具有层级极性组织的反铁电流体

Hiroya Nishikawa*、Hina Saito、Tetsu Katayama、Atsuko Nihonyanagi、Dennis Kwaria、Hiroyuki Inuzuka、Junxi Liu、Go Watanabe 和 Fumito Araoka*

H. Nishikawa、A. Nihonyanagi、D. Kwaria、H. Inuzuka、J. Liu、F. Araoka 理化学研究所新兴物质科学中心，日本埼玉县和光市广泽 2-1，邮编 351-0198 电子邮箱：hiroya.nishikawa@riken.jp；fumito.araoka@riken.jp

T. Katayama、H. Saito、G. Watanabe 北里大学前沿工程学院，日本神奈川县相模原市北里南区 1-15-1，邮编 252-0373

关键词：铁电向列相、反铁电、极性流体、拟层状、X射线

摘要

铁电向列相（N_F）的发现加速了对沿分子长轴呈现极性有序的流体的研究。然而，其反铁电（AFE）对应相仍鲜有研究。在此，我们研究了同系物系列中末端烷基链延长与极性核–核相互作用之间的竞争。该系列呈现调制反铁电有序，并伴有 SmC 型似液晶团簇关联；在末端烷基链最长达 17 个碳原子的同系物中，反铁电相仍然存在。冷却过程中出现三种不同的相序列，形成两类二维（2D）反铁电晶格。多个尖锐的 X射线衍射（XRD）峰揭示了矩形和斜晶格结构，支持将其归类为反铁电柱状相。X射线衍射分析和分子动力学模拟支持一种层级结构模型：局部排列整齐的极性分子占据极性柱内宽度有限的薄层段。这些柱位于二维晶格的格点上，相邻柱的极化方向相反。该模型为理解不同的前驱相序列提供了结构框架，并将柱间堆积与由此形成的反铁电超结构联系起来。

1. 引言

局域反平行有序是凝聚态物质中的一种基本组织方式。典型例子包括共线反铁磁体中的反平行自旋有序，以及分子反铁电（AFE）晶体中的反极性偶极有序。[1,2] 铁电体（FEs）通过局域偶极的长程有序形成宏观自发极化。在反铁电体中，局域偶极的反极性有序会抵消宏观极化。在分子反铁电晶体中，偶极排列可以从共线排列到非共线排列，但其空间组织仍受到基础晶格的约束。[3,4] 相比之下，软物质能够在不受此类约束的情况下同时重组偶极取向和位置有序。这种灵活性使反铁电结构能够通过取向有序、位置有序和极性有序之间的耦合而形成。

液晶（LCs）为反铁电有序提供了一个软物质平台，在若干体系中已观察到由反极性态向极性态的场诱导相变。大多数传统的反铁电和反铁电液晶基于横向极性有序，其中局域极化方向垂直于分子长轴。在手性棒状近晶相中，铁电、亚铁电和反铁电态源于层间关联；这种层间关联由分子倾斜和手性产生的层内极化所形成。[5,6] 在弯曲核液晶中，横向极性有序通过分子形状和定向堆积在层内形成。由此产生的组装体可演变为调制结构、带状结构或柱状结构。[3, 7–10] 末端烷基链长度会改变核–链分离以及堆积相互作用之间的平衡，从而影响近晶相、调制结构和二维（2D）柱状结构，以及铁电/反铁电关联（图1a）。

与这些具有横向极性有序的传统体系不同，铁电向列相（N_F）沿分子长轴表现出纵向极性有序。[11–14] 此后，人们报道了其他基于此类局域纵向极性有序的层级相，包括 N_X[15]（也称为 N_S[16, 17] 或 SmZ_A[18]）相，以及具有反平行极性调制的 SmA_{AF} 相[19]（图1b）。在具有纵向极性的棒状介晶分子中，末端链延长会促进层状组织，并改变极性核心相互作用与末端链堆积之间的平衡。这些变化可能导致极性有序与位置有序之间的竞争。近期关于相关纵向极性介晶分子的研究

报道了末端烷基链最长达 n = 10 的介晶分子中存在调制型反铁电近晶相，其特征是出现卫星反射，所得结构可用二维甚至三维（3D）晶格来描述。[20] 然而，局域极性基元与由此形成的长程结构之间的关系仍不清楚。

在此，我们通过系统地改变末端链长度（范围从 ***n*-012-CN** 同系物系列中的 n = 1 到 20；图1d），研究了一种纵向极性体系。该系列共享一个高极性核心。局域极性有序持续存在，直至 n = 17；值得注意的是，在三种冷却相序列（路径 I–III；图1c、e）中，当 n = 9–17 时，观察到了两种不同的二维反铁电柱状相。其X射线衍射（X射线衍射）图样不同于此前报道的调制近晶相，多个尖锐衍射斑点始终可标定为矩形或斜向二维晶格。在路径 I 中，具有局部 SmC 型堆积的矩形反铁电柱状相（Col_{r_AF}）由具有 SmC 型似液晶团簇关联的 N_{X_cybC} 相形成。路径 II 同样经由具有 SmC 型似液晶团簇关联的重入向列相（reN）序列，达到相同的 Col_{r_AF} 相。在最长极性同系物中观察到的路径 III 里，斜反铁电柱状相（Col_{ob_AF}）直接由反铁电近晶 A 相（SmA_{AF}）形成。然而，仅凭 SmA_{AF} 前驱相并不能确定 Col_{ob_AF} 结构中的局部堆积。我们的分子动力学模型表明，该相的极性柱内存在倾斜的 SmC 型局部堆积。为追踪这些相序列中的结构和极性演变，我们结合了X射线衍射分析、分子动力学模拟，以及光学、极化、介电和非线性光学测量。这些结果支持一种层级模型：局域极性堆积的薄层有限宽度区域构成柱的片段，而这些柱排列在不同的二维反铁电晶格上。

2. 结果与讨论

2.1. 分子设计

在液晶的纵向极性有序中，末端烷基链延长通常会使N_F 相及相关极性相失稳。末端链延长改变了极性介晶分子之间静电相互作用与色散相互作用的平衡，

而这种改变可能会破坏宏观铁电有序所偏好的平行取向。例如，在广为人知的N_F 液晶DIO体系中，当末端链超过四个碳原子时，其N_F 相几乎消失。[21] 同样，另一个广为人知的N_F 液晶RM734体系也表现出N_F 相的这种失稳现象；当轴向末端链长于三个碳原子时，便会出现这种情况。[13]

然而，这一趋势实际上并非普遍规律。在具有较长介晶核心和较大分子偶极矩的**MUT_JK10n**系列中，末端链延长会稳定层状极性相。这些相包括 SmA_F 和 SmC_F，其形成伴随着刚性极性核心与柔性烷基链之间的纳米相分离。[22] 类似地，含氟量更高的**SR-n-Re**系列即使在 n = 6时仍保持 N_F 相。[23] 这类行为表明，高极性的介晶核心能够抵消并部分减弱末端链延长所带来的不稳定效应。因此，末端链延长的作用可能并非仅仅是稀释极性，而是随极性核心相互作用、色散相互作用、烷基链堆积和纳米相分离效应之间的平衡而变化。

仅凭分子偶极矩也不足以解释纵向极性液晶相的形成。近期研究强调了分子电荷分布和分子间缔合的重要性。[24–26] 特别是，Mandle 及其同事提出了一种基于配对的模型，将铁电向列相和铁电近晶有序都与同向平行分子配对倾向联系起来。[26] 对特定侧向配对几何构型的偏好会施加几何约束，从而促进层状有序。相比之下，存在多种同向平行配对模式，则有利于形成没有长程位置有序的铁电向列相。因此，末端链延长可能会改变这些局部配对模式之间的平衡并影响分子堆积，而不只是削弱纵向极性相互作用。

在此前报道的***n*-012**系列中，N_F 相可持续存在至$n = 3$[27]，但在n= 4 时消失（此处未展示）。相比之下，在稍作改性的***n*-012-CN**系列中，氰基取代位于与末端链相反的一端，N_F 相在n = 4以上仍保持稳定。这一结果可能

反映了氰基引入后纵向极性的增强，以及分子电荷拓扑和局部分子间缔合的变化。密度泛函理论计算得出，***n*-012-CN**系列的分子偶极矩约为13.5–14.0 D，其方向与分子长轴约成16–19°角（补充表1）。因此，我们决定在较宽的末端链长范围内，对***n*-012-CN**系列进行全面考察，末端链长n = 1–20，以阐明局域极性有序如何在N_F 稳定范围之外演变。

我们采用偏光显微镜（POM）、差示扫描量热法（DSC）以及磁场作用下的X射线衍射（XRD），测定了各合成同系物的相变温度和相序。相应的实验数据分别见补充图1–6、7–11和12–52。我们还对整个同系物系列进行了宽带介电光谱（BDS）测量，以追踪伴随相演变的介电响应（补充图53–56）。末端链长的变化带来了若干不同的相区，揭示出复杂的演变过程，而非简单地使N_F 相失稳。

2.2. 拟层列向列序的形成

末端烷基链较短（***n*-012-CN**中的n = 1–3）的同系物在较宽的温度范围内呈现N_F 相（例如，$\Delta T \approx 120$ °C，对应n = 1）。该相在偏光显微镜下呈现π-扭转壁[28]（补充图1），并分别在反平行摩擦（AP）和同向平行摩擦（SP）液晶盒中呈现条带织构。随着末端链长增加，N_F 相立即失稳。相反，N_X相逐渐稳定。N_X 相在偏光显微镜下呈现典型的之字形织构[16]（图2a），其赤道向X射线衍射斑点的q_M 垂直于磁场取向指向矢**n**，且在极化反转电流（PRC）测量中表现出反铁电响应。这些观察表明，链的延长促使N_F 相的同向平行极性序转变为N_X 相的反平行极性序。

在末端链较短的同系物**n** = 1–2 的 N_X 相中，观察到了沿n方向的小角散射斑点（n = 2的结果见补充图12b）。然而，对于n = 3–8，小角

散射斑点呈弥散状；进一步冷却后，在冷却过程中，N_X–N_F 区域出现了由四个对称斑点构成的分裂图案（图2c–e）。向列相中观察到的此类分裂图案是 SmC 型拟层状关联的特征，表明存在短程倾斜层状堆积。[29,30] 下文将具有这些关联的 N_X 相和 N_F 相分别记为 N_{X_cybC}相和 N_{F_cybC} 相。据我们所知，N_{X_cybC} 相此前尚未见报道。N_{F_cybC} 相和 N_{X_cybC} 相的偏光显微镜织构与原始 N_F 相和 N_X 相的并无明显差异。因此，若不进行X射线衍射分析，仅凭偏光显微镜观察很难区分这些拟层状相。对于n = 6–8，在冷却过程中，N_{X_cybC} 相中缓慢出现了缺陷线，随后转变为温度较低的 N_{F_cybC} 相（图2b）。该 N_{F_cybC} 相与较短链同系物中观察到的相略有不同：如上所述，其缺陷生长较为缓慢，且与n = 3–5 的 N_{X_cybC}–N_{F_cybC} 转变相比，转变焓略大（图3e）。因此，n = 6–8 中的 N_{F_cybC} 相被进一步分类，记为 $N_{F'_cybC}$ 相。

2.3. 局域 SmC 型极性堆积的演变

在本节中，为了表征似近晶向列相 N_{X_cybC} 和 $N_{F'cybC}$，我们聚焦于代表性同系物 ***7*-012-CN**。图2c、d分别展示了较高温度（100 °C）和较低温度（76 °C）下 N_{X_cybC} 相的二维X射线衍射图样（另见补充图 17）。冷却过程中，q_M 处的小角赤道斑点逐渐变得尖锐（图2f），相应的周期 w约为4.7 nm（图2g）；这一数值显著小于约8.8 nm处的相应斑点，后者对应于DIO传统 N_X相的电子密度调制周期 w_M （图2h）。[18] 我们提出了如图2i所示的 N_{X_cybC} 相模型，其中倾斜极性堆积的局域区域（似近晶团簇）嵌入反极性的 N_X样基体中。

根据二维X射线衍射图样，分子倾斜角估算为 $\beta=\Delta\chi/2$，其中$\Delta\chi$ 是分裂斑点之间的角间距（图2e）。在拟层状模型中，该角度描述了

相对于局部层法线的分子倾斜。图3a显示了层间距 d（= 2π/q）和分子倾斜角 β 的温度依赖关系，二者均由同一二维X射线衍射图样估算得到。在冷却过程中，经过 N_{cybC}– N_{X_cybC} 相变时，β 增加，而 d减小。然而，β 达到约40°的平台，而d仍持续减小，这与SmC相通常采用的关系式 $d = L_{mol}\cos\beta$不一致，其中 L_{mol} 为分子长度。一种可能的解释是，这种不一致源于偏移分子堆积，其会增加层厚。为讨论这一点，我们引入了表观分子长度L_{app}，定义为 $L_{app} = d\cos/\quad\beta$ （图3b）；同时引入偏移参数 δ，定义为 $\delta = *\{L_{app}/L_{mol}, - 1/ \times 100$。$\delta$ 的正值和负值分别表示 L_{app} 超过或低于 L_{mol}，对应于相对于简单倾斜投影的层增厚或层变薄。对于n = 7，在高温N_{cybC} 相中，L_{app}超过 L_{mol} 约20–25%，这与局部倾斜层内显著的纵向偏移相一致。冷却时，L_{app} 减小，表明这些偏移逐渐减弱。在N_{X_cybC}–$N_{F'_cybC}$ 转变处，L_{app} 骤降至低于 L_{mol}，因此δ 变为负值。这一变化表明，在反铁电到铁电转变过程中，倾斜层内的局部分子堆积发生了重组。

同样的分析也适用于n = 5、6和8。对于n = 5，δ 在N_{X_cybC} 至N_{F_cybC} 相中始终为正（图3c、d），而n = 6 和8呈现出与n = 7相同的趋势（补充图47和48）。因此，从分子偏移到嵌入的交叉点位于n = 5 与6之间。n = 6–8具有更大的转变焓（图3e），这与N_{X_cybC}–$N_{F'_cybC}$ 转变过程中局部堆积发生了更显著的重排相一致。

图3f总结了末端链长度分属两个不同区间时，分子偏移/嵌入态的演变：n=3–5 和 6–8。对于 n = 3–5，N_{F_cybC} 相中的表观分子长度接近分子长度（$\delta \approx 0$）。这表明，与核间吸引和末端链组织相关的焓贡献可以克服减小偏移所带来的能量惩罚。相比之下，n = 6–8 会不连续地转变为分子嵌入态（$\delta < 0$），这可能意味着层间分子相互穿插，或末端链发生折叠

并形成 $N_{F'_cybC}$ 相。

在n = 9时已不再观察到$N_{F'_cybC}$ 相，而N_{X_cybC} 相则一直持续到n = 12 （补充图13–19、21、23和26）。这种持续性表明，随着末端链长度增加，反平行极性序的稳定性增强；具有$n \geq 9$ 的同系物则在更低温度下形成了更复杂的有序相，具体如下文所述。

2.4. 局部堆积向二维有序的演化

2.4.1. 12-012-CN：N_{cybC}–N_{X_cybC}–^{2D}X序列

冷却时，n = 9–12 的同系物从 N_{X_cybC} 相转变为位置有序度更高的相。在转变为这一复杂相之前，N_{X_cybC} 相中出现了之字形织构，并且随着接近转变点，织构变得更加块状（图4a、b）。为进行详细分析，选择了***12*-012-CN**，因为该复杂相具有足够宽的温度范围和更好的取向特性。图4c、d显示了 N_{X_cybC} 相和复杂相的二维X射线衍射图样；后者在特定方位角处呈现多个离散斑点，表明存在长程二维晶格结构，暂将其记为^{2}DX 相。有趣的是，w_M 沿q_M 的变化不同于较短同系物***7*-012-CN**中同一相的变化；在后者中，w_M 在 N_{X_cybC} 相内几乎保持不变，并在接近向低温 $N_{F'_cybC}$ 相转变时增大（图2f）。另一方面，w_M 在***12*-012-CN**中随冷却单调减小，并在转变为^{2}DX 相时骤降（图4e）。尽管^{2}DX 相具有复杂的晶格结构（将在第2.5节中描述），SmC 型拟层状关联所特有的分裂散射在^{2}DX 相中仍然存在（图4d），这意味着局部 SmC型基元仍得以保留。对 N_{cybC}–N_{X_cybC}–^{2D}X 转变序列进行的β 和δ 分析（图4f；补充图49）显示，低温下存在分子偏移，因为整个转变序列中正的δ 始终得以保留。δ 在 N_{X_cybC} 相中最高约为25%，随后在进入 ^{2}DX 相时不连续地降至约 12–17%。因此，长程二维晶格有序的形成伴随着分子偏移的不连续减小，

而局部 SmC 型堆积仍然存在。

2.4.2. *13*-012-CN：N–SmA_d–重入向列相–重入向列相$_{cybC}$–^{2D}X 相序列

13*-012-CN**也形成了类似的 $^{2}_{D}$X 相，但相序列有所不同：N–SmA_d–重入向列相–重入向列相$_{cybC}$–^{2D}X（图5g）。其中，SmA_d 相在偏光显微镜下呈现抛物线状织构，并出现源于层状有序的高阶X射线衍射峰（图5a、d；补充图28）。SmA_d 相的层间距大于分子长度，这通常归因于沿分子长轴方向错位的反平行分子缔合。重入向列相和重入向列相$_{cybC}$（图5b）均为重入向列相，但后者呈现出SmC 型拟层状关联的特征性分裂散射（图5e）。13*-012-CN**的$^{2}_{D}$X 相在偏光显微镜下呈现破碎扇形织构（图5c）。尽管这种织构不同于***12*-012-CN**的块状之字形织构（图4b），二者的二维X射线衍射图样却十分相似（图5f）。虽然β 分析不适用于N相和重入向列相，但它们的d间距有助于进一步了解局部位置相关性。在N相、SmA_d相和重入向列相中，特征间距d大于分子长度（L_{mol} = 4.12 nm；补充图 50）。尽管d在N相和重入向列相中可能并不代表真正的头尾间距，但这一特征间距持续存在，说明局部位置相关性不仅在 SmA_d 相中得以保持，在这些向列相中也同样如此。这些关联可能涉及反平行分子缔合。

极性响应也随相序列发生演变。在 N、SmA_d 或重入向列相中均未观察到明显的 PRC峰（补充图 57b）。然而，即使在这一高温 N 相中，在 8 V μm^{-1} 电场下也能检测到场诱导的二次谐波产生（SHG）；冷却过程中，其强度向重入向列相$_{cybC}$ 增加（补充图 58）。介电响应表现出类似的温度依赖性，从高温 N 相增加到重入向列相$_{cybC}$ 中的约 200 的相对介电常数（补充图55）。

在极性液晶中，长期以来一直观察到再入N–SmA–N序列[31]，这通常归因于分子缔合随温度发生变化。[32] 在以下模型中，

Madhusudana及其同事提出，纵向错位的反平行分子缔合可稳定SmA（SmA_d）相。冷却时，平行缔合变得更有利，从而破坏近晶有序并形成重入向列相。进一步冷却可使单层SmA相稳定下来，该相的层间距接近分子长度。[33,34] ***13*-012-CN**也会发生SmA_d–重入向列相转变，但在进一步冷却时遵循不同的路径，先经过重入向列相$_{cybC}$，随后进入$^{2}_{D}$X相。介电响应和场诱导二次谐波产生响应表明，重入向列相中已存在局部极性关联，并且这种关联在整个再入序列中持续存在。

2.5.结构与　　矩形和斜二维柱状相的反铁电有序

索引X射线衍射反射和反铁电切换响应表明，低温下存在两种具有不同晶格几何结构的反铁电柱状相：矩形相和斜相。在我们的模型中，极性柱段是横跨柱体的薄片，具有有限的横向范围和共同的局部极化方向。SmC 型局部堆积是指相对于局部层法线的分子倾斜，这与二维晶格的几何斜度不同。

我们首先分析了***12*-012-CN**中低温（^{2D}X）相的长程二维晶格结构及其极性组织。从 N_{X_cybC} 相冷却后，出现了几个尖锐的衍射斑点，这些斑点在外加磁场下表现出强烈的取向。这些斑点被指标化为（*hk*）= (11)、(20)、(02)、(21) 和 (12)（图6a、b；补充表5）。该指标化结果确定了一个晶格常数为*a*和*b*的矩形二维晶格，其温度依赖关系相似（图6c），与共同的有序结构相符。指标化衍射峰的宽度与(11)相近，支持将它们归属于同一长程二维晶格，而非短程关联产生的漫散射。局部 SmC 型堆积产生的漫散射也持续存在，并与(11)衍射峰部分重叠（图6a）。结合第2.4.1节所述的β 连续演变，这种持续存在表明局部SmC型关联与长程二维有序共存。PRC测量显示出明显的反铁电响应，其开关峰在 N_{X_cybC}–^{2D}X 相变过程中连续演变（图6g；补充图 57a）。

因此，我们将该相归类为矩形反铁电柱状相 Col_{r_AF}，同时提出用二维rSmC_{AF} 作为其局部 SmC 型堆积的补充名称。在提出的模型中（图6i），具有局部 SmC 型堆积的极性柱排列在矩形晶格上，相邻柱的极化方向相反。在没有外加电场时，这种排列使宏观极化为零。在***13*-012-CN**经历 N–SmA_d–重入向列相–reN_{cybC} 相序列后，也观察到了类似的矩形晶格和反铁电响应（图6d、e、h；补充图 57b；补充表6）。与***12*-012-CN**的 ^2_DX相具有混溶性，进一步支持将它们归属于同一相（补充图 59）。

在最长的极性同系物$n = 16$ 和 17 中，N_{cybC} 相不再稳定。相反，SmA_{AF} 相转变为低温相，这一点由偏光显微镜和X射线衍射观察到（图 7a– f）。该相的衍射斑点采用由a、b和 $\gamma \neq 90°$定义的斜二维设定进行指标化（图 7g、h、k；补充表 9 和 10）。每个经指标化的取向畴都出现尖锐衍射峰，表明存在长程二维位置有序。镜像相关的取向畴在倒易空间中分别进行了分析（补充图 60）。PRC测量也证实了清晰的AFE开关响应（图 7i、j；补充图 57c）。综合这些观察结果，该相可归属为斜反铁电柱状相 Col_{ob_AF} （图 7l）。类似的 Col_{ob_AF}相也出现在***17*-012-CN**中，混溶性实验支持将这两种同系物归入同一相族（补充图 6、41、51 和 61）。尽管***16*-012-CN**和***17*-012-CN**属于同一 Col_{ob_AF} 相族，但两者的斜晶格角差异显著：***16*-012-CN**在 64 °C 时为 γ =114.0°，而***17*-012-CN**在 59 °C 时为 104.8°。为考察这一差异，我们对原始斜晶格进行了基变换，并探究了近乎正交的晶胞表示（补充说明 2）。衍射图样分别与***16*-012-CN**的伪简单矩形表示以及***17*-012-CN**的拟中心矩形表示相符（补充图 62）。这些表示表明，在同一反铁电柱状相族中，各柱的相对位置存在差异。在***12*-012-CN**中，可以将与局部SmC型关联相关的漫散射与尖锐晶格衍射峰区分开来。

相比之下，***16*-012-CN**没有显示出可独立分辨的漫散射组分，因此无法通过X射线衍射可靠地确定局部层间距、分子倾斜 β或纵向偏移。因此，尽管 Col_{ob_AF} 直接由 SmA_{AF}相形成，但这些测量并不能确定局部类 SmA 堆积是得以保留，还是在转变过程中重组为倾斜的 SmC 型排列。

长链同系物通过三条路径形成两种反铁电柱状晶格。n = 9–12 的同系物遵循路径 I（补充图 20、22 和 25；补充表 2–5）。n = 13–15 的同系物遵循再入路径 II（补充图 35 和 39；补充表 6–8）。n = 16 和 17 的同系物遵循路径 III，在该路径中，SmA_{AF}直接先于 Col_{ob_AF}。接下来，我们使用全原子分子动力学（MD）模拟考察局部分子堆积，尤其是 Col_{r_AF} 和 Col_{ob_AF} 相中的局部分子堆积。

2.6. 矩形和斜方反铁电柱状相中偏移堆积的分子基础我们对***12*-012-CN**和***16*-012-CN**进行了分子动力学模拟，分别考察所提出的矩形和斜方反铁电晶格上极性柱内部的分子堆积。我们尤其关注***16*-012-CN**，因为通过X射线衍射分析无法独立确定其局部分子倾斜或纵向偏移。初始构型包含具有局部层状分子堆积的极性柱（补充图64和补充说明4）。对于***16*-012-CN**，每层含14个分子的模拟从类似SmA和SmC的初始构型出发，均得到相似的倾斜分子排列（补充图65）。由于每层含 16 个分子的模型所得到的平衡晶格参数与实验结果更加吻合，因此我们在图 8d–f 的分析中采用了该模型。在两种化合物中，平衡柱内的分子均发生倾斜并具有纵向偏移（图 8a、d）。模型选择流程的详细信息以及选择相应分子数的依据，见补充说明4和5。

基于平衡结构，我们沿图 8a、d 中箭头 1 和 2 所示的方向（平行于 c轴）计算了电子密度分布。12***12*-012-CN**和***16*-**

012-CN表现出周期性密度调制（图 8b、e），这与极性介晶核心的局部层状堆积一致。三维静电势（ESP）分析揭示的纵向电荷调制也与这种调制相符（补充说明 3 和补充图63）。***16*-012-CN**模拟中的电子密度调制弱于***12*-012-CN**模拟（图 8b、e），这可能反映了层内更显著的分子无序。晶格畸变也可能导致这一差异：在***16*-012-CN**中，观测到的 (31)间距始终大于斜晶格的计算值（补充表9）。我们进行了柱状分布函数（CDF）分析（补充说明4），以探讨相邻分子的排列。图 8c、f 中的三个红点表明，在局部层状堆积中，相邻分子既以并排方式排列，也处于纵向错位位置。在一些 N_F 相中也曾报道过类似的错位排列。[35] 对于电荷分布呈纵向调制的分子而言，这类错位可能降低静电势能，从而有助于稳定极性有序。总体而言，这些模拟进一步支持了所提出的 Col_{r_AF} 和 Col_{ob_AF} 相局部分子堆积模型。

2.7. 极性核心相互作用与末端链堆积之间的竞争

路径 I 和 II 导致 Colr_AF 相，而路径 III 产生 Colob_AF 相。X射线衍射和电学结果支持一种层级模型：局部极性分子占据排列在二维晶格上的有限宽度柱状区段。在该模型中，相邻柱之间的反平行极化解释了反铁电响应。分子动力学模拟为所提出的局部堆积提供了分子层面的细节支持。实验数据无法确定柱的形成与二维晶格有序化的先后顺序。

局部分子堆积可能反映了有利的分子间相互作用与位置熵和构象熵损失之间的平衡。极性核沿纵向的静电势变化，为纵向错开的分子之间形成有利接触提供了一种可能的基础。N_F 和 N_X 相中均存在 SmC 型拟液晶团簇关联，这表明局部类层状堆积可以与不同形式的极性有序共存。这种组织方式或可在无需长程层间配准的情况下保留有利接触。进一步冷却时，分子间相互作用可能足以克服在二维晶格上排列极性柱所需付出的熵代价。观测到的间距偏离简单投影 $d = L_{mol}\cos\beta$ ，也表明仅凭分子倾斜不足以描述局部堆积。在***12*-012-CN**中，二维有序开始时表观偏移参数 δ 不连续地减小，而倾斜的局部基元仍然存在，这表明分子纵向位置和/或分子构象发生了额外重排。

此前已有研究讨论了极性相互作用与层状组织之间在调制近晶相中的相关竞争。Strachan 等人提出，分子倾斜可缓解不利的偶极相互作用，而极性核心相互作用与末端链的层化倾向之间的竞争会促进调制结构的形成。[20] 他们进一步报道了 SmA_{AF_Mod} 相中的横向密度调制，并提出 SmC_{AF_Mod} 相中存在由畸变的有限近晶层块构成的三维排列。Hobbs 等人将 SmA_{AF} 和 SmC_{AF}相中的卫星反射解释为一维横向密度调制的证据，这种调制与周期性极化展曲以及倾斜相中的交替分子倾斜有关。[36] 类似的卫星反射也可能出现在

波状近晶结构中。[7] 因此，这些研究描述的是叠加在基础近晶组织之上的周期性调制。相比之下，本研究结合 X射线衍射观测、AFE开关响应以及 MD支持的局部堆积，支持将所观察到的相归属于极性柱的矩形和斜晶格。在 ***12*-012-CN** 中，弥散型SmC散射与尖锐晶格反射共存，揭示了局部和长程位置组织的不同层次。该模型将漫散射归因于柱内堆积，并将尖锐反射归因于柱间位置有序。

在 ***12*-012-CN** 中，二维有序开始时推断出的局部堆积重排，可能反映了极性核与末端链之间堆积要求的冲突。极性柱段可以通过限制倾斜堆积的横向延伸来缓解这种冲突。在连续近晶层中延展局部有利的倾斜和纵向位移，可能会妨碍同时优化核间接触和链堆积。柱段的横向边缘可以容纳分子位置、取向和链构象的局部调整。柱间的有利接触可能会稳定它们在晶格上的相对位置，尽管这会伴随位置熵的损失。

末端链长度可能通过改变分子构象、局部堆积和柱间接触来影响晶格几何。***12*-012-CN**和***16*-012-CN** 的分子动力学模型展示了分别与矩形晶格和斜晶格相容的局部排列。分子数是模型的输入参数。柱段尺寸尚未经过独立测量。决定柱宽和晶格选择的自由能平衡仍未明确。

结论

通过系统地改变***n*-012-CN**同系物系列（n = 1– 20）中的末端烷基链长度，我们追踪了纵向极性有序的演变。我们确定了三种冷却路径，可形成两类反铁电柱状晶格。在路径 I 和 II 中，SmC 型似液晶团簇关联先于矩形反铁电柱状相 Col_{r_AF}的出现而形成，分别经历直接相序列和再入相序列。在路径 III 中，SmA_{AF} 直接转变为斜反铁电柱状相 Col_{ob_AF}。

结合X射线衍射分析与分子动力学模拟，我们从分子层面解读了这些相序列和晶格结构。在 Col_{r_AF} 中，SmC 型局部关联在相变过程中持续存在。在 ***16*-012-CN** 中，以类 SmA 和类 SmC 排列为初始结构的分子动力学模拟均弛豫至相似的极性柱斜向排列。这些结果支持模拟所得的斜向相具有倾斜的SmC型局部堆积。

基于这些结果，我们提出了一种层级结构模型，其中局部极性分子占据极性柱的薄的有限宽度片段。这些柱排列成矩形或斜向二维晶格，相邻柱的极化方向相反。由此形成的框架将末端链长度和前驱相序列与局部分子堆积及极性柱的长程排列联系起来。

方法

偏光显微镜（POM）。 偏光显微镜采用带有热台（HSC402，INSTEC）的偏光显微镜（Eclipse LV100 POL，Nikon）进行，样品置于旋转载物台上。除非另有说明，样品温度均使用 INSTEC 温度控制器（mk2000，INSTEC）进行控制。

差示扫描量热法（DSC）。 使用量热仪（DSC3+，Mettler-Toledo）进行差示扫描量热法测量。速率：10 K min^{-1}。使用 Mettler-Toledo STARe软件系统记录并分析冷却/加热曲线。

宽带介电光谱（BDS）。 使用阻抗/增益-相位分析仪（SI 1260，Solartron Metrology）和介电接口（SI 1296，Solartron Metrology），在 1 Hz 至 1 MHz 的频率范围内进行介电弛豫光谱测量。开始测量液晶样品前，测定空白样品池的电容作为参考。使用自制加热块和温度控制器控制温度。通过 LabVIEW 软件程序自动进行测量。

极化反转电流（PRC）测量。 在极性相的温度范围内，使用铁电性测量系统（FCE 10，TOYO Corporation）在三角波*E*场下进行 PRC测量。该系统由任意波形发生器（2411B）、IV/QV放大器（6252型）和同步A/D USB设备（DT9832）组成。

二次谐波产生（SHG）测量。 使用Q开关DPSS Nd:YAG激光器（NL201-SH-ATTN，EKSPLA）进行SHG研究，激光波长为λ = 1064 nm，脉冲宽度为5 ns（脉冲能量：≥ 900 μJ），重复频率为2.5 kHz。基频光以相对于基底法线30°的斜角入射到ITO涂层玻璃液晶池（22 μm）上，随后使用光电倍增管（Hamamatsu Photonics）检测SHG信号。

广角和小角X射线散射（WAXD、SAXS）分析。在SPring-8同步辐射设施（日本兵库县）的BL38B1线站进行了二维SAXS和WAXD测量。将样品置于自制支架中，并配有磁铁[27]，使用温度控制器和热台（mk2000，INSTEC）在恒温下进行测量；热台配备耐高温钐钴磁铁（~1 T，Shimonishi Seisakusho Co., Ltd.）。使用山嵛酸银的多个级次层状衍射（d = 58.380 Å）校准散射矢量q（$q = 4\pi\sin\theta\,\lambda^{-1}$；其中$2\theta$和$\lambda$ = 分别为入射X射线束的散射角和波长（1.0 Å））以及入射X射线束在探测器上的位置。WAXS和SAXS的样品至探测器距离分别约为240 mm和2600 mm。使用带有Nika插件的Igor Pro对二维图样进行积分，获得一维散射曲线。积分范围为单一方位角范围$\Delta\varphi = 180°$，其中心位于子午方向（$\varphi = 90°$）。根据独立SAXS衍射斑点的晶面间距，对矩形和斜方二维晶格进行指标化。随后根据其余衍射斑点的间距及相对方位角位置核验所得指认，详见补充说明1。

数据可用性

作者声明，支持本研究结果的数据均可在本文及其补充信息文件中获取。所有其他信息可根据合理请求向通讯作者索取。

致谢

我们感谢 H. Masunaga 博士和 N. Shimizu 博士（JASRI/SPring-8）允许我们使用 SPring-8 的 BL38B1，也感谢 H. Koshino 博士（RIKEN、CSRS）允许我们使用 JNM-ECZ500（500 MHz，JEOL）。我们感谢 Nogawa博士（RIKEN、CSRS）完成高分辨率电喷雾电离质谱测量。我们谨此感谢 RIKEN先进中心的 Hokusai GreatWave超级计算设施（项目编号：RB240057）在计算和通信方面提供的协助。本研究部分获得了 JSPS KAKENHI科研资助（JP22K14594、JP26K01483、JP26K22864：H.N.；JP26K01327：G.W；JP23K17341：F.A.）、JST CREST（JPMJCR23O1：F.A.）以及 JST SICORP EIG CONCERT-Japan（JPMJSC22C3：F.A.）的支持。X射线散射测量在获得 RIKEN SPring-8中心批准后，于 SPring-8 的 BL38B1 完成（提案编号：20250081、20260055）。

作者贡献

H.N. 构思了该项目并设计了实验。H.N. 设计了分子并进行了密度泛函理论计算。H.S.、T.K. 和 G.W. 进行了密度泛函理论计算、分子动力学模拟和 CDF分析。A.N. 合成并表征了所有化合物。H.N. 进行了差示扫描量热法、偏光显微镜、X射线衍射和 PRC研究。F.A.、J.L. 和 D.K. 协助进行了 X射线衍射测量。H.N. 分析了 XRD 数据。H.I. 和 H.N. 进行了介电宽频谱研究。D.K. 和 H.N. 进行了二次谐波产生测量。H.N. 和 F.A. 撰写了论文，所有作者均批准了最终稿件。

通讯作者

通讯作者：Hiroya Nishikawa 或 Fumito Araoka

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

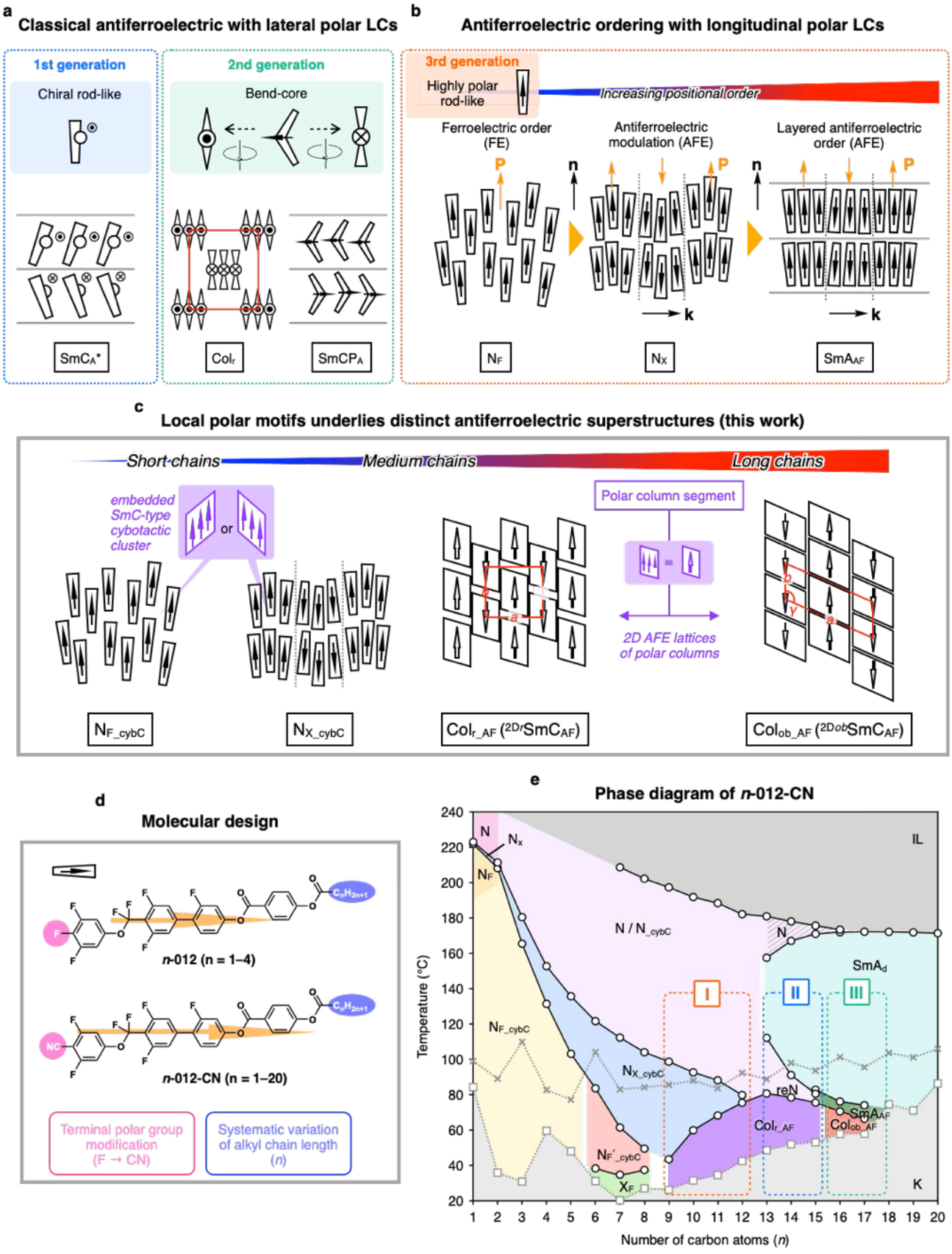


图 1 | 分子设计及通往反铁电超结构的层级路径

(a) 经典反铁电液晶的示意图，其横向极化方向垂直于分子长轴，包括手性棒状体系和弯曲核体系。(b) 棒状液晶沿分子长轴方向产生纵向极化的发展历程中的代表性里程碑：铁电向列相（N_F）、反铁电调制介相（N_X）和层状反铁电近晶 A 相（SmA_{AF}）。(c) 提出的层级结构。薄的有限宽度片段表示排列于二维反铁电晶格上的极性柱内的局部分子堆积。实验观察表明，在矩形Col_{r_AF} 相中，SmC 型似液晶团簇关联仍然存在。Col_{ob_AF} 由SmA_{AF}发展而来，分子动力学模拟表明，极性柱能够容纳倾斜的SmC型局部堆积。(d) ***n*-012**和***n*-012-CN**同系物系列的分子结构，突出显示末端极性基团的变化以及烷基链长度 n 的系统性变化。(e) ***n*-012-CN**系列随温度和*n*变化的相图。图中标出了与路径I–III相对应的区域。

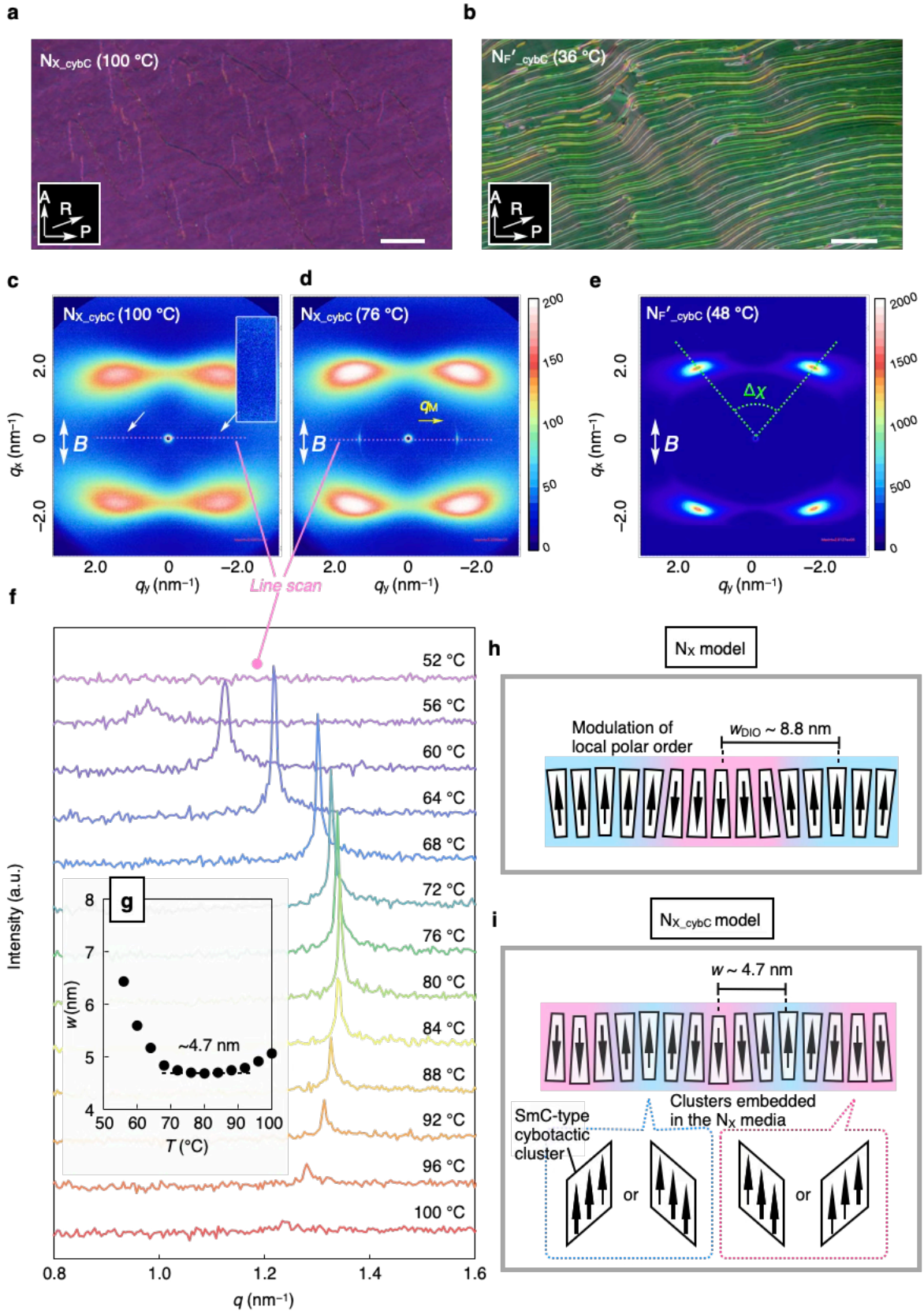


图 2 | 7-012-CN 中 SmC型氰基簇序的发展。

(a,b) 分别为 100 °C 下 N_{X_cybC} 相和 36 °C 下 $N_{F}'_{_cybC}$ 相的偏光显微镜图像。(c–e) 在磁场取向条件下，分别于 100 和 76 °C 下的 N_{X_cybC} 以及 48 °C 下的 $N_{F}'_{_cybC}$ 中获得的二维X射线衍射图样。分裂小角反射的角间距 $\Delta\chi$ 用于确定局部倾斜角 $\beta = \Delta\chi/2$。(f) 冷却过程中随温度变化的小角X射线衍射曲线。(g) 根据小角反射的位置确定的调制周期 w。(h) DIO 常规 N_X 结构的示意图，其电子密度调制周期w_M 约为 8.8 nm，完整的反铁电重复单元约为 17.5 nm。(i) 提出的 N_{X_cybC} 结构，由具有局部 SmC 型堆积的极性赛博类簇嵌于类 N_X反极性介质中构成，特征周期较短，约为 4.7 nm。

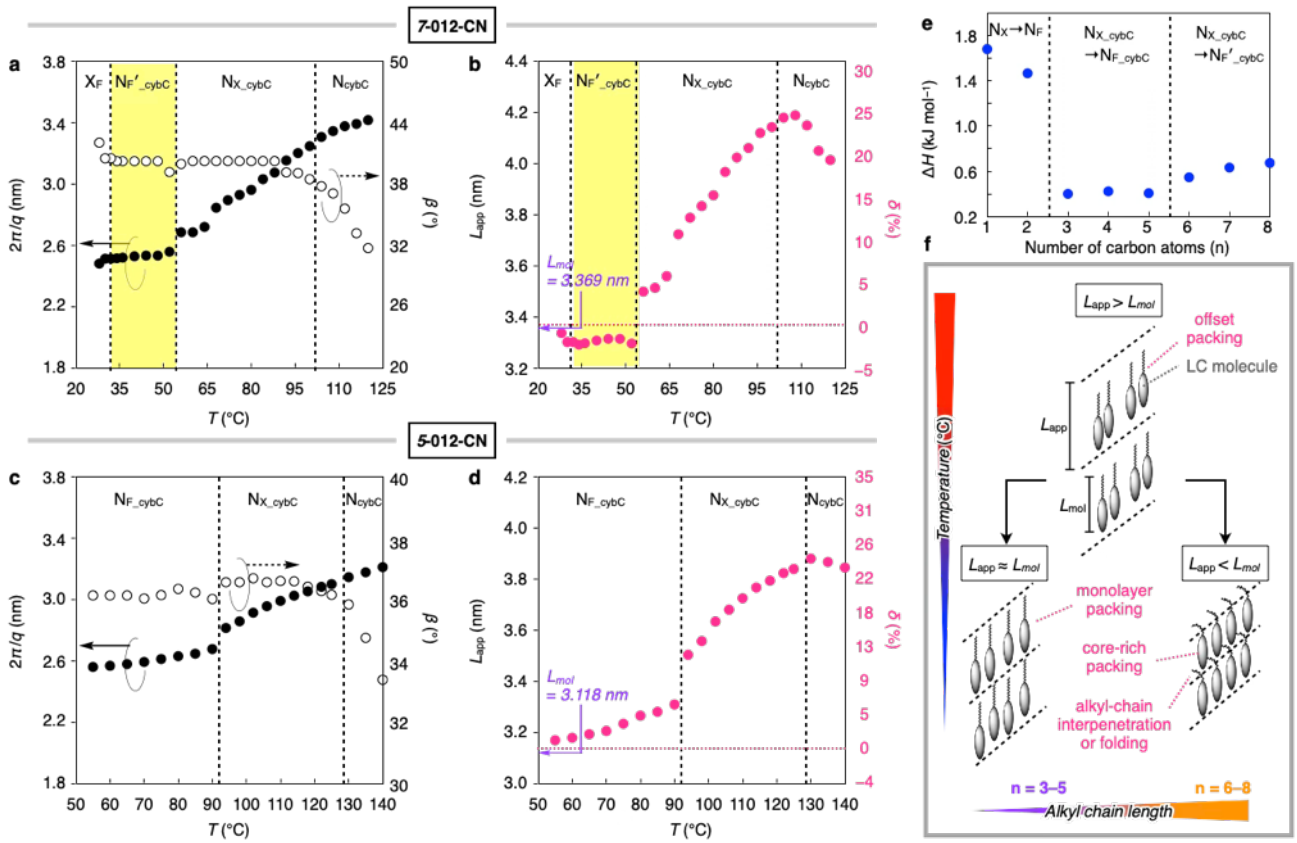


图 3 | 局部 SmC 型堆积的链长依赖的重构。

(a,b) ***7*-012-CN** 的特征间距 d、局部倾斜角 β、表观分子长度 L_{app} 和偏移参数 δ 的温度依赖关系。(c,d) ***5*-012-CN** 的相应参数。图中标出了计算分子长度 L_{mol}。(e) 转变焓 ΔH 随末端烷基链长度 n 的变化，显示 n = 6–8 时 N_{X_cybC}–$N_{F'_cybC}$ 转变伴随较大的焓变。(f) 局部堆积随链长变化的示意图。冷却会减小纵向偏移；较短的同系物趋近于单层状排列，而 n = 6–8 时则进入收缩堆积状态，其中 $L_{app} < L_{mol}$。后者可能涉及末端链相互穿插和/或构象重排。

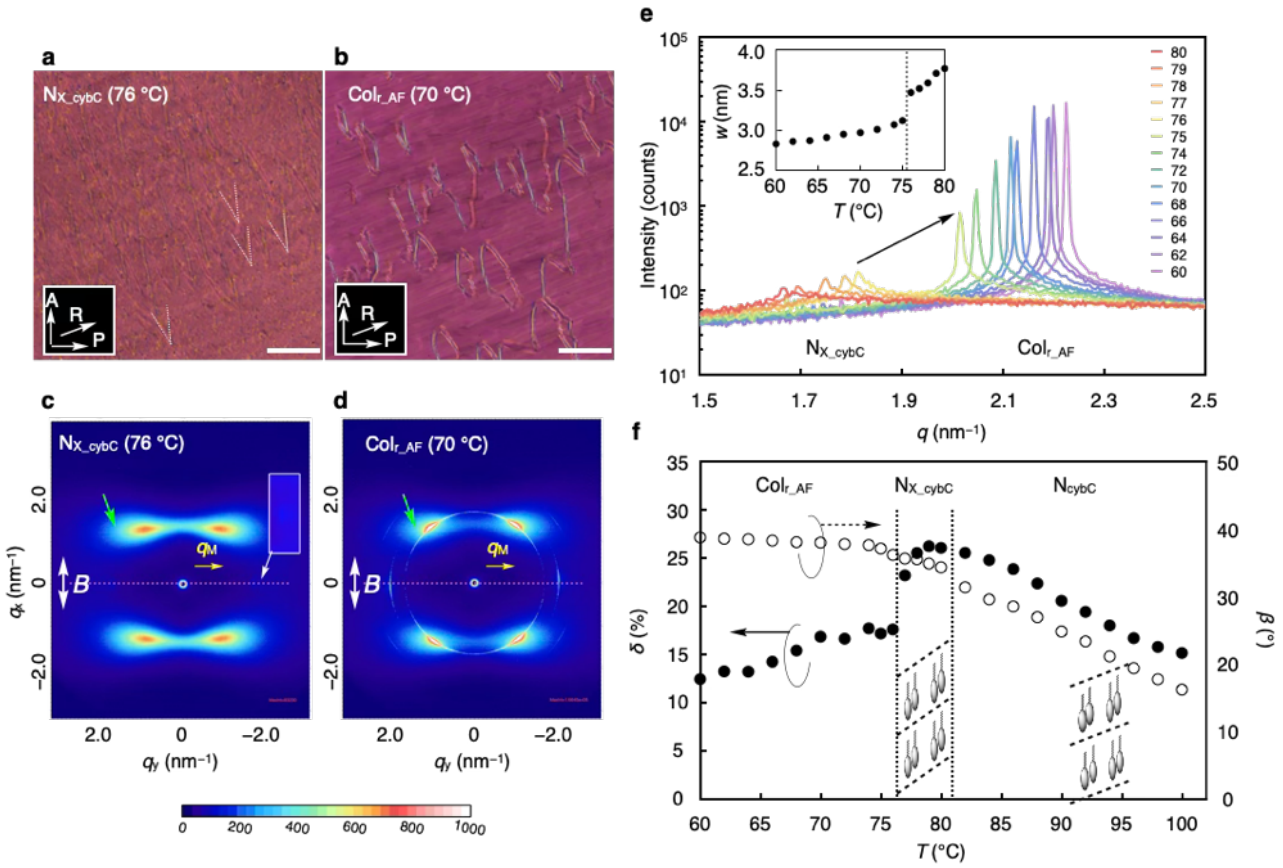


图 4 | SmC型拟层状排列演变为Col_{r_AF} 相的过程，见 *12*-012-CN。(a,b) N_{X_cybC} 相（76 °C）和 Col_{r_AF} (^{2D}*r*SmC$_{AF}$) 相（70 °C）的偏光显微镜图像。(c,d) 磁场取向下对应的二维X射线衍射图样。SmC型拟层状排列特征性的分裂小角散射在长程二维有序形成后仍然存在。(e) N_{X_cybC}–Col_{r_AF} 相变过程中的小角X射线衍射曲线温度依赖关系；嵌入图显示调制周期 w。(f) N_{cybC}–N_{X_cybC}–Col_{r_AF} 相序列中局部倾斜角 β 和偏移参数 δ 的温度依赖关系。相变时 δ 的不连续下降表明纵向偏移发生重组，而倾斜的 SmC 型局部结构基元得以保留。

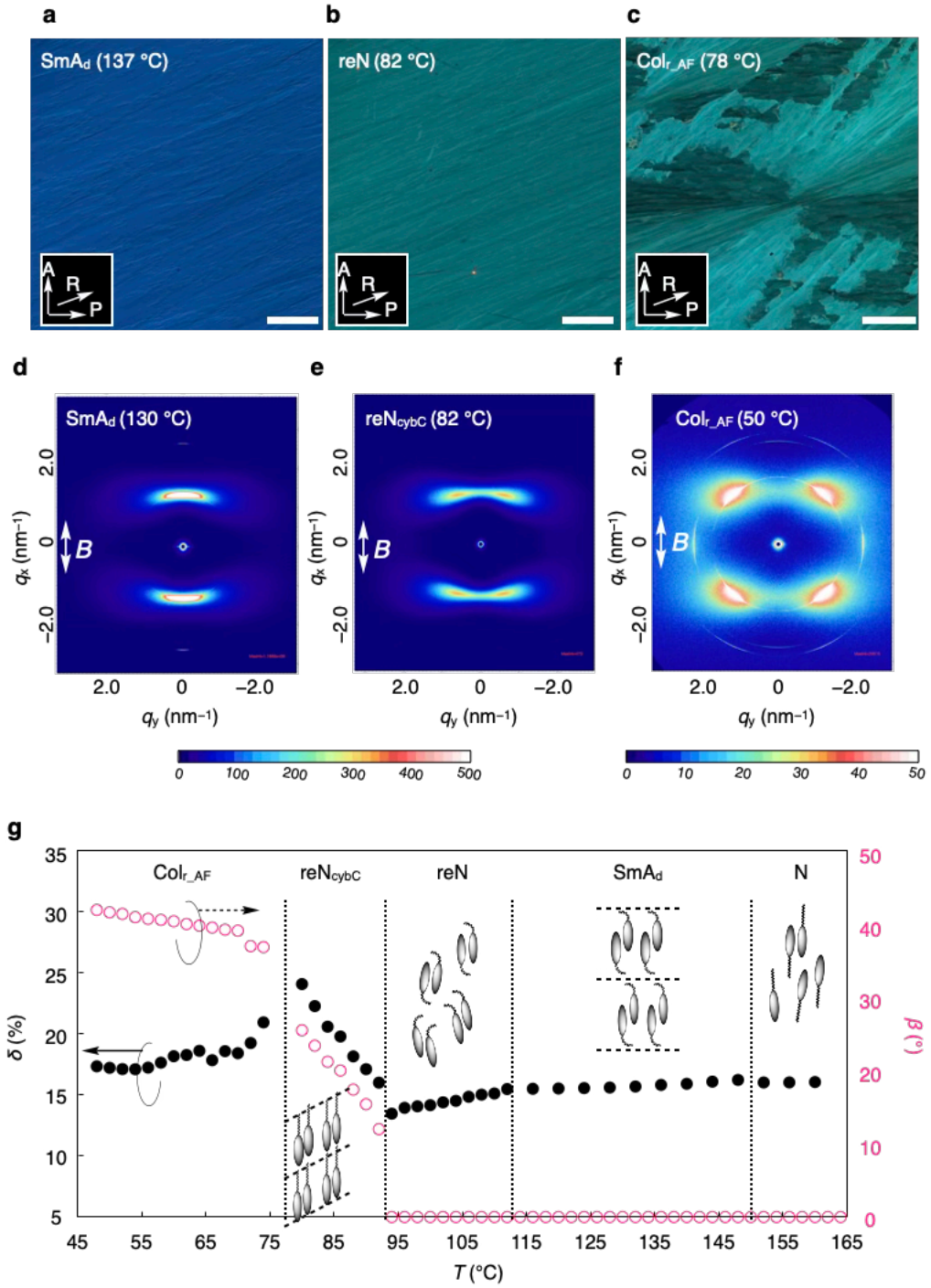


图 5 | 通往Col_{r_AF} 相的重入路径（*13*-012-CN）。（a–c）分别为在所示温度下SmA_d、reN_{cybC}和Col_{r_AF} (^{2D}rSmC_{AF})相的偏光显微镜图像。（d–f）分别为130、82和50 °C下的二维X射线衍射图样。reN_{cybC}中的分裂小角反射表明存在SmC 型似液晶团簇关联，而Col_{r_AF}中出现尖锐晶格反射。（g）偏移参数δ 和局部倾斜角β 随N–SmA_d–reN– reN_{cybC}–Col_{r_AF} 序列的温度变化。示意图显示了SmA_d中的延展反平行缔合、reN_{cybC} 中的倾斜SmC 型堆积，以及低温下的二维矩形有序。在无法分辨SmC型分裂的情况下，L_{app} 以d近似，对应于$\beta = 0°$。

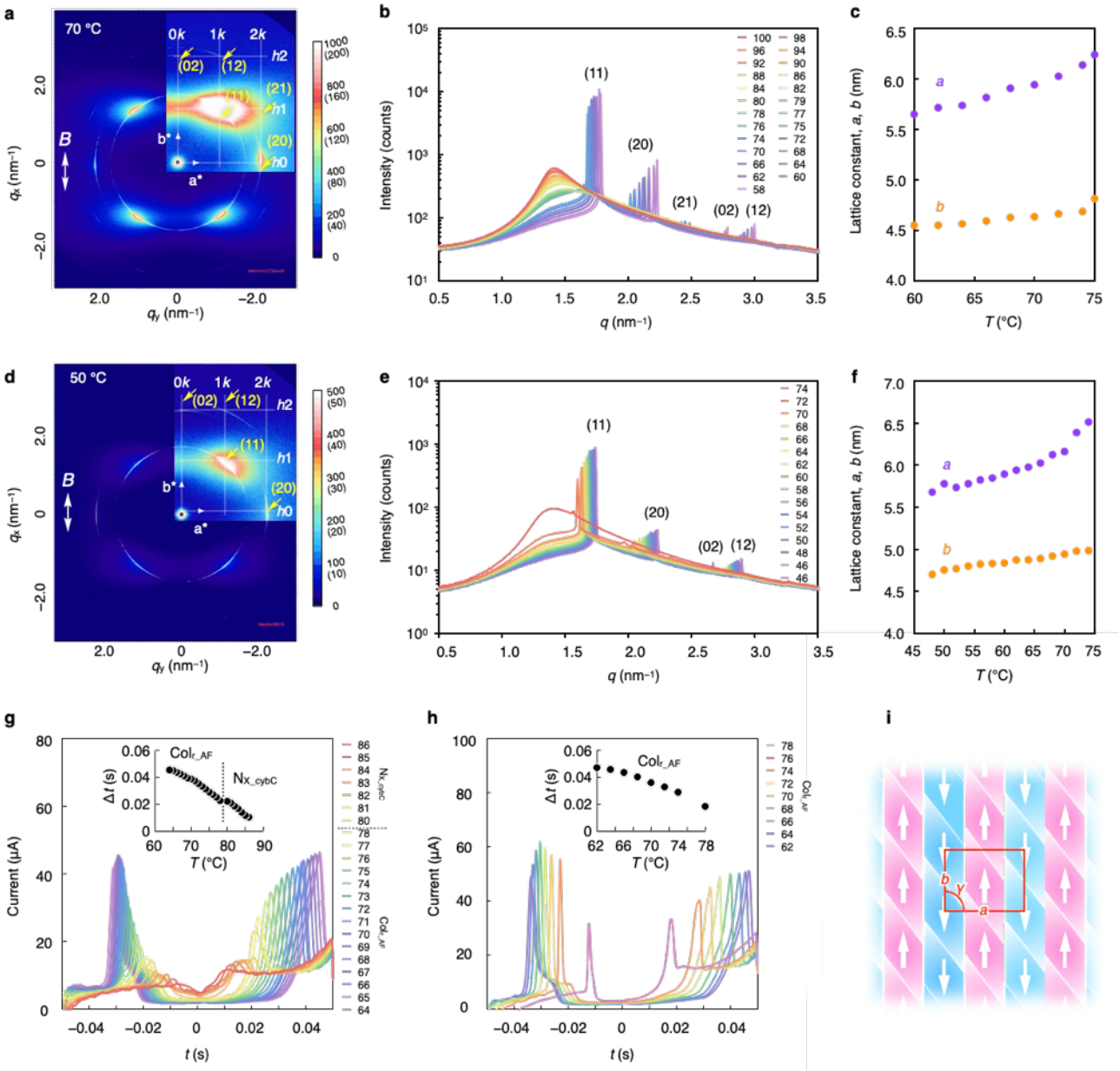


图6 | 12-*012-CN* 和 13-*012-CN* 中的矩形二维反铁电柱状有序。(a,d) 分别为*12*-012-CN和*13*-012-CN的 Col_{r_AF} 相的磁场取向二维X射线衍射图谱，并标出了倒易晶格指标。(b,e) 温度依赖的径向 X 射线衍射剖面，显示指标化衍射峰的演变。两者相近的峰宽支持将其归属为共同的长程二维晶格。(c,f) 晶格常数*a*和*b*的温度依赖关系。(g,h) 分别为*12*-012-CN和*13*-012-CN转变为 Col_{r_AF} 时的极化反转电流曲线；嵌入图显示相应的开关时间。(i) 提出的 Col_{r_AF} (^{2D}rSmC$_{AF}$) 结构模型，其中具有局部 SmC 型堆积的极性柱排列在矩形晶格上，相邻柱的极化方向相反。注：为清晰起见，衍射图样中用 {*hk*} 统称对称等价的（*hk*）型衍射斑点。

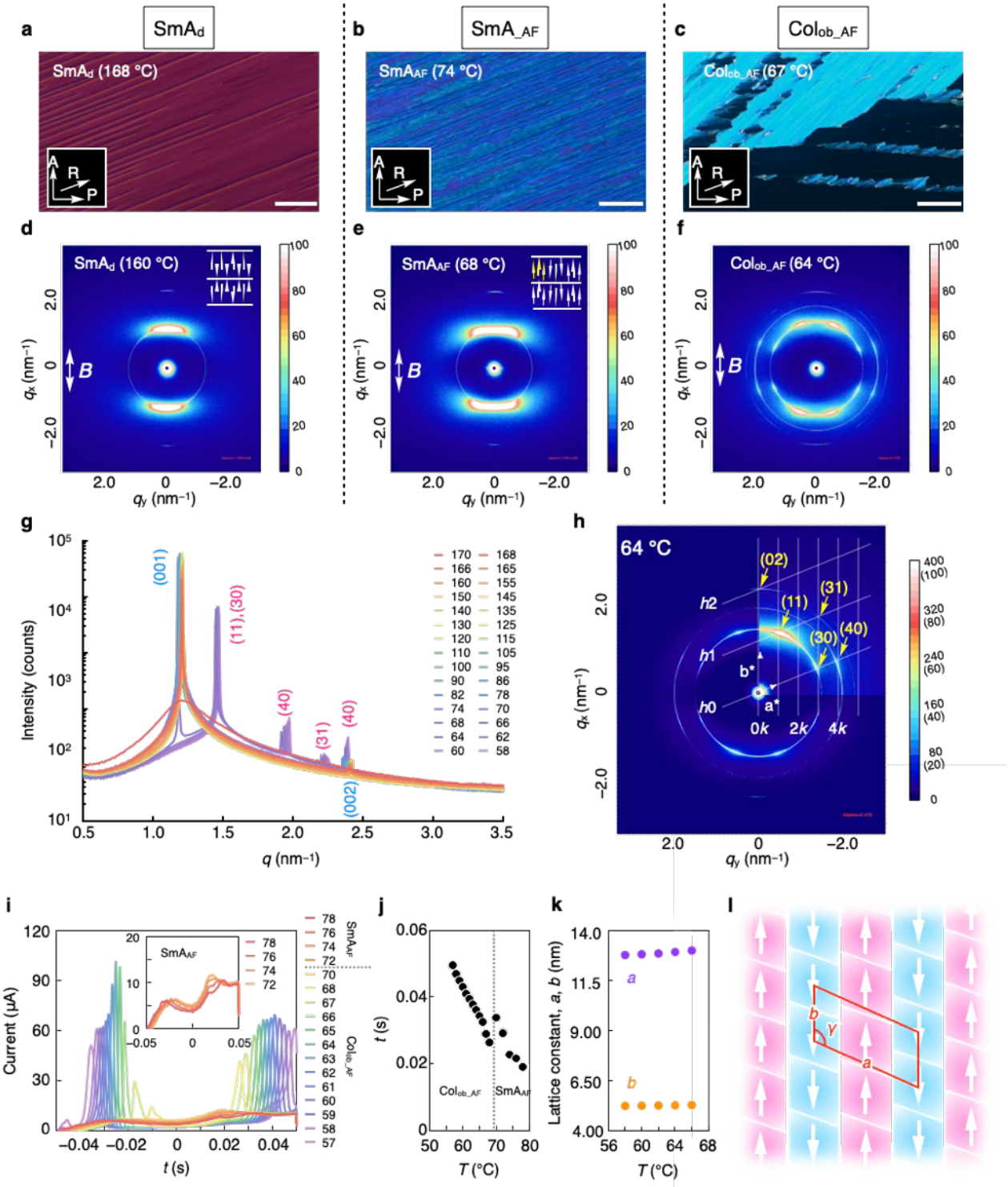


图 7 | 最长极性同系物中 Col_{ob_AF} 相的形成与结构。(a–c) 所示温度下 SmA_d、SmA_{AF} 和 Col_{ob_AF} 相的偏光显微镜图像。(d–f) 对应的磁场取向二维X射线衍射图谱。(g) 径向 X 射线衍射剖面，显示 Col_{ob_AF} 相中的额外衍射峰。(h) 斜形倒易晶格及指标化衍射峰。(i) SmA_{AF}–Col_{ob_AF} 相变过程中的 PRC，嵌入图中显示 SmA_{AF} 响应。(j) 开关时间。(k) 晶格常数 *a* 和 *b*。(l) 斜形二维晶格上极性柱的拟议反平行排列。

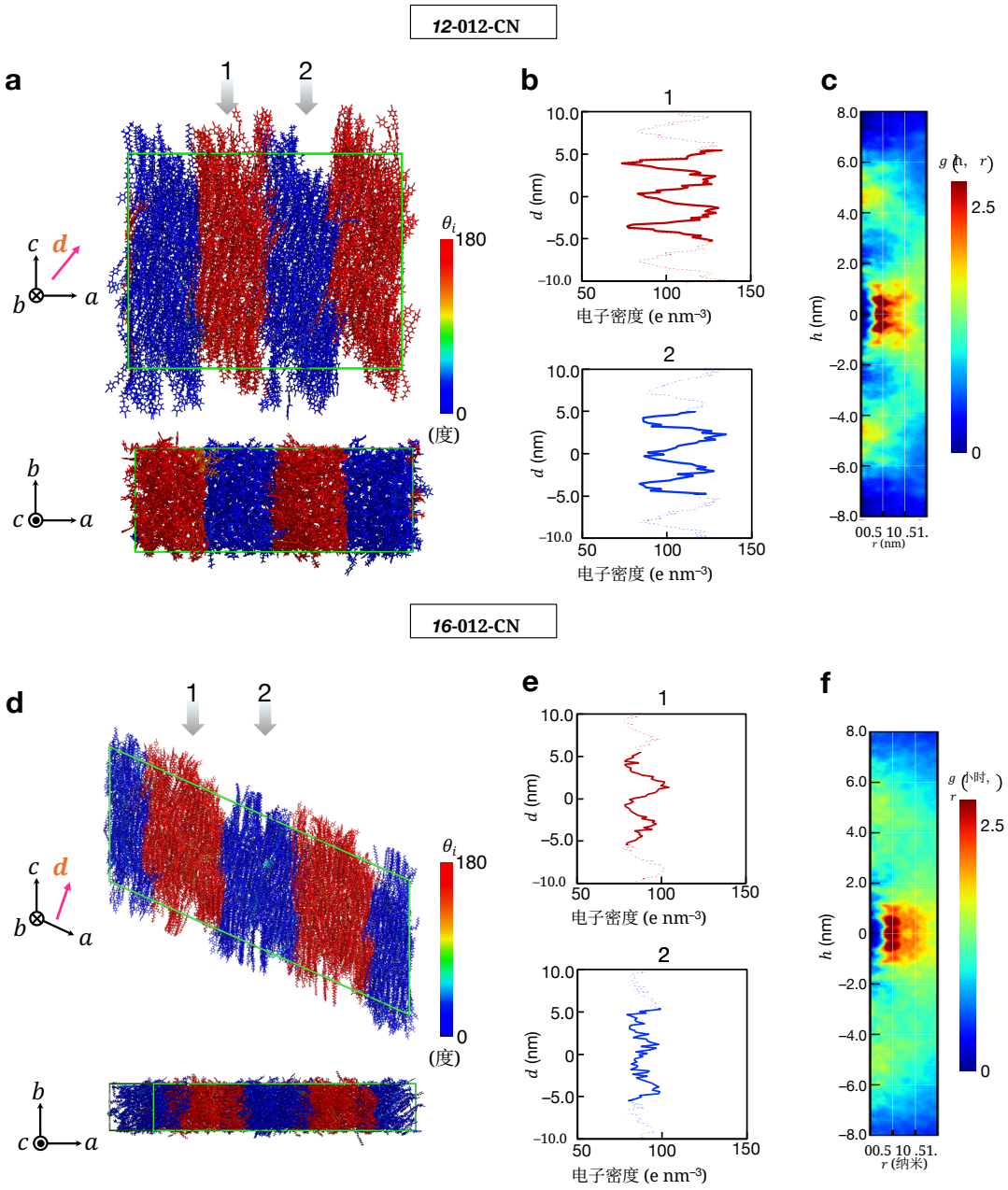


图 8 | Col_{r_AF} 相中的分子堆积*12*-012-CN，以及 Col_{ob_AF} 相中的分子堆积*16*-012-CN：通过全原子分子动力学模拟进行研究。 (a、d) 显示模拟极性柱中弛豫后分子堆积的分子动力学快照。红色和蓝色分别表示具有相反极性取向的柱。(b、e) 沿两个极化方向相反的柱中局部类层状调制的选定方向测得的电子密度分布，以红色和蓝色表示。(c、f) 对模拟柱中的分子计算得到的柱状分布函数。注：面板 *d* 显示的是从具有局部倾斜的 SmC 型堆积初始化的模拟中获得的分子动力学快照。

参考文献

1. Kimel, A. V.、Ivanov, B. A. 与 Afanasiev, D. 从平衡到超快反铁磁性。《自然·材料》 **25**，1519–1532（2026）。

2. Catalan, G.、Gruverman, A.、Íñiguez-González, J.、Meier, D. 与 Trassin, M. 现代视角下的反铁电体。《自然·材料》 **25**，557–565（2026）。

3. Tschierske, C. 通过液晶自组装发展结构复杂性。《德国应用化学国际版》 **52**，8828–8878（2013）。

4. Tayi, A. S.、Kaeser, A.、Matsumoto, M.、Aida, T. 与 Stupp, S. I. 超分子铁电体。《自然·化学》 **7**，281–294（2015）。

5. Takezoe, H.、Gorecka, E. 和 Čepič, M. 反铁电液晶：简单性与复杂性的相互作用。《现代物理评论》 **82**，897–937（2010）。

6. Takanishi, Y. 液晶中的手性对称性破缺：铁电性与反铁电性的出现。《对称性》 **12**，1900（2020）。

7. Reddy, R. A. 和 Tschierske, C. 弯曲核液晶：软物质体系中的极性有序、超结构手性与自发去对称化。《材料化学杂志》 **16**，907–961（2006）。

8. Eremin, A. 和 Jákli, A. 极性弯曲形液晶——从分子弯曲到层展曲与手性。*Soft Matter* **9**，615–637（2013）。

9. Goodby, J. W.、Cowling, S. J.、Bradbury, C. K. 和 Mandle, R. J. 物质的 Janus 介相。《液晶》 **49**，908–933（2022）。

10. Takezoe, H. & Takanishi, Y. 弯曲核液晶：神秘而迷人的世界。

jjap **45**，597（2006）。

11. Nishikawa, H. 等 一种具有高度极性有序的流体液晶材料。《先进材料》**29**，1702354（2017）。

12. Mandle, R. J.、Cowling, S. J. 与 Goodby, J. W. 棒状液晶表现出的向列相到向列相转变。*Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**，11429–11435（2017）。

13. Mandle, R. J.、Cowling, S. J. 与 Goodby, J. W. 理性设计表现出两个向列相的棒状液晶。《欧洲化学杂志》**23**，14554–14562（2017）。

14. Chen, X. 等 热致向列液晶中铁电性的第一性原理实验验证：极性畴与显著的电光学效应。《美国国家科学院院刊》**117**，14021–14031（2020）。

15. Brown, S. 等 多种极性与非极性向列相。《化学物理化学》 **22**，2506–2510（2021）。

16. Mertelj, A. 等 展曲向列相。《物理评论*X*》 **8**，041025（2018）。

17. Sebastián, N. 等 向列液晶中的铁电-铁弹相变。《物理评论快报》 **124**，037801（2020）。

18. Chen, X. 等 近晶Z_A 相：反铁电层列有序是铁电向列相的前奏。《美国国家科学院院刊》**120**，e2217150120 （2023）。

19. Gibb, C. J. 等 极性流体中的自发对称性破缺。《自然·通讯》 **15**，5845（2024）。

20. Strachan, G. J. ，Górecka, E.、Szydłowska, J. 和 Pociecha, D. 竞争性的铁电与近晶 c

序：通过分子设计构建调制结构。预印本，网址：
https://doi.org/10.48550/ARXIV.2607.07346（2026）。

21. Juodka，M. 等 分子结构与铁电向列相：末端链和氟化模式的影响。《液晶》 **52**, 1454–1464 (2025)。

22. Karcz，J. 等 极性流体螺旋锥形铁电向列相中的自发手性对称性破缺。《科学》 **384**, 1096–1099 (2024)。

23. Strachan, G. J. 等 液晶中极性有序与位置有序的相互作用——再入铁电向列相的观察。《德国应用化学国际版》 **64**, e202516302 (2025)。

24. Gibb, C. J., Hobbs，J. & Mandle, R. J. 系统氟化是设计流体分子铁电体的有效策略。《美国化学会志》 **147**, 4571–4577 (2025)。

25. Palacio-Betancur，V. & Jackson，N. E. 分子电荷拓扑决定极性向列有序。《美国化学会志》 **147**, 46841–46846 (2025).

26. Gibb, C. J., Hobbs，J., Ogle，W. C. & Mandle，Richard. 流体分子铁电体的设计原则。《先进材料》 **38**, e73977 (2026).

27. Nishikawa, H., Kwaria，D., Nihonyanagi，A. & Araoka，F. 极性流体中的三维层级扭曲：超低电场调控手性。《先进材料》 **38**, e13451 (2026).

28. Chen, X. 等 铁电向列液晶的面内极性表面取向：极性单畴与扭曲态电光学。《美国国家科学院院刊》 **118**，e2104092118（2021）。

29. Vries, A. D. 液晶的X射线摄影研究 I。团簇向列相。分子晶体与液晶 **10**，219–236（1970）。

30. Francescangeli, O., Laus, M. & Galli, G. 液晶聚氨酯酯中含有团簇的向列中间相结构。《物理评论*E*》 **55**, 481–487 (1997).

31. Dąbrowski, R. 从发现部分双层A类近晶相到极性液晶中的蓝相。《液晶》 1–36 (2015) doi:10.1080/02678292.2014.987705.

32. Cladis, P. E. 重入向列相的百年展望。《结合非线性光学的分子晶体与液晶》 **165**, 85–121 (1988).

33. Govind, A. S. & Madhusudana, N. V. 高极性化合物中N-SmA$_d$ -N$_{dRe}$ -N$_{1Re}$ -SmA$_1$相序列的简单分子模型。《液晶》 **27**, 215–218 (2000).

34. Madhusudana, N. V. 分子偶极在液晶中的作用。《分子晶体与液晶》**409**，371–387（2004）。

35. Sato, S. 等。通过全原子分子动力学模拟实现各向同性液体中的自发铁电向列有序。预印本：https://doi.org/10.26434/chemrxiv.15008149/v3（2026）。

36. Jordan Hobbs 等 具有正交和倾斜结构的调制反铁电近晶相。《物理评论：研究》 https://doi.org/10.1103/5l14-qxxt (2026) doi:10.1103/5l14-qxxt。

补充信息

具有层级极性组织的反铁电流体

*Hiroya Nishikawa**、*Hina Saito*、*Tetsu Katayama*、*Atsuko Nihonyanagi*、*Dennis Kwaria*、*Hiroyuki Inuzuka*、*Junxi Liu*、*Go Watanabe* 和 *Fumito Araoka**

*通讯联系人：

电子邮箱：hiroya.nishikawa@riken.jp（H.N.）、fumito.araoka@riken.jp（F.A.）

目录

方法

1. 总则与材料.

2. 合成与表征.

补充说明（说明 1–5）.

Supplementary 图（图 1–105）.

补充表（表 1–11）.

补充参考文献.

方法

1. 概述与材料

核磁共振（核磁共振）波谱：使用 JNM-ECZ500（JEOL）记录^{1}H、^{13}C 和^{19}F 核磁共振谱；仪器分别在 500 MHz、126 MHz 和 471 MHz 下运行，用于^{1}H[^{1}H{^{19}F}], ^{13}C{^{1}H}[^{13}C{^{1}H,^{19}F}] 和^{19}F [^{19}F{^{1}H}] 核磁共振。以 TMS（三甲基硅烷）为^{1}H 核磁共振的内标，以氘代溶剂为^{13}C 核磁共振的溶剂。偶合常数均给出绝对值，不论其正负。信号多重性分别缩写为 s（单峰）、d（双峰）、t（三重峰）、q（四重峰）、quint（五重峰）、sext（六重峰）和 dd（双二重峰）。

高分辨质谱（HRMS）：使用 Waters UPC^{2} 系统，通过流动注射分析，在 Waters Cyclic IMS 系统上记录高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图。流动相为液态二氧化碳/甲醇（6:4，v/v）。

密度泛函理论（DFT）计算： 使用 Gaussian 09 E01 修订版软件包，在 B3LYP/6-31G(d,p) 理论水平上进行了密度泛函理论计算。[S^{1}] 计算方法如下：opt b3lyp / 6-31g(d,p) SCF=tight pop=MK iop(6/33=2,6/42=6).

所用液晶（LC）池的信息:

*ITO*玻璃池（*EHC*）：- ITO镀膜型，电极面积：5 × 10 mm - 实验：偏光显微镜（厚度：5.0 μm）和宽带介电谱（厚度：10.0 μm）

ITO 玻璃池（自制）：- 实验：PRC研究（厚度：4.6 μm）

ITO 玻璃池（自制）：- 实验：二次谐波产生研究（厚度：22 μm）- ITO 玻璃板在制作前于 400 °C 下烘烤 1 小时。

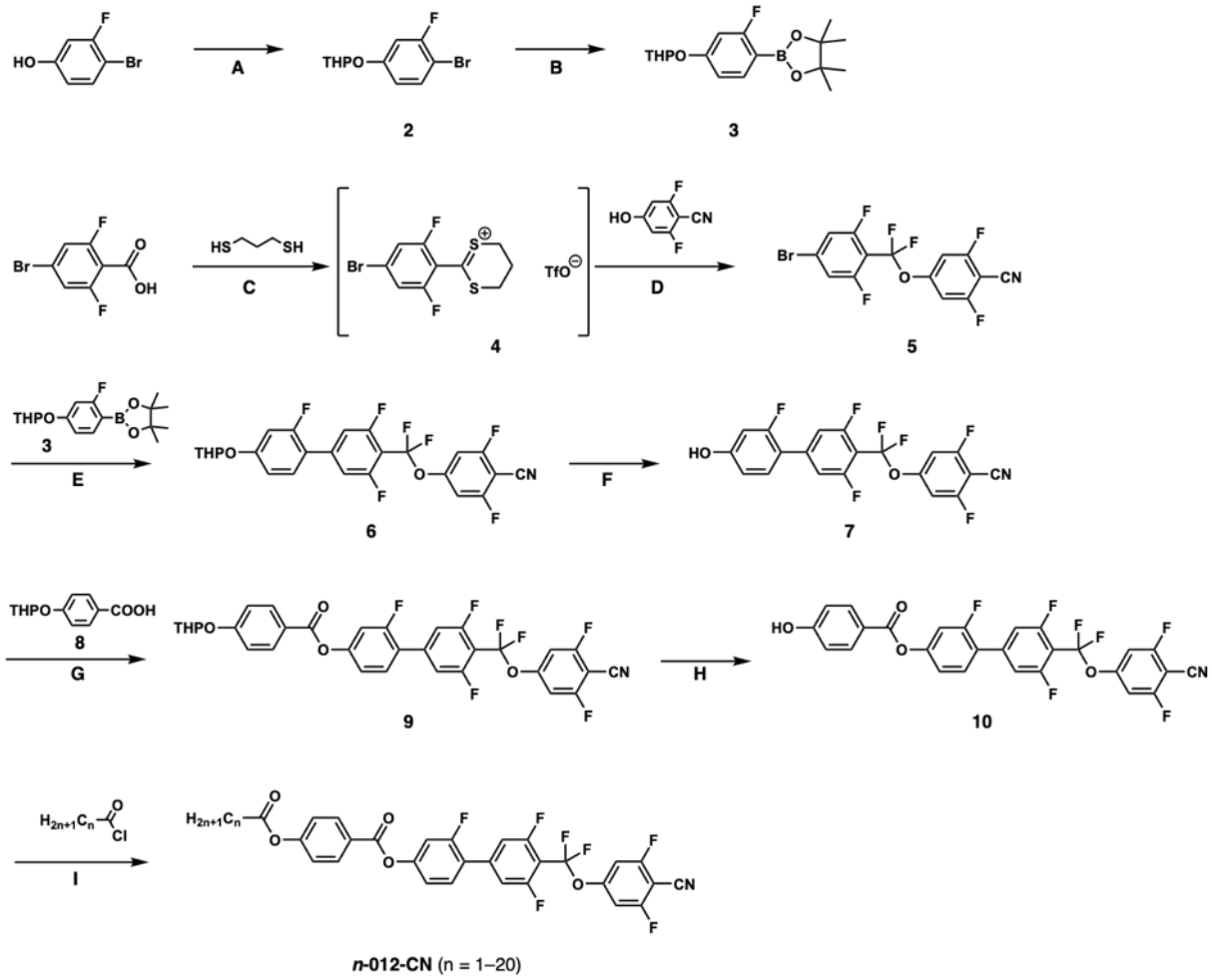
反向平行摩擦取向（*AP*）和同向平行摩擦取向（*SP*）池（*EHC*）：

- PI 涂层型，厚度：5.0 μm - 取向层：LX-1400 - 实验：偏光显微镜研究

2. 化合物合成。

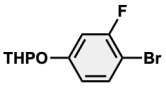
2.1. 合成路线

所有化合物均按照下述方案（方案 S1）所述的步骤合成。最终目标化合物 ***n*-012-CN**（n = 1–20）的核磁共振和质谱谱图见补充图 66–105。



补充方案 1 *n*-012-CN（*n* = 1–20）的合成路线。（A）3,4-二氢-2H-吡喃、吡啶对甲苯磺酸盐、CH_2Cl_2, ，室温，4.5 h；（B）B_2pin_2, Pd(dppf)Cl_2-CH_2Cl_2, 醋酸钾、1,4-二氧六环，80 °C 2 h；100 °C 8 h；（C）1,3-丙二硫醇、三氟甲磺酸、异辛烷、叔丁基甲醚、甲苯，60 °C 0.5 h；110 °C 2 h；0 °C 0.5 h；（D）2,6-二氟-4-羟基苯甲腈、Et_3N、Et_3N-3HF、Br_2,–78 °C 0.5 h；0 °C 2 h；（E）3、Pd(dppf)Cl_2-CH_2Cl_2, K_2CO_3, 1,4-二氧六环/H_2O，80 °C 7 h；（F）对-TsOH、CH_2Cl_2/甲醇，40 °C，2.5 h；（G）WSCI、4-二甲氨基吡啶、CH_2Cl_2, 0 °C，1 h；室温，14 h；（H）对-TsOH、CH_2Cl_2/甲醇，40 °C，2 h；（I）RCO_2Cl、Et_3N、CH_2Cl_2, 0 °C，或RCO_2H、WSCI、4-二甲氨基吡啶、CH_2Cl_2, 0 °C；室温，过夜。

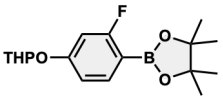
2.2.1. *2-(4-*溴*-3-*氟苯氧基*)*四氢*-2H-*吡喃的合成 **(2)



该化合物按照文献中所述的方法合成。[S2]

^{1}H{^{19}F}-核磁共振 (500 MHz, $CDCl_3$): d 7.40 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 6.75 (dd, *J* =8.9, 2.7 Hz, 1H), 5.37 (t, *J* = 3.0 Hz, 1H), 3.86–3.82 (m, 1H), 3.63–3.59 (m, 1H), 2.00–1.93 (m, 1H), 1.87–1.84 (m, 2H), 1.74–1.65 (m, 2H), 1.62–1.58 (m, 1H);^{19}F{^{1}H}-核磁共振 (471 MHz, $CDCl_3$): d −105.4 (s, 1F)

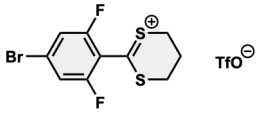
2.2.2. *2-(2-*氟*-4-((*四氢*-2H-*吡喃*-2-*基*)*氧基*)*苯基*)-4,4,5,5-*四甲基*-1,3,2-*二氧杂硼杂环戊烷的合成 **(3)



该化合物根据文献中所述的步骤合成。[S2]

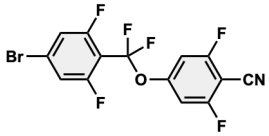
^{1}H{^{19}F}-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 7.64（d，*J* = 8.3 Hz，1H），6.82（dd，*J* = 8.3，2.3 Hz，1H），6.75（d，*J* = 2.1 Hz，1H），5.45（t，*J* = 3.0 Hz，1H），3.87-3.82（m，1H），3.63-3.59（m，1H），2.02–1.94（m，1H），1.87–1.84（m，2H），1.73–1.63（m，2H），1.62–1.58（m，1H），1.34（s，12H）；^{19}F{^{1}H}-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −100.5（s，1F）

2.2.3. *2-(4-*溴*-2,6-*二氟苯基*)-5,6-*二氢*-4H-1,3-*二硫杂环己烯*-1-*鎓三氟甲磺酸盐的合成 **(4)



该化合物按照文献所述方法合成。[S3] 该化合物未经纯化即用于下一步反应。

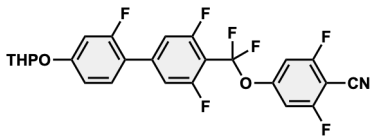
2.2.4. *4-((4-*溴*-2,6-*二氟苯基*)*二氟甲氧基*)-2,6-*二氟苯甲腈 **(5)



该化合物按照文献所述方法合成。 [S3]

^{1}H{^{19}F}-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 7.24（s，2H），7.00（s，2H）；^{19}F{^{1}H}-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −62.0（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−101.1（s，2F），−108.6（t，*J* = 27.5 Hz，2F）

2.2.5. *4-(*二氟*(2',3,5-*三氟*-4'-((*四氢*-2H-*吡喃*-2-*基*)*氧基*)-[1,1'-*联苯*]-4-*基*)*甲氧基*)-2,6-*二氟苯甲腈的合成 **(6)

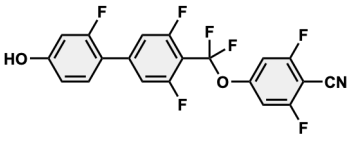


将**3**（1.22 g，3.77 mmol）和5（1.36 g，3.43 mmol）溶于1,4-二氧六环/H_2O（15 mL/1.5 mL）中，在室温下加入$Pd(dppf)Cl_2$-CH_2Cl_2（154 mg，0.189 mmol）和K_2CO_3（1.42 g，10.3 mmol）温度。反应混合物在氩气氛围下于 80 °C 搅拌 2 h。冷却至室温后，将混合物通过硅藻土垫过滤，并用乙酸乙酯洗涤。滤液经减压浓缩，残余物通过快速柱色谱纯化

在硅胶上（CH_2Cl_2/己烷，25:70–50:50），得到**6**（1.36 g，2.65 mmol，77.3%），为白色固体。$^1H\{^{19}F\}$-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 7.34（d，*J* = 8.6 Hz，1H），7.20（s，2H），7.02（s，2H），6.96–6.93（m，2H），5.47（t，*J* = 3.0 Hz，1H），3.87（td，*J* = 10.7，2.9 Hz，1H），3.67-3.63（m，1H），2.05–1.96（m，1H），1.91–1.88（m，2H），1.76–1.68（m，2H），1.64-1.61（m，1H）；

$^{19}F\{^1H\}$-核磁共振 (471 MHz, $CDCl_3$)：d −61.7 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F)，-101.3 (s, 2F)，−110.8 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F)，−114.4 (s, 1F)。

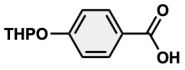
2.2.6. *4-(*二氟*(2',3,5-*三氟*-4'-*羟基*-[1,1'-*联苯*]-4-*基*)*甲氧基*)-2,6-*二氟苯甲腈的合成 (7)



向**6**（1.24 g，2.42 mmol）在 CH_2Cl_2/甲醇（5 mL/5 mL）中的溶液中，于室温下加入对-TsOH-H_2O（23.0 mg，0.121 mmol），反应混合物在氩气气氛下于 40 °C 搅拌 2 h。冷却后冷却至室温后，在减压下除去溶剂，并将所得残余物通过硅胶快速柱色谱纯化（乙酸乙酯/己烷，40:60–80:20），得到白色固体**7**（1.04 g，2.42 mmol）。

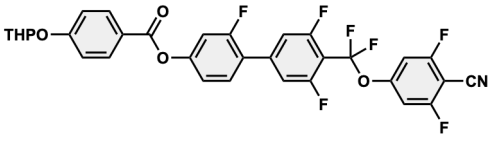
$^1H\{^{19}F\}$-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：δ 7.31（d，*J* = 8.6 Hz，1H），7.19（s，2H），7.02（s，2H），6.75–6.71（m，2H），5.47（s，1H）；
$^{19}F\{^1H\}$-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：δ −61.7（t，*J* = 27.5 Hz，2F），-101.3（s，2F），−110.8（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−114.3（s，1F）。

2.2.7. *4-((*四氢*-2H-*吡喃*-2-*基*)*氧基*)*苯甲酸的合成 (8)



该化合物此前已在我们的实验室中合成。[S2]

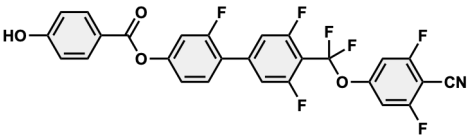
2.2.8. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-((*四氢*-2H-*吡喃*-2-*基*)*氧基*)*苯甲酸酯的合成 (9)



将**7**（1.28 g，3.00 mmol）和8（0.80 g，3.60 mmol）溶于二氯甲烷（20 mL）中，在0 °C下加入WSCI（690 mg，3.60 mmol）和4-二甲氨基吡啶（36.7 mg，0.300 mmol）。随后在氩气气氛下于 0 °C 搅拌 1 h 后，将反应混合物升至室温并搅拌 16 h。减压除去溶剂，并将残余物通过硅胶快速柱色谱纯化（二氯甲烷/己烷，40:60–70:30），得到**9**（1.71 g，2.71 mmol，90.4%），为白色固体。

$^1H\{^{19}F\}$-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 8.14（dd，*J* = 6.9，2.1 Hz，2H），7.48（dd，*J* = 8.0，0.9 Hz，1H），7.25（m，2H），7.18–7.15（m，4H），7.04（s，2H），5.57（t，*J* = 3.0 Hz，1H），3.89–3.85（m，1H），3.67–3.63（m，1H），2.06–1.99（m，1H），1.93-1.90（m，2H），1.77–1.68（m，2H），1.66-1.62（m，1H）；$^{19}F\{^1H\}$-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，*J* = 27.5 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.2（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−113.9（s，1F）。

2.2.9. ***4'-***（（***4-***氰基***-3,5-***二氟苯氧基）二氟甲基）***-2,3',5'-***三氟***-[1,1'-***联苯***]-4-***基 ***4-***羟基苯甲酸酯的合成 **（10）**

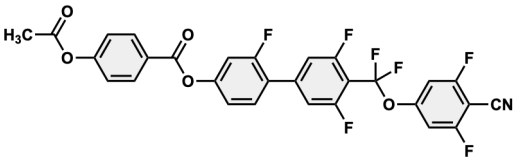


将**9**（2.70 g，4.28 mmol）溶于CH_2Cl_2/甲醇（10 mL/10 mL），室温下加入*p*-TsOH-H_2O（40.7 mg, 0.214 mmol）。所得混合物在40 °C下搅拌在氩气氛下搅拌3 h。冷却至室温后，减压除去溶剂，并将所得残余物经硅胶快速柱色谱纯化（乙酸乙酯/己烷，40:60–90:10），得到**10**（1.04 g，2.42 mmol），为白色固体。

$^{1}H\{^{19}F\}$-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 8.12（d，*J* = 8.7 Hz，2H），7.49（d，*J* = 8.2 Hz，1H），7.24（s，2H），7.18–7.16（m，2H），7.04（s，2H），6.95（d，*J* = 8.6 Hz，2H），5.78（s，1H）；

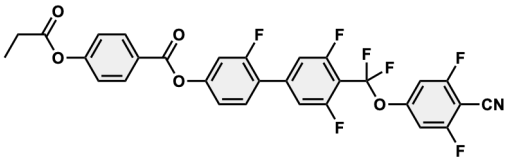
$^{19}F\{^{1}H\}$-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d -61.8（t，*J* = 27.5 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.2（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−113.9（s，1F）。

2.2.10. ***4'-((4-***氰基***-3,5-***二氟苯氧基***)***二氟甲基***)-2,3',5'-***三氟***-[1,1'-***联苯***]-4-***基 ***4-***乙酰氧基苯甲酸酯的合成 **(*1-012-CN*)**



$^{1}H\{^{19}F\}$-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 8.24（d，*J* = 8.6 Hz，2H），7.51–7.49（d，*J* = 7.9 Hz，1H），7.29–7.25（m，4H），7.19–7.17（m，2H），7.04（s，2H），2.36（s，3H）；$^{19}F\{^{1}H\}$-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，*J* = 27.5 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−113.6（s，1F）；$^{13}C\{^{1}H, ^{19}F\}$-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 168.7、163.8、163.6、159.9、159.5、155.2、152.4、141.3、131.9、130.5、126.2、123.1、122.1、120.3（t，*J* = 265.6 Hz）、118.5、113.2、110.9、108.6、108.2（t，*J* = 31.4 Hz）、105.7、89.9、21.1；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：$[M-H]^-$，计算值为588.0682；实测值为588.0680。

2.2.11. ***4'-((4-***氰基***-3,5-***二氟苯氧基***)***二氟甲基***)-2,3',5'-***三氟***-[1,1'-***联苯***]-4-***基 ***4-(***丙酰氧基***)***苯甲酸酯的（合成）***2-012-CN***



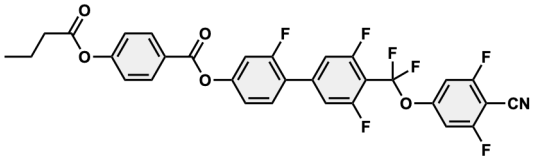
$^{1}H\{^{19}F\}$-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 8.24（d，*J* = 8.5 Hz，2H），7.50（d，*J* = 7.9 Hz，1H），7.29–7.25（m，4H），7.19–7.17（m，2H），7.04（s，2H），2.65（q，J = 7.5 Hz，2H），1.30（t，*J* = 7.52 Hz，3H）；

$^{19}F\{^{1}H\}$-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−113.6（s，1F）；

$^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 172.3，163.8，163.6，159.9，159.5，155.4，155.2，152.4，141.3，131.9，130.5，126.0，123.1，122.0，120.3（t，*J* = 265.6 Hz），118.5，113.2，110.9，108.6，108.2（t，*J* = 31.4 Hz），105.7，89.9，27.8，8.90；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：$[M-H]^-$，按 602.0839 计算；实测值为 602.0836。

2.2.12. ***4'-((4-***氰基***-3,5-***二氟苯氧基***)***二氟甲基***)-2,3',5'-***三氟***-[1,1'-***的合成

联苯*[-4-*基 *4-*（丁酰氧基）苯甲酸酯 （*3-012-CN*）



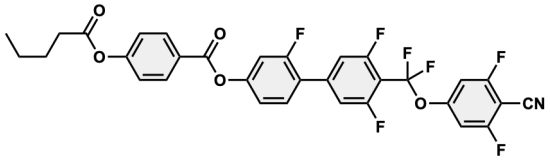
^{1}H{^{19}F}-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 8.24 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.29–7.25 (m, 4H), 7.19– 7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.60 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.86- 1.78 (m, 2H), 1.07 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H);

^{19}F{^{1}H}-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−113.7（s，1F）；

^{13}C{^{1}H,^{19}F}-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 171.5，163.8，163.6，159.9，159.5，155.3，155.2，152.4，141.3，131.9，130.5，126.0，123.1，122.1，120.3（t，*J* = 265.6 Hz），118.5，113.2，111.0，108.6，108.2（t，*J* =31.4 Hz），105.7，89.9，36.2，18.3，13.6；

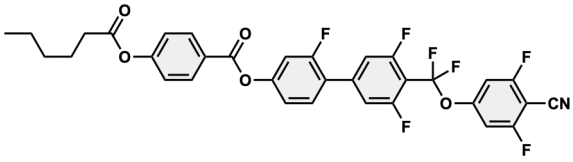
电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：[M-H]$^-$ calc for 616.0995；found, 616.0999。

2.2.13. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*戊酰氧基*)*苯甲酸酯的合成 *(4-012-CN)*



^{1}H{^{19}F}-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 8.24（d，*J* = 8.6 Hz，2H），7.50（d，*J* = 7.9 Hz，1H），7.28–7.25（m，4H），7.19– 7.17（m，2H），7.04（s，2H），2.62（t，*J* = 7.5 Hz，2H），1.80– 1.74（m，2H），1.47（td，*J* = 14.9，7.4 Hz，2H），0.99（t，*J* = 7.3 Hz, 3H)；^{19}F{^{1}H}-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−113.7（s，1F）；^{13}C{^{1}H,^{19}F}-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 171.6，163.8，163.6，159.9，159.5，155.4，155.2，152.4，141.3，131.9，130.5，126.0，123.1，122.1，120.3（t，*J* = 265.6 Hz），118.5，113.2，110.9，108.6，108.2（t，*J* = 31.4 Hz），105.7，89.9，34.1，26.8，22.2，13.7；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：[M-H]$^-$ 计算值为630.1152；实测值为630.1150。

2.2.14. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*己酰氧基*)*苯甲酸酯的合成 *(5-012-CN)*



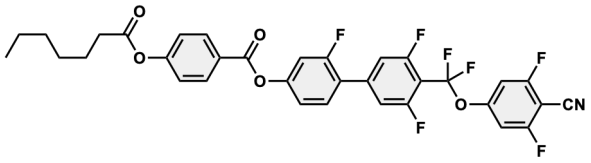
^{1}H{^{19}F}-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 8.24（m，2H），7.50（d，*J* = 7.9 Hz，1H），7.28–7.25（m，4H），7.19–7.17（m，2H），7.04（s，2H），2.61（t，*J* = 7.5 Hz，2H），1.82–1.76（m，2H），1.46–1.36（m，4H），0.95（t，*J* = 7.0 Hz，3H）；

^{19}F{^{1}H}-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d -61.8（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，*J* = 25.7 Hz，2F），−113.7（s，1F）；

^{13}C{^{1}H,^{19}F}-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 171.6，163.8，163.6，159.9，159.5，155.4，155.2，152.4，141.3，131.9，130.5，126.0，123.1，122.4，122.1，120.3（t，*J* = 265.6 Hz），118.5，118.2，113.2，111.0，108.6，108.5，108.2（t，*J* = 31.4 Hz），108.0，105.7，89.9，34.3，31.2，24.5，22.3，13.9；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：[M-H]$^-$，计算值为644.1308；实测值为644.1306。

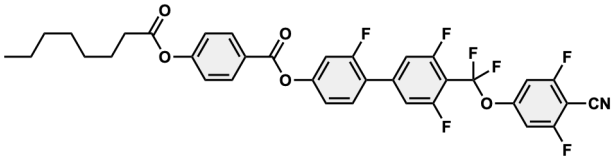
2.2.15. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*的合成

联苯*]-4-*基 *4-(*庚酰氧基*)*苯甲酸酯 *(6-012-CN*)



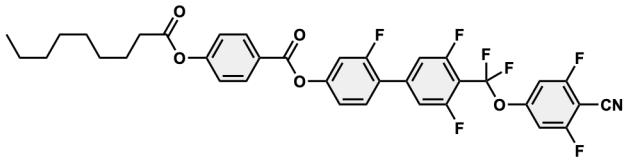
^{1}H{^{19}F}-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 8.25–8.22 (m, 2H), 7.50 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 4H), 7.19–7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.61 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 1.81-1.75 (m, 2H), 1.45–1.41 (m, 2H), 1.38–1.34 (m，4H)，0.92（t，J = 6.9 Hz，3H）；^{19}F{^{1}H}-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，J = 25.7 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，J = 25.7 Hz，2F），−113.7（s，1F）；^{13}C{^{1}H，^{19}F}-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 171.6，163.8，163.6，159.9，159.5，155.4，155.2，152.4，141.3，131.9，130.5，126.0，123.1，122.1，120.3（t，J = 265.6 Hz），118.5，113.2，110.9，108.6，108.2（t，J = 31.4 Hz），105.7，89.9，34.4，31.4，28.7，24.8，22.5，14.0；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：$[M-H]^-$，计算值为658.1464；实测值为658.1463。

2.2.16. ***4'-((4-***氰基***-3,5-***二氟苯氧基***)***二氟甲基***)-2,3',5'-***三氟***-[1,1'-*** 联苯***]-4-***基 *4-(***辛酰氧基***)***苯甲酸酯 *(7-012-CN*)的合成



^{1}H{^{19}F}-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 8.24 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 4H), 7.19–7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.61 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.81–1.75 (m, 2H), 1.46–1.31 (m, 8H), 0.91 (t, J = 6.8 Hz，3H）；^{19}F{^{1}H}-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，J = 25.7 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，J = 25.7 Hz，2F），−113.7（s，1F）；^{13}C{^{1}H，^{19}F}-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 171.6，163.8，163.6，159.9，159.5，155.4，155.2，152.4，141.3，131.9，130.5，126.0，123.1，122.1，120.3（t，J = 265.6 Hz），118.5，113.2，110.9，108.6，108.2（t，J = 31.4 Hz），105.7，89.9，34.4，31.6，29.0，28.9，24.8，22.6，14.0；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：$[M-H]^-$ 计算值为672.1621；实测值为672.1619。

2.2.17. ***4'-((4-***氰基***-3,5-***二氟苯氧基***)***二氟甲基***)-2,3',5'-***三氟***-[1,1'-***联苯***]-4-***基 *4-(***壬酰氧基***)***苯甲酸酯的(合成)（*8-012-CN*）

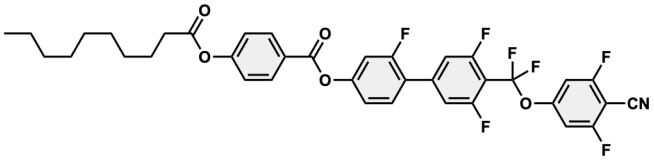


^{1}H{^{19}F}-核磁共振 (500 MHz, $CDCl_3$): d 8.24 (d, J =8.9 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 4H), 7.19–7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.61 (t, J =7.6 Hz, 2H), 1.81–1.75 (m, 2H), 1.46–1.30 (m, 10H)，0.90（t，J = 6.7 Hz，3H）；^{19}F{^{1}H}-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，J = 25.7 Hz，2F），-101.2（s，2F），−110.1（t，J = 25.7 Hz，2F），−113.7（s，1F）；

^{13}C{^{1}H,^{19}F}-核磁共振 (126 MHz, $CDCl_3$)：d 171.6, 163.8, 163.6, 159.9, 159.5, 155.4, 155.2, 152.4, 141.3, 131.9, 130.5, 126.0, 123.1, 122.1, 120.3 (t, J = 264.4 Hz), 118.5, 113.2, 110.9, 108.6, 108.2 (t, J = 31.4 Hz), 105.7, 89.9, 34.4, 31.8, 29.2, 29.1, 29.1, 24.8, 22.6, 14.1;

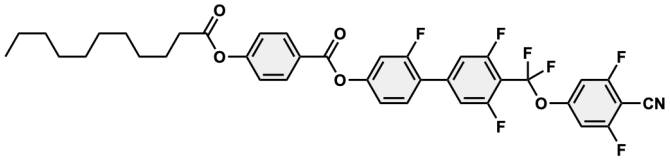
电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：[M-H]⁻ 计算值为 686.1777；实测值为 686.1773。

2.2.18. ***4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*癸酰氧基*)*苯甲酸酯的合成 (*9-012-CN*)**



$^{1}H\{^{19}F\}$-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：δ 8.24（m，2H），7.50（d，J = 8.0 Hz，1H），7.28–7.25（m，4H），7.19–7.17（m，2H），7.04（s，2H），2.61（t，J = 7.5 Hz，2H），1.81–1.75（m，2H），1.46–1.30（m，12H），0.89（t，J = 6.3 Hz，3H）；$^{19}F\{^{1}H\}$-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：δ −61.8（t，J = 25.7 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，J = 27.5 Hz，2F），−113.7（s，1F）；$^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：δ 171.6，163.8，163.6，159.9，159.5，155.4，155.2，152.4，141.3，131.9，130.5，126.0，123.1，122.1，120.3（t，J = 264.4 Hz），118.5，113.2，111.0，108.6，108.5，108.2（t，J = 31.4 Hz），108.0，105.8，89.9，34.4，31.8，29.4，29.2，29.1，24.8，22.7，14.1；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：[M-H]⁻ 计算值为 700.1934；实测值为 700.1931。

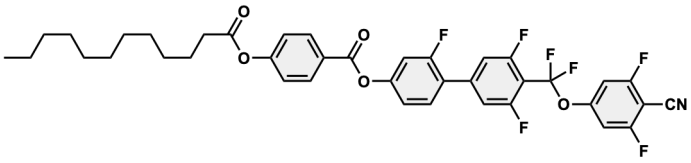
2.2.19. ***4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*十一烷酰氧基*)*苯甲酸酯的（*10-012-CN*）合成



$^{1}H\{^{19}F\}$-核磁共振 (500 MHz, $CDCl_3$): d 8.24 (d, J= 8.7 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 4H), 7.19–7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.61 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.81-1.75 (m, 2H), 1.46–1.28（m，14H），0.89（t，J = 6.9 Hz，3H）；$^{19}F\{^{1}H\}$-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，J = 25.7 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，J = 25.7 Hz，2F），−113.7（s，1F）；

$^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 171.6，163.8，163.6，159.9，159.5，155.4，155.2，152.4，141.3，131.9，130.5，126.0，123.1，122.1，120.3（t，J = 264.4 Hz），118.5，113.2，111.0，108.6，108.5，108.2（t，J = 30.8 Hz），108.0，105.8，89.9，34.4，31.9，29.5，29.4，29.3，29.2，29.1，24.8，22.7，14.1；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：[M-H]⁻，计算值为714.2090；实测值为714.2086。

2.2.20. ***4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*十二烷酰氧基*)*苯甲酸酯的（合成）（*11-012-CN*）



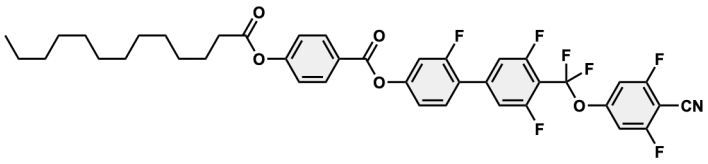
$^{1}H\{^{19}F\}$-核磁共振 (500 MHz, $CDCl_3$): d 8.25–8.22 (m, 2H), 7.50 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 6H), 7.19–7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.61 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.81–1.75 (m, 2H), 1.46-1.41（m，2H），1.37–1.27（m，16H），0.89（t，J = 6.9 Hz，3H）；

$^{19}F\{^{1}H\}$-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，J = 27.5 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，J = 25.7 Hz，2F），−113.7（s，1F）；

$^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 171.6, 163.8, 163.6, 159.9, 159.6, 155.4, 155.2, 152.4, 141.3,

131.9, 130.5, 126.0, 123.1, 122.1, 120.3（t, J = 268.0 Hz），118.5, 113.2, 111.0, 108.6, 108.5, 108.2（t, J = 31.4 Hz），108.0, 105.7, 89.9, 34.4, 31.9, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 24.8, 22.7, 14.1；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：[M-H]$^-$ 计算值为728.2247；实测值为728.2249。

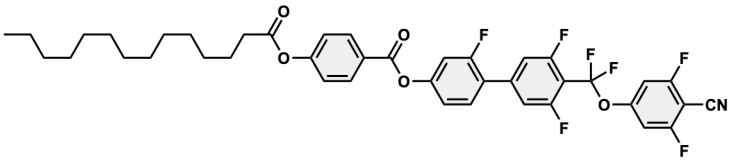
2.2.21. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*的合成联苯*]-4-*基 *4-(*十三烷酰氧基*)*苯甲酸酯 (*12-012-CN*)



^{1}H{^{19}F}-核磁共振（500 MHz，$CDCl_3$）：d 8.24（d, J = 8.4 Hz，2H），7.50（d，J = 7.9 Hz，1H），7.28–7.25（m，4H），7.19–7.17（m，2H），7.04 (s, 2H), 2.60 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.81–1.75 (m, 2H), 1.46–1.27 (m, 18H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H);^{19}F{^{1}H}-核磁共振 (471 MHz, $CDCl_3$): d −61.8 (t, J = 27.5 Hz, 2F), −101.2 (s, 2F), −110.1 (t, J = 25.7 Hz, 2F), −113.7 (s, 1F);

^{13}C{^{1}H,^{19}F}-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 171.6, 163.8, 163.6, 159.9, 159.5, 155.4, 155.2, 152.4, 141.3, 131.9, 130.5, 126.0, 123.1, 122.1, 120.3 (t, J = 265 Hz), 118.5, 113.2, 111.0, 108.6, 108.5, 108.2 (t, J= 31.4 Hz), 108.0, 105.8, 89.9, 34.4, 31.9, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 24.8, 22.7, 14.1；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：[M-H]$^-$ 计算值为 742.2404；实测值为 742.2408。

2.2.22. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*十四烷酰氧基*)*苯甲酸酯的合成 (*13-012-CN*)

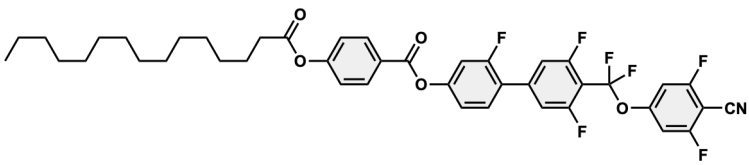


^{1}H{^{19}F}-核磁共振 (500 MHz, $CDCl_3$): d 8.24 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 4H), 7.19–7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.61 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.81-1.75（m，2H），1.45–1.27（m，20H），0.88（t，J = 6.9 Hz，3H）；

^{19}F{^{1}H}-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，J = 27.5 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，J = 25.7 Hz，2F），−113.7（s，1F）；

^{13}C{^{1}H,^{19}F}-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 171.7，163.8，163.6，159.9，159.5，155.4，155.2，152.4，141.2，131.9，130.5，126.0，123.1，122.1，120.3（t，J = 264.4 Hz），118.5，113.2，111.0，108.6，108.2（t，J = 30.8 Hz），105.7，89.9，34.4，31.9，29.7，29.6，29.6，29.4，29.4，29.2，29.1，24.8，22.7，14.1；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：[M-H]$^-$，按 756.2560 计算；实测值为 756.2552。

2.2.23. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*十五烷酰氧基*)*苯甲酸酯的（*14-012-CN*）合成



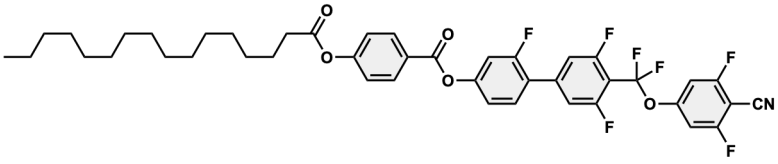
^{1}H{^{19}F}-核磁共振 (500 MHz, $CDCl_3$): d 8.24 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 4H), 7.19–7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.61 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.81-1.75（m，2H），1.46–1.27（m，22H），0.88（t，J = 6.8 Hz，3H）；

^{19}F{^{1}H-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8（t，J = 25.7 Hz，2F），−101.2（s，2F），−110.1（t，J = 25.7 Hz，

2F），−113.7（s，1F）；

$^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$-核磁共振 (126 MHz, $CDCl_3$): d 171.6, 163.8, 163.6, 159.9, 159.5, 155.4, 155.2, 152.4, 141.3, 131.9, 130.5, 126.0, 123.1, 122.1, 120.3 (t, *J* = 264.4 Hz), 118.5, 113.2, 111.0, 108.6, 108.2 (t, *J* = 31.4 Hz), 105.8, 89.9, 34.4, 31.9, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 24.8, 22.7, 14.1; 电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）: $[M-H]^-$ calc for 770.2717; found, 770.2715.

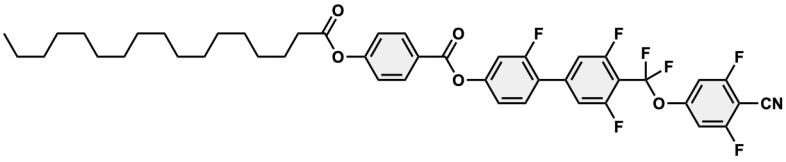
2.2.24. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*棕榈酰氧基*)*苯甲酸酯的合成 (*15-012-CN*)



$^{1}H\{^{19}F\}$-核磁共振 (500 MHz, $CDCl_3$): d 8.24 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.29–7.25 (m, 4H), 7.19–7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.60 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.81–1.75 (m, 2H), 1.46–1.26 (m, 24H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H);$^{19}F\{^{1}H\}$-核磁共振 (471 MHz, $CDCl_3$)：d −61.8 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F), −101.2 (s, 2F), −110.1 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F), −113.7 (s, 1F);

$^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 171.7, 163.8, 163.6, 159.9, 159.5, 155.4, 155.2, 152.4, 141.2, 131.9, 130.5, 126.0, 123.1, 122.1, 120.3 (t, J = 265 Hz), 118.5, 113.2, 111.0, 108.6, 108.2 (t, *J* = 30.8 Hz), 105.7, 89.9, 34.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.2, 29.1, 24.8, 22.7, 14.1；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：$[M-H]^-$ 计算值为 784.2873；实测值为 784.2877。

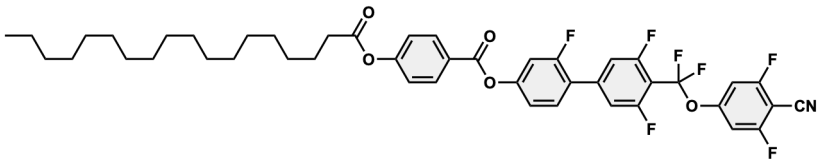
2.2.25. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*十七烷酰氧基*)*苯甲酸酯的合成 (*16-012-CN*)



$^{1}H\{^{19}F\}$-核磁共振 (500 MHz, $CDCl_3$): d 8.24 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 4H), 7.18 (d,*J* = 8.0 Hz, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.61 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.81–1.75 (m, 2H), 1.44–1.26 (m, 26H), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H);$^{19}F\{^{1}H\}$-核磁共振 (471 MHz, $CDCl_3$): d −61.8 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F), −101.2 (s, 2F), −110.1 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F), −113.7 (s, 1F);

$^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$-核磁共振 (126 MHz, $CDCl_3$): d 171.6, 163.8, 163.6, 159.9, 159.5, 155.4, 155.2, 152.4, 141.3, 131.9, 130.5, 126.0, 123.1, 122.1, 120.3 (t, *J* = 268 Hz), 118.5, 113.2, 111.0, 108.6, 108.2 (t, *J* = 31.4 Hz), 105.8, 89.9, 34.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.2, 29.1, 24.8, 22.7, 14.1；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：$[M-H]^-$ 计算值 798.3029；实测值 798.3032。

2.2.26. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*硬脂酰氧基*)*苯甲酸酯（*17-012-CN*）

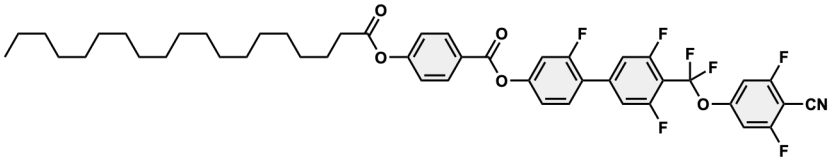


$^{1}H\{^{19}F\}$-核磁共振 (500 MHz, $CDCl_3$): d 8.24 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.50 (d,*J* = 8.0 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 4H), 7.19–7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H),

2.61 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.81-1.75 (m, 2H), 1.46–1.26 (m, 28H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H);^{19}F{^{1}H}-核磁共振（471 MHz，$CDCl_3$）：d −61.8 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F), −101.2 (s, 2F), −110.1 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F), −113.7 (s, 1F);

^{13}C{^{1}H,^{19}F}-核磁共振 (126 MHz, $CDCl_3$): d 171.7, 163.8, 163.6, 159.9, 159.5, 155.3, 155.2, 152.4, 141.2, 131.9, 130.5, 126.0, 123.1, 122.1, 120.3 (t, *J* = 265 Hz), 118.5, 113.2, 111.0, 108.6, 108.2 (t, *J* = 30.8 Hz), 105.7, 89.9, 34.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.2, 29.1, 24.8, 22.7, 14.1；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：[M-H]$^-$ calc for 812.3186；found, 812.3186。

2.2.27. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*十九酰氧基*)*苯甲酸酯 *(18-012-CN)*

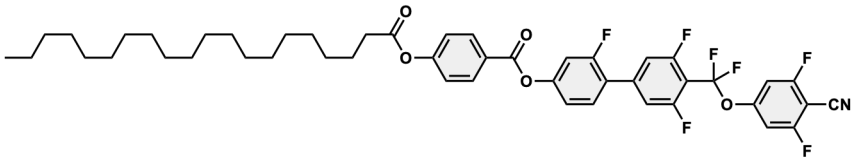


^{1}H{^{19}F}-核磁共振 (500 MHz, $CDCl_3$): d 8.24 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 4H), 7.19–7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H),

2.61 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.81–1.75 (m, 2H), 1.46–1.26 (m, 30H), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H);^{19}F{^{1}H}-核磁共振 (471 MHz, $CDCl_3$)：d −61.8 (t, *J* = 27.5 Hz, 2F), −101.2 (s, 2F), −110.1 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F), −113.7 (s, 1F);

^{13}C{^{1}H,^{19}F}-核磁共振（126 MHz，$CDCl_3$）：d 171.6, 163.8, 163.6, 159.9, 159.5, 155.4, 155.2, 152.4, 141.3, 131.9, 130.5, 126.0, 123.1, 122.1, 120.3 (t, *J* = 264.4 Hz), 118.5, 113.2, 111.0, 108.6, 108.2 (t, *J* = 30.8 Hz), 105.8, 89.9, 34.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.4, 29.4, 29.2, 29.1, 24.8, 22.7, 14.1；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：[M-H]$^-$ 计算值为 826.3342；实测值为 826.3338。

2.2.28. *4'-((4-*氰基*-3,5-*二氟苯氧基*)*二氟甲基*)-2,3',5'-*三氟*-[1,1'-*联苯*]-4-*基 *4-(*二十烷酰氧基*)*苯甲酸酯的合成 *(19-012-CN)*

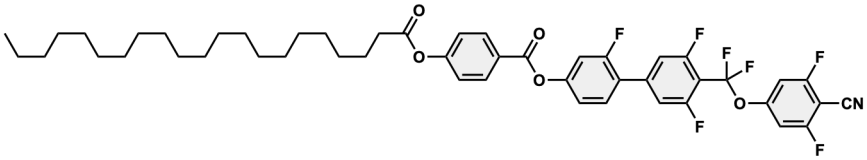


^{1}H{^{19}F}-核磁共振 (500 MHz，$CDCl_3$)：d 8.23 (d，*J* = 8.7 Hz，2H)，7.50 (d，*J* = 8.4 Hz，1H)，7.28–7.25 (m，4H)，7.19–7.17 (m，2H)，7.04 (s，2H)，2.60 (t，*J* = 7.5 Hz，2H)，1.81-1.75 (m，2H)，1.45–1.26 (m，32H)，0.88 (t，*J* = 6.9 Hz，3H)；

^{19}F{^{1}H}-核磁共振 (471 MHz, $CDCl_3$): d −61.8 (t, J = 27.5 Hz, 2F), −101.2 (s, 2F), −110.1 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F), −113.6 (s, 1F);

^{13}C{^{1}H,^{19}F}-核磁共振 (126 MHz, $CDCl_3$): d 171.6, 163.8, 163.6, 159.9, 159.5, 155.4, 155.2, 152.4, 147.8, 141.3, 131.9, 130.5, 126.0, 123.1, 122.1, 120.3 (t, *J* = 263.2 Hz), 118.5, 113.2, 111.0, 108.6, 108.2 (t, *J* = 31.4 Hz), 105.8, 89.9, 34.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 24.8, 22.7, 14.1; 电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）: [M-H]$^-$ calc for 840.3499; found, 840.3502.

2.2.29. 合成 ***4'-((4-***氰基***-3,5-***二氟苯氧基***)***二氟甲基***)-2,3',5'-***三氟***-[1,1'-*** 联苯***]-4-***基 ***4-(***二十一烷酰氧基***)***苯甲酸酯 **(*20-012-CN*)**



^{1}H{^{19}F}-核磁共振 (500 MHz, $CDCl_3$): d 8.24 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.28–7.25 (m, 4H), 7.19–7.17 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.60 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.81–1.75 (m, 2H), 1.44–1.22 (m, 34H), 0.88 (t, J =6.58 Hz, 3H);^{19}F{^{1}H}-核磁共振 (471 MHz, $CDCl_3$): d −61.8 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F), −101.2 (s, 2F), −110.1 (t, *J* = 25.7 Hz, 2F), −113.6 (s, 1F);^{13}C{^{1}H,^{19}F}-核磁共振 (126 MHz, $CDCl_3$): d 171.6, 163.8, 163.6, 159.9, 159.5, 155.4, 155.2, 152.4, 141.3, 131.9, 130.5, 126.0, 123.1, 122.4, 122.1, 120.3 (t, *J* = 264.4 Hz), 118.5, 118.2, 113.2, 111.0, 108.6, 108.2 (t, *J* = 30.8 Hz), 105.8, 89.9, 34.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 24.8, 22.7, 14.1；电喷雾电离高分辨质谱（质荷比）：$[M-H]^-$ 计算值为 854.3655；实测值为 854.3657。

补充说明（说明1–4）

补充说明 1 | X射线衍射分析：二维晶格的指标化及晶格参数的确定。

对于二维X射线散射图样中的每个衍射斑点，均确定了散射矢量的大小 q 和方位角位置。相应的 d 间距计算如下

$$d = \frac{2\pi}{q}.$$

根据实验 d 间距、米勒指数和晶格参数之间的关系，按照LC二维晶格所采用的标准程序对二维晶格进行了指标化 [S5]。为独立衍射分配候选指标，根据实验 d 间距获得晶格参数，并使用其余衍射斑点检验该分配。

矩形晶格

对于矩形晶格，$\gamma = 90°$ 以及

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}.$$

利用独立的h0和 $0k$ 衍射斑点获得 a 和 b。对于图6a、d（正文）所示的代表性指标化，（20）和（02）衍射斑点给出

$$\frac{1}{d_{20}^2} = \frac{4}{a^2}, \qquad \frac{1}{d_{02}^2} = \frac{4}{b^2},$$

因此

$$a = 2d_{20}, \qquad b = 2d_{02}.$$

随后根据以下公式计算任意指定的 (hk) 衍射峰的间距

$$d_{hk,\mathrm{cal}} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}\right)^{-1/2}.$$

将所得数值与其余衍射峰（例如 (11) 和 (12)）的实验间距进行比较。只有一组 a 和 b 才能重现全部指标化衍射峰。

斜晶格

对于斜晶格，晶胞由 a、 b 和 γ 定义，并且

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{1}{\sin^2\gamma}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk\cos\gamma}{ab}\right).$$

为方便起见，我们定义

$$A = \frac{1}{a\sin\gamma}, \qquad B = \frac{1}{b\sin\gamma},$$

从而

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = h^2A^2 + k^2B^2 - 2hkAB\cos\gamma.$$

利用独立的 h0、 $0k$ 和混合指标衍射斑点，确定了三个未知的晶格参数。对于图 7h（正文）所示的代表性斜晶格图样，采用了 (30)、(02) 和 (11) 衍射斑点。根据 (30) 和 (02),

$$A = \frac{1}{3d_{30}}, \qquad B = \frac{1}{2d_{02}}.$$

随后根据(11)衍射斑点获得晶格角度，计算式为

$$\cos\gamma = \frac{A^2 + B^2 - 1/d_{11}^2}{2AB}.$$

实空间晶格常数由下式得出

$$a = \frac{1}{A\sin\gamma}, \qquad b = \frac{1}{B\sin\gamma}.$$

利用推导出的 a、 b和 γ 计算其余衍射斑点，包括(31)和(40)。对于包含负指标的衍射斑点，保留h和 k 的符号，因为当一个指标为负时，交叉项会改变符号。

n = 9–15 同系物按矩形晶格进行分析，而 n = 16 和 17 则按斜晶格进行分析。

补充　说明 2 | 斜二维晶格的伪矩形表示

16*-012-CN** 和 ***17*-012-CN** 的二维（二维）斜晶格采用其他晶胞设置重新进行了考察，以比较晶格上各柱的相对位置（补充图 62）。原始晶格参数取自补充表 9（16*-012-CN**，64 °C）和补充表 10（***17*-012-CN**，59 °C）。这些变换改变了晶格基底，但没有引入额外衍射峰或新的周期性。

对于原始实空间晶格矢量**a**和**b**，二者夹角为γ，变换后的矢量**A**和**B**定义为整数m的函数：

$$\mathbf{A} = m\mathbf{a} + \mathbf{b},$$
$$\mathbf{B} = \mathbf{b}$$

变换后的晶格参数由以下标量积计算得出：

$$A^2 = m^2a^2 + b^2 + 2mabcos\gamma,$$
$$B = b,$$
$$cos\Gamma = \frac{macos\gamma + b}{A}$$

对于***16*-012-CN**（a = 14.17 nm，b = 5.78 nm，γ = 114.0°），m = 1 给出A = 12.949 nm、B = 5.780 nm和$\Gamma \approx 90°$。晶胞面积保持不变，得到一个近乎正交的原胞设置，在此称为伪简单（原胞）矩形。对于***17*-012-CN**（a = 11.27 nm，b = 5.77 nm，γ = 104.8°），m = 2给出A = 21.789 nm、B = 5.770 nm和$\Gamma \approx 90°$。变换后的晶胞面积是原始原胞面积的两倍。由于$a = (A - B)/2$，其中包含一个额外的晶格点，其分数坐标等效于(1/2, 1/2)，因此得到伪中心矩形表示。

原始衍射指标（h，k）与变换后的指标（H，K）之间的关系为

$$H = mh + k, K = k$$

对于 $m = 2$，　$H + K = 2$（h $+ k$），因此在倍晶胞表示中只会出现 $H + K$ 为偶数的衍射斑点。

补充说明 3 | 3D 静电势映射。
使用 DFT 计算和 GAUSSIAN 09 程序创建了映射 ESP 的分子表面。DFT 计算的条件与确定 RESP 电荷的条件相同。三维ESP表面显示在电子密度等值面为 0.0004 的条件下。根据先前研究，ESP 按照分子长轴的函数进行了平均。[S6] 沿与分子长轴一致的 z 轴切片，将三维电子密度和 ESP 立方体数据转换为一维数据。对于每个 z 平面，描绘电子密度等值线（等值为 0.0004）以表示三维表面，并提取该等值线上的相应 ESP 值。对等值线上的 ESP 值取平均，随后再乘以等值线长度（环路长度），以补偿沿分子轴方向变化的分子横截面。

补充说明 4 | 全原子分子动力学（MD）模拟。

对***12*-012-CN**和***16*-012-CN**进行的全原子分子动力学模拟采用通用 Amber 力场（GAFF）[S7], , 方法沿用我们此前的研究[S8]。初始分子几何结构使用 Winmostar 生成。几何优化后，在 Gaussian 中以 B3LYP/6-31G(d,p) 水平计算，并采用受限静电势（RESP）方法获得原子电荷[S9] 09[S1]。

初始组装结构依据X射线衍射分析结果构建结构模型（正文图 6a、i 和图 7h、l）。每个系统由八根极性柱组成，其中位于*xz*平面的分子阵列沿 y 轴重复十次。对于***12*-012-CN**，每个阵列含有七个分子，总计 560 个分子。初始类 SmC 构型采用 38° 的分子倾斜角，纵向偏移则根据X射线衍射结果估算。对于***16*-012-CN**，X射线衍射无法独立确定局部分子倾斜角或纵向偏移，因此将两者均作为模型参数处理。首先考察了两种初始构型，每层含有十四个分子（总计 1,120 个分子），分别采用类 SmA（$\beta = 0°$）和类 SmC（$\beta = 19°$）堆积。在 335 K 时，两者均弛豫至相似的极性柱倾斜排列。补充图 65 展示了两种模型的初始构型和弛豫后构型。

采用类 SmC 堆积作为初始构型的十四分子模型弛豫后，晶格参数为 a = 12.30 nm 和 b = 5.40 nm。它们小于 62 °C 时的实验值：a =14.09 nm 和 b = 5.77 nm。因此，采用改进的类 SmC 初始堆积构建了每层含十六个分子（总计 1,280 个分子）的模型。该模型弛豫后的晶格参数 a = 13.86 nm 和 b = 5.67 nm 更接近实验值。该模型用于正文图 8d–f 中的结构分析。补充图64a、b分别展示了七分子 ***12*-012-CN**模型和十六分子 ***16*-012-CN**模型的初始构型。分子数的设定依据见补充说明 5，总分子数及模拟盒尺寸列于补充表11。

经过最速下降能量最小化后，每个体系先在 250 K 下预平衡 5 ns，随后在 300 K 下预平衡 5 ns 并平衡 100 ns。之后，***12*-012-CN** 在 340 K 下进一步平衡，***16*-012-CN** 则在 335 K 下进一步平衡。所有模拟均在 1 bar 下进行。预平衡期间，使用 Berendsen 压力耦合器[S10] 和随机速度重标定恒温器[S11]，耦合时间分别为 2.0 和 0.2 ps。平衡期间，使用 Parrinello– Rahman 压力耦合器[S12] 和 Nosé–Hoover 恒温器[S13–15] ，耦合时间分别为 5.0 和 1.0 ps。长程静电相互作用采用平滑粒子网格 Ewald（PME）方法[S16] 计算，网格间距为 0.30 nm。库仑相互作用和范德华相互作用的实空间截断距离均为 1.4 nm。时间步长为 2 fs，并使用 LINCS[S4] 约束涉及氢原子的共价键。

为考察类层状位置组织，沿局部密度调制方向计算电子密度分布，该方向记为 d ，并视为推定的局部层法线[S17,S18]。对于 ***16*-012-CN**，这些分布描述的是模拟的局部结构，而非通过独立实验确定的实验层周期性。分子间位置相关性

采用先前报道的方法[S19]，通过柱状分布函数（CDFs）进行表征。

补充　　说明 5 | 每个极性柱段的分子数估算。

传统柱状液晶相通常由堆叠的盘状分子构成。[S20] 另外，棒状分子也可以组装成多分子单元并形成柱，正如先前对棒状和多链介晶分子的描述。[S21] 对于***n*-012-CN**系列，其 Col_{r_AF} 和 Col_{ob_AF} 相采用后一种结构模型进行解释。柱状晶胞切片中的分子数 N 与其密度和体积的关系为

$$N = \frac{\rho V N_A}{M}, \tag{1}$$

其中，ρ 为密度，V 为切片体积，N_A 为阿伏伽德罗常数，M 为摩尔质量。[S5] 对于参数为 a、b和 γ的二维晶格，其横截面积为$ab\sin\gamma$。因此，切片体积为 $V = abc\sin\gamma$，其中 c 为沿柱轴方向的有效厚度。此处假设 c 为 0.4 nm，对应于极性束内假定的分子间最近邻间距。对于包含 Z_b 个束的晶胞切片，每个束由 n_b 个分子组成，因此 $N = Z_b n_b$，得到

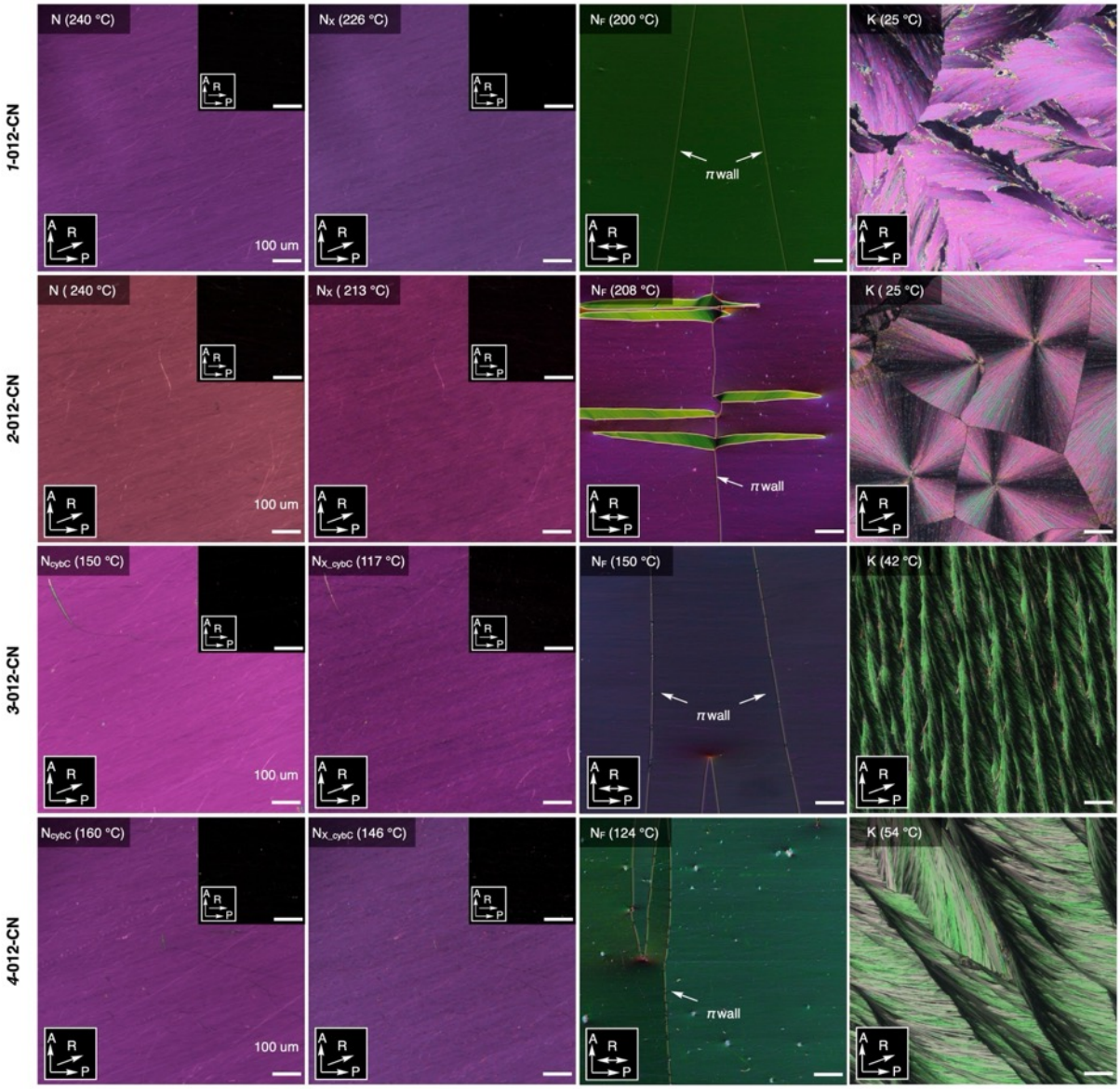
$$n_b = \frac{\rho abc\sin\gamma\, N_A}{Z_b M}. \tag{2}$$

在 68 °C 的 Col_{r_AF} 相中，对***12*-012-CN**以及在 62 °C 的 Col_{ob_AF} 相中，对***16*-012-CN**评估了候选分子数。假设每个晶胞含有两根柱（$Z_b = 2$），通过重新整理公式（2）计算了与各候选分子数相对应的密度。

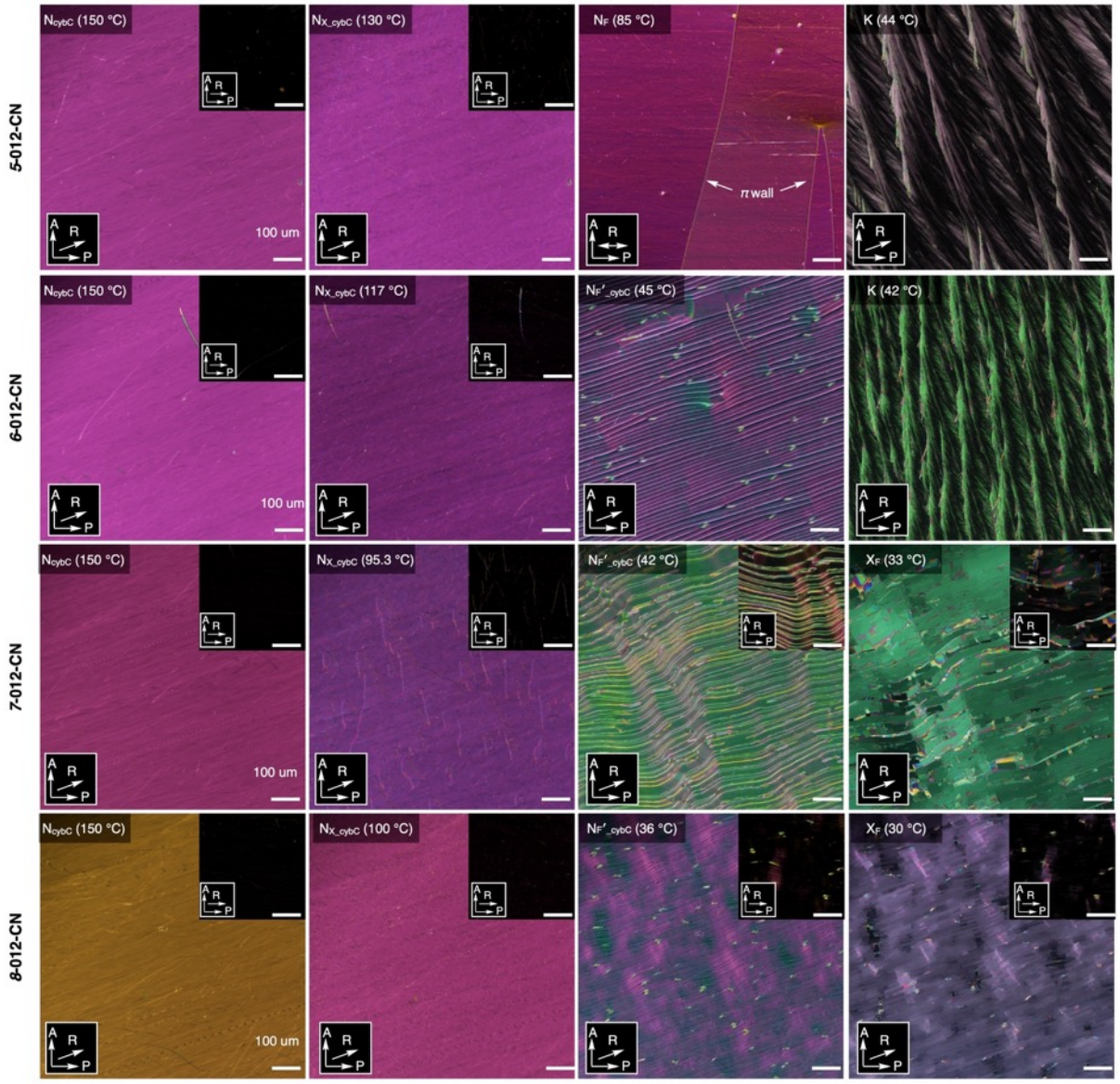
对于***12*-012-CN**，矩形晶格参数为 $a = 5.91$ nm 和 $b = 4.63$ nm，对应的横截面积为 27.36 nm^2。每个柱段含 7 个分子时，计算得到的密度为 1.58 g cm^{-3}。对于***16*-012-CN**，斜晶格参数为 $a = 14.09$ nm、$b = 5.77$ nm 和$\gamma = 114.02°$，对应的横截面积为 74.26 nm^2。每个柱段含 16–17 个分子时，对应的计算密度为 1.43–1.52 g cm^{-3}。

作为比较，据报道，采用错位排列的 N_F 相材料具有约 1.3–1.54 g cm^{-3} 的高密度。[S22, S23] 基于此，分别为***12*-012-CN**和 ***16*-012-CN**采用了初始分子动力学模型，其中每个极性束分别含有 7 个和 16 个分子。这些分子数是与假定的几何形状和密度范围相符的模型构建选择，而非独立测定的结构参数。它们取决于假定的密度、有效轴向厚度以及每个晶胞中的柱数。

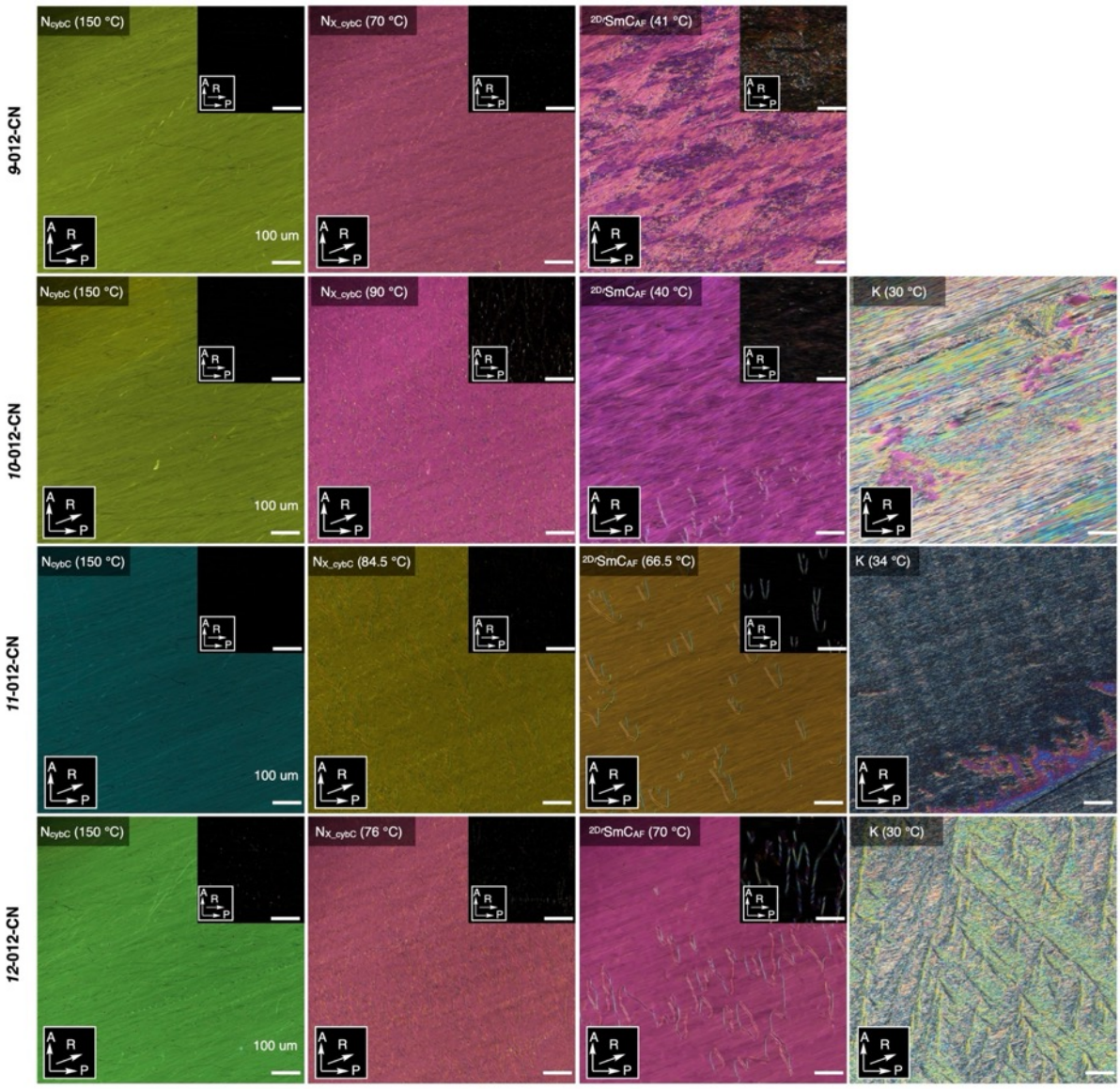
补充图（图 1–105）



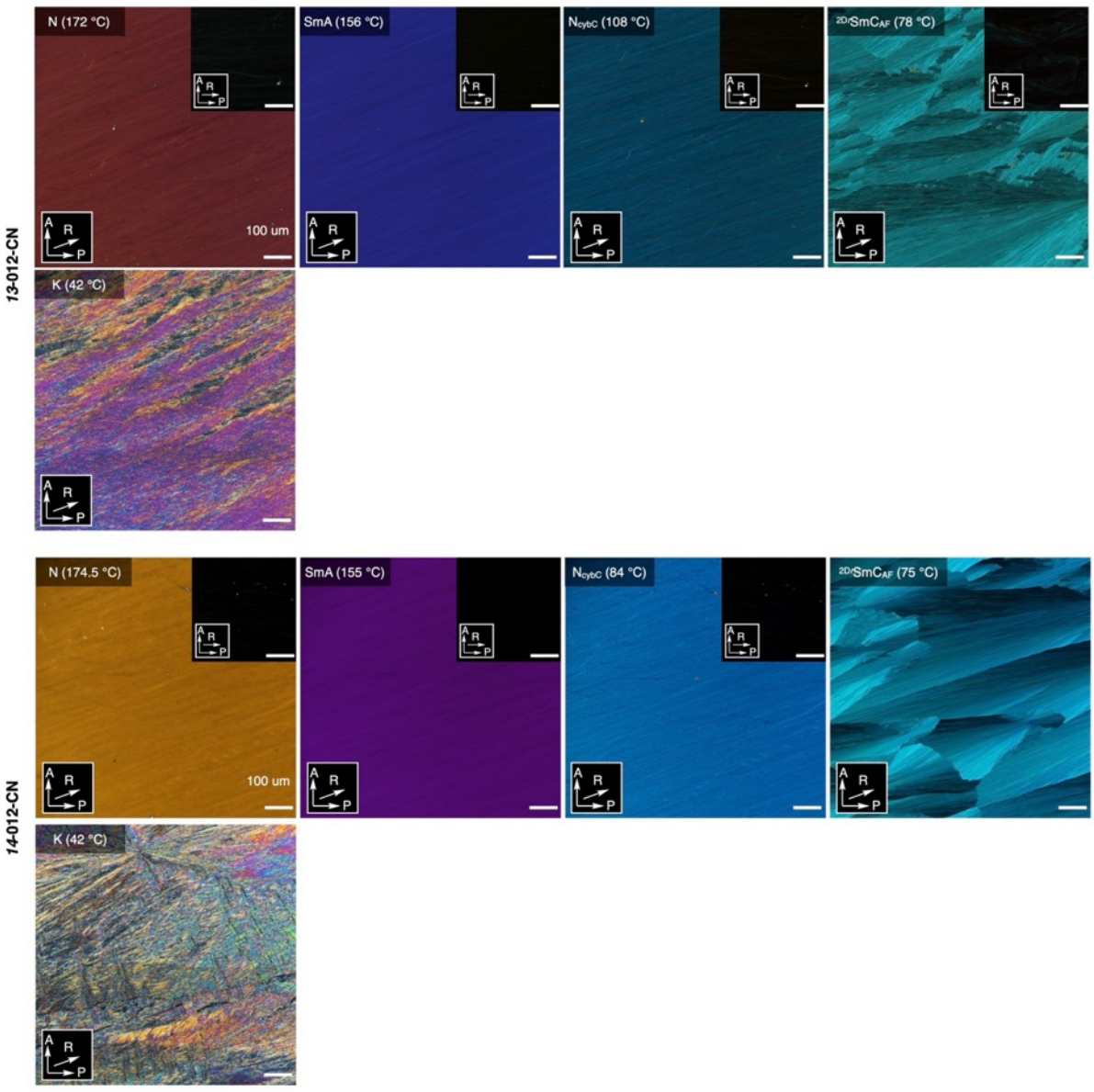
补充图 1 | 在 SP 盒和 AP 盒中使用交叉偏振片拍摄的偏光显微镜图像，适用于***n*-012-CN**（n = 1–4）。缩写：A、P 和 R 分别表示检偏器、起偏器和摩擦方向。对于 R，单箭头和双箭头分别表示单向摩擦和反平行摩擦。



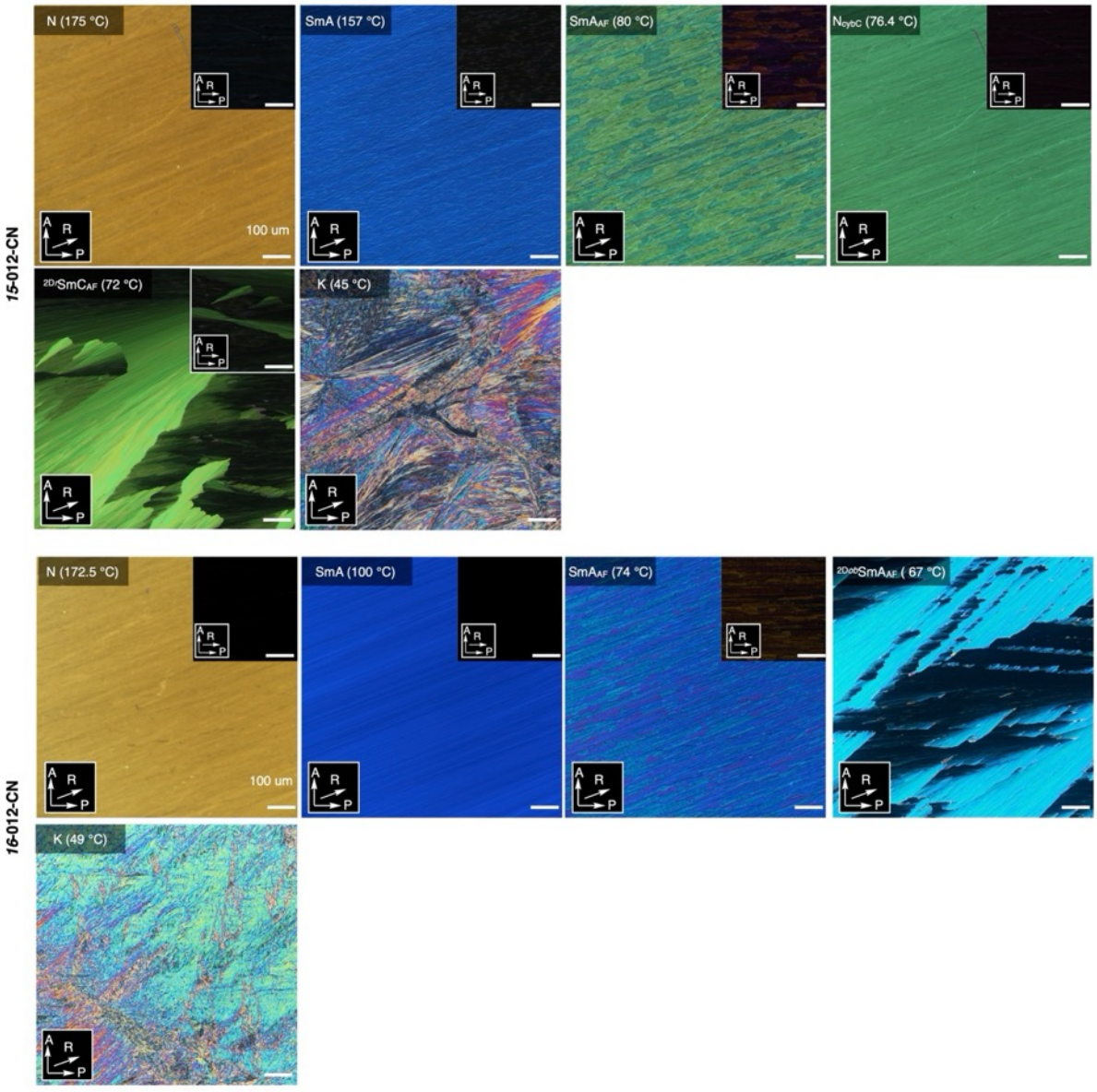
补充图 2 | 在 SP 盒和 AP 盒中，***n*-012-CN**（n = 5–8）在交叉偏振片下拍摄的偏光显微镜图像。缩写：A、P 和 R 分别表示检偏器、起偏器和摩擦方向。对于 R，单箭头和双箭头分别表示单向摩擦和反平行摩擦。



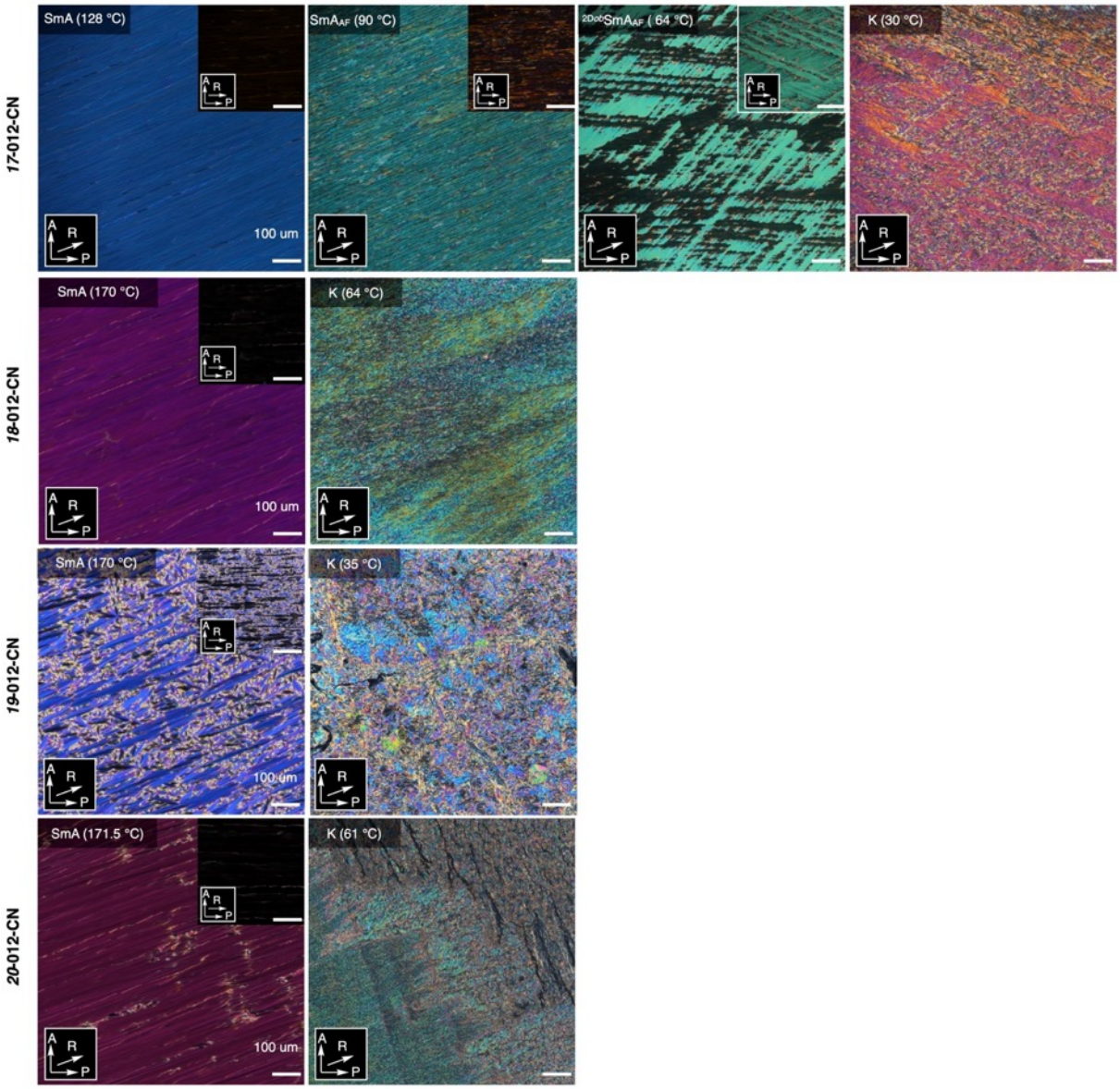
补充图 3 | 在 SP 盒和 AP 盒中，***n*-012-CN**（n = 9–12）在交叉偏振片下拍摄的偏光显微镜图像。缩写：A、P 和 R 分别表示检偏器、起偏器和摩擦方向。对于 R，单箭头和双箭头分别表示单向摩擦和反平行摩擦。



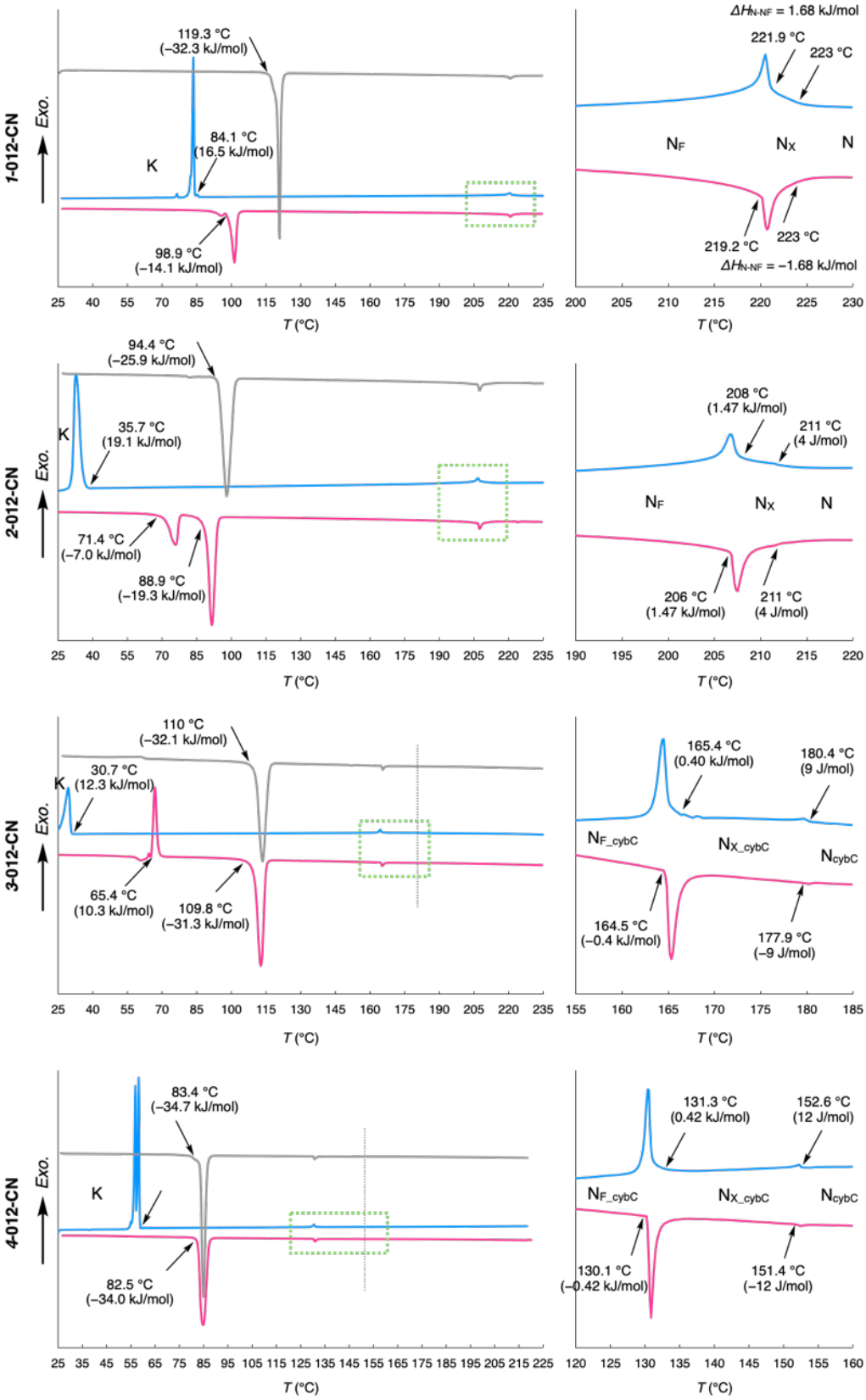
补充图 4 | 在交叉偏振片下拍摄的 SP 和 AP 盒中***n*-012-CN**(n = 13–14)的偏光显微镜图像。缩写：A、P 和 R 分别表示检偏器、起偏器和摩擦方向。对于 R，单箭头和双箭头分别表示单向摩擦和反平行摩擦。



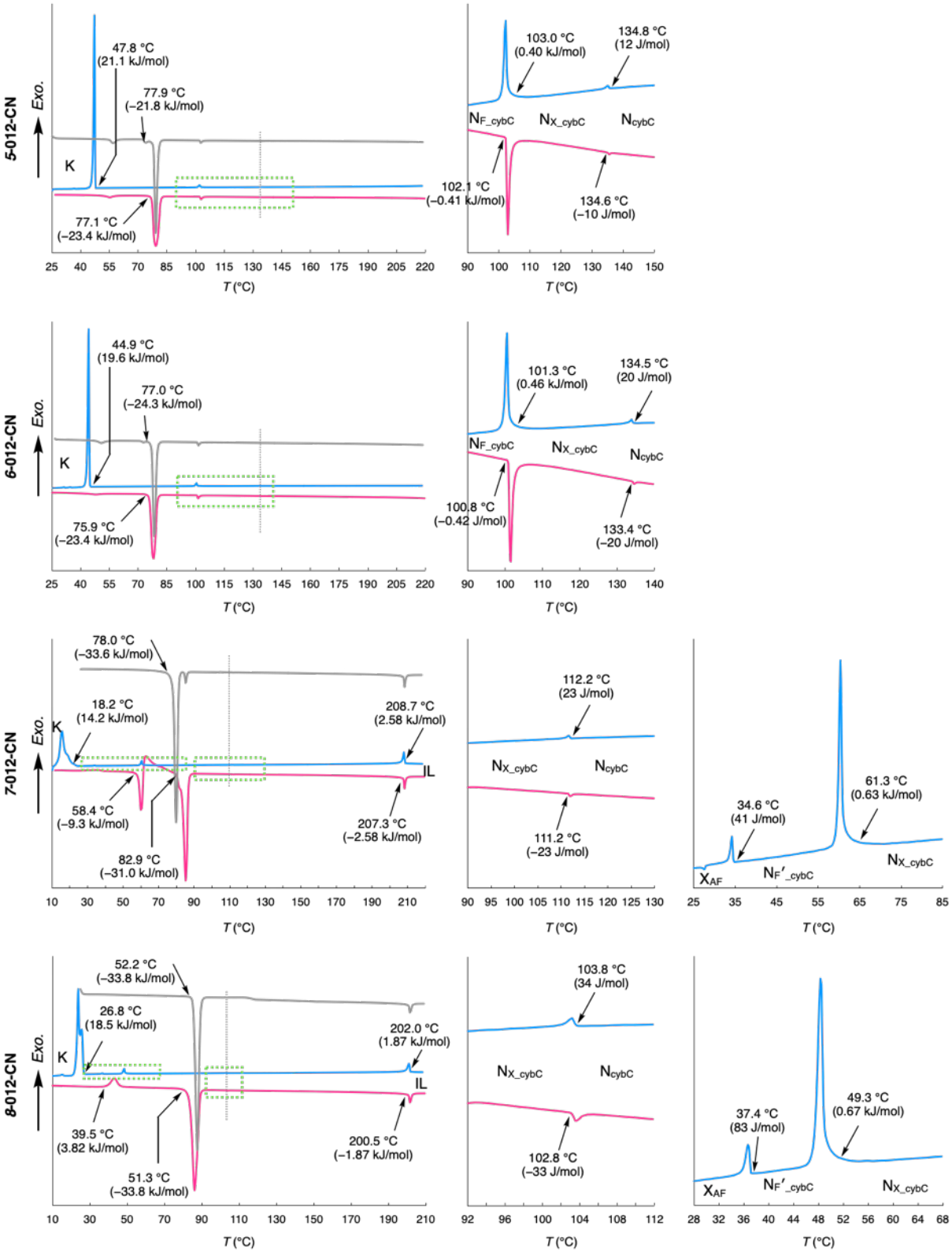
补充图 5 | 在 SP 盒和 AP 盒中，***n*-012-CN**（n = 15–16）在交叉偏振片下拍摄的偏光显微镜图像。缩写：A、P 和 R 分别表示检偏器、起偏器和摩擦方向。对于 R，单箭头和双箭头分别表示单向摩擦和反平行摩擦。



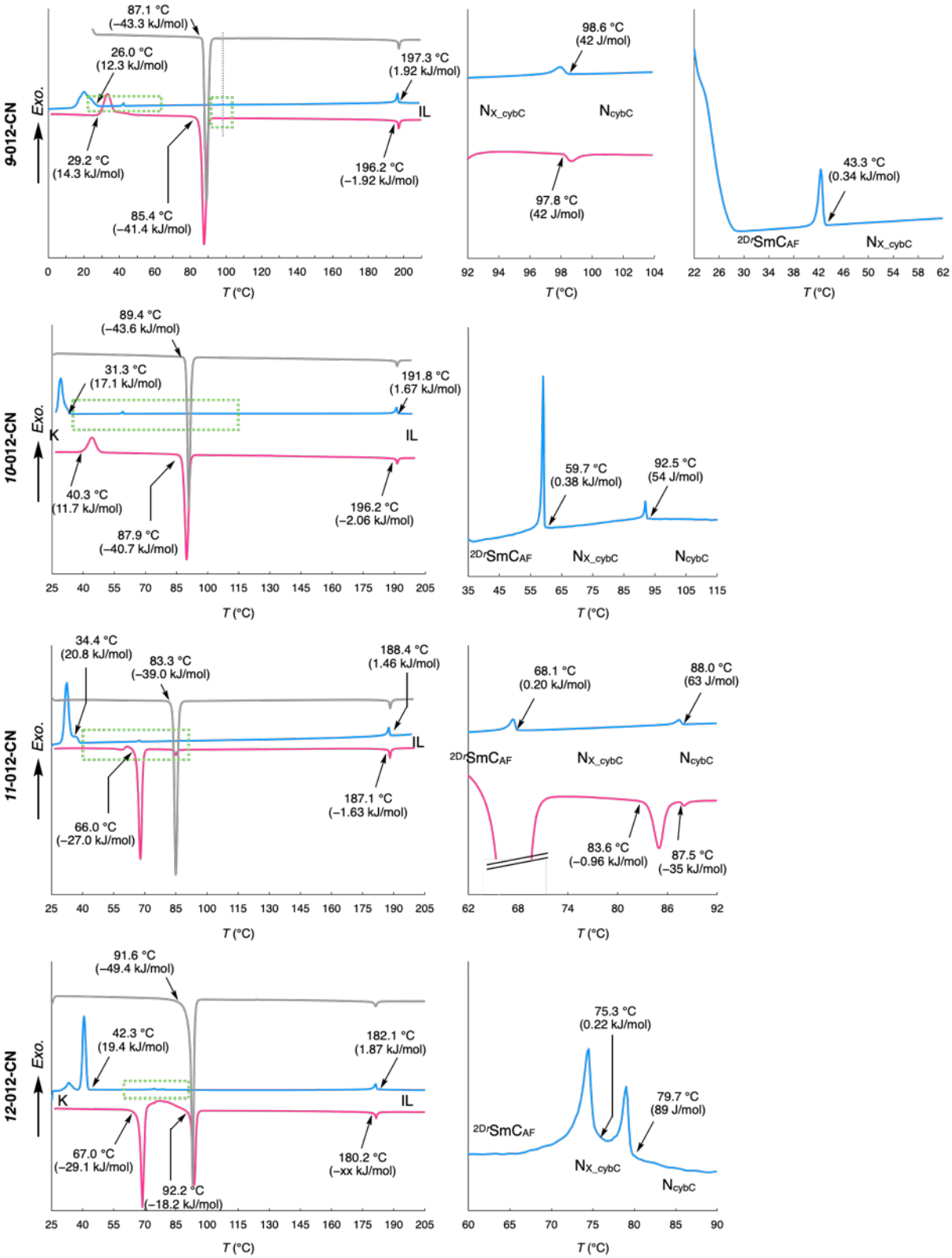
补充图 6 | 在交叉偏振片下拍摄的 SP 和 AP 盒中***n*-012-CN**（n = 17–20）的偏光显微镜图像。缩写：A、P 和 R 分别表示检偏器、起偏器和摩擦方向。对于 R，单箭头和双箭头分别表示单向摩擦和反平行摩擦。



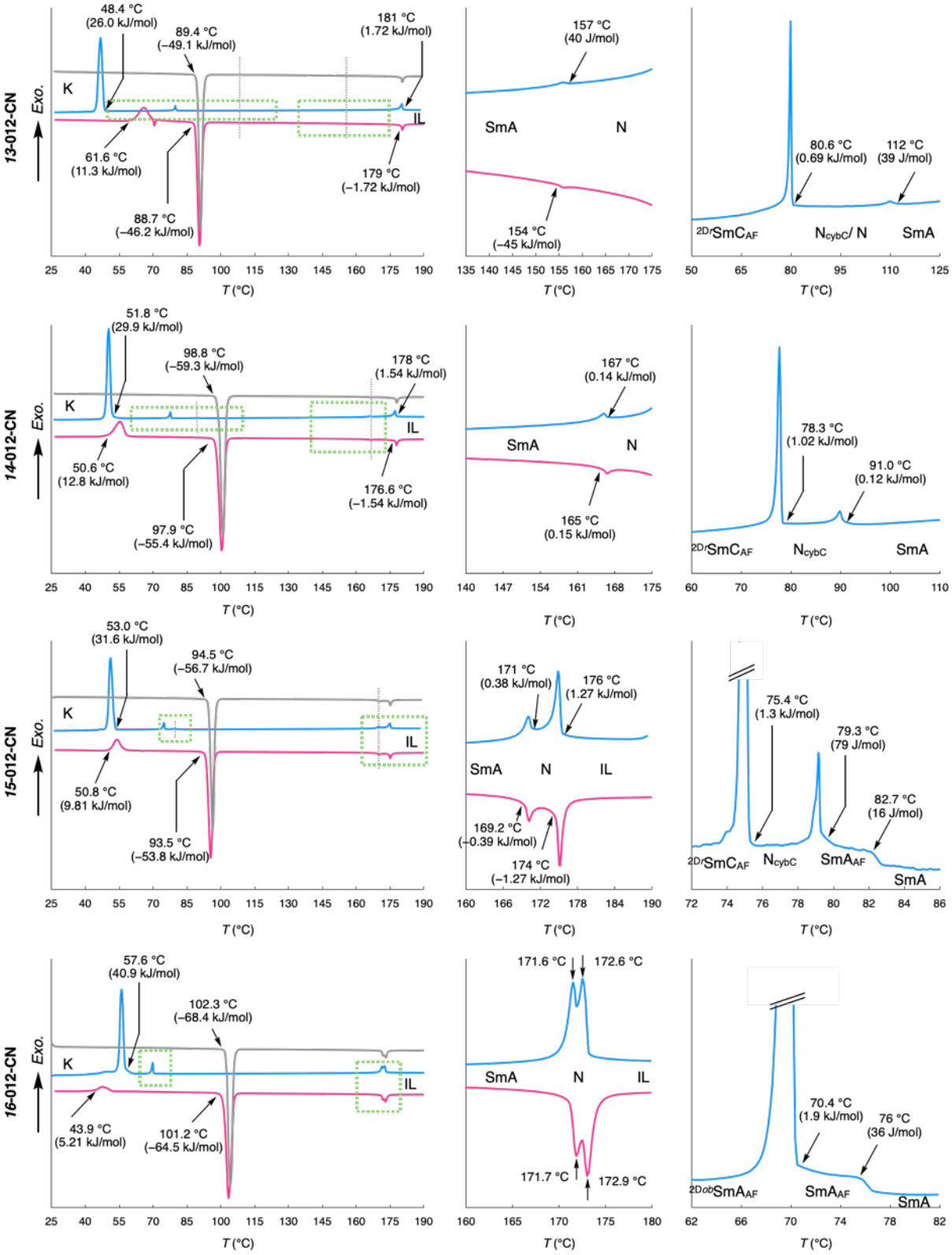
补充图 7 | *n*-012-CN（n = 1–4）的DSC曲线。括号中的数值表示相变焓。灰色、蓝色和品红色曲线分别表示第一次升温、第一次降温和第二次升温扫描。扫描速率：10 K min^{-1}。



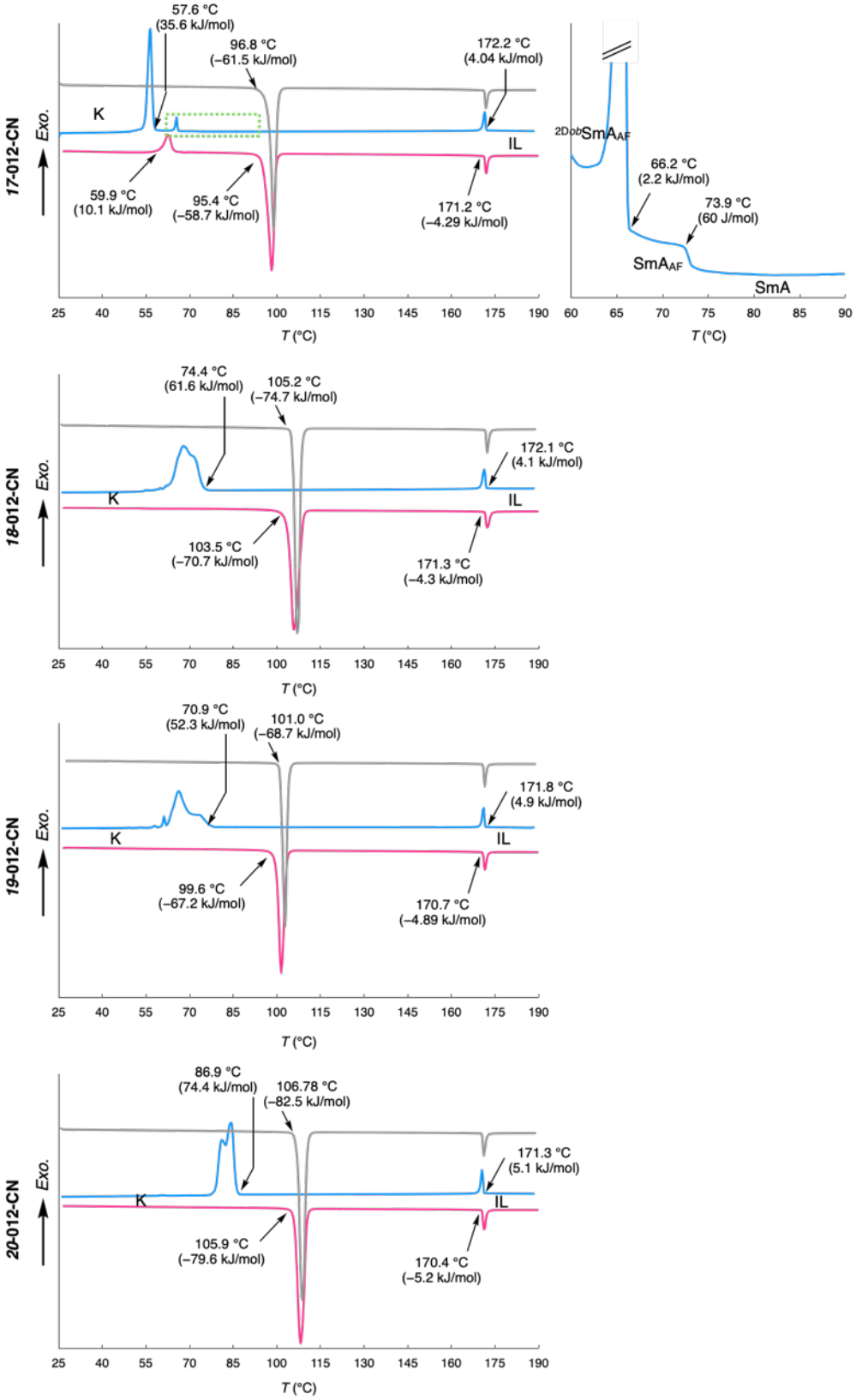
补充图 8 | *n*-012-CN（n = 5–8）的DSC曲线。括号中的数值表示相变焓。灰色、蓝色和品红色曲线分别表示第一次升温、第一次降温和第二次升温扫描。扫描速率：10 K min^{-1}。



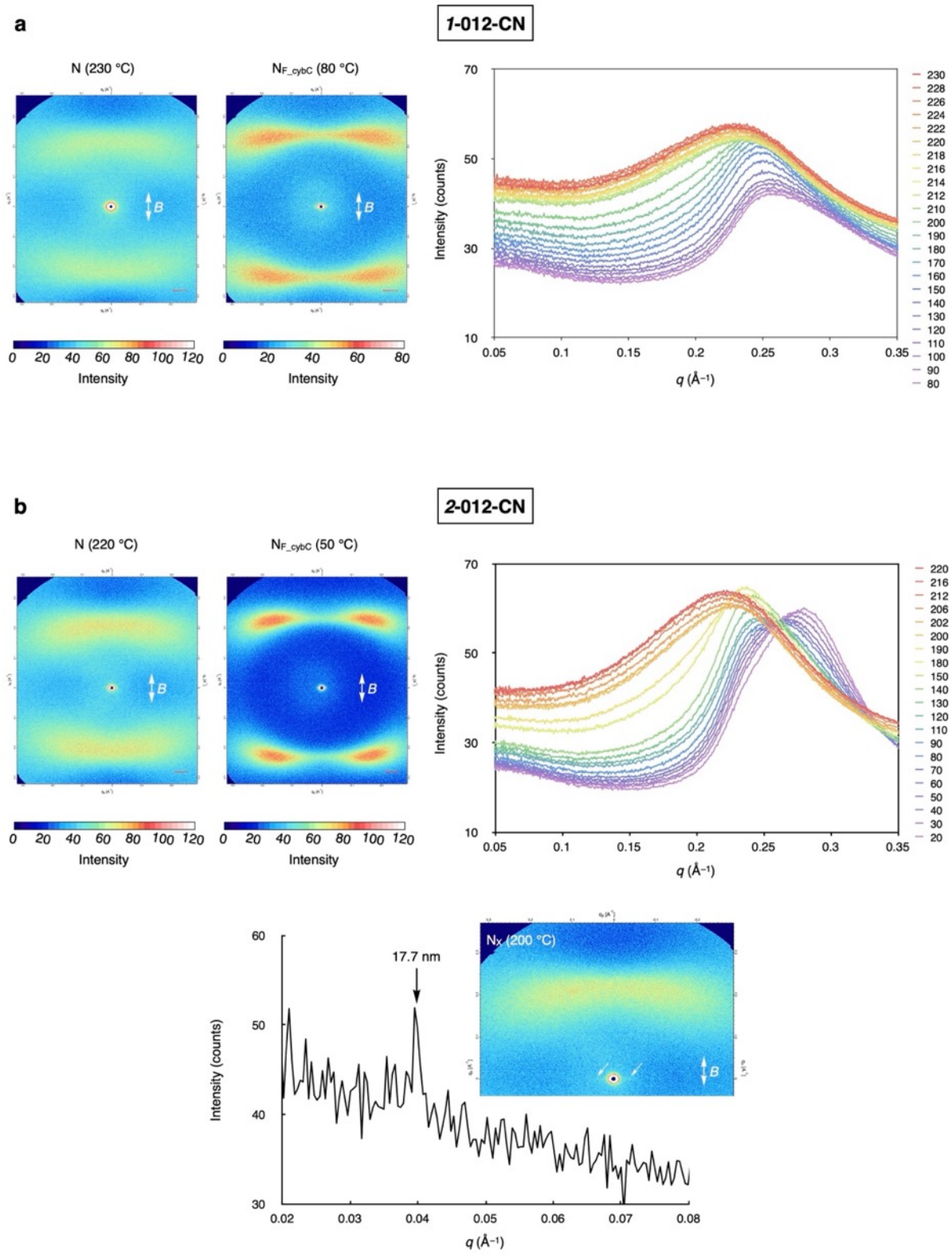
补充图 9 | *n*-012-CN（n = 9–12）的DSC曲线。括号中的数值表示相变焓。灰色、蓝色和品红色曲线分别表示第一次升温、第一次降温和第二次升温扫描。扫描速率：10 K min^{-1}。



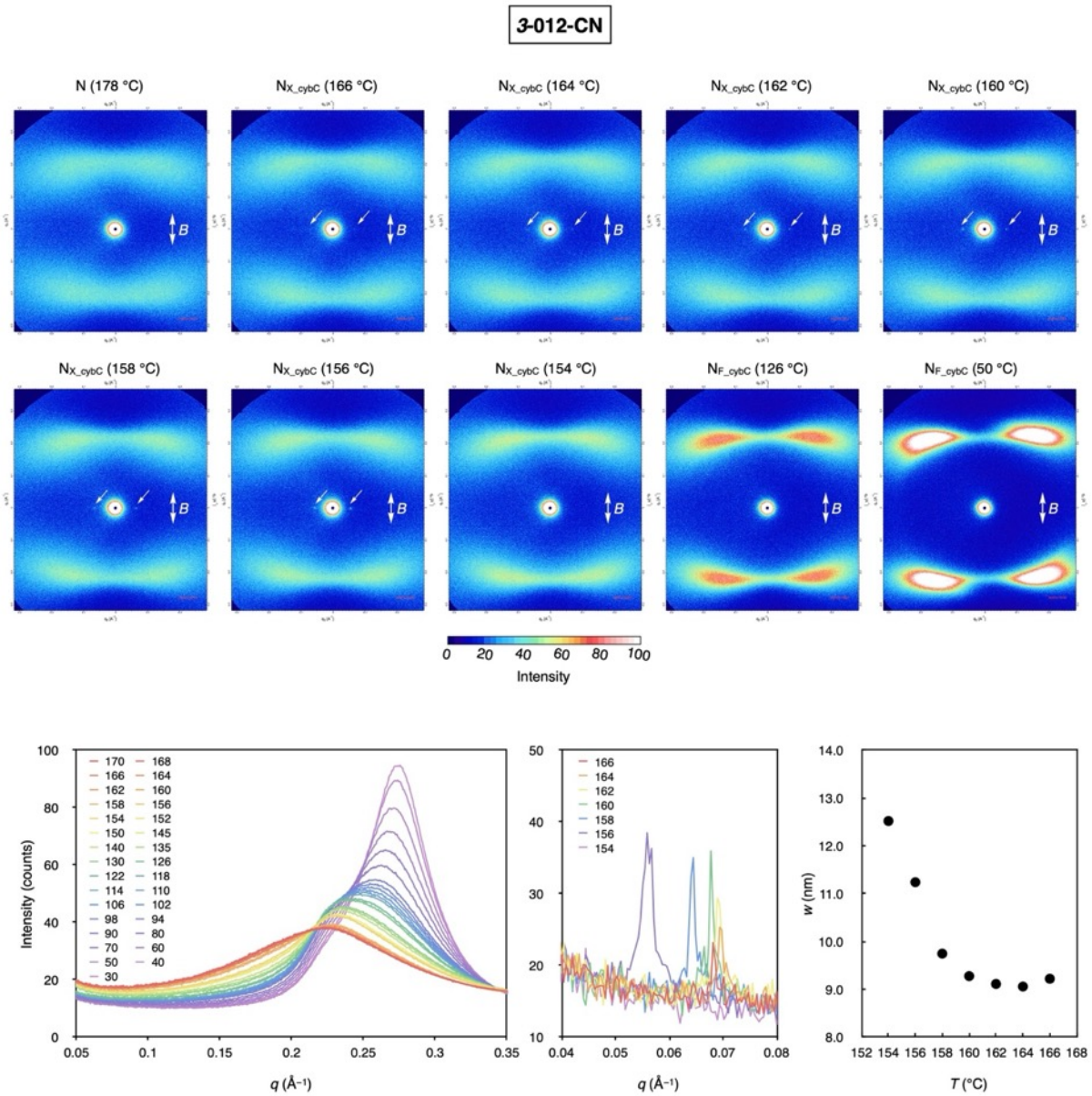
补充图 10 | *n*-012-CN（n = 13–16）的DSC曲线。括号中的数值表示相变焓。灰色、蓝色和品红色曲线分别表示第一次升温、第一次降温和第二次升温扫描。扫描速率：10 K min^{-1}。



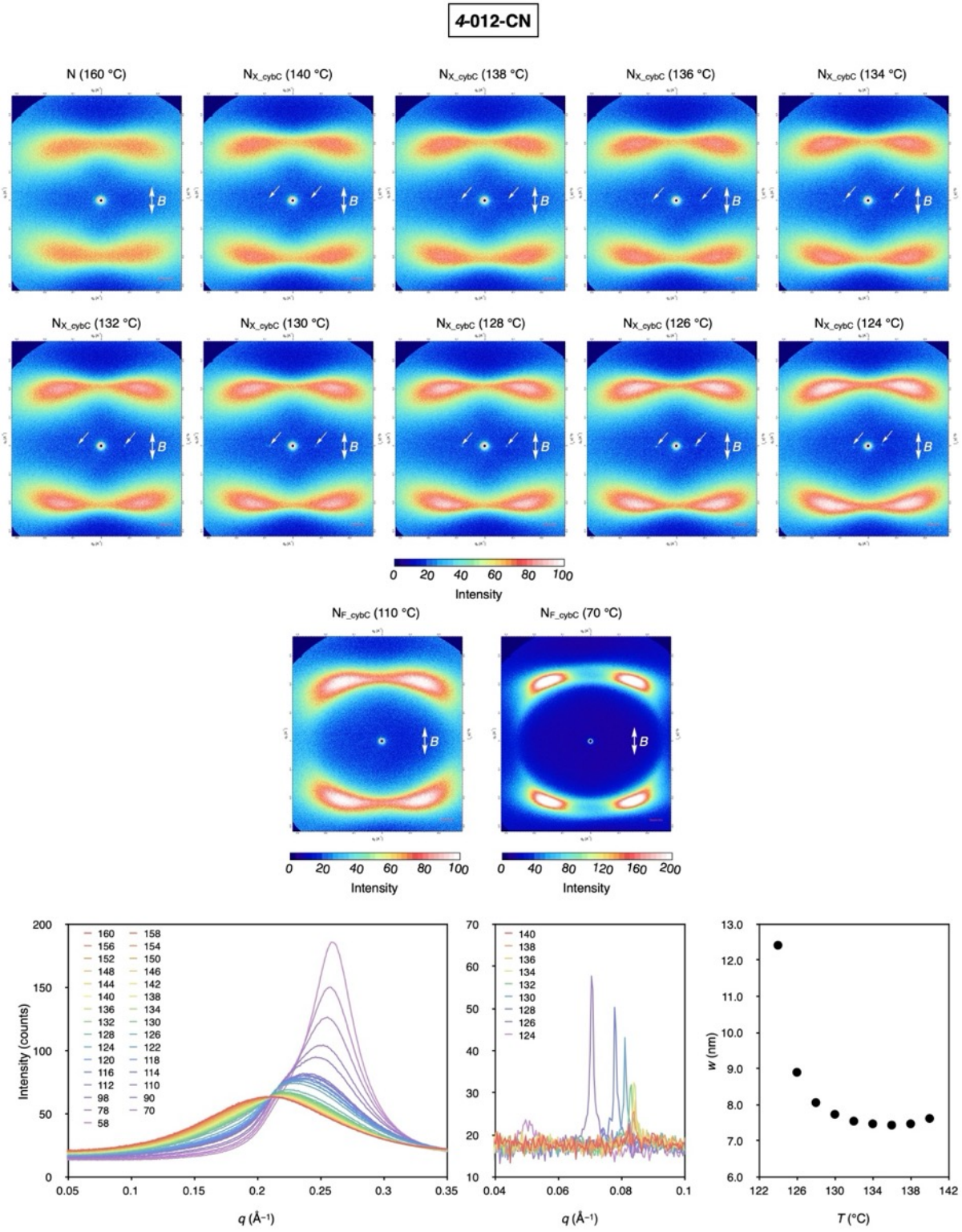
补充图 11 | *n*-012-CN（n = 17–20）的DSC曲线。括号中的数值表示相变焓。灰色、蓝色和品红色曲线分别表示第一次升温、第一次降温和第二次升温扫描。扫描速率：10 K min^{-1}。



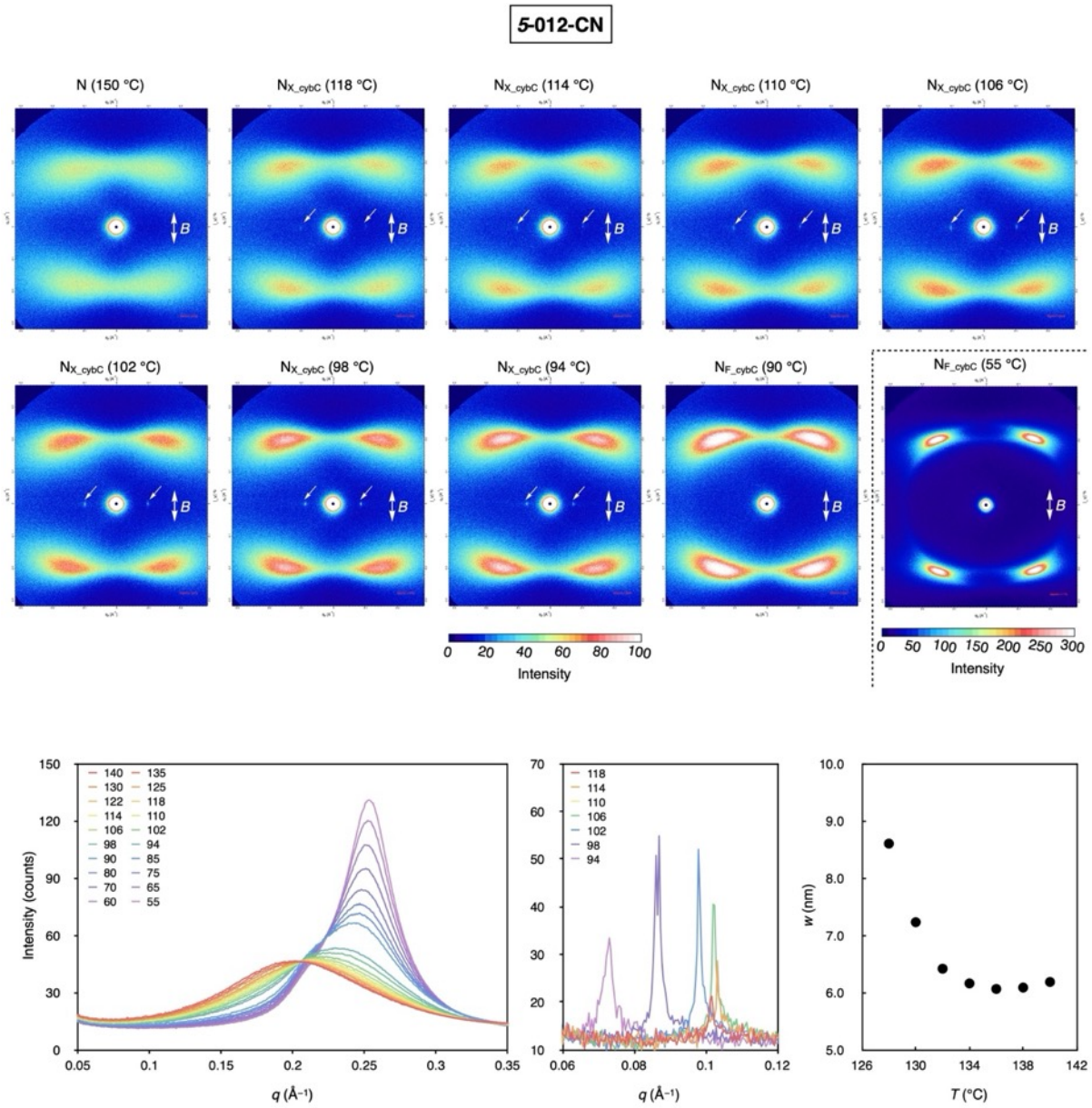
补充图12 | 2D 以及磁场（~1 T, **B ∥ n**）下不同温度时***1*-012-CN**（a）和***2*-012-CN**（b）的相应一维X射线衍射图谱。



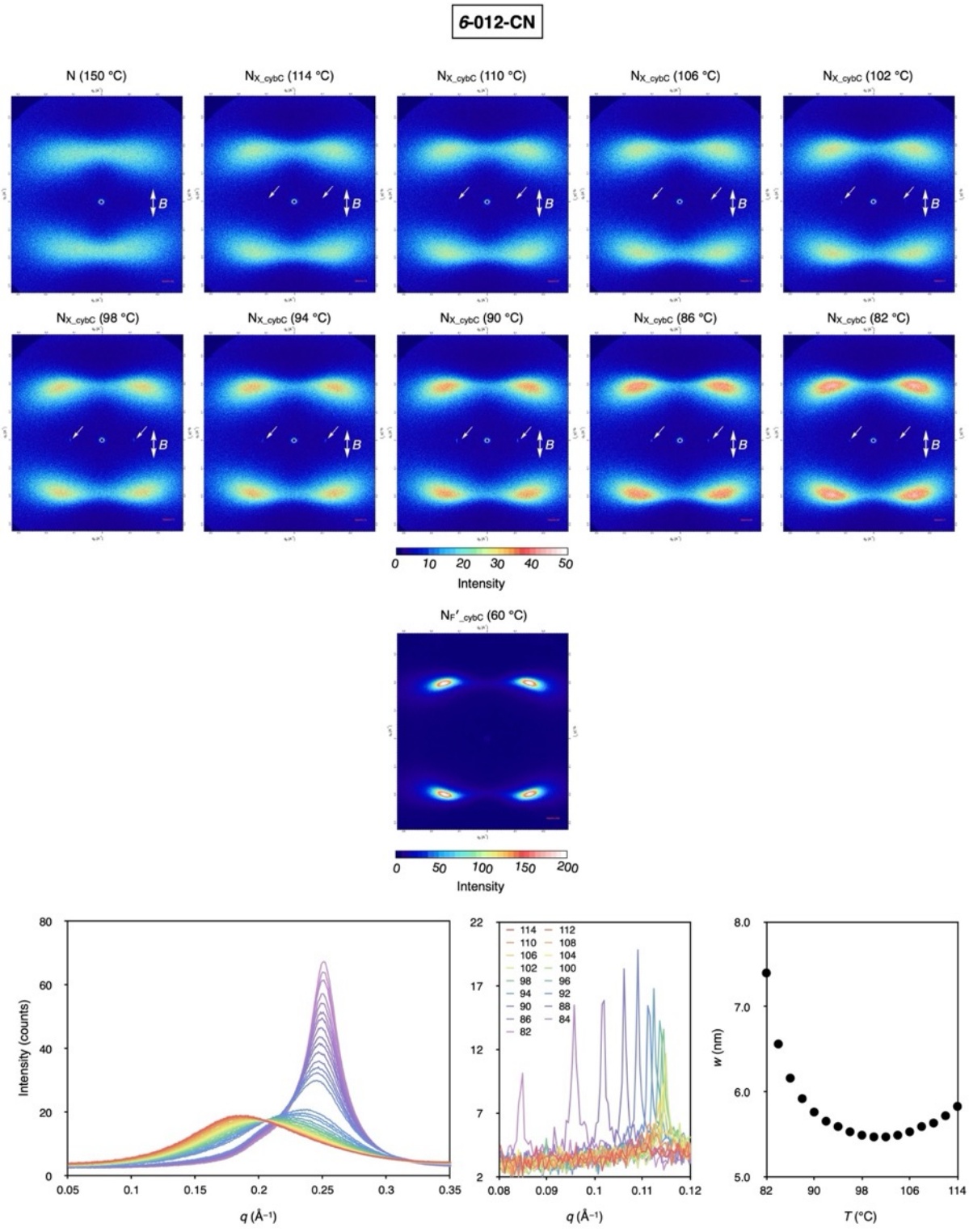
补充图13 | 2D、相应的一维X射线衍射图谱，以及磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度的分析数据，适用于***3*-012-CN**。



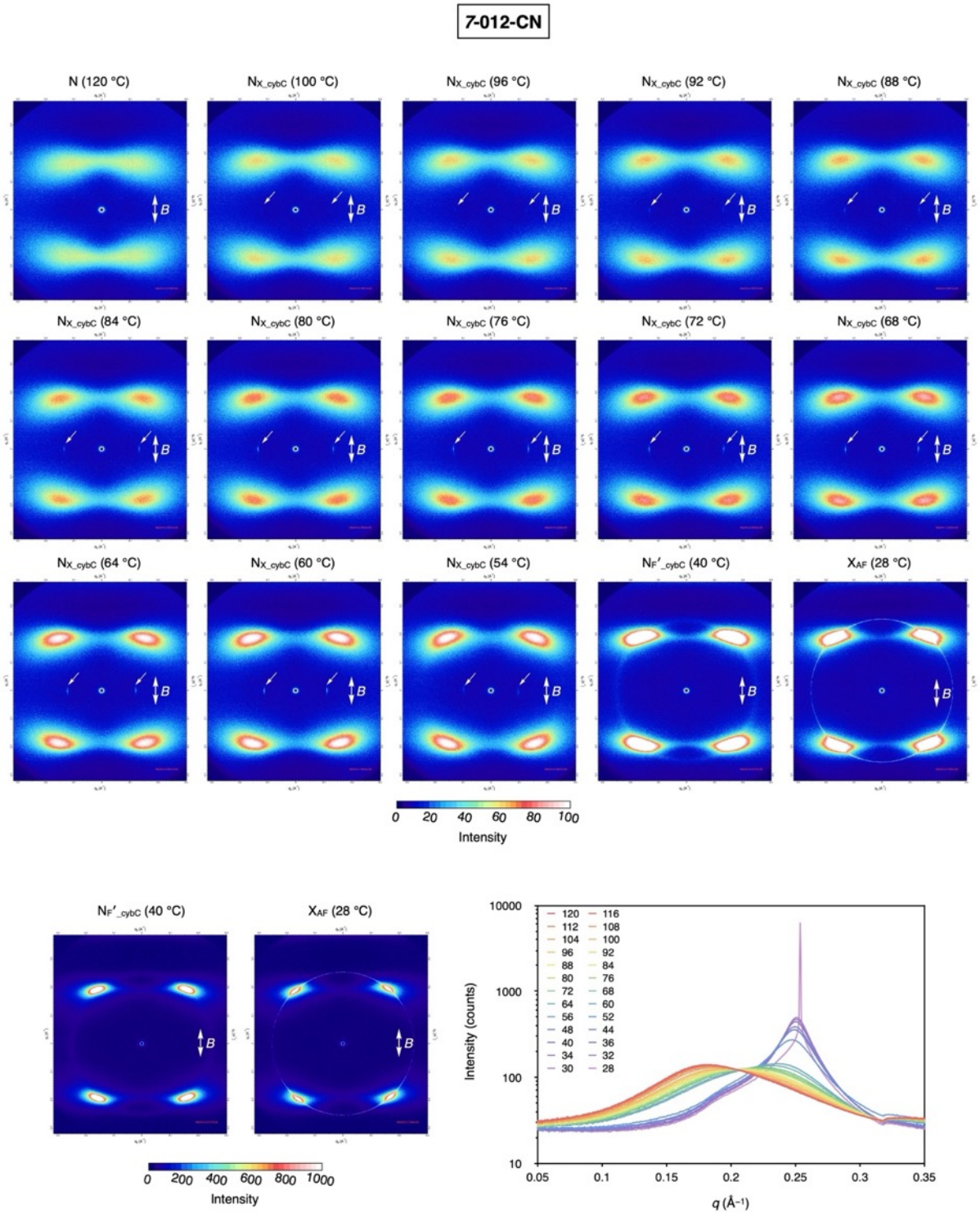
补充图14 | 2D，~1 T、 **B ∥ n**磁场下不同温度对应的一维X射线衍射图谱及分析数据，适用于 ***4*-012-CN**。



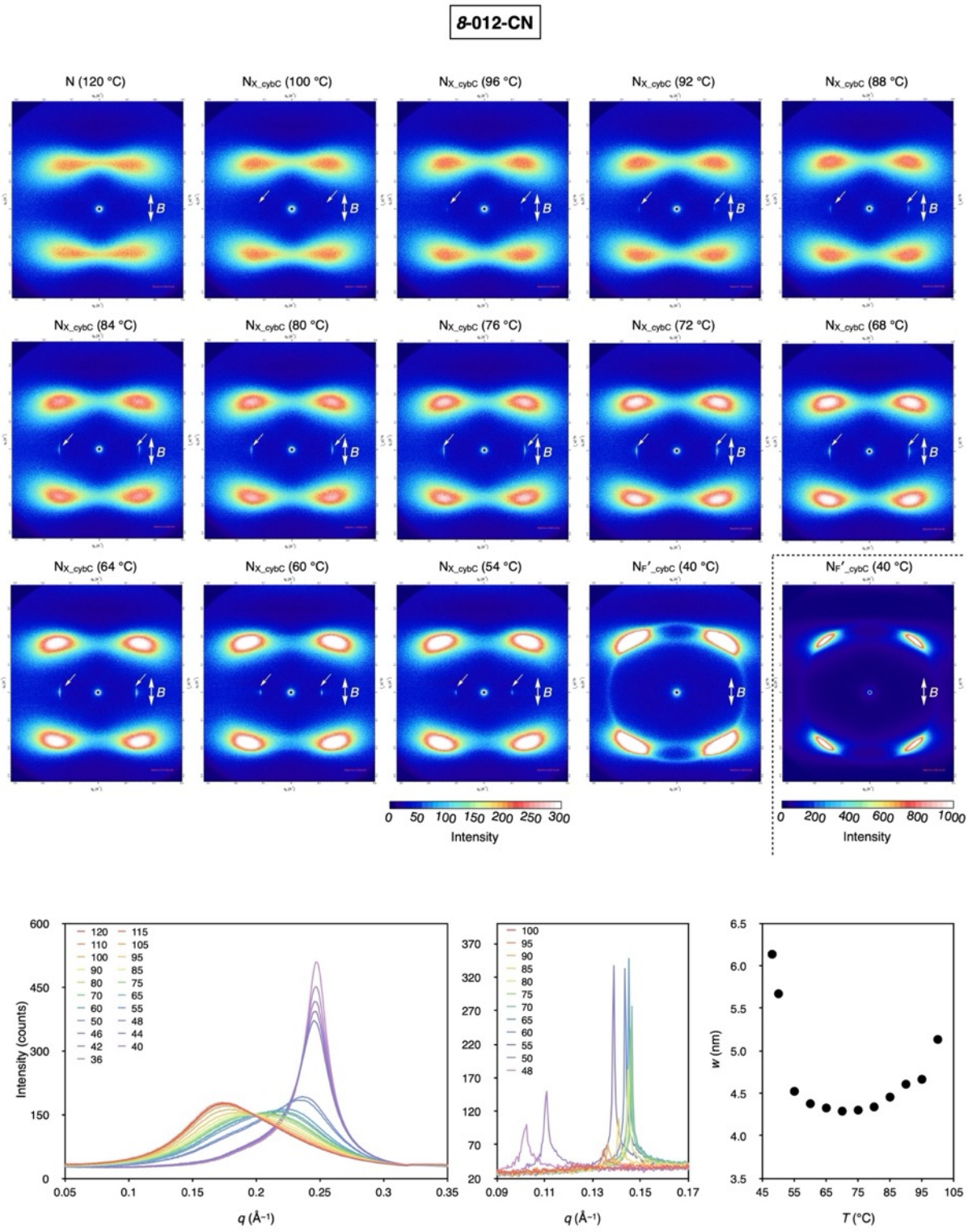
补充图 15 | 2D：在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时，**5-012-CN**对应的一维X射线衍射图谱及分析数据。



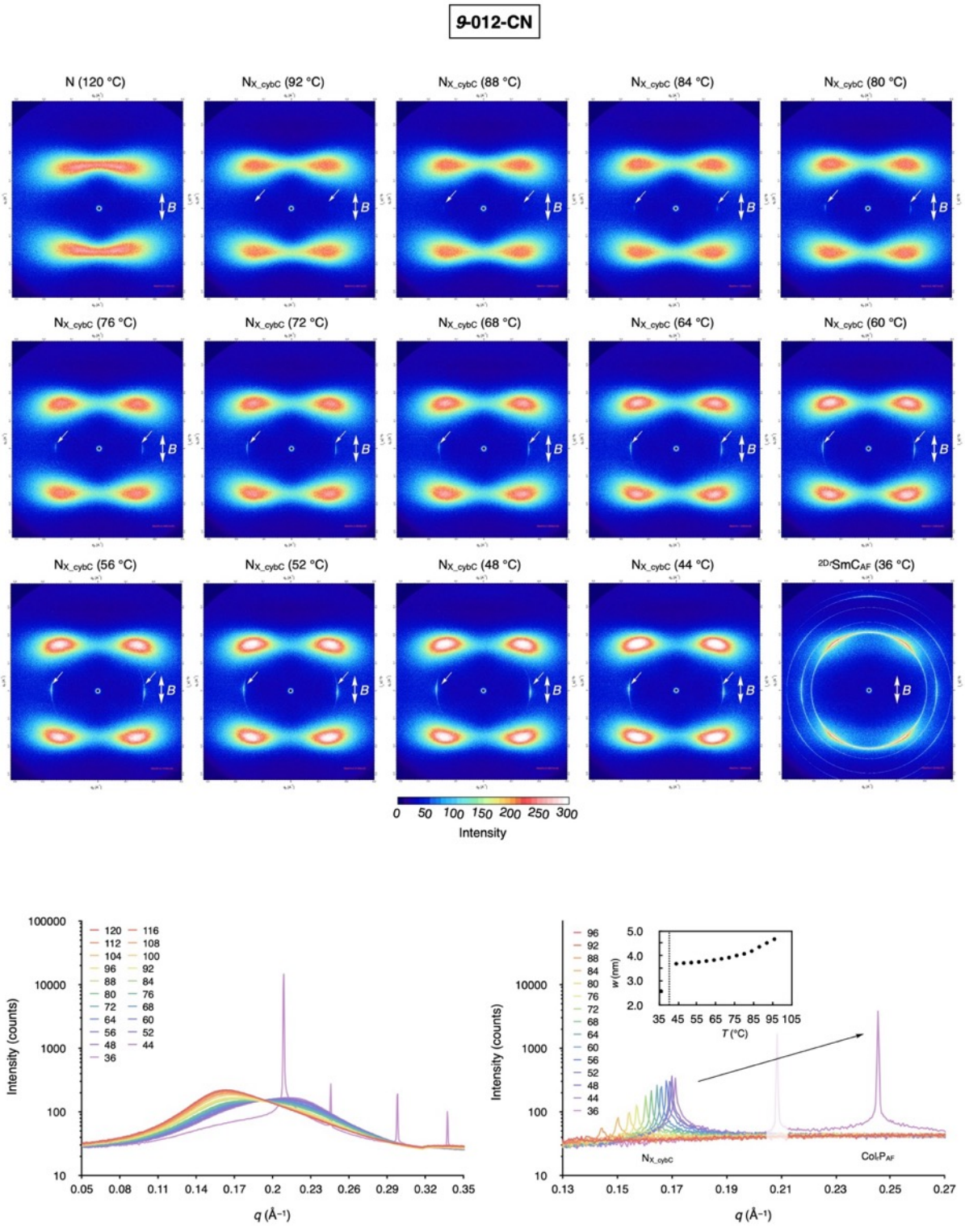
补充图 16 | 2D，~1 T、 **B ∥ n**磁场下不同温度时的对应一维X射线衍射图谱及分析数据，适用于***6*-012-CN**。



补充图 17 | 2D 及其在磁场（~1 T， **B ∥ n**）作用下不同温度时的对应一维X射线衍射图谱和分析数据，适用于**7-012-CN**。

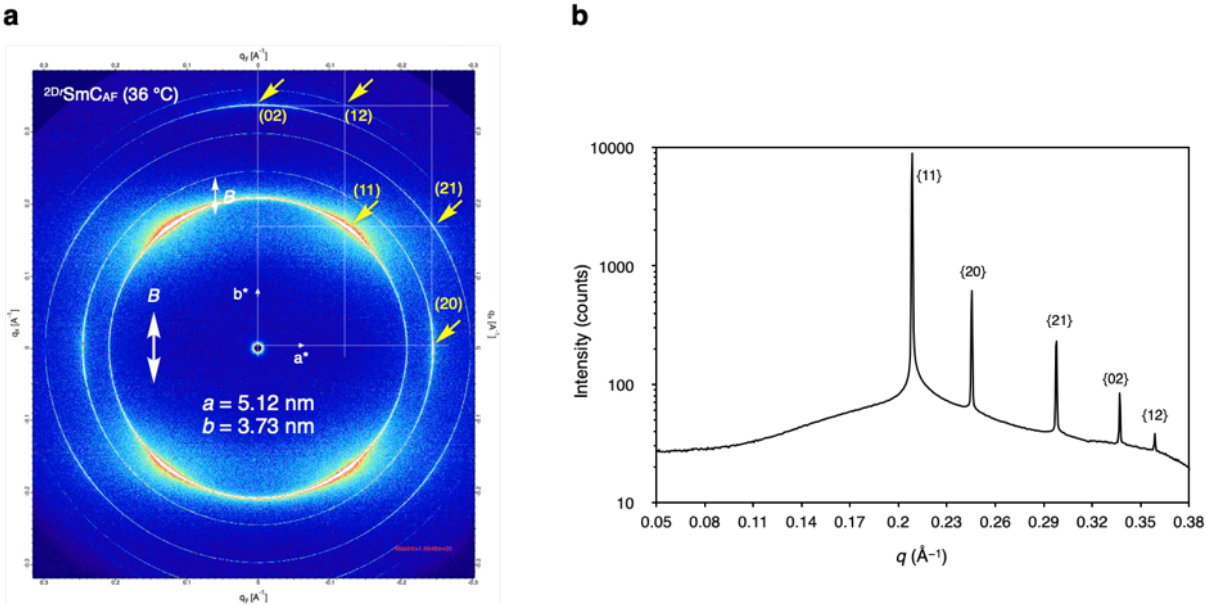


补充图18 | 2D、相应的一维X射线衍射图谱，以及磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度的分析数据，适用于***8*-012-CN**。

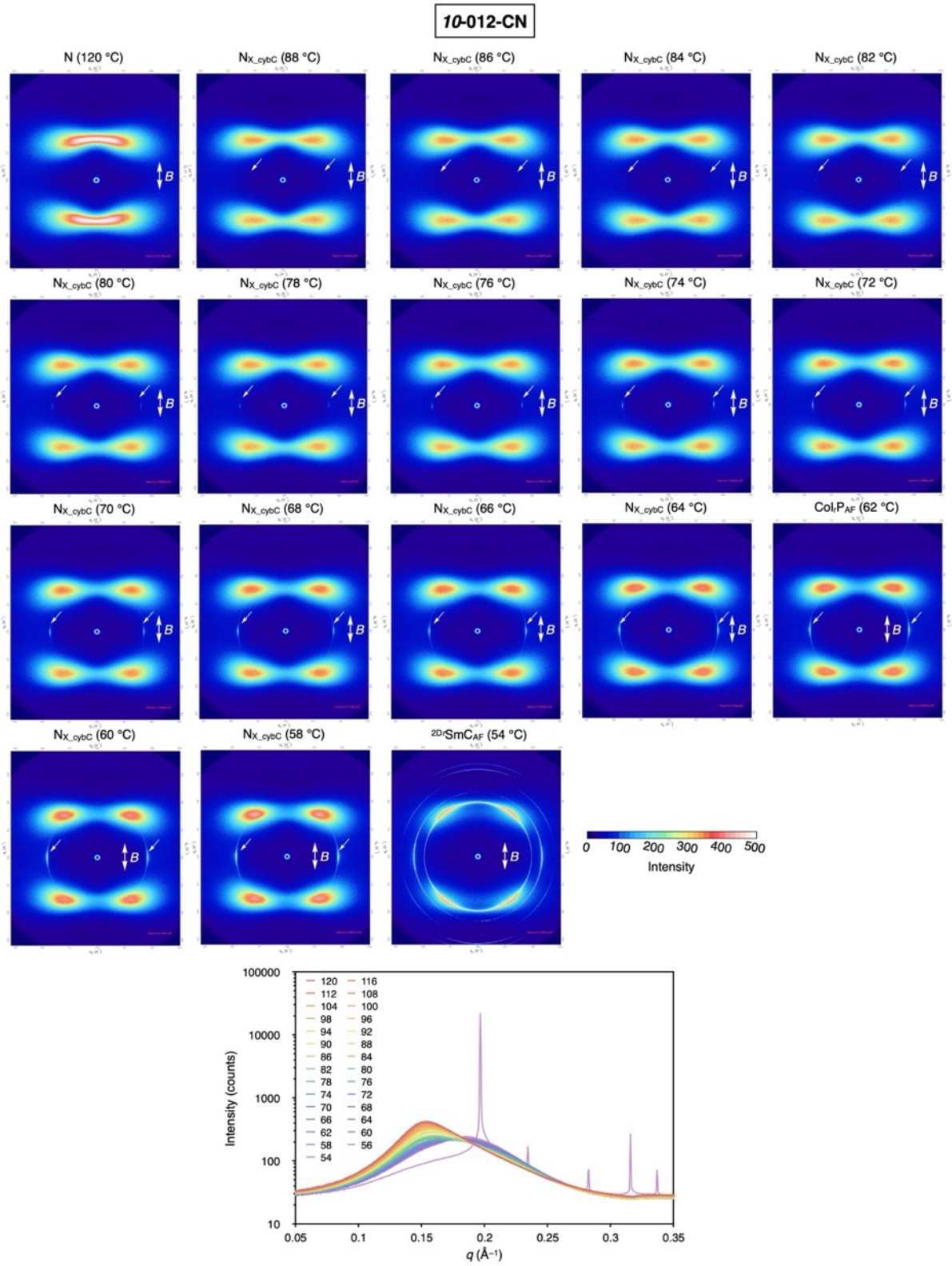


补充图 19 | 2D、对应的一维X射线衍射图谱，以及磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度的分析数据，适用于**9-012-CN**。

9-012-CN

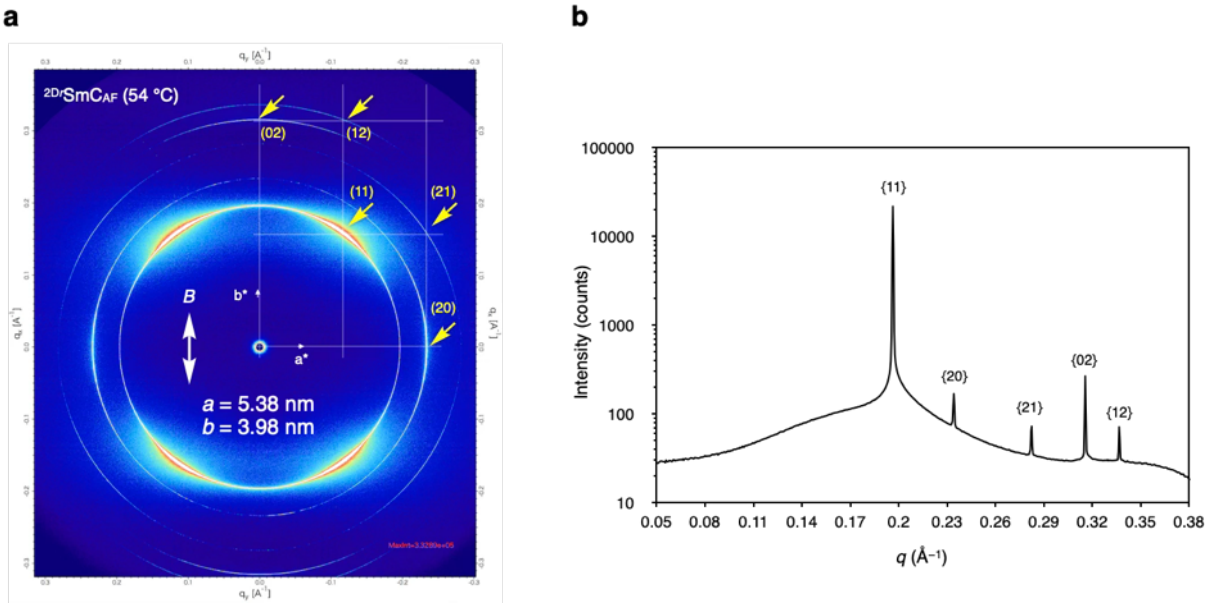


补充图 20 | 在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时***9*-012-CN**的XRD 数据：二维（a）及其对应的一维（b）X射线衍射图样。

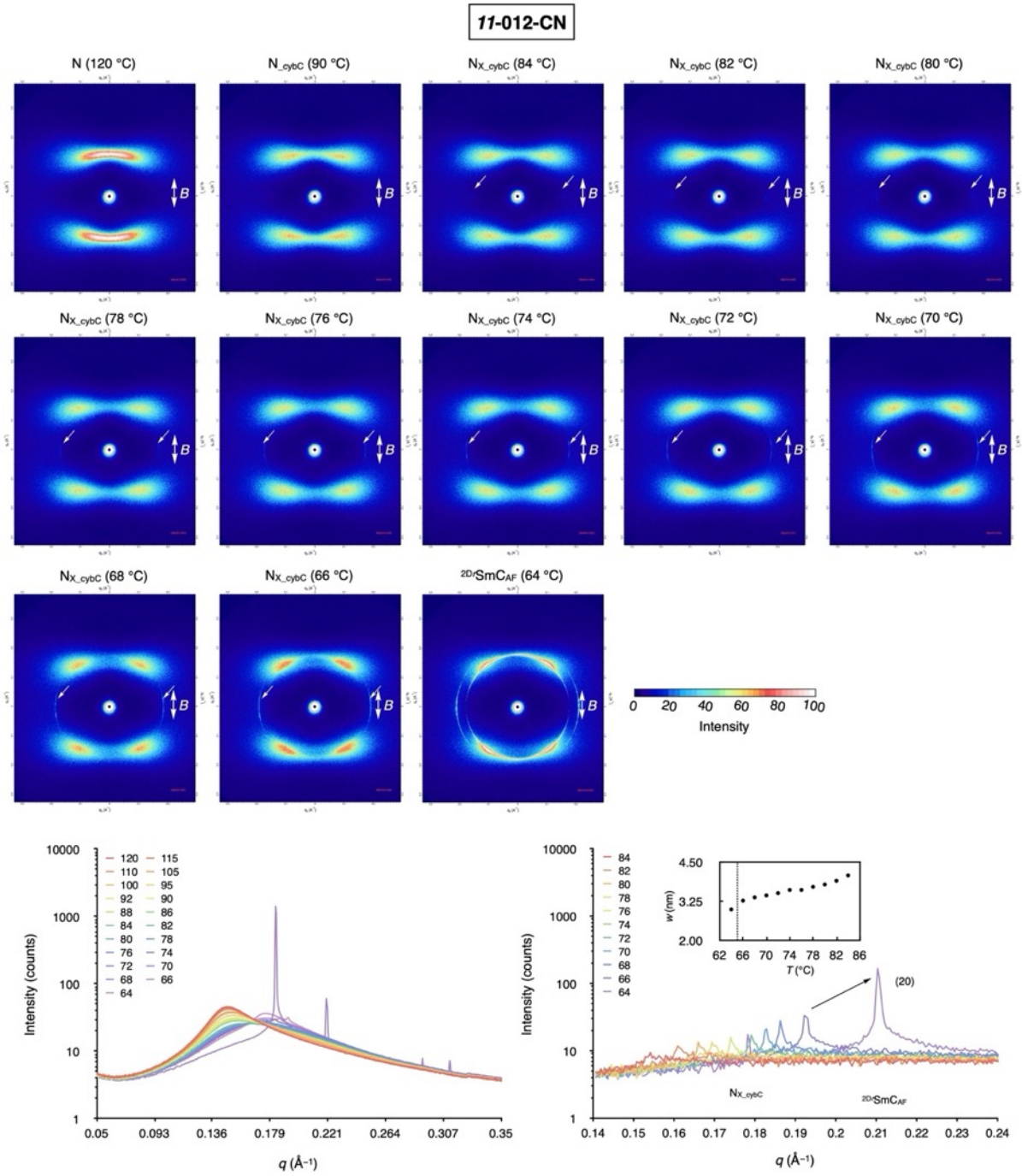


补充图21 | 2D 及其在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时对应的一维X射线衍射图谱，适用于 ***10*-012-CN**。

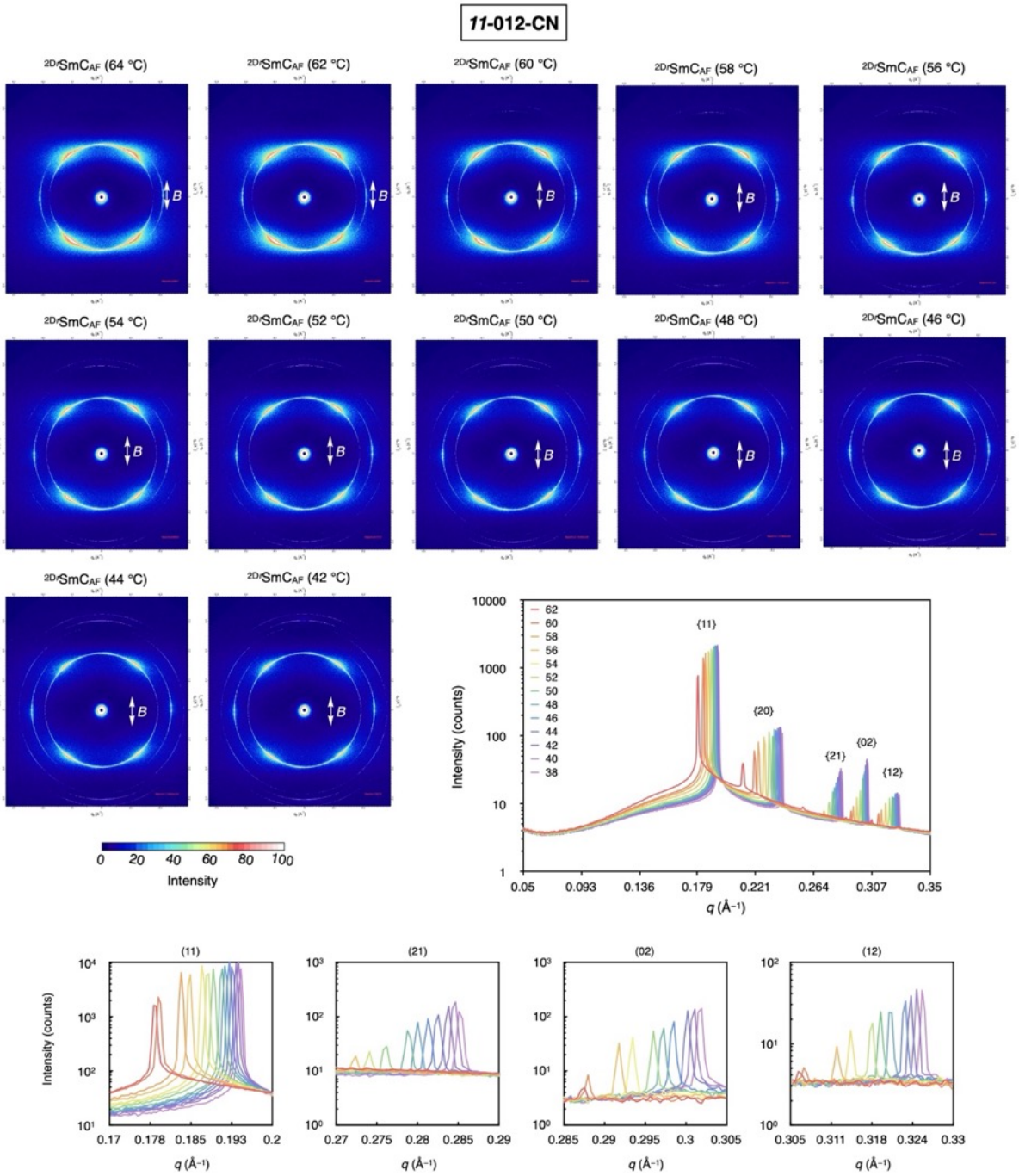
***10*-012-CN**



补充图 22 | 在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时***10*-012-CN**的 XRD 数据：二维（a）及对应的一维（b）X射线衍射图样。

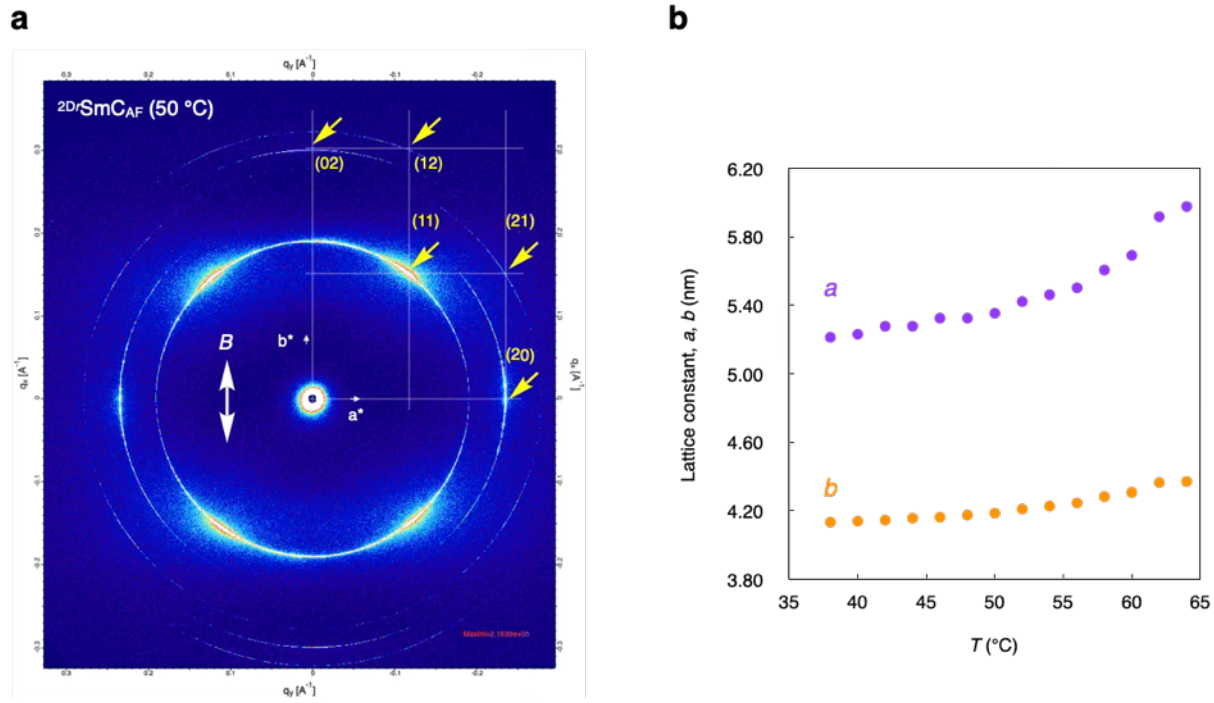


补充图 23 | 2D，在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度对应的11**-012-CN**一维X射线衍射图谱及分析数据。

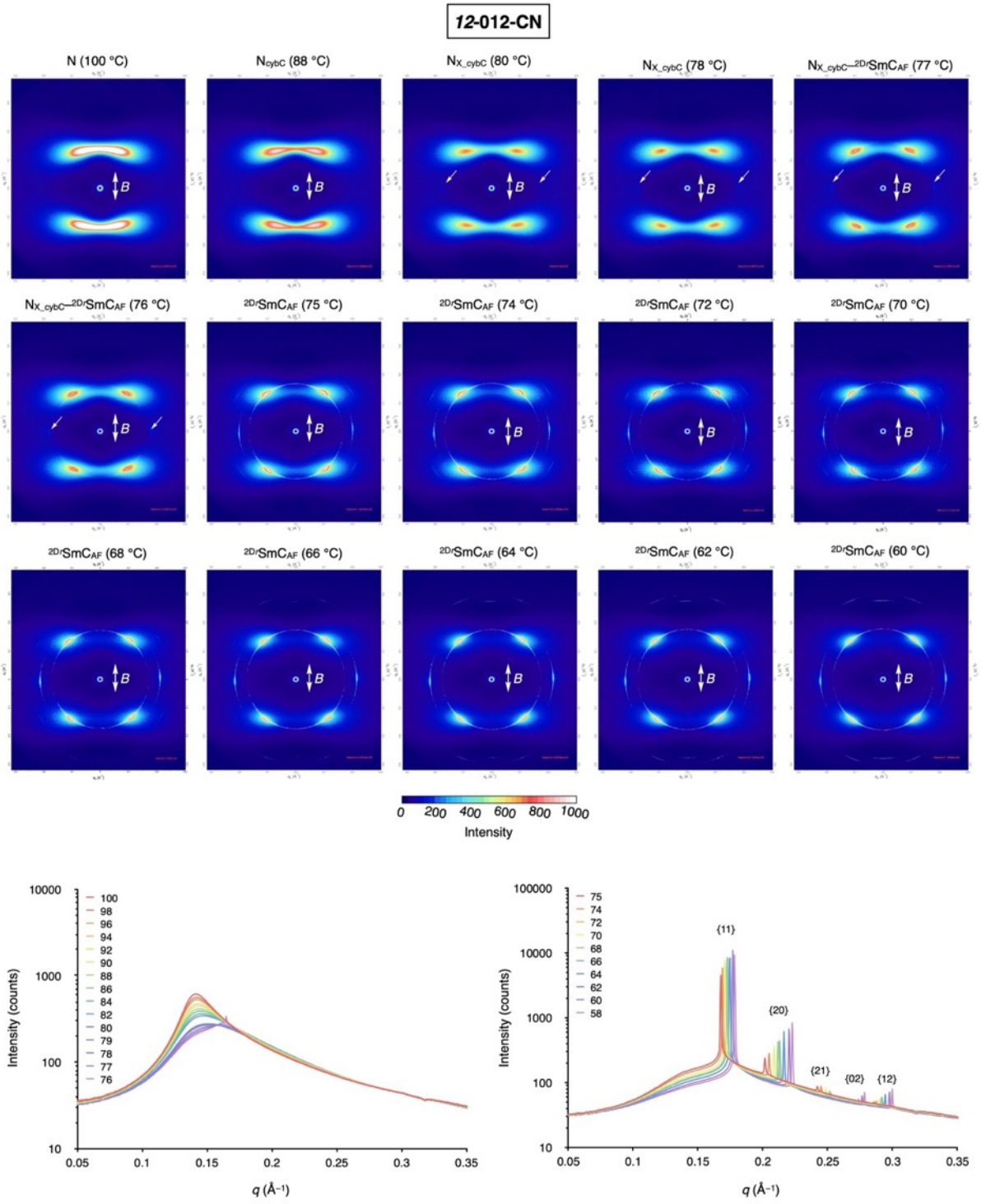


补充图 24 | 2D、相应的一维X射线衍射图谱，以及磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度的分析数据，适用于***11*-012-CN**。

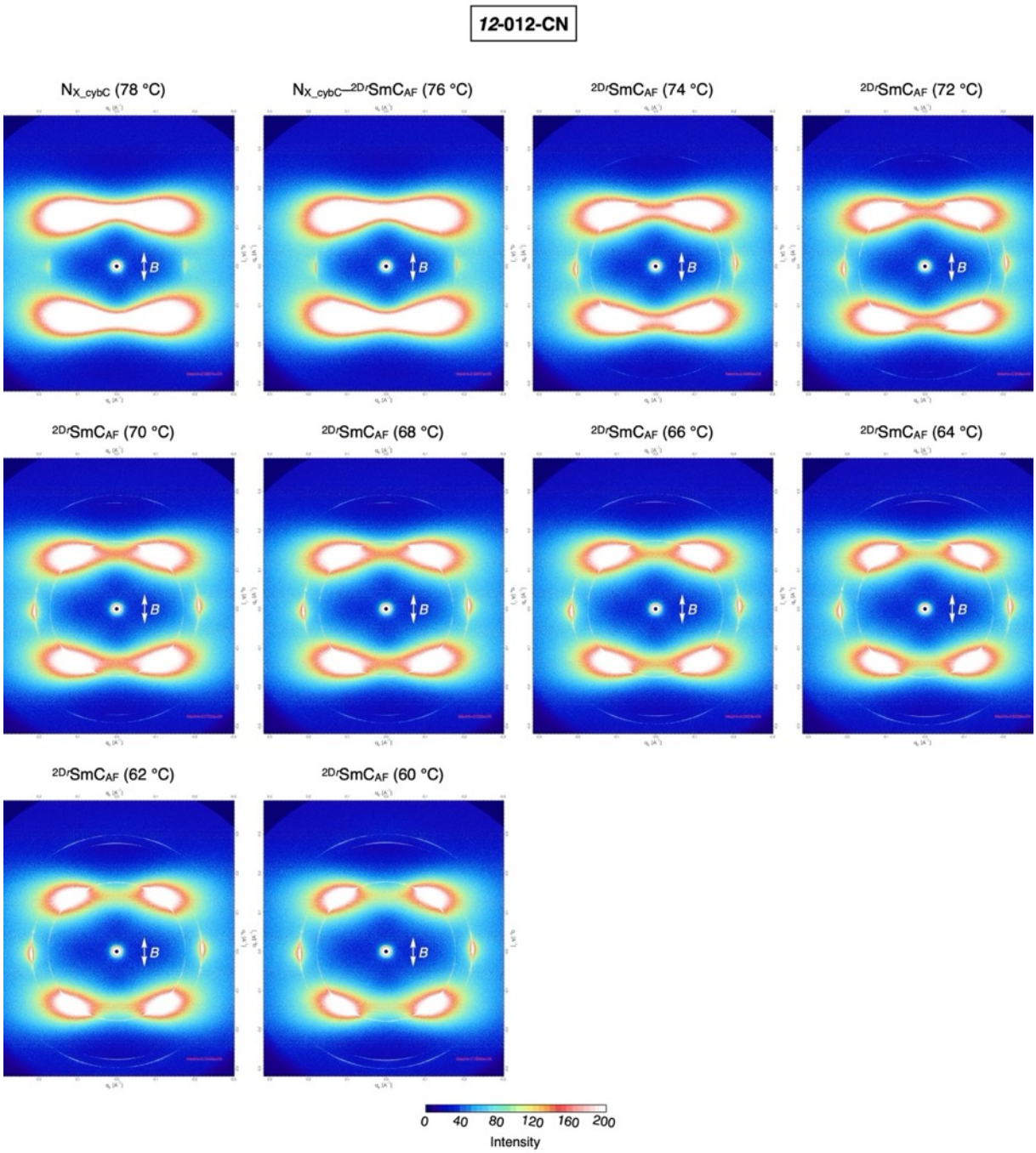
***11*-012-CN**



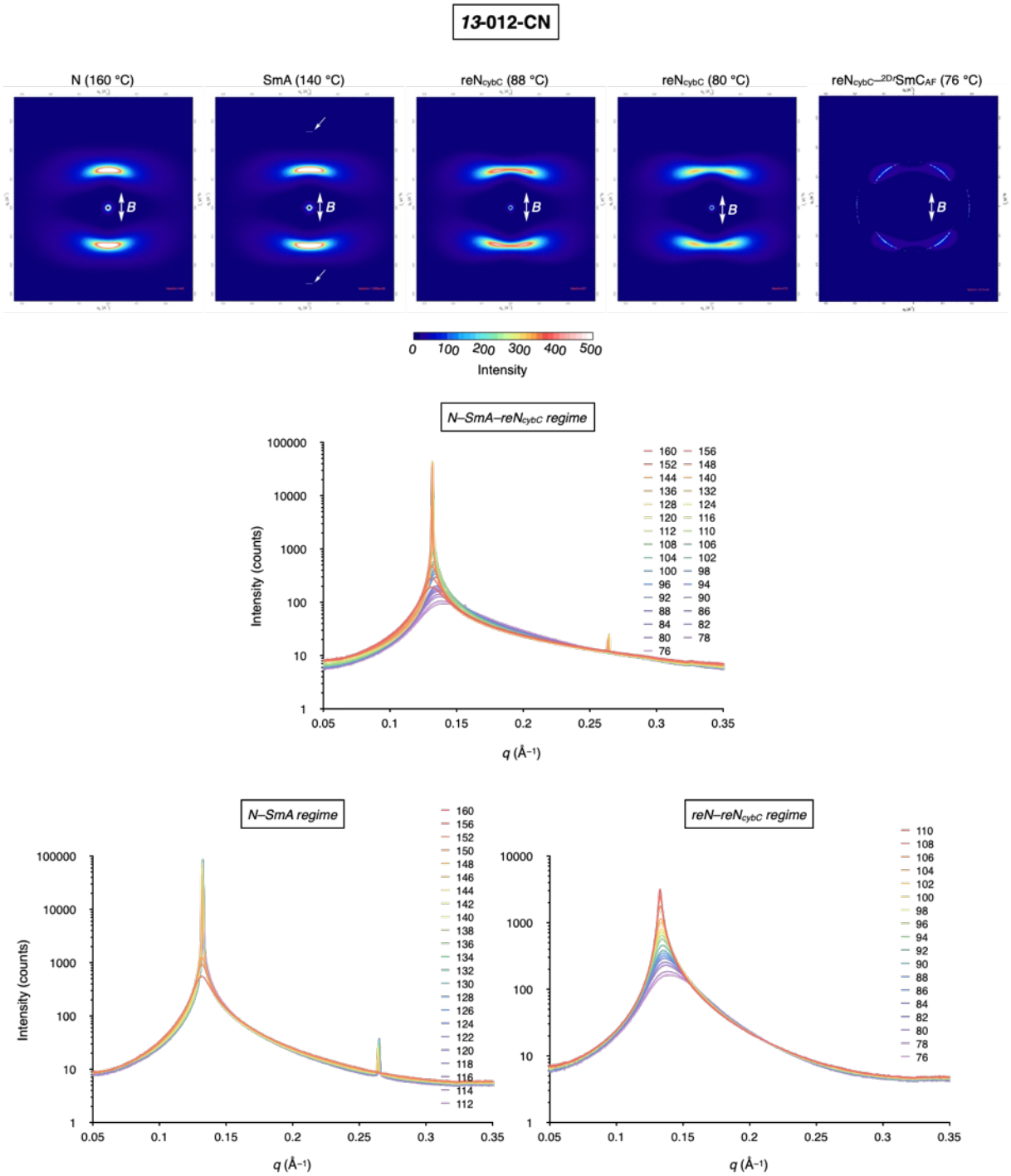
补充图 25 | 在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度的 XRD 数据，适用于***11*-012-CN**。



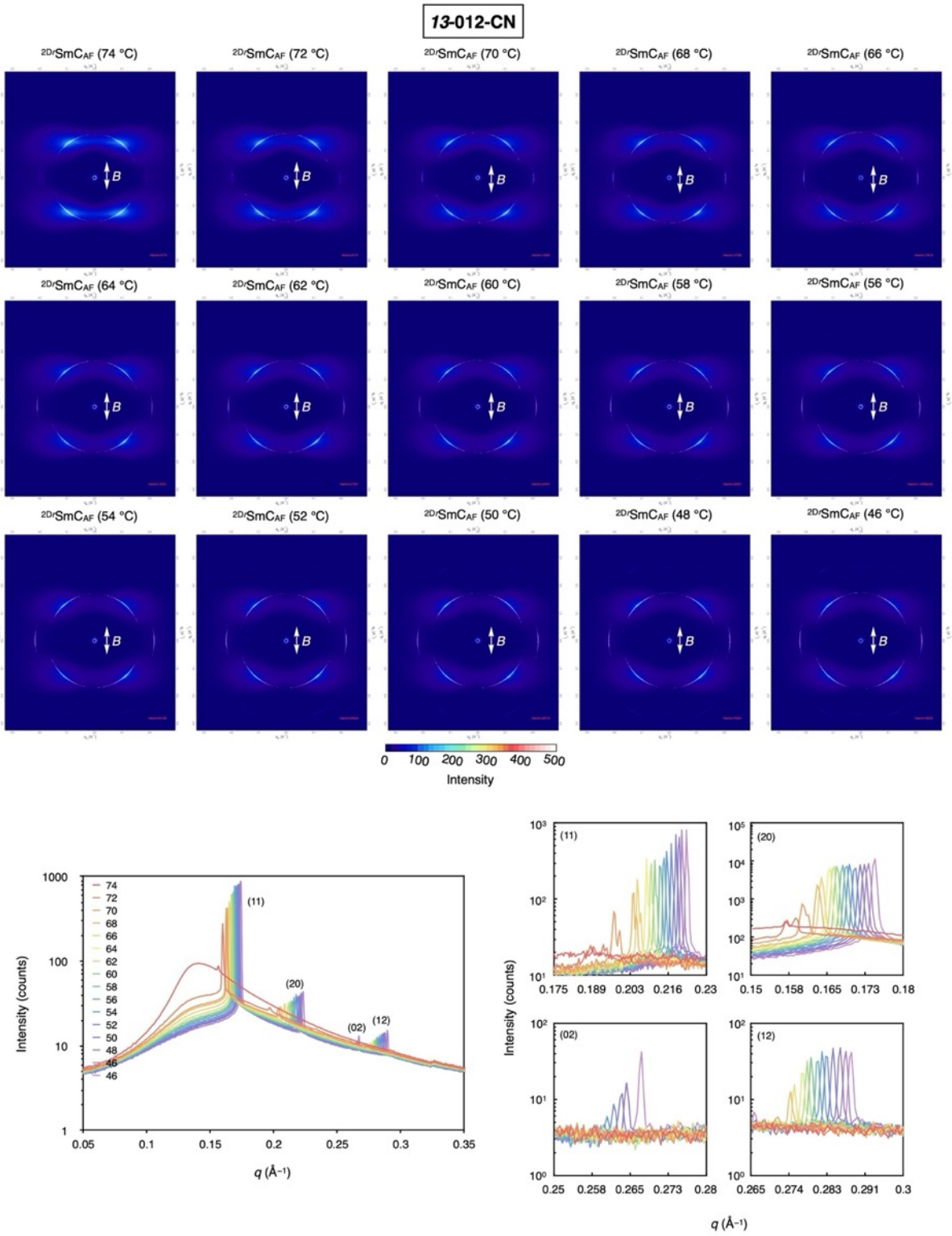
补充图 26 | 2D及其对应的在磁场（~1 T, **B ∥ n**）下不同温度的***12*-012-CN**一维X射线衍射图谱。



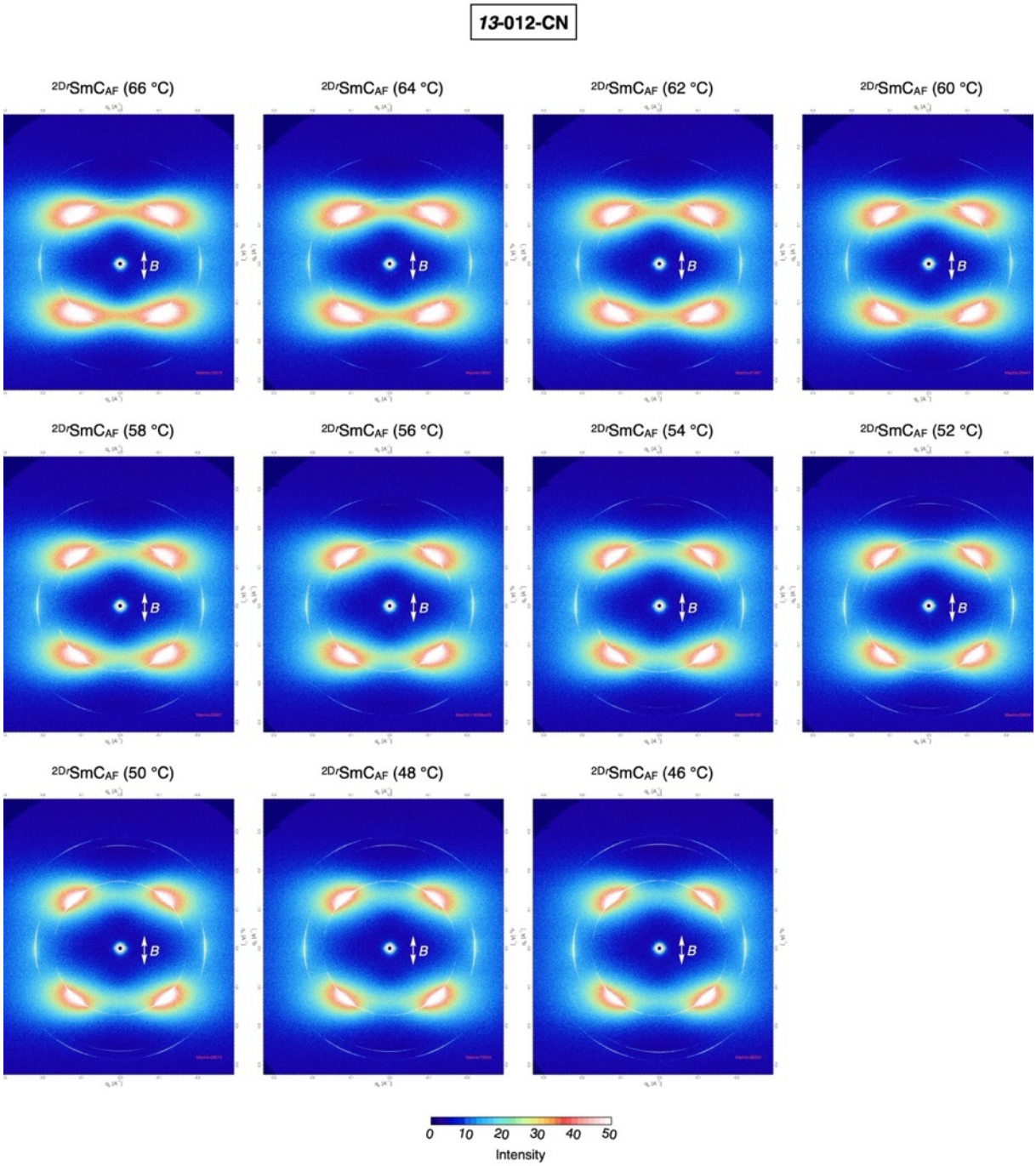
补充图27 | 2D 在磁场（~1 T，**B ∥ n**）下不同温度时的 **12-012-CN** 小角 X 射线散射图样。



补充图 28 | 2D及其对应的在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时的1D X射线衍射图谱，适用于***13*-012-CN**。在SmA相中，白色箭头表示泛频峰。

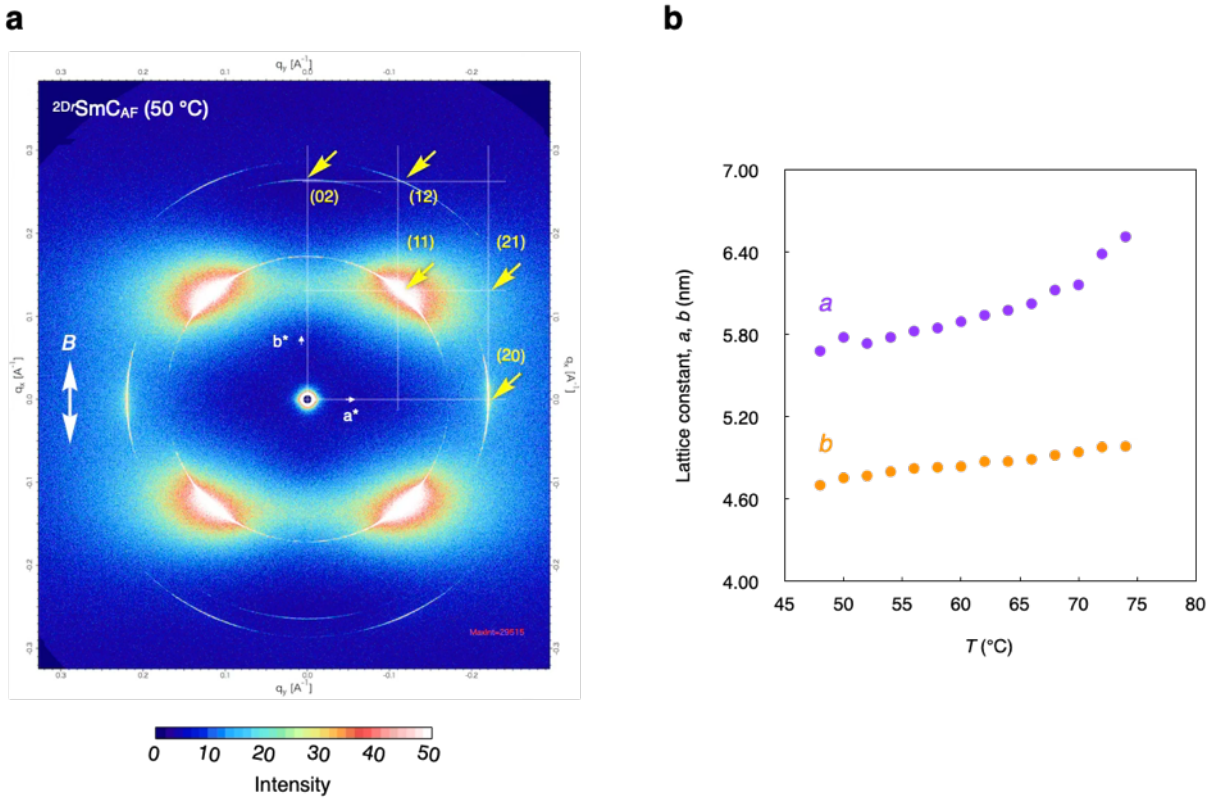


补充图29 | 2D及相应的一维X射线衍射图谱：在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时的 ***13*-012-CN**。

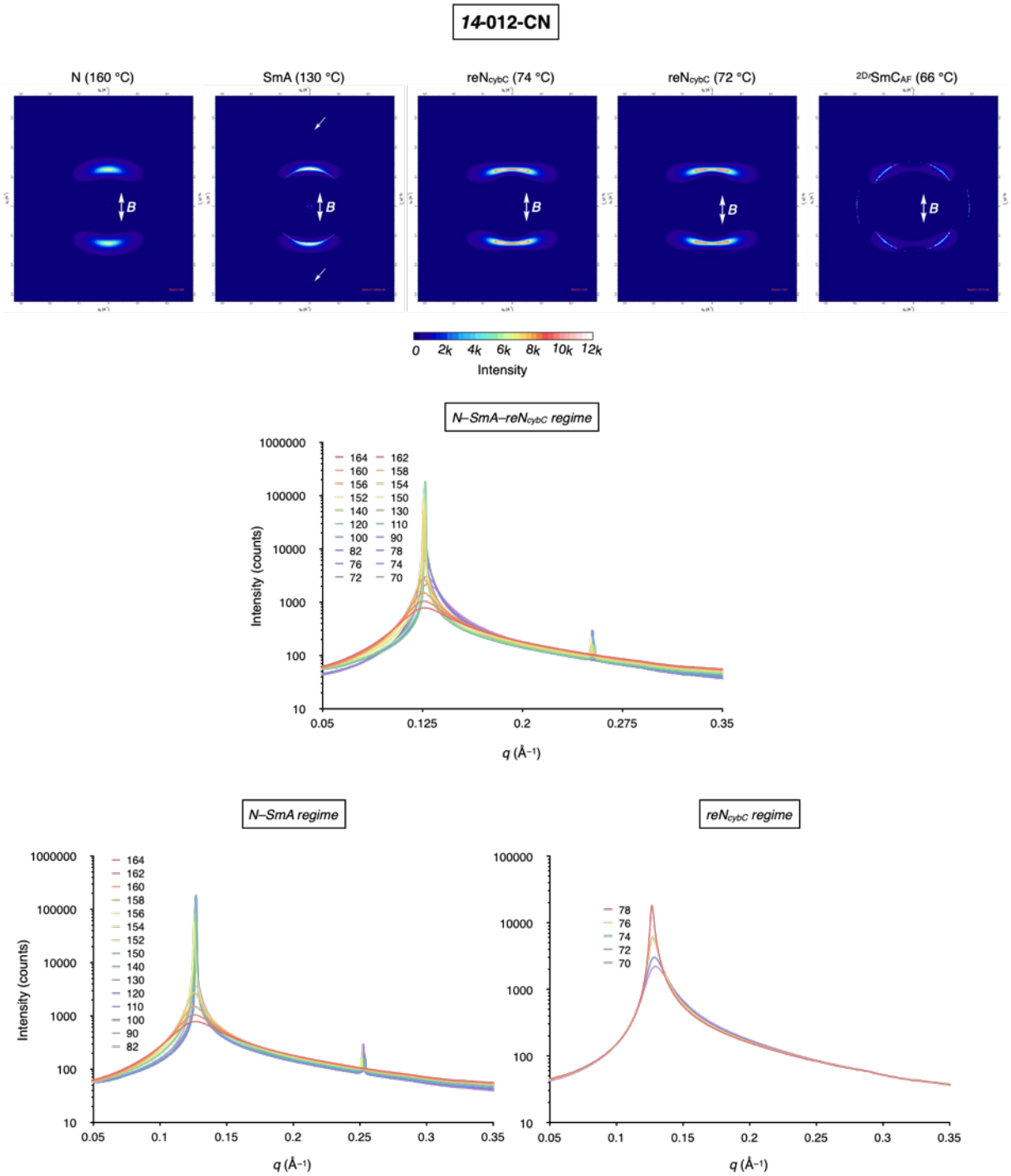


补充图 30 | 2D 小角 X 射线散射图样：磁场（~1 T，**B ∥ n**）下***13*-012-CN**在不同温度下的图样。

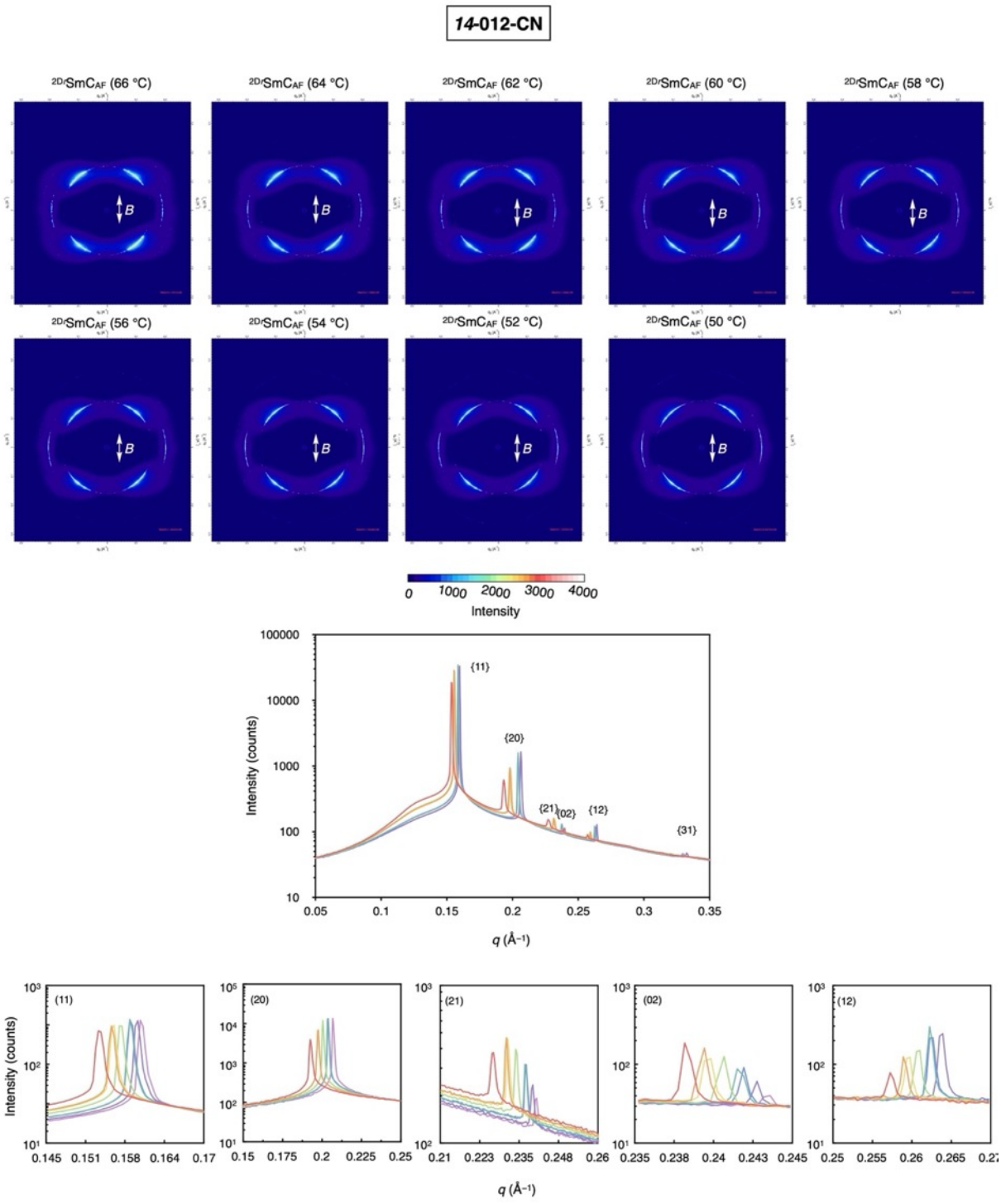
13-012-CN



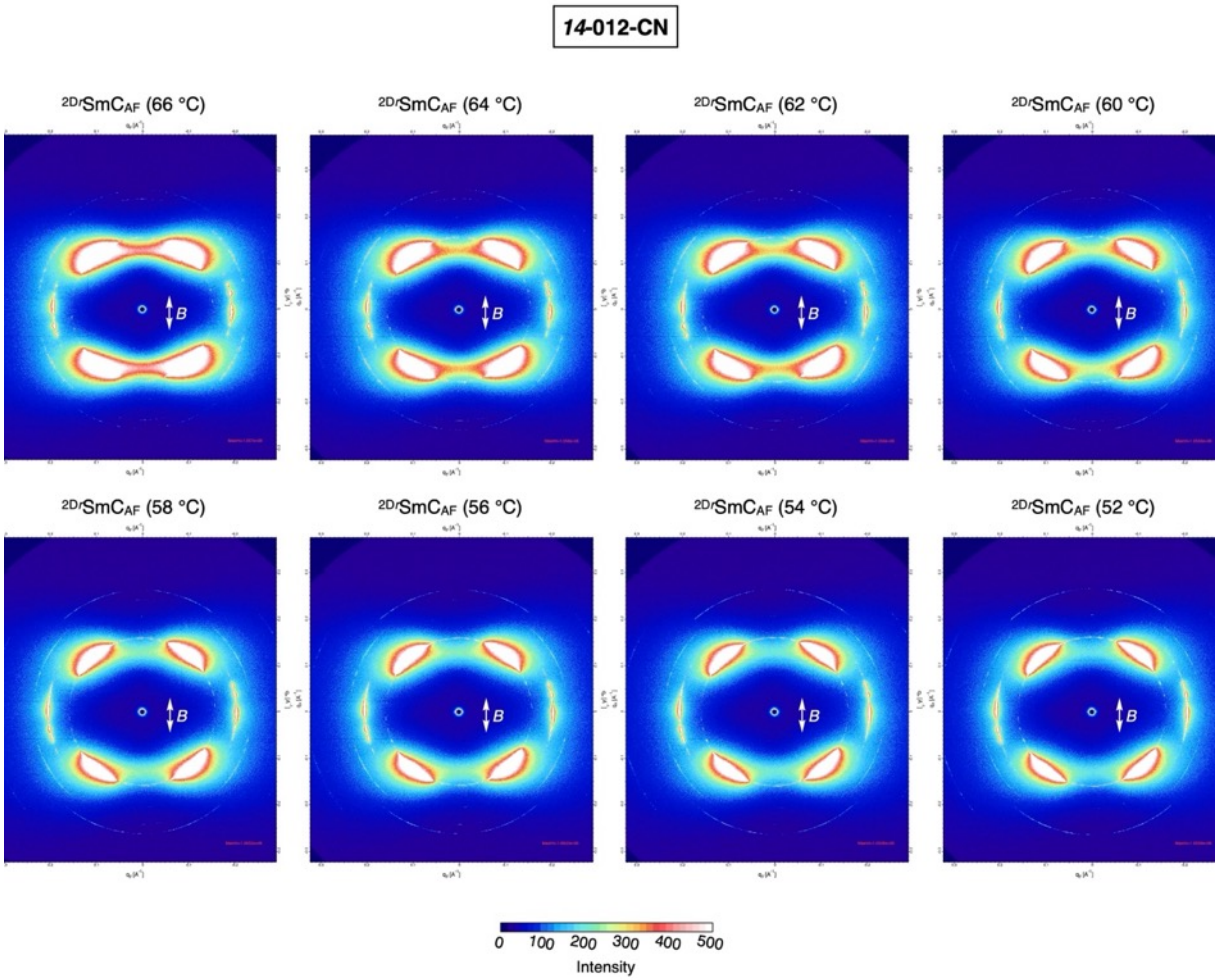
补充图 31 | 在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时的XRD 数据，适用于***13*-012-CN**。（a）二维小角X射线散射图样以及（b）晶格常数*a*、*b*随*T*的变化。



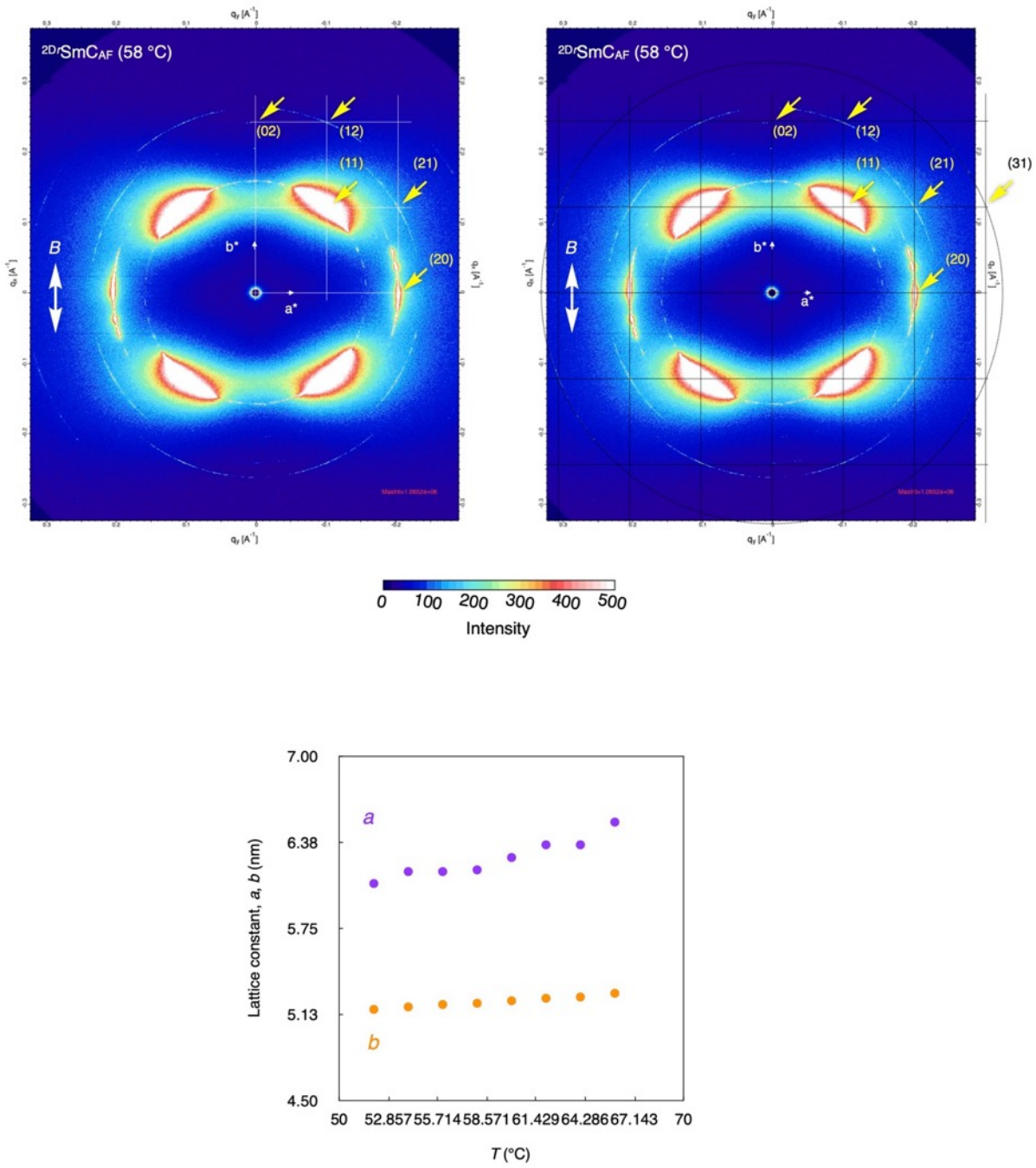
补充图32 | 2D及*14*-**012-CN**在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度对应的一维X射线衍射图谱。在SmA相中，白色箭头表示泛频峰。



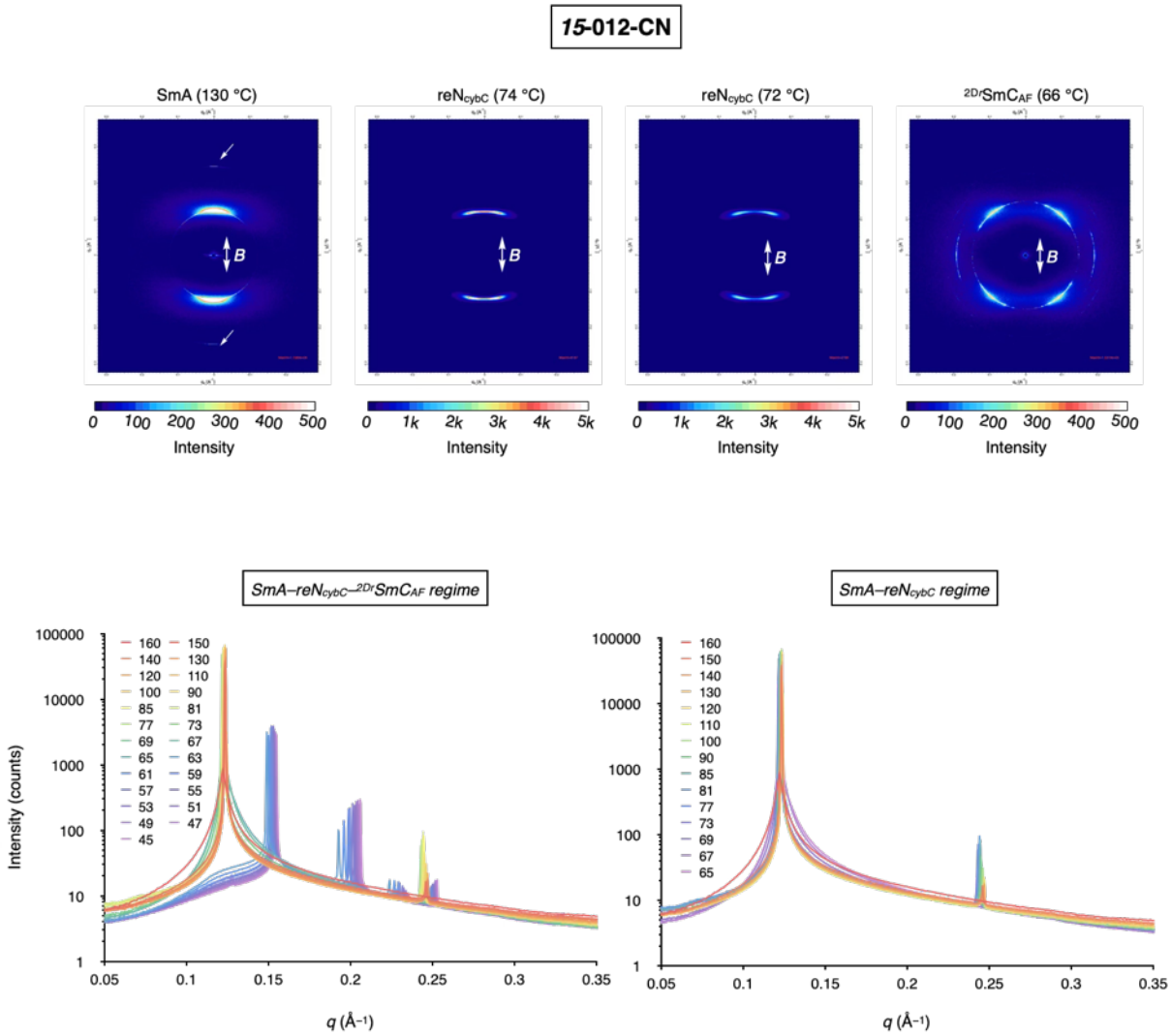
补充图33 | 2D及在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度对应的一维X射线衍射图谱，适用于 ***14*-012-CN**。



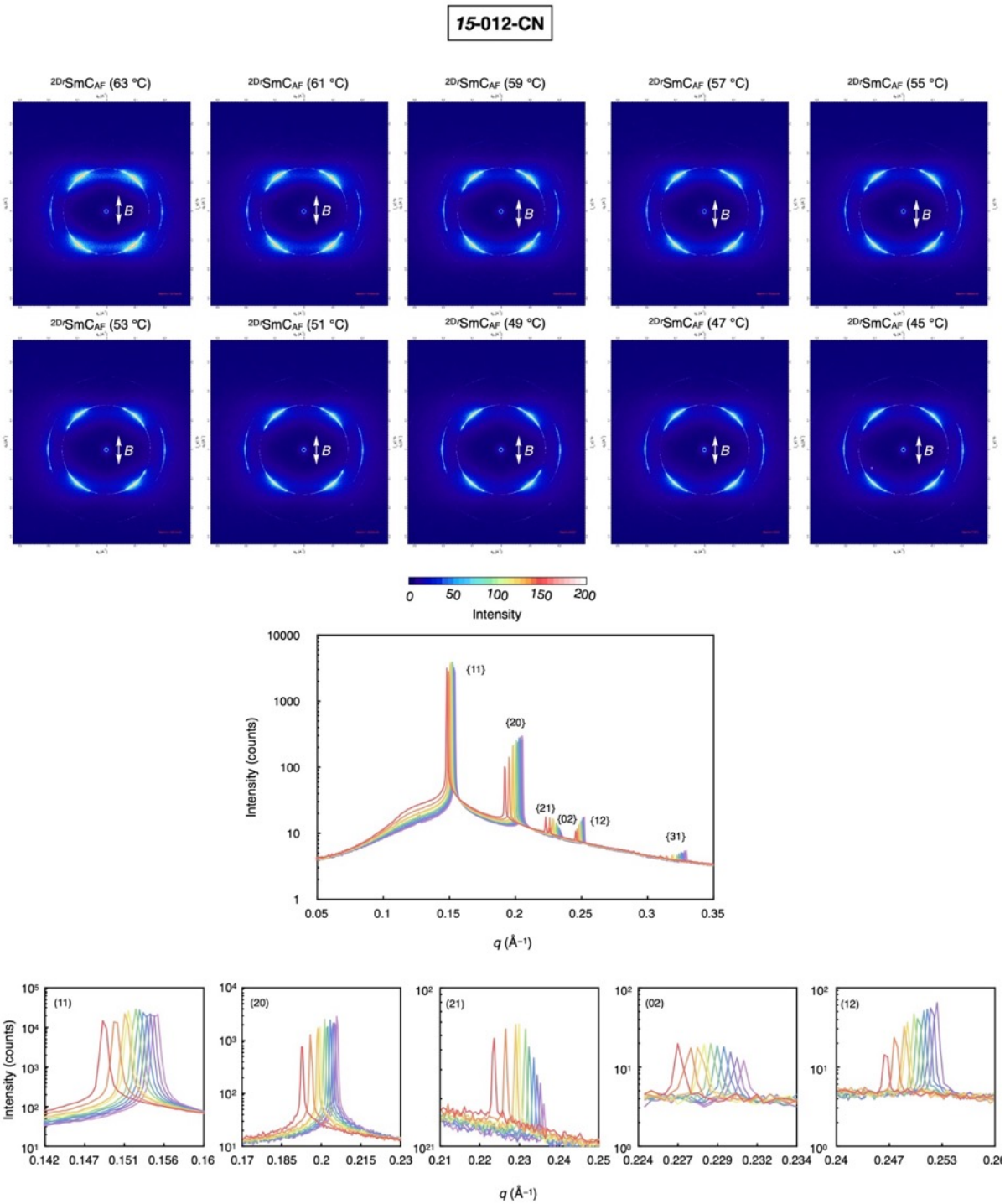
补充图 34 | 在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时的XRD 数据，针对***14*-012-CN**。



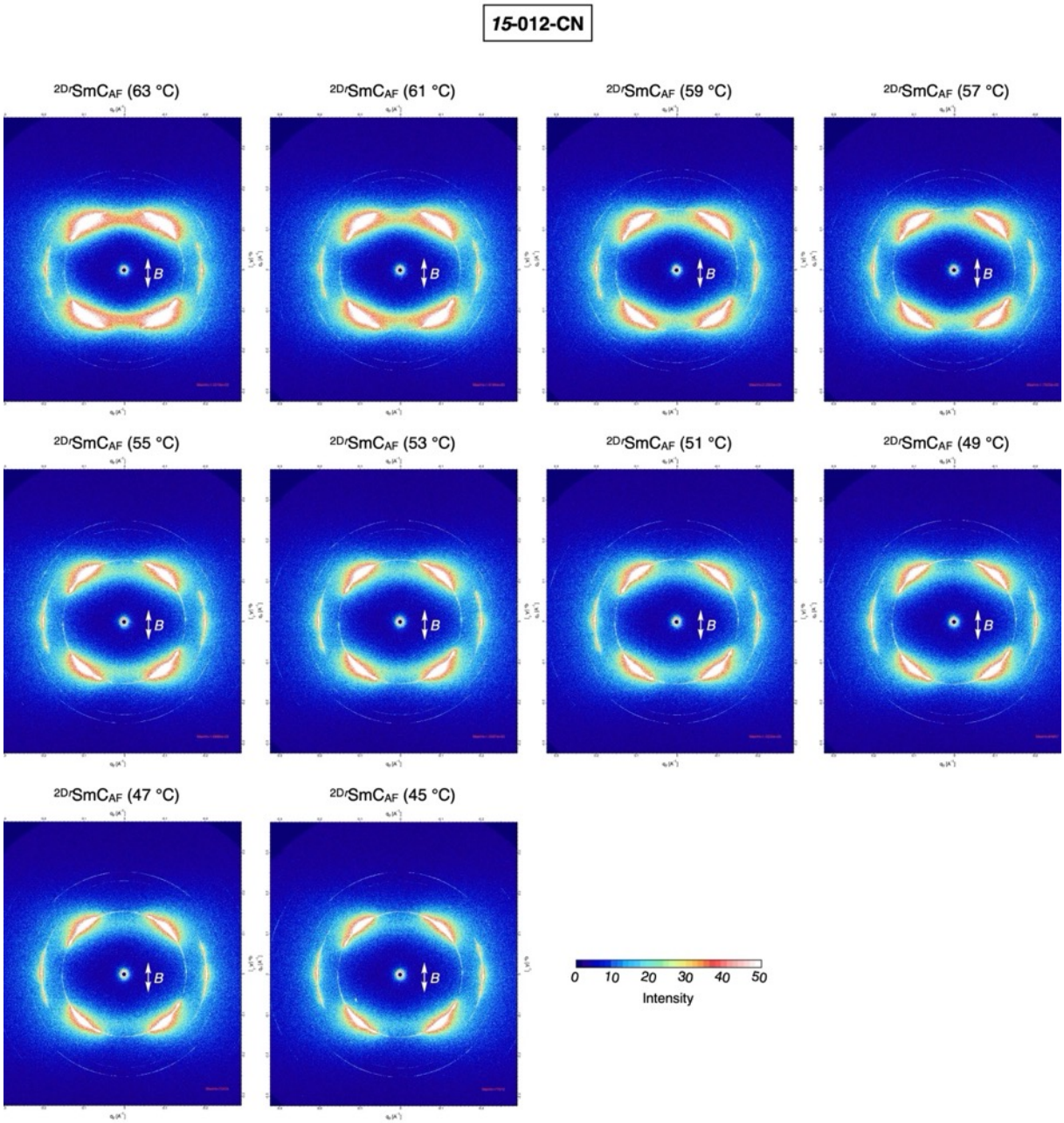
补充图 35 | （上）磁场下的二维 小角 X 射线散射图样（~1 T， **B ∥ n**），对应*14*-012-CN。（下）晶格常数*a*、*b*随*T*的变化。



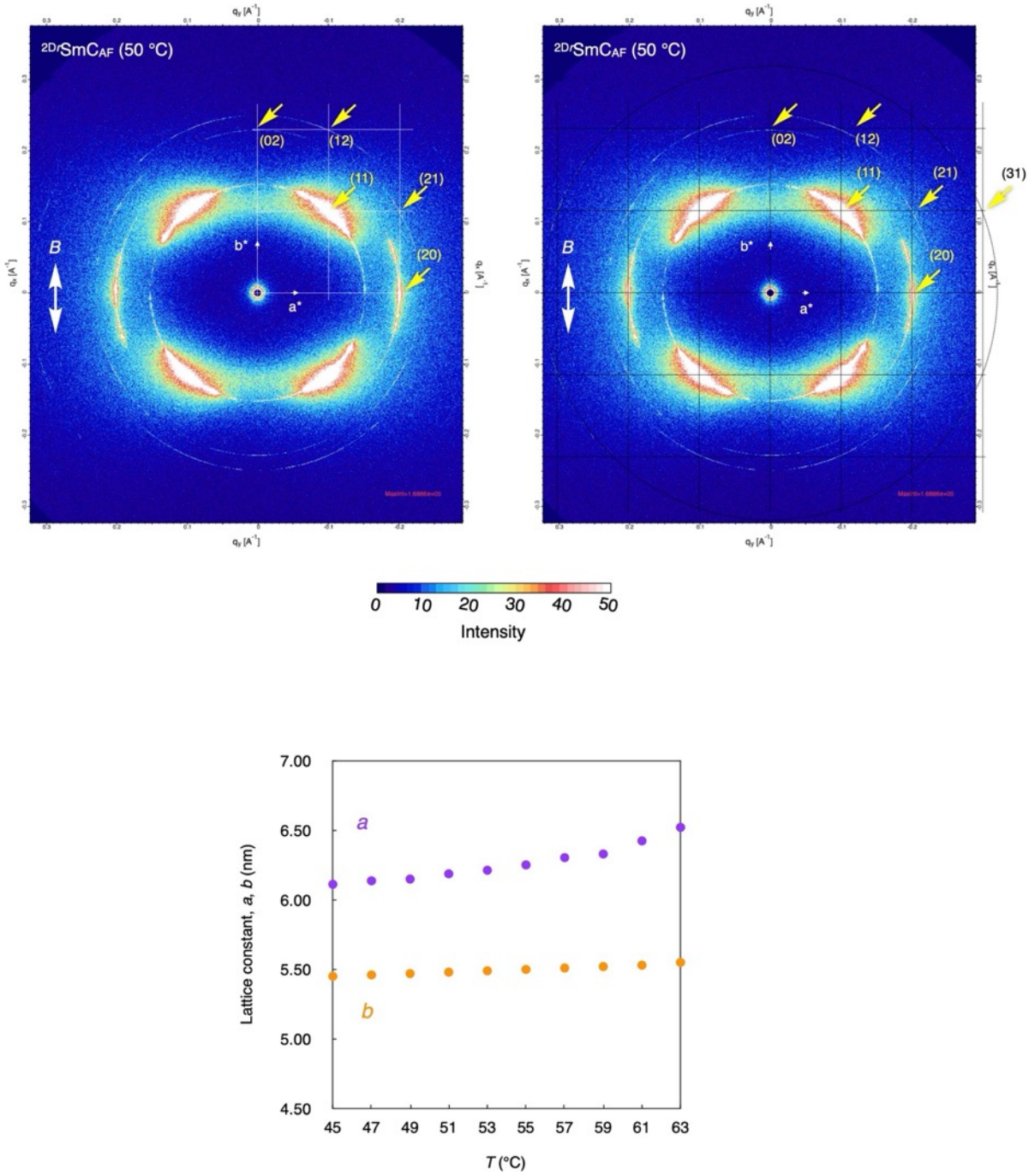
补充图 36 | 2D及在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时***15*-012-CN**对应的一维X射线衍射图谱。在SmA相中，白色箭头表示泛频峰。



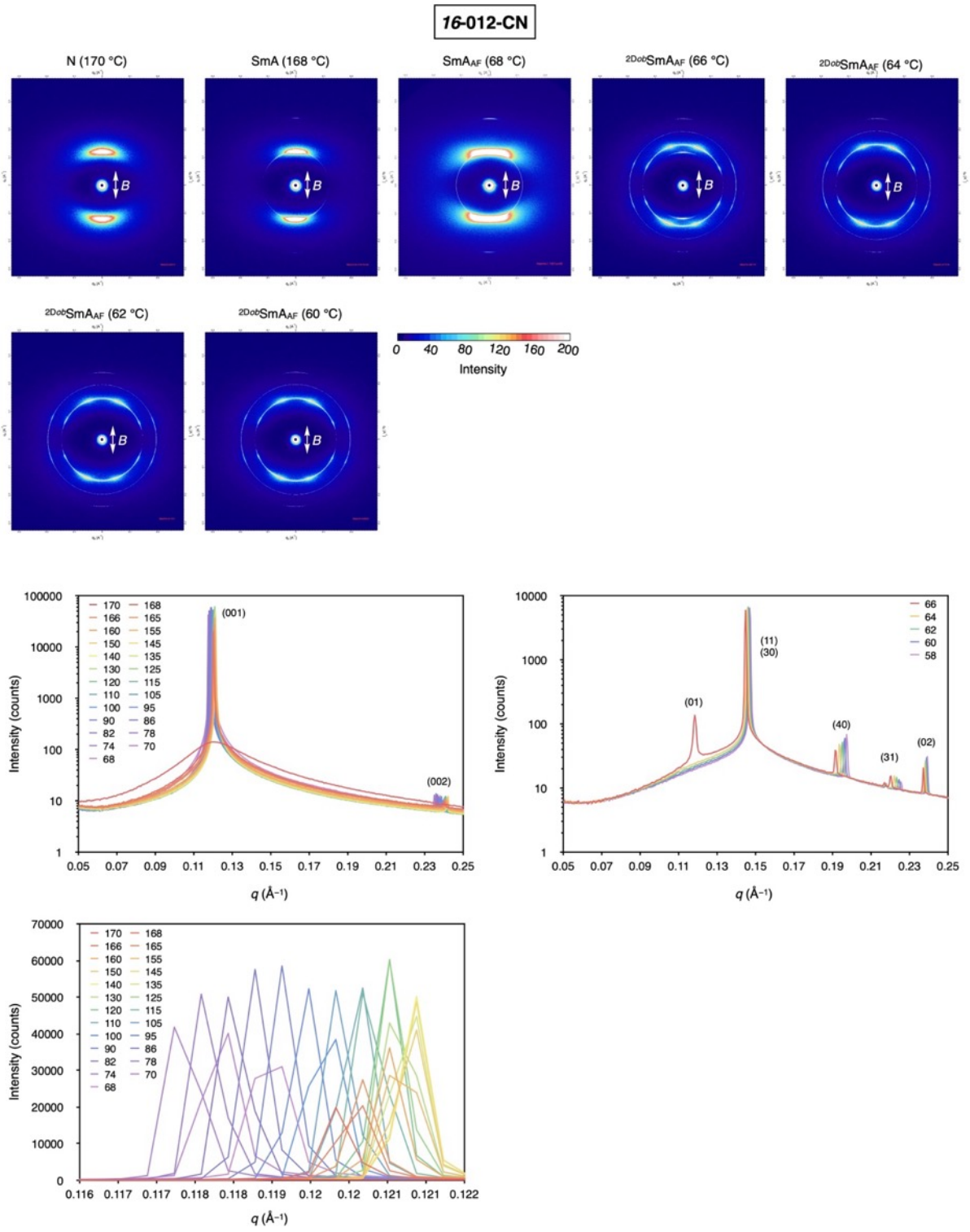
补充图37 | 2D及在磁场作用下（~1 T， **B ∥ n**）不同温度时对应的一维X射线衍射图谱，适用于***15*-012-CN**。



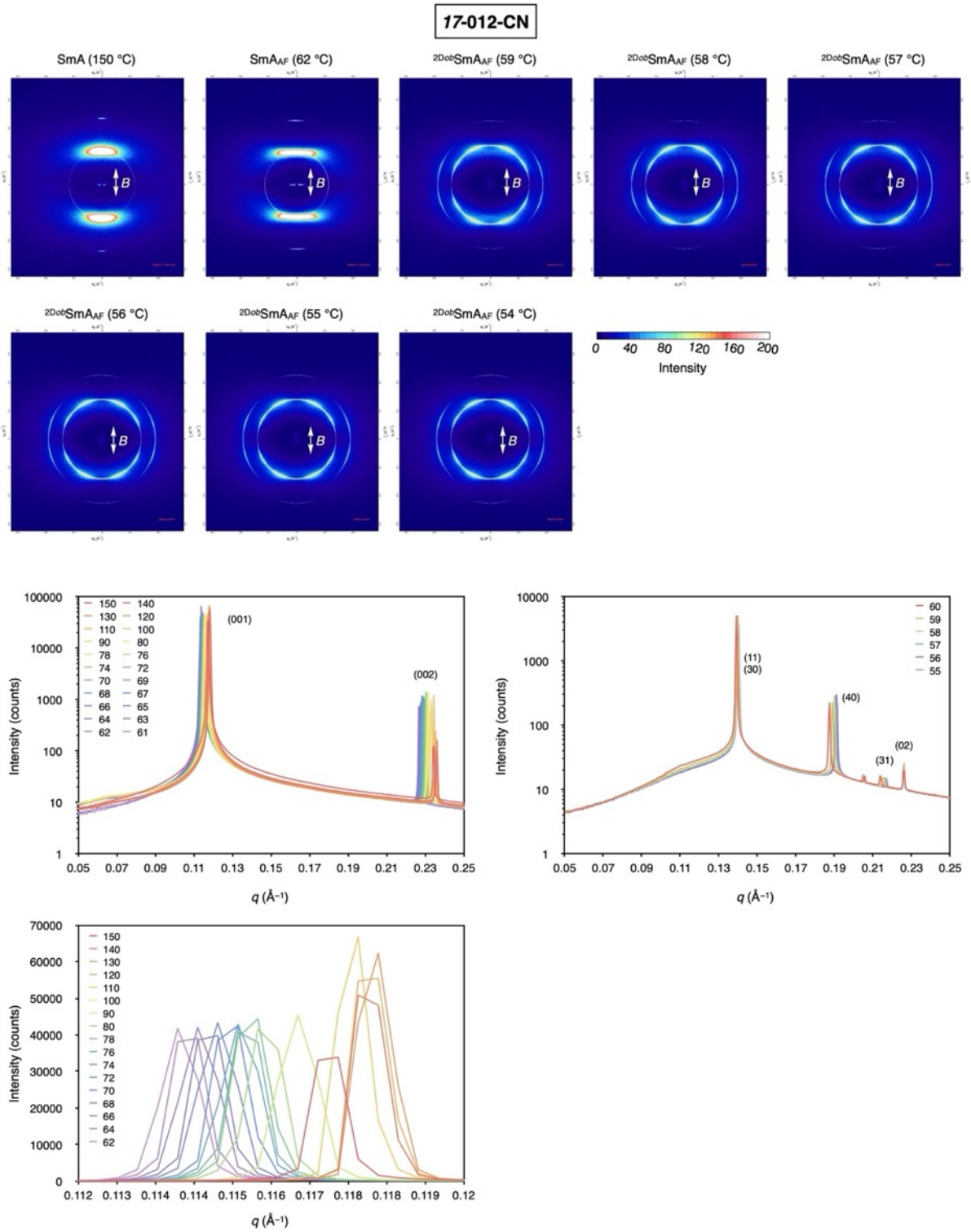
补充图 38 | 2D 在磁场（~1 T，**B ∥ n**）下不同温度的***15*-012-CN**小角 X 射线散射图样。



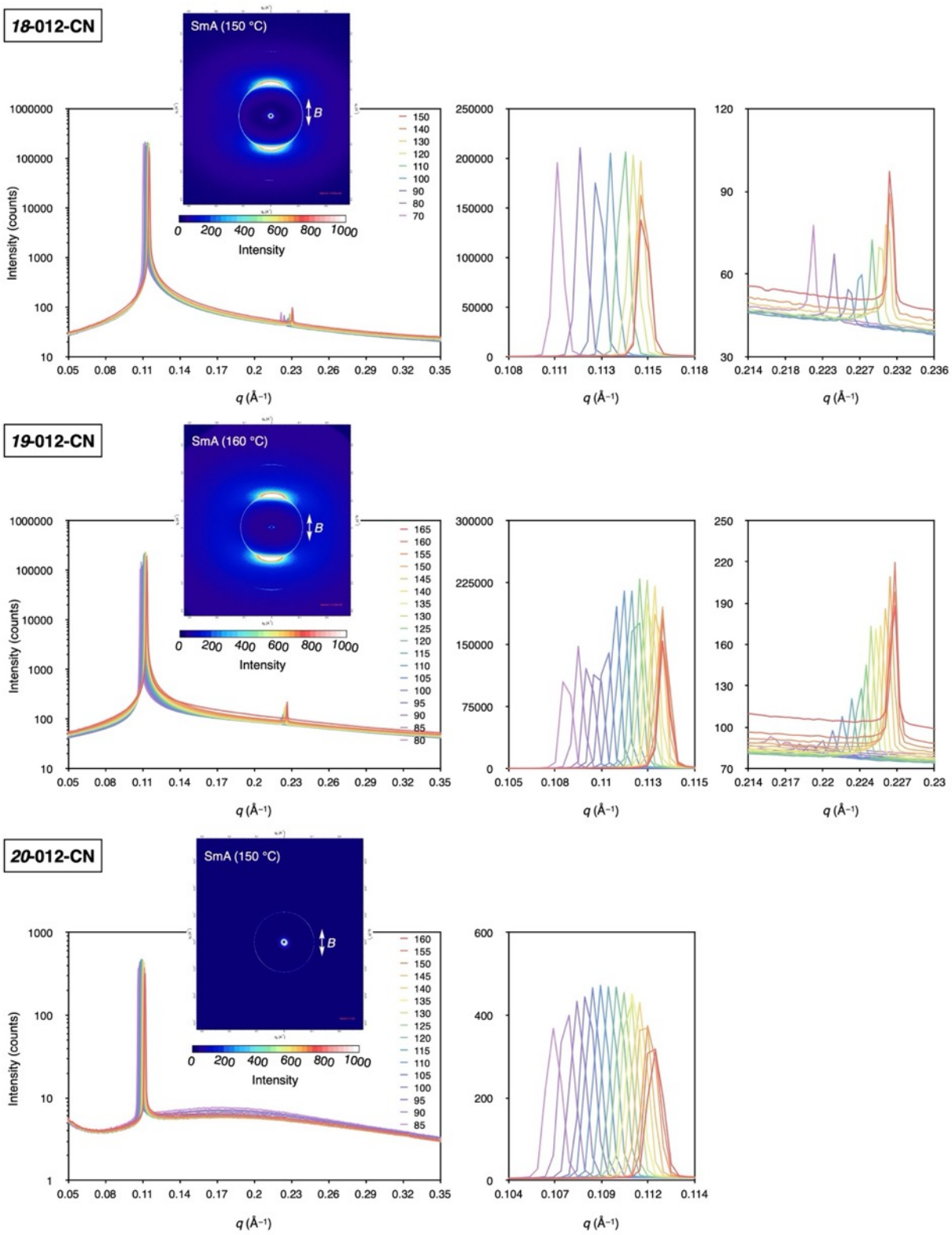
补充图 39 |（上）**15-012-CN**在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度的二维小角X射线散射图样。（下）晶格常数*a*、*b*随*T*的变化。



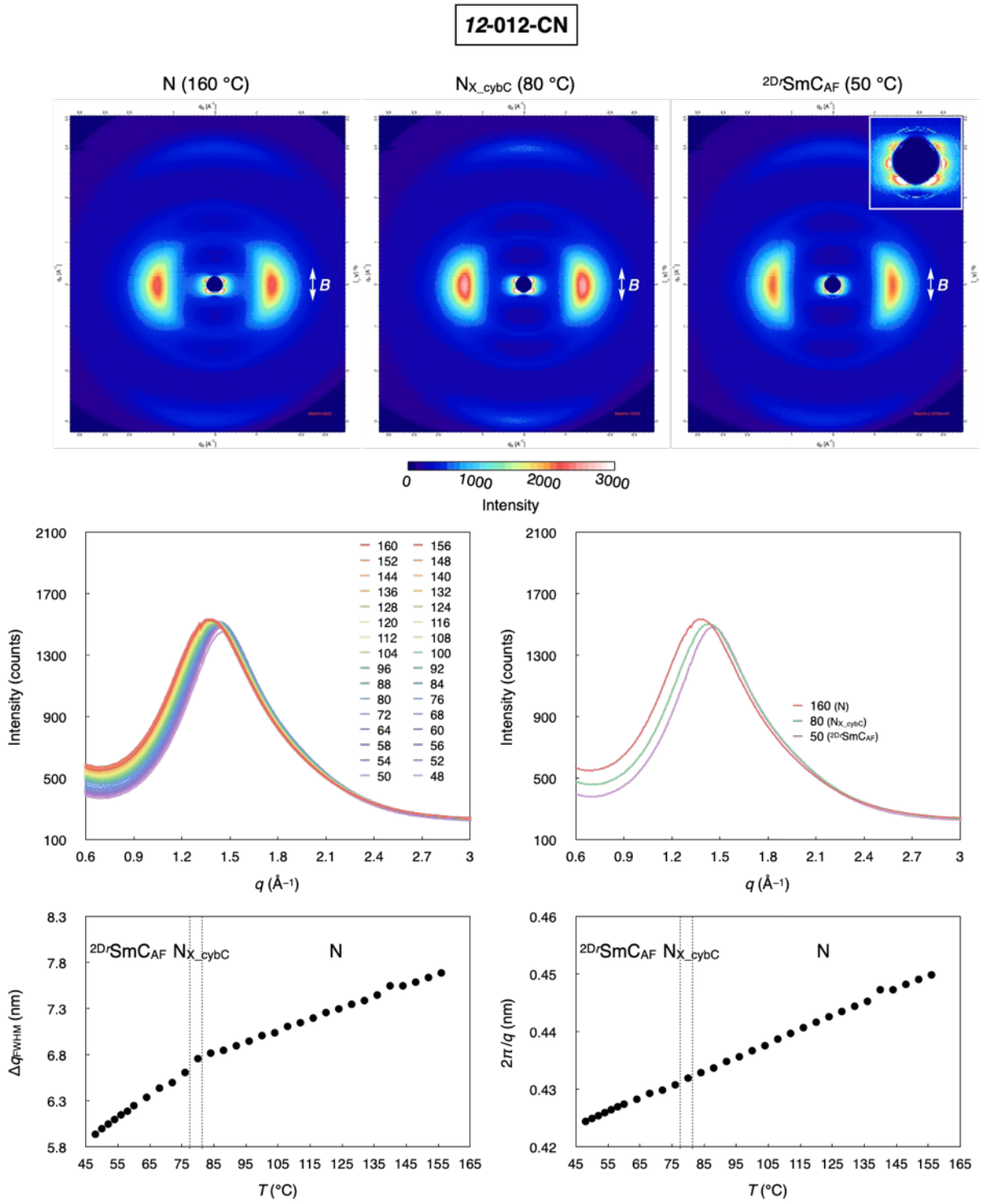
补充图40 | 2D及磁场下不同温度（~1 T， **B ∥ n**）对应的***16*-012-CN**一维X射线衍射图谱。



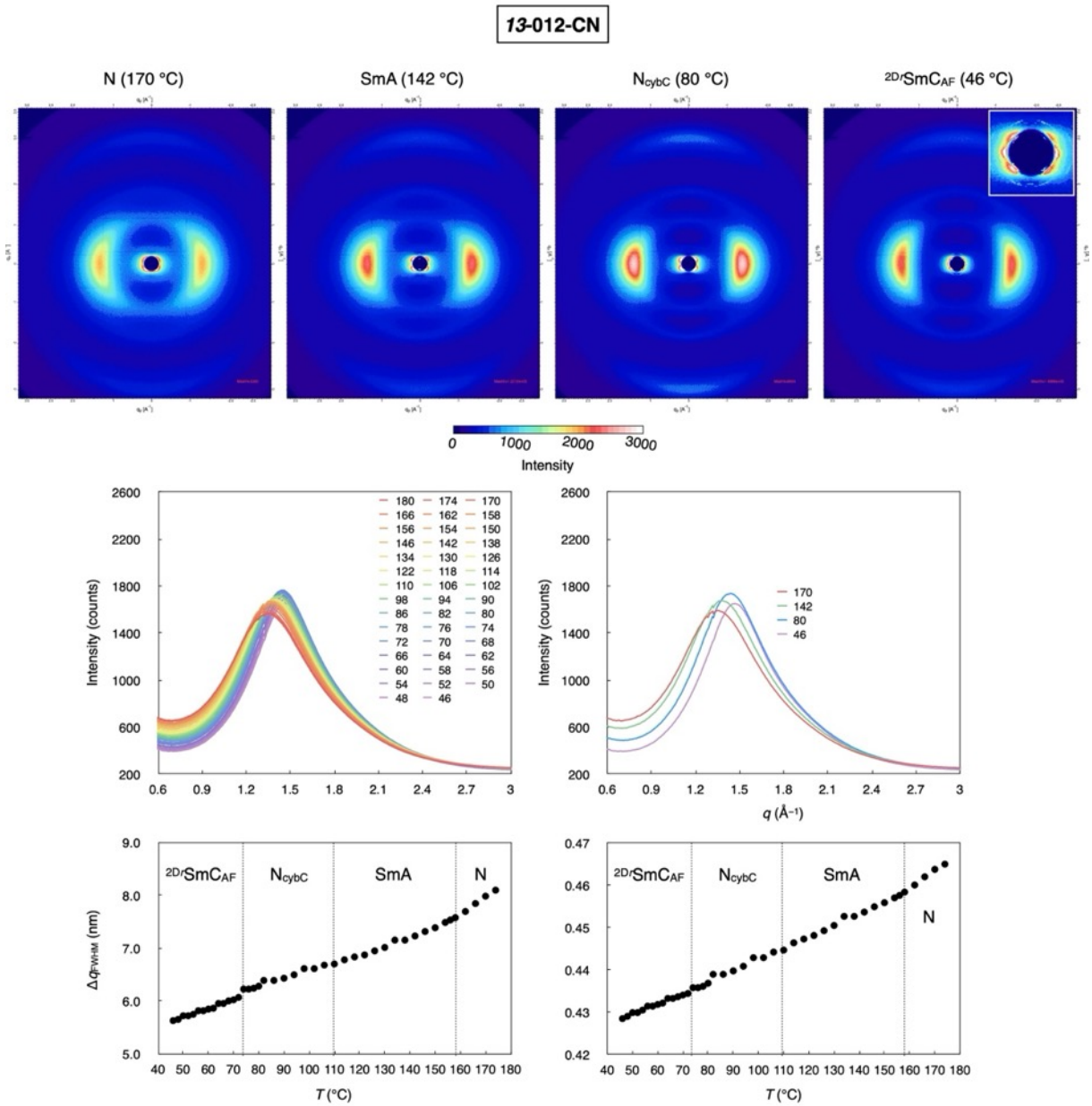
补充图 41 | 2D 以及在磁场（~1 T， **B** ∥ **n**）作用下不同温度时对应的一维X射线衍射图谱，针对***17*-012-CN**。



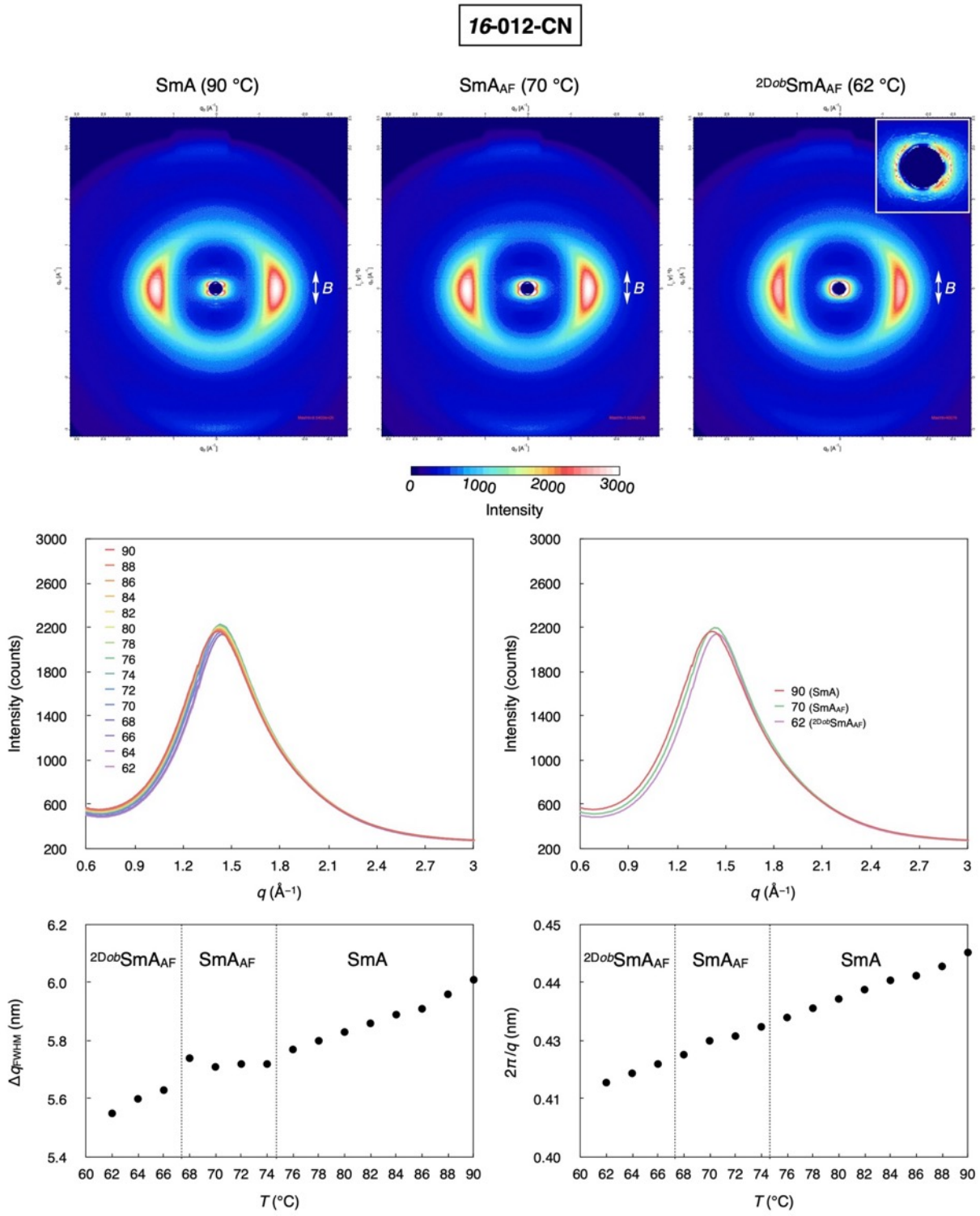
补充图 42 | 在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时的XRD 数据，分别对应***18*-012-CN** （上）、***19*-012-CN** （中）和 ***20*-012-CN** （下）。对于 ***20*-012-CN**，在磁场下无法实现足够的取向。



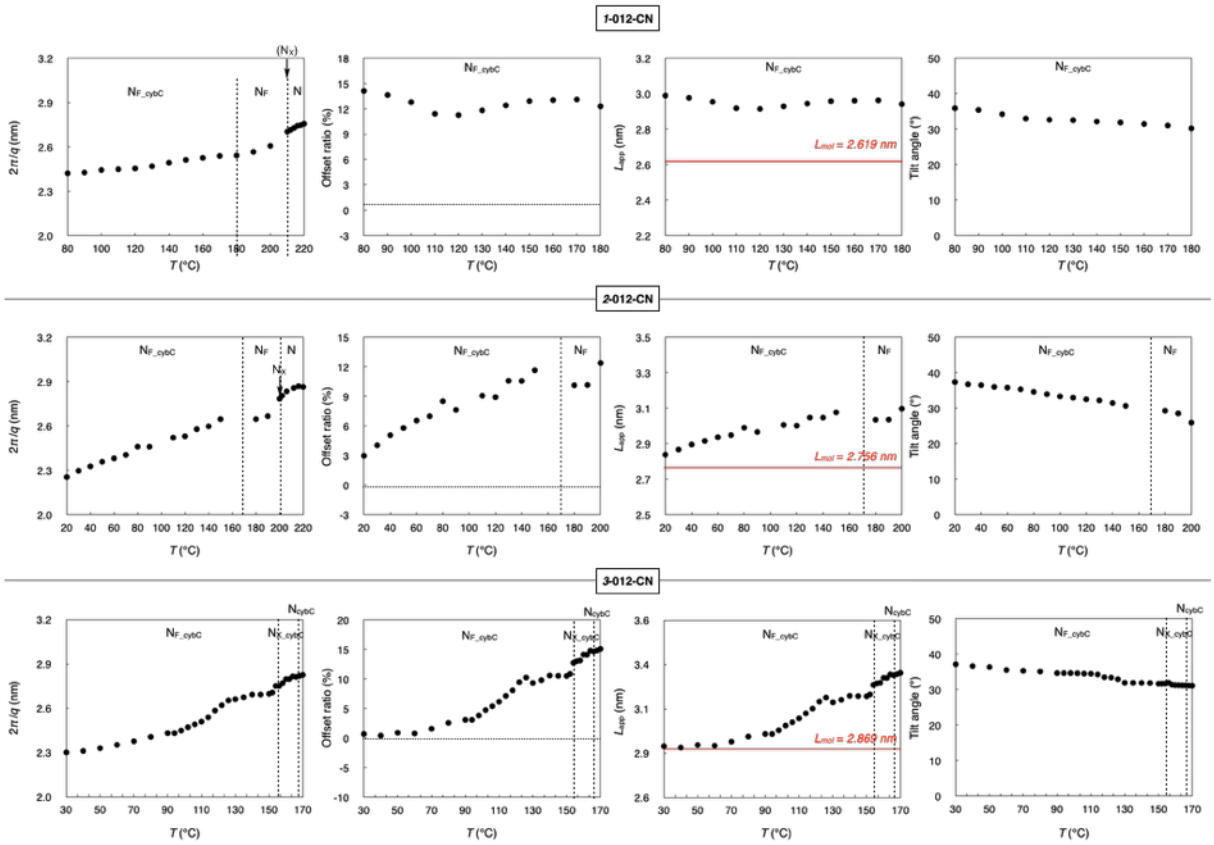
补充图 43 | 在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时的广角X射线衍射数据，适用于***12*-012-CN**。



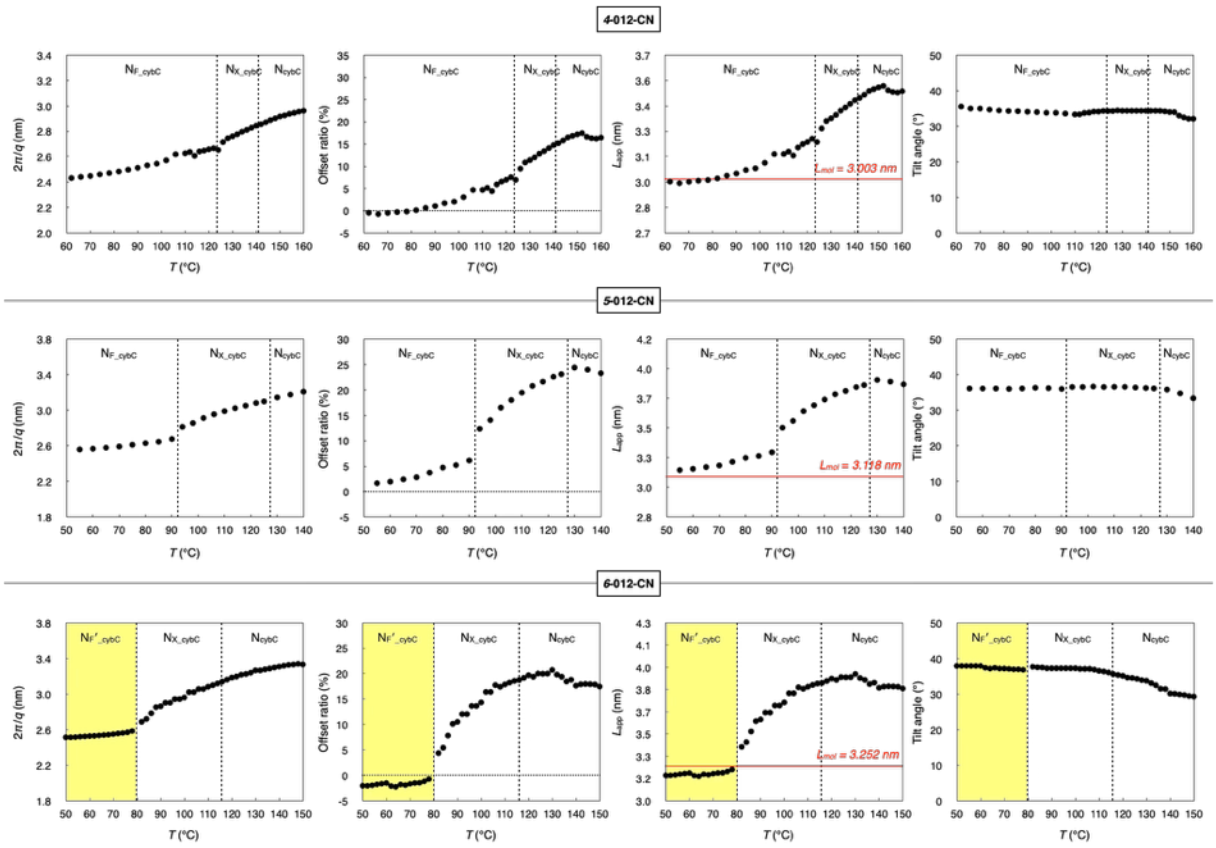
补充图 44 | 在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度的广角X射线衍射数据，适用于***13*-012-CN**。



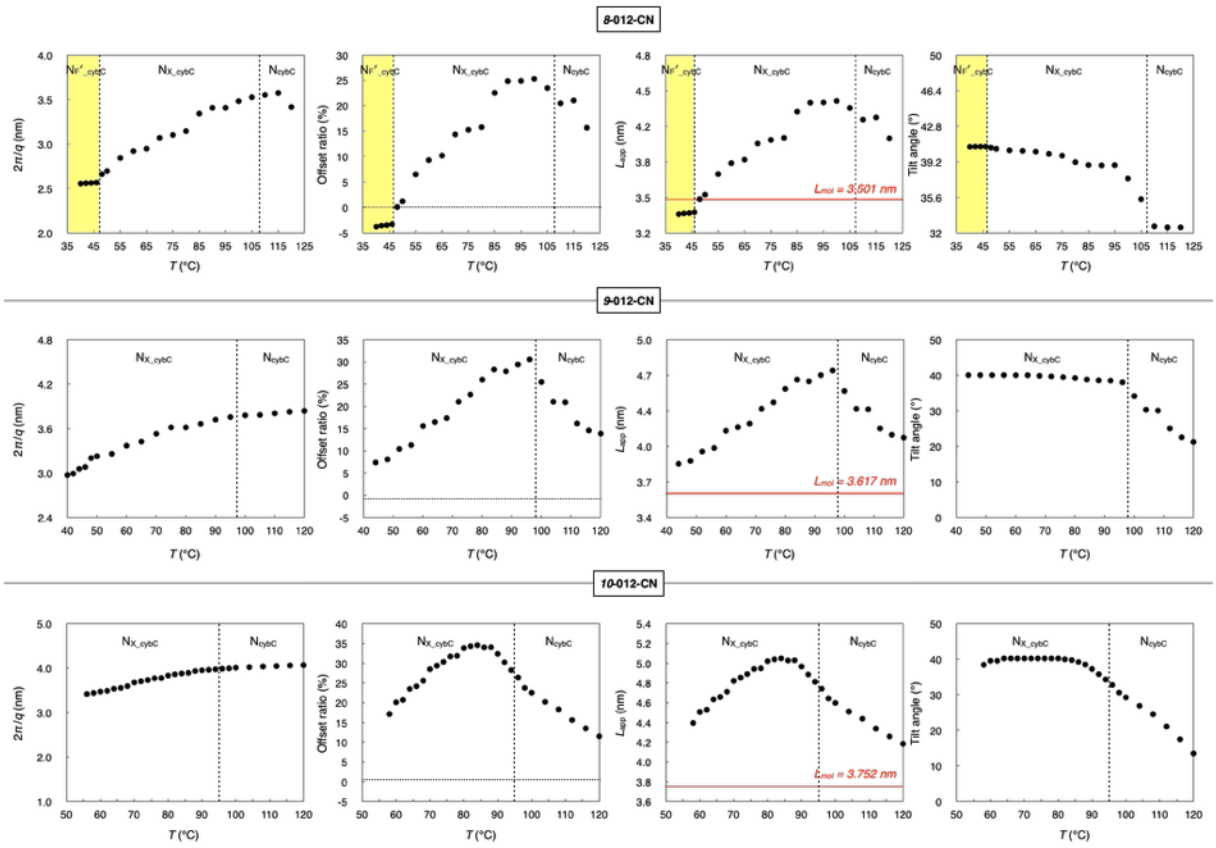
补充图 45 | 在磁场（~1 T， **B ∥ n**）下不同温度时***16*-012-CN**的广角X射线衍射数据。



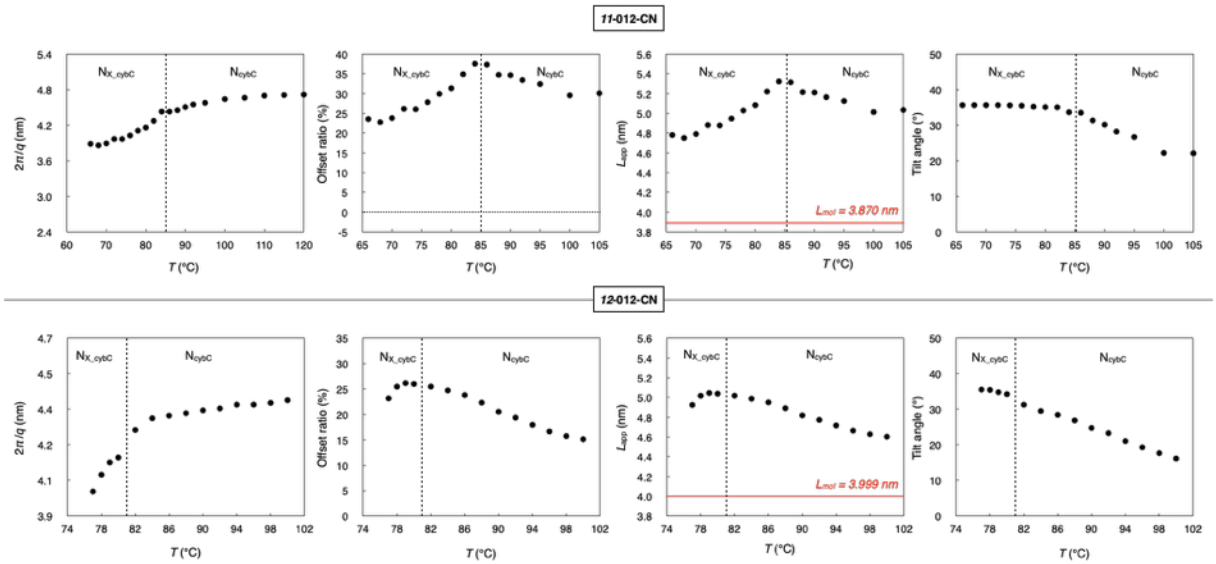
补充图 46 | *n*-012-CN（n = 1–3）。



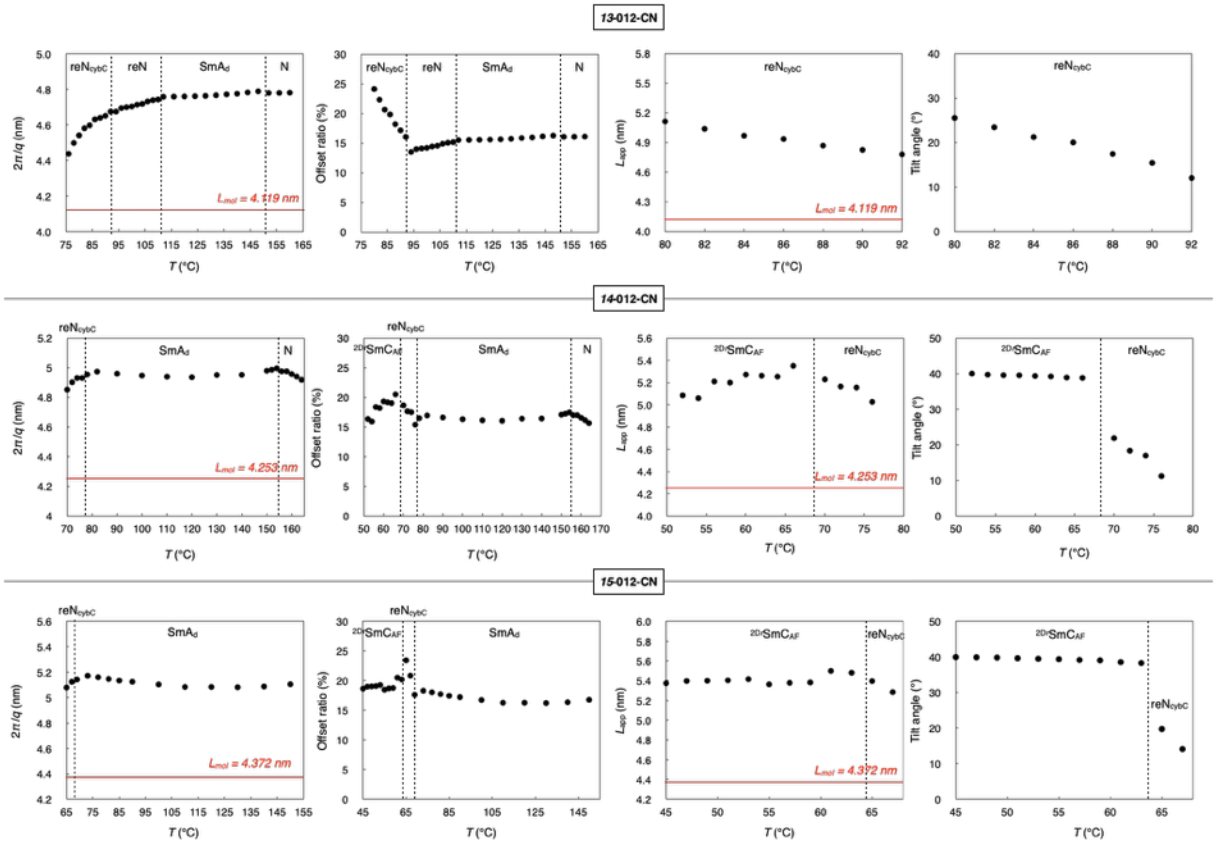
补充图 47 | *4*-012-CN（上）、***5*-012-CN**（中）和***6*-012-CN**（下）的XRD数据集。



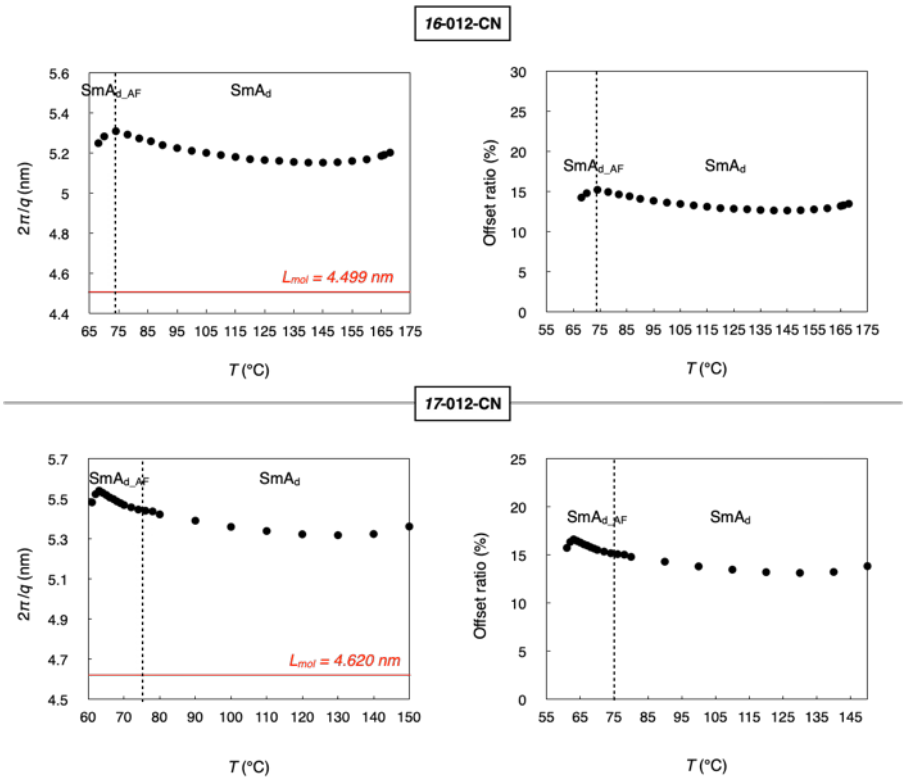
补充图 48 | 8-012-CN（顶部）、9-012-CN（中部）和10-012-CN（底部）的X射线衍射数据集。



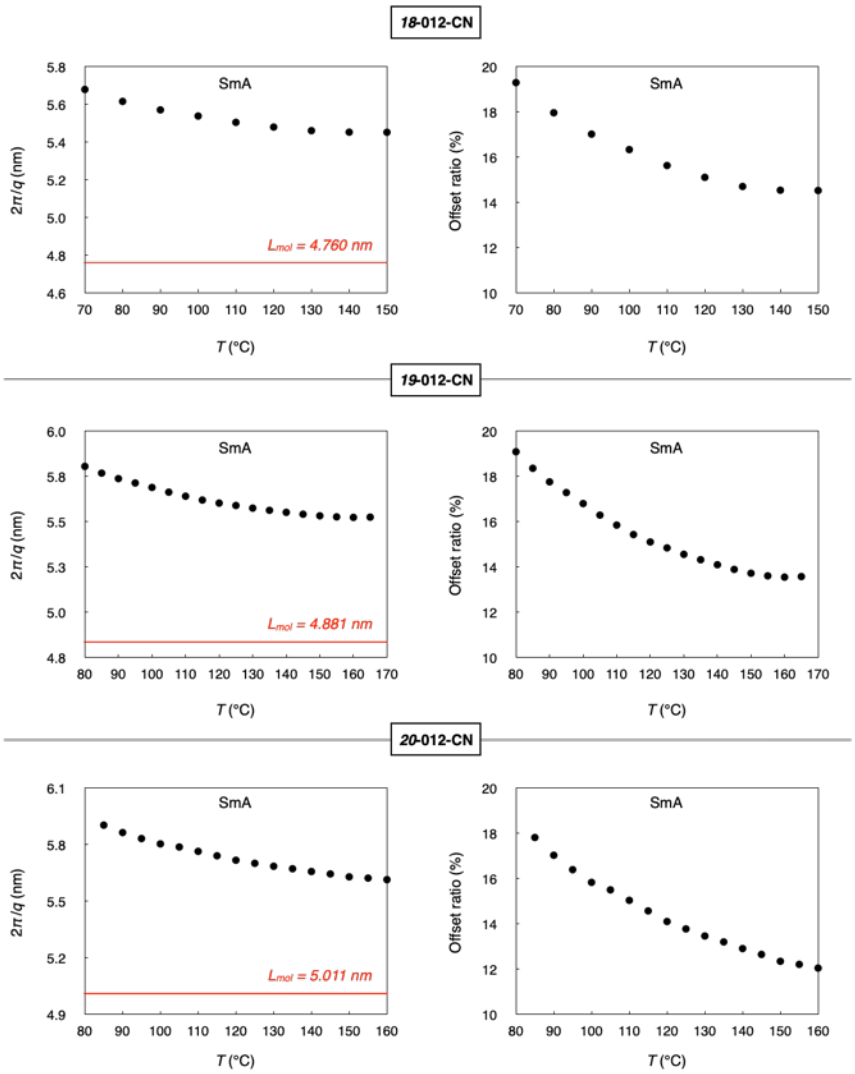
补充图 49 | ***11*-012-CN**（上）和 ***12*-012-CN**（下）的XRD数据集。



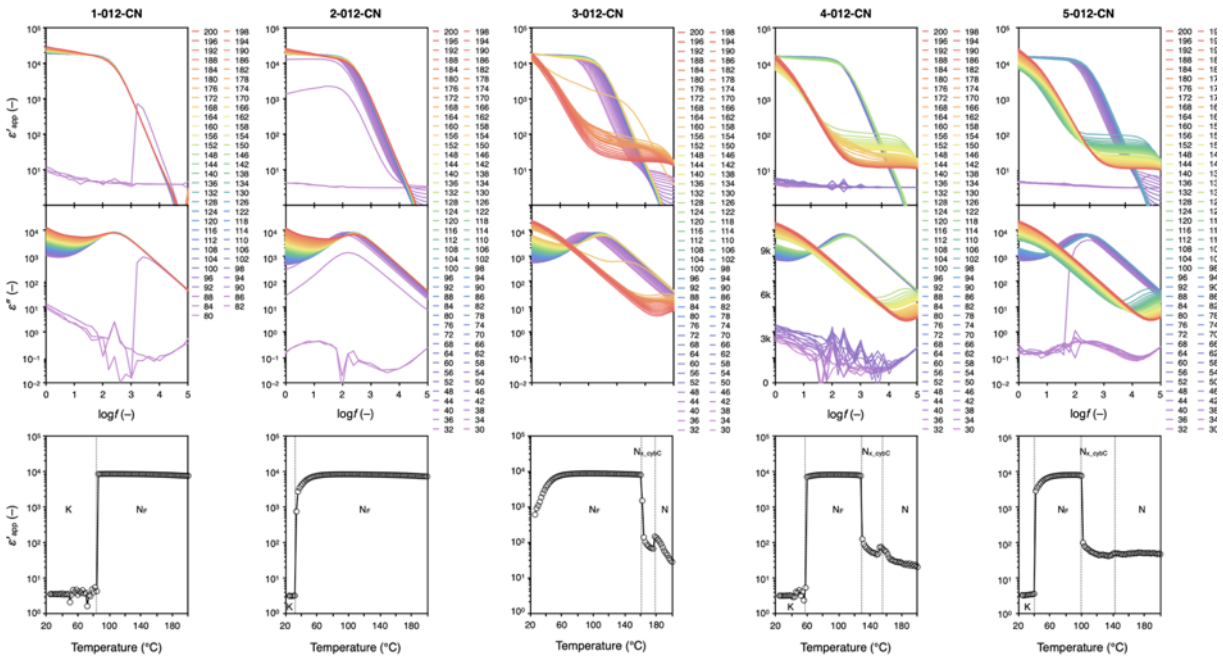
补充图 50 | *13*-012-CN 的XRD数据集（顶部）、***14*-012-CN**（中部）和***15*-012-CN**（底部）。



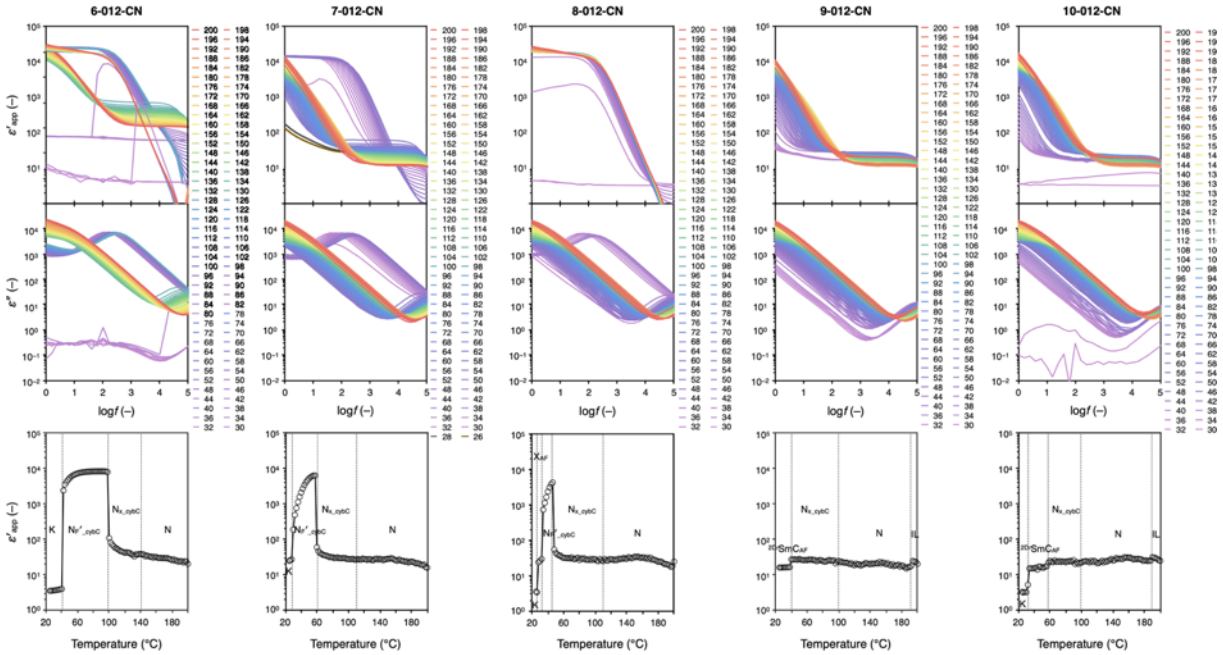
补充图 51 | *16*-012-CN（上）和***17*-012-CN**（下）的XRD数据集。



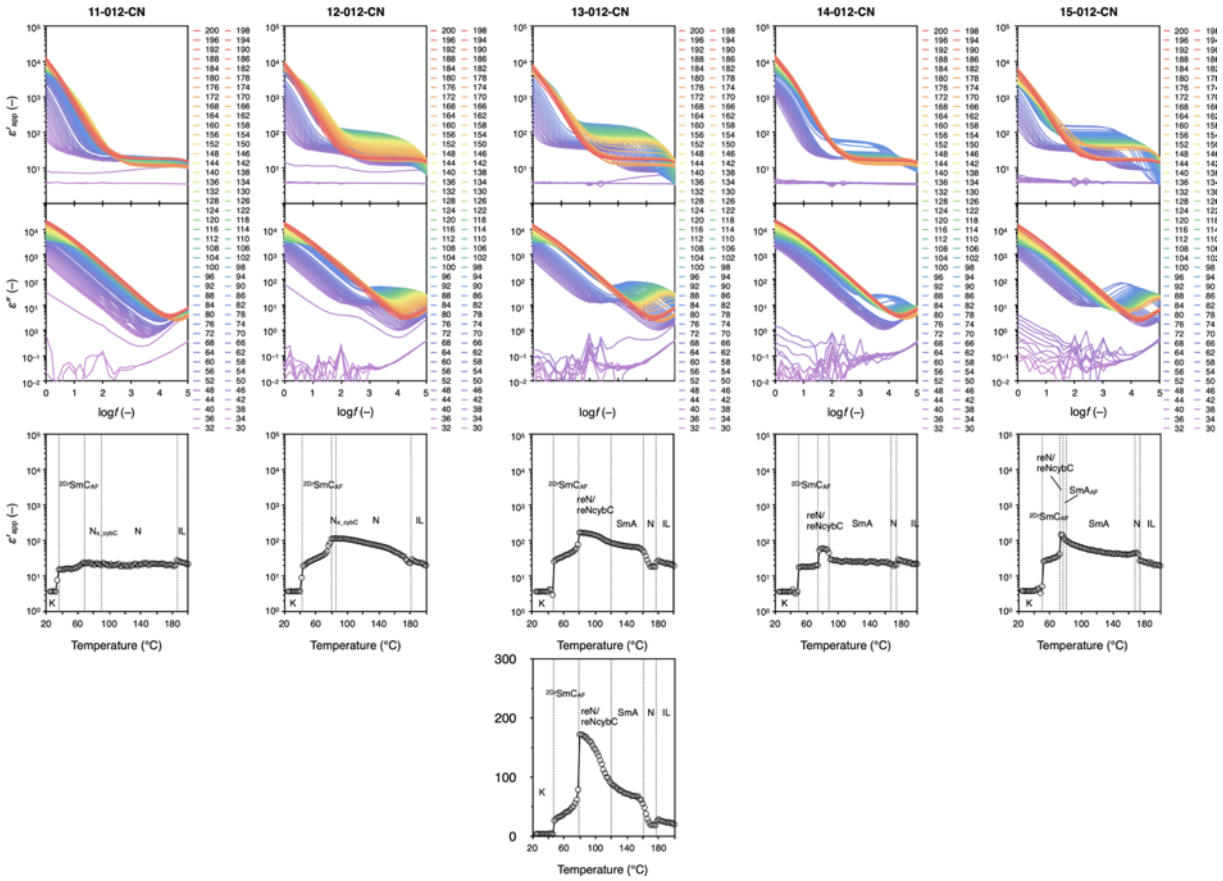
补充图 52 | *18*-012-CN（顶部）、***19*-012-CN**（中部）和***20*-012-CN**（底部）的XRD数据集。



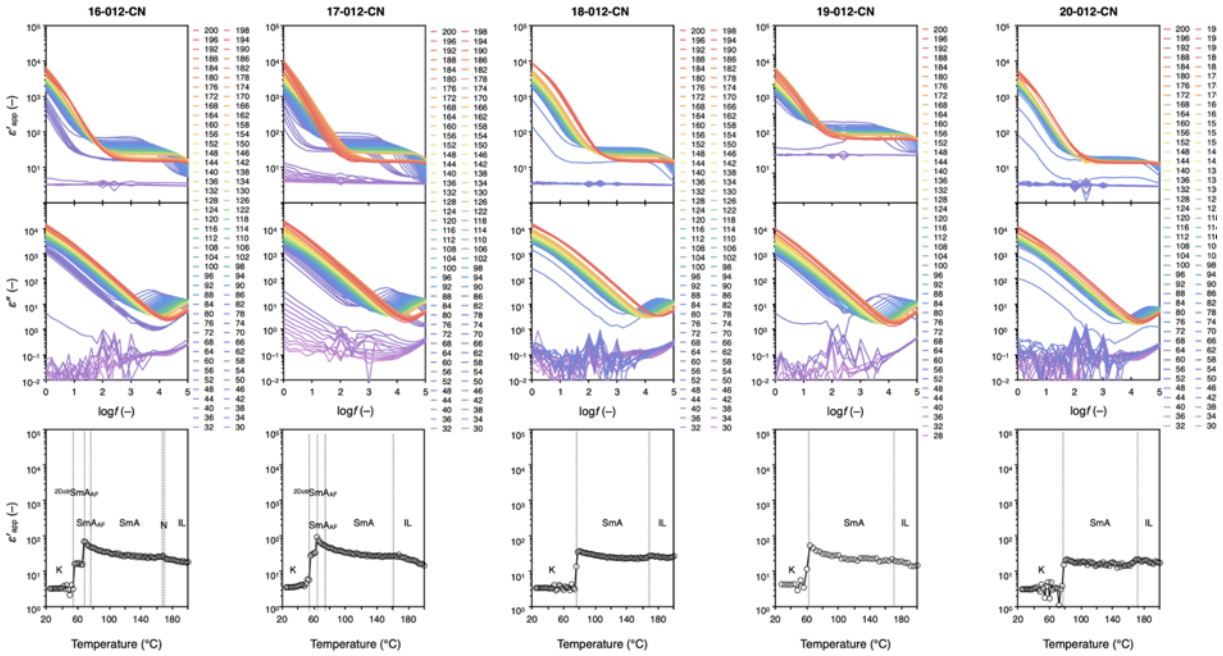
补充图 53 | n-***012-CN***（n = 1–5）的T（f = 400 Hz）对应的**BDS 光谱**和相对介电常数（ε'_{app}）。



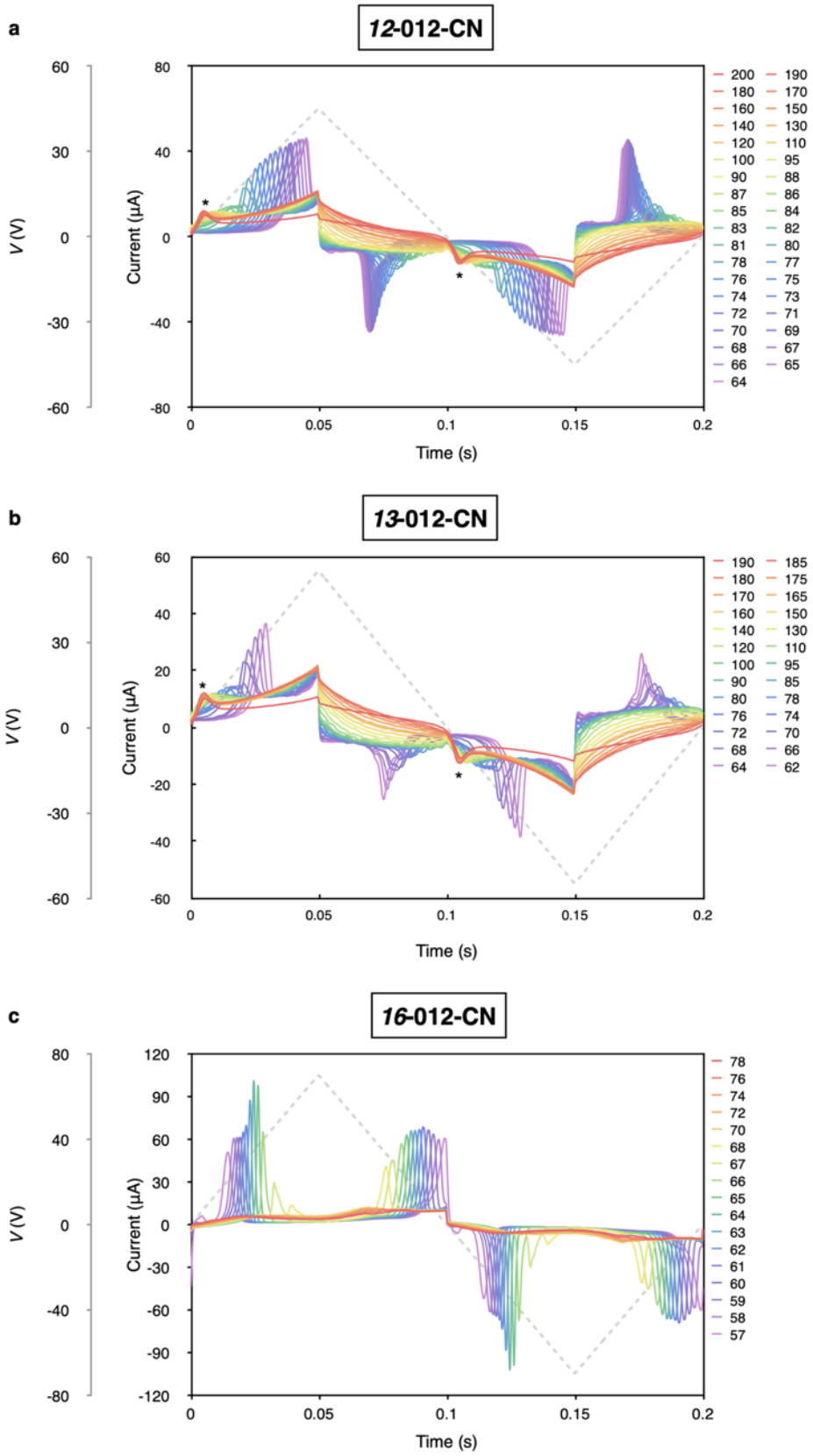
补充图 54 | n-***012-CN***（n = 6–10）的T（f = 400 Hz）与***n*-012-CN**的BDS 光谱和相对介电常数（$\varepsilon'_{\mathrm{app}}$）。



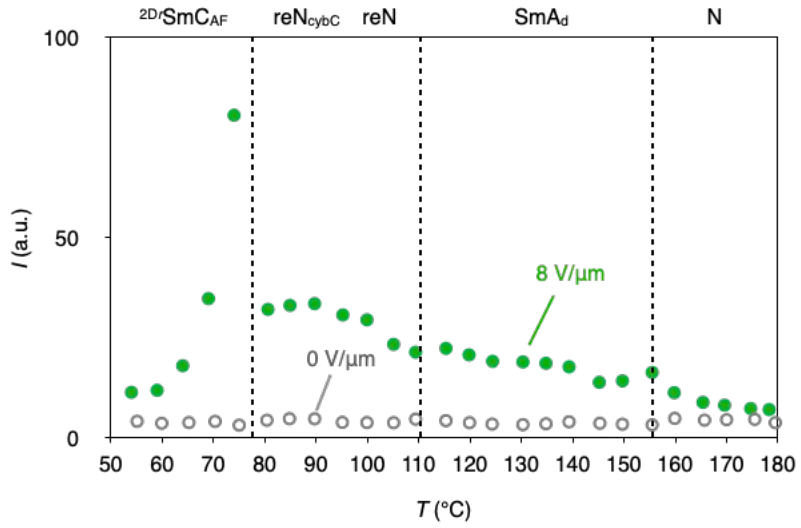
补充图 55 | n-***012-CN***（n = 11–15）的 BDS 光谱和相对介电常数（ε'_{app}）随*T*变化的关系（f = 400 Hz）。



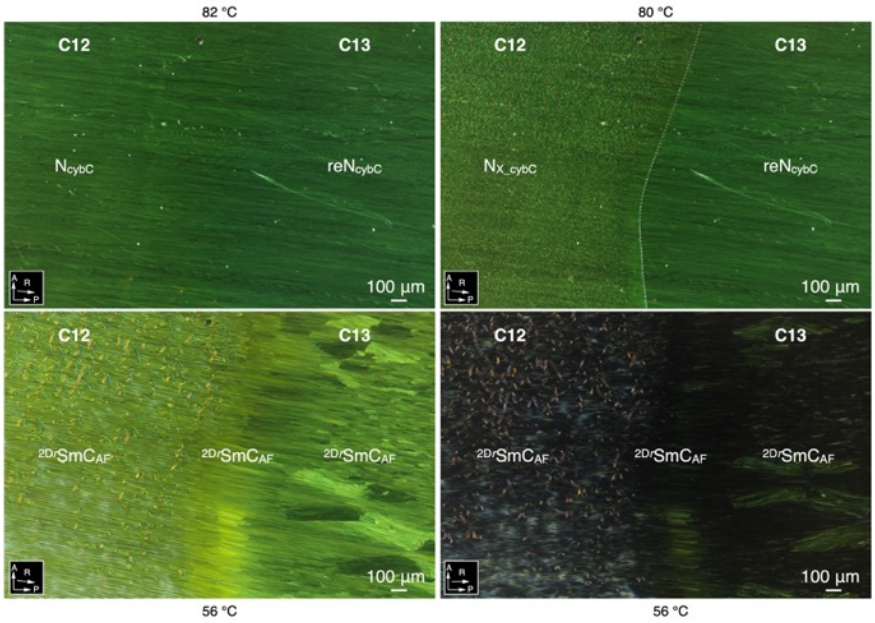
补充图 56 | BDS 光谱和相对介电常数（ε'_{app}）随T（f = 400 Hz）的变化，适用于***n*-012-CN**（n = 16–20）。



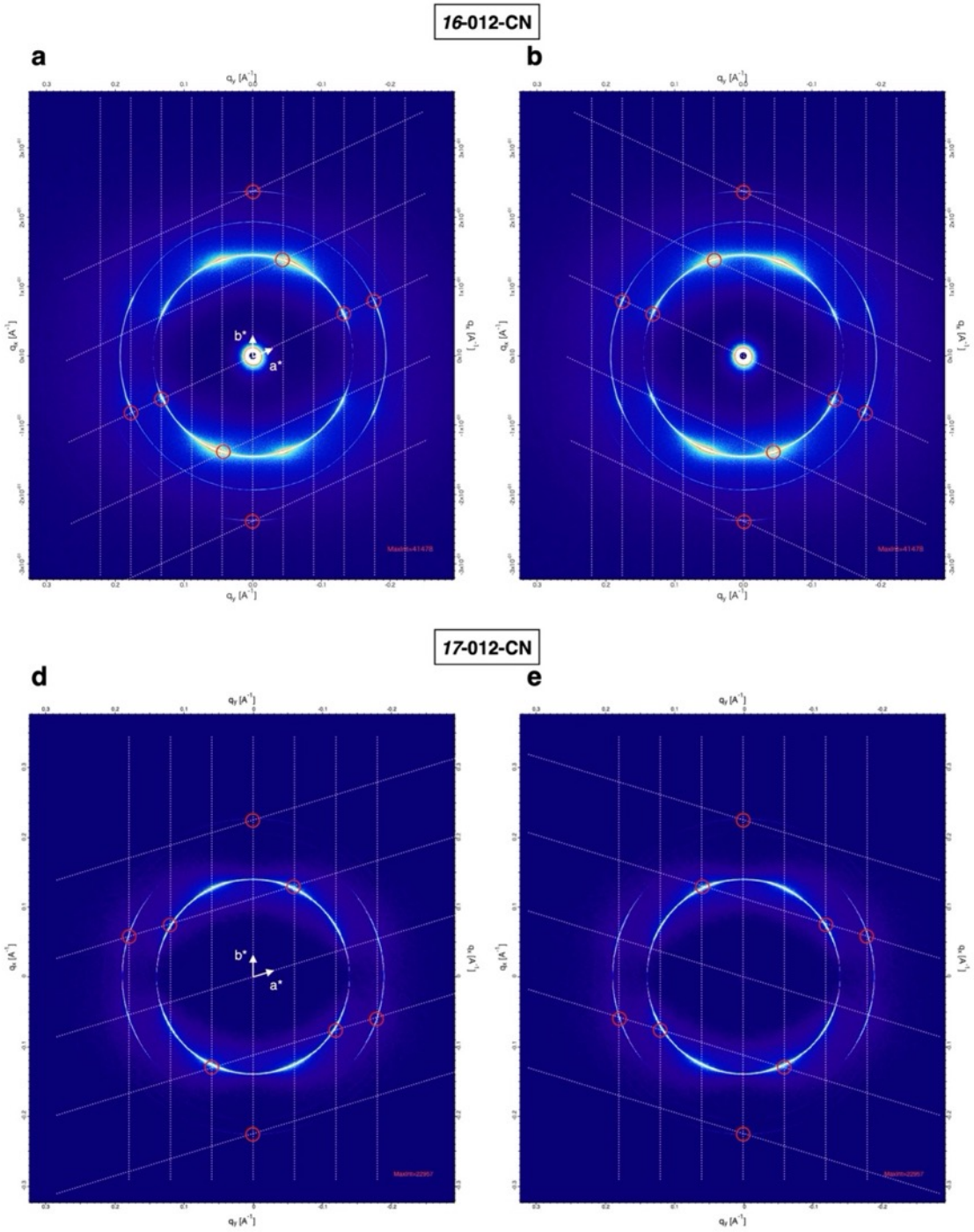
补充图57 | *12*-012-CN（a）、***13*-012-CN**（b）和***16*-012-CN**（c）的 PRC 数据。注：星号标记的峰可能是由离子迁移引起的，因为它从各向同性态出现，随后一直保留到重入向列相 $_{cybC}$ 相。



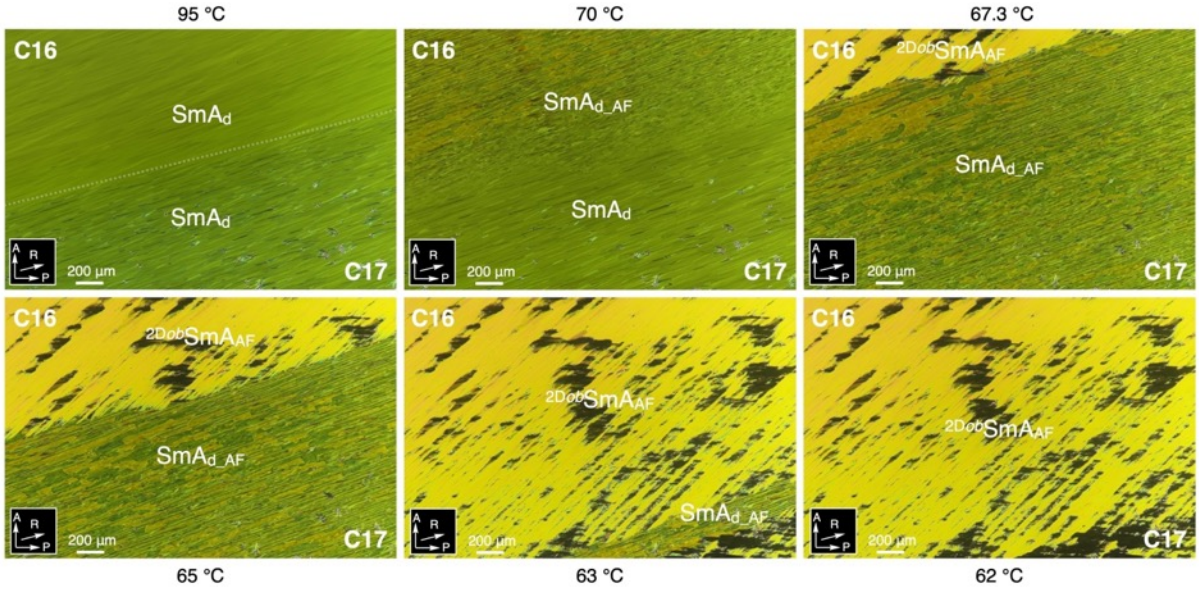
补充图58 | 13-012-CN 在零外加电场和*E*场（8.0 V μm^{-1}）下的温度依赖的二次谐波产生。由于低温下外加电场不足以诱导有效的极化翻转，$^{2}D_r$SmC$_{AF}$ 区间内的电场诱导的二次谐波信号有所降低。由于更高的场强会导致样品击穿，因此场强固定为 8 V μm^{-1} （176 V / 22 μm）。



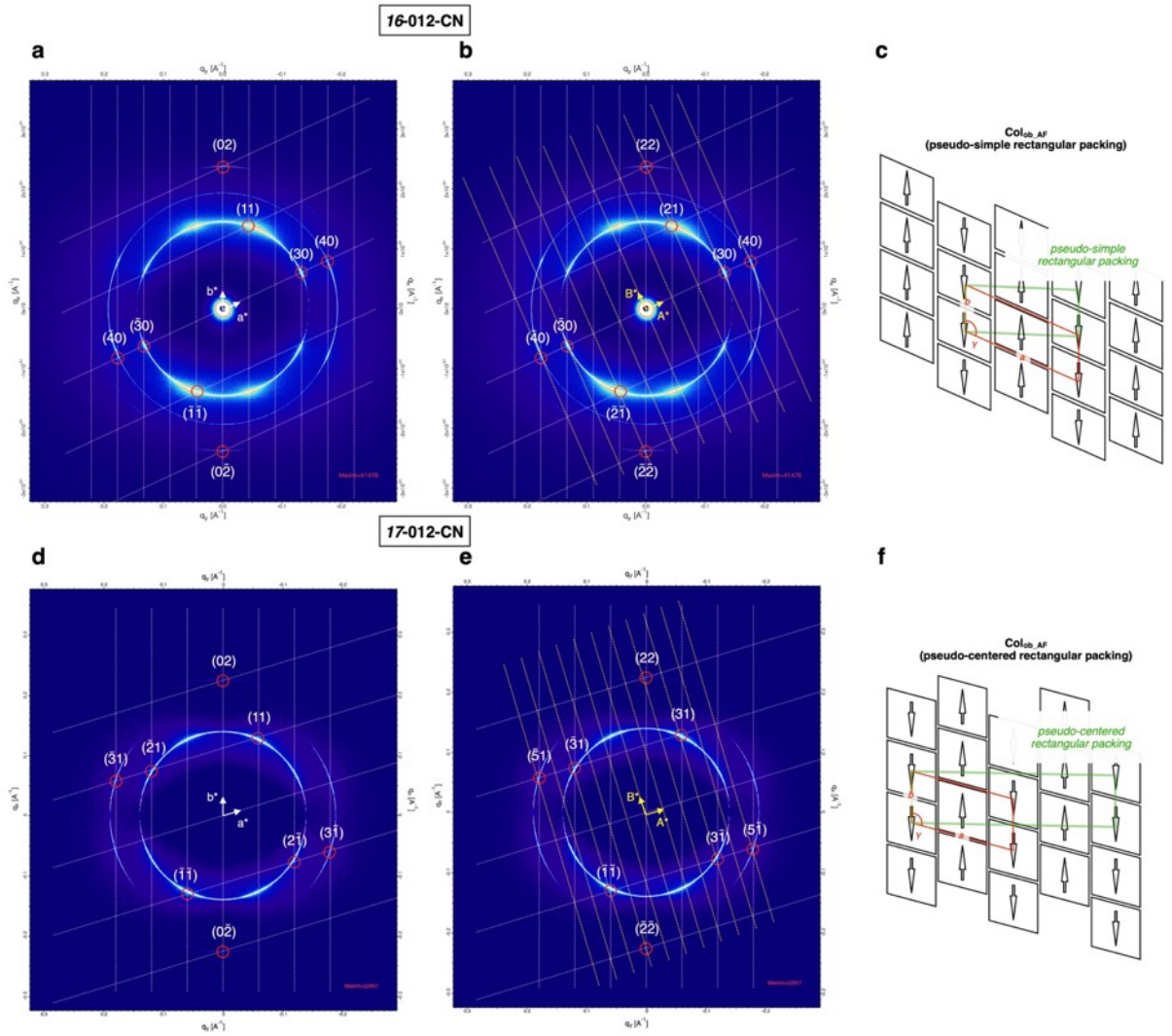
补充图。59 | 在 LC 单元中对***12*-012-CN**与***13*-012-CN**进行接触测试。



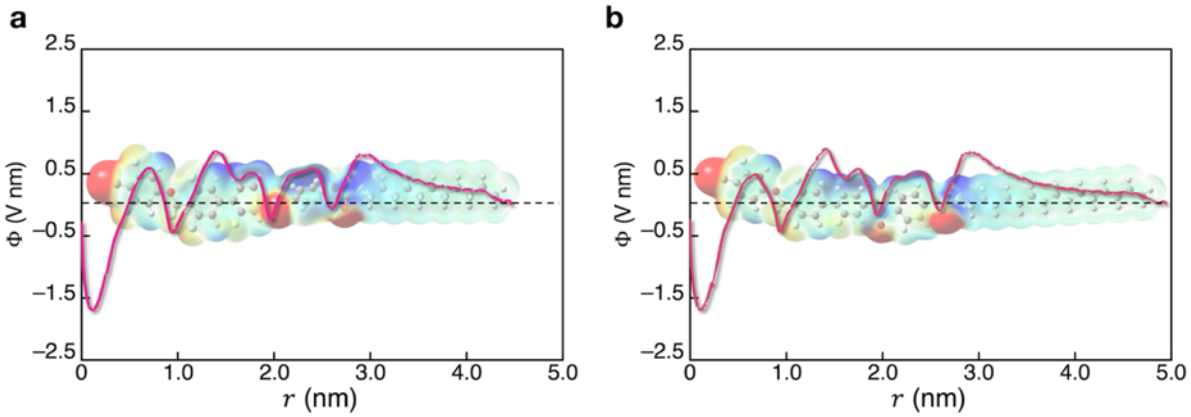
补充图 60 | 镜像相关斜二维晶格在 ***16*-012-CN** 和 ***17*-012-CN** 中的分畴指标化。(a、b) ***16*-012-CN** 在 64 °C 下的磁取向二维 SAXS 图样，显示了与两个镜像相关取向畴相对应的倒易晶格。(d、e) ***17*-012-CN** 在 59 °C 下的相应分析。每组面板均显示相同的衍射图样，并分别为每个取向畴展示指标化衍射峰和倒易晶格辅助线。来自两个取向畴的衍射斑点分别独立处理，以避免在同一晶格中混用其指标。



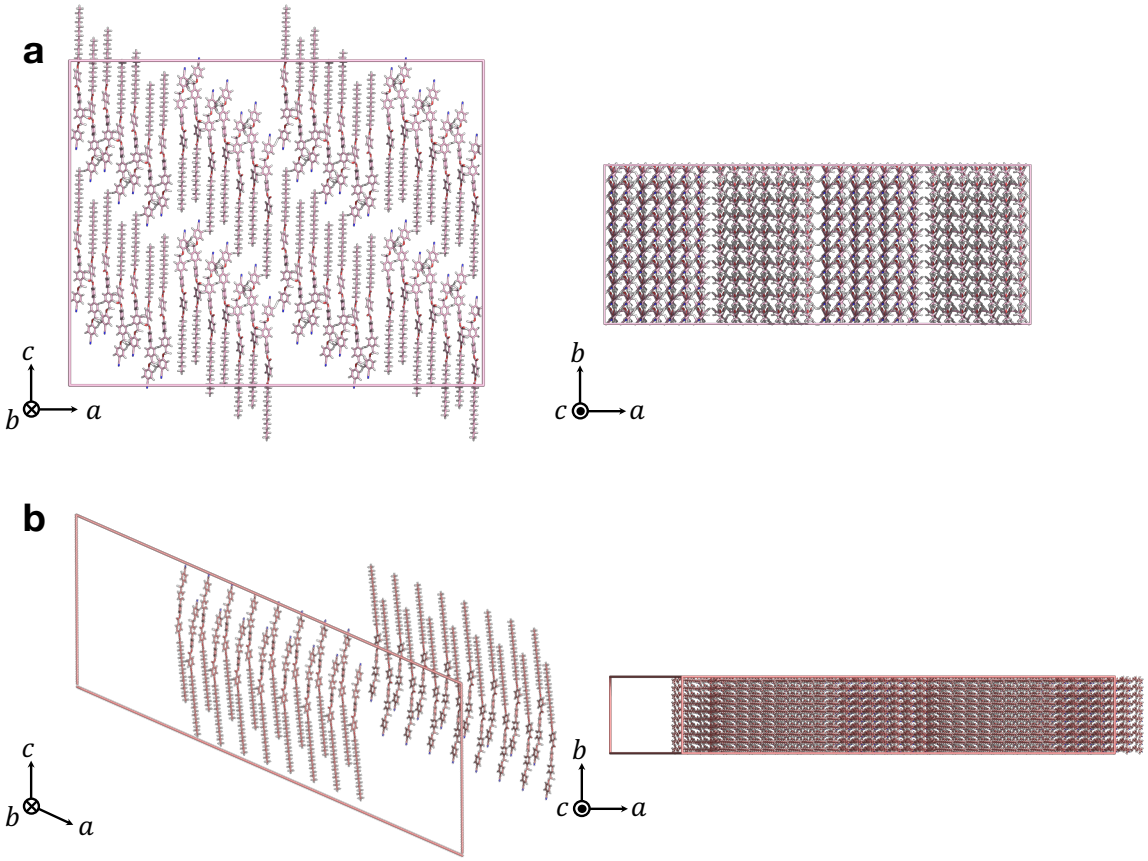
补充　图。61 | 在 LC 单元中对***16*-012-CN**与***17*-012-CN**进行接触测试。



补充图 62 | 16 ***-012-CN*** 和 **17*-012-CN*** 中斜Col_{ob_AF} 晶格的伪矩形表示。(a、d) 分别为在 64 °C下的***16*-012-CN**和在59 °C下的***17*-012-CN**，使用原始斜晶胞进行指标化的磁取向二维 SAXS 图样。(b、e) 通过基变换得到近似正交的晶胞表示后，对相应图样重新进行指标化。变换后的晶格角分别为***16*-012-CN**的$\Gamma \approx 90.0°$和***17*-012-CN**的$\Gamma \approx 90.0°$，分别对应伪简单矩形表示和伪中心矩形表示。(c、f) 展示两种晶格表示的拟议极性柱堆积模型。变换方程、晶格参数和衍射指标对应关系见补充说明 2。

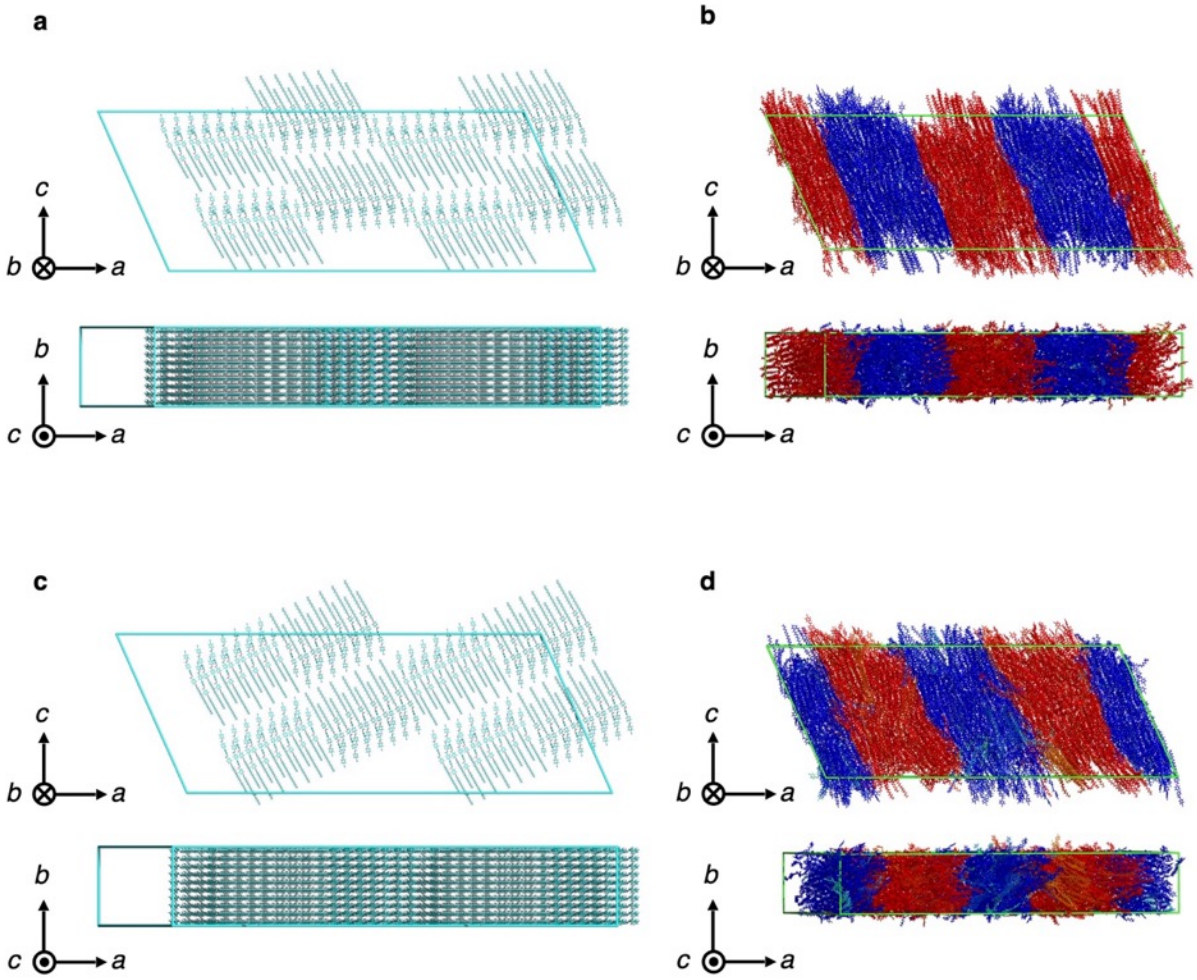


补充图 63 | 3D ESP 表面以及由此得到的***12*-012-CN**（a）和***16*-012-CN** （b）的一维纵向ESP轮廓。

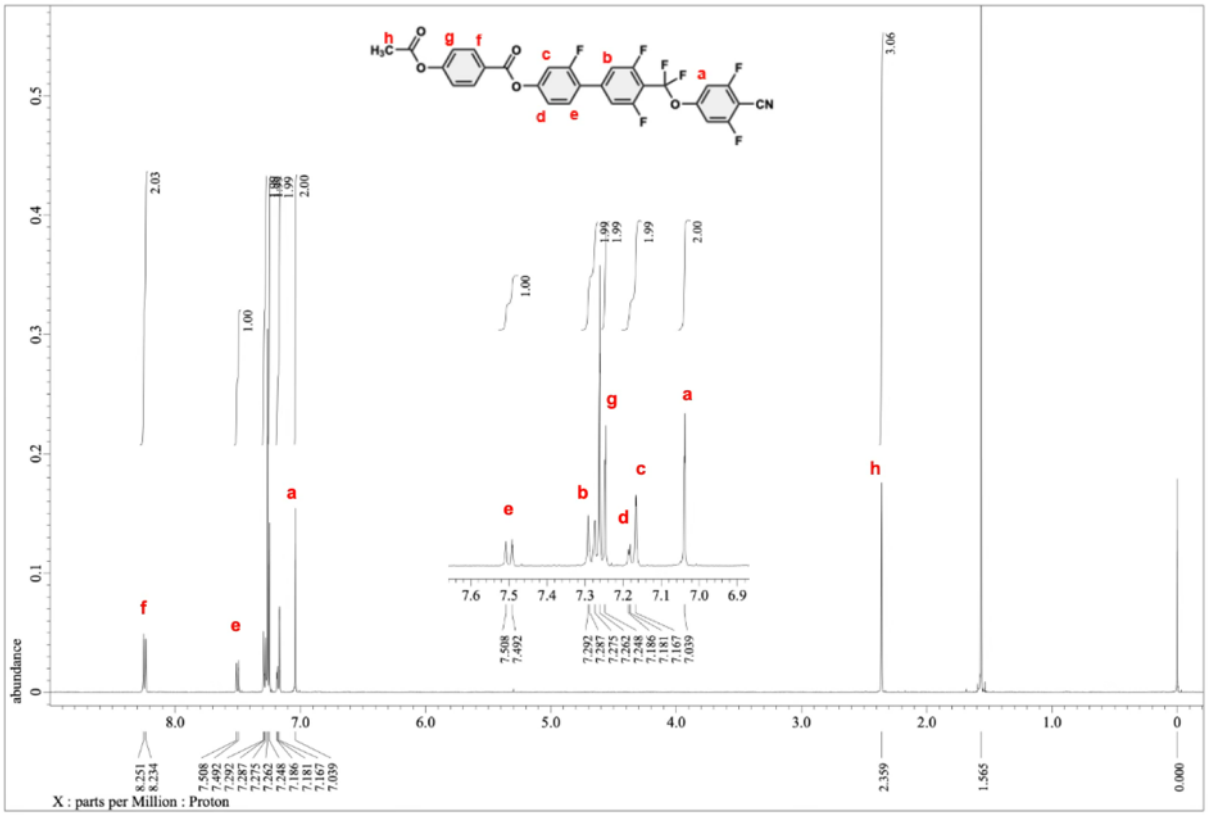


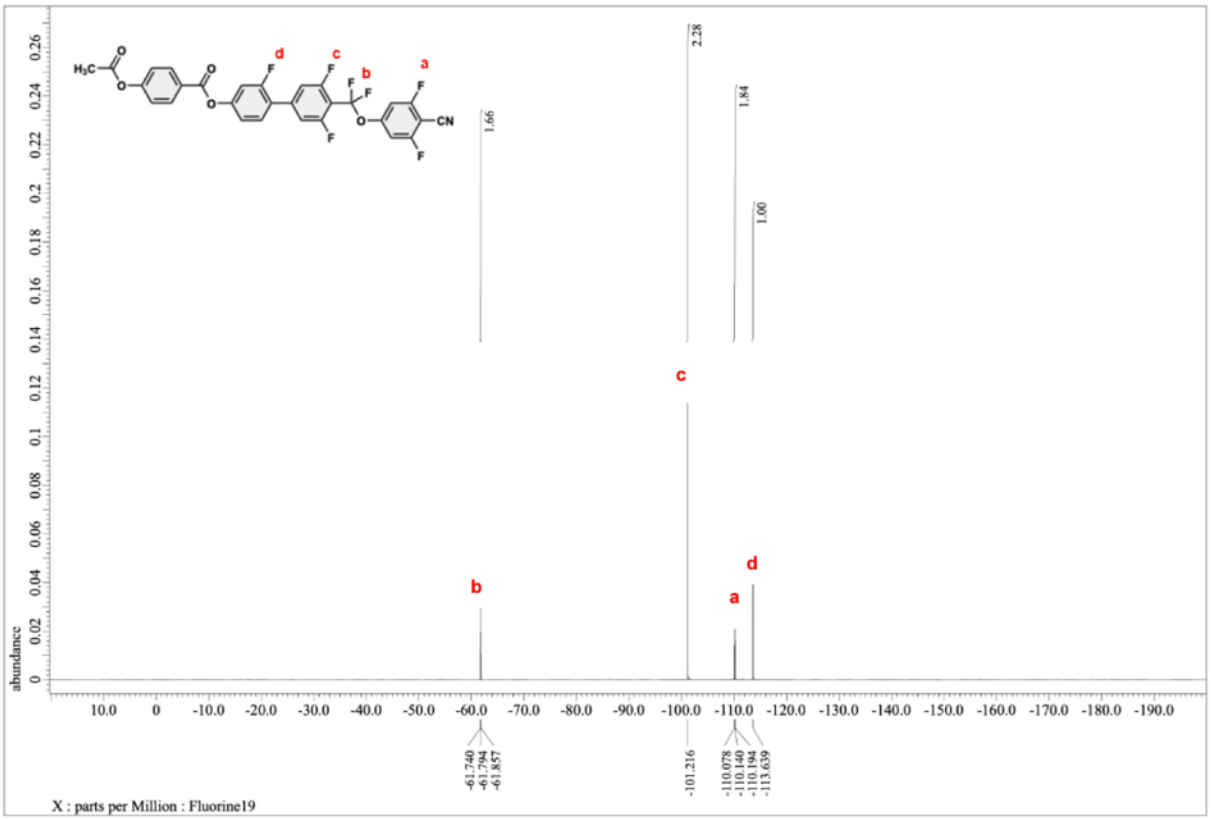
补充图 64 | *12*-012-CN（a）和***16*-012-CN**（b）全原子分子动力学模拟的初始构型。初始极性柱采用初始 SmC 型堆积，***12*-012-CN**每个柱段含 7 个分子，角度为 $\beta = 38°$；***16*-012-CN**每个柱段含 16 个分子，角度为 $\beta = 19°$。

3

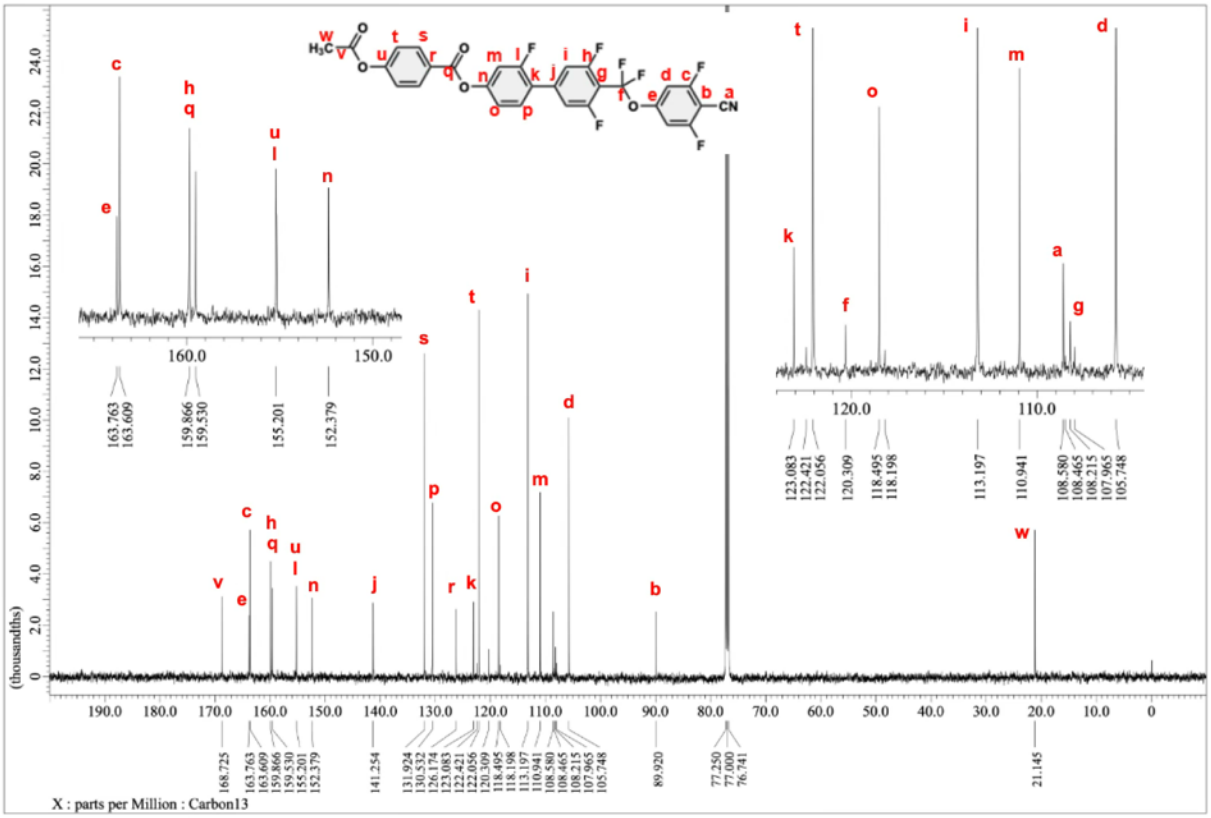


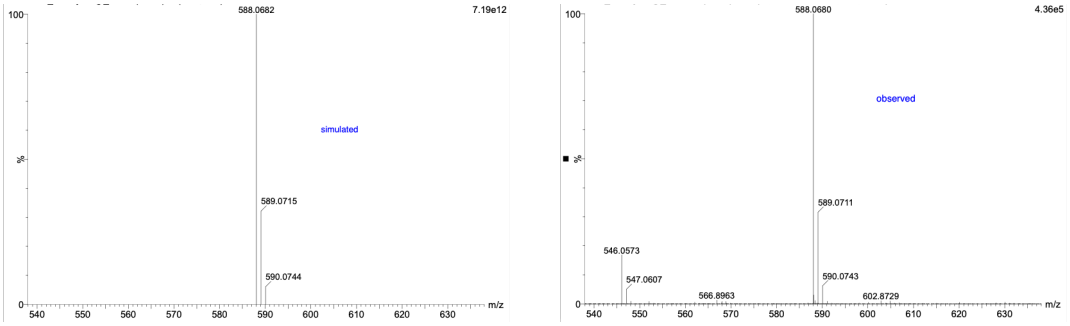
补充图 65 | 初始分子堆积对***16*-012-CN**平衡后极性柱排列的影响。初始构型分别包含每个柱段 14 个分子，并采用 SmC 型（β= 19°）（a）和 SmA 型（β = 0°）（c）堆积。（b、d）在 335 K 下平衡 100 ns 后对应的分子动力学快照。红色和蓝色表示极化方向相反的柱。



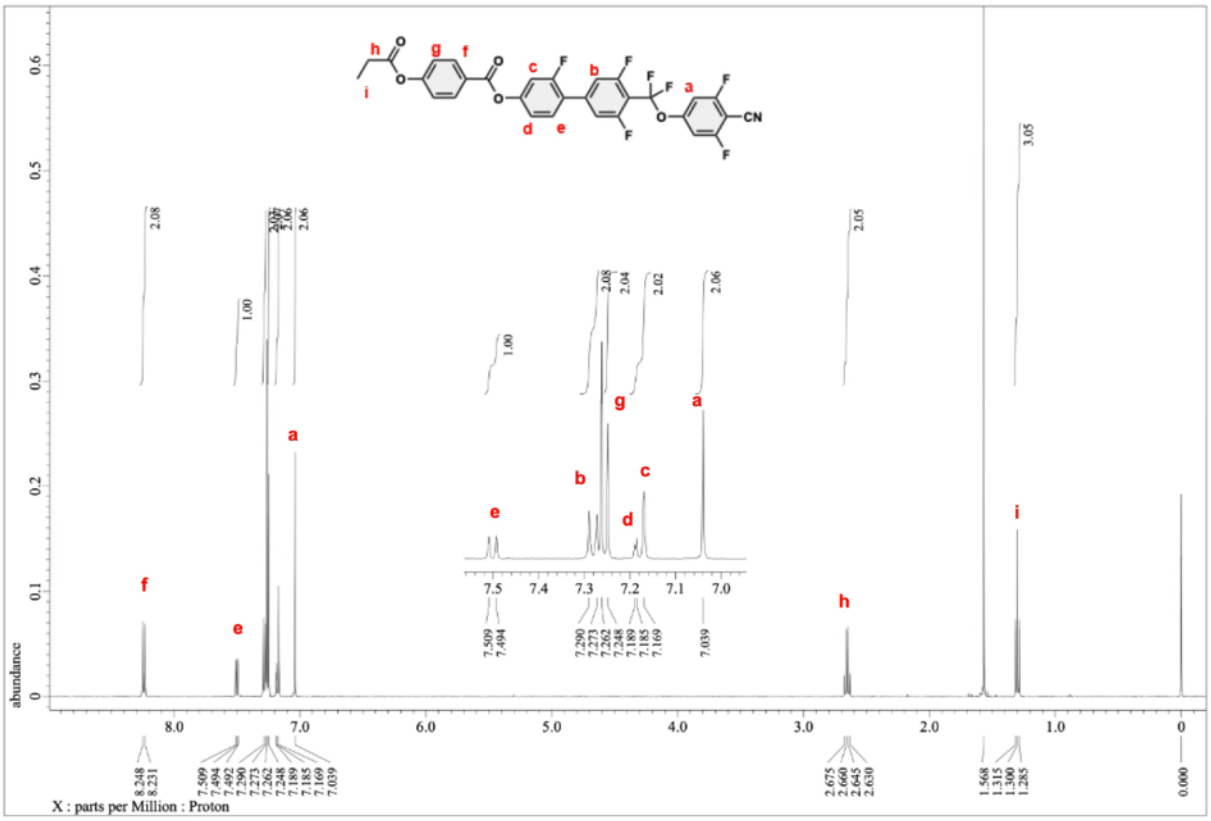


补充图 66 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的***1*-012-CN**核磁共振谱。



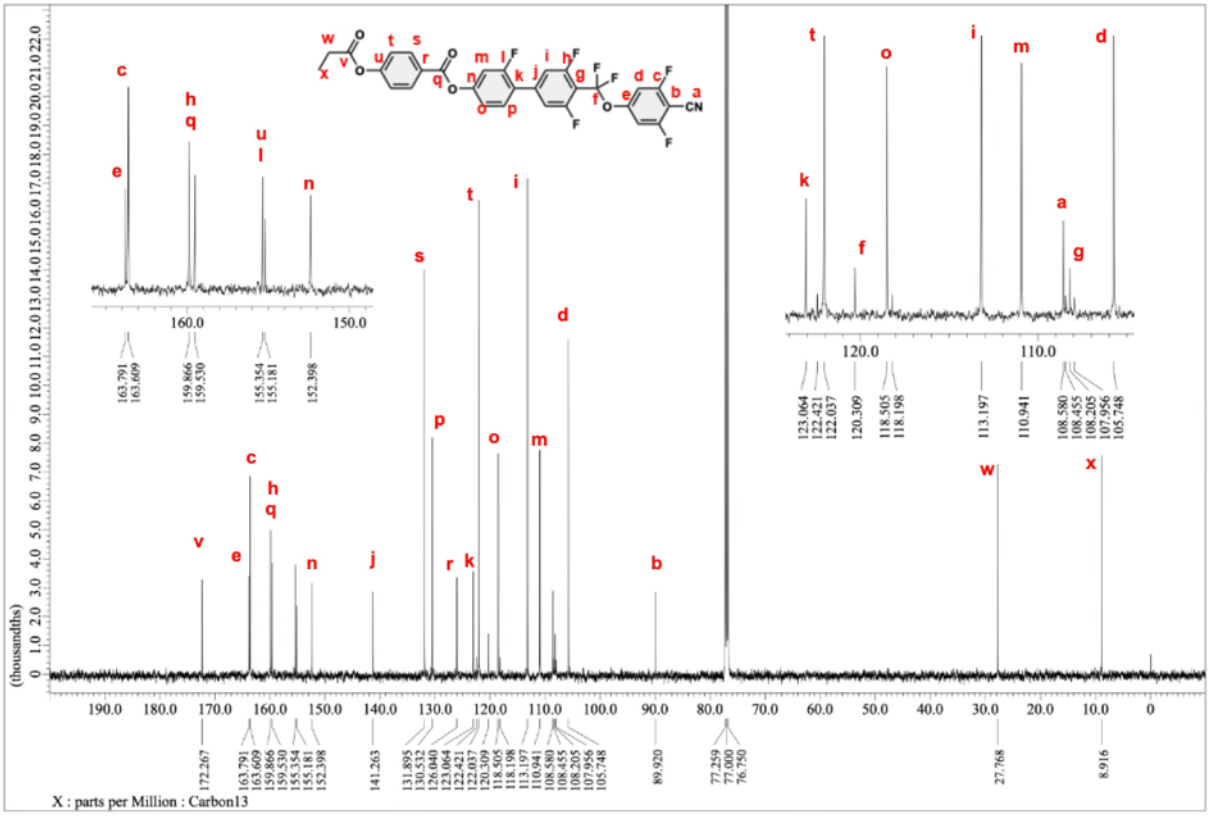


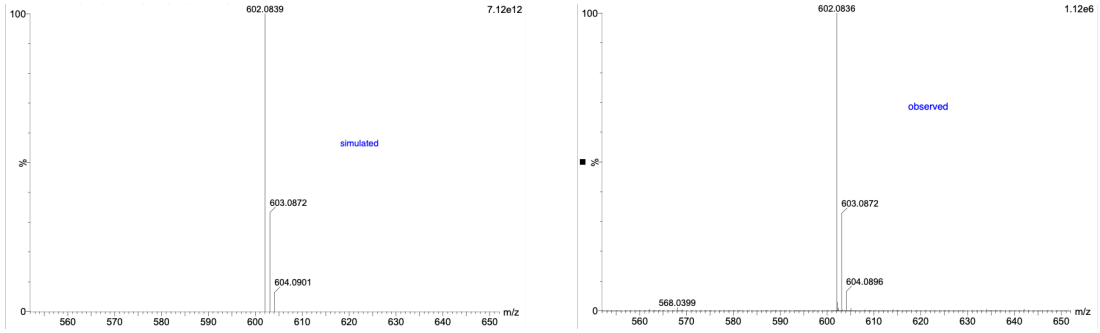
补充图 67 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应于***1*-012-CN**。



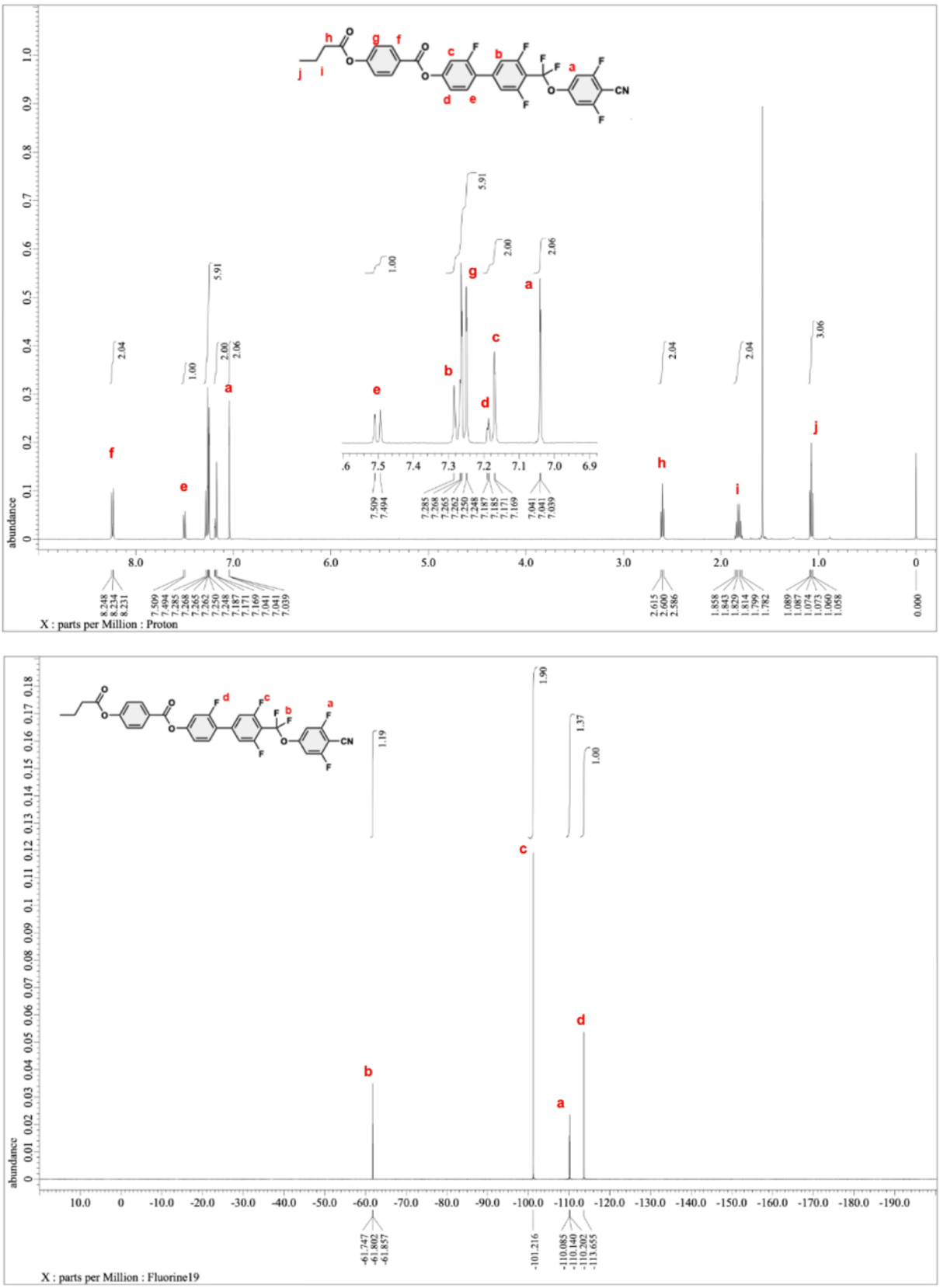


补充图 68 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的***2*-012-CN**核磁共振谱。

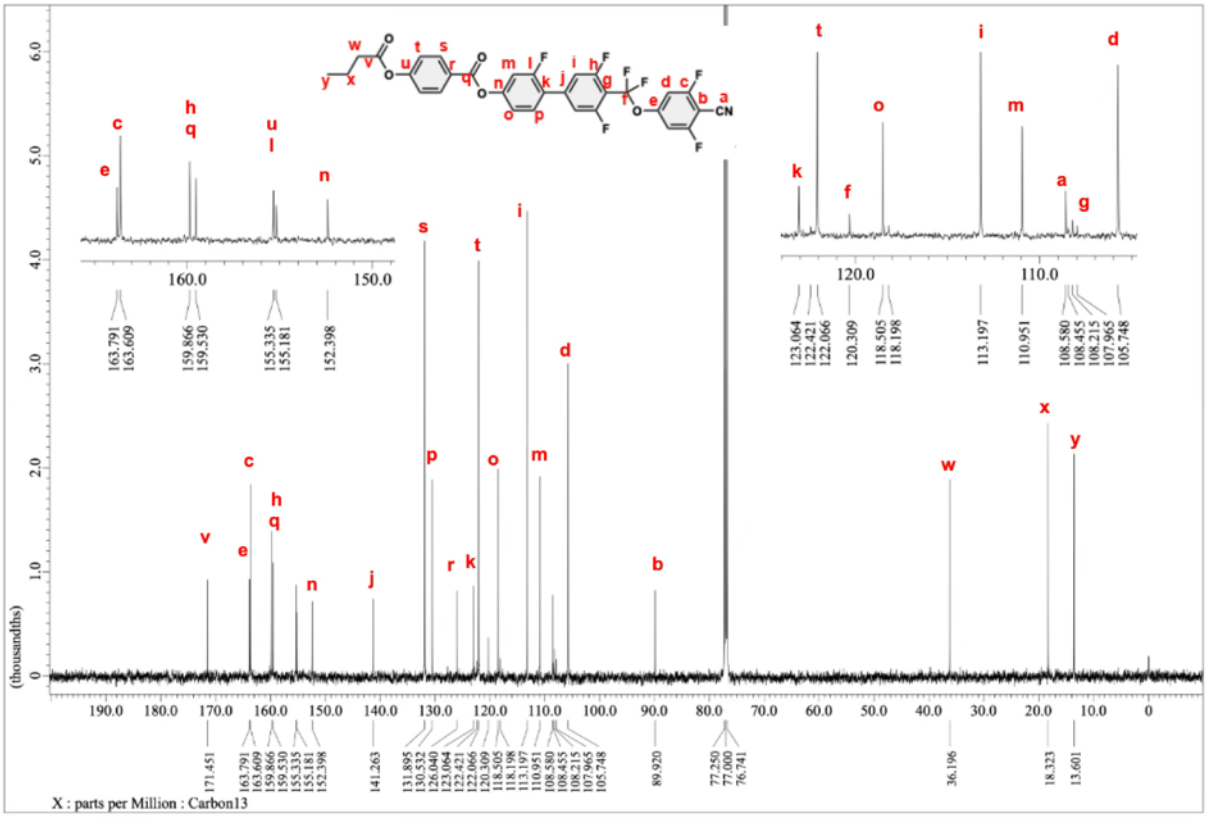


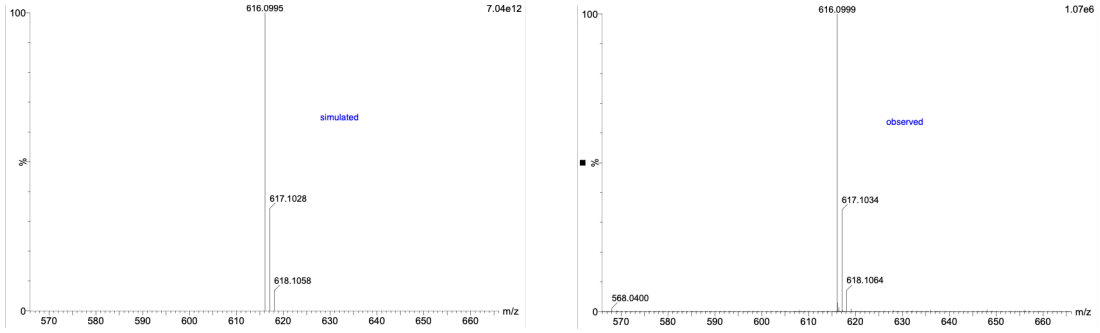


补充图 69 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应于***2*-012-CN**。

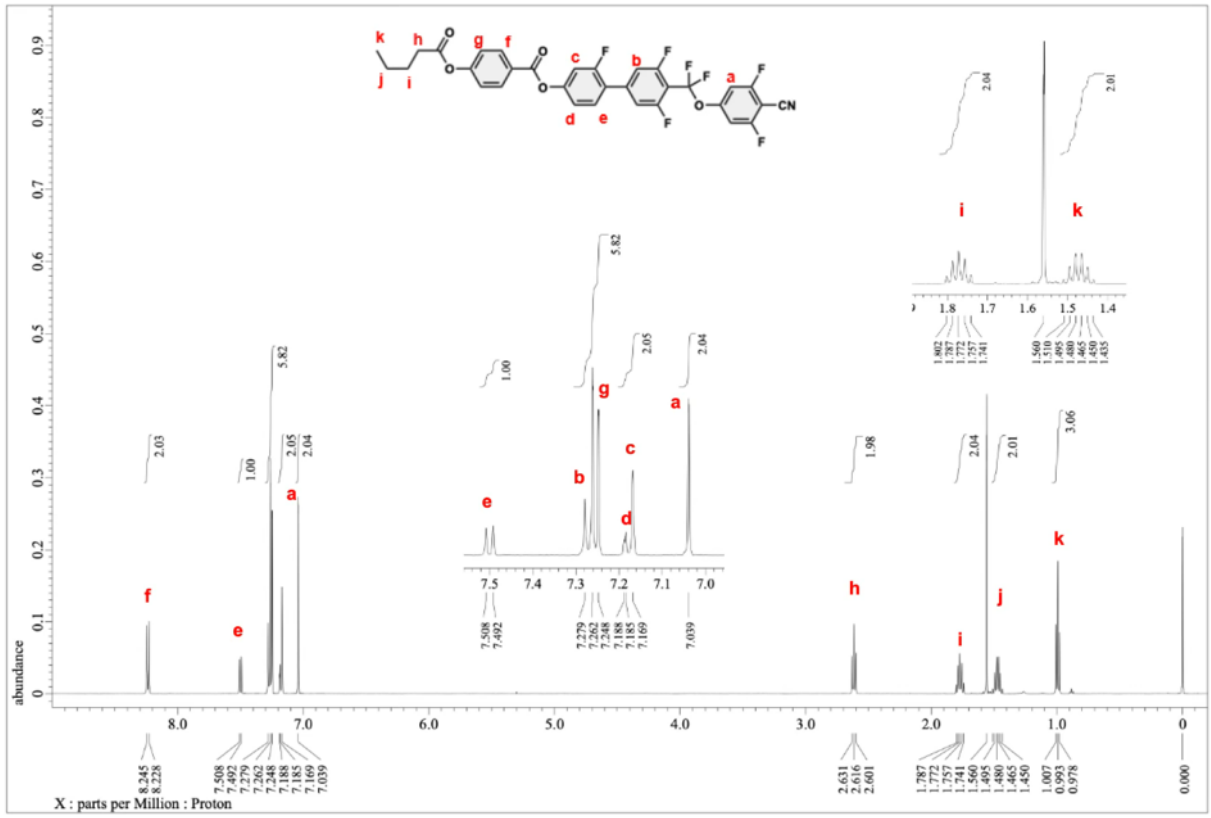


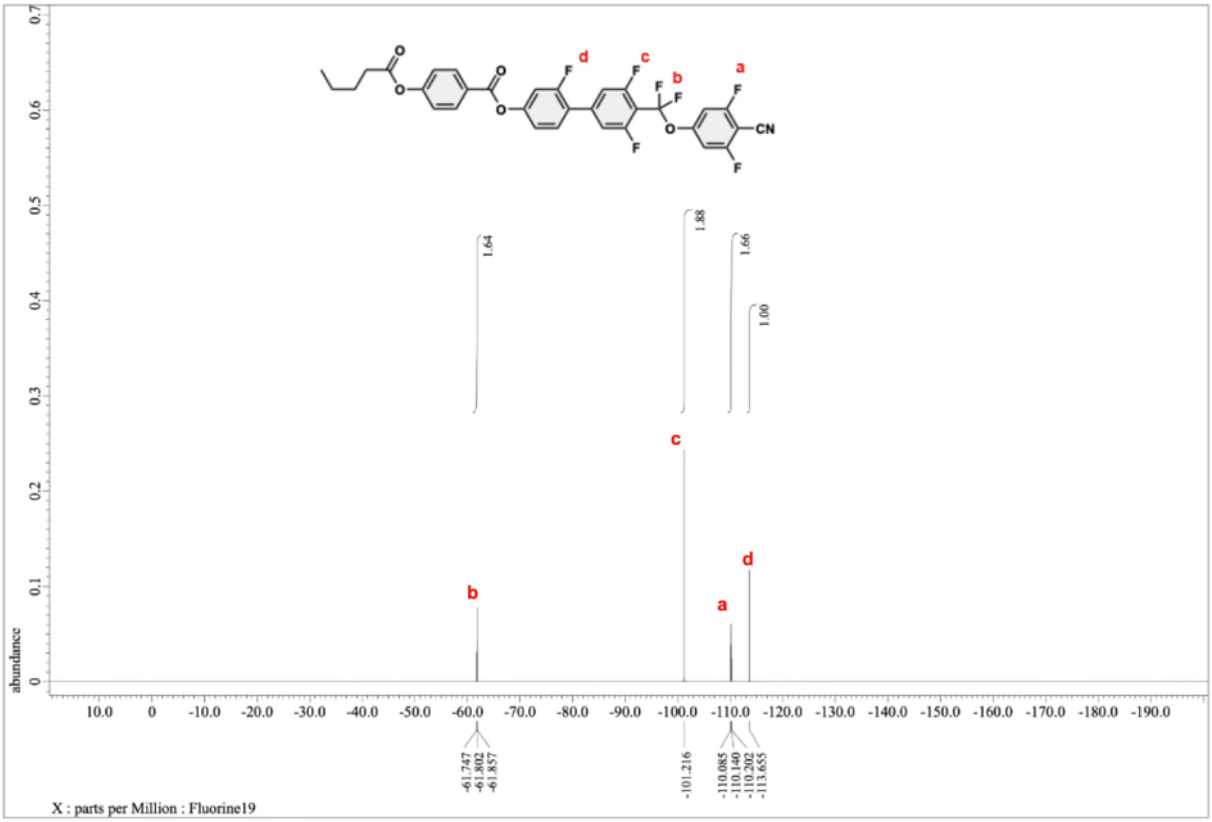
补充 **图。70 |** $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，针对 ***3*-012-CN**。



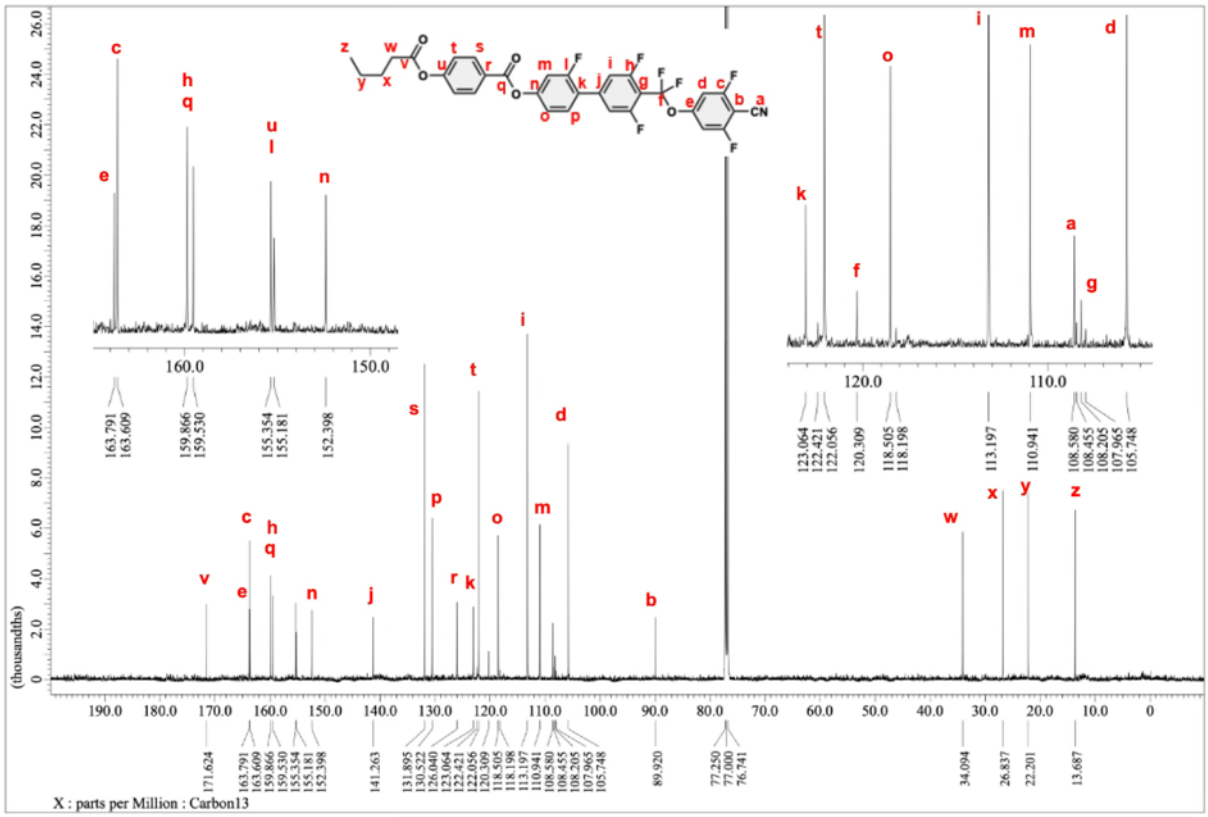


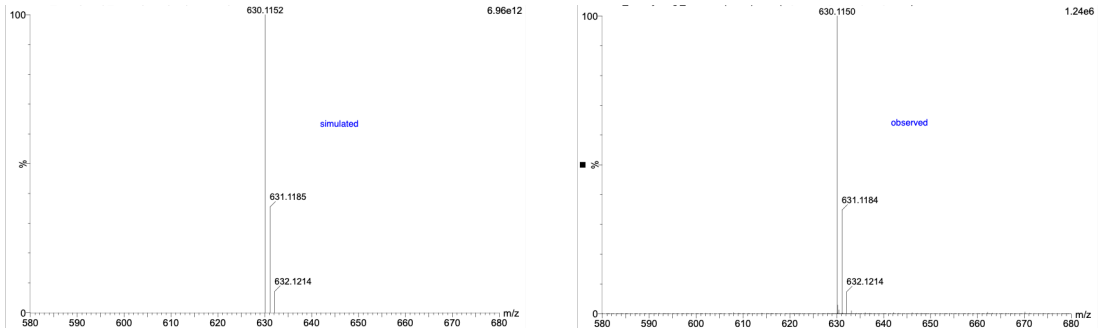
补充图 71 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下）：***3*-012-CN**。



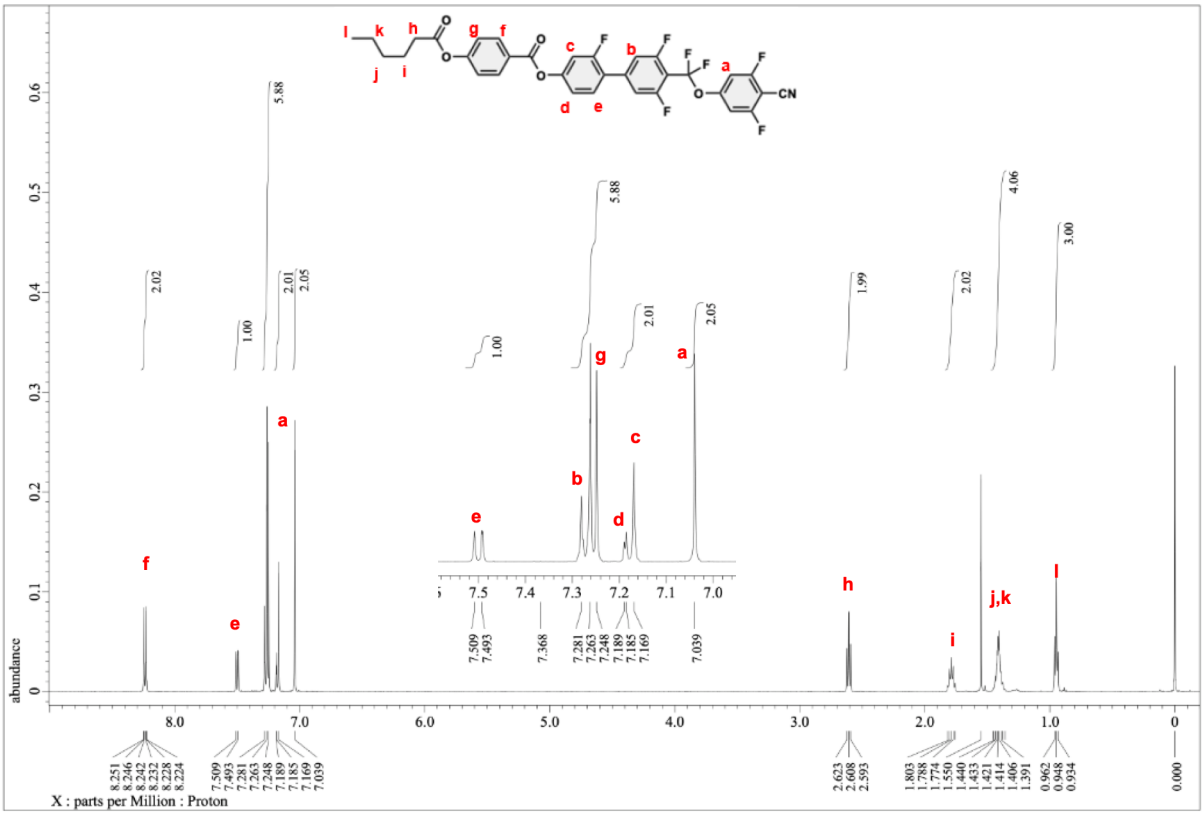


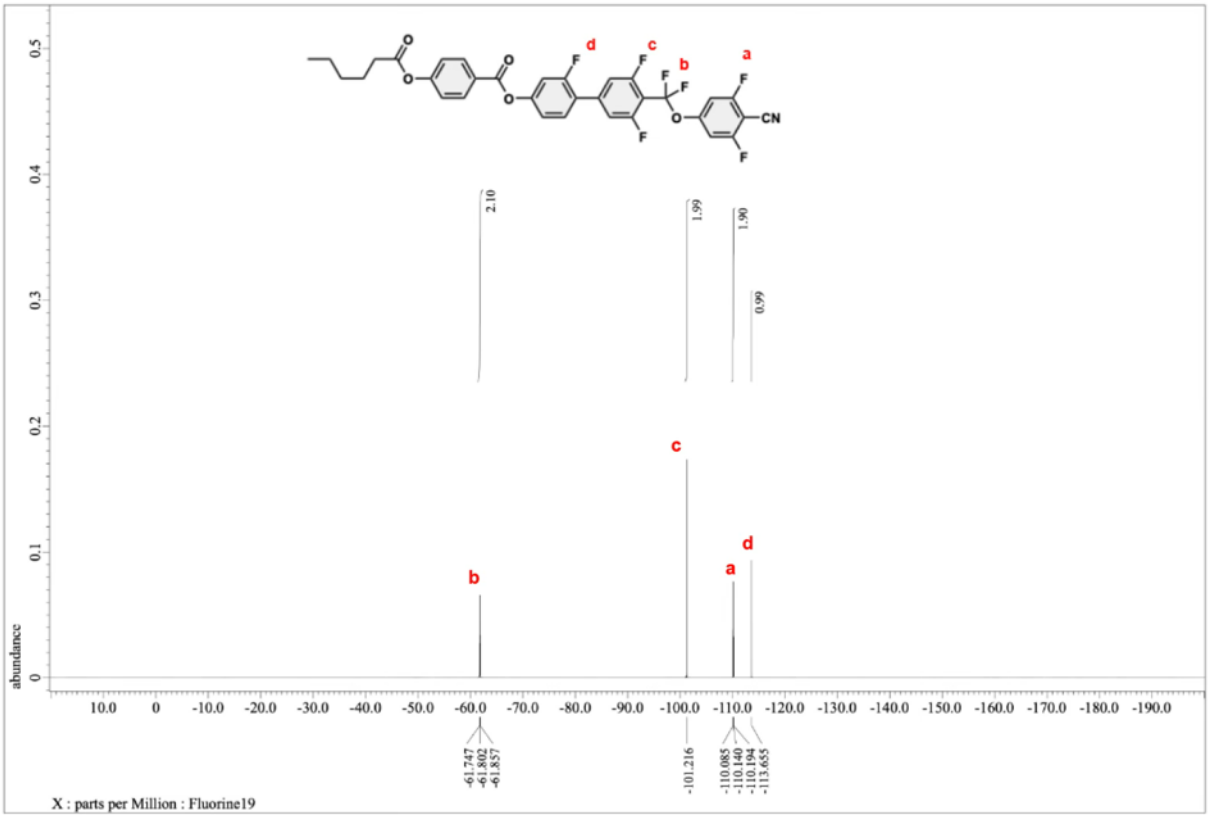
补充　　图。 72 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，适用于*4*-012-CN。



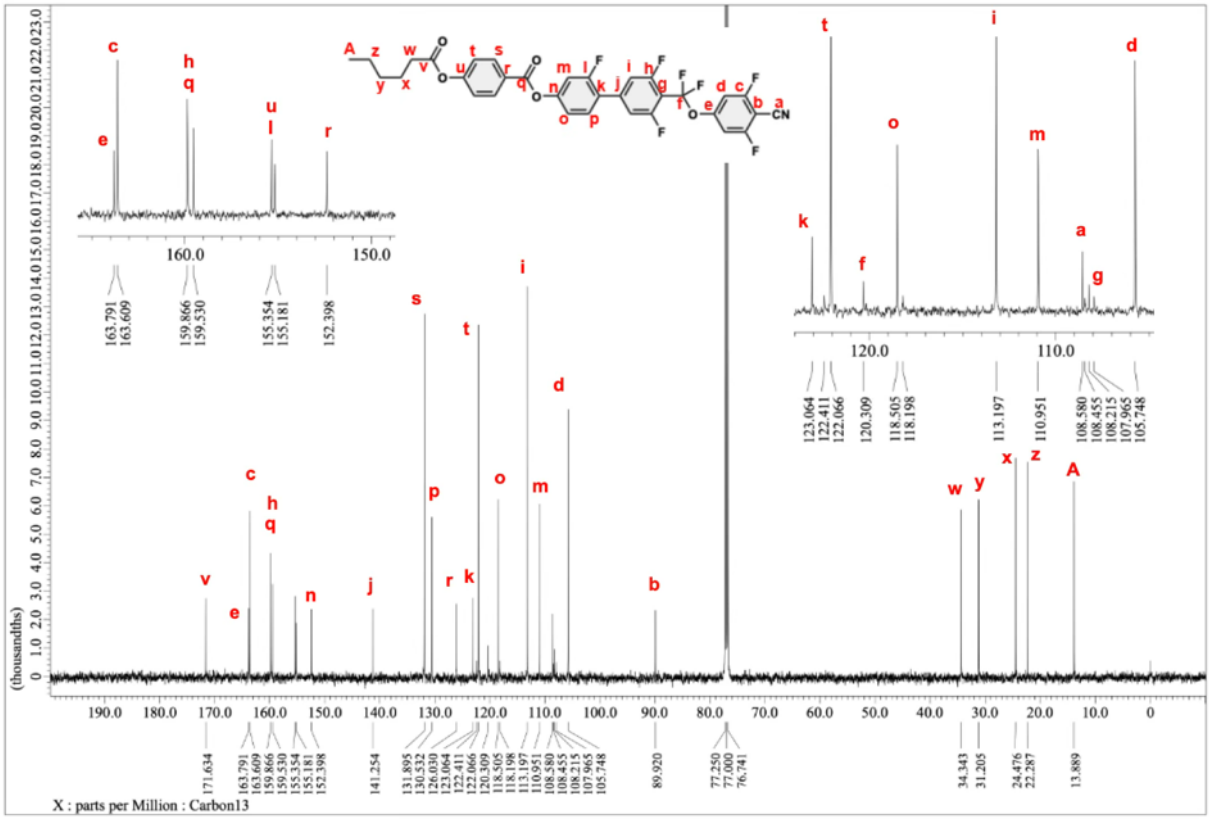


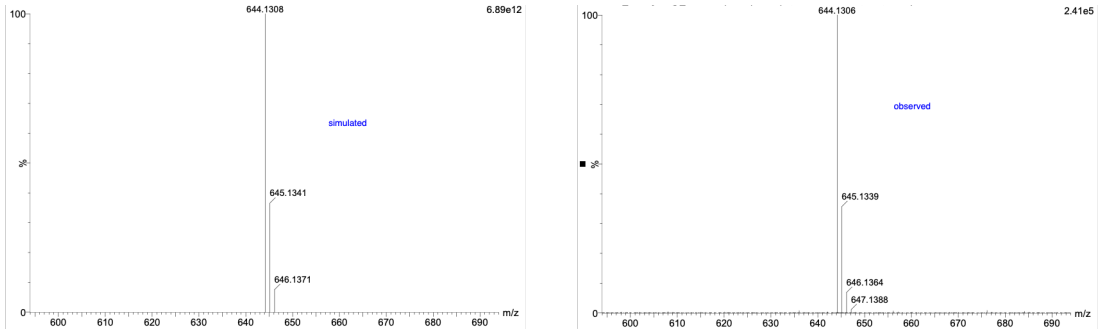
补充图 73 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应 ***4*-012-CN**。



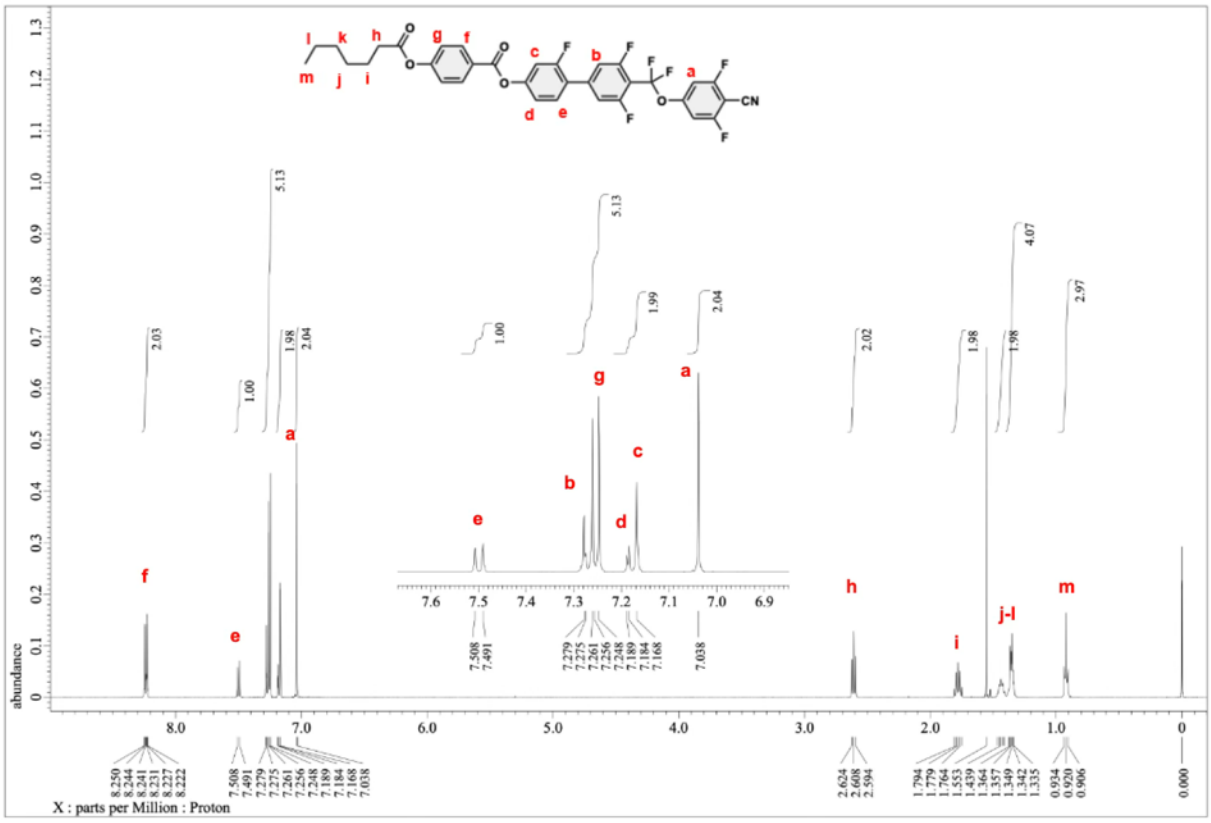


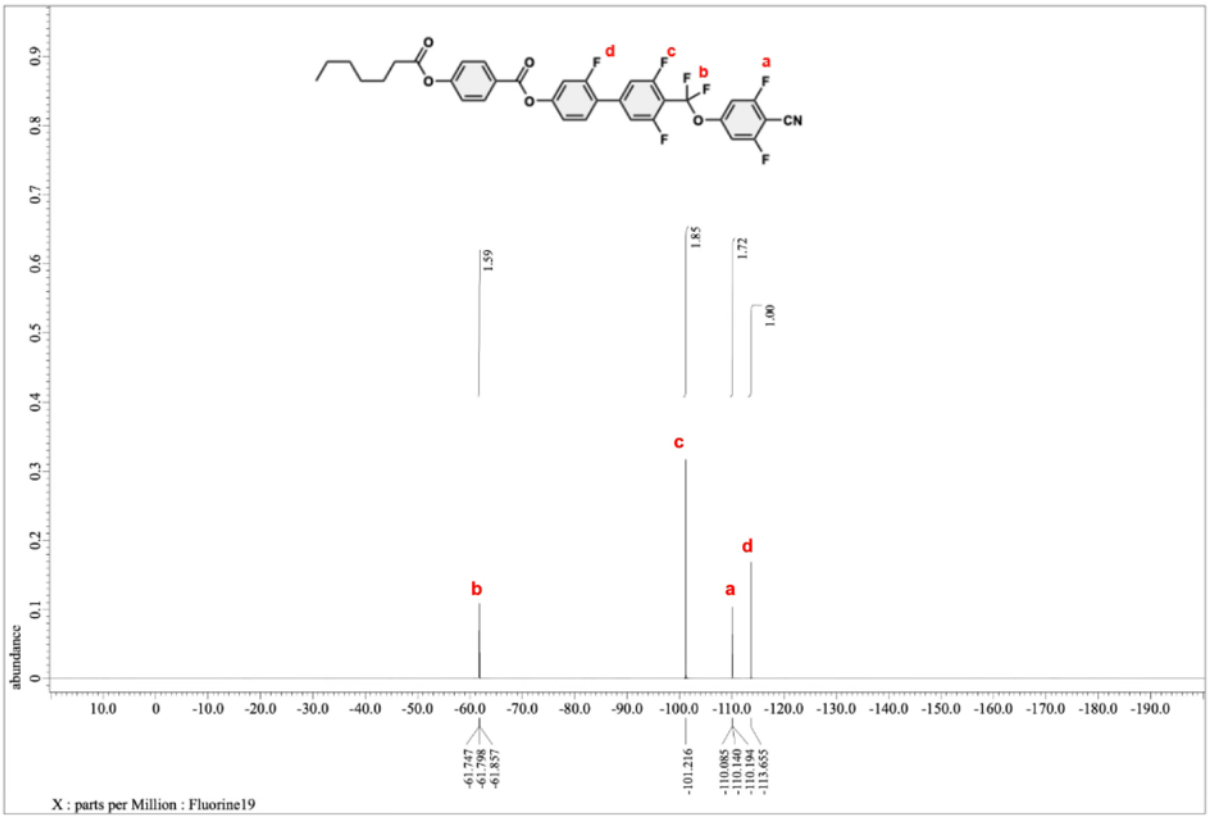
补充　　图。74 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，样品为 **5-012-CN**。



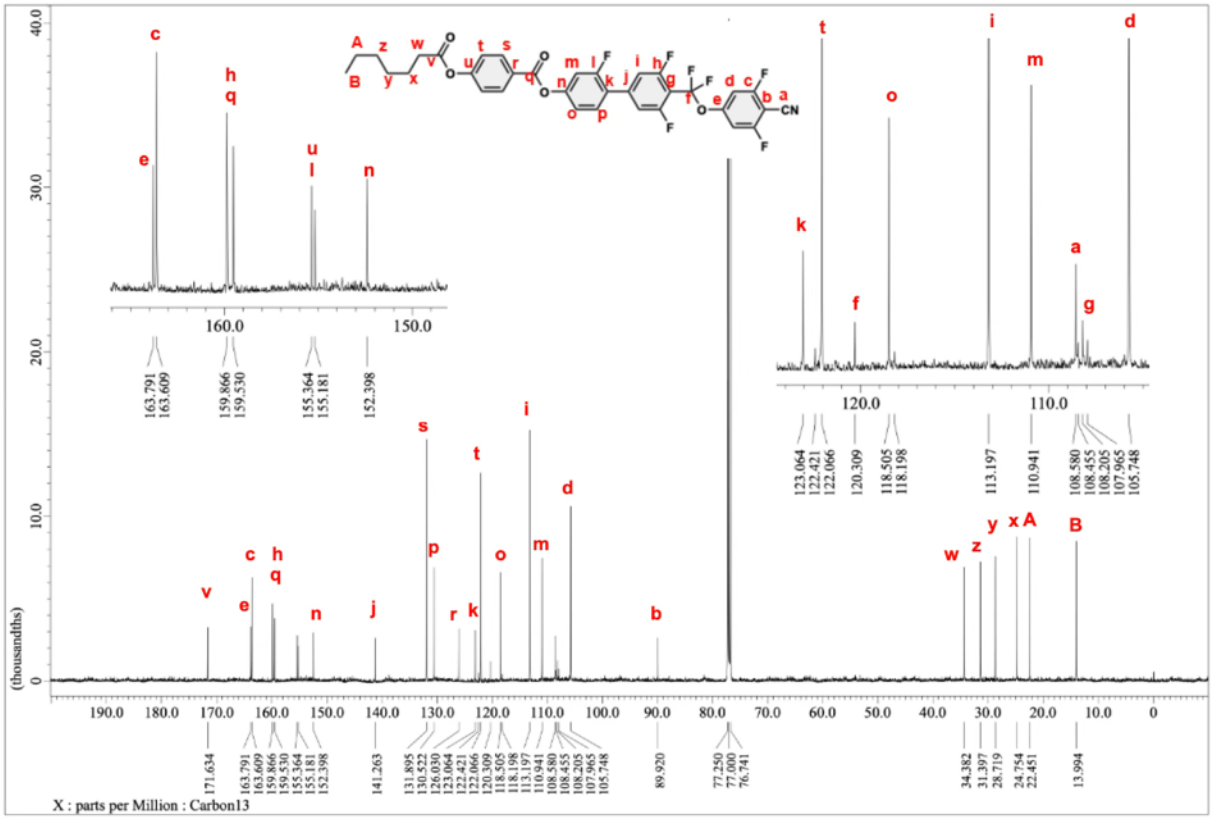


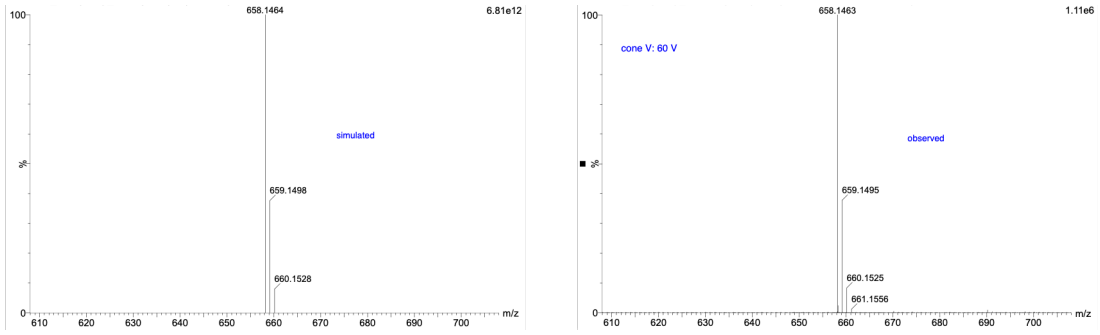
补充图 75 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应于**5-012-CN**。



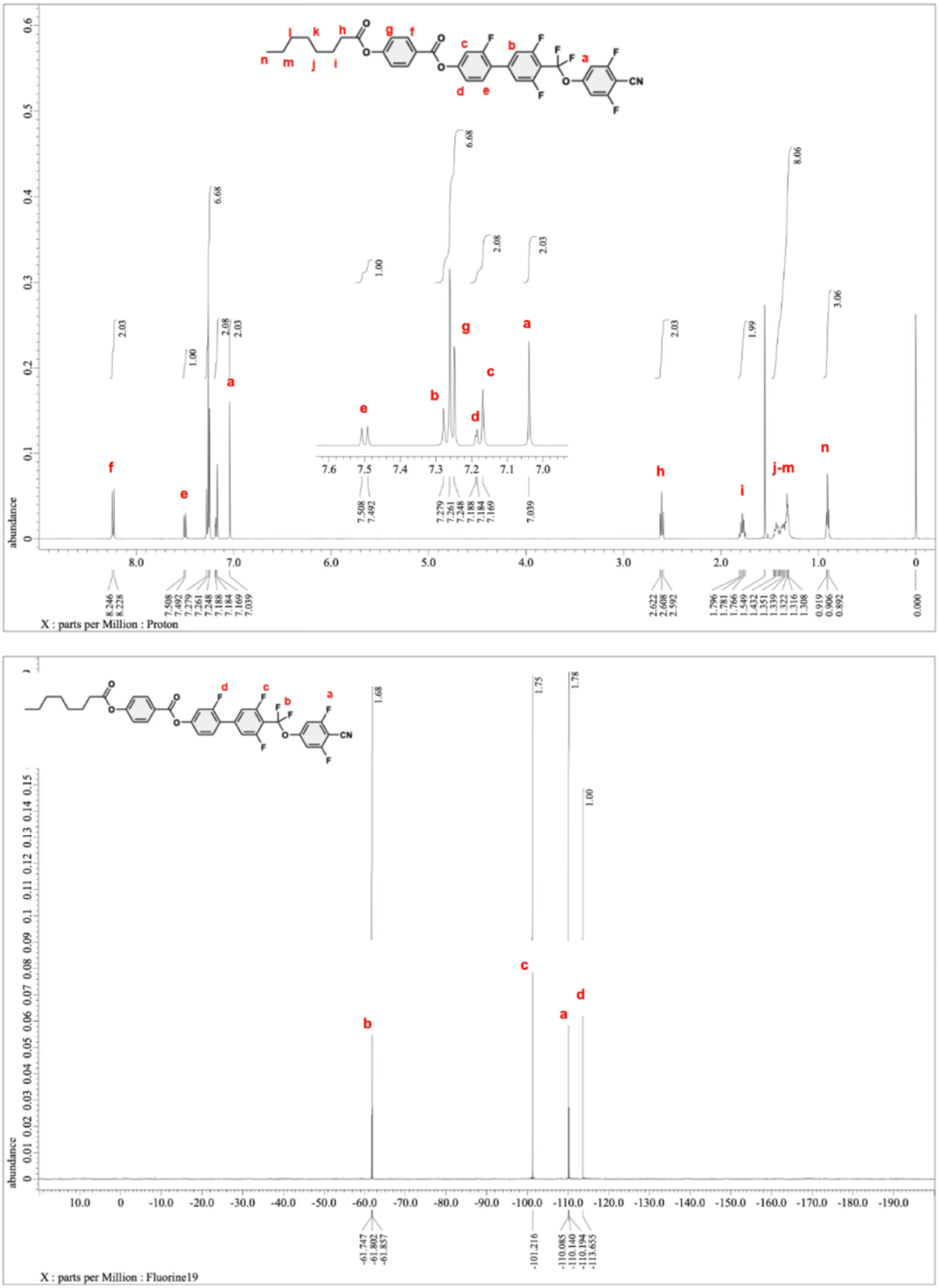


补充材料 图 76 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，适用于**6-012-CN**。

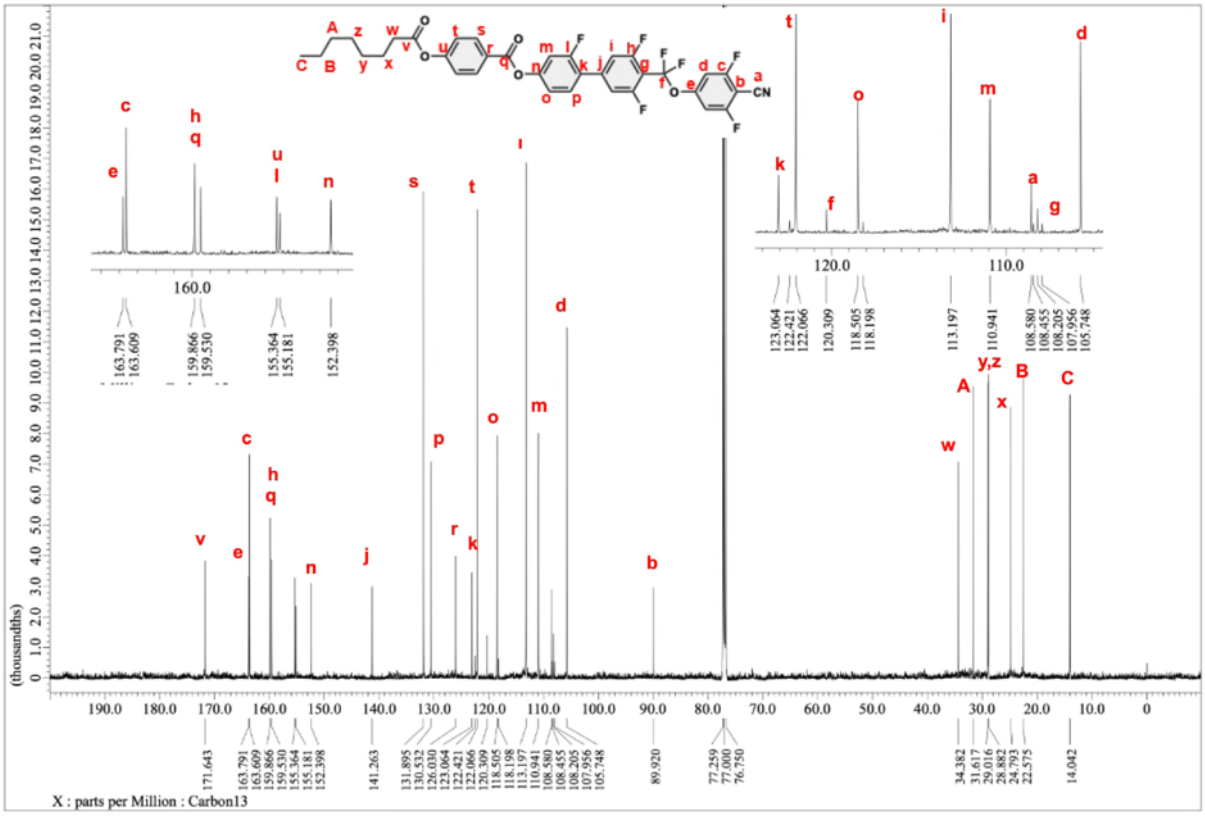


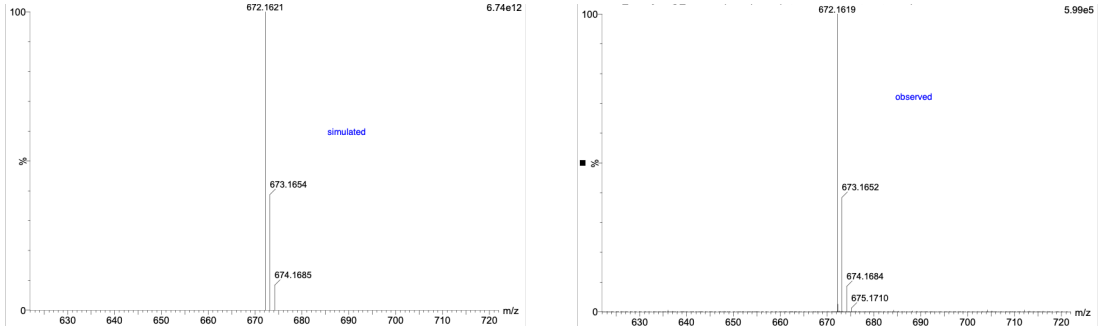


补充图 77 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应于***6*-012-CN**。

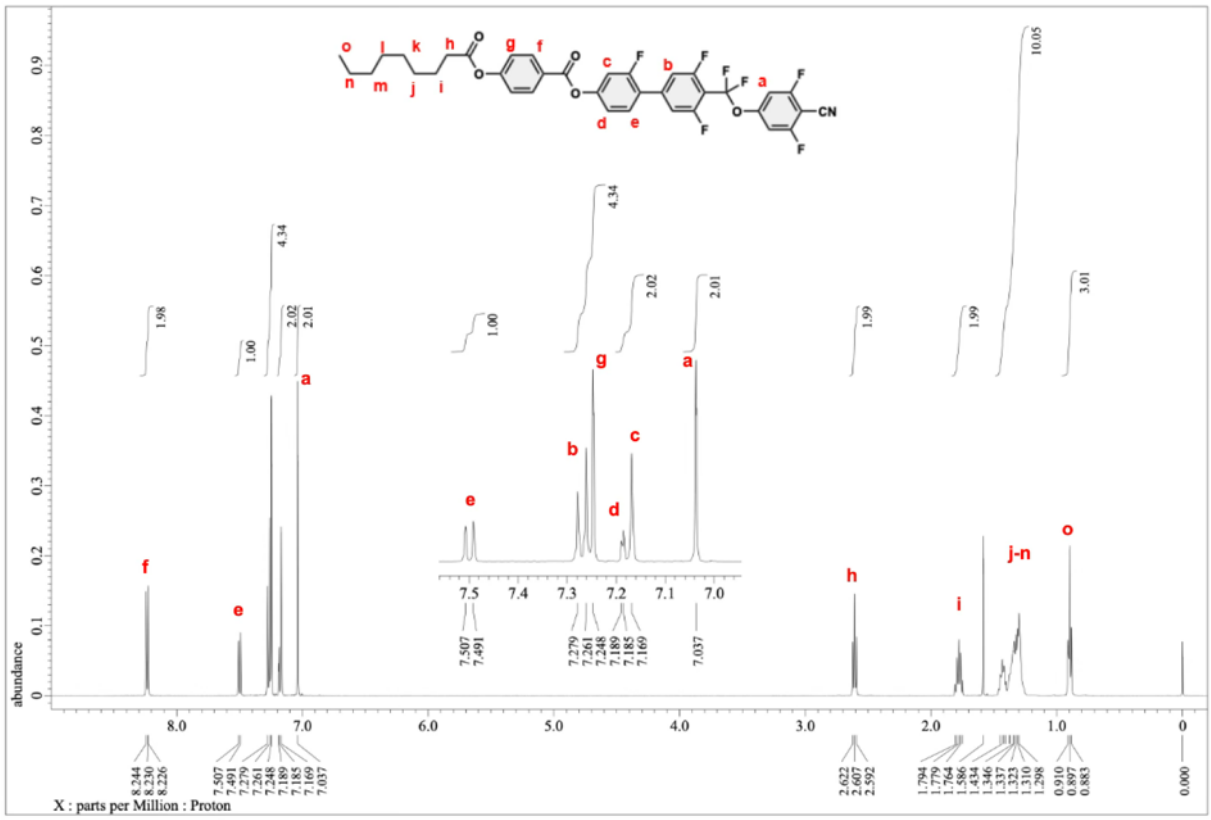


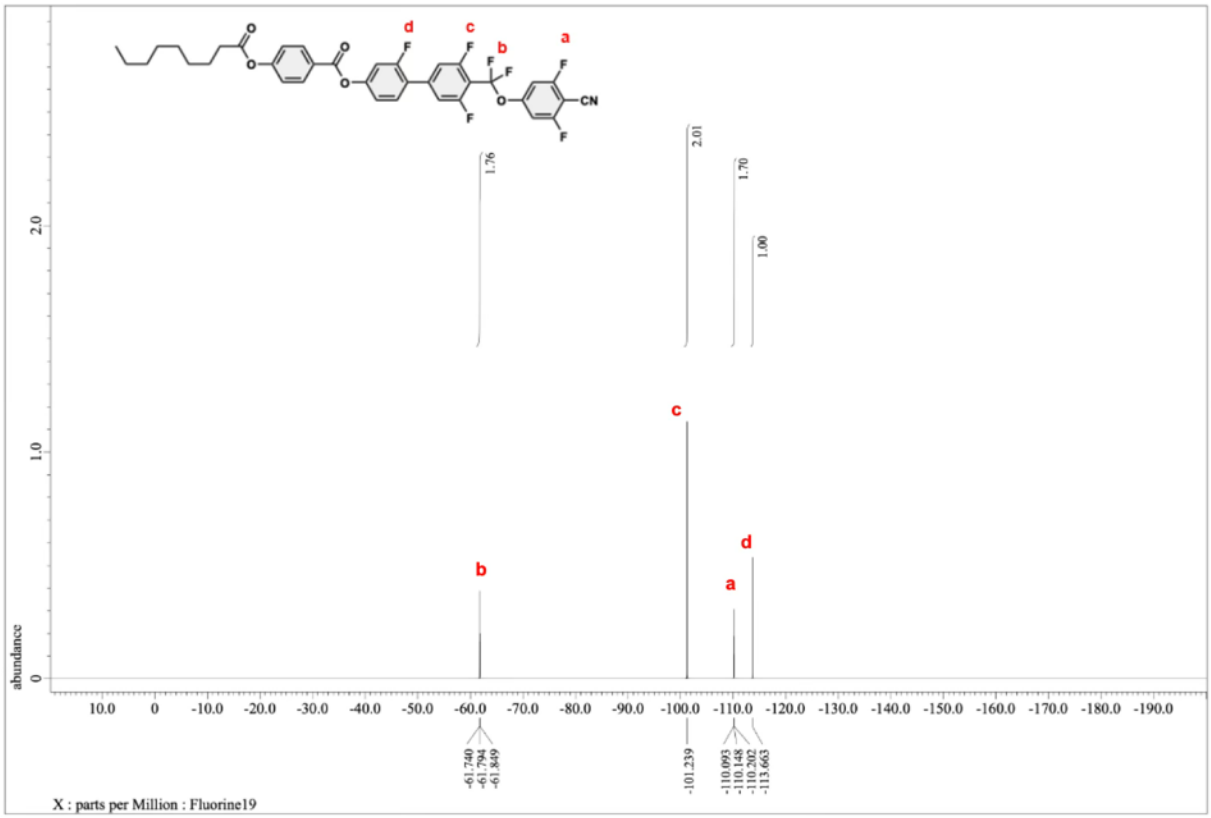
补充　　图。 78 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，针对7-012-CN。



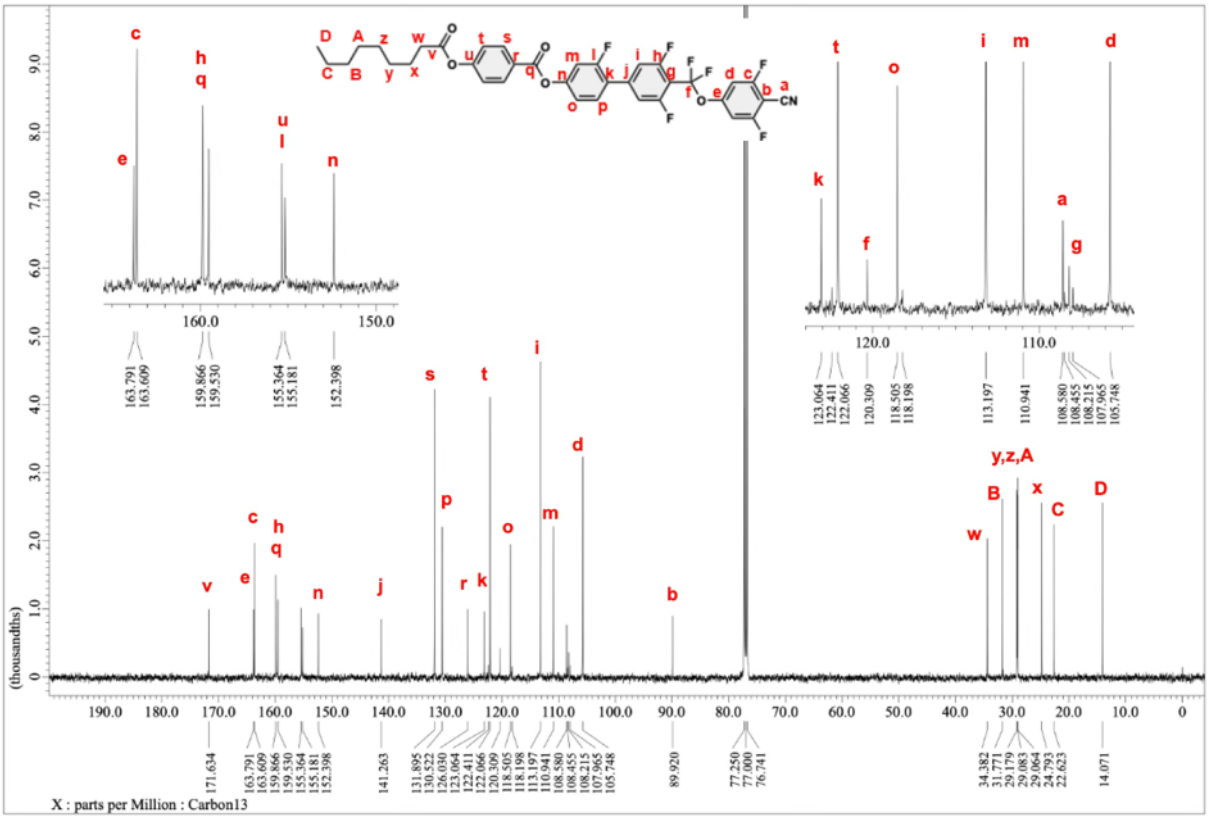


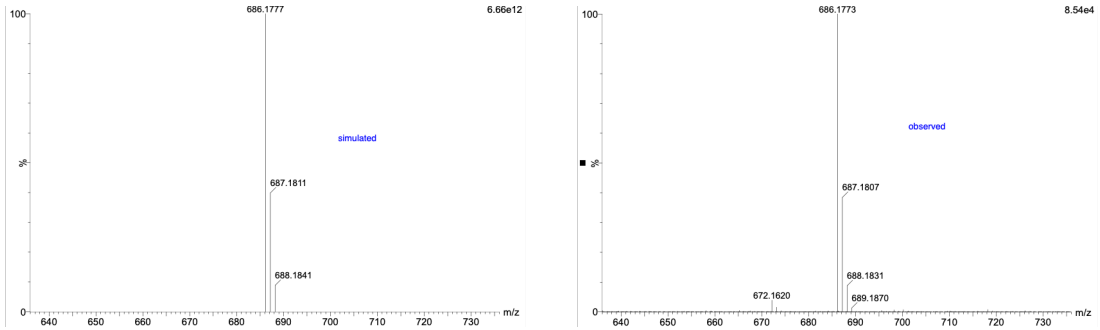
补充图 79 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应 ***7-012-CN***。



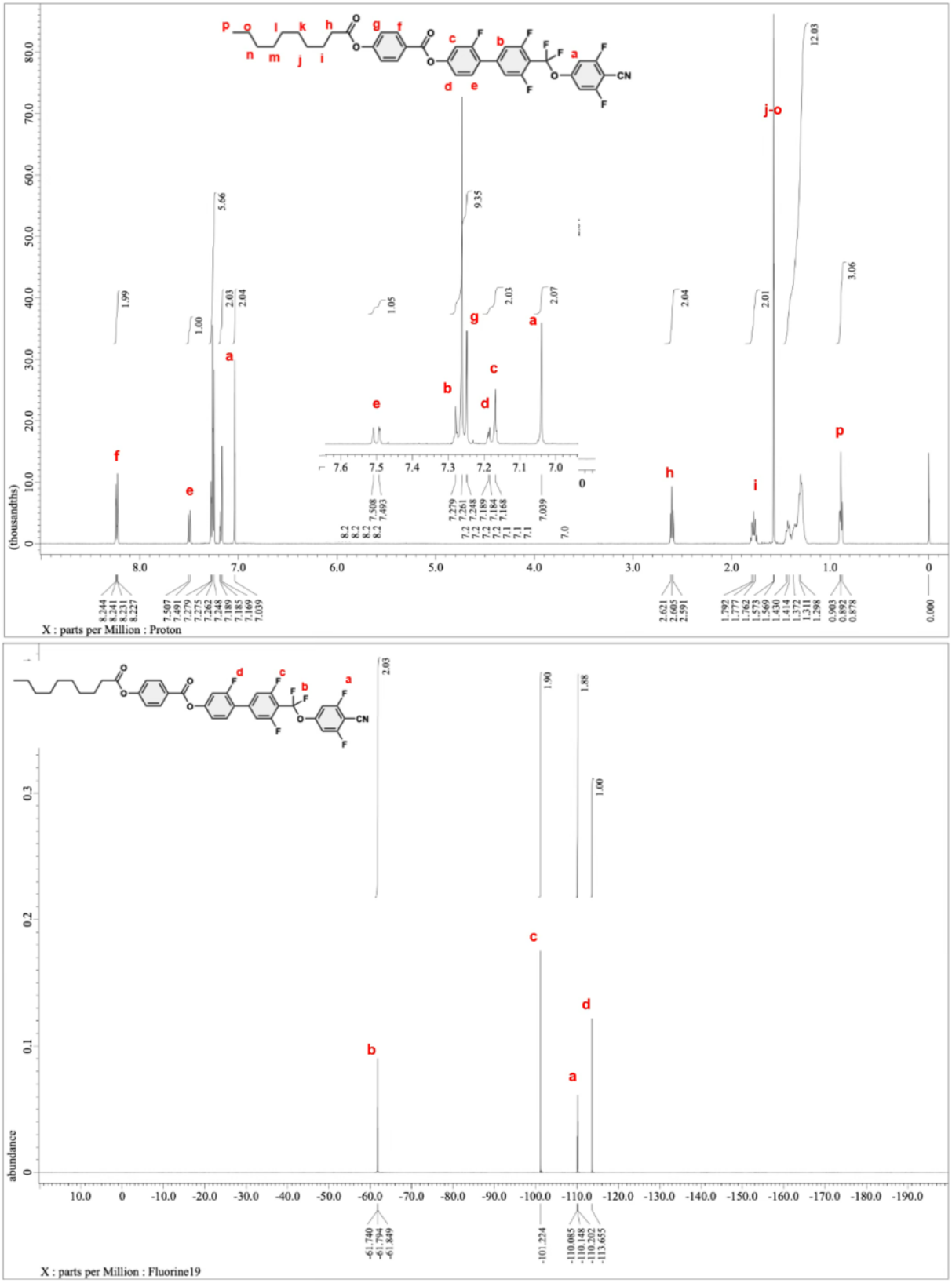


补充　　图。 80 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，适用于*8*-012-CN。

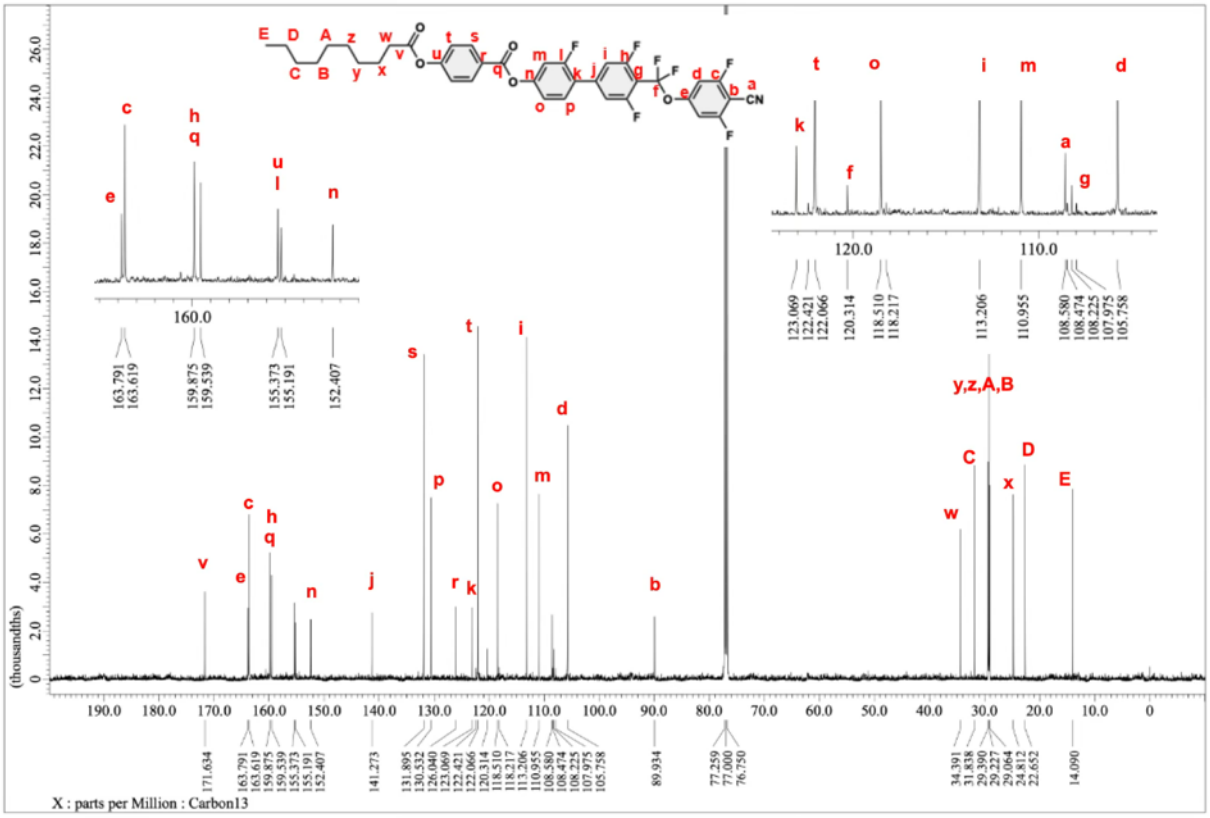


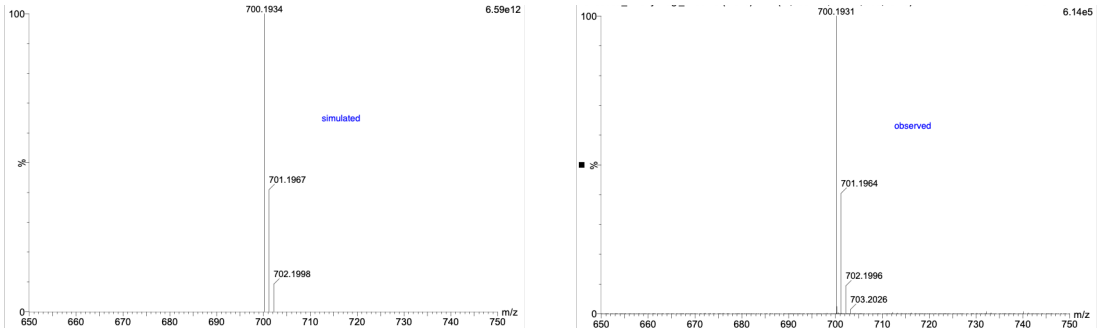


补充图 81 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应于***8*-012-CN**。

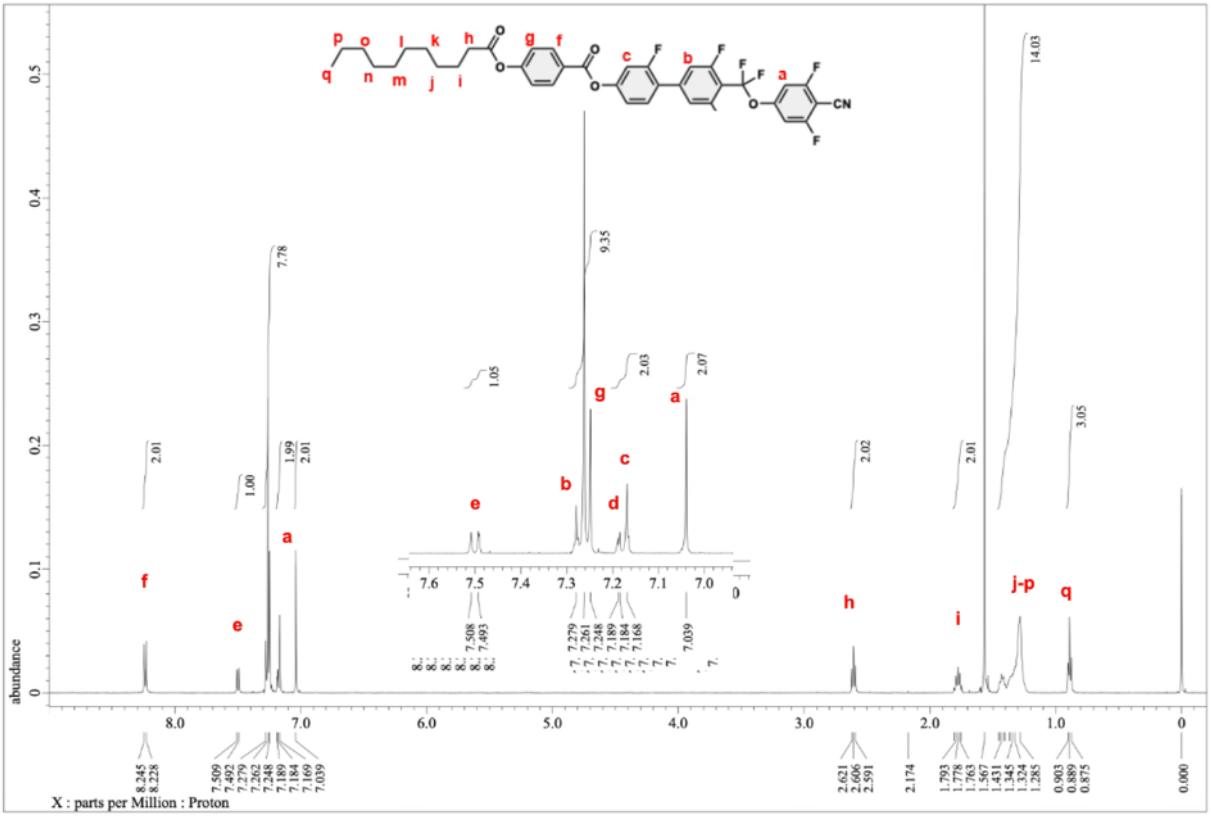


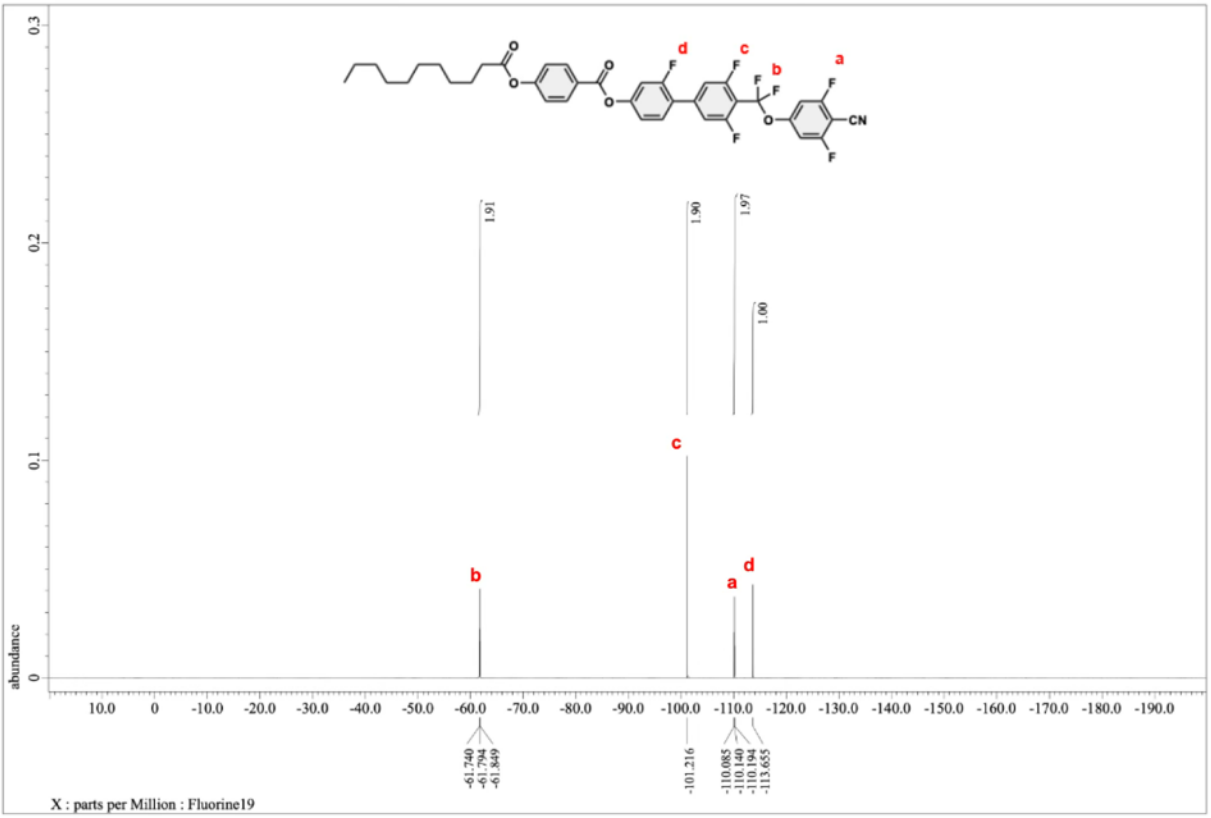
补充图 82 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，适用于 ***9*-012-CN**。



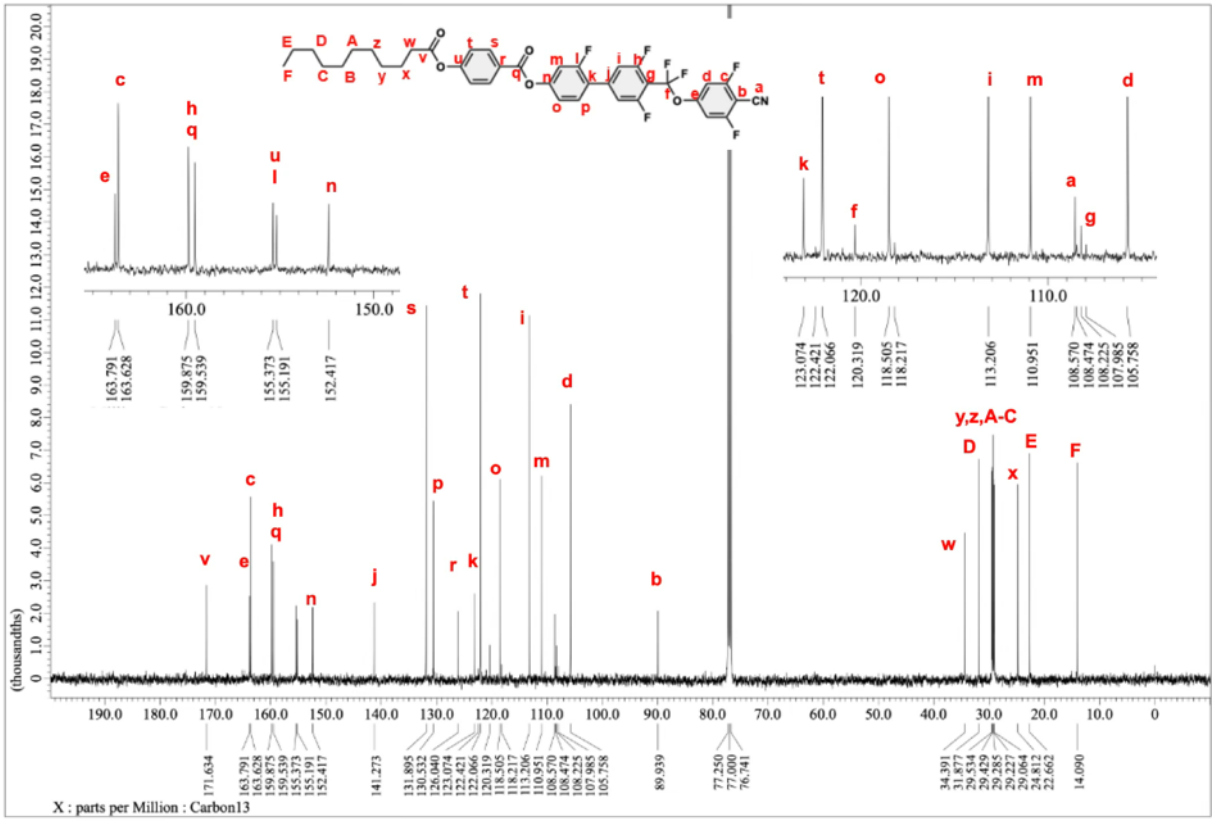


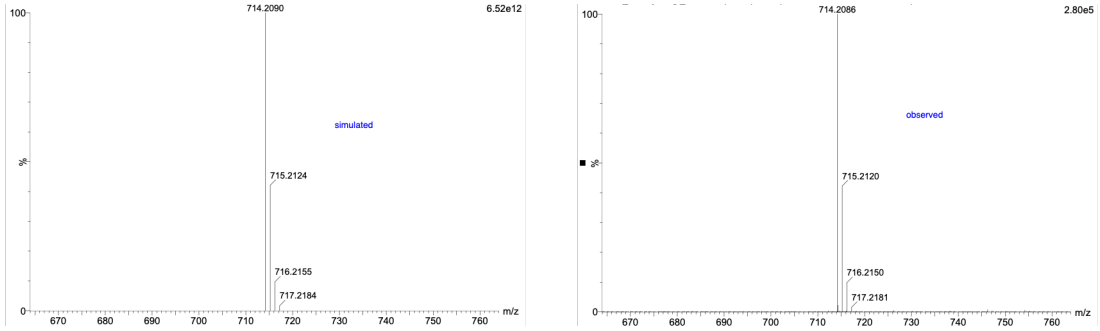
补充图 83 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应 ***9*-012-CN**。



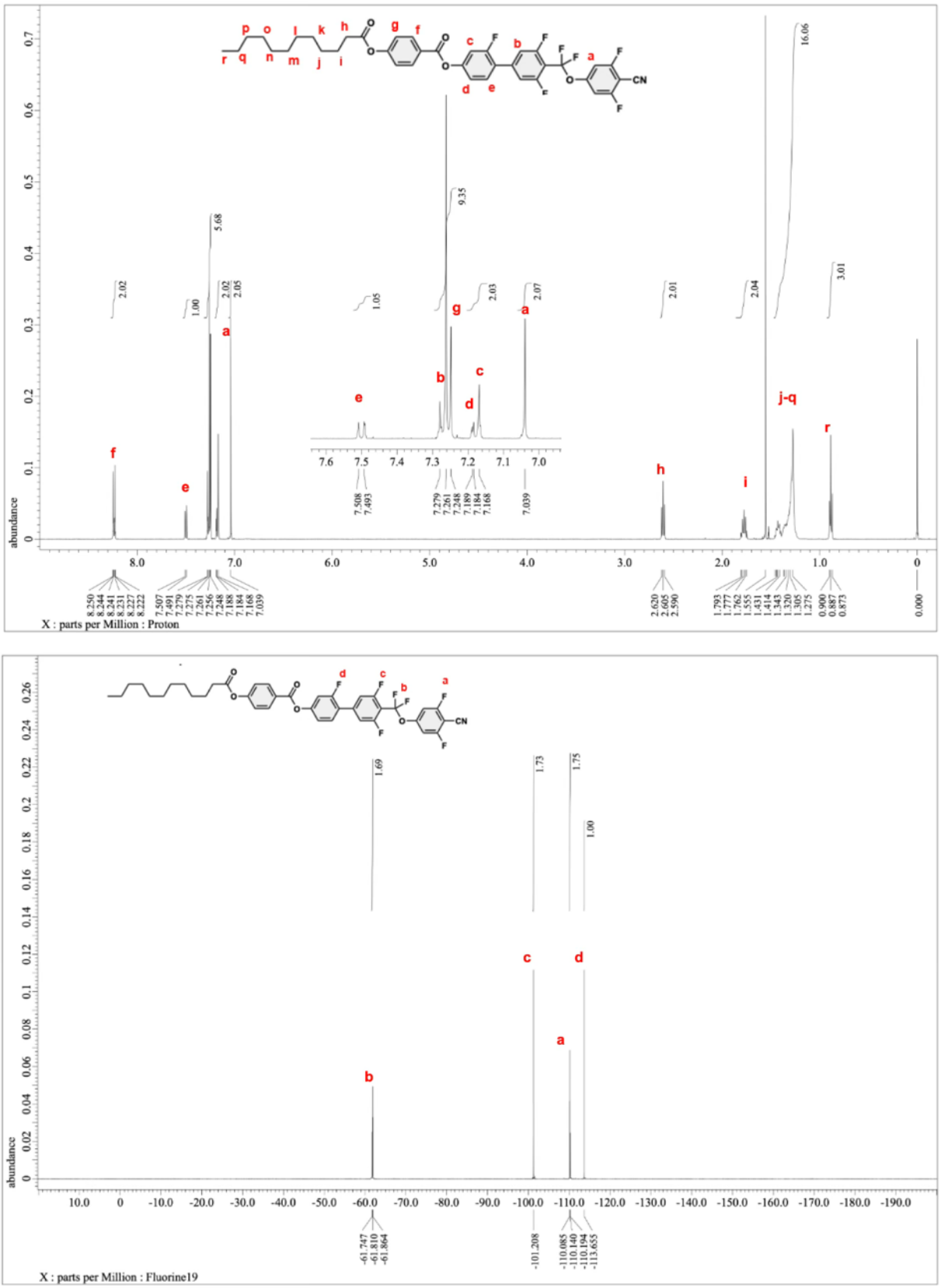


补充材料 图 84 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，适用于***10*-012-CN** .

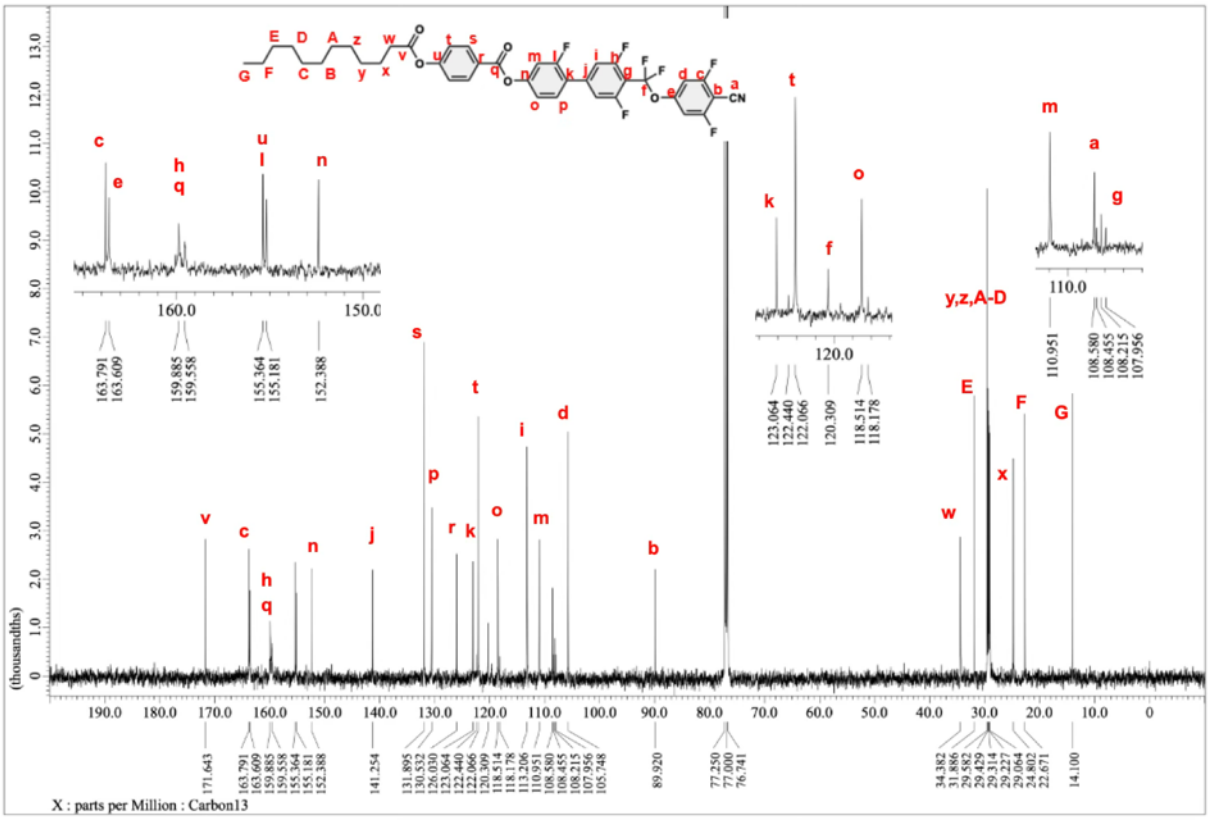


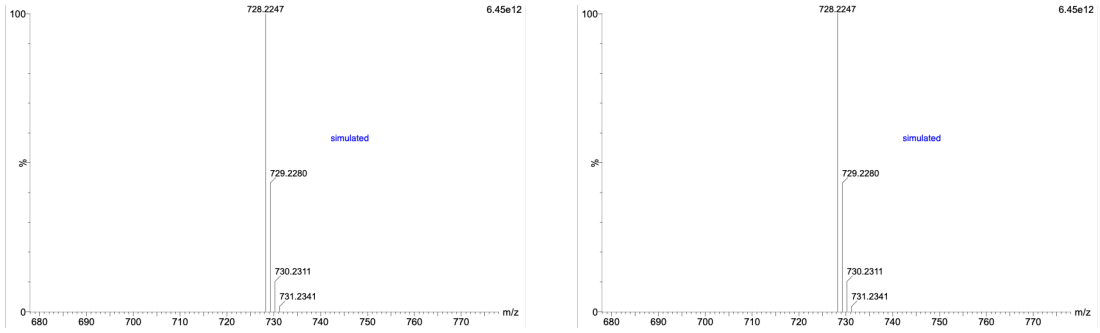


补充图 85 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下）：***10*-012-CN**。

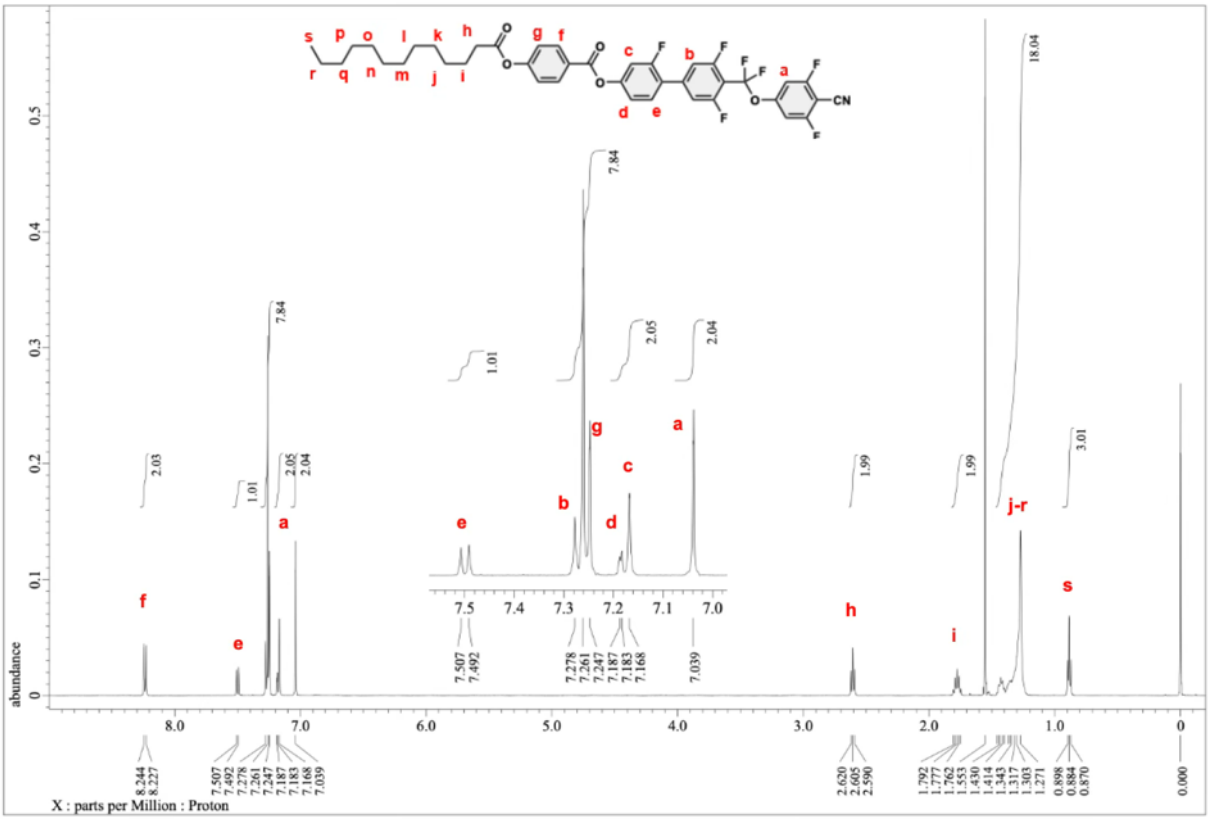


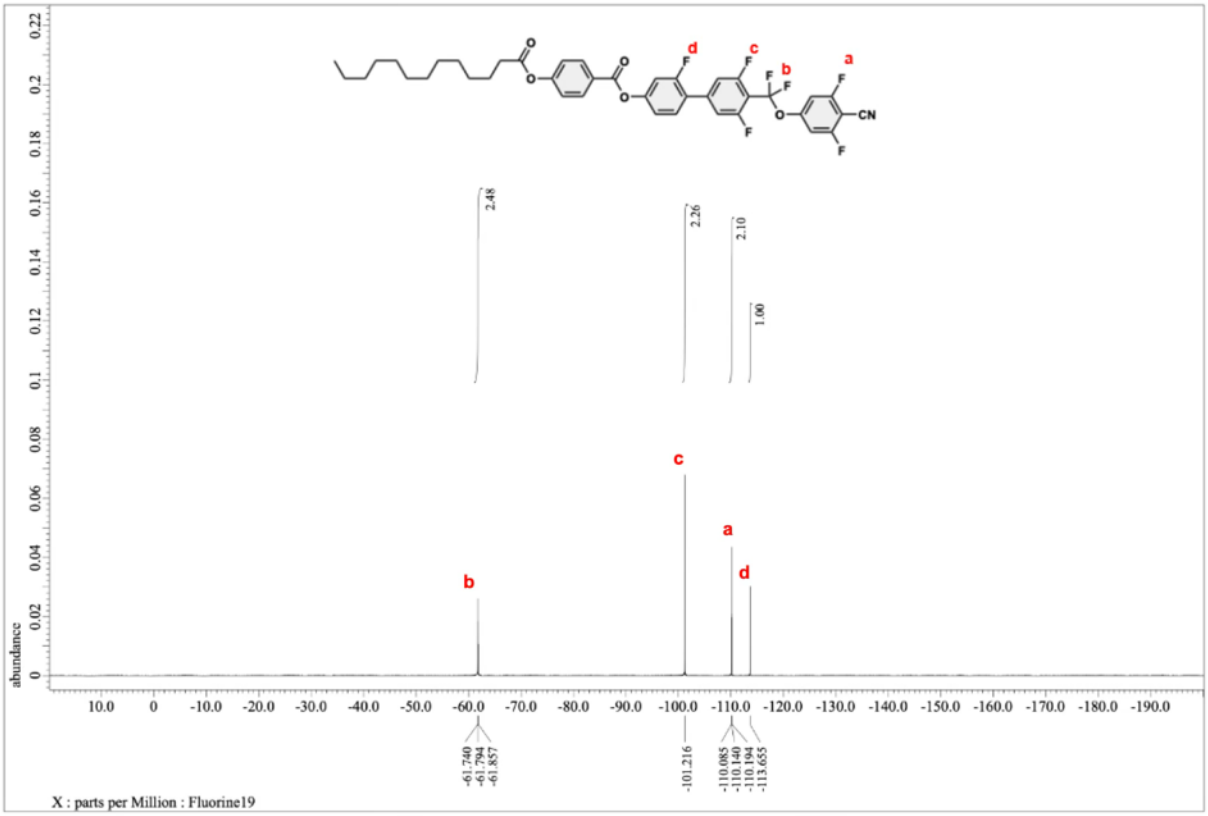
补充材料 图 86 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，针对 ***11*-012-CN** .



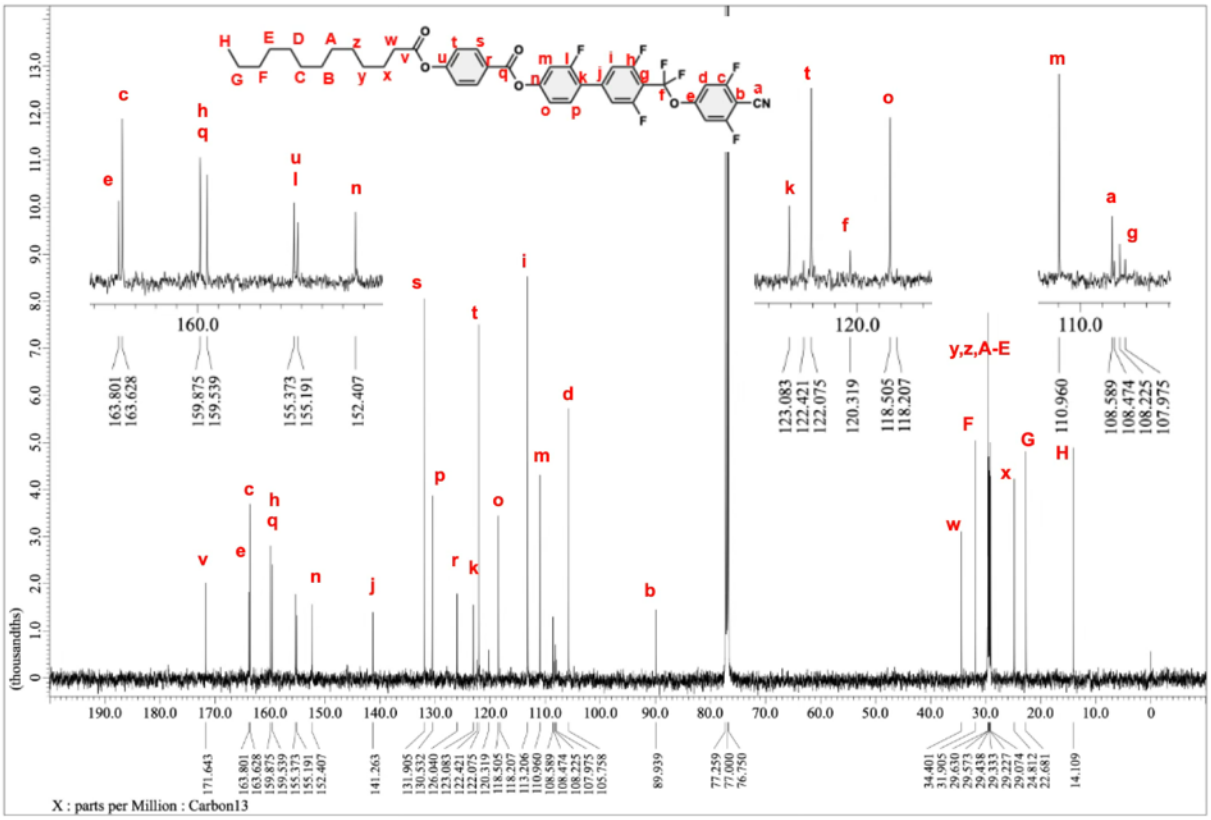


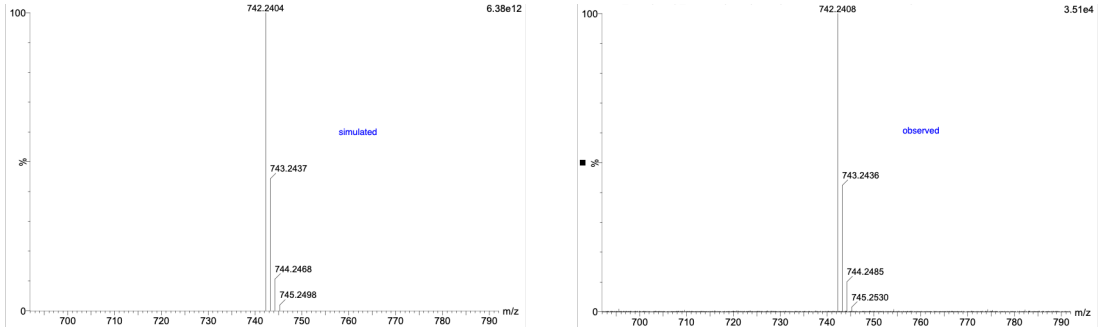
补充图 87 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应 ***11*-012-CN**。



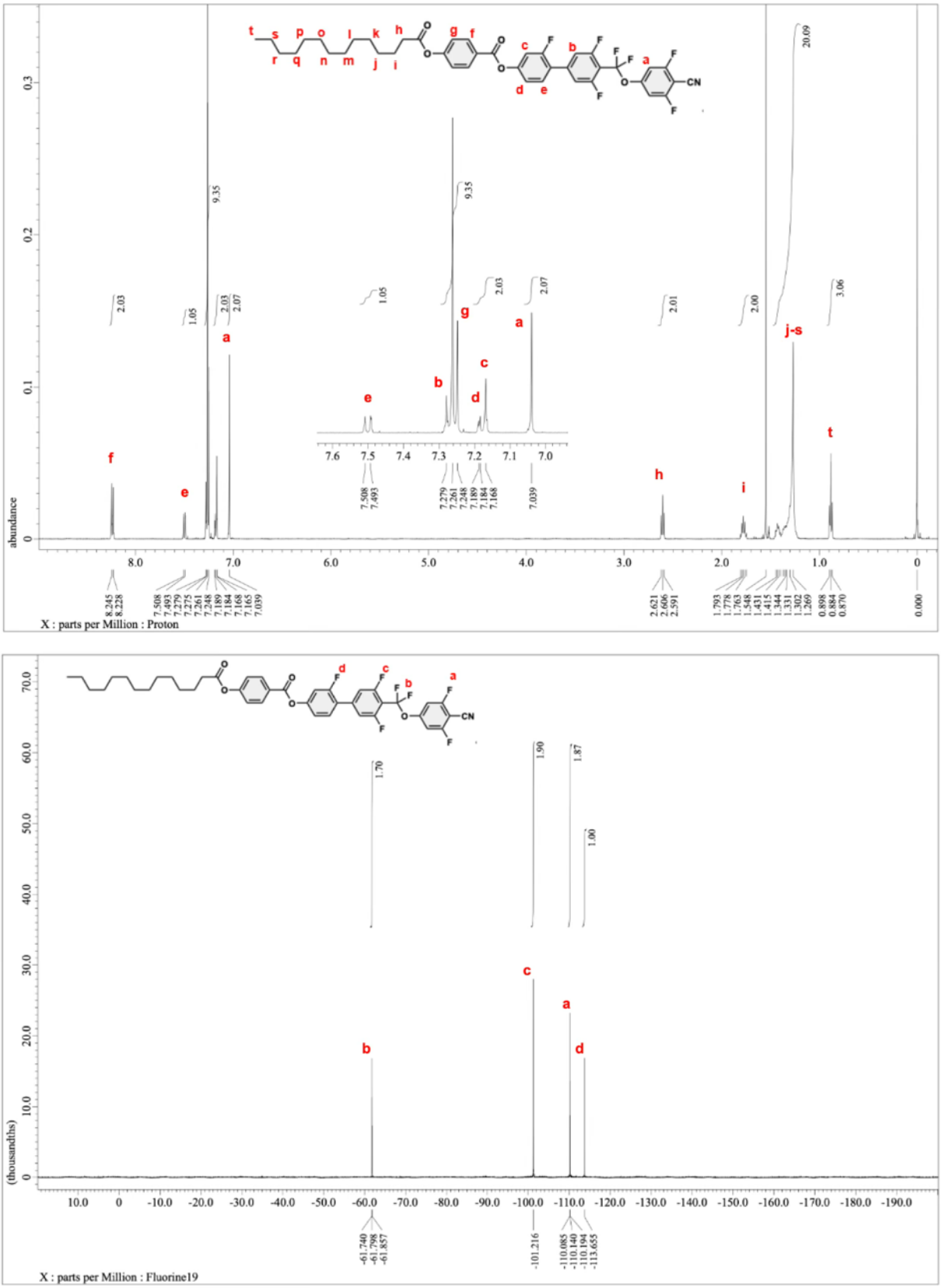


补充图 88 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，针对 ***12*-012-CN**。

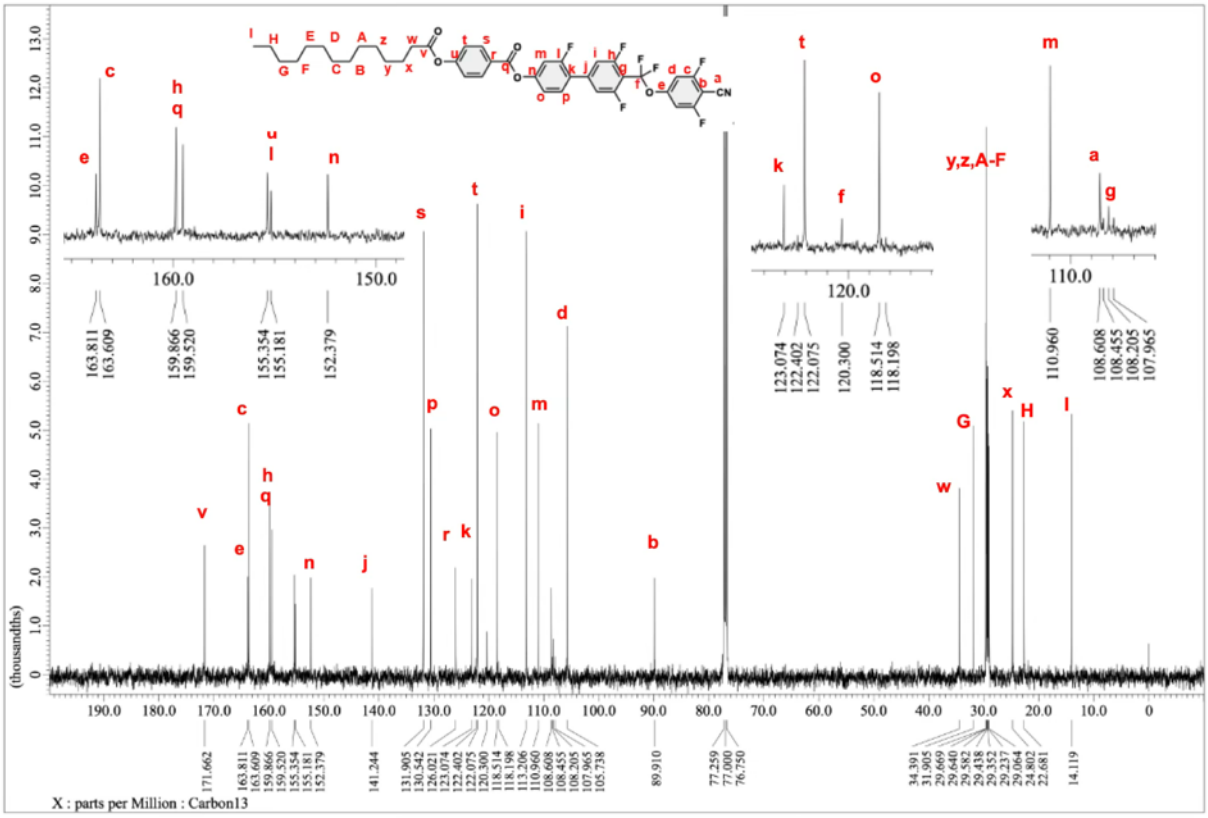


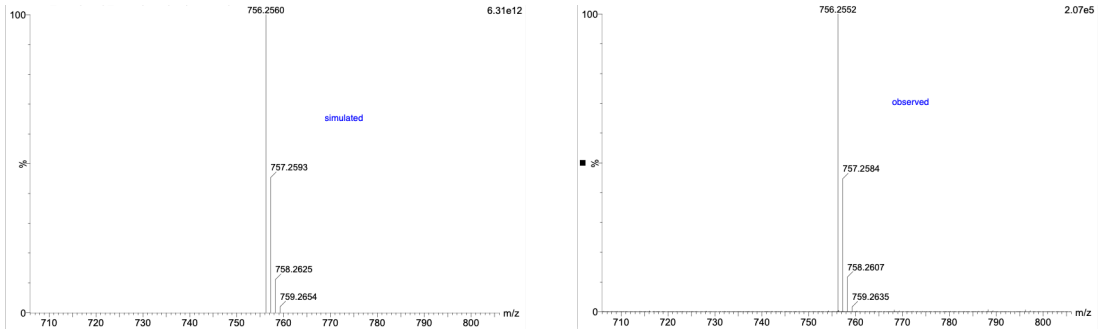


补充图89 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应 ***12*-012-CN**。

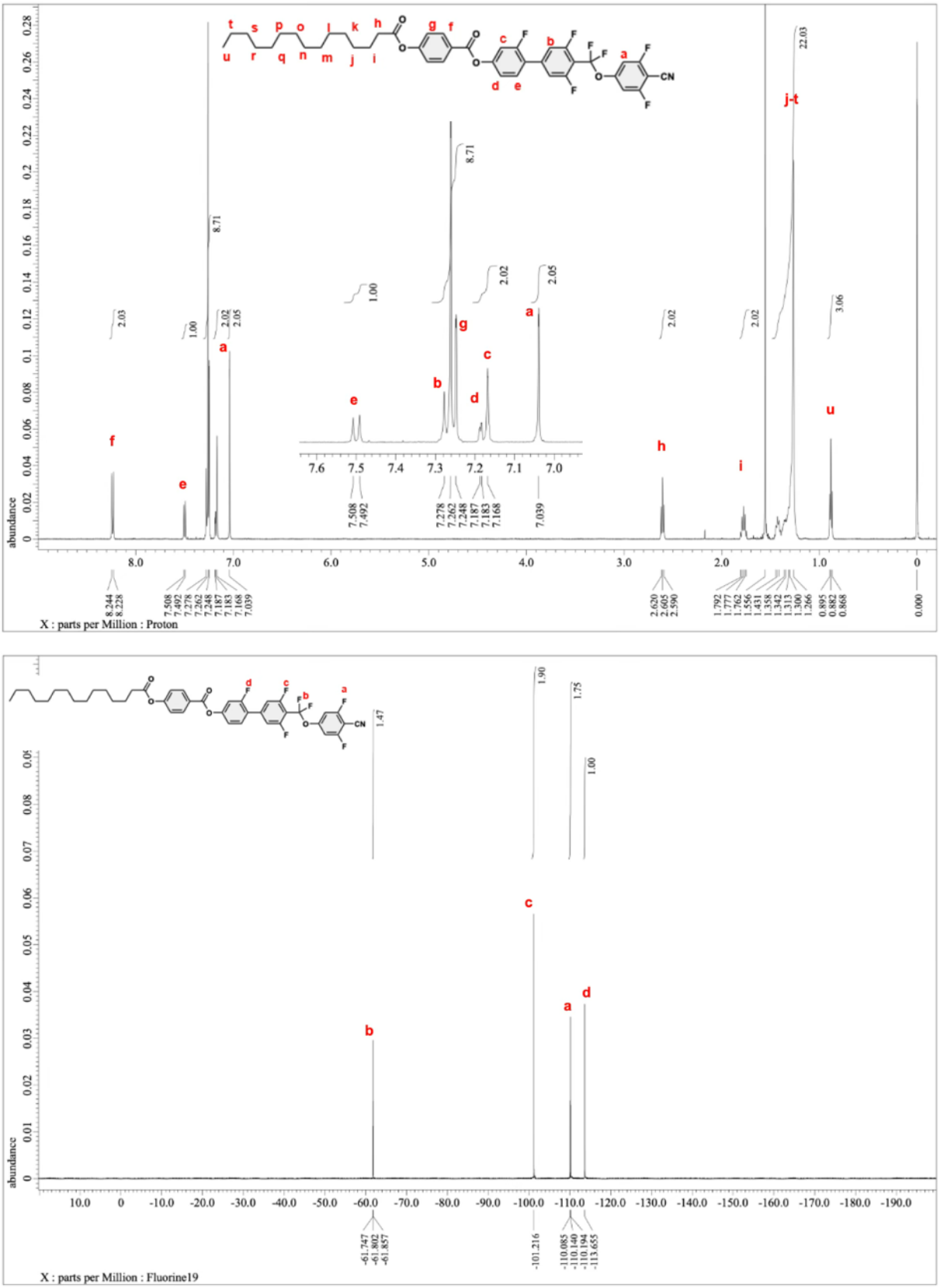


补充材料 图 90 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，适用于 ***13*-012-CN** .

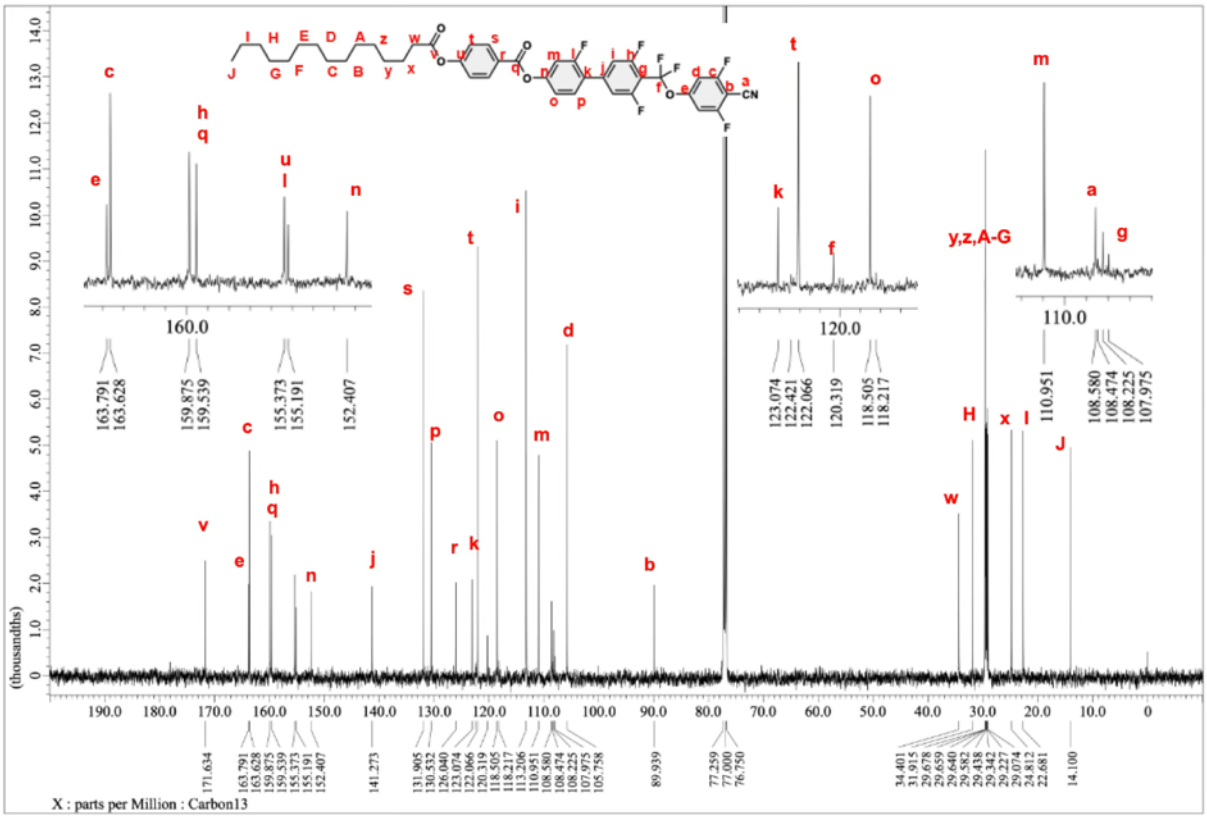


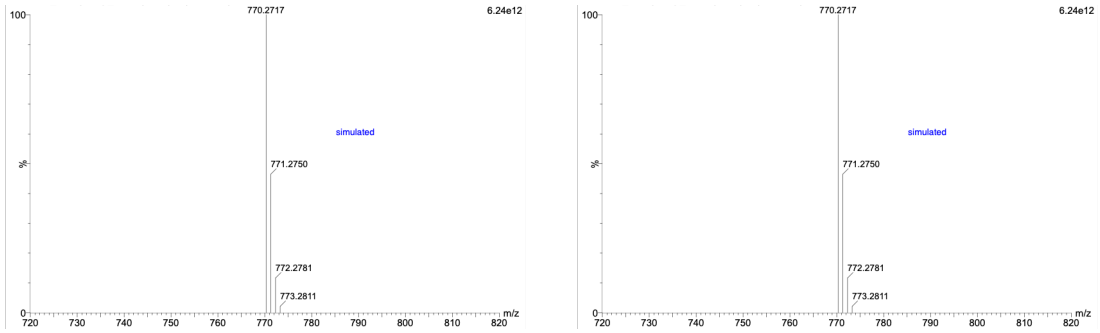


补充图 91 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应于***13*-012-CN**。

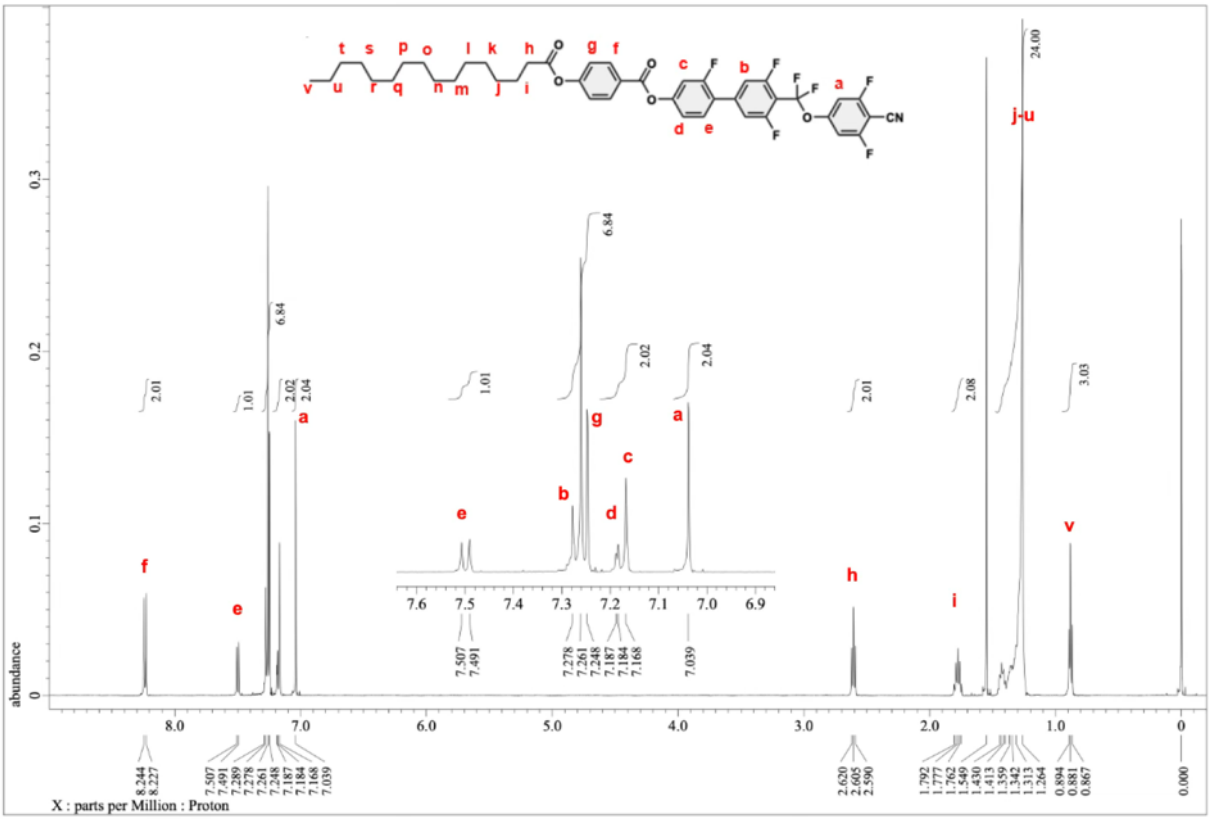


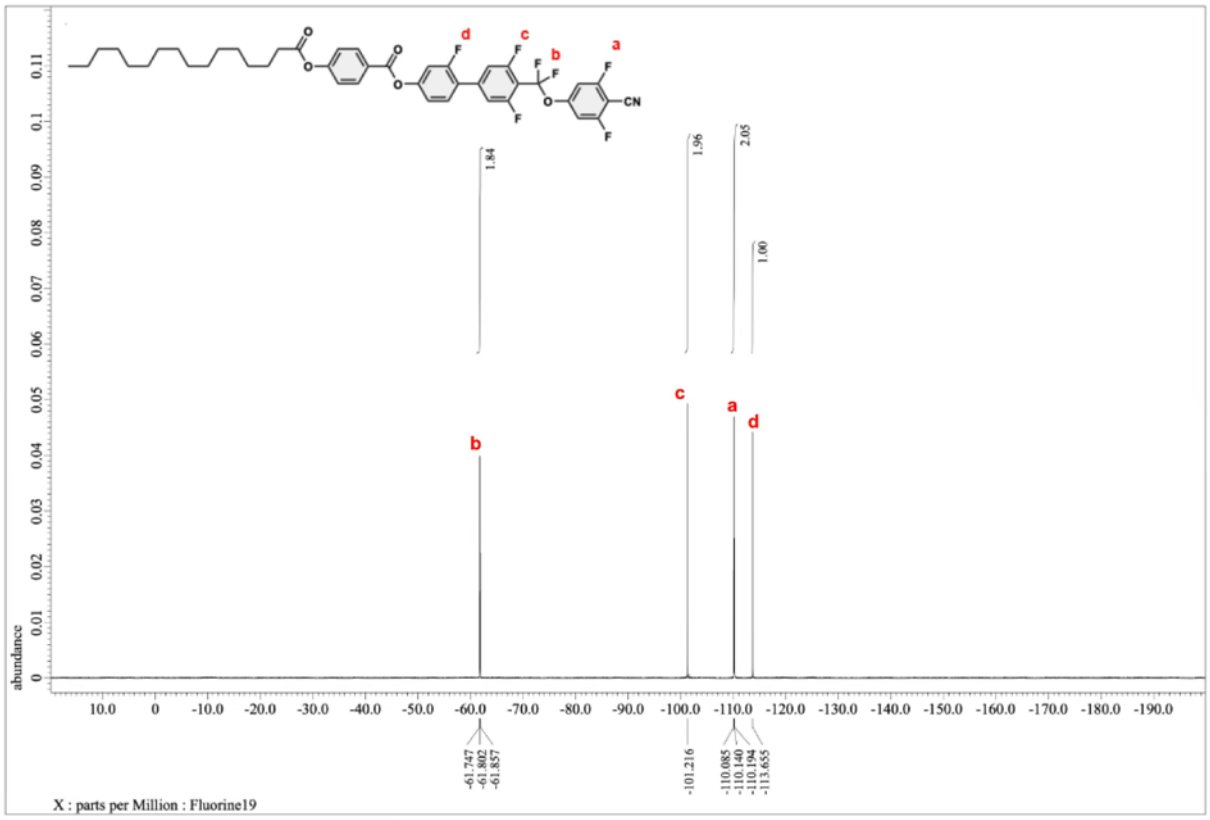
补充 **图 92 |** $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，适用于***14*-012-CN** .



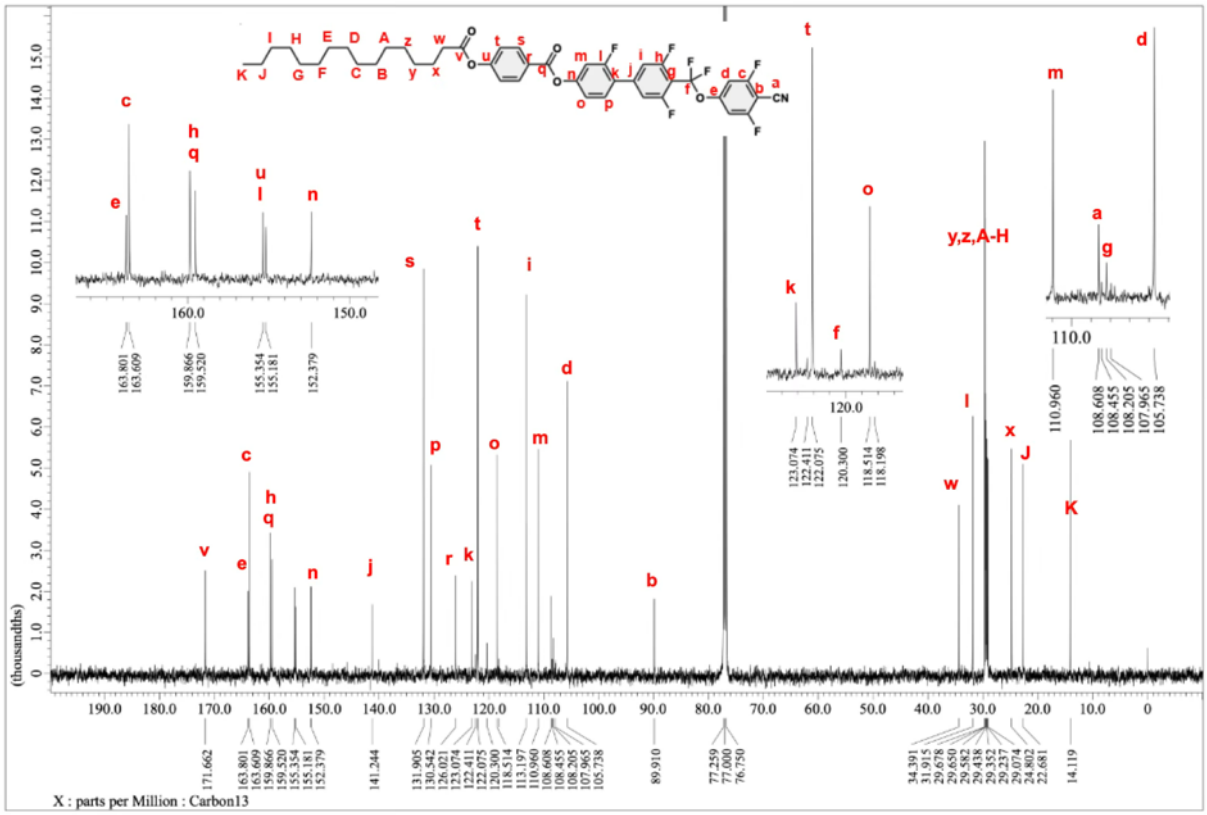


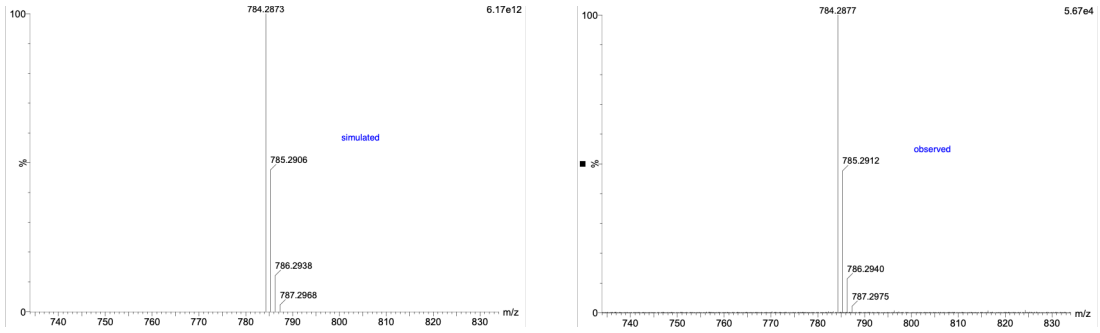
补充图 93 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应于***14*-012-CN**。



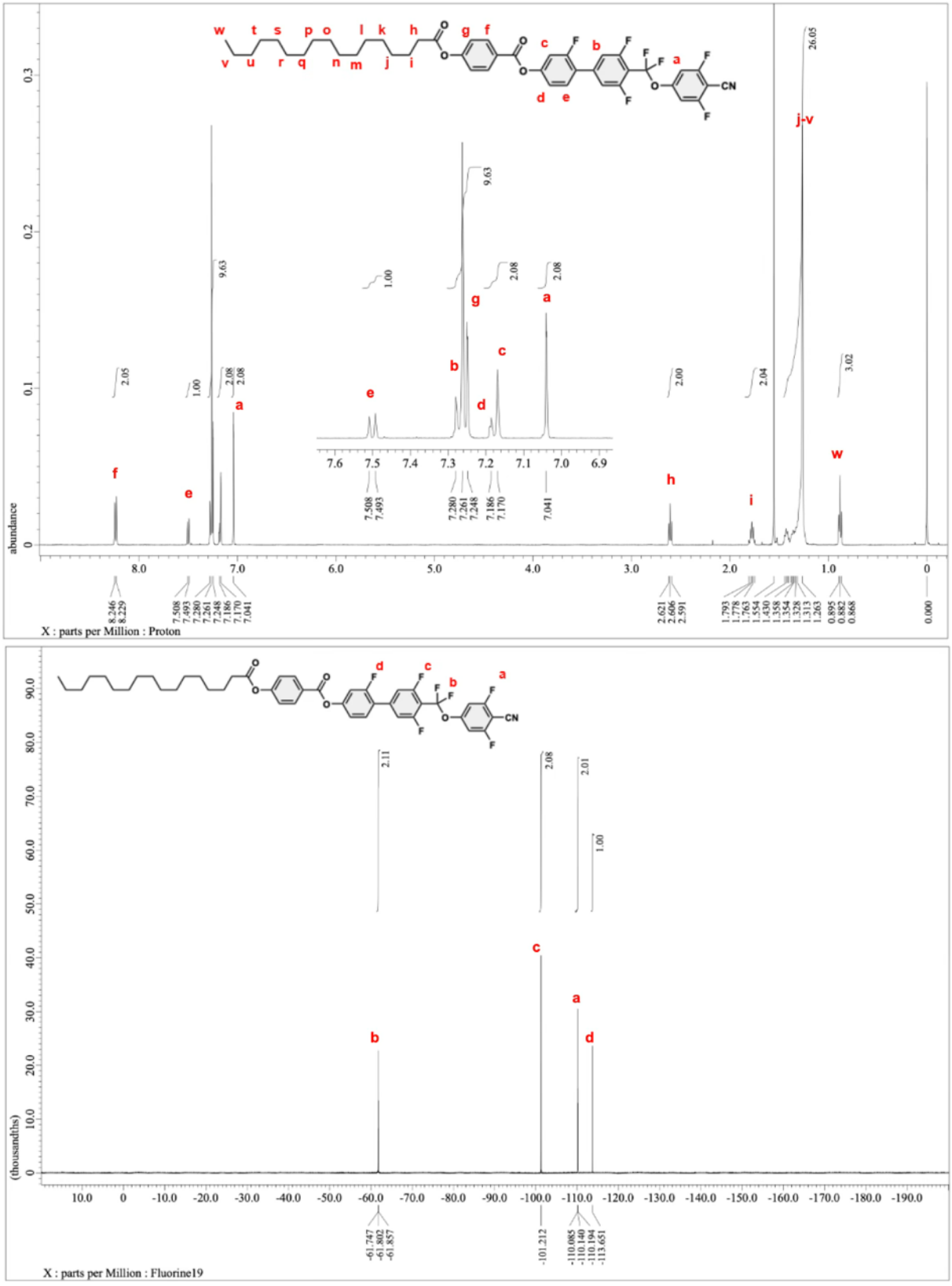


补充图 94 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，针对 ***15*-012-CN**。

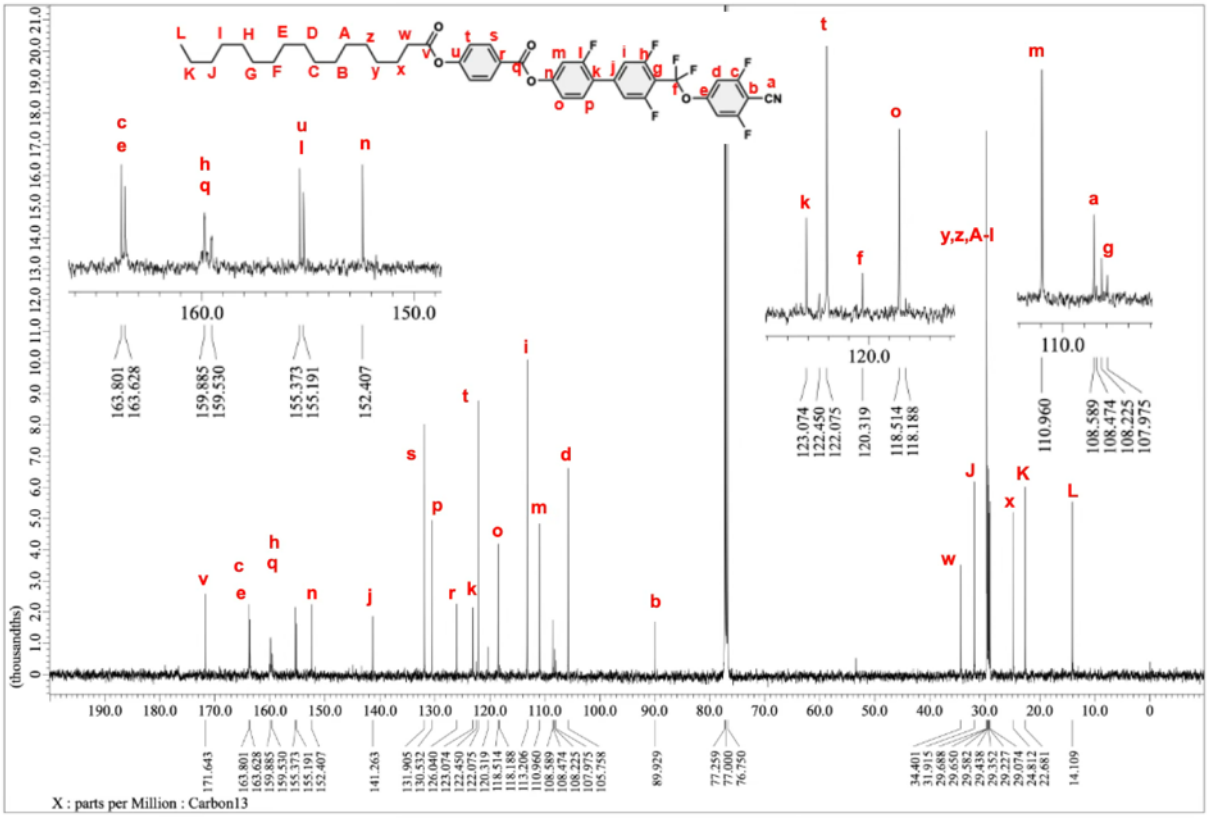


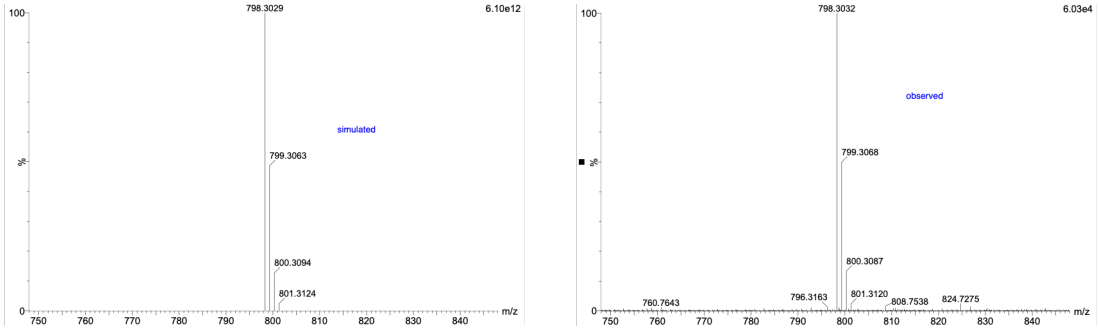


补充图 95 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应 ***15*-012-CN**。

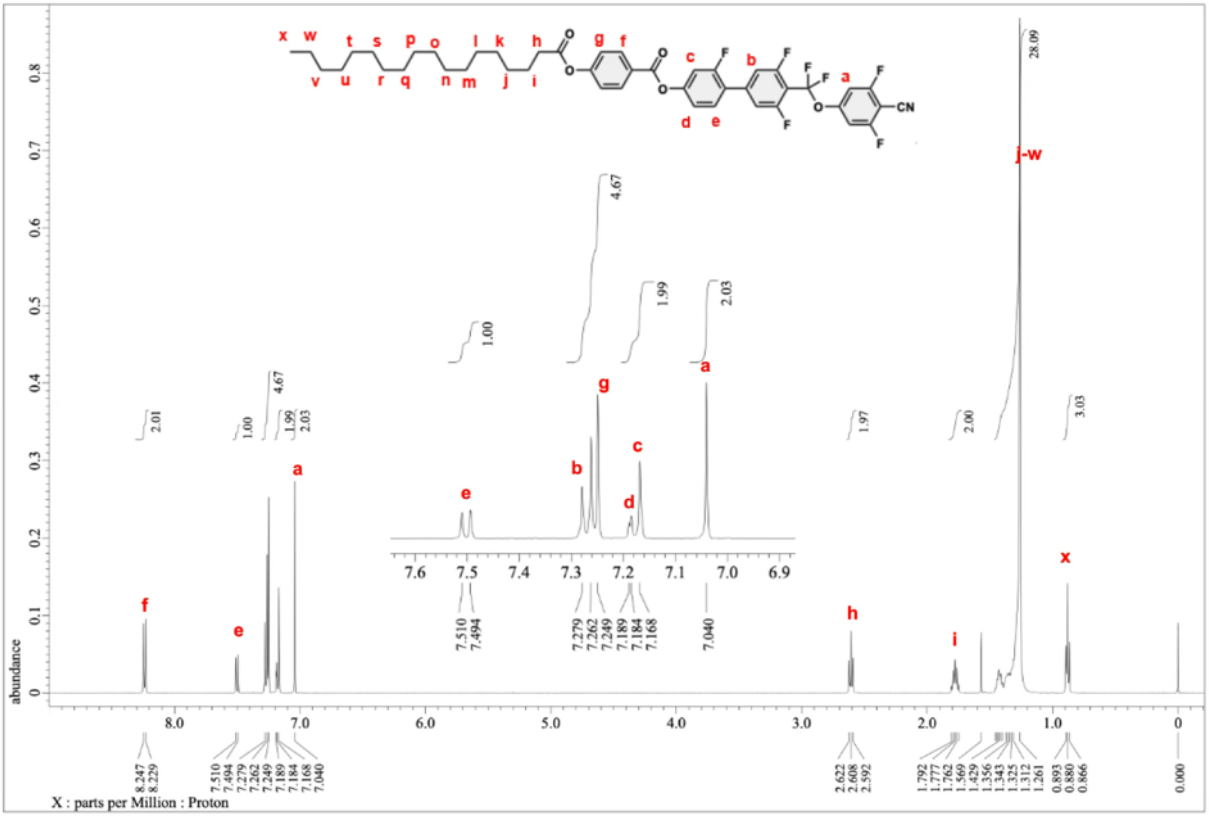


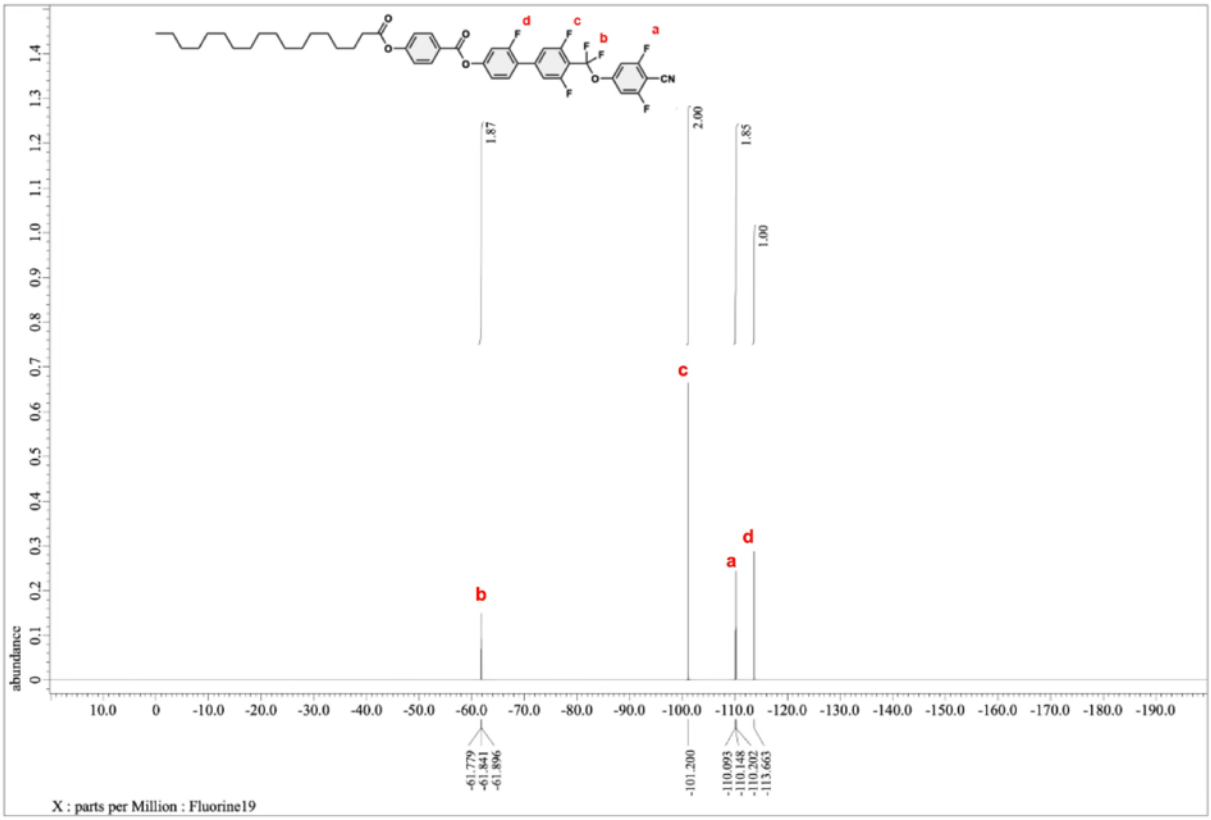
补充图 96 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，适用于 ***16*-012-CN**。



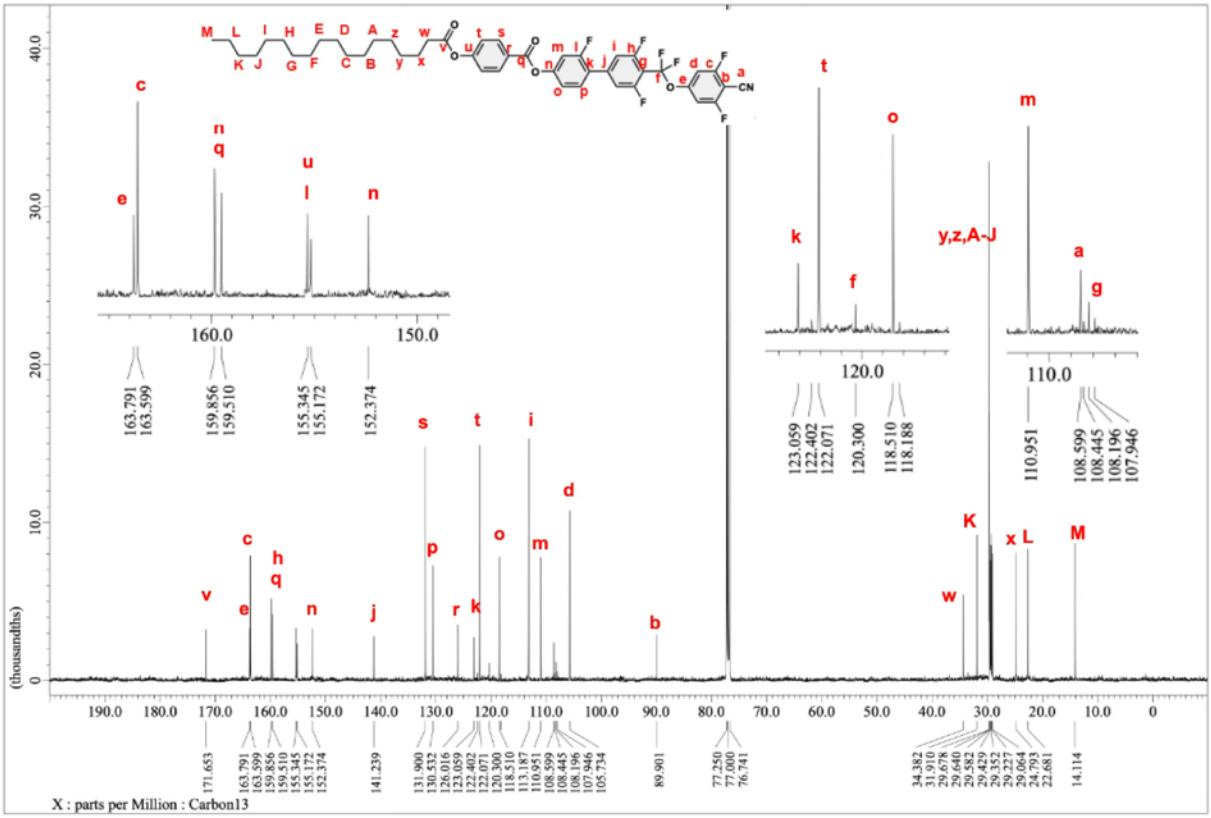


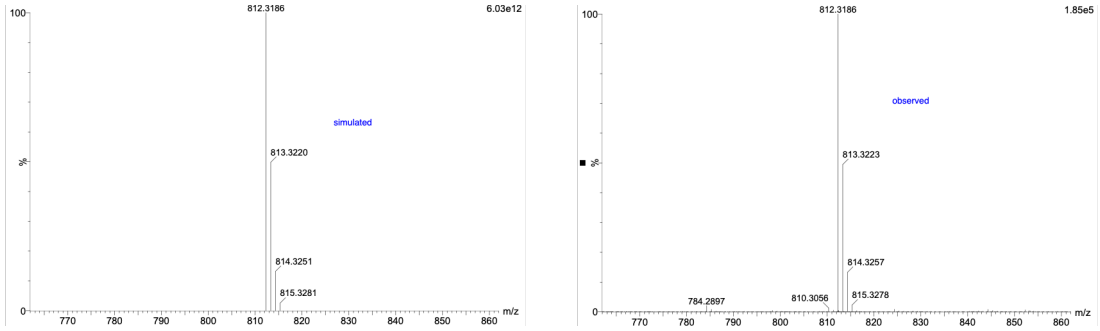
补充图 97 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应 ***16*-012-CN**。



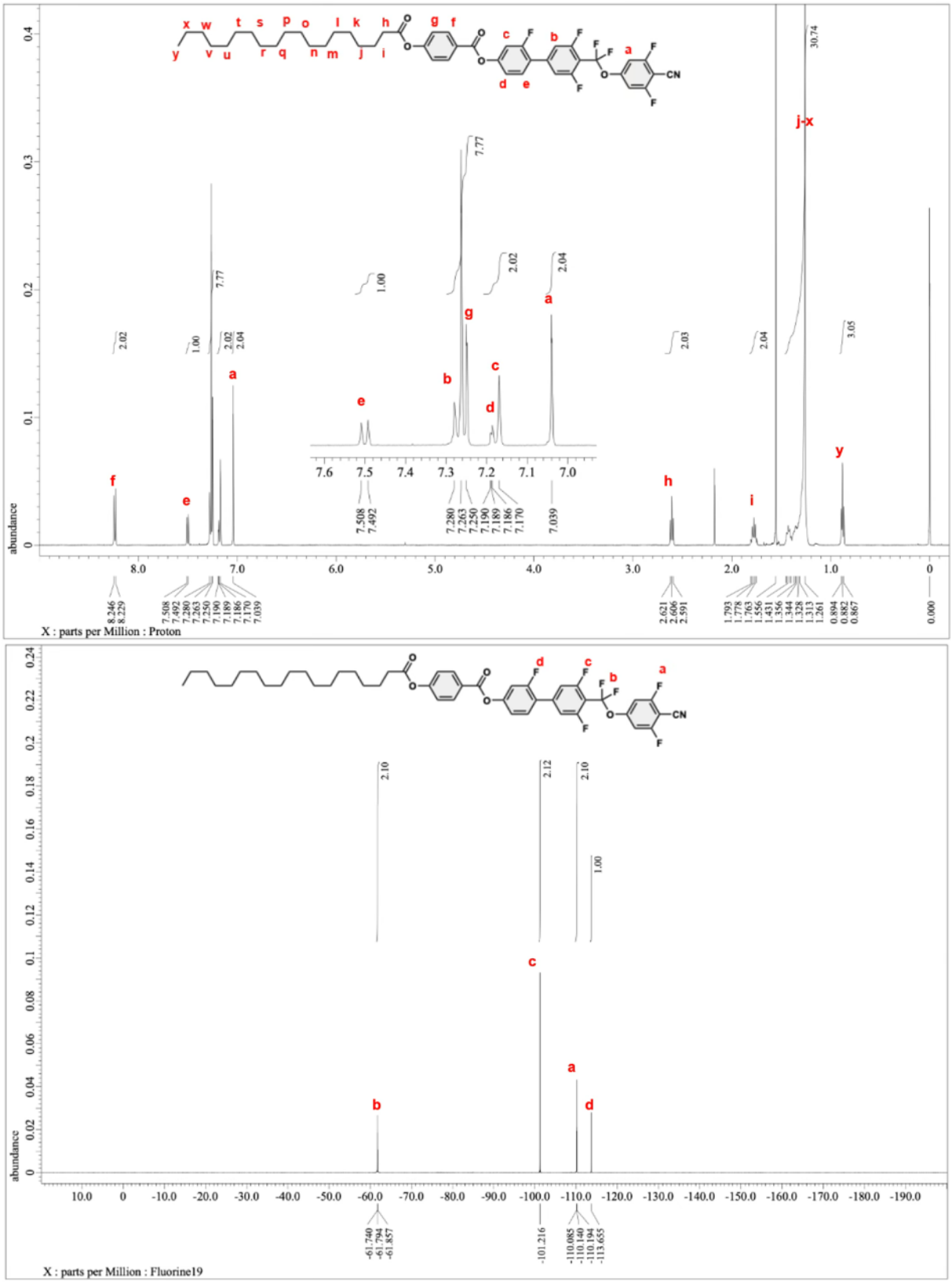


补充材　料图。98 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）***17*-012-CN**的核磁共振谱　　.

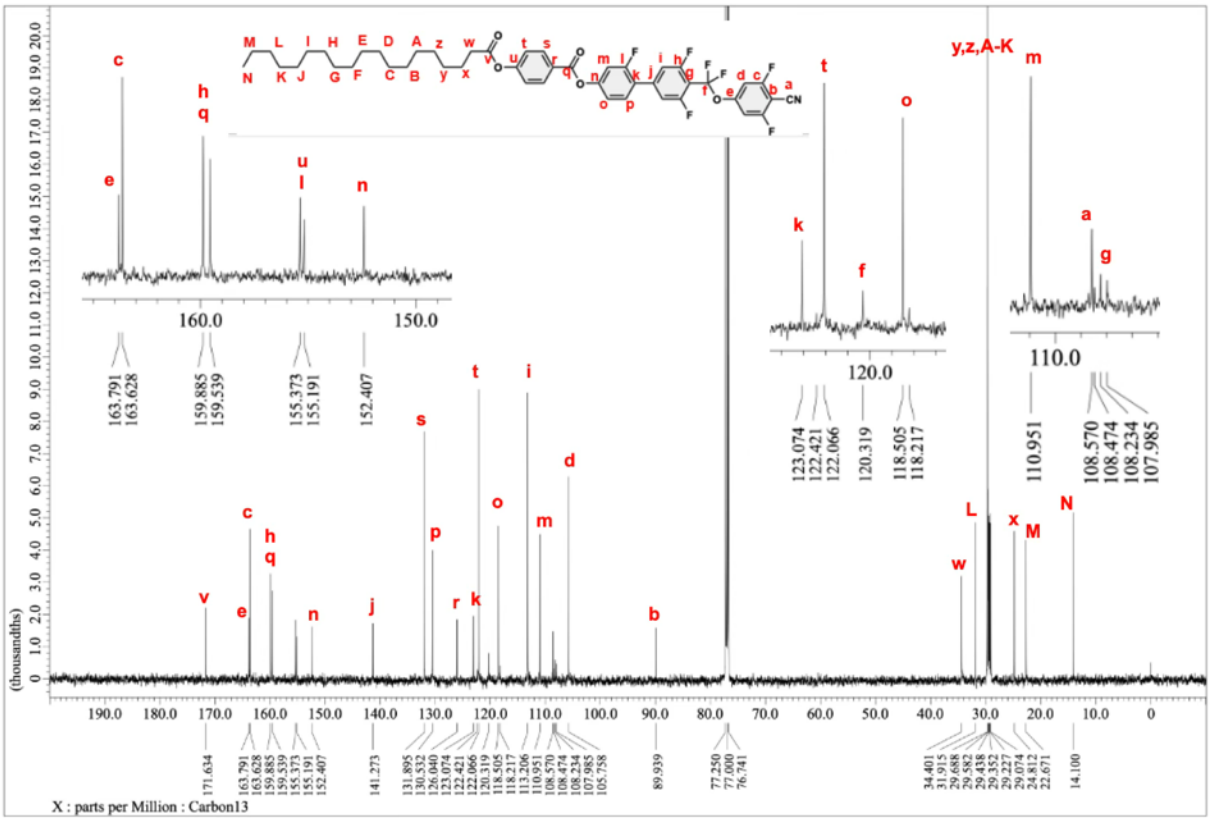




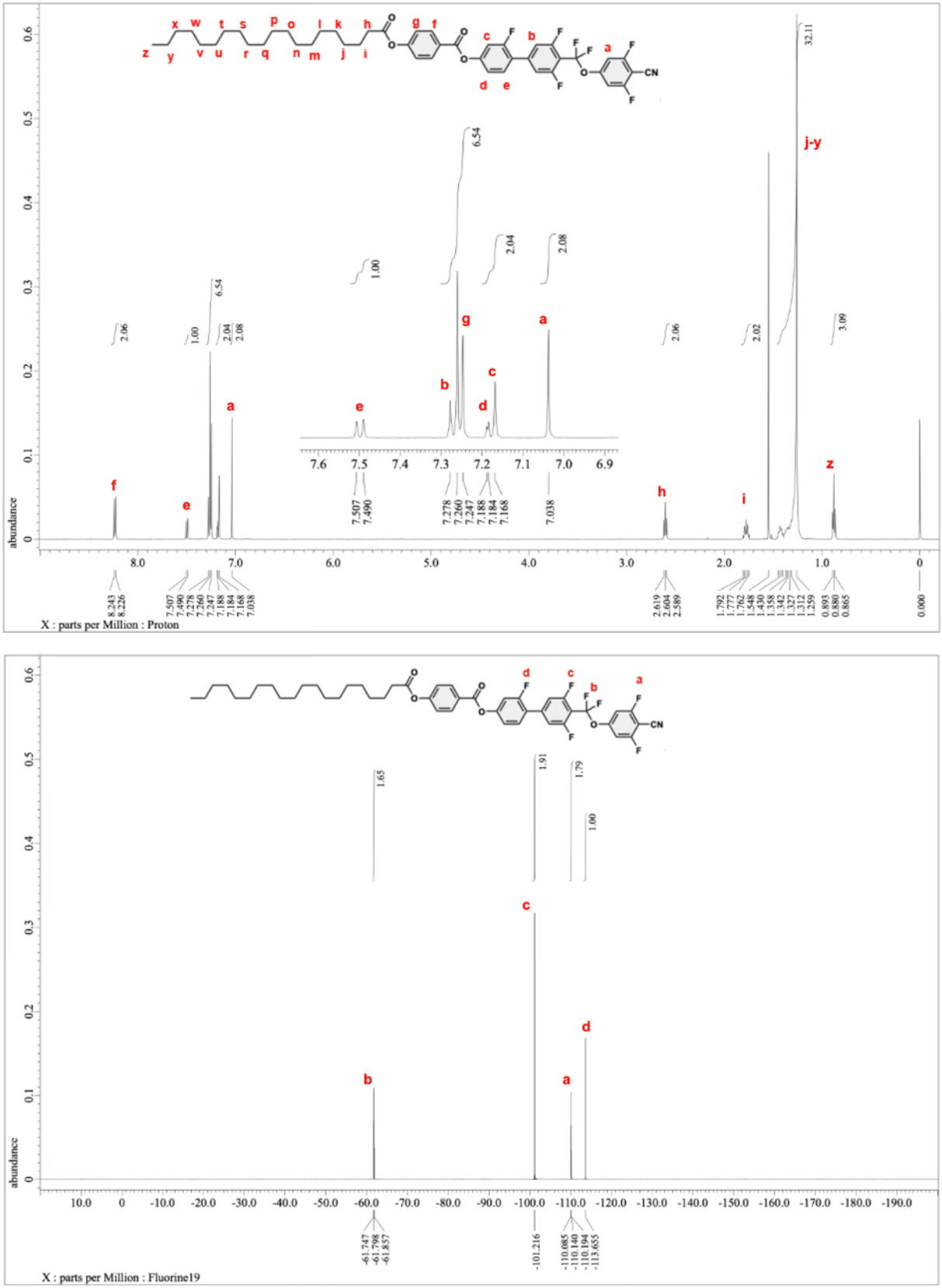
补充图 99 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应于***17*-012-CN**。



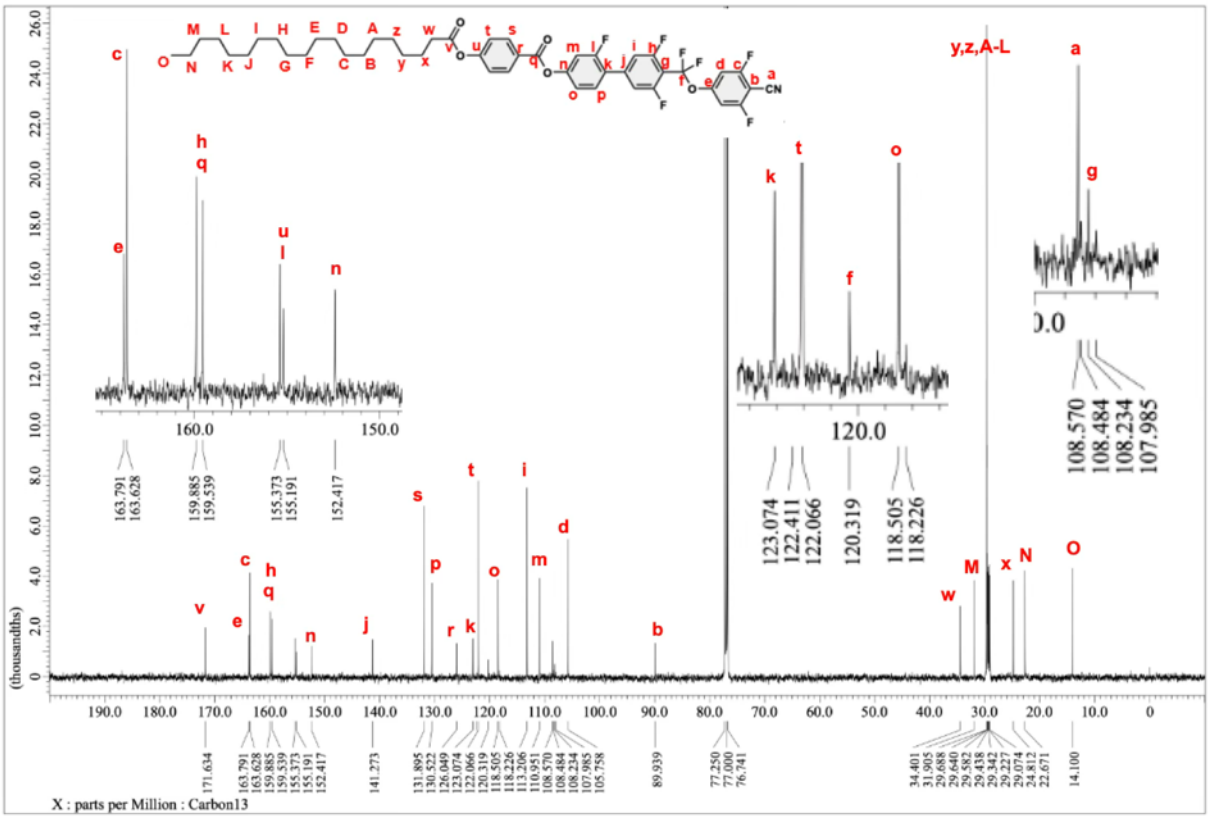
补充图 100 | $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，适用于***18*-012-CN**。

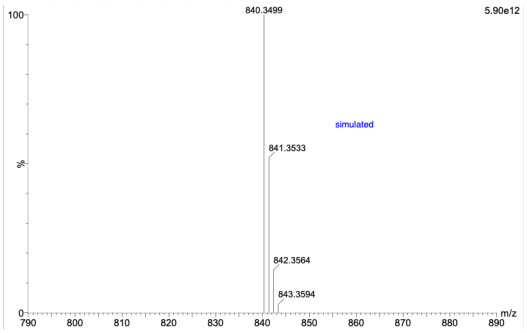


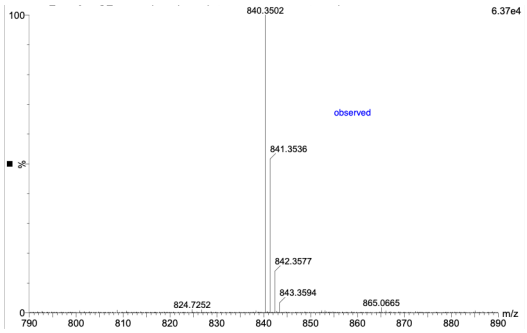
补充图 101 | $^{13}C\{1H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应 ***18*-012-CN**。



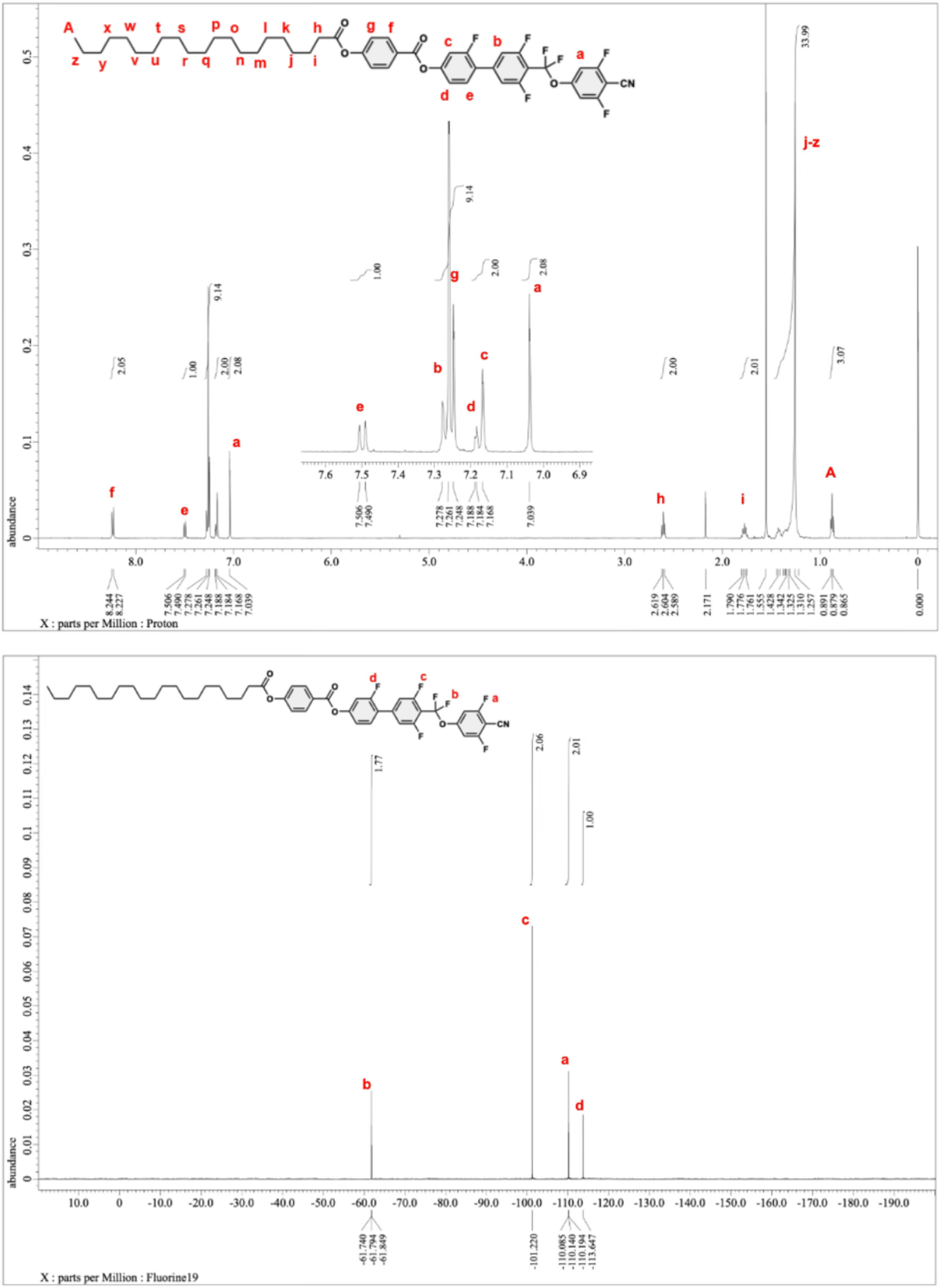
补充材料 **图102 |** $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的***19*-012-CN**核磁共振谱。



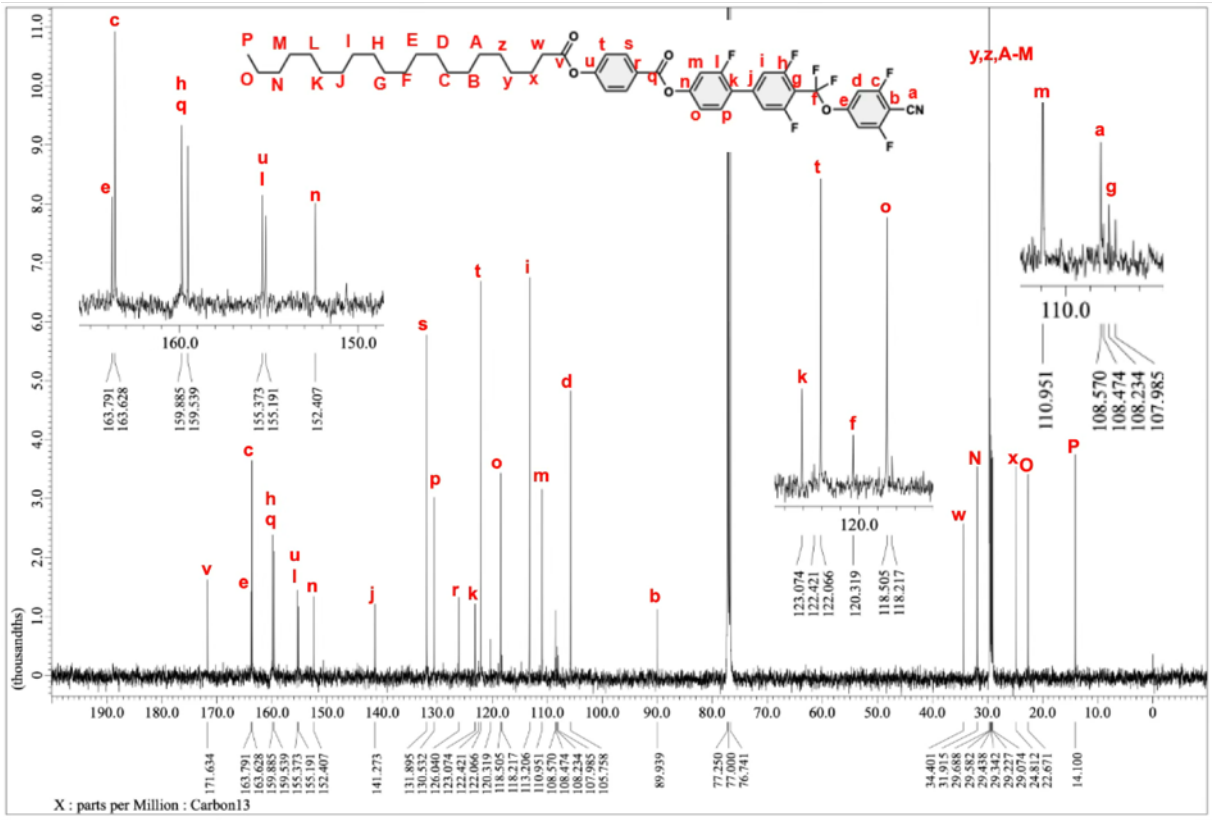


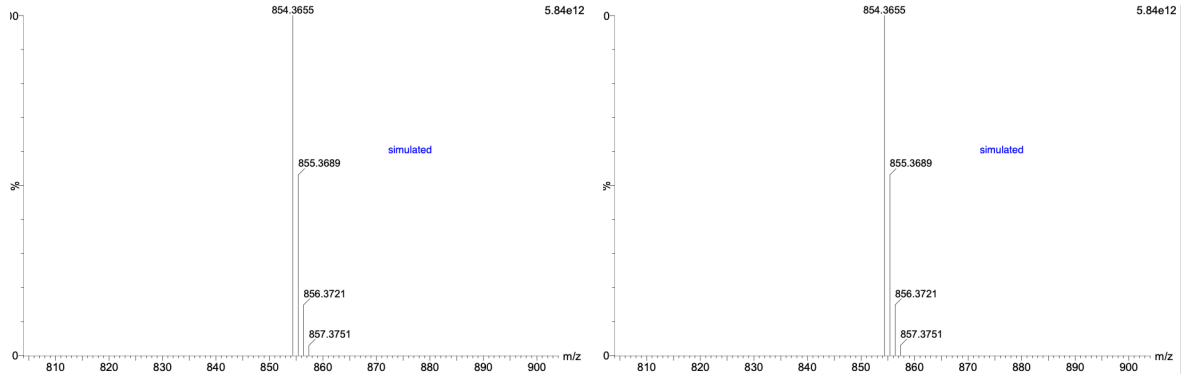


补充图 103 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应于***19*-012-CN**。



补充材料 **图 104 |** $^{1}H\{^{19}F\}$（上）和 $^{19}F\{^{1}H\}$（下）的核磁共振谱，适用于***20*-012-CN**。





补充图 105 | $^{13}C\{^{1}H,^{19}F\}$核磁共振（上）和高分辨率电喷雾电离飞行时间质谱图（下），对应 ***20*-012-CN**。

补充表（表1–11）

补充表1 通过密度泛函理论计算得到的***n*-012-CN**（n = 1–20）能量最小化构象的分子参数。

条目	X向量	Y向量	Z向量	μ (D)	β (度)†
***1*-012-CN**	12.90393	3.8181	0.1162	13.457	16.49
***2*-012-CN**	13.113	3.7917	0.0079	13.650	16.13
***3*-012-CN**	13.2316	3.7365	0.0127	13.749	15.77
***4*-012-CN**	13.2999	3.8148	0.0547	13.836	16.01
***5*-012-CN**	13.3289	3.7706	0.0738	13.852	15.80
***6*-012-CN**	13.3591	3.8955	0.0491	13.916	16.26
***7*-012-CN**	13.3624	3.8648	0.032	13.910	16.13
***8*-012-CN**	-13.3798	-3.9846	-0.1333	13.961	16.59
***9*-012-CN**	-13.3729	-3.9353	-0.1915	13.941	16.42
***10*-012-CN**	-13.3663	-4.0544	-0.5499	13.979	17.02
***11*-012-CN**	-13.3514	-3.9696	-0.6882	13.946	16.79
***12*-012-CN**	-13.3579	-3.9565	-1.4045	14.002	17.45
***13*-012-CN**	13.3402	-3.8523	1.5402	13.970	17.28
***14*-012-CN**	13.3277	-3.8703	1.9278	14.012	17.97
***15*-012-CN**	13.31	-3.6992	2.112	13.975	17.75
***16*-012-CN**	13.3056	-3.5398	2.5441	14.001	18.14
***17*-012-CN**	13.2849	-3.49	2.5629	13.973	18.05
***18*-012-CN**	13.2983	-3.6832	2.5188	14.027	18.55
***19*-012-CN**	13.2819	-3.6086	2.5629	14.000	18.43
***20*-012-CN**	-13.2614	3.7443	2.6528	14.033	19.09

† 永久偶极矩（μ）与分子长轴之间的角度。

补充表2 不同*d*-间距的观测值和计算值，以及***9*-012-CN**在不同温度下的晶格参数。

T（℃）	(*hk*)	$d_{obs.}$（nm）	$d_{calc.}$（nm）	*a*（nm）	*b*（nm）	*γ* (°)
36	(02)	1.864	1.865	5.12	3.73	90
	(12)	1.751	1.752			
	(11)	3.013	3.015			
	(21)	2.109	2.111			
	(20)	2.560	2.560			

补充表3 不同温度下 ***10*-012-CN** 的实测和计算 *d* 间距及晶格参数。

T（℃）	(*hk*)	d_{obso}（纳米）	d_{calco}（纳米）	*a*（纳米）	*b*（纳米）	*γ*（°）
54	(02)	1.991	1.991	5.38	3.98	90
	(12)	1.864	1.867			
	(11)	3.200	3.200			
	(21)	2.225	2.228			
	(20)	2.688	2.688			

补充表4 不同温度下***11*-012-CN**的观测与计算*d*间距及晶格参数。

T（℃）	(*hk*)	d_{obso}（纳米）	d_{calco}（纳米）	*a*（纳米）	*b*（纳米）	*γ*（°）
64	(02)	2.185	2.185	5.98	4.37	90
	(12)	2.052	2.052			
	(11)	3.526	3.527			
	(21)	–	2.466			
	(20)	2.988	2.988			
62	(02)	2.181	2.181	5.92	4.36	90
	(12)	2.046	2.047			
	(11)	3.509	3.511			
	(21)	–	2.448			
	(20)	2.958	2.958			
60	(02)	2.153	2.153	5.69	4.31	90
	(12)	2.013	2.014			
	(11)	3.429	3.434			
	(21)	–	2.374			
	(20)	2.845	2.845			
58	(02)	2.141	2.141	5.60	4.28	90
	(12)	2.000	2.000			
	(11)	3.397	3.402			

	(21)	–	2.345			
	(20)	2.802	2.802			
56	(02)	2.122	2.122	5.50	4.24	90
	(12)	1.978	1.980			
	(11)	3.359	3.360			
	(21)	2.307	2.308			
	(20)	2.750	2.750			

补充表4 *d*间距和晶格参数在不同温度下的观测值与计算值，适用于***11*-012-CN**。（续）

T（℃）	(*hk*)	d_{obso}（nm）	d_{calco}（nm）	*a*（nm）	*b*（nm）	*γ*（°）
54	(02)	2.113	2.113	5.46	4.23	90
	(12)	1.970	1.971			
	(11)	3.336	3.342			
	(21)	2.292	2.293			
	(20)	2.730	2.730			
52	(02)	2.104	2.104	5.42	4.21	90
	(12)	1.963	1.962			
	(11)	3.321	3.324			
	(21)	2.275	2.279			
	(20)	2.710	2.710			
50	(02)	2.092	2.092	5.35	4.18	90
	(12)	1.947	1.949			
	(11)	3.292	3.297			
	(21)	2.254	2.255			
	(20)	2.676	2.676			
48	(02)	2.087	2.087	5.32	4.17	90
	(12)	1.942	1.943			
	(11)	3.285	3.284			
	(21)	2.244	2.244			
	(20)	2.662	2.662			
46	(02)	2.081	2.081	5.32	4.16	90
	(12)	1.937	1.938			
	(11)	3.270	3.279			
	(21)	2.234	2.242			
	(20)	2.662	2.662			
44	(02)	2.078	2.078	5.28	4.16	90
	(12)	1.932	1.933			
	(11)	3.263	3.265			

	(21)	2.224	2.227			
	(20)	2.638	2.638			
42	(02)	2.072	2.072	5.28	4.14	90
	(12)	1.925	1.929			
	(11)	3.249	3.259			
	(21)	2.214	2.225			
	(20)	2.638	2.638			
40	(02)	2.069	2.069	5.23	4.14	90
	(12)	1.922	1.924			
	(11)	3.242	3.245			
	(21)	2.207	2.211			
	(20)	2.615	2.615			
38	(02)	2.066	2.066	5.21	4.13	90
	(12)	1.920	1.921			
	(11)	3.235	3.238			
	(21)	2.204	2.204			
	(20)	2.606	2.606			

补充表5 不同*12*-**012-CN**温度下观察到和计算得到的*d*间距及晶格参数。

T（℃）	(*hk*)	$d_{obs.}$（nm）	$d_{calc.}$（nm）	*a*（nm）	*b*（nm）	*γ* (°)
76	(02)	2.362	2.362	6.93	4.72	90
	(12)	2.235	2.236			
	(11)	–	3.903			
	(21)	2.847	2.795			
	(20)	3.466	3.466			
75	(02)	2.407	2.407	6.24	4.81	90
	(12)	2.189	2.246			
	(11)	3.753	3.812			
	(21)	2.595	2.618			
	(20)	3.120	3.120			
74	(02)	2.343	2.343	6.14	4.69	90
	(12)	2.189	2.189			
	(11)	3.725	3.725			
	(21)	2.568	2.567			
	(20)	3.069	3.069			
72	(02)	2.332	2.332	6.03	4.66	90
	(12)	2.173	2.175			
	(11)	3.679	3.689			
	(21)	2.529	2.531			
	(20)	3.013	3.013			
70	(02)	2.318	2.318	5.94	4.64	90
	(12)	2.161	2.159			
	(11)	3.652	3.655			
	(21)	2.500	2.501			
	(20)	2.971	2.971			
68	(02)	2.314	2.314	5.91	4.63	90
	(12)	2.154	2.155			
	(11)	3.635	3.643			
	(21)	2.487	2.490			
	(20)	2.953	2.953			
66	(02)	2.296	2.296	5.82	4.59	90
	(12)	2.136	2.136			
	(11)	3.600	3.604			
	(21)	2.455	2.457			
	(20)	2.908	2.908			

64	(02)	2.282	2.282	5.74	4.56	90
	(12)	2.121	2.121			
	(11)	3.565	3.572			
	(21)	–	2.429			
	(20)	2.869	2.869			
62	(02)	2.275	2.275	5.72	4.55	90
	(12)	2.112	2.114			
	(11)	3.557	3.560			
	(21)	–	2.420			
	(20)	2.858	2.858			

补充表5 不同温度下*12*-**012-CN**的观测和计算***d***间距及晶格参数。（续）

T（℃）	(*hk*)	d_{obso}（nm）	d_{calco}（nm）	*a*（nm）	*b*（nm）	*γ* (°)
60	(02)	2.258	2.258	5.65	4.52	90
	(12)	2.097	2.097			
	(11)	3.523	3.528			
	(21)	–	2.395			
	(20)	2.825	2.825			

补充表6 不同温度下 ***13*-012-CN** 的实测和计算 *d* 间距及晶格参数。

T（℃）	(*hk*)	d_{obso}（nm）	d_{calco}（nm）	*a*（nm）	*b*（nm）	*γ* (°)
74	(02)	3.256	3.256	4.98	6.51	90
	(12)	–	2.726			
	(11)	3.958	3.958			
	(21)	–	2.327			
	(20)	–	2.492			
72	(02)	3.193	3.193	4.98	6.39	90
	(12)	–	2.688			
	(11)	3.926	3.926			
	(21)	–	2.319			
	(20)	–	2.489			
70	(02)	3.081	3.081	4.94	6.16	90
	(12)	2.615	2.614			
	(11)	3.855	3.855			
	(21)	2.292	2.293			
	(20)	–	2.471			
68	(02)	3.062	3.062	4.92	6.12	90
	(12)	2.601	2.599			
	(11)	3.835	3.835			
	(21)	2.285	2.283			
	(20)	–	2.460			
66	(02)	3.012	3.012	4.89	6.02	90
	(12)	2.565	2.564			
	(11)	3.796	3.796			
	(21)	2.271	2.265			
	(20)	–	2.444			
64	(02)	2.988	2.988	4.87	5.98	90
	(12)	2.552	2.547			
	(11)	3.777	3.777			
	(21)	2.261	2.256			
	(20)	–	2.437			
62	(02)	2.970	2.970	4.87	5.94	90
	(12)	2.539	2.536			
	(11)	3.767	3.767			
	(21)	2.254	2.254			
	(20)	–	2.436			

60	(02)	2.946	2.946	4.84	5.89	90
	(12)	2.518	2.516			
	(11)	3.739	3.739			
	(21)	2.241	2.237			
	(20)	2.431	2.418			
58	(02)	2.923	2.923	4.83	5.85	90
	(12)	–	2.501			
	(11)	3.720	3.724			
	(21)	2.234	2.232			
	(20)	2.415	2.415			

补充表6 不同温度下 ***13*-012-CN** 的实测和计算 *d* 间距及晶格参数（续）。

T（℃）	(*hk*)	d_{obso}（nm）	d_{calco}（nm）	*a*（nm）	*b*（nm）	*γ* (°)
56	(02)	2.912	2.912	4.82	5.82	90
	(12)	–	2.493			
	(11)	3.711	3.714			
	(21)	2.227	2.228			
	(20)	2.411	2.411			
54	(02)	2.889	2.889	4.80	5.78	90
	(12)	–	2.475			
	(11)	3.683	3.692			
	(21)	2.214	2.216			
	(20)	2.400	2.400			
52	(02)	2.867	2.867	4.77	5.73	90
	(12)	–	2.457			
	(11)	3.665	3.666			
	(21)	2.201	2.202			
	(20)	2.384	2.384			
50	(02)	2.889	2.889	4.75	5.78	90
	(12)	–	2.469			
	(11)	3.647	3.671			
	(21)	2.191	2.198			
	(20)	2.377	2.377			
48	(02)	2.840	2.840	4.70	5.68	90
	(12)	–	2.431			
	(11)	3.629	3.621			
	(21)	2.181	2.172			
	(20)	2.350	2.350			

补充表7 不同温度下 ***14*-012-CN** 的观测与计算 *d* 间距及晶格参数。

T（℃）	(*hk*)	d_{obso}（nm）	d_{calco}（nm）	*a*（nm）	*b*（nm）	*γ* (°)
66	(02)	2.638	2.638	6.52	5.28	90
	(12)	2.442	2.446			
	(11)	4.101	4.102			
	(21)	2.769	2.773			
	(20)	3.260	3.260			
64	(02)	2.625	2.625	6.35	5.25	90
	(12)	2.426	2.426			
	(11)	4.046	4.047			
	(21)	2.719	2.718			
	(20)	3.177	3.177			
62	(02)	2.620	2.620	6.35	5.24	90
	(12)	2.418	2.422			
	(11)	4.036	4.043			
	(21)	2.714	2.717			
	(20)	3.177	3.177			
60	(02)	2.611	2.611	6.26	5.22	90
	(12)	2.407	2.410			
	(11)	4.014	4.011			
	(21)	2.685	2.685			
	(20)	3.131	3.131			
58	(02)	2.602	2.602	6.17	5.20	90
	(12)	2.395	2.398			
	(11)	3.972	3.979			
	(21)	2.652	2.655			
	(20)	3.086	3.086			
56	(02)	2.598	2.598	6.16	5.20	90
	(12)	2.392	2.393			
	(11)	3.972	3.971			
	(21)	2.648	2.649			
	(20)	3.080	3.080			
54	(02)	2.589	2.589	6.16	5.18	90
	(12)	2.380	2.386			
	(11)	3.941	3.963			
	(21)	2.625	2.647			
	(20)	3.080	3.080			

52	(02)	2.580	2.580	6.07	5.16	90
	(12)	2.373	2.374			
	(11)	3.931	3.932			
	(21)	2.611	2.617			
	(20)	3.037	3.037			

补充表8 不同温度下 ***15*-012-CN** 的观测与计算 *d* 间距及晶格参数。

T（℃）	(*hk*)	d_{obso}（nm）	d_{calco}（nm）	*a*（nm）	*b*（nm）	*γ* (°)
63	(02)	2.774	2.774	6.52	5.55	90
	(12)	2.554	2.553			
	(11)	4.228	4.225			
	(21)	2.810	2.811			
	(20)	3.260	3.260			
61	(02)	2.764	2.764	6.42	5.53	90
	(12)	2.541	2.539			
	(11)	4.193	4.190			
	(21)	2.774	2.777			
	(20)	3.211	3.211			
59	(02)	2.759	2.759	6.33	5.52	90
	(12)	2.528	2.529			
	(11)	4.158	4.159			
	(21)	2.744	2.745			
	(20)	3.164	3.164			
57	(02)	2.754	2.754	6.30	5.51	90
	(12)	2.524	2.524			
	(11)	4.147	4.147			
	(21)	2.734	2.735			
	(20)	3.151	3.151			
55	(02)	2.749	2.749	6.25	5.50	90
	(12)	2.515	2.516			
	(11)	4.124	4.128			
	(21)	2.714	2.717			
	(20)	3.125	3.125			
53	(02)	2.744	2.744	6.21	5.49	90
	(12)	2.511	2.510			
	(11)	4.113	4.113			
	(21)	2.705	2.703			
	(20)	3.105	3.105			
51	(02)	2.739	2.739	6.19	5.48	90
	(12)	2.503	2.504			
	(11)	4.101	4.101			
	(21)	2.690	2.693			
	(20)	3.093	3.093			

49	(02)	2.734	2.734	6.15	5.47	90
	(12)	2.499	2.498			
	(11)	4.079	4.086			
	(21)	2.681	2.679			
	(20)	3.074	3.074			
47	(02)	2.729	2.729	6.14	5.46	90
	(12)	2.494	2.494			
	(11)	4.079	4.078			
	(21)	2.671	2.674			
	(20)	3.068	3.068			

补充表8 *d* 间距及晶格参数的观测值和计算值：***15*-012-CN** 在不同温度下的数据（续）。

T（℃）	(*hk*)	$d_{obs.}$（nm）	$d_{calc.}$（nm）	*a*（nm）	*b*（nm）	*γ* (°)
45	(02)	2.724	2.724	6.11	5.45	90
	(12)	2.486	2.488			
	(11)	4.057	4.067			
	(21)	2.662	2.665			
	(20)	3.055	3.055			

补充表9 不同温度下***16*-012-CN**的*d*间距观测值与计算值及晶格参数。

T（℃）	(*hk*)	$d_{obs.}$（nm）	$d_{calc.}$（nm）	*a*（nm）	*b*（nm）	*γ* (°)
66	(02)	2.650	2.650	14.21	5.78	113.56
	(01)	5.311	5.300			
	(11)	4.341	4.341			
	(31)	2.896	2.847			
	(30)	4.341	4.341			
	(40)	3.277	3.256			
64	(02)	2.641	2.641	14.17	5.78	113.96
	(11)	4.316	4.316			
	(31)	2.891	2.826			
	(30)	4.316	4.316			
	(40)	3.241	3.237			
62	(02)	2.636	2.636	14.09	5.77	114.02
	(11)	4.303	4.303			
	(31)	2.885	2.814			
	(30)	4.291	4.291			
	(40)	3.213	3.218			
60	(02)	2.632	2.632	14.15	5.80	114.88
	(11)	4.279	4.279			
	(31)	2.885	2.794			
	(30)	4.279	4.279			
	(40)	3.193	3.209			
58	(02)	2.627	2.627	14.13	5.80	115.08
	(11)	4.266	4.266			
	(31)	2.885	2.784			
	(30)	4.266	4.266			
	(40)	3.179	3.200			

补充表10 *d* 间距的实验观测值和计算值，以及**17-012-CN**在不同温度下的晶格参数。

T（℃）	(*hk*)	d_{obso}（nm）	d_{calco}（nm）	*a*（nm）	*b*（nm）	γ (°)
60	(02)	2.790	2.790	11.36	5.77	104.70
	(11)	4.533	4.533			
	(21!)	4.533	4.533			
	(31!)	3.354	3.497			
59	(02)	2.790	2.790	11.27	5.77	104.83
	(11)	4.519	4.519			
	(21!)	4.506	4.519			
	(31!)	3.332	3.478			
58	(02)	2.785	2.785	11.22	5.76	104.88
	(11)	4.506	4.506			
	(21!)	4.506	4.506			
	(31!)	3.310	3.465			
57	(02)	2.785	2.785	11.22	5.76	104.88
	(11)	4.506	4.506			
	(21!)	4.506	4.506			
	(31!)	3.303	3.465			
56	(02)	2.790	2.790	11.18	5.78	104.96
	(11)	4.506	4.506			
	(21!)	4.492	4.506			
	(31!)	3.295	3.460			
55	(02)	2.790	2.790	11.18	5.78	104.96
	(11)	4.506	4.506			
	(21!)	4.492	4.506			
	(31!)	3.288	3.460			

补充表11 分子动力学模拟盒中的分子总数，以及 ***12*-012-CN**和***16*-012-CN**的分子动力学模拟盒初始尺寸。

条目	数量	分子动力学模拟盒尺寸					
	分子	*a*（纳米）	*b*（纳米）	*c*（纳米）	α（度）	β（度）	γ（度）
***12*-012-CN**	560	11.82	4.40	9.26	90	90	90
***16*-012-CN**	1280	28.20	5.00	11.54	90	66	90

补充参考文献

1. Frisch, M. J. 等 Gaussian 09，E.01 版。Gaussian, Inc.（2009）。2. Nishikawa, H. 等 极性流体中的电可调螺旋锥形近晶超结构。《先进材料》 e74025（2026） doi:10.1002/adma.74025。3. 含有含杂原子的六元脂环的含氟铁电液晶分子及其合成方法。（2023）。4. Hess, B., Bekker, H., Berendsen, H. J. C. & Fraaije, J. G. E. M. LINCS：用于分子模拟的线性约束求解器。*J. Comput. Chem.* **18**, 1463–1472（1997）。5. Godbert, N. 等 *LCDiXRay*：用于柱状液晶粉末衍射指标化的简便程序。*J Appl Crystallogr* **47**, 668–679（2014）。6. Hobbs, J., Gibb, C. J. & Mandle, R. J. 涌现反铁电有序与液晶有序和极性有序的耦合。《小科学》 2400189（2024）doi:10.1002/smsc.202400189。7. Wang, J., Wolf, R. M., Caldwell, J. W., Kollman, P. A. & Case, D. A. 通用 AMBER 力场的开发与测试。*J Comput Chem* **25**, 1157–1174（2004）。8. Nishikawa, H. 等 纳米团簇介导非对映异构体稳定的铁电向列相体系中的相变。*Commun Mater* **3**, 89（2022）。9. Bayly, C. I., Cieplak, P., Cornell, W. & Kollman, P. A. 一种基于静电势并采用电荷约束来推导原子电荷的稳定方法：RESP模型。*J. Phys. Chem.* **97**, 10269–10280（1993）。10. Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., Van Gunsteren, W. F., DiNola, A. & Haak, J. R. 与外部热浴耦合的分子动力学。*The Journal of Chemical Physics* **81**, 3684–3690（1984）。11. Bussi, G., Donadio, D. & Parrinello, M. 通过速度重标度进行正则系综采样。*TheJournal of Chemical Physics* **126**, 014101（2007）。12. Parrinello, M. & Rahman, A. 单晶中的多晶型转变：一种新的分子动力学方法。*Journal of Applied Physics* **52**, 7182–7190（1981）。13. Nosé, S. 一种用于正则系综模拟的分子动力学方法。*MolecularPhysics* **52**, 255–268（1984）。14. Nosé, S. 恒温分子动力学方法的统一表述。*TheJournal of Chemical Physics* **81**, 511–519（1984）。15. Hoover, W. G. 正则动力学：平衡相空间分布。*Phys. Rev. A* **31**, 1695– 1697（1985）。16. Essmann, U. 等 一种平滑的粒子网格埃瓦尔德方法。*The Journal of Chemical Physics* **103**, 8577–8593（1995）。17. Delshad, Y., Azizi, K., Fogolari, F. & Ganjali Koli, M. 利用分子动力学模拟表征蜂毒素衍生肽与革兰氏阳性细菌细胞膜相互作用的结构及热力学行为。*RSC Adv.* **16**, 11562–11579（2026）。18. Takegawa, S. 等 基于含氟介晶的液晶电解质锂离子电池：面向提升抗氧化稳定性的分子设计

：面向提升抗氧化稳定性的分子设计。*Nanoscale* **16**, 21118–21127（2024）。19. Mandle, R. J. 用于分析各向异性分子动力学模拟的柱状分布函数的实现。*PLoS ONE* **17**, e0279679（2022）。20. Patra, A. & Kumar, S. 形状导向的自组装形成柱状相：超越盘状范式。*J. Mater. Chem. C* **14**, 9350–9384（2026）。21. Nguyen, H., Destrade, C. & Malthécte, J. 相虫液晶与多链介晶。《先进材料》 **9**, 375–388（1997）。22. Parto n-Barr, C., Gleeson, H. F. & Mandle, R. J. 一种室温铁电向列液晶，具有较大且不断增大的密度。*Soft Matter* **20**, 672–680（2024）。23. Guragain, P. 等 具有亚分子空间关联的铁电向列相和近晶相液晶。*Mater. Horiz.* **12**, 8153–8164（2025）。