 45 °C 时，同一时间下原位 SAXS 一维积分曲线中的宽泛峰却突然变大，而尖锐的布拉格峰则突然变弱。当温度继续升高时，尖锐布拉格散射峰的信号将继续减弱。这说明 4 wt% 时自组装过程随温度的变化似乎不是线性的，该过程存在着一个极值温度。在该极值温度以下，升高温度可以使得自组装过程更快发生，并且增加自组装结构的量。而在极值温度以上，自组装过程却会受到阻碍，液晶相的形成突然减缓。将相同时间（约 20 min）下不同温度的原位 SAXS 曲线放在一起进行比较，如图 2.12a 所示。可以看到随着温度的升高，自组装结构形成的液晶相散射峰向高 q 方向移动，这意味着管状自组装结构间距的减小。在极值温度 45 °C 时，体系中液晶相的散射峰最强，并且宽泛峰的散射较弱。当温度继续升高，大于 45 °C 时，体系中的液晶相含量大大减小，尖锐布拉格峰的信号减弱。类似于图 2.9b 的处理方法，我们统计了不同温度下所谓的相对结晶度的数据，如图 2.12b 所示。图 2.12 证明了我们从图 2.11 中直观看到的结果。在温度为室温到 45 °C 之间，温度的上升似乎使得所形成的液晶相含量更多，并且相同时间下液晶相的形成更快。而在 45 °C 之后，则会使得液晶相的含量在自组装过程中大量的减少，该温度下液晶相的形成速率比室温下的形成速率还要慢。

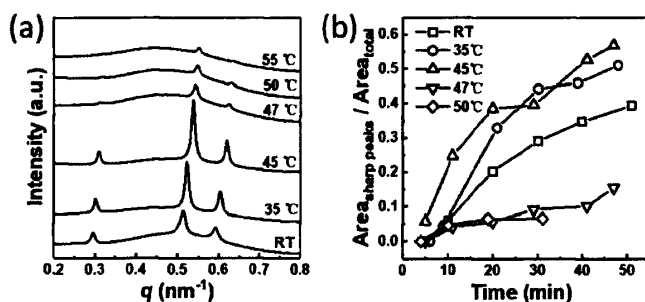


图 2.12 (a) 配制约 20 min 后不同温度下样品的原位 SAXS 一维积分曲线。(b) 图 2.11 中不同温度下的相对结晶度：液晶相散射峰面积和总的散射峰面积（液晶相峰面积加宽泛峰的峰面积）比值随时间的演化规律。

由此可知温度对该超分子自组装过程的影响不是线性的，而是存在着一个极值，在该温度下，液晶相的形成速度最快，这类似于温度对高分子结晶速度的影响。造成这种情况的来源可能有两个方面：一方面温度的升高可以提升超分子单体的运动能力，这有利于超分子组装体的形成；而另一方面温度也会影响所形成自组装结构的稳定性，温度越高，自组装结构的稳定性越差。在某一个温度下这

两种因素的综合影响最有利于自组装结构的形成与稳定, 因此出现了最优的温度。

2.4 本章小结

本章利用原位 SAXS, 结合 Cryo-TEM、FT-IR 等实验手段, 在不同尺度下研究了芳香低聚酰胺分子通过超分子多级自组装原位形成溶致液晶柱状相的过程。实验结果表明, 当 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子溶解于水中时, 就会立即发生初级组装过程, 形成管状的初级自组装结构。有序程度更高的液晶柱状相将通过类似于非经典结晶的两步或多步过程由管状初级自组装结构聚集而成。在该过程中, 管状的初级自组装结构不会直接形成柱状相, 而是会先形成有序程度稍微低一点的中间态, 然后再向更加有序的柱状相转化^[74]。在类似的两步甚至多步非经典结晶路径中, 晶体会在经过一个中间态的液液相分离后, 从 dense liquid phase 中生成^[36, 38, 39]。另外本章还简单研究了温度对溶致液晶柱状相形成过程的影响。初步结果表明对于浓度为 4 wt% 的样品, 存在一个约为 45 °C 的极值温度, 在该温度下形成液晶相的速度最快。低于该温度时, 随着温度的升高, 液晶相形成逐渐加快。高于该温度时, 随着温度的升高, 液晶相形成反而逐渐减慢, 甚至无法观察到液晶相的形成。非经典结晶路径在溶液结晶和大分子、胶体与矿物的自组装中得到了深入研究, 但在超分子中的原位研究较少。我们的研究结果揭示了复杂能级下超分子多级自组装形成柱状相的多步路径, 了解其基本机制将有助于全面了解自发有序这一普适过程。

参考文献

- [1] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp. Functional supramolecular polymers[J]. *Science*. 2012, 335(6070): 813-817
- [2] V. G. Nazarenko, O. P. Boiko, M. I. Anisimov, A. K. Kadashchuk, Yu. A. Nastishin, A. B. Golovin, O. D. Lavrentovich. Lyotropic chromonic liquid crystal semiconductors for water-solution processable organic electronics[J]. *Applied Physics Letters*. 2010, 97(26): 263305
- [3] Fen Wu, Juan Jin, Liying Wang, Pengfei Sun, Huanxiang Yuan, Zhongqiang Yang, Guosong Chen, Qing-Hua Fan, Dongsheng Liu. Functionalization of DNA-dendron supramolecular fibers and application in regulation of escherichia coli association[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, 7(13): 7351-7356
- [4] Guang Yang, Xiang Zhang, Zdravko Kochovski, Yufei Zhang, Bin Dai, Fuji Sakai, Lin Jiang, Yan Lu, Matthias Ballauff, Xueming Li, Cong Liu, Guosong Chen, Ming Jiang. Precise and reversible protein-microtubule-like structure with helicity driven by dual supramolecular interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2016, 138(6): 1932-1937
- [5] Xueyan Feng, Ruimeng Zhang, Yiwen Li, You-lee Hong, Dong Guo, Kening Lang, Kuan-Yi Wu, Mingjun Huang, Jialin Mao, Chrys Wesdemiotis, Yusuke Nishiyama, Wei Zhang, Wei Zhang, Toshikazu Miyoshi, Tao Li, Stephen Z. D. Cheng. Hierarchical self-organization of AB_n dendron-like molecules into a supramolecular lattice sequence[J]. *ACS Central Science*. 2017, 3(8): 860-867
- [6] Huibin Qiu, Zachary M. Hudson, Mitchell A. Winnik, Ian Manners. Multidimensional hierarchical self-assembly of amphiphilic cylindrical block comicelles[J]. *Science*. 2015, 347(6228): 1329-1332
- [7] Laura N. Neumann, Matthew B. Baker, Christianus M. A. Leenders, Ilja K. Voets, René P. M. Lafleur, Anja R. A. Palmans, E. W. Meijer. Supramolecular polymers for organocatalysis in water[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2015, 13(28): 7711-7719
- [8] Honggang Cui, E. Thomas Pashuck, Yuri S. Velichko, Steven J. Weigand, Andrew G. Cheetham, Christina J. Newcomb, Samuel I. Stupp. Spontaneous and X-ray-triggered crystallization at long range in self-assembling filament networks[J]. *Science*. 2010, 327(5965): 555-559
- [9] Junjun Li, Ningdong Huang, Daoliang Wang, Lu Xu, Youju Huang, Mingming Chen, Jiaojiao Tao, Guoqiang Pan, Ziyu Wu, Liangbin Li. Highly ordered, ultra long nanofibrils via the hierarchical self-assembly of ionic aromatic oligoamides[J]. *Soft Matter*. 2013, 9(18): 4642-

4647

- [10] Pascal Jonkheijm, Paul van der Schoot, Albertus P. H. J. Schenning, E. W. Meijer. Probing the solvent-assisted nucleation pathway in chemical self-assembly[J]. *Science*. 2006, 313(5783): 80-83
- [11] Xibo Wu, Daoliang Wang, Mingming Chen, Chengsha Wei, Shenghui Wei, Ningdong Huang, Liangbin Li, Guobing Zhang. Robust ordered bundles of porous helical nanotubes assembled from fully rigid ionic Benzene-1,3,5-tricarboxamides[J]. *Chemistry – A European Journal*. 2015, 21(43): 15388-15394
- [12] Sergio Diez Berart, Luana Tortora, Daniele Finotello, Blaz Zupancic, Bostjan Zalar, Lisa Green, Oleg D. Lavrentovich. Order parameters and time evolution of mesophases in the lyotropic chromonic liquid crystal Sunset Yellow FCF by DNMR[J]. *Soft Matter*. 2018, 14(35): 7277-7286
- [13] Tom F. A. De Greef, Maarten M. J. Smulders, Martin Wolfs, Albert P. H. J. Schenning, Rint P. Sijbesma, E. W. Meijer. Supramolecular polymerization[J]. *Chemical Reviews*. 2009, 109(11): 5687-5754
- [14] Yuan Fang, Elke Ghijsens, Oleksandr Ivasenko, Hai Cao, Aya Noguchi, Kunal S. Mali, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, Steven De Feyter. Dynamic control over supramolecular handedness by selecting chiral induction pathways at the solution–solid interface[J]. *Nature Chemistry*. 2016, 8: 711-717
- [15] C. Schaefer, I. K. Voets, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, P. van der Schoot, P. Besenius. Controlling the cooperativity in the supramolecular polymerization of ionic discotic amphiphiles via electrostatic screening[J]. *ACS Macro Letters*. 2012, 1(7): 830-833
- [16] Francesco Sciortino, Emanuela Bianchi, Jack F. Douglas, Piero Tartaglia. Self-assembly of patchy particles into polymer chains: a parameter-free comparison between Wertheim theory and Monte Carlo simulation[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2007, 126(19): 194903
- [17] B. A. H. Huisman, P. G. Bolhuis, A. Fasolino. Phase transition to bundles of flexible supramolecular polymers[J]. *Physical Review Letters*. 2008, 100(18): 188301
- [18] Pol Besenius, Giuseppe Portale, Paul H. H. Bomans, Henk M. Janssen, Anja R. A. Palmans, E. W. Meijer. Controlling the growth and shape of chiral supramolecular polymers in water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2010, 107(42): 17888-17893
- [19] Matteo Garzoni, Matthew B. Baker, Christianus M. A. Leenders, Ilja K. Voets, Lorenzo Albertazzi, Anja R. A. Palmans, E. W. Meijer, Giovanni M. Pavan. Effect of H-bonding on order amplification in the growth of a supramolecular polymer in water[J]. *Journal of the*

- American Chemical Society. 2016, 138(42): 13985-13995
- [20] Davide Bochicchio, Matteo Salvalaglio, Giovanni M. Pavan. Into the dynamics of a supramolecular polymer at submolecular resolution[J]. *Nature Communications*. 2017, 8(1): 147
- [21] Faifan Tantakitti, Job Boekhoven, Xin Wang, Roman V. Kazantsev, Tao Yu, Jiahe Li, Ellen Zhuang, Roya Zandi, Julia H. Ortony, Christina J. Newcomb, Liam C. Palmer, Gajendra S. Shekhawat, Monica Olvera de la Cruz, George C. Schatz, Samuel I. Stupp. Energy landscapes and functions of supramolecular systems[J]. *Nature Materials*. 2016, 15: 469-477
- [22] Benedict Kemper, Lydia Zengerling, Daniel Spitzer, Ronja Otter, Tobias Bauer, Pol Besenius. Kinetically controlled stepwise self-assembly of aul-metallopeptides in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2018, 140(2): 534-537
- [23] Helmut Cölfen, Markus Antonietti. *Mesocrystals and nonclassical crystallization*[M]. John Wiley & Sons, Ltd: New Jersey, 2008.
- [24] Helmut Cölfen, Stephen Mann. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2003, 42(21): 2350-2365
- [25] Denis Gebauer, Matthias Kellermeier, Julian D. Gale, Lennart Bergström, Helmut Cölfen. Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation[J]. *Chemical Society Reviews*. 2014, 43(7): 2348-2371
- [26] James J. De Yoreo. A holistic view of nucleation and self-assembly[J]. *MRS Bulletin*. 2017, 42(7): 525-531
- [27] K. F. Kelton, A. L. Greer. *Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology*[M]. Elsevier: Amsterdam, 2010; Vol. 15.
- [28] Anthony J. Giuffre, Laura M. Hamm, Nizhou Han, James J. De Yoreo, Patricia M. Dove. Polysaccharide chemistry regulates kinetics of calcite nucleation through competition of interfacial energies[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2013, 110(23): 9261-9266
- [29] Dimiter N. Petsev, Kai Chen, Olga Gliko, Peter G. Vekilov. Diffusion-limited kinetics of the solution–solid phase transition of molecular substances[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2003, 100(3): 792-796
- [30] S. T. Yau, Peter G. Vekilov. Quasi-planar nucleus structure in apoferritin crystallization[J]. *Nature*. 2000, 406: 494-497
- [31] Mike Sleutel, Jim Lutsko, Alexander E. S. Van Driessche, Miguel A. Durán-Olivencia, Dominique Maes. Observing classical nucleation theory at work by monitoring phase

- transitions with molecular precision[J]. *Nature Communications*. 2014, 5: 5598
- [32] J. R. Savage, A. D. Dinsmore. Experimental evidence for two-step nucleation in colloidal crystallization[J]. *Physical Review Letters*. 2009, 102(19): 198302
- [33] Peter G. Vekilov. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution[J]. *Nanoscale*. 2010, 2(11): 2346-2357
- [34] John Russo, Hajime Tanaka. Nonclassical pathways of crystallization in colloidal systems[J]. *MRS Bulletin*. 2016, 41(5): 369-374
- [35] James J. De Yoreo, Pupa U. P. A. Gilbert, Nico A. J. M. Sommerdijk, R. Lee Penn, Stephen Whitelam, Derk Joester, Hengzhong Zhang, Jeffrey D. Rimer, Alexandra Navrotsky, Jillian F. Banfield, Adam F. Wallace, F. Marc Michel, Fiona C. Meldrum, Helmut Cölfen, Patricia M. Dove. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments[J]. *Science*. 2015, 349(6247): aaa6760
- [36] Pieter Rein ten Wolde, Daan Frenkel. Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations[J]. *Science*. 1997, 277(5334): 1975-1978
- [37] Jens Baumgartner, Archan Dey, Paul H. H. Bomans, Cécile Le Coadou, Peter Fratzl, Nico A. J. M. Sommerdijk, Damien Faivre. Nucleation and growth of magnetite from solution[J]. *Nature Materials*. 2013, 12: 310-314
- [38] Deniz Erdemir, Alfred Y. Lee, Allan S. Myerson. Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models[J]. *Accounts of Chemical Research*. 2009, 42(5): 621-629
- [39] Adam F. Wallace, Lester O. Hedges, Alejandro Fernandez-Martinez, Paolo Raiteri, Julian D. Gale, Glenn A. Waychunas, Stephen Whitelam, Jillian F. Banfield, James J. De Yoreo. Microscopic evidence for liquid-liquid separation in supersaturated CaCO₃ solutions[J]. *Science*. 2013, 341(6148): 885-889
- [40] Mark P. Hendricks, Kohei Sato, Liam C. Palmer, Samuel I. Stupp. Supramolecular assembly of peptide amphiphiles[J]. *Accounts of Chemical Research*. 2017, 50(10): 2440-2448
- [41] Honggang Cui, Andrew G. Cheetham, E. Thomas Pashuck, Samuel I. Stupp. Amino acid sequence in constitutionally isomeric tetrapeptide amphiphiles dictates architecture of one-dimensional nanostructures[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2014, 136(35): 12461-12468
- [42] Honggang Cui, Matthew J. Webber, Samuel I. Stupp. Self-assembly of peptide amphiphiles: from molecules to nanostructures to biomaterials[J]. *Peptide Science*. 2010, 94(1): 1-18
- [43] Kazuhiro Shikinaka, Saori Mori, Kiyotaka Shigehara, Hiroyasu Masunaga, Takamasa Sakai. Kinetics-dominated structure and stimuli-responsiveness in the assembly of colloidal nanotubes[J]. *RSC Advances*. 2016, 6(58): 52950-52956

- [44] Lesley E. R. O'Leary, Jorge A. Fallas, Erica L. Bakota, Marci K. Kang, Jeffrey D. Hartgerink. Multi-hierarchical self-assembly of a collagen mimetic peptide from triple helix to nanofibre and hydrogel[J]. *Nature Chemistry*. 2011, 3: 821-828
- [45] Arianna Bertolani, Lisa Pirrie, Loic Stefan, Nikolay Houbenov, Johannes S. Haataja, Luca Catalano, Giancarlo Terraneo, Gabriele Giancane, Ludovico Valli, Roberto Milani, Olli Ikkala, Giuseppe Resnati, Pierangelo Metrangolo. Supramolecular amplification of amyloid self-assembly by iodination[J]. *Nature Communications*. 2015, 6: 7574
- [46] Shenghui Wei, Weiheng Huang, Fengmei Su, Xiaoliang Tang, Ningdong Huang, Liangbin Li. Lyotropic meso-phase behavior of supra-molecular nanotubes with helical charge distribution[J]. *Soft Matter*. 2017, 13(19): 3475-3479
- [47] Seda Cantekin, Tom F. A. de Greef, Anja R. A. Palmans. Benzene-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*. 2012, 41(18): 6125-6137
- [48] Olympus microscopy resource center, polarized light microscopy-the first order (full wave) retardation plate, <https://www.olympus-lifescience.com.cn/microscope-resource/primer/techniques/polarized/firstorderplate/>, accessed February 2019
- [49] Yun Jeong Cha, Min-Jun Gim, Hyungju Ahn, Tae Joo Shin, Joonwoo Jeong, Dong Ki Yoon. Orthogonal liquid crystal alignment layer: templating speed-dependent orientation of chromonic liquid crystals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017, 9(21): 18355-18361
- [50] Christianus M. A. Leenders, Lorenzo Albertazzi, Tristan Mes, Marcel M. E. Koenigs, Anja R. A. Palmans, E. W. Meijer. Supramolecular polymerization in water harnessing both hydrophobic effects and hydrogen bond formation[J]. *Chemical Communications*. 2013, 49(19): 1963-1965
- [51] Christianus M. A. Leenders, Matthew B. Baker, Imke A. B. Pijpers, René P. M. Lafleur, Lorenzo Albertazzi, Anja R. A. Palmans, E. W. Meijer. Supramolecular polymerisation in water; elucidating the role of hydrophobic and hydrogen-bond interactions[J]. *Soft Matter*. 2016, 12(11): 2887-2893
- [52] Yongcheng Ning, *Interpretation of organic spectra*[M]. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd: Singapore, 2011.
- [53] L. L. Shevchenko. Infrared spectra of salts and complexes of carboxylic acids and some of their derivatives[J]. *Russian Chemical Reviews*. 1963, 32(4): 201-207
- [54] Patrick J. M. Stals, Jan F. Haveman, Rafael Martín-Rapún, Carel F. C. Fitié, Anja R. A. Palmans, E. W. Meijer. The influence of oligo(ethylene glycol) side chains on the self-assembly of benzene-1,3,5-tricarboxamides in the solid state and in solution[J]. *Journal of Materials*

- Chemistry. 2009, 19(1): 124-130
- [55] D. Serrano Ruiz, P. Alonso Cristobal, M. Laurenti, J. Rubio Retama, E. Lopez-Cabarcos. Polymer diffusion in microgels with upper critical solution temperature as studied by incoherent neutron scattering[J]. Journal of Physics: Conference Series. 2014, 549(1): 012012
- [56] V. A. Karachevtsev, A. M. Plokhotnichenko, M. V. Karachevtsev, V. S. Leontiev. Decrease of carbon nanotube UV light absorption induced by π - π -stacking interaction with nucleotide bases[J]. Carbon. 2010, 48(13): 3682-3691
- [57] György Hegyi, József Kardos, Mihály Kovács, András Málnási-Csizmadia, László Nyitray, Gábor Pál, László Radnai, Attila Reményi, István Venekei. Introduction to practical biochemistry[M]. Eötvös Loránd University: Budapest, 2013.
- [58] Andreas Bernet, Rodrigo Q. Albuquerque, Marina Behr, Sebastian T. Hoffmann, Hans-Werner Schmidt. Formation of a supramolecular chromophore: a spectroscopic and theoretical study[J]. Soft Matter. 2012, 8(1): 66-69
- [59] Maarten M. J. Smulders, Thierry Buffeteau, Dominique Cavagnat, Martin Wolffs, Albertus P. H. J. Schenning, E. W. Meijer. C₃-symmetrical self-assembled structures investigated by vibrational circular dichroism[J]. Chirality. 2008, 20(9): 1016-1022
- [60] L. Brunsveld, A. P. H. J. Schenning, M. A. C. Broeren, H. M. Janssen, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer. Chiral amplification in columns of self-assembled N,N',N''-Tris((S)-3,7-dimethyloctyl)benzene-1,3,5-tricarboxamide in dilute solution[J]. Chemistry Letters. 2000, 29(3): 292-293
- [61] Hui Sun, Kaiqi Ye, Chunyu Wang, Haiyan Qi, Fei Li, Yue Wang. The π - π stacked geometries and association thermodynamics of quinacridone derivatives studied by ¹H NMR[J]. The Journal of Physical Chemistry A. 2006, 110(37): 10750-10756
- [62] Ashok S. Shetty, Jinshan Zhang, Jeffrey S. Moore. Aromatic π -stacking in solution as revealed through the aggregation of phenylacetylene macrocycles[J]. Journal of the American Chemical Society. 1996, 118(5): 1019-1027
- [63] Jinshan Zhang, Jeffrey S. Moore. Aggregation of hexa(phenylacetylene) macrocycles in solution: a model system for studying pi-pi interactions[J]. Journal of the American Chemical Society. 1992, 114(24): 9701-9702
- [64] Elena V. Bichenkova, Arun P. A. Raju, Kepa K. Burusco, Ian A. Kinloch, Kostya S. Novoselov, David J. Clarke. NMR detects molecular interactions of graphene with aromatic and aliphatic hydrocarbons in water[J]. 2D Materials. 2018, 5(1): 015003
- [65] Florent Allix, Pasquale Curcio, Quoc Nghi Pham, Guillaume Pickaert, Brigitte Jamart-Grégoire. Evidence of intercolumnar π - π stacking interactions in amino-acid-based low-

- molecular-weight organogels[J]. *Langmuir*. 2010, 26(22): 16818-16827
- [66] Pol Besenius, Giuseppe Portale, Paul H. H. Bomans, Henk M. Janssen, Anja R. A. Palmans, E. W. Meijer. Controlling the growth and shape of chiral supramolecular polymers in water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2010, 107(42): 17888-17893
- [67] G. J. Vroege, H. N. W. Lekkerkerker. Phase-transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid-crystals[J]. *Reports on Progress in Physics*. 1992, 55(8): 1241-1309
- [68] Eric Grelet. Hard-rod behavior in dense mesophases of semiflexible and rigid charged viruses[J]. *Physical Review X*. 2014, 4(2): 021053
- [69] Lars Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1949, 51(4): 627-659
- [70] Feng Tian, XiuHong Li, YuZhu Wang, ChunMing Yang, Ping Zhou, JinYou Lin, JianRong Zeng, ChunXia Hong, WenQiang Hua, XiaoYun Li, XiaRan Miao, FengGang Bian, Jie Wang. Small angle X-ray scattering beamline at SSRF[J]. *Nuclear Science and Techniques*. 2015, 26(3): 030101
- [71] Andrea Sauter, Felix Roosen-Runge, Fajun Zhang, Gudrun Lotze, Robert M. J. Jacobs, Frank Schreiber. Real-time observation of nonclassical protein crystallization kinetics[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2015, 137(4): 1485-1491
- [72] Can Guo, Jincheng Wang, Junjie Li, Zhijun Wang, Sai Tang. Kinetic pathways and mechanisms of two-step nucleation in crystallization[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2016, 7(24): 5008-5014
- [73] B. Wunderlich. *Macromolecular physics, crystal nucleation, growth, annealing*[M]. Academic Press: Cambridge, 1976; Vol. 2.
- [74] Wei Wei, Zhichao Wu, Mingjun Huang, Chih-Hao Hsu, Yu Liu, Xinlin Zhang, Huiming Xiong. Discovery of hierarchical superstructures in block copolymers by integrating different liquid crystalline interactions[J]. *Soft Matter*. 2017, 13(14): 2583-2589

此页不缺内容

第3章 超分子溶致液晶相的三维有序研究

3.1 引言

由于液晶体系具有广泛的应用背景和深刻的物理机制,所以其在显示、光电器件、洗涤剂等技术应用领域和科学研究中发挥着举足轻重的作用^[1,2]。热致液晶中的棒状分子在不改变初级自组装结构的情况下就可以实现从各向同性到晶体相的一系列相变^[3-5]。与之不同的是,在溶致液晶体系中,常见的三维有序通常存在于球状 micelle 的立方相或者连续相中。在溶致液晶中棒状分子如果要想实现三维晶体有序通常需要改变初级自组装结构的形状(例如,两亲分子中柱状到球状的变形),因而给溶致液晶的基础研究和技术应用带来了巨大的挑战^[6]。溶致液晶柱状晶体相的报道主要都集中在棒状生物大分子中,例如 DNA 和 fd 病毒,但是在上述体系中实现柱状晶体相都需要经历脱水这一剧烈的过程^[7,8]。因此现有溶致液晶体系在实现柱状晶体相时的复杂物理化学过程限制了溶致液晶体系的应用。这促使我们思考能否在保持管状初级自组装结构的情况下,直接构建溶致液晶柱状相的二维有序到三维有序的转变。理论上,液晶相行为的研究仍然停留在由熵驱动的排斥体积效应影响的低级有序结构形成机制上,缺乏对实验上使用棒状溶致液晶分子直接构建三维有序结构的指导^[9,10]。然而超分子自组装策略已被证明能够构建刚性的高电荷量棒状分子,理论上可以降低 Onsager 理论中有序结构形成和相分离所需的临界浓度^[9-12],因此提供了直接构建柱状晶体相的可能性。在本章中,我们研究了水溶液中超分子多级自组装结构的液晶有序。我们先前的研究表明,所在课题组合成的近刚性的离子型芳香低聚酰胺分子(可记为 $P_7(\text{COONa})_3$)可以自组装形成管状自组装结构^[13,14],这些管状自组装结构在垂直于管轴的横向平面中进一步有序排列形成液晶柱状相。通过对一系列不同浓度的样品进行小角度 X 射线散射实验(SAXS)并根据实验结果进行电子密度反演,我们发现体系中存在二维有序的六方柱状相。在此基础上我们还进行了中角度 X 射线散射(MAXS)实验以研究体系中沿着管状自组装结构轴向的有序信息。综合以上实验结果,我们发现随着浓度的增加,体系中的二维六方柱状相会自发地发展成为柱状晶体相,从而观察到了随着浓度的增加,体系中的二维有序向三维有序转变的过程。在溶致液晶柱状相中观察到的这种罕见的三维晶体有序提供了在溶致液晶中实现晶体有序的新途径,从而在一定程度上增加了溶致液晶体系的应用潜力。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂与样品制备

如图 3.1 所示的离子型芳香低聚酰胺分子 $P_7(\text{COONa})_3$ 由所在课题组自主合成^[14]。配制溶液所需的去离子水由国家同步辐射实验室提供。

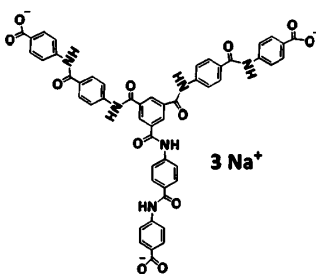


图 3.1 离子型芳香低聚酰胺分子 $P_7(\text{COONa})_3$ 的结构式。

将不同质量的 $P_7(\text{COONa})_3$ 样品粉末溶解于去离子水中，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下静置陈化 2 个月即可制备得到不同质量分数的样品溶液。

3.2.2 仪器与方法

同步辐射 X 射线小角散射 (SAXS): X 射线小角散射实验在上海同步辐射光源 (SSRF) 16BL01 线站上进行^[15], X 射线波长为 0.124 nm , 实验中使用的探测器为 Mar165 CCD, 其像素点数量为 2048×2048 , 单个像素点面积为 $80\text{ }\mu\text{m} \times 80\text{ }\mu\text{m}$ 。获得的 X 射线小角散射二维图将使用 Fit2D 软件将其转化为一维积分曲线, 其中 $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ 是散射角, λ 是 X 射线波长。

同步辐射 X 射线中角度散射 (MAXS): X 射线中角度散射也在上海同步辐射光源 16BL01 线站上进行。实验前先使用毛细管对样品进行剪切取向以增强散射强度, 然后将样品置于氦气氛围中进行测量以减弱空气背底散射的干扰。由于在进行中角度散射时, 样品到探测器的距离比较近, 这时候 Ewald 球的形状特征对散射信号的影响比 SAXS 时的影响要大得多。由于样品为经过取向的纤维, 具有绕纤维轴的旋转对称性, 并且纤维轴几乎垂直于入射 X 射线, 该实验布置下无法探测倒易空间中纤维轴附近的周期信息, 因此中角度散射获得的二维散射图需对此进行修正。另外由于实验时溶液中管状自组装结构的管轴不可能完全和入射 X 射线垂直, 这可能会造成散射信号在 beam center 两侧不对称和存在一个旋转角度, 这也会影响散射信号的分析。因此在定量分析前, 我们需使用 Datasqueeze 软件对二维散射图进行 Fraser 修正, 这个过程会同时修正 Ewald 球

形状和管轴与入射 X 射线存在倾角带来的影响, 如图 3.2 和图 3.3 所示^[16,17]。进行 Fraser 校正时, 必须设置两个名为 equator direction 和 beta 的参数。Equator direction 指的是纤维赤道的方向 (即垂直于纤维轴的方向), beta 指的是纤维轴和入射光所成角度与直角的差值。在 Datasqueeze 中, 可以直接输入这两个参数的值或者在图形界面中设置这两个参数。在图形界面中设置时, 如图 3.2a 所示, 拖动蓝点使得形成“H”的两条线穿过 layer line 所在的直线, 如图 3.2b 所示。“H”的方向表示与参数 equator direction 相关的纤维轴的方向。而从两个可调节节点到 beam center 的距离之间的差异表示纤维轴的倾斜, 其与参数 beta 相关。由 Datasqueeze 完成的 Fraser 校正之前和之后的散射花样如图 3.3 所示。

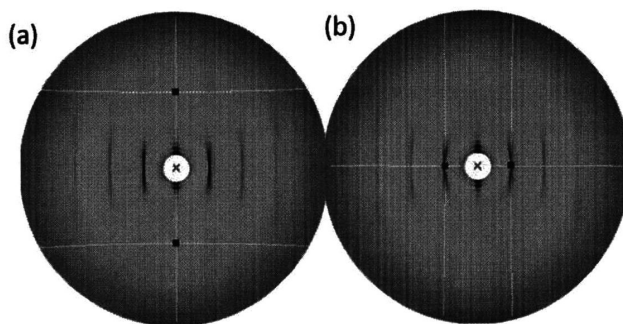


图 3.2 在设置 Fraser 修正的两个参数之前 (a) 和之后 (b) 的 20 wt% 样品的 2D 散射花样。在设置的时候可以对图像进行放大, 从而能更好地定位“H”的位置。图中样品沿水平线剪切取向。

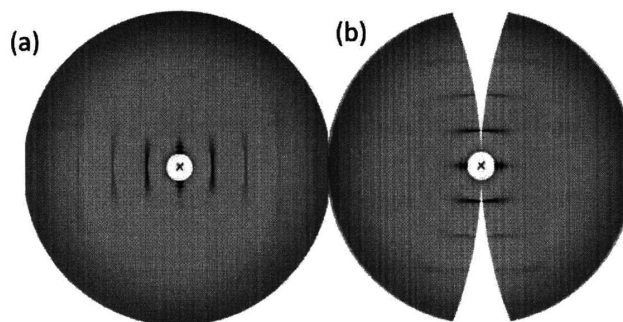


图 3.3 在 Datasqueeze 软件中对 20 wt% $P_7(\text{COONa})_3$ 二维散射图进行 Fraser 修正前 (a) 和修正后 (b) 的散射花样。在我们的实验布置中, 毛细管管轴是水平的并且几乎垂直于入射的 X 射线, 在 Fraser 修正之后, 会将二维散射图旋转 90° 。(b) 中子午线附近的空白来源于纤维衍射 Ewald 球中不可探测的部分。

冷冻透射电子显微镜 (Cryo-TEM): 冷冻透射电子显微镜实验在 Tecnai G2 Spirit BioTWIN 透射电子显微镜上进行, 加速电压为 120 kV, 配备冷冻样品杆。冷冻电镜的样品使用 FEI 公司的 FEI Vitrobot™ marker IV 冷冻制样机制备。

3.3 结果与讨论

3.3.1 超分子溶致液晶相的平面二维有序

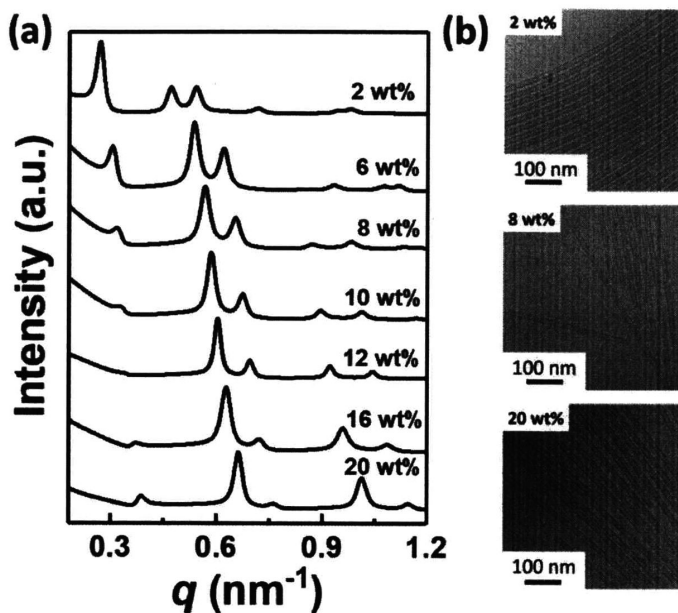


图 3.4 不同浓度样品的 (a) SAXS 一维积分曲线和 (b) Cryo-TEM 照片。

不同浓度样品的 $P_7(\text{COONa})_3$ 一维积分曲线如图 3.4a 所示。先前报道的 $P_7(\text{COONa})_3$ 样品浓度都较低^[13, 14]，然而由于该超分子自组装体系具有类似于溶致液晶体系的性质，浓度是影响超分子自组装体系的一个重要因素，所以浓度研究范围应该尽量宽广，因此图 3.4a 所示的浓度范围基本覆盖了 $P_7(\text{COONa})_3$ 样品所能溶解的浓度范围。浓度再高的样品已经不能有效地溶解于水中。从图 3.4a 的 SAXS 一维积分曲线中可以看到许多尖锐的布拉格散射峰，对高 q 区域的信号进行放大研究甚至可以在某些浓度下观察到高达 14 个的布拉格散射峰，这表明溶液中出现了高度有序的周期结构。考察不同浓度下布拉格散射峰的峰位可以知道峰位比值在很大浓度范围内都遵循 $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}:3:\sqrt{12}:\sqrt{13}$ 的规律，因此可以将该有序结构归属为六方柱状相，如表 3.1 所示。随着浓度的升高，散射信号逐渐发生变化，这可能预示着溶液中的有序结构也随着浓度的变化而缓慢地发生着变化。不同浓度 $P_7(\text{COONa})_3$ 样品的 Cryo-TEM 照片如图 3.4b 所示。由于高浓度溶液中的管状自组装结构过多，无法获得能够清晰表征管状结构特征的成像效果，所以浓度 8 wt% 和 20 wt% 的样品都经过了稀释。尽管如此，图 3.4b 中的 Cryo-TEM 照片都表明了不同浓度下 $P_7(\text{COONa})_3$ 样品都具有管状的初级自组装结构，并且

这些管状自组装结构并不是随意零散分布，而是倾向于相互聚集。这直观地说明了样品溶液中存在着液晶柱状相这一周期有序结构。

表 3.1 不同浓度下 $P_7(\text{COONa})_3$ 样品 SAXS 散射峰位及其归属。浓度单位 wt%，散射峰位单位 nm^{-1} ， (hk) 为晶面指数。

hk	(10)	(11)	(20)	(21)	(30)	(22)	(31)	(40)	(32)	(41)	(50)	(33)	(42)	(51)
2	0.270	0.472	0.543	0.717	-	0.942	0.980	1.086	1.181	-	1.3266	1.410	1.436	1.513
6	0.307	0.538	0.620	0.830	0.932	1.074	1.118	-	1.355	1.423	1.552	1.613	1.643	-
8	0.321	0.568	0.653	0.870	0.983	1.133	1.179	1.314	1.428	1.501	1.636	-	-	1.824
10	0.331	0.585	0.674	0.895	1.013	1.168	1.215	1.352	1.471	1.546	1.684	-	1.789	1.879
12	0.341	0.603	0.695	0.921	1.043	1.203	1.251	1.392	1.516	1.593	-	-	1.808	-
16	0.370	0.627	0.721	0.959	1.086	1.309	-	1.449	1.579	1.659	1.813	1.882	1.918	2.017
20	0.383	0.656	0.754	1.003	1.136	1.315	1.368	1.51	1.657	-	1.903	1.995	-	-

利用所获得的清晰度较高的 Cryo-TEM 照片，我们可以对照片进行傅里叶变换初步获得样品在垂直于管轴和平行于管轴两个方向上的有序信息。为了避免不同取向管状自组装结构对傅里叶变换结果的影响，我们选取 Cryo-TEM 中一定区域进行傅里叶变换，结果如图 3.5 所示。图 3.5b 中傅里叶变换后的图像在垂直于管轴方向上存在着明显的周期信号，这表明在垂直于管状自组装结构轴向的方向上存在着重复周期。而图 3.5b 中还出现了很多信号点分布在垂直于管状结构轴向的等间距的线上 (layer line)，这表明沿着管状自组装结构的轴向也存在着重复周期，并且该重复结构较为规整，因此即使只是选择了少量的管状自组装结构进行傅里叶变换也能看到高达 2 阶的清晰的 layer line 信号。图 3.5b 中的散射信号基本都平行于 layer line，说明由此获得的散射信号大部分来自于单个管状自组装结构内部的有序结构信息。

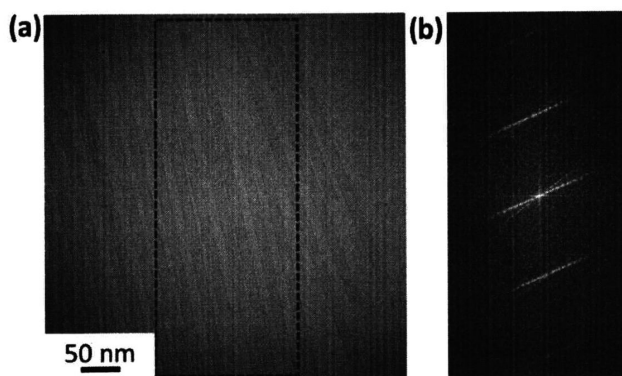


图 3.5 (a) $P_7(\text{COONa})_3$ 溶液样品的 Cryo-TEM 照片。(b) (a) 中蓝色虚线框内区域的傅里叶变换结果。(b) 中红色箭头指明 layer line 的位置。

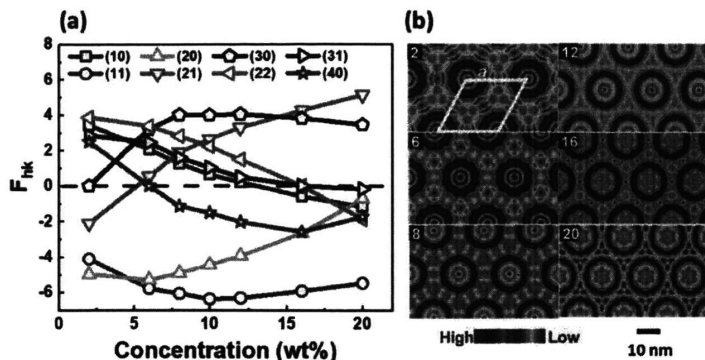


图 3.6 (a) (10) 到 (40) 晶面间散射振幅 $F(hk)$ 随浓度的变化。 $F(hk)$ 的模 $|F(hk)|$ 等于 $\sqrt{I(hk)}$, 其中 $I(hk)$ 是 (hk) 晶面的散射强度。不同浓度下 (hk) 晶面散射振幅的符号对应于 (b) 中电子密度反演图中的相位。(b) 基于表 3.2 中的衍射强度数据, 不同样品浓度的二维电子密度反演图。图的底部为电子密度强度和距离的标尺。晶格原胞在浓度为 2 wt% 的电子密度图中给出。需要注意的是, 由于只能使用有限数量的散射峰进行电子密度反演, 所以会存在傅里叶级数的截断, 因此会在 (b) 中的反演图中产生一些波纹信号。这些波纹信号更多地存在于最低和最高浓度的反演图中。每幅图的电子密度都是相对值。

表 3.2 通过对 SAXS 一维积分曲线分峰拟合得到的不同浓度下的 SAXS (洛伦兹和多重性修正后) 散射峰强度。表中的正负号与相位角相关, 正负号的选择方法见图 3.6a。

c	(10)	(11)	(20)	(21)	(30)	(22)	(31)	(40)	(32)	(41)	(50)	(33)	(42)
2	3.548	5.101	7.424	1.335		4.5	2.448	1.862	0.248		0.461	0.467	1.0235
	+	-	-	-		+	+	+					+
6	3.095	24.244	20.428	0.2025	7.492	8.314	4.391		1.615	2.905	2.975	1.431	0.7205
	+	-	-		+	+	+			+			
8	1.632	38.287	25.209	3.7295	16.83	8.245	2.654	1.397	4.7715	5.073	1.64	-	
		-	-	+	+	+			-	-			
10	0.383	38.136	18.751	6.5505	15.01	4.69	1	2.152	5.159	3.883	0.705	-	0.4475
		-	-	+	+	+			-	-			
12	0.059	61.154	23.89	16.545	25.06	3.342	0.356	6.403	7.946	4.234	-	-	0.271
		-	-	+	+	+			-	-			
16	0.696	67	13.708	34.653	27.71			12.969	6.7845	1.136	1.738	3.699	3.604
		-	-	+	+	-			-			+	-
20	2.288	49.544	0.85	43.5795	19.73	5.807	0.05	5.0	0.5275		1.264	4.248	
	+	-		+	+	-	-	-				+	

根据 SAXS 的结果进行电子密度反演有助于进一步直观地观察溶液中六方柱状相的存在。通常的电子密度反演图只需要利用六方柱状相的最强散射峰即可。然而图 3.4a 中随着浓度的升高而变弱的 (10) 散射峰和其他特征表明该体系中的电子密度反演图需要使用尽可能多的 SAXS 散射峰以确保可信度。电子密度反演

所需的式子如下所示:

$$E(x, y) = \sum_{h,k} F(hk) \exp[i2\pi(hx + ky)] = \sum_{h,k} \sqrt{I(hk)} \exp[i2\pi(hx + ky) + \varphi] \quad (3.1)$$

其中 $I(hk) = |F(hk)|^2$ 是散射峰的强度。电子密度反演的关键在于相位角的决定。对于此处所示的六方柱状相, 相位角 φ 只能取 0 ($F(hk) = I(hk)$) 或 π ($F(hk) = -I(hk)$)。然而即使如此, 由于这里有多达十几个的 SAXS 散射峰, 如果对所有的相角组合都进行电子密度反演, 然后再排除不合理的结果, 这也将是一项巨大的工作。幸运的是图 3.4a 一系列随浓度变化而缓慢变化的 SAXS 一维积分曲线表明, 溶液中的有序结构应该也是随着浓度缓慢变化的, 这意味散射振幅 $F(hk)$ 也会缓慢变化。因此, $F(hk)$ 的符号变化可以通过观察 $F(hk)$ 随浓度的变化来确定, 如图 3.6a 所示。通过这种方式, 我们可以不用孤立地选择 $F(hk)$ 的符号和候选的电子密度反演图, 而是通过与较低和较高浓度反演图的散射振幅符号进行比较后再决定。为了尽量准确地反映溶液中的电子密度变化, 我们将使用尽量多的 SAXS 散射峰来进行电子密度反演。最终得到的具有较高可信度的不同浓度下的电子密度反演图如图 3.6b 所示。令人惊讶的是, 尽管该溶液样品的 SAXS 曲线显示出比普通六方柱状相更加丰富的散射峰, 但图 3.6b 中不同浓度下的电子密度反演图都显示了六方柱状相的结果, 每个电子密度反演图中的原胞中都包含一个高电子密度的圆, 这表示管状自组装结构的横截面。测量电子密度反演图中管状自组装结构横截面的直径约为 13.5 nm, 这和 Cryo-TEM 得到的外径 15 nm 的结果基本一致。随着 BTA 分子浓度的增加, 管状自组装结构的直径没有明显的缩小, 然而他们之间的距离却在逐渐变小, 导致六方柱状相的原胞逐渐收缩。

3.3.2 超分子溶致液晶相的三维有序

$P_7(\text{COONa})_3$ 溶液样品的早期报道都只是利用 SAXS 手段研究了在垂直于管轴的平面上的二维有序信息, 缺乏沿着管轴方向上有序信息的研究。虽然 Cryo-TEM 照片的傅里叶变换给出了部分沿管轴向的有序信息, 但是 Cryo-TEM 照片中能用于傅里叶变换的管状自组装结构数量较少, 并且取向不够完整, 因此无法获得清晰的大范围内的傅里叶变换结果。另外如何将傅里叶变换后图像中的重复周期与实空间中的重复周期联系起来仍然存在一定的困难。从图 3.4a 中可以看到 SAXS 一维积分曲线随浓度变化而变化, 并且其散射曲线不同于一般液晶六方柱状相的 SAXS 一维积分曲线。一般液晶六方柱状相的 SAXS 一维积分曲线只能看到 3 个散射峰, 并且散射峰强随着散射峰峰位的增加而明显减弱。然而图 3.4 中的 SAXS 一维积分曲线却与之不同, 但是散射峰位的比值和图 3.6b 电子密度反演的结果却表明体系中存在的又确实是六方柱状相。为了进一步理解溶液中的

有序结构信息，结合溶液中存在管状初级自组装结构这一特点，类似于纤维衍射^[18-20]，我们测量了不同浓度下 $P_7(\text{COONa})_3$ 样品的中角度 X 射线散射 (MAXS)，以研究沿着管状初级自组装结构轴向方向上的有序信息。不同浓度 $P_7(\text{COONa})_3$ 样品的二维散射花样如图 3.7 所示，二维散射花样中子午线附近的黑色区域为 Fraser 修正后所产生。从图中可以看到，所有的散射花样都具有四点对称性，并且散射信号都分布在等间距的 layer line 上。随着浓度的增加，散射信号越来越清晰，并且可观测到的 layer line 阶数也由低浓度的仅可以观察到 1 阶到高浓度可以看到 3 阶的信号，然而 layer line 的间距却没有发生明显的变化。中角度散射花样和 Cryo-TEM 照片的傅里叶变换图像非常相似，证明了管状自组装结构轴向方向上的确存在着重复周期。为了更加明显地考察高低浓度下样品中角度散射信号的联系与区别，我们将最高和最低浓度样品的二维散射花样放在一起对比，如图 3.8 所示。图 3.8 中显示的中角度散射信号随浓度的变化很容易让人联想起 DNA 在非晶态和晶态的纤维衍射信号，这预示着体系中可能存在着三维有序逐渐出现的过程^[7, 21-22]。

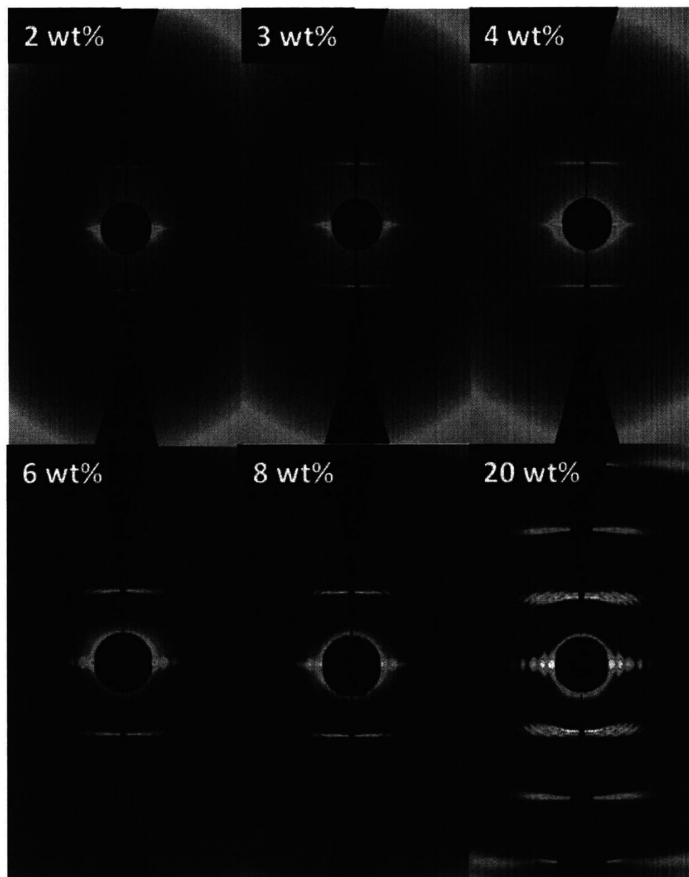


图 3.7 Fraser 修正后不同浓度下 $P_7(\text{COONa})_3$ 样品的中角度散射花样。

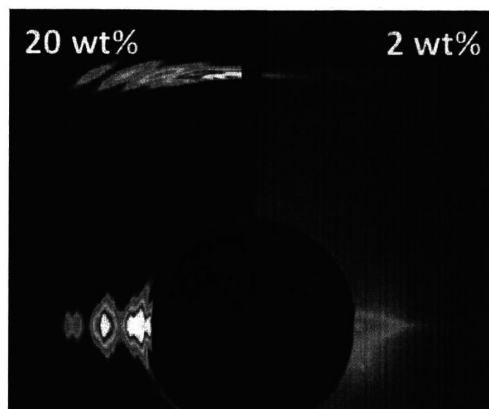


图 3.8 高低浓度样品在赤道线和第一个 layer line 附近的中角度散射花样对比。

为了进一步分析 X 射线中角度散射花样，我们将不同浓度散射花样的赤道线信号和第一阶 layer line 信号放在一起进行比较，如图 3.9 所示。图 3.9a 为 X 射线中角度散射实验的布置图，图中表明实验的样品都需要经过毛细管取向，以增强所获得的纤维衍射信号。通过测量可以知道图 3.9a 中浓度为 20 wt% 的中角度散射图中 layer line 间距约为 4.46 nm^{-1} ，这预示着沿着管状自组装结构轴向方向上存在着 1.5 nm 左右的重复周期。结合本文第 2 章中根据偏光显微镜照片和 Cryo-TEM 照片提出的管状自组装结构模型可知，由 X 射线中角度散射得到的管轴向方向上约 1.5 nm 的重复周期是合理的，并且侧面证明了我们提出的管状自组装模型是合理的。图 3.9b 和 3.9c 分别对比了不同浓度样品赤道线上和第一个 layer line 上的散射信号。从图 3.9b 中可以看到，在低浓度时，赤道线上只能看到一条横向扩展的信号，并且信号强度相比较而言比较弱。随着浓度的升高，赤道线上的散射信号逐渐由一个横向扩展的横条信号过渡到几个分离的点状信号，并且散射强度大大增加。类似的变化趋势在图 3.9c 中也能观察到。在低浓度下，沿着 layer line 可以看到非常弱的横向扩展的条状散射信号。而在高浓度下，横向扩展的条状散射信号逐渐地演化成分离的点状信号，并且信号点逐渐由水平方向向该点的切向方向转动，散射信号变得越来越长。

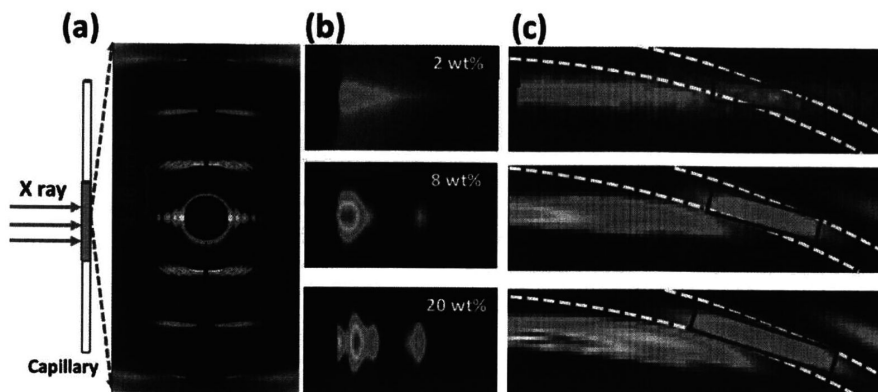


图 3.9 (a) X 射线中角度散射实验的实验设计示意图以及 20 wt% $P_7(\text{COONa})_3$ 样品的散射花样。不同浓度样品 (b) 赤道线与 (c) 第一个 layer line 上信号的对比。(c) 中红色方框大致表示了不同浓度第一个 layer line 上第三个散射信号的轮廓与方向, 而两个白色虚线表示该信号所在位置以 beam center 为圆心的圆弧, 红色直线表示圆弧在散射信号处的切向方向。

为了更加定量地描述图 3.9 中散射信号随浓度的变化, 我们对不同浓度样品的散射花样赤道线上的信号和第一个 layer line 上的信号进行了积分, 并且选择了信号较强并且边缘清晰的第一个 layer line 上第三个散射信号统计其方向随浓度的变化, 如图 3.10 所示。图 3.10a 表明低浓度下赤道线上信号的一维积分曲线散射强度随着散射矢量的增加而缓慢下降, 没有观察到明显的散射峰。而随着浓度的升高, 逐渐可以观察到一维积分曲线上出现了散射峰, 这意味着赤道线上逐渐出现了分离的散射信号, 这和我们在图 3.9b 中观察到的一致。图 3.9b 和图 3.10a 展示的赤道线散射信号演化过程可能说明了随着浓度的升高, 管状自组装结构横向有序的逐渐增强。而从图 3.10b 中可以看到, 随着浓度的增加, 第一个 layer line 上的散射信号逐渐增强, 图中的三个双箭头还表明相对强度也随浓度增加, 这可能也预示着管内横向有序的逐渐增强。图 3.10c 则更加清晰地说明了第一个 layer line 上的散射信号方向的改变, 图中黑色和红色数据点分别代表了图 3.9c 中红框内散射信号的方向和该点处的切向方向。随着浓度的增加, 该散射信号逐渐从水平向该点切向方向转动, 因此散射信号方向和切线方向的差距逐渐减小。低浓度下观察到的水平散射信号在普通液晶柱状相的散射花样中较为常见, 这表明相邻管状自组装结构间没有形成关联, 它们可以沿着轴向自由滑动^[23], 此时的散射信号主要来源于管状自组装结构的形状因子。并且这时候 layer line 横向延展的信号并不明显, 说明这时候管状自组装结构管内的横向有序不够规整。随着浓度的升高, 散射信号逐渐增强, 各阶次的 layer line 上都可以逐渐观察到横向延展的信号, 并且散射信号逐渐具有一定弧度, 此时的散射信号更加接近于粉末衍射, 这预示晶体有序的逐渐形成, 管状自组装结构越来越规整, 并且相邻

管状自组装结构间相互锁住，不能自由滑移，散射信号中结构因子的贡献越来越大。

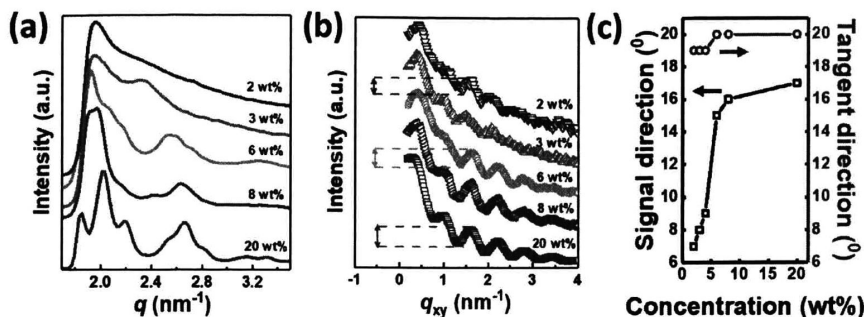


图 3.10 (a) 不同浓度样品赤道线上中角度散射信号的一维积分曲线。积分时 mask 了除赤道线外的其他区域以增强散射强度。(b) 不同浓度样品第一个 layer line 上散射信号的横向积分曲线。(c) 图 3.9c 红框内散射信号的方向以及所在位置的切线方向随浓度的变化。

虽然本节主要运用 X 射线散射手段说明了该溶致液晶柱状相中存在着三维有序，但是该三维有序的来源却仍然有待研究。对于刚性杆或柔性聚合物链体系，可以很容易地实现平面二维有序，然而棒状溶致液晶体系中的三维晶体有序则较为少见，因此报道较少。在本节中观察到的柱状晶体相比高浓度 DNA 中间相中的情况更为有趣。即使在低浓度时，也能观察到 layer line 上由于形状因子和结构因子卷积而产生的微弱精细结构，并且在浓度为 8 wt% 时开始可以观察到类似于粉末衍射中的圆弧状信号。DNA 体系的晶体相中可以观察到相邻螺旋相互锁住，无法自由滑动的情况，这可能来源于相邻螺旋靠得非常近时，螺旋表面电荷分布不均匀诱导了相邻螺旋间的角向关联^[24, 25]。而本文第 2 章的研究表明 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子所形成的管状自组装结构也具有粗糙的表面电荷分布，因此在相邻管状自组装结构靠得很近的时候，BTA 分子可以感觉到管内和管间的其他 BTA 分子的相互作用，从而产生角向关联并彼此锁定。BTA 分子之间更强的相互作用有助于提升管状自组装结构纵向和横向的规整度。在高浓度下，组装成管状带电自组装结构的高度有序排列的 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子起着类似于 DNA 中螺旋电荷分布的作用，这提供了形成三维晶体结构的可能性。由于体系中另外一个重要的角色是溶液中电离的反离子，因此离子的作用也不可忽视。然而常见的离子架桥都发生在高价离子的情形中^[26-28]，而该超分子体系中存在的是单价的 Na^+ 离子，其能否诱导离子架桥从而将相邻的管状结构联系起来仍然有待进一步的研究。通过对样品进行氘代的方法制备可以进行中子散射的溶液样品，进而获得高信噪比的中子散射曲线可以帮助我们进一步理解反离子在该体系中扮演的角色。另一方面，通过更换反离子的种类，制备可以进行反常 X 射线散射实验的溶液样品，

通过调节 X 射线能量在反离子吸收边附近来凸显反离子信号从而获得包含反离子有序信息的 X 射线散射图也可以帮助我们进一步研究离子在该体系中发挥的作用。

3.4 本章小结

在本章中我们首先利用 SAXS、电子密度反演和 Cryo-TEM 研究发现了芳香低聚酰胺分子 $P_7(\text{COONa})_3$ 在水溶液中不仅仅可以自组装形成管状的初级自组装结构,这些管状自组装结构还会进一步有序排列形成二维有序的液晶六方柱状相。然后我们利用 X 射线中角度散射研究发现随着浓度的升高,液晶柱状相中的相邻管状自组装结构会逐渐地相互锁住,从而形成三维有序的柱状晶体相。虽然形成柱状晶体相的潜在机制仍有待探索,并且反离子在该体系中发挥的作用仍有待进一步的研究,但我们的研究表明通过超分子多级自组装在溶致液晶体系中直接获得三维晶体有序的可能性,这可能在溶致液晶体系甚至自发有序体系中都具有重要的基础意义和广泛的适用性。

参考文献

- [1] Carsten Tschierske. Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013, 52(34): 8828-8878
- [2] Baekkyoung Sung, Min-Ho Kim. Liquid-crystalline nanoarchitectures for tissue engineering[J]. *Beilstein journal of nanotechnology*. 2018, 9: 205-215
- [3] Goran Ungar, Feng Liu, Xiangbing Zeng. Cubic and other 3D thermotropic liquid crystal phases and quasicrystals[M]. In *Handbook of Liquid Crystals: 8 Volume Set, Second Edition*, Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H. F.; Raynes, P., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2014; Vol. 5.
- [4] Soyoung Park, Byoung-Ki Cho. Sequential phase transformation of propeller-like C₃-symmetric liquid crystals from a helical to ordered to disordered hexagonal columnar structure[J]. *Soft Matter*. 2015, 11(1): 94-101
- [5] Ernest Fontes, Paul A. Heiney, Wim H. de Jeu. Liquid-Crystalline and Helical Order in a Discotic Mesophase[J]. *Physical Review Letters*. 1988, 61(10): 1202-1205
- [6] Gemma C. Shearman, Arwen I. I. Tyler, Nicholas J. Brooks, Richard H. Templar, Oscar Ces, Robert V. Law, John M. Seddon. A 3-D hexagonal inverse micellar lyotropic phase[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, 131(5): 1678-1679
- [7] R. Langridge, H. R. Wilson, C. W. Hooper, M. H. F. Wilkins, L. D. Hamilton. The molecular configuration of deoxyribonucleic acid I. X-ray diffraction study of a crystalline form of the lithium salt[J]. *Journal of Molecular Biology*. 1960, 2(1): 19-37
- [8] Eric Grelet. Hexagonal order in crystalline and columnar phases of hard rods[J]. *Physical Review Letters*. 2008, 100(16): 168301
- [9] Lars Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1949, 51(4): 627-659
- [10] G. J. Vroege, H. N. W. Lekkerkerker. Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals[J]. *Reports on Progress in Physics*. 1992, 55(8): 1241-1309
- [11] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp. Functional supramolecular polymers[J]. *Science*. 2012, 335(6070): 813-817
- [12] Anne L. Hitt, Alan R. Cross, Robley C. Williams. Microtubule solutions display nematic liquid-crystalline structure[J]. *Journal of Biological Chemistry*. 1990, 265(3): 1639-1647
- [13] Shenghui Wei, Weiheng Huang, Fengmei Su, Xiaoliang Tang, Ningdong Huang, Liangbin Li. Lyotropic meso-phase behavior of supra-molecular nanotubes with helical charge

- distribution[J]. *Soft Matter*. 2017, 13(19): 3475-3479
- [14] Junjun Li, Ningdong Huang, Daoliang Wang, Lu Xu, Youju Huang, Mingming Chen, Jiaojiao Tao, Guoqiang Pan, Ziyu Wu, Liangbin Li. Highly ordered, ultra long nanofibrils via the hierarchical self-assembly of ionic aromatic oligoamides[J]. *Soft Matter*. 2013, 9(18): 4642-4647
- [15] Feng Tian, XiuHong Li, YuZhu Wang, ChunMing Yang, Ping Zhou, JinYou Lin, JianRong Zeng, ChunXia Hong, WenQiang Hua, XiaoYun Li, XiaRan Miao, FengGang Bian, Jie Wang. Small angle X-ray scattering beamline at SSRF[J]. *Nuclear Science and Techniques*. 2015, 26(3): 030101
- [16] R. D. B. Fraser, T. P. Macrae, A. Miller, R. J. Rowlands. Digital processing of fibre diffraction patterns[J]. *Journal of Applied Crystallography*. 1976, 9(2): 81-94
- [17] M. Polanyi. Das Röntgen-Faserdiagramm[J]. *Zeitschrift für Physik*. 1921, 7(1): 149-180
- [18] Struther Amott. Twenty years hard labor as a fiber diffractionist[M]. In *Fiber Diffraction Methods*, American Chemical Society: 1980; Vol. 141.
- [19] Christian Burger, Benjamin S. Hsiao, Benjamin Chu. Preferred orientation in polymer fiber scattering[J]. *Polymer Reviews*. 2010, 50(1): 91-111
- [20] D. A. Marvin. Fibre diffraction studies of biological macromolecules[J]. *Progress in Biophysics and Molecular biology*. 2017, 127: 43-87
- [21] R. Langridge, D. A. Marvin, W. E. Seeds, H. R. Wilson, C. W. Hooper, M. H. F. Wilkins, L. D. Hamilton. The molecular configuration of deoxyribonucleic acid II. Molecular models and their fourier transforms[J]. *Journal of Molecular Biology*. 1960, 2(1): 38-64
- [22] D. A. Marvin, M. Spencer, M. H. F. Wilkins, L. D. Hamilton. The molecular configuration of deoxyribonucleic acid III. X-ray diffraction study of the C form of the lithium salt[J]. *Journal of Molecular Biology*. 1961, 3(5): 547-565
- [23] Paul A. Heiney. Structure and physical properties of columnar liquid crystals[M]. In *Handbook of Liquid Crystals: 8 Volume Set, Second Edition*, Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H. F.; Raynes, P., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2014; Vol. 4.
- [24] Alexei A. Kornyshev, Dominic J. Lee, Sergey Leikin, Aaron Wynveen. Structure and interactions of biological helices[J]. *Reviews of Modern Physics*. 2007, 79(3): 943-996
- [25] A. A. Kornyshev, S. Leikin. Theory of interaction between helical molecules[J]. *Journal of Chemical Physics*. 1997, 107(9): 3656-3674
- [26] Blair Brettmann, Philip Pincus, Matthew Tirrell. Lateral structure formation in polyelectrolyte brushes induced by multivalent ions[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(3): 1225-1235

- [27] Binqun Luan, Aleksei Aksimentiev. DNA attraction in monovalent and divalent electrolytes[J]. Journal of the American Chemical Society. 2008, 130(47): 15754-15755
- [28] Jing Yu, Nicholas E. Jackson, Xin Xu, Blair K. Brettmann, Marina Ruths, Juan J. de Pablo, Matthew Tirrell. Multivalent ions induce lateral structural inhomogeneities in polyelectrolyte brushes[J]. Science Advances. 2017, 3(12): eaao1497

此页不缺内容

总结与展望

超分子自组装功能材料作为一种重要的功能材料,由于其独特的性能和广泛的应用领域而受到越来越多的关注。近年来随着对超分子自组装材料的研究深入,人们已经对如何构建具有特定结构和功能的超分子自组装材料具有一定经验与理解。然而现有研究多聚焦于超分子单体如何组装形成初级的自组装结构,而对初级自组装结构间的相互作用和利用初级自组装结构进一步构建高级有序结构的研究相对较少。基于以上研究现状,本文利用自主合成的离子型芳香低聚酰胺分子,结合同步辐射 X 射线小角度、中角度散射,冷冻透射电子显微镜,核磁共振氢谱等实验手段,研究水溶液中离子型芳香低聚酰胺分子的超分子多级自组装过程及其形成的液晶柱状相中的二维和三维有序信息。具体的研究结果如下:

(1) 本文结合了在线同步辐射 X 射线小角度散射、冷冻电镜、傅里叶红外光谱、紫外-可见光吸收光谱、液态核磁共振氢谱等多个尺度下的多种实验手段,以研究离子型芳香低聚酰胺分子的超分子多级自组装过程。结果表明,该分子在水溶液中会先自组装形成具有极大长径比的管状自组装结构,同时还可以观察到环状的自组装结构。这些管状自组装结构会进一步有序排列形成液晶相,液晶相的形成路径遵循多步的非经典成核路径。同时在浓度为 4 wt% 时该液晶相形成过程存在一个约为 45 °C 的最优温度,在该温度下的液晶相形成速度最快。

(2) 结合同步辐射 X 射线小角度、中角度散射,冷冻电镜研究了离子型芳香低聚酰胺分子形成的多级自组装结构。结果表明,在所有浓度范围内离子型芳香低聚酰胺超分子形成的管状初级自组装结构都可以进一步有序排列形成液晶六方柱状相。在低浓度下可以互相轴向滑移的相邻管状自组装结构,在浓度升高时却会逐渐地相互锁住,形成无法自由轴向滑移的柱状晶体相。由此观察到了溶致液晶柱状相中随着浓度变化而产生的二维有序向三维有序转变的现象。

利用多个尺度下的多种实验方法,本文充分研究了离子型芳香低聚酰胺分子的超分子多级自组装过程以及由此获得的液晶柱状相的二维和三维有序,揭示了利用初级自组装结构进一步构建高级有序结构的可能性。然而现有结果表明该体系中可能存在着多因素影响下的复杂相行为,所以仍需进一步深入地研究。该体系中观察到的溶致液晶柱状相中二维有序向三维有序转变的机理还没有准确的定论,溶液中存在的反离子在该高度有序体系中发挥的作用仍需进一步的探索,并且这一系列实验现象背后的普适物理规律仍需深入的思考与研究。

此页不缺内容

致 谢

光阴似箭，日月如梭，转眼间在中科大三年的硕士生活即将画上句号。细数下来，这已是我在中科大的第七个年头，仿佛昨天还是刚踏进校门的少年，眨眼就要披上战袍，即将开始一段新的旅程。这三年的学习生活，既是对科研之路的初步探索，也是不断认识自我，了解自我的过程。这一路走来，有太多太多的人需要感谢，你们给予了我帮助与鼓励，正是你们的支持，助我一路前行。

首先要感谢的是我的授业恩师李良彬教授，感谢李老师对我的指导和帮助。在科研上，李老师严谨的治学精神和认真的科研态度无时无刻不在感染着身边的人，将是我一直学习的榜样。在生活上，李老师幽默风趣，乐观积极，使我受益良多。李老师的谆谆教诲我将一直牢记于心。在此，谨向尊敬的李老师致以最崇高的敬意与感谢！

其次，感谢黄宁东老师和王道亮老师对我的悉心指导。从实验的设计，实验的进行，数据的收集处理，到最后的文章写作，两位老师都给予了我大量的帮助。你们的指导使我受益匪浅。正是你们的帮助，我才得以顺利完成学业。祝愿你们一切顺利！

感谢国家自然科学基金（21574123）、Royal Society-Newton Mobility Grant MBAG/240 RG82754 以及国家留学基金委的资助。感谢国家同步辐射实验室和上海光源提供宝贵的同步辐射 X 射线机时，感谢理化科学实验中心、生命科学实验中心、工程与材料科学实验中心提供的各种实验条件，感谢相关老师在样品测试和数据处理方面给予的帮助。感谢 Sheffield 大学的 Goran Ungar 教授，感谢他在中角数据分析上给予的具体而细致的指导，同时非常感谢他为小角散射数据做的电子密度反演图。感谢软物质智能制造团队的威泽明老师、张文华老师、陈亮老师、吴利徽老师、陈威老师、孟令蒲老师、詹玉华老师等各位老师的指导与帮助。感谢邱友凤老师和班主任刘毅老师的帮助。祝愿你们工作顺利，生活幸福。

感谢课题组已毕业的吴喜波师兄、林元菲师姐、吕艳坤师兄的帮助。感谢同一课题已毕业的魏升慧师姐，感谢你从样品制备、实验流程到数据处理等各方面的指导。感谢一同毕业的杨俊升、吕飞、赵景云、张前磊、常家瑞、解春、李立夫、孙蕾，和你们一起努力奋斗的时光是如此的难忘。感谢课题组未毕业的博士万彩霞、唐孝良、陈品章、田富成、陈鑫、安敏芳、许廷雨、叶克、冯盛尧、闫恒、Obaid、Claude 对我的帮助。感谢课题组未毕业的硕士谢师禹、余

瑞、赵敬楠、严琦、赵浩远、张文文、夏智杰、李亚慧、吴同对我的帮助。感谢软物质课题组各位同学的帮助，在这里学习的三年时光是我人生中宝贵的财富，祝愿你们的科研生活充实而顺利！

最后，感谢我的父母和家人，是你们默默的支持和鼓励一直支持着我。同时要感谢我的女朋友朱艳玲，三年来多少次熬夜与加班，正是你肯定的话语与坚定不移的支持，一直支撑着我不断前行，谢谢你一直以来的理解与付出，希望能与你一起创建更加美好的未来。

黄伟恒
2019年5月
于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表论文:

- [1] **Weiheng Huang**, Shenghui Wei, Daan Frenkel, Ningdong Huang. The pathway and kinetics of hierarchical assembly of ionic oligomers into a lyotropic columnar phase[J]. *Soft Matter*. doi: 10.1039/C9SM00383E
- [2] **Weiheng Huang**, Shenghui Wei, Ningdong Huang, Liangbin Li, Daoliang Wang. Effect of alkali metal counterion on hierarchical self-assembly of C₃-symmetric oligoamide supramolecules[J]. *Acta Polymerica Sinica*. doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.18273
- [3] Lei Sun, Jingnan Zhao, **Weiheng Huang**, Wenhua Zhang, Liangbin Li. Study on order-disorder transition of molecular chains in conjugated polymer solutions: effect of solution concentration[J]. *Acta Polymerica Sinica*. doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2019.19023
- [4] Shenghui Wei, **Weiheng Huang**, Fengmei Su, Xiaoliang Tang, Ningdong Huang, Liangbin Li. Lyotropic meso-phase behavior of supra-molecular nanotubes with helical charge distribution[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(19), 3475-3479



中国科学技术大学硕士学位论文
