竞争相互作用下单组分简单液体中由微相分离产生的周期性结构和准周期性结构

Lorenzo Agosta，1 1 12 Alfredo Metere 和 Mikhail Dzugutov）化学系，
*Ångström*实验室，乌普萨拉大学，*751 21* 乌普萨拉，瑞典a)2）*Metere Industries, Inc.*，*350 Sansome St Ste 820 #1055*，旧金山，加利福尼亚州 *94104*，美国

（日期：2026年11月13日）

竞争相互作用会产生受挫，从而抑制宏观尺度相分离，转而形成微观尺度上的分离图案。这种现象称为微相分离，能在不同物理性质的系统中产生热力学稳定的介观尺度周期性图案。对这一效应的研究遵循两种范式。第一种是嵌段共聚物，其中化学性质不同的组分之间的共价键阻止了宏观尺度相分离。另一种则是在简单的单组分液体中，由对势中的短程吸引与长程排斥（SALR）之间的竞争导致微观尺度分离，分离发生在致密相与气体之间。对具有 SALR 相互作用的简单液体模型的研究，源于人们发现不同系统中竞争相互作用所产生的调制结构具有显著的普适性。简单粒子模型便于理论研究，因此有助于揭示图案形成的微观机制；基于粒子的模拟则使我们能够研究实验无法触及的系统。在这篇观点综述中，我们回顾了利用短程吸引长程排斥势对单组分简单液体中的微相分离进行分子动力学模拟的最新进展。我们表明，这些模拟能够重现嵌段共聚物和液晶中典型的介相，这说明真实液体中组成粒子的复杂性并非这些结构形成的必要条件；此外，模拟还产生了兼具理论意义和技术应用价值的新颖周期性形态。我们还讨论了模拟介相如何充当超材料的模板，使超材料的性质由其拓扑结构决定。

arXiv:2611.32273v1 [cond-mat.mes-hall] 24 Nov 2026

I. 引言

对液体进行一般性描述的问题，至今仍是统计力学中一个引人入胜的挑战。经典统计力学的核心思想是采用多体力学模型来计算物理系统的宏观性质。由N个粒子组成的力学模型，其行为由哈密顿量唯一确定；哈密顿量由描述组成粒子相互作用的势能定义。液体统计力学的最终目标，是在假定的粒子间相互作用力与宏观可测性质之间建立联系，尤其是结构和相行为。我们距离解决这一问题仍很遥远。

构建液态统一描述的基本困难在于缺乏一个参考基态模型。对于有限密度气体而言，这样的模型是理想气体，它可以通过对独立运动粒子的统计来计算。考虑到气体密度是自由能展开中的小参数，可以利用这一参考模型描述真实气体的宏观行为。对于晶体固体，基态模型是粒子按照完美周期图案排列。粒子相对于其完美位置的微小偏移幅度可用作小参数，以计算真实晶体的宏观性质。在液体中寻找合适的普适基态模型的所有尝试都未能成功。[1,2] 尝试以如下系统充当这一角色，即采用致密随机堆积程序和积分方程方法的硬球系统，也均告失败。[3,4]简单液体的基态“固有结构”[5–7]被发现具有很强的非普适性。此外，液体中的粒子间相互作用也高度依赖于具体系统。所有这些原因使得无法像对气体或晶体固体那样找到零阶近似。液体既没有固体中的小位移，也没有气体中的弱相互作用。正如朗道所精辟概括的那样，液体没有小参数。[8]

范德瓦耳斯理论是首次尝试通过将气液凝聚与某种特定形式的粒子间相互作用势联系起来，解释简单系统中普遍存在的现象。[1,9] 它阐明了吸引力和斥力的物理效应，并将底层的平均场近似与作用力的作用范围联系起来。范德

范德瓦耳斯模型假设，粒子间的成对相互作用势包含一部分陡峭的短程排斥作用，以及一部分较弱、作用距离较长的吸引作用。该模型的主要结果是预测系统相图中存在一个特定区域，在此区域内，系统会分解为两个宏观分离的流体相：低密度气体和高密度液体，二者共存于平衡状态。

然而，研究发现，范德瓦耳斯模型所预测的宏观尺度相分离（称为旋节分解）并非简单系统普遍具有的特征。[10,11] 有些简单系统的相图中不存在旋节区域，在这些系统中，宏观共存被调制相所取代。[12–15]

50 多年前，Lebowitz 和 Penrose[16] 证明，如果在范德瓦耳斯对势中加入一个作用范围足够长的额外排斥部分，那么

a)电子邮箱：lorenzo.agosta@kemi.uu.se

宏观分解为彼此不同的气相和液相将被微相分离 所取代，在这种情况下，这些相之间的间距为数个粒子直径。这种势被称为 SALR（短程吸引、长程排斥）。Brazovskii[17] 以朗道理论的语言得出了相同结论：对于任何自由能在有限波矢的密度调制下达到最小值的系统都是如此。Seul 和 Andelman[18]回顾了由此产生的调制相现象；这种现象在 Langmuir 单分子层、铁磁流体和嵌段共聚物等迥异的系统中都很常见。

在聚合物系统中发现了微相分离转变，由此形成了具有不同维度介观尺度周期调制的结构，而这些结构在分子尺度上是无序的。其中包括层状和柱状周期相，以及液滴晶格。最引人注目的可能性是形成具有立方对称性（回转体）或其他三维对称性的连续三重周期介相。这种相行为已在嵌段共聚物、液晶等复杂流体中得到独立观测，[19–22] 而最近也在球状蛋白质–聚合物偶联物中发现了这种现象。[23,24]

在简单系统中探索这些相，一个在概念上颇有趣的方面，是研究其稳定化和自组装的热力学机制。自 Onsager 的开创性工作以来，[25], 介相形成的主要理论基于熵范式，即粒子的几何形状起着关键作用。因此，研究这些相能否由具有球对称相互作用的粒子形成，颇有意义。从实验角度看，适合研究这一问题的系统可以是胶体，因为原则上可以调节其粒子间势，使之重现短程吸引长程排斥势。[26]然而，尽管进行了大量研究，胶体系统中仍未观察到周期性调制介相。这些实验中发现的介相只有平衡团簇[27–30] 和无序凝胶。[31–34] 胶体中未能形成周期性调制微相，被归因于这类系统缓慢的动力学。模拟中的情况也没有太大不同。研究表明，SALR流体会形成平衡团簇，[35–39] 而蒙特卡罗模拟[40] 观察到了层状和柱状微相，密度泛函理论也对此作出了预测。[41,42]

连续空间 SALR 模型的完整平衡相图，包括双螺旋三周期极小曲面相，是通过自由能计算获得的；在计算中，利用施加其对称性的调制外场稳定了每一种候选形貌；[15,43] 这些网络并不会自发组装。通过逆向设计，还获得了能够产生具有预设孔径的多孔介相的各向同性对势。[44–46] 该领域近期已有综述。[47,48] 因此，利用具有 S ALR 型相互作用势的简单系统进行分子动力学模拟，可以深入揭示相关的微观尺度形成机制。

在本文中，我们回顾了近期利用短程吸引长程排斥对势研究简单系统微相分离现象的分子动力学模拟进展，并介绍这些模拟所产生的周期性介相。我们提出了一种短程吸引长程排斥对势的原型函数形式，并证明它能够促使多种周期性介相自组装。除了液晶系统和聚合物中常见的介相外，还发现了若干新相。研究表明，对于这类对势，各向同性液体会发生一级微相分离转变，这与 Lebowitz 和 Penrose 的假设一致。此外，研究还表明，其中一些相具有流体性质，同时在宏观尺度上保持周期性，从而取代范德瓦耳斯模型所预测的旋节区域。在本文讨论中，我们将特别关注一种具有*Fddd* 对称性的全新三重周期介相的形成。粒子之间的相互作用具有球对称性的系统能够形成如此复杂的周期性介相，这一事实明确表明，组成分子/粒子的非等轴形状并非周期性微相自组装的必要条件。

使用简单粒子系统进行模拟在液体研究中的作用值得特别说明。关于致密液体的文献在比较理论计算与相应实验结果方面存在明显缺口。理论学家摒弃直觉、强调严谨性时，依靠对简单系统的研究来维持与现实世界的联系。因此，简单系统的粒子模拟对于弥合理论概念与相关实验数据之间的鸿沟不可或缺。

关于本文所讨论微相的命名，需要作一条术语说明。根据 Mermin 提出的“哥白尼晶体学”概念[49] ，周期相应依据其倒易空间图样的对称性进行分类，而非依据实空间构型的对称不变性。我们将说明，就衍射图样而言，本文讨论的单组分简单粒子系统中形成的层状相和柱状相，分别与近晶液晶和柱状液晶无法区分。因此，我们认为这两种分类方式均适用于描述这些相。出于同样的原因，本文不区分微相与介相。

II. 模拟

A. SALR 对势

Lebowitz 和 Penrose 提出的、旨在形成介观尺度液-气相分离的原始对势，是由两个 Kac 势叠加而成的[16] 。后来，这类势在朗道理论[17,26,51,52] 和密度泛函模型[41]、[53–55] 中得到研究，表明简单液体中有可能形成周期性微相。

本文考虑分子动力学模拟，其中相距距离的两个粒子之间的势能

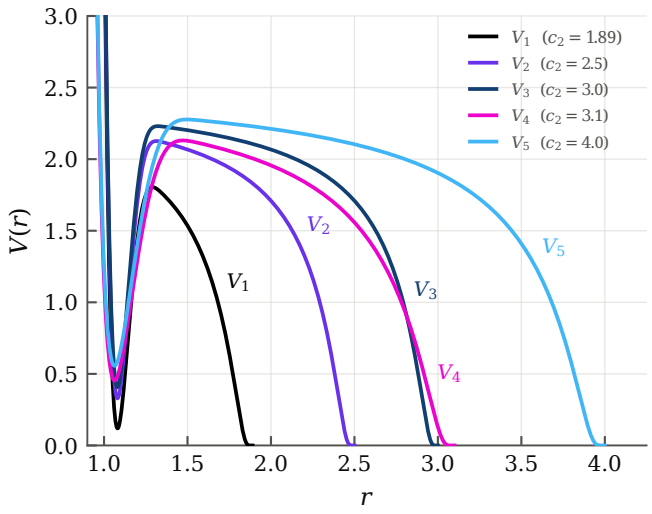

图1. 本文讨论的模拟模型中所使用的对势。势的函数形式由公式（1）描述。每个势均使用表I中列出的相应参数集定义。在两个系列（V_1–V_3 和V_4–V_5）中，各曲线的差异仅在于长程排斥的范围c_2，该范围决定了所得形貌的介观长度尺度。

r 由以下 SALR 函数形式描述：

$$V(r) = a_1(r^{-m} - d)H(r,b_1,c_1) + a_2 H(r,b_2,c_2) \qquad (1)$$

$$H(r,b,c) = \begin{cases} \exp\left(\frac{b}{r-c}\right) & r < c \\ 0 & r \geq c \end{cases}$$

本文讨论的由这种函数形式生成的对势如图1所示，相应的参数组列于表I中。与所有SALR势一样，它们具有短程核心排斥和短程吸引，随后是长程排斥。这种函数形式的一个重要便利之处（可从公式（1）中看出）在于，通过适当调整参数，可以使势能的三个部分彼此独立地发生变化。

所述短程吸引长程排斥势的函数形式代表了对参考文献7中引入、并在早期研究中用于生成十二方准晶的对势的扩展。[62] 该势经过设计，可通过抑制其他局域粒子构型来促进二十面体局域有序；后来证明，它是热力学理想玻璃形成体。[63] 本文所介绍的短程吸引长程排斥势中的第一极小值（图1）被设计得非常窄，因此也排除了最近邻的二十面体堆积。这样，这些势就不利于形成任何可设想的紧密堆积三维图案，因为这种图案通常必须包含12个最近邻。因此，可以预期会形成具有较少邻居的局域图案，同时根据势的长程排斥部分所定义的作用范围，使其他邻居保持在更大的距离处。在一种简单情形下，这种结构可以是由六方密堆积粒子组成的平面层堆叠。

	m	a_1	b_1	c_1	a_2	b_2	c_2	d
V_1	12	265.85	1.5	1.45	2.5	0.19	1.89	0.8
V_2	12	265.85	1.5	1.45	2.5	0.19	2.5	0.8
V_3	12	265.85	1.5	1.45	2.5	0.19	3.0	0.8
V_4	12	113	2.8	1.75	2.57	0.3	3.1	1.4
V_5	12	113	2.8	1.75	2.57	0.3	4.0	1.4

表I. 原始研究中发表的图1所示对势的参数值：V_1, B相近晶晶体[56]；V_2, **alm**金属有机框架[57]；V_3, 柱状液晶[58] 和近晶十二重准晶[59]；V_4,六方近晶相[60] 以及 Fddd 研究中的体系II[61]；V_5, Fddd 研究中的系统I[61]。

我们再次强调，本文的目标是回顾利用短程吸引长程排斥势进行粒子模拟所产生的低密度相。在这一背景下，这些对势的关键特征是长程排斥部分的作用范围，它决定了模拟材料中结构孔隙的尺寸。如图1和表I所示，通过适当选择势参数，可以调节短程吸引长程排斥势的这一部分，而短程部分不会发生可测量的变化。在下文中，我们将给出模拟结果[56–61]，证明仅改变对势的长程排斥作用范围，同时基本保持短程部分不变（包括对应于最近邻位置的势能极小值），便可利用所述函数形式生成种类繁多的介观结构。

B. 结构表征

通过考察采用所述短程吸引长程排斥对势进行分子动力学模拟所产生的介相的倒易空间密度分布图样，对其结构进行了分析。为此，我们计算了结构因子$S(\mathbf{Q})$，它表示衍射实验中测得的散射束强度。为消除热致涨落，我们对模拟构型进行了最速下降能量最小化，将其映射至能量景观中最近的极小值。

静态结构因子 $S(\mathbf{Q})$ 定义为

$$S(\mathbf{Q}) = \langle \rho(\mathbf{Q})\rho(-\mathbf{Q}) \rangle \qquad (2)$$

其中 $\rho(\mathbf{Q})$是瞬时数密度分布空间傅里叶变换的$\mathbf{Q}$分量，

一个包含N 个粒子的系统：

$$\rho(\mathbf{Q},t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{N} \exp[-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i] \tag{3}$$

$\mathbf{r_i}$ 表示粒子i的位置，〈 〉表示系综平均。

球平均静态结构因子可由径向分布函数$g(r)$计算得出：

$$S(Q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} r^2 dr \tag{4}$$

作为结构分析的第一步，在倒易空间中取半径等于球平均结构因子第一峰位置的球面，并计算$S(\mathbf{Q})$。由此确定的$\mathbf{Q}$球面上清晰可辨的极大值图样，展现了球平均结构因子峰的分解情况。这使得我们能够确定模拟粒子构型的全局对称性及其轴取向。

III. 固体低密度介相

新发现的低密度多孔固体结构数量正在迅速增加。对这些结构复杂材料的描述、分类和设计，可以说是晶体学的最后一片前沿领域。这些系统目前吸引了大量研究关注，既因为其概念上的趣味，也因为其技术应用范围极其广泛。低密度多孔材料的具体分子组成相当复杂，因此难以分析其形成机制。因此，利用简单系统的模拟来模拟这些材料的形成，尤其是研究粒子通过短程吸引长程排斥对势相互作用的系统中发生微相分离转变时的形成过程，具有重要意义。

正如我们在引言中所提到的，SALR对势除了将液体和气体体相之间宏观自旋态旋节共存替换为单一的宏观均匀介相外，还可以打破体相晶体相与流体相（气体）之间的宏观尺度共存，形成具有晶体形貌的微相。这里我们将讨论在分子动力学模拟中自发形成的三种此类形貌。第一种是具有六方密堆积层的固相，其中层间距大大超过层内的粒子间距。这类结构形成于介晶体系中，在IUPAC命名法中称为B相近晶晶体或B晶相。[64] 这些是真正的晶体，具有整体三维周期性，其沿轴堆叠的层由细长的介晶粒子组成。[65,66] 这些相区别于普通六方密堆积晶体结构的独特特征在于，由于其组成介晶粒子的细长形状，层间距显著超过层内的粒子间距。“近晶”一词是G. Friedel[67] 创造的，用于定义沿层方向表现出流动性的层状介相（现称为A相近晶）。尽管近晶晶体对平行于层施加的剪切表现出有限的弹性响应，但这种响应比其其他弹性常数小几个数量级。[68,69] 这种大尺度弹性各向异性是区别近晶晶体与其他晶相的另一种显著反常特征。从这个意义上说，B相近晶晶体可以归类为软晶体。

真实 B 相近晶的弹性各向异性源于组成分子的细长形状，这种形状决定了层间距，并使层间内聚力远弱于层内粒子间作用力。通过短程吸引长程排斥势模拟的 B 相近晶中，这一特征由两种作用力的差异体现：短程部分陡峭的势能阱产生强烈的粒子间内聚力，而较平缓的长程排斥则决定层间距和层间内聚力。

历史上，若干高度有序的材料曾因显微镜下呈现的视觉纹理而被误分类为近晶液晶；国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）随后澄清，具有严格三维长程有序的此类结构实际上是软晶体，或晶态介相。[64,70]在严格的命名规范之外，这一术语也用于描述柔软、具有响应性的晶态系统，例如金属有机框架（MOFs）。[70] 下文将讨论另一种由简单粒子系统中的短程吸引长程排斥势诱导的软晶体，其拓扑结构与金属有机框架相同。与 B 相近晶类似，真实的金属有机框架包含细长的构筑单元，由此形成大尺度孔隙。在模拟的金属有机框架中，短程吸引长程排斥势的长程排斥部分模拟了这些构筑单元。最后，我们还将讨论一种通过短程吸引长程排斥对势模拟得到的非常独特的固态近晶介相：近晶十二重准晶。它具有与 B 相近晶相同的层状单轴结构，但呈现十二重旋转对称性。这种结构代表了一类新型准晶，并展现出在概念上颇有趣味的反常现象。

A. B相近晶晶体

已有研究表明，采用 SALR 势的粒子系统，其自由能可能存在一个极小值，对应于一种层内具有晶体有序的固态层状相。[71,72] 然而，模拟未能使该相自发形成。[40] 迄今为止，胶体近晶相仅在由棒状胶体粒子组成的系统中发现。[73] 我们在此讨论使用第二节中所述对势V_1 进行的分子动力学模拟；该模拟使 B 相近晶晶体从均匀流体相中自发形成。[56] 模拟在恒定数密度 $\rho = 0.55$下进行。值得注意的是，该数密度远低于伦纳德-琼斯（LJ）系统的三相点数密度。[74] 后者是一个有用的参考系统，因为正如我们之前提到的，其短程排

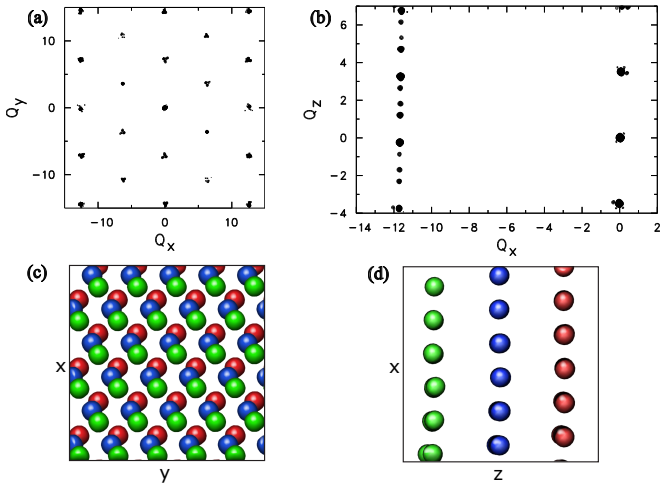

图 2. 两个正交 Q空间平面中的结构因子 S(Q) 等强度图。(a) Qz = 0；(b) Qy = 0。Qz 表示轴向维度，Qy 对应于一个与轴正交的平移对称矢量。由三个按 ABC型序列堆叠的相邻层组成的模拟 B相近晶构型片段。左：轴向视图；右：沿层内平移对称方向的正交视图。各层以不同颜色区分。经许可改编自参考文献 56。版权所有 © 2013 美国物理学会。

斥部分的对势近似于 LJ 势。在等容冷却过程中，观察到液态向固相发生一级相变。

通过考察其密度分布的傅里叶空间图样，对冷却过程中形成的固相进行了结构分析。为此，首先在对应于球平均结构因子 $S(\mathbf{Q})$ 第一峰的 Q空间球面上，计算了表示衍射强度的结构因子 $S(\mathbf{Q})$。观察到形成规则图样的明确定义的衍射极大值，由此可以确定该构型的全局对称性；检测到一条六方轴。在确定轴取向后，在两个特征性的 Q空间平面内计算了 $S(\mathbf{Q})$：$Q_z = 0$ 和 $Q_y = 0$，其中 Q_z 为轴坐标，Q_y 为与轴正交的平移对称矢量所对应的坐标。两种衍射图样如图 2 所示。

这项结构分析促使我们得出结论：所述相变产生的低温相是真正的三维晶体，这一点可由衍射极大值清晰可辨的尖锐程度加以佐证。此外，这两种衍射图样呈现出实验制备的B相近晶所具有的结构特征：[66,75] 该构型为单轴晶体，由堆叠层构成，每层中的粒子均呈致密六角排列。根据图2所示的衍射结果，我们还可估算层间距与层内最近邻间距之比为1.8。这些距离显然分别对应于对势中的短程排斥部分和长程排斥部分。这些距离之比可与构成实验制备的B相近晶晶体的介晶粒子的长宽比相关，该晶体定义了层间距。

图2所示的衍射数据还提供了有关晶体中层间关联的全面信息。$Q_z = 0$ 平面中尖锐衍射峰的六方排列表明存在全局位置层间关联。通过观察轴向平面中的衍射强度图样（图2），可以获得相邻层中粒子的位置相关性类型信息。六方密堆积层可以按照三种有序排列方式堆叠：AAA……、ABA……或ABCA……，其中A、B和C表示各层的相对位置。ABC型平面的随机排列也是可能的。这些层堆积类型或其混合形式均已通过实验观察到。[75]图2中沿轴向坐标的衍射强度剖面显示出四个明显的辅助峰，它们位于代表层一般周期性的主峰之间。这一图样可以解释为层堆积主要呈ABCA型有序排列，同时可能存在缺陷。[75] 图2给出了通过对模拟的B相近晶构型进行实空间观察而辨识出的这类相邻层排列示例。我们注意到，使用短程吸引长程排斥势的球形粒子体系形成的B相近晶结构，是由相同的六方有序层堆叠而成；因此，就衍射图样而言，若不考虑化学组成，它们与液晶的B相近晶晶体完全相同，[66,75]不同于嵌段共聚物的层状相；后者是由化学性质不同的层交替堆叠而成，且层内呈液态。[22]

B. 由简单单原子液体形成一种新型典型金属有机框架

金属有机框架（MOFs）[76–79] 是一类多孔材料，具有可调控的结构和多样的功能，可应用于气体分离、储存和催化。[80,81] 其性能的一个关键影响因素，在于利用新颖拓扑结构进行结构设计。网状合成是一种晶体工程方法，通过该方法，预先设计的稳定构筑单元[76] 被组装成初步构想的周期性网络。这种方法的发展促成了当前新创建金属有机框架数量的爆炸式增长。新型金属有机框架的设计至关重要地依赖于其建模和系统的结构表征。

对某一现象进行数学建模的总体目的，在于简化其观察到的复杂性，从而能够辨识其本质方面。通过这种方式，可以将所研究的现象置于一般背景中加以理解，并在适当的分类体系内对其进行统一描述。

网状化学的兴起，源于一种全新的方法，用于描述扩展的低密度周期性结构。后者通过无限周期图（网络）的拓扑来描述，这些图表示

连接基本结构单元的键网络。借助基于键拓扑的结构描述，可以按照设想的网络拓扑重新组合构筑单元，从而基于现有结构重新设计假想金属有机框架。[80,81]

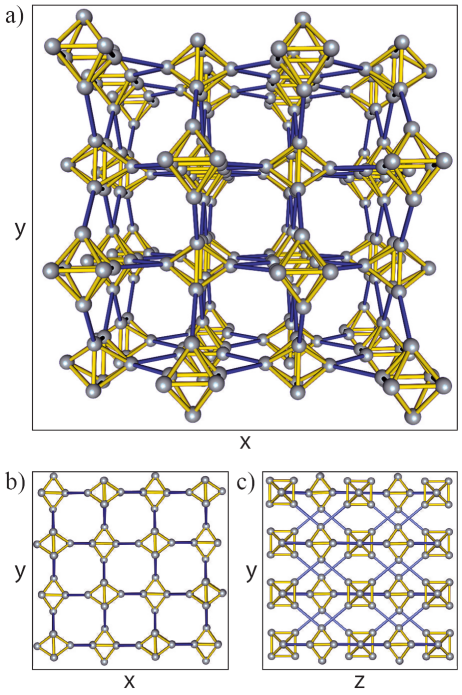

图 3. 使用与图 4 晶胞图相同的键合方法生成的模拟晶体构型片段，键的颜色也相同。(a) 透视投影，展示八面体如何相互连接形成孔隙。(b) 和 (c) 正交投影。经 AIP出版社许可转载自参考文献 57。

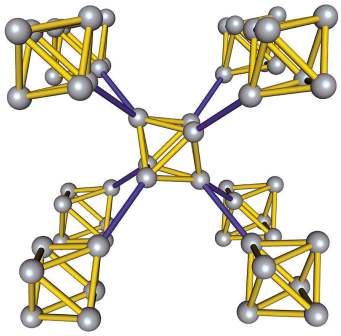

图 4. 模拟晶体构型的晶胞。黄色和紫色的键分别对应图 3 中以相同颜色标出的距离范围。经 AIP出版社许可转载自参考文献 57。

评估一种假设的金属有机框架拓扑时，一个基本问题是：以这种方式设计的原子构型是否代表一个自由能最低点。要回答

空间群	$a = b$	c	$\alpha = \beta = \gamma$
$P4_2/mnm$	3.600	3.200	90°

顶点	x/a	y/b	z/c
V_1	0.39342	0.39342	0.33077
V_2	0.14994	0.14994	0

表 II. 重构的晶胞参数及不对称单元中顶点的列表。经许可转载自参考文献 57，AIP出版社。

这个问题，原子模拟是不可或缺的。这又引出了另一个具有概念意义的问题：能够重现一种金属有机框架拓扑的物理模型可以多么简单？我们在此描述的分子动力学模拟[57]表明，采用短程吸引长程排斥对势的单组分系统中的粒子能够形成一种热力学稳定的晶体结构，其网络拓扑类别在金属有机框架中已有观察。

模拟采用势V_2，在约化单位下以恒定数密度 $\rho = 0.3$进行。将液体冷却至低于 $T = 0.65$后，形成了晶相。其分别如图 3 和图 4 所示的实空间构型和晶胞，呈现出典型的低密度多孔金属有机框架结构。该晶胞属于四方晶系，其参数以及按晶胞尺寸缩放后的晶胞顶点位置列于表 II。将长度为 $r_1 = 1.08$ 的最近邻用键连接，即可形成一个正八面体。这些键对应于势的最小值位置。长度为 $r_2 \approx 1.63$ 的键将中心八面体与位于角上的复制体相连。沿各轴自我重复后，便形成一维通道系统。估算得到的孔径为 ≈ 2.5，与势的长程排斥部分的范围一致。

这是一种新型的原型 MOF 结构。其新颖的网络拓扑已被纳入 RCSR 数据库[82]，并记为**“alm”**。

C. 近晶态十二重准晶

介观软物质系统中的准周期有序是一个新兴的研究前沿，正受到日益增长的关注[83]。首先，对介观尺度软物质准晶的研究兴趣源于介观准晶在光子学中的潜在应用[84]。在胶束形成系统中首次发现十二重准晶之后，[85] 人们又在若干软物质系统[86–89] 和模拟中[90] 制备出了类似结构。除了金属间化合物所特有的四面体密堆积结构外，人们还观察到了其他类型的准周期有序[91,92]。

这里讨论的模拟[59] 采用了数密度为 $\rho = 0.32$ 时的势V_3。系统从平衡液态等容冷却后，在低于$T = 1.1$时发生了向固相的一级相变。为检测所形成结构的对-

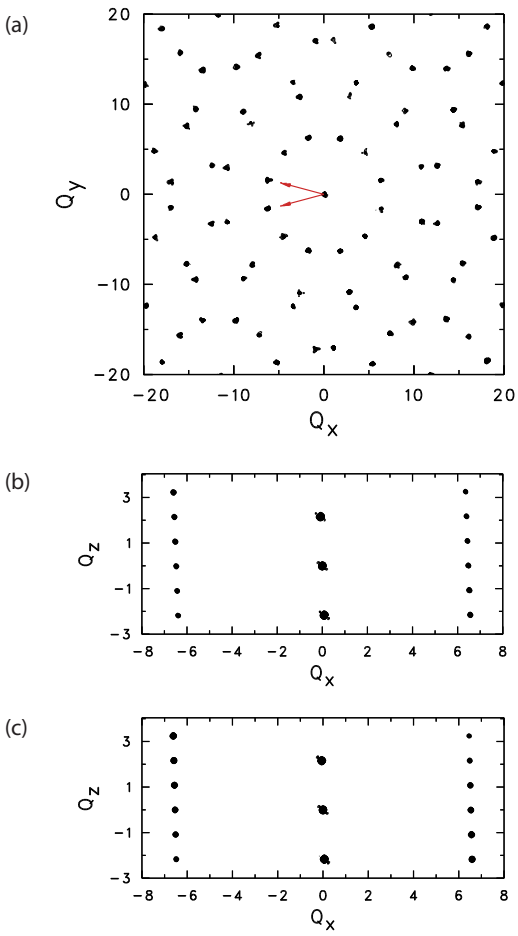

图5. 结构因子$S(\mathbf{Q})$的等强度等值线图。(a) 垂直于轴的Q平面。(b)和(c)分别表示由轴和(a)图中所示、彼此相隔 30° 的两个矢量所定义的两个Q平面。经英国皇家化学学会许可，转载自参考文献59。

称性和取向，我们采用与 B 相近晶晶体相同的方法分析了其$S(\mathbf{Q})$；垂直于轴的$\mathbf{Q}$ 平面中的结果图案如图5a所示。该平面中$S(\mathbf{Q})$极大值的图案显然具有12重对称性。从轴与两个平移对称矢量所定义的两个平面中的$S(\mathbf{Q})$图案对比也可明显看出模拟构型具有12重旋转不变性；这两个平移对称矢量相隔 30° ，如图5b和图5c所示。

此外，后两种衍射图样看起来与典型B相近晶晶体中观察到的图样相似[56,66]。它们代表了一种由平坦密堆积粒子层沿轴向以ABA 顺序堆叠而成的结构[75]。图5中的衍射结果还可以估算出层间距和层内粒子间距分别为2.95和1.1；二者的比值可以与常见近晶相中组成粒子的长宽比进行比较。我们注意到，该数值与对势中两个极小值位置之比一致，见图1。因此，除了后者具有六方对称性之外，该构型在结构上与B相近晶晶体相似，但它呈现出12重对称性。

这些衍射结果可以这样解释：系统表观的12重轴向对称性，是由A 和B 层子系统在层平面内彼此相对旋转 30° 所引起的。对图6所示模拟结构实空间图像的目视检查支持了这一结论。从轴向观察，可见十二方结构特有的12粒子环图案[62,93]，；从掠射角观察可辨认出的粒子密度线呈现30° 旋转不变性。沿层平面观察（图7）时，该构型看起来像典型的B相近晶晶体，具有ABA...层堆垛；它与后者的唯一区别在于，相邻的A 层与B 层在层平面内彼此相对旋转了 30°。

图8展示了模拟准晶中两个相邻层的轴向投影铺砌图案。该铺砌图案是通过连接构成该图案的相邻表观12粒子环的中心生成的。除了周期铺砌中常见的等边三角形和正方形外，此处的铺砌还包含 30° 菱形，这是12重铺砌图案[62,93]特有的元素。

在晶体学分类中，该准晶的对称性为$P12_6/mmc$。该准晶由堆叠层组成，每层都是具有平面6mm对称性的 6^3 网络。沿轴堆叠时，相邻层之间存在 $\pi/6$ 相对旋转，这保留了镜像操作；后续层则通过 12_6 螺旋操作和具有 $1/2$ c 分量的对角滑移反射相互关联。此前已讨论过这些操作的准晶学方面。[94,95]

因此，我们发现了一种新型准晶相，或可归类为十二重近晶 B 相。这种准晶在结构上不同于此前报道的、由球对称粒子间势产生的准周期性结构[62,96–98]。

如第三节所述，与层的滑移相关的 B相近晶相剪切弹性常数，比其他弹性常数小数个数量级。这种异常可通过系统势能随施加于XZ 和XY两个平面结构上的剪切应变的变化看出，其中Z 为堆叠轴方向，X 对应层内的一个对称方向。图9中的弹性各向异性程度与 B相近晶相中观察到的情况一致[68,69]。这表明该准晶是一种力学稳定构型，对应于势能景观的极小值。

这种准晶一个独特且在概念上意义重大的反常现象，是不存在相位子无序，也就是说，不存在其他准晶中常见的、破坏镶嵌图案的局部原子位移。[99] 这种反常现象似乎源于该类准晶的物理本质及其层堆叠顺序，因而具有普遍性。从轴向观察图6所示构型的整体视图，可以得出各层完全相同的结论。由于势的第一极小值（图1）所诱导的层内粒子间相互作用很强，六方层状结构是固态的，使得——

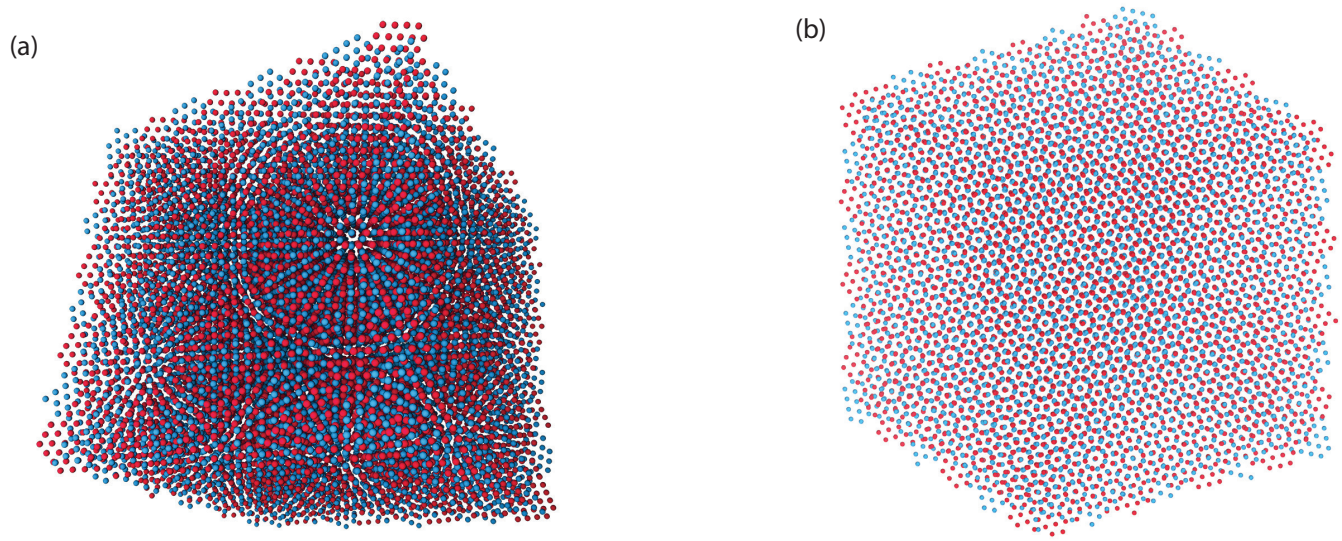

图6. 构型的轴向视图。(a) 透视投影；(b) 正交投影。相邻的A层和B层以不同颜色区分。经英国皇家化学学会许可，转载自参考文献59。

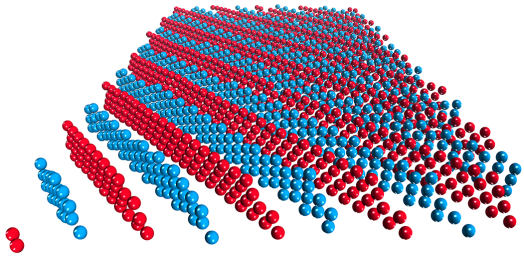

图7. 平行于轴切取的构型剖面。A层和B层分别以红色和蓝色标示。经英国皇家化学学会许可，转载自参考文献59。

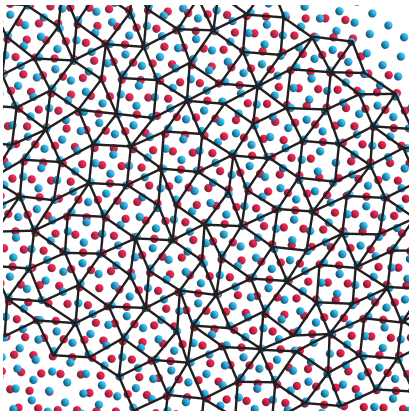

图8。通过连接相邻12粒子环的中心，得到两个相邻粒子层轴向投影的铺砌图。经英国皇家化学学会许可，转载自文献59。

层内动力学的能量代价高得令人难以承受。因此，这种准晶结构似乎对应于单一的能量极小值。

这一特性的概念意义与准周期有序生长和稳定化的一般机制有关。由于准周期长程有序无法像传统晶体那样通过重复晶胞产生[100]，，准周期长程有序的生长似乎要求附着在生长前沿的原子获取非局域结构信息，而这在物理上并不合理。自1984[101]，首次发现准晶以来，这一问题便引起了广泛关注，并提出了多种理论生长模型。争论围绕能量和熵各自所起的作用展开。[102,103] 能量机制假定铺砖单元之间的相互作用有利于形成唯一铺砌规则。这一观点显然与彭罗斯定理[104] 相矛盾；彭罗斯定理指出，彭罗斯铺砌无法通过局部规则生长。[105] 另一方面，熵驱动机制则认为，长程准周期有序源于系综中的熵最大化

铺砌图随机变化，其变化由彼此不相关的相位子翻转引起[103]。因此，相位子辅助弛豫是真实材料中理想准晶有序生长和稳定化的必要机制。通过原位电子显微镜直接观察十边形准晶的生长表明，频繁发生的“错误—修复”相位子辅助事件对于达到最终的准周期有序至关重要[106]。

这里所描述的结果似乎提出了第三种准晶生长与稳定性机制，可作为前两种机制的替代方案：准周期有序被编码在两个完全周期性固体层的子晶格之间的相对旋转中，因此不存在相位子自由度，也不需要进行修复。

可以推测出这种结构在现实物理系统中实现的两种可能方式。首先，形态——

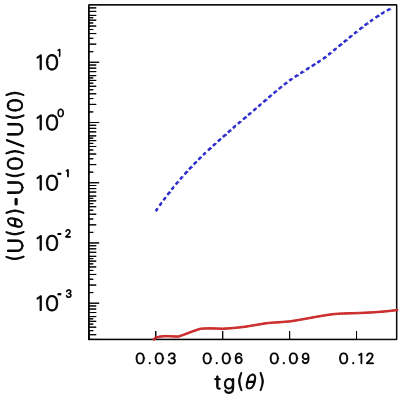

图9. 系统势能U 对施加于XZ 平面的剪切应变（实线）以及XY 平面的剪切应变（虚线）的响应变化。Z 是堆叠轴方向，X 对应于层平面内的一个对称方向。经英国皇家化学学会许可，转载自文献59。

模拟得到的向列相准晶体与B相近晶晶体在形态上的相似性表明，形成该相的一些介晶分子也可能形成我们在此报告的结构。

其次，本模型所采用的对势与Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek理论对胶体系统的预测相似[108,109]（在接近接触时加入硬核排斥或位阻排斥进行修正）。这表明，通过适当调节有效势，球形粒子组成的胶体系统有可能形成具有准周期对称性的类近晶层状结构。

IV. 六方近晶相

六方相是介于固相和液相之间的一种中间相。Kosterlitz、Thouless、Halperin、Nelson和Young（KTHNY）[110–113] 首次在二维体系中发现并描述了六方相。六方相的特征是具有准长程（代数衰减）的键取向序（BOO），而其短程位置关联则呈指数衰减，这是标准流体的典型特征。在实验上，已在球形胶体粒子组成的二维体系中观察到六方相[114]，但此前从未在三维近晶层状相的一层中发现过六方相。三维六方B相液晶[107、115–117]由于层间耦合而表现出真正的长程键取向有序。

本文讨论了首次报道的三维近晶相中出现六方序的现象。[60] 后者是在对一组通过短程吸引长程排斥势V_4, 相互作用的粒子进行分子动力学模拟时获得的，见第二节。研究在恒定数密度$\rho = 0.41$下考察了该系统的相行为。从各向同性液体等容冷却至温度$T = 1.15$时，发生了一级相变，形成近晶相，如图10所示。值得注意的是，势的长程排斥部分的作用范围与层间距相符。图10展示了所标出的近晶相中一层的衍射图样。六个对称分布的衍射峰表明存在长程键取向有序，而特征粒子间距尺度处衍射峰的圆形弥散，则是液体般平移扩散的结果。根据KTHNY理论，六方相的判定特征是其键取向序呈代数衰减，而位置相关性呈指数衰减。图11展示了模拟系统中的这一行为：计算得到的键取向序相关函数渐近地按幂律衰减，与KTHNY理论对二维六方相的预测一致；而径向分布函数$g(r)$则呈指数衰减。由于无法分析嵌在三维结构中的单层，实验上验证这些效应尤其具有挑战性。

作为在三维系统中发现的首个 KTHNY 理论预言的二维六方相，这一结果拓展了该理论的适用范围，包括胶体系统。[118,119] 这一结果的意义不止于简单液体。近期一项关于受限于石墨烯片层之间的稀有气体和铝的研究[120]发现，受限单层通过 KTHNY 两步熔化情景发生熔化，而多层固体则连续转变为中间的层状六方相，这种相至少可持续至十二层，之后才不连续地熔化为各向同性液体。该研究所提出的二维至三维拓扑缺陷转变，正是当前 SALR 系统以最简单形式揭示的同一机制，其中层间耦合由对势的长程排斥范围决定。

V. 周期性流体微相

A. 柱状介相

实验观察到的柱状液晶代表由轴向堆叠的分子单元构成的平行柱的紧密堆积。在垂直于柱轴的平面内，柱的堆积形成具有二维周期性的规则图案，而剩余的连续平移对称性维度则沿柱轴方向。柱通常由盘状分子[121] 或楔形树枝状分子[85]构成。柱的紧密堆积固定了分子在垂直于柱轴的平面内的位置，但分子沿轴的堆叠并不规则，且某个分子的轴向位置相对于相邻柱中的分子并未确定，因此在轴向维度上产生连续平移对称性。

粒子模拟已被证明是理解液晶的相行为与分子层面性质之间关系不可或缺的工具[122–124]。迄今为止，这些模拟一直遵循数十年来主导液晶科学的唯象范式，即假定液晶的结构各向异性由分子的各向异性形状决定。因此，液晶模型中组成粒子的形状一直被设计为仿照相应介晶分子的形状：近晶相使用棒状粒子进行模拟[122–124]，而柱状液

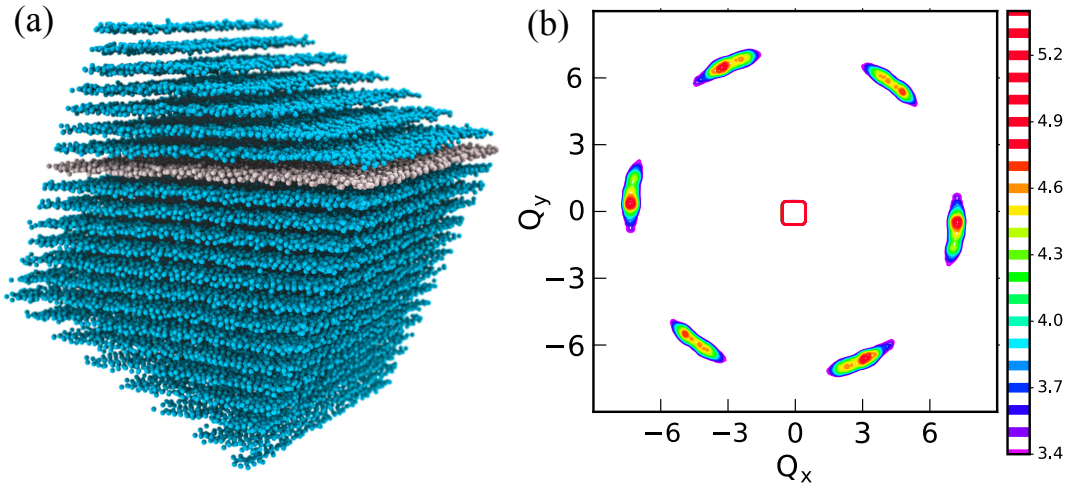

图10。(a) 六角相-近晶相。(b) 六角相-近晶相中一层结构的经典衍射图样。它与二维六角相的衍射图样完全相似。[107] 其特征是具有六重对称性，表明存在长程键取向序相关。由于位置序衰减，衍射峰变得模糊（在晶体中，衍射峰会是狄拉克函数）。经许可改编自参考文献60。版权所有：美国物理学会，2018年。

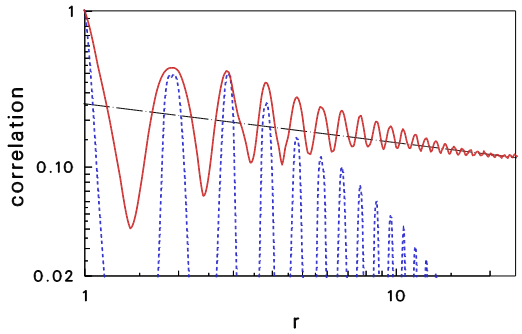

图11。实线：键取向序相关函数$g_6(r)$；虚线：$g(r)-1$，两者均对应 $T=1$；点划线：幂律渐近拟合。经许可转载自参考文献60。版权所有：美国物理学会，2018年。

晶模型[124,129–132] 通常使用扁平的盘状粒子或扁椭球。

这种方法基于一个猜想：结构各向异性液晶的形成由自由能的熵分量驱动[133]。这一思路可追溯至 Onsager 的开创性研究[25]；该研究将杆状粒子液体中平衡结构的各向异性与堆积熵联系起来。利用硬各向异性粒子进行的模拟进一步支持了液晶形成的熵驱动机制这一猜想[126,132,134,135]，并强调了排除体积几何形状的作用。蒙特卡洛模拟中也在短程吸引长程排斥胶体中观察到了柱状微相和层状微相；这些模拟研究了具有屏蔽静电排斥的粒子[40]，密度泛函计算中也观察到了这类微相；[41] 下文讨论的柱状相，其显著特征是液体结构以及其柱的扩散率。

凝聚态物质统计力学中一个具有普遍概念意义的问题是：正如熵范式所推测的那样，介晶分子的各向异性是否确实是液相中产生结构各向异性的先决条件；抑或粒子几何形状对结构形成的熵效应，能够通过精心设计的球对称相互作用势加以抵消。这个问题仅限于位置结构有序；各向异性粒子液体中的向列取向有序显然不在本文讨论范围之内。

这个问题已通过分子动力学模拟[58] 加以研究，该模拟采用了由短程吸引长程排斥对势V_3相互作用的单组分粒子体系。体系在数密度 $\rho=0.3$下达到均匀液态平衡，随后进行了等容冷却。当体系冷却至低于$T=1.1$时，检测到了相变。我们回顾一下：上述在密度 $\rho=0.32$下使用相同势V_3 进行的模拟，产生了十二重近晶准晶。

新相的结构采用与B相近晶晶体（第三节 A）相同的方法在倒易空间中进行了分析；确定对称轴后，计算了$S(\mathbf{Q})$在平面$Q_z=0$ 和$Q_x=0$上的分布，其中Q_z 为轴向坐标，Q_y 为沿垂直于该轴的平移对称矢量方向的坐标。图12中的结果表明，这是一种单轴结构，在垂直于轴的平面内具有六方对称性，而在轴向维度上则未发现结构。该结构由按六重图案排列的柱组成。根据衍射图样推断的柱间距与对势的长程排斥范围一致，见图1。

图13的图像中可观察到一个显著的结构特征：柱的构型可描述为三维类液体致密随机结构

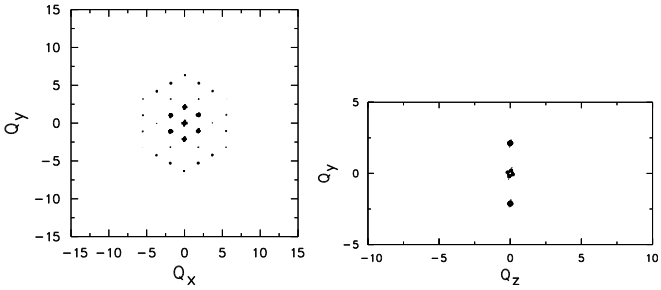

图12。在两个正交倒易空间平面中计算得到的构型的结构因子 S(Q) 等强度图。左图和右图分别为：$Q_z = 0$ 和$Q_x = 0$。Qz 表示轴向维度，Qy 对应于垂直于轴的平移对称向量之一。经英国皇家化学学会许可转载自参考文献58。

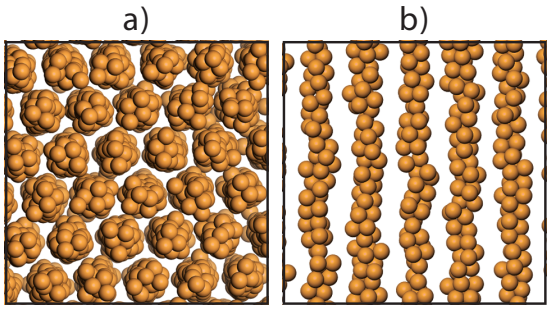

图13。柱状相构型的实空间图像。(a) 沿轴向观察。(b) 结构的单柱层，沿平行于柱轴的方向切割，并从垂直于轴的方向观察。图中粒子直径在模拟约化单位中假定为1，这对应于粒子硬核接触时的间距，见图1中的对势。经英国皇家化学学会许可转载自参考文献58。

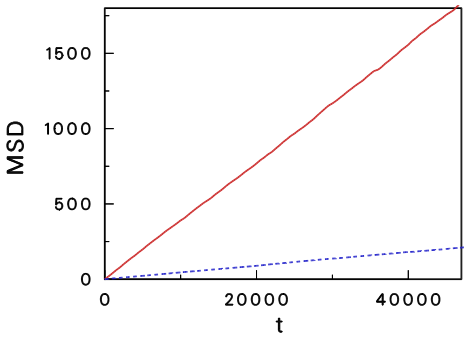

图1 14. 柱状相中的粒子均方位移（MSD）随时间的变化，温度为 T = 1。实线表示沿柱轴方向的扩散。虚线：垂直于该轴方向的均方位移平均值。经英国皇家化学学会许可，转载自参考文献 58。

粒子堆积。这种柱状结构与盘状液晶中普遍存在的结构截然不同；在盘状液晶中，柱由轴向堆叠的盘状粒子组成。盘状液晶中的柱宽度为一个粒子，并在侧向紧密堆积，在垂直于轴的平面内形成周期性图案。

该相中柱所具有的典型液体结构表明，这一相也应当表现出某种类液体动力学。事实上，已观察到相当显著的柱内液体扩散速率，见图14。

在这种扩散机制的驱动下，粒子预期能够沿柱轴方向在柱内扩散至无限远，而其垂直于柱轴方向的运动则受柱直径限制。然而，粒子仍可通过跳跃到相邻柱中离开原柱；不过，与粒子在柱内的扩散运动相比，这类跳跃事件预计十分罕见，因为跨越分隔各柱的势能最大值需要付出很大的能量代价，见图1。

本研究结果在概念上的一个重要意义，是它直接违背了数十年来主导液晶科学的熵范式；该范式认为，液体中长程有序的形成是由各向异性组成粒子堆积所产生的熵驱动的。[133] 这一结果表明，由单一类型粒子组成、粒子间通过球对称势相互作用的液体，也能形成具有二维全局周期性的各向异性图案。此外，这一液相还表现出强烈的各向异性自扩散。因此，这一结果使我们得以断定：液相中结构和动力学各向异性的出现，不一定与自由能中的熵分量有关；迄今人们一直认为，该熵分量是平衡各向异性液相形成的原因。

B. 具有 *Fddd* 对称性的三重周期流体相 ry

通过在体积中嵌入一张无自交、正亏格的连续可定向曲面，可将该体积分割为两个彼此贯穿的多重连通子体积，而每个子体积在物理上都是连续的（在数学上是连通的）。无论是在直线上还是平面上，都没有与之类似的情况。双连续结构是指这样一种双连续分割：每个子体积都填充着不同的组成或物质状态，但不一定均匀。在熟悉的实例中，一个子体积是固体或半固体，例如砂岩或海绵。只有当每个相都贯穿样品、保持连通时，两相的交错分布才是双连续的。Scriven 提出了双连续结构可能在流体中形成这一观点。[136]

在嵌段共聚物体系中观察到了三重周期网络的形成。在粒子模拟中，此前只有通过非等轴粒子才形成过这种结构，此时回转体网络是通过纯粹的熵驱动机制形成的，[137,138] 或者在具有受挫交叉吸引的球形粒子二元混合物中形成，[139] 其中回转体

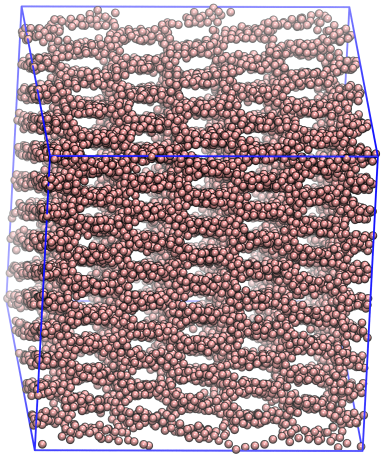

图15. 具有*Fddd* 对称性的模拟液晶中间相的瞬时粒子构型。经AIP出版社许可，转载自参考文献61。

也被发现是最难从无序液体中成核的介相。[140] 对于单组分 SALR 流体，密度泛函理论[55] 和蒙特卡罗模拟中的自由能计算[15] 均表明，双连续陀螺相在热力学上是稳定的；然而，在后者中，只有施加外部调制场以强制形成其对称性，才能形成这种网络；它不会从液体中自发组装。研究发现，经逆向设计的各向同性势在高空隙率下能够形成双连续陀螺状多孔流体，[44] 但不具备三重周期网络的长程周期性有序。因此，在单组分简单液体的模拟中，试图实现这些形态的无辅助自组装均未成功。

我们在此描述了一个使用SALR势V_4（参考文献61中的系统II）对简单单组分体系进行的模拟；该模拟产生了具有*Fddd* 正交对称性的三重周期液体结构的自发形成（图15）。

Bailey等人在嵌段共聚物中发现了具有*Fddd* 正交对称性的三重周期介相，[141]这引发了一个问题：究竟是什么对称性破缺因素，使这种对称性优于熵上更有利的立方对称性；通过共混以及设计低-χ 三嵌段，嵌段聚合物可形成的网络相家族仍在不断扩展。[142,143] 在由相同粒子组成、具有球对称相互作用的简单系统中，从未观察到此类相变，尽管朗道理论预测了它们[26,55]。本文讨论的结果是，这种介相通过一级相变从各向同性流体相自组装形成。有趣的是，这种介相在介观尺度上保持复杂的三维网络，同时具有与各向同性相相同的扩散速率。三重周期连续网络的流体行为在实验上构成了重大挑战，而此前这仅是一种假设[141]，，因为标准衍射技术只能确定无序的内部结构，无法判断其流动性。对于嵌段共聚物，人们推测[141]，*Fddd* 形貌可能源于单个分子组分的焓贡献与熵贡献之间的折中；后者则由堆积受挫产生，并与聚合物分子的各向异性形状直接相关。

图16显示了由米勒指数hkl标记的三个特征Q平面中S(Q)的极大值。这些图样与对嵌段共聚物中的Fddd网络进行的小角X射线散射测量结果[21,144]一致。这是首次观测到Fddd网络的三维衍射图样。观测到的S(Q)极大值的位置与正交晶胞参数a、b、c之间的关系为$Q_{hkl} = 2\pi$（h/a，k/b，l/c）。我们得到相应的参数为（a：b：c）=（1：1.99：3.32），a = 3.49。这些参数的比值与嵌段共聚物[20,144] 形成的Fddd结构中的结果一致，处于测量精度允许的误差范围内。Fddd晶胞参数与该正交介相相对于立方对称回转体的热力学稳定性问题密切相关。这种对称性破缺可以用弱偏聚理论[19] 来理解；弱偏聚理论是朗道论证的嵌段共聚物形式。朗道论证由Brazovskii、Alexander和McTague提出，用于解释通过密度模的叠加选择调制结构的机制[17,145]。以组分模为变量的自由能朗道展开表明，对应于满足以下关系的晶格参数的模存在旋节不稳定性：（a：b：c）=（1：2：$2\sqrt{3}$）[146]。当前的晶格参数与这一关系非常接近。

嵌段共聚物形成的三重周期网络中，组成聚合物链沿分隔面扩散受到强烈分离效应的阻碍[20,21]。相比之下，模拟的*Fddd* 形貌表现出类似液体的扩散行为，见图17；该图展示了跨越畴边界加热和冷却所得到的系统扩散阿伦尼乌斯图。从均匀液体向*Fddd* 介相转变时，扩散速率和活化能均未发生变化，表明后者具有流体性质。因此，正如参考文献16所推测的那样，这一转变是液-气旋节线区域内的微相分离。

双连续周期形态可以方便地用分隔两个贯通畴的三重周期曲面来表示。对于当前形貌而言，该曲面就是密度等值面。通过对计算得到的结构因子进行傅里叶逆变换，获得了连续且完美周期性的实空间密度分布；其中结构因子受到适当选定宽度的高斯窗函数约束。通过这种方式，生成了平滑且不受局部密度涨落影响的密度等值面；图18展示了该等值面，同时也展示了模拟三重周期网络的晶胞，该晶胞是从密度等值面上截取的一部分。

三重周期网络的拓扑通常通过骨架图和球棍模型[144]进行分析。图18展示了晶胞的一个此类模型。棍的长度和位置是对等值面进行最佳拟合后得到的。根据Wells分类[147]，

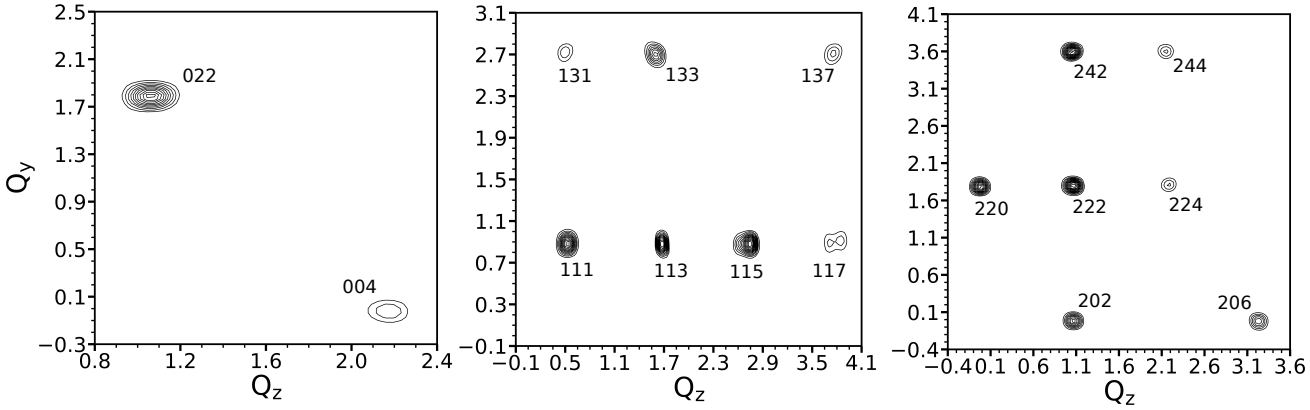

图16. 按米勒指数标注的$S(\mathbf{Q})$极大值等强度线图。经许可转载自参考文献61，© AIP出版社。

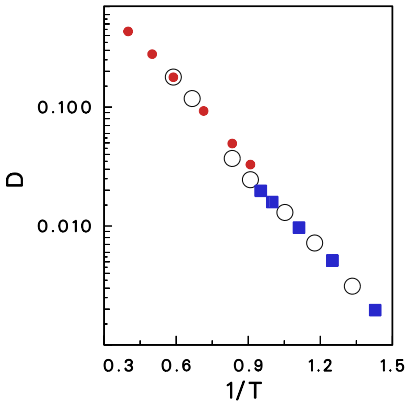

图17. 阿伦尼乌斯图。点：各向同性液体；正方形：冷却过程中的Fddd相；空心圆：再加热过程中的Fddd相。经许可转载自参考文献61，© AIP出版社。

三重周期网络可视为空间由具有n 个节点、每个节点具有p 条连接的闭合环进行铺砌，并记为（n，p）。Fddd网络被认为由（10，3）环组成[21]。图18所示的球棍模型中突出显示了这样一个环。我们注意到，较长棍之间的距离与晶胞参数a 相 совпи。该距离与SALR势的长程排斥范围一致。因此，我们可以对简单粒子体系中观察到的*Fddd* 网络自组装作如下解释：对势的吸引部分促进凝聚，而其长程排斥部分的作用范围决定了网络的基本周期性；网络的对称性则源于组分模叠加所导致的朗道自由能极小值[19,146]。

C. 其他液体周期性形态

图19给出了数密度区间为0.2–0.65时势V_5 的相图。这种势形式能够捕捉液晶和嵌段共聚物中典型的所有标准介相，例如胶束、柱状、三周期结构、层状近晶相和反柱状相。我们注意到，使用势V_4 也能得到相同的相，但所生成结构的差异在于所形成介相的特征长度尺度。这样便可以调节势参数，以获得所需的周期相形状和几何构型。下面我们将讨论这些介相的主要特征。

当数密度低于 0.24 时，会自发形成胶束晶格。低密度下形成这种相并不令人意外，先前已有关于 SALR 流体的报道。[31,47] 使用势V_4, 也形成了相同的相，但胶束尺寸较小。胶束内部呈现类液体动力学，但胶束之间的粒子交换可以忽略不计。该相与体相液体之间的转变属于一级相变。

在 0.25 至 0.38 的数密度范围内，会形成柱状相。正如先前使用势V_3 进行模拟时所报告的，柱呈六方有序排列，其特征是液体扩散仅沿平行于柱的轴方向发生[58]。数密度变化会影响柱直径，但不会影响柱间距；后者由势的长程排斥部分决定。

在相图中一个范围较小但界定明确的区域内，会出现具有*Fddd* 对称性的三重周期连续网络。嵌段共聚物中也会出现类似的正交相。[22] 这与使用势V_4 得到的介相相同，详见第 VB 节，但晶胞不同；其实空间表面模型如图18所示。

最后，在更高的数密度下，我们获得了层状相，其特征是沿平面发生液体扩散，

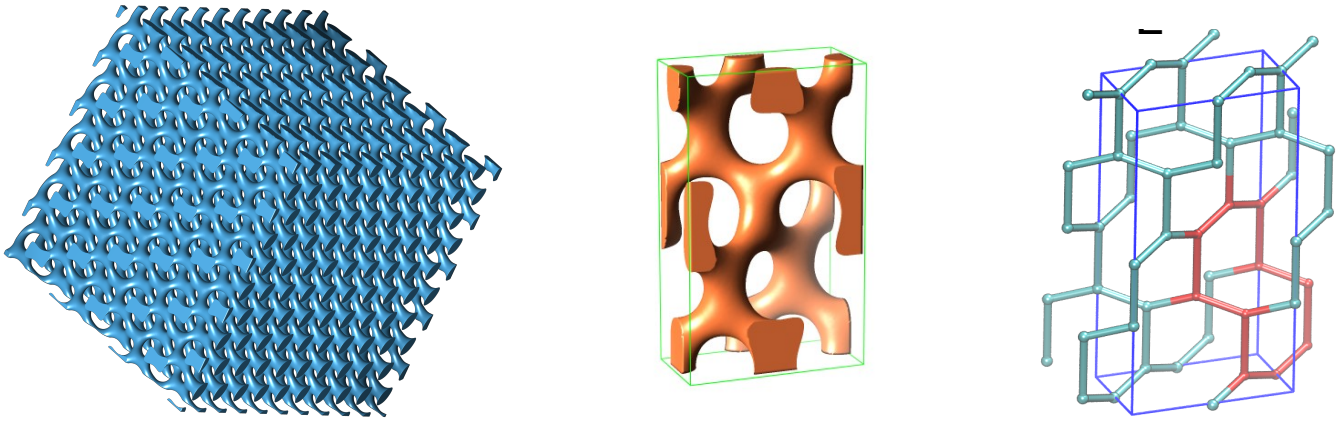

图18。左：根据图15中的粒子构型计算得到的密度等值面。中：从该密度等值面中截取的晶胞。右：球棍模型，其中（10，3）环以高亮显示。经许可改编自参考文献61，AIP出版社。

如同近晶相情形；此外还获得了反柱状相，其中粒子像液体一样扩散，但被排斥在空的柱状六方密堆积真空区域之外（图1）。

VI. 讨论与展望

A. 总体评述

从本文讨论的广泛模拟介相综述中可以得出的一个最普遍结论是：采用 SALR 型对势的简单单组分系统的基于粒子的计算机模拟，可视为极其强大的信息来源，能够独特地揭示微相分离转变所形成介相的生成微观机制及其热力学稳定性；真实实验中也发现了这种转变。我们还表明，这些模拟也可用于预测从未观察到、甚至理论学家从未设想过的新相。确实令人惊叹的是，由相互作用的简单体系——即通过函数形式相当简单的对势相互作用的相同粒子组成的体系——进行的模拟，能够再现实验中真实体系发生微相分离时形成的各种高度复杂、多组分介相结构。既然嵌段共聚物和液晶中典型的介相可以由简单的单原子液体形成，那么原则上，真实液体的组成粒子具有复杂性——无论是其非等轴形状、内部结构还是化学异质性——都不是生成这些相的必要条件。因此，本研究结果完全可以视为物理学核心范式成功的又一例证。这一范式可概括为还原论：相信可观测自然现象表面上的复杂性能够归结为以少数基本原理构建的简单模型。

B. 介相的物理性质与技术应用

发现一类能够形成丰富多样的固态和流态周期性介相的对势，为探讨软物质物理学中概念上重要的问题开辟了可能。尤其是，这使得我们能够精确采样相关相图，以确定临界点、三相点和三临界点，[115,148] 或考察相图中从各向同性相到一维周期介观结构出现强烈密度涨落的区域是否邻近。另一个值得关注的方面是研究微相分离发生前的各向同性相。接近旋节区域时，这种液体表现得像泡沫，可能表明存在液-液相变。能够解析这种复杂几何结构中的粒子动力学，对于测量特征时间关联函数至关重要；这些函数有助于实验学家表征真实结构。

迄今报道的与此类 SALR 势相互作用的粒子真实系统，有望直接实现上述介相。值得注意的是，在已报道的介观结构中，SALR 势的第一极小值（短程吸引）始终对应单个粒子的堆积距离，而 SALR 肩部（长程排斥）的作用范围则决定介观尺度长度（即胶束、柱、平面结构之间的距离，或三维网络的孔隙间距）。理想的候选对象是胶体粒子，其相互作用原则上可以建模并加以调控，从而实现定制的相互作用，如 DLVO 理论所述。[108,109] 由于动力学缓慢，迄今实验只产生了凝胶和簇相[28,31]。不过，最近的研究表明，若将具有竞争相互作用的胶体流体限制在具有原始、金刚石或回转体对称性的有序多孔基质中，就可以诱导形成有序微相，[149]前提是模板与流体的内禀周期性相匹配。另一种反向途径也已在 SALR 簇流体中得到验证：先指定目标结构，再通过数值方法寻找能够使其稳定的对势；

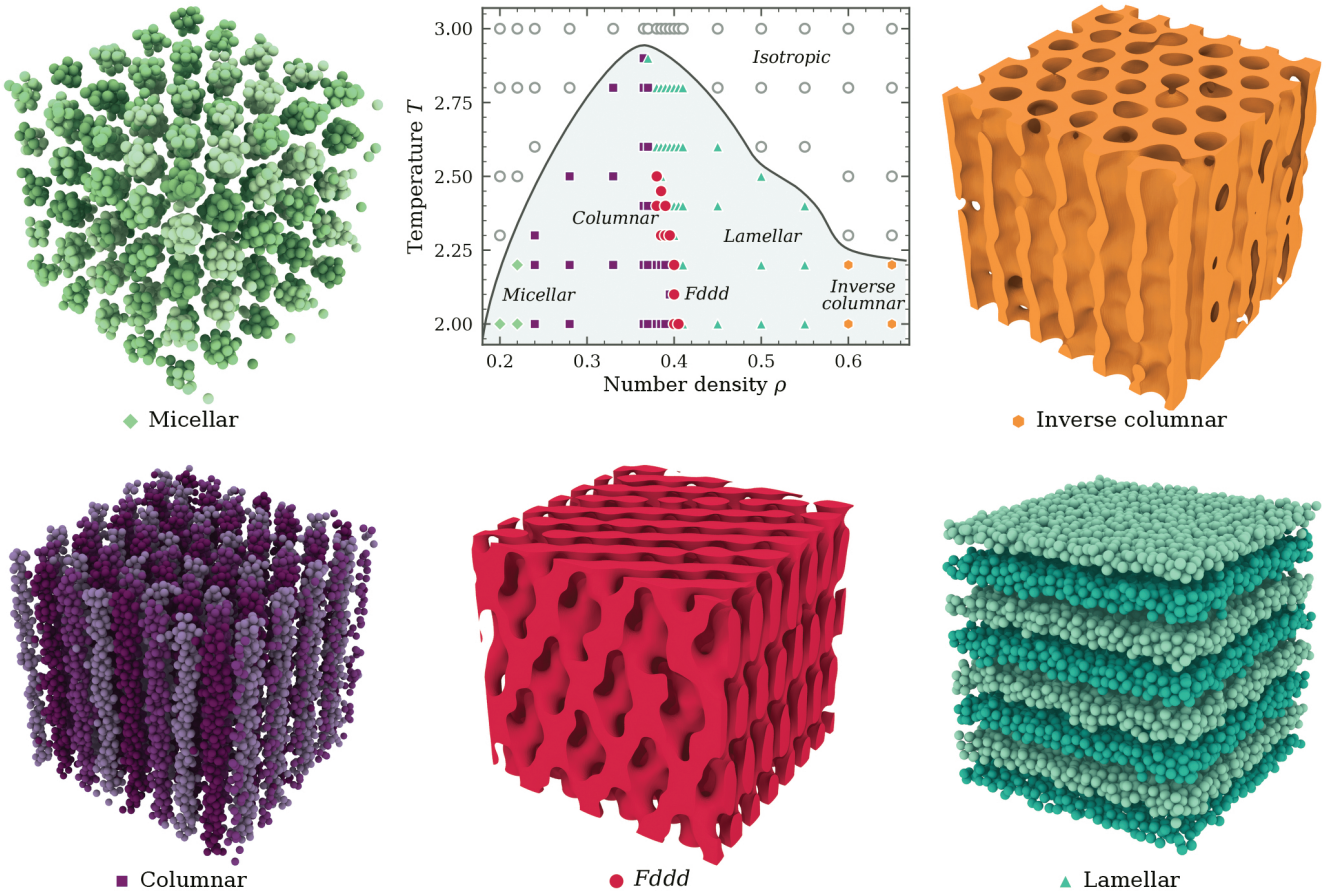

图1 9. 势V_5 体系的温度–密度相图（顶部中央），周围展示了从含有$N = 16384$ 个粒子的分子动力学构型中截取的五种介相快照。灰色空心圆：各向同性液体。绿色菱形：胶束相。紫色正方形：柱状相。红色圆形：*Fddd*。青绿色三角形：层状相。橙色六边形：反柱状相。实线仅用于示意，标出各向同性液体的边界。每张快照都是从周期性构型中截取的立方块，并沿结构因子所确定的对称轴定向。胶束相：每个胶束以单一色调绘制，沿体心立方胶束晶格的[111] 方向观察。柱状相：柱呈垂直排列，以三种色调区分六方晶格中相邻的柱。层状相：交替层以两种色调表示。*Fddd* 和反柱状相：平均密度处的高斯平滑粒子密度等值面，分别显示连续网络和空通道的六方阵列。

簇流体[44,150]，并且可以直接应用于公式（1）的函数形式。

其组成单元在介观尺度上本身呈球形的软物质系统，自然是第二节 III C 中近晶十二重准晶的理想候选体系。树枝状大分子、[85] 星形聚合物[89,151]和二元纳米粒子超晶格[88] 都已形成十二重有序；此外，球状蛋白质–聚合物偶联物已被证明能够形成嵌段共聚物中的层状、六角形和螺旋曲面介相；[23,24]在所有这些系统中，介观单元之间的有效相互作用在一阶近似下均具有球对称性。离子液晶是第二类候选体系：其近晶相源于分子中离子部分与烷基部分的微相分离，[152,153] 也就是说，源于短程吸引与较长程静电排斥之间的竞争，这相当于分子尺度上的 SALR 势。最近，在一种固态离子导体中观察到了具有液体扩散的*Fddd* 网络，该导体在高温下运行。[154] 这为研究此类材料开辟了可能性，以寻找能够在环境条件下稳定三重周期介相的合适离子组分组合。有机–无机杂化钙钛矿也属于同一类：其无机骨架的维度——从三维到层状二维相和一维相——由有机阳离子决定；我们最近已证明，阳离子之间的非共价相互作用，例如硫族键和 S–π 相互作用，可用于引导低维相的组装，从而提高其电导率和稳定性。[155] SALR 流体的输运性质决定了介相能否在实验时间尺度内形成，而这些性质本身也已成为系统研究的课题。[156]

液态金属还提供了另一种不太明显的联系。许多液态合金的结构因子——其中包括铝–过渡金属、铝–稀土和锂–铅体系——在主峰以下的波矢处呈现一个

前峰，这是在数个原子直径尺度上存在结构关联的标志。自首次记录以来，这种中程有序的起源一直存在争议：[157] 有人将其归因于化学短程有序、以过渡金属为中心的多四面体团簇的堆积[158]，以及在网络液体和玻璃中空位的有序化。[159] 对一种通过产生SALR形式的公式（1）所采用的对势相互作用的简单单原子液体进行模拟表明，在单组分体系中，空位在中程尺度上的有序化也能产生这样的前峰。[160,161] 在SALR流体中，同样的低Q特征被称为中程有序峰，是微相分离初现以及由此形成的团簇、柱状和层状态的公认判据。[34,39,162] 因此，我们推测，液态合金的前峰可能是本综述所述类型液晶中间相的前兆；其中，有效的原子间相互作用——其弗里德尔振荡为长程排斥提供了天然来源[63,148,163] ——发挥着短程吸引长程排斥势的作用。直接的检验方法是：在金属液体的倒易空间图样中，探测前峰波矢处周期调制的对称性。

C. 超材料

超材料是拓扑材料，在介观尺度上定义，并以面向性质的设计理念制备。[164] 其中，基于三重周期极小曲面及相关几何结构构建的材料占据特殊地位，因为同样几种极小曲面（原始、金刚石、回转体）会从生物组织和自组装软物质一直重复出现于工程晶格中，[165] 并且它们的力学性质、输运性质和光学性质仅通过表面拓扑与相对密度即可调控。[166] 其尺度通常约为组成分子大小的数倍（100 nm–10 μm）。这意味着这些相在局部是无序的，类似于非晶态或液体结构，并且其形成与稳定性严格取决于环境的热力学条件。

在这一尺度上的三维周期性能够在不依赖化学组成的情况下增强物理性质；重要的是，这种效应与尺度无关。因此，目标是构建一种特定的、与材料无关的拓扑，而这正是将给定的三维网络与所需物理性质联系起来的关键。

例如，根据问题的典型尺度，同一种拓扑可用于实现光子带隙和拓扑光子态（100–400 nm），[84,167–169]用于纳米尺度的气体储存、分离和能源储存，其中具有回转体状拓扑的三维连续多孔石墨烯兼具极大的可接触表面、机械坚固性和电连续性，[170–172] 用于微混合和色谱法（10–1000 μm），[173,174] 以及用于声波传播（mm）、机械应力和热导率/隔热（cm）性能。[21,166,175] 色谱应用需特别说明，因为它展示了周期性结构的几何形状而非材料如何控制输运性质。最近的研究表明，与最佳填充柱、整体柱和微柱阵列柱相比，通道由周期性极小（螺旋）曲面分隔的液相色谱柱，可将最小塔板高度降低两到三倍，且不会增加压降；这是因为极小曲面在最大化流动相横向混合的同时，最大限度地减少了摩擦损失。[170–172] 本文所述模拟所产生的这类三重周期网络，是这一理念自然的三维推广。

值得特别指出的是，这说明决定输运性质的是周期性结构的几何形状，而非材料本身。最近的研究表明，与性能最佳的填充柱、整体柱和微柱阵列柱相比，通道由周期性极小（螺旋面）分隔的液相色谱柱可将最小塔板高度降低至原来的二分之一到三分之一，同时不会增加压降；这是因为极小曲面在最大限度促进流动相横向混合的同时，将摩擦损失降至最低。[174] 本研究所综述的模拟中产生的这类三重周期网络，是这一理念在三维空间中的自然推广。

有一类金属有机框架结构称为 Meta-MOF，它们与超材料共享许多重要而奇特的特性。Coudert 和 Evans[176] 将这一术语用于描述晶态框架材料：这类材料的反常行为，如负热膨胀、负线性或面积压缩率、负泊松比效应和压力诱导软化，并非源于构筑单元的化学性质，而是源于其周期性排列的几何构型；这与宏观力学超材料中的酒架、蜂窝和铰接结构直接类比。近期设计出的一种折纸状金属有机框架复现了力学超材料的折叠力学，使这一类比变得名副其实。[177] 与超材料类似，Meta-MOF 的性质取决于其网络拓扑，而非其化学组成。在第三节B中，我们描述了如何通过模拟短程吸引长程排斥势，实现简单单组分液体自组装成具有金属有机框架拓扑的结构。这提示我们，可以在这些系统中自组装出新型 Meta-MOF 拓扑结构，其形成由流体的热力学状态和长程排斥的作用范围决定，而非由化学设计决定；并且可以直接在模拟中评估其力学响应，正如上文对近晶相的层滑移各向异性所做的那样（图9）。

一项相关的进展是近期提出了旋节相拟态超材料，[178] 这类非周期胞状拓扑近似于旋节分解产生的微结构，其性能空间可通过少数参数进行探索和逆向设计。本文综述的微相与旋节分解的关系，正如短程吸引长程排斥势与范德瓦耳斯模型的关系：长程排斥会在预设的长度尺度上阻止粗化，并以周期性图案取代随机的双连续图案。因此，SALR 模拟为旋节相拟态设计提供了周期性对应物，所得网络的对称性由热力学状态决定，而非由构造方式决定。

D. 实验与计算方面的挑战

要使胶体粒子在所需几何形状中实现自组装，需要经过漫长的实验试验来寻找合适的胶体相互作用。此外，在介观尺度上调控具有非平凡三维表面的三重周期网络，目前仍远未实现。液晶

和嵌段共聚物是两类能够形成介相[22] 并进而用于制造超材料的材料。然而，在对应用有用的大尺度上形成周期性三维拓扑结构极具挑战性。为解决这一问题，人们进行了许多利用胶体粒子的尝试。原则上，胶体易于操控，并且可以通过设计使其具有特定的粒子对相互作用，从而形成介相等超结构。[179] 通过制备具有各向异性形状、能够彼此黏附并以有序结构堆积的胶体粒子，人们取得了一些改进。这种方法在介观尺度上产生了一些三维结构，例如金刚石晶格；研究表明，这些结构能够带来增强的光子性质。[180] 然而，由于粒子各向异性是预先设定的，这类组装只能生成简单的拓扑结构。诸如螺旋状结构之类的三重周期相由于其拓扑复杂性，无法通过这种实验方法获得。近年来，回转体及其他具有已知解析曲面描述的结构在3D打印技术方面取得了进展，相关材料既包括聚合物——其中聚合诱导相分离如今能够使打印物体在亚微米尺度上具有固有的纳米孔隙，[181] 也包括无机材料，例如在低温下打印的透明二氧化硅玻璃。[182] 这种方法尤其具有吸引力，因为解析曲面与尺度无关，可针对广泛的应用进行3D打印。*Fddd* 网络就是一个恰当的例子：这一路径在此受阻，因为目前尚不知道具有该对称性的解析极小曲面，因此，由第五节B部分模拟生成的数值等值面目前是唯一可用的几何描述。

一种同时避开胶体自组装的动力学阻碍和对解析曲面描述需求的途径，是对嵌段共聚物（或溶致表面活性剂）的自组装进行反向模板法处理：将软物质形成的三重周期性形貌用作模具，移除其中一个嵌段，以无机材料回填连续孔隙，最后除去聚合物支架。通过这种方式，表面活性剂模板二氧化硅 MCM-48 和嵌段共聚物模板大孔二氧化硅 KIT-6 的螺旋状双网络被复制成连续的碳网络和铂网络，[183] 而这些复制体及其母体二氧化硅的三维结构，则由 Terasaki 及其同事通过电子晶体学解析。[184–186] 将同样的策略应用于三嵌段三元共聚物螺旋状结构，制备出了用于混合太阳能电池的介孔二氧化钛电极、[187] 螺旋状超导体，[188]

晶胞约为 50 nm 的金螺旋状光学超材料，[189,190] 以及最近出现的一种介孔回转体钛酸锶钙钛矿。[191] 由于复制体继承了模板的对称性和特征长度，因此，本文综述的短程吸引长程排斥系统（SALR 系统）的相图中包含了相同的层状、六角形和网络形貌，其周期由长程排斥的作用范围决定。这些相图指出了预期能够形成特定模板（包括*Fddd* 网络）的热力学条件。

在计算方面，介相形成的分子动力学模拟可作为生产类似于自然形成的液晶和聚合物等自组装结构的指导。这些模拟通常采用粗粒化方法，并使用能够模仿真实有机介晶分子的形状[192] 或其竞争相互作用（二元或多元组分）[139], 的粒子，从而形成类似的最终自组装结构。由于有机组成单元的尺寸限制，此类分子动力学模拟所能达到的可访问体系尺寸有限，因而几乎无法生成延展的体相。如本观点综述所示，引入预计能够近似较大分子有效相互作用的球形对势，是在较大长度和时间尺度上模拟介相形成的关键。特别是，经过适当调节的SALR势[44,47], 能够产生聚合物和液晶中典型的平衡结构（见图19）。在本文所综述的模拟之前，SALR流体的三维介观相只能通过施加外场、强制其呈现相应对称性来稳定（第V B节）。其困难既是动力学方面的，也是热力学方面的：即使在平衡态下确实会形成回转体的二元混合物中，从无序液体中成核形成回转体的速度也比层状相和六方相慢几个数量级。[140] 第V B节报道的<Fddd >网络的直接、无辅助自组装表明，在单组分体系中，采用形状适当的对势可以克服这一困难。

随后可利用分子动力学模拟，生成一系列具有所需形状、对称性和特征长度，并针对特定物理性质进行设计的介相。通过由粒子组成的系统进行模拟，可以将模拟中形成的平衡介相转化为表面网络，并最终利用 3D打印技术制成材料。这将建立模拟与真实结构之间的最终联系，从而彻底改变超材料的制造和建模方式。

致谢

我们感谢 Osamu Terasaki 教授、Sven Lidin 教授、Peter Oleynikov 教授、Michael O’Keeffe 教授、Tomas Oppelstrup 博士和 Sten Sarman 博士，感谢他们帮助我们理解并表征本文讨论的相。

作者声明

利益冲突

作者无须披露任何利益冲突。

数据可用性

支持本研究结论的数据可在提出合理请求后向通讯作者索取。

[1]J. L. Lebowitz 和 E. M. Waisman，《简单流体的统计力学：超越范德瓦耳斯》，Phys. Today 33, 24 (1980)。[2]K. Trachenko 和 V. V. Brazhkin，《液态的集体模与热力学》，Rep. Prog. Phys. 79, 016502 (2016)。[3]Y. Rosenfeld 和 N. W. Ashcroft，《简单经典流体理论：短程结构的普适性》，Phys. Rev. A 20, 1208 (1979)。[4]G. Parisi 和 F. Slanina，《硬球液体平均场理论的玩具模型》，《物理评论E》62, 6554 (2000)。[5]T. A. Weber 和 F. H. Stillinger，《冻结为体心立方晶体的液体的固有结构与分布函数》，J. Chem. Phys. 81, 5089–5094 (1984)。[6]F. H. Stillinger 和 T. A. Weber，《硅凝聚相局域有序的计算机模拟》，Phys. Rev. B 31, 5262–5271 (1985)。[7]M. Dzugutov，《具有二十面体固有局域有序的简单单原子液体中的玻璃形成》，Phys. Rev. A 46, R2984–R2987 (1992)。[8]L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz，《统计物理学》，第1部分，第3版（Butterworth-Heinemann，牛津，1980）。[9]D. C. Johnston，《范德瓦耳斯流体热力学进展》（Morgan & Claypool，San Rafael, CA, 2014）。[10]R. P. Sear 和 W. M. Gelbart，《球形粒子系统中的微相分离与气液相变》，J. Chem. Phys. 110, 4582 (1999)。[11]A. J. Archer 和 N. B. Wilding，《具有竞争性吸引与排斥相互作用的流体的相行为》，《物理评论E》76, 031501 (2007)。[12]G. Malescio 和 G. Pellicane，《各向同性排斥相互作用产生的条纹相》，《自然·材料》2, 97 (2003)。[13]A. Imperio 和 L. Reatto，《具有竞争相互作用的二维系统中的微相分离》，J. Chem. Phys. 124, 164712 (2006)。[14]P. J. Camp，《具有核软化和长程排斥相互作用的二维系统的结构与相行为》，《物理评论E》68, 061506 (2003)。[15]Y. Zhuang、K. Zhang 和 P. Charbonneau，《连续空间微相形成体的平衡相行为》，《物理评论快报》116, 098301 (2016)。[16]J. L. Lebowitz 和 O. Penrose，《对液气相变范德瓦耳斯–麦克斯韦理论的严格处理》，J. Math. Phys. 7, 98–113 (1966)。[17]S. A. Brazovskii，《各向同性系统向非均匀态的相变》，Sov. Phys. JETP 41, 85 (1975)。[18]M. Seul 和 D. Andelman，《畴形状与图案：调制相的现象学》，《科学》267, 476–483 (1995)。[19]L. Leibler，《嵌段共聚物微相分离理论》，《大分子》13, 1602–1617 (1980)。[20]T. H. Epps、E. W. Cochran、T. S. Bailey、R. S. Waletzko、C. M. Hardy 和 F. S. Bates，《线性聚（异戊二烯-b-苯乙烯-b-环氧乙烷）三嵌段共聚物中的有序网络相》，《大分子》37, 8325–8341 (2004)。[21]A. J. Meuler、M. A. Hillmyer 和 F. S. Bates，《嵌段聚合物材料中的有序网络介观结构》，《大分子》42, 7221–7250 (2009)。[22]F. S. Bates，《嵌段共聚物熔体中的网络相》，MRS Bull. 30, 525–532 (2005)。[23]C. N. Lam 和 B. D. Olsen，《球状蛋白质-聚合物嵌段共聚物浓溶液自组装中的相变》，Soft Matter 9, 2393 (2013)。[24]C. N. Lam、M. Kim、C. S. Thomas、D. Chang、G. E. Sanoja、C. U. Okwara 和 B. D. Olsen，《聚合物化学对球状蛋白质-聚合物嵌段共聚物自组装的影响》，Polym. Chem. 5, 4884 (2014)。[25]L. Onsager，《形状对胶体粒子相互作用的影响》，Ann. N.Y. Acad. Sci. 51, 627–659 (1949)。[26]A. Ciach、J. P.ekalski 和 W. T. Gó´zd´z，《具有竞争相互作用的两亲系统与胶体系统相图相似性的起源》，Soft Matter 9, 6301–6308 (2013)。[27]A. Stradner、H. Sedgwick、F. Cardinaux、W. C. K. Poon、S. U. Egelhaaf 和 P. Schurtenberger，《浓蛋白质溶液与胶体中的平衡团簇形成》，《自然》432, 492–495 (2004)。[28]A. I. Campbell、V. J. Anderson、J. S. van Duijneveldt 和 P. Bartlett，《吸引性胶体中的动力学阻滞：长程排斥的作用》，《物理评论快报》94, 208301 (2005)。[29]J. Groenewold 和 W. K. Kegel，“胶体的异常大平衡团簇”，J. Phys. Chem. B 105，11702（2001年）。[30]T. H. Zhang、B. W. M. Kuipers、W.-d. Tian、J. Groenewold 和 W. K. Kegel，“具有竞争相互作用的浓胶体中的多分散性与凝胶化”，Soft Matter 11，297–302（2015年）。[31]F. Sciortino、S. Mossa、E. Zaccarelli 和 P. Tartaglia，“平衡团簇相与低密度受阻无序态：短程吸引和长程排斥的作用”，《物理评论快报》93，055701（2004年）。[32]A. Coniglio、L. D. Arcangelis、E. D. Gado、A. Fierro 和 N. Sator，“胶体中的渗流、凝胶化与动力学行为”，J. Phys.: Condens. Matter 16，S4831–S4839（2004年）。[33]A. Coniglio、A. de Candia 和 A. Fierro，“具有竞争相互作用的胶体系统中的调制相与结构受阻”，Mol. Phys. 109，2981–2987（2011年）。[34]Y. Liu 和 Y. Xi，“具有短程吸引和长程排斥的胶体系统：相图、结构与动力学”，Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 39，123–136（2019年）。[35]S. Mossa、F. Sciortino、P. Tartaglia 和 E. Zaccarelli，“短程吸引和长程排斥势下的基态团簇”，Langmuir 20，10756–10763（2004年）。[36]F. Sciortino、P. Tartaglia 和 E. Zaccarelli，“具有短程耗尽吸引和屏蔽静电排斥的胶体系统中的一维簇生长与分支凝胶”，J. Phys. Chem. B 109，21942 21953 2005年–（）。[37]M. B. Sweatman、R. Fartaria 和 L. Lue，“具有竞争性短程与长程相互作用的流体中的簇形成”，J. Chem. Phys. 140，124508（2014年）。[38]M. B. Sweatman 和 L. Lue，“通讯：簇蒸气至簇固体的转变”，J. Chem. Phys. 144，171102（2016年）。[39]J. A. Bollinger 和 T. M. Truskett，“具有竞争相互作用的流体。一：解码结构因子以检测和表征自限制簇集”，J. Chem. Phys. 145，064902（2016年）。[40]A. de Candia、E. Del Gado、A. Fierro、N. Sator、M. Tarzia 和 A. Coniglio，“吸引性胶体系统中的柱状相与层状相”，《物理评论E》74，010403(R)（2006年）。[41]A. J. Archer、D. Pini、R. Evans 和 L. Reatto，“具有竞争相互作用的模型胶体流体：体相与界面性质”，J. Chem. Phys. 126，014104（2007年）。[42]J.-M. Bomont 和 D. Costa，“对呈现图案形成的长程竞争相互作用流体的结构与热力学的理论研究”，J. Chem. Phys. 137，164901（2012年）。[43]Y. Zhuang 和 P. Charbonneau，“通讯：微相平衡与组装动力学”，J. Chem. Phys. 147，091102（2017年）。[44]B. A. Lindquist、R. B. Jadrich 和 T. M. Truskett，“无物质的组装：具有设计结构化孔隙的平衡流体”，Soft Matter 12，2663 2667 2016年–（）。[45]B. A. Lindquist、S. Dutta、R. B. Jadrich、D. J. Milliron 和 T. M. Truskett，“多孔胶体介相组装的相互作用与设计规则”，Soft Matter 13，1335–1343（2017年）。[46]B. A. Lindquist、R. B. Jadrich、M. P. Howard 和 T. M. Truskett，“压力在组装逆向设计中的作用”，J. Chem. Phys. 151，104104 2019年（）。[47]Y. Zhuang 和 P. Charbonneau，“ 模型胶体微相形成体理论与模拟的最新进展 ”，J. Phys. Chem. B 120，7775 7782 2016年–（）。[48]P. Charbonneau 和 K. Zhang，“微相形成体分子模拟的进展”，载于《计算化学评论》，第32卷（John Wiley & Sons，2022年）。[49]N. D. Mermin，“哥白尼晶体学”，《物理评论快报》68，1172–1175（1992年）。[50]M. Kac，“一维气体的配分函数”，Phys. Fluids 2，8–12（1959年）。[51]A. Ciach，“由自组装介观描述得到的有序结构通用序列”，《物理评论E》78，061505（2008年）。[52]C. B. Muratov，“具有库仑型长程相互作用体系中的畴图案理论”，《物理评论E》66，066108（2002年）。[53]J. Z. Wu，“液体结构与热力学的密度泛函理论”，载于《复杂系统分子热力学》，《结构与成键》，第131卷（Springer，柏林，2009年）。

[54]D. Pini、A. Parola 和 L. Reatto，“一种无约束密度泛函理论方法在微相形成中的应用及其对二元高斯混合物的应用”，J. Chem. Phys. 143，034902（2015年）。[55]M. Edelmann 和 R. Roth，“具有球对称竞争相互作用流体的回转体相”，《物理评论E》93，062146（2016年）。[56]A. Metere、T. Oppelstrup、S. Sarman、A. Laaksonen 和 M. Dzugutov，“由简单单原子液体形成B相近晶晶体”，《物理评论E》88，062502（2013年）。[57]A. Metere、P. Oleynikov、M. Dzugutov 和 M. O’Keeffe，“由简单单原子液体形成新型典型金属有机框架”，J. Chem. Phys. 141，234503（2014年）。[58]A. Metere、S. Sarman、T. Oppelstrup 和 M. Dzugutov，“在简单单组分粒子体系中形成柱状液晶”，Soft Matter 11，4606–4613（2015年）。[59]A. Metere、P. Oleynikov、M. Dzugutov 和 S. Lidin，“一种近晶十二方准晶”，Soft Matter 12，8869–8875（2016年）。[60]L. Agosta、A. Metere 和 M. Dzugutov，“具有代数衰减键取向序的六方近晶相”，《物理评论E》97，052702（2018年）。[61]L. Agosta、A. Metere、P. Oleynikov 和 M. Dzugutov，“简单单组分液体中具有 Fddd 对称性的三重周期连续介相的自组装”，J. Chem. Phys. 152，191101（2020年）。[62]M. Dzugutov，“简单单原子液体中十二重准晶相的形成”，《物理评论快报》70，2924–2927（1993年）。[63]M. Elenius、T. Oppelstrup 和 M. Dzugutov，“一种简单单原子理想玻璃形成体：稳定液相中的热力学玻璃化转变”，J. Chem. Phys. 133，174502（2010年）。[64]M. Barón，“低摩尔质量液晶和聚合物液晶相关基本术语的定义（IUPAC建议，2001年）”，《纯粹与应用化学》73，845（2001年）。[65]S. Chandrasekhar，《液晶》（剑桥大学出版社，剑桥，1992年）。[66]A. J. Leadbetter、M. A. Mazid、B. A. Kelly、J. W. Goodby 和 G. W. Gray，“N-(4-n-烷氧基苄叉)-4’-烷基苯胺中B相近晶的结构及B相近晶至H相转变的性质”，《物理评论快报》43，630（1979年）。[67]G. Friedel，“物质的介晶态”，《巴黎物理年刊》18，273 1922年（）。[68]M. Cagnon 和 G. Durand，“A相近晶与B相近晶液晶层的机械剪切”，《物理评论快报》45，1418（1980年）。[69]A. Fera、I. P. Dolbnya、R. Opitz、B. I. Ostrovskii 和 W. H. de Jeu，“由X射线衍射测定B相近晶相的弹性常数”，《物理评论E》63，020601 2001年（）。[70]M. Kato、H. Ito、M. Hasegawa 和 K. Ishii，“软晶体：具有高结构有序性的柔性响应系统”，《欧洲化学期刊》25，5105（2019年）。[71]M. Tarzia 和 A. Coniglio，“具有屏蔽静电排斥的 ϕ^4 理论中的图案形成与玻璃态”，《物理评论快报》96，075702（2006年）。[72]M. Tarzia 和 A. Coniglio，“带电胶体场论模型中的层状有序、微相结构与玻璃态”，《物理评论E》75，011410（2007年）。[73]H. Maeda 和 Y. Maeda，“硬杆状胶体粒子悬浮液中的液晶形成：粒子排列与自发有序行为的直接观察”，《物理评论快报》90，018303（2003年）。[74]J.-P. Hansen 和 I. R. McDonald，《简单液体理论》，第4版（Academic Press，牛津，2013年）。[75]A. J. Leadbetter、J. C. Frost 和 M. A. Mazid，“近晶B相中的层间关联”，J. Phys. (Paris) Lett. 40，325（1979年）。[76]D. J. Tranchemontagne、J. L. Mendoza-Cortés、M. O’Keeffe 和 O. M. Yaghi，“金属有机框架化学中的次级构筑单元、网络与键合”，《化学学会评论》38，1257（2009年）。[77]B. Wang、A. P. Côté、H. Furukawa、M. O’Keeffe 和 O. M. Yaghi，“沸石咪唑酯骨架中的巨型笼状结构作为选择性二氧化碳储存体”，《自然》453，207（2008年）。[78]R. Banerjee、A. Phan、B. Wang、C. Knobler、H. Furukawa、M. O’Keeffe 和 O. M. Yaghi，“沸石咪唑酯骨架的高通量合成及其在CO_2 捕获中的应用”，《科学》319，939（2008年）。[79]M. O’Keeffe，“金属有机框架的设计与网状化学中的智力内容：个人观点”，《化学学会评论》38，1215（2009年）。

[80]M. O’Keeffe 和 O. M. Yaghi，《将金属有机框架及相关材料的晶体结构解构为其底层网络》，《化学评论》112, 675 (2012年)。[81]C. E. Wilmer、M. Leaf、C. Y. Lee、O. K. Farha、B. G. Hauser、J. T. Hupp 和 R. Q. Snurr，《假想金属有机框架的大规模筛选》，Nat. Chem. 4, 83 (2012年)。[82]M. O’Keeffe、M. A. Peskov、S. J. Ramsden 和 O. M. Yaghi，《网状化学结构资源（RCSR）数据库及晶体网络符号》，Acc. Chem. Res. 41, 1782 (2008)，alm网络：http://rcsr.anu.edu.au/nets/alm。[83]J. M. Dubois 和 R. Lifshitz，《准晶导论》，Philos. Mag. 91, 2971 (2011)。[84]Z. V. Vardeny、A. Nahata 和 A. Agrawal，《光子准晶的光学性质》，Nat. Photonics 7, 177 (2013)。[85]X. Zeng、G. Ungar、Y. Liu、V. Percec、A. E. Dulcey 和 J. K. Hobbs，《超分子树枝状液体准晶体》，《自然》428, 157 (2004年)。[86]S. Fischer、A. Exner、K. Zielske、J. Perlich、S. Deloudi、W. Steurer 和 S. Förster，《具有12重和18重衍射对称性的胶体准晶体》，Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 108, 1810 (2011)。[87]C. Xiao、N. Fujita、K. Miyasaka、Y. Sakamoto 和 O. Terasaki，《介孔二氧化硅中的十二方铺砌》，《自然》487, 349 (2012年)。[88]D. V. Talapin、E. V. Shevchenko、M. I. Bodnarchuk、X. Ye、J. Chen 和 C. B. Murray，《自组装二元纳米粒子超晶格中的准晶序》，《自然》461, 964 (2009年)。[89]K. Hayashida、T. Dotera、A. Takano 和 Y. Matsushita，《聚合物准晶：ABC星形聚合物中的介观准晶铺砌》，《物理评论快报》98, 195502 (2007年)。[90]C. R. Iacovella、A. S. Keys 和 S. C. Glotzer，《软物质准晶及其近似晶体的自组装》，Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 108, 20935 (2011)。[91]K. Barkan 、 M. Engel 和 R. Lifshitz，《周期性和非周期性团簇晶体的可控自组装》，《物理评论快报》113, 098304 (2014)。[92]A. J. Archer、A. M. Rucklidge 和 E. Knobloch，《软核流体中的准晶序与晶体-液体态》，《物理评论快报》111, 165501 (2013)。[93]F. Gähler，《十二方准晶的晶体学》，载于《准晶材料》（World Scientific，新加坡，1988）。[94]D. A. Rabson、N. D. Mermin、D. S. Rokhsar 和 D. C. Wright，《轴向晶体和准晶体的空间群》，Rev. Mod. Phys. 63, 699 (1991)。[95]R. Lifshitz 和 N. D. Mermin，《任意秩三方和六方准周期晶体的布拉维类与空间群》，Acta Crystal- logr. A 50, 72 (1994)。[96]A. R. Denton 和 H. Löwen，《胶体准晶体稳定性》，《物理评论快报》81, 469 (1998)。[97]M. Engel、P. F. Damasceno、C. L. Phillips 和 S. C. Glotzer，《单组分二十面体准晶体的计算自组装》，《自然·材料》14, 109 (2015年)。[98]T. Dotera，《软物质中的准晶》，J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 50, 155 (2011)。[99]M. Dzugutov，《平衡十二重准晶体中的相位子动力学和原子输运》，Europhys. Lett. 31, 95 (1995)。[100]D. Levine 和 P. J. Steinhardt，《准晶。I. 定义与结构》，Phys. Rev. B 34, 596 (1986)。[101]D. Shechtman、I. Blech、D. Gratias 和 J. W. Cahn，《具有长程取向有序且无平移对称性的金属相》，《物理评论快报》53, 1951 (1984年)。[102]C. L. Henley，《随机铺砌模型》，载于《准晶：研究前沿》，D. P. DiVincenzo 和 P. J. Steinhardt 编（World Scientific，新加坡，1991）。[103]D. Joseph 和 V. Elser，《准晶体生长模型》，《物理评论快报》79, 1066 (1997)。[104]R. Penrose，《铺砌与准晶：一个非局域生长问题？》，载于《准晶数学导论：非周期性与有序》，第2卷，M. V. Jari´c 编（学术出版社，圣迭戈，1989），第53–79页。[105]G. Y. Onoda、P. J. Steinhardt、D. P. DiVincenzo 和 J. E. S. Socolar，《生长完美准晶体》，《物理评论快报》60, 2653 (1988)。[106]K. Nagao、T. Inuzuka、K. Nishimoto 和 K. Edagawa，《准晶体生长的实验观测》，《物理评论快报》115, 075501 (2015年)。

[107]A. J. Jin、M. Veum、T. Stoebe、C. F. Chou、J. T. Ho、S. W. Hui、V. Surendranath 和 C. C. Huang，《液晶化合物中A相近晶相–六角相B–晶体B相变的本质》，《物理评论E》53, 3639–3646 (1996)。[108]E. J. W. Verwey 和 J. T. G. Overbeek，《疏液胶体稳定性理论》（Elsevier，阿姆斯特丹，1948）。[109]J. N. Israelachvili，《分子间力与表面力》，第3版（学术出版社，2011）。[110]J. M. Kosterlitz 和 D. J. Thouless，《二维固体和超流体中的长程有序与亚稳态》，J. Phys. C: Solid State Phys. 5, L124–L126 (1972)。[111]B. I. Halperin 和 D. R. Nelson，《二维熔化理论》，《物理评论快报》41, 121–124 (1978)。[112]A. P. Young，《二维熔化与矢量库仑气体》，Phys. Rev. B 19, 1855–1866 (1979)。[113]D. R. Nelson 和 B. I. Halperin，《二维中的位错介导熔化》，Phys. Rev. B 19, 2457 (1979)。[114]A. H. Marcus 和 S. A. Rice，《受限胶体悬浮液中液体到六角相及六角相到固体的一级相变观测》，《物理评论快报》77, 2577–2580 (1996)。[115]I. A. Zaluzhnyy 、 R. P. Kurta 、 E. A. Sulyanova 、 O. Y. Gorobtsov、A. G. Shabalin、A. V. Zozulya、A. P. Menushenkov、M. Sprung、A. Krówczy´nski、E. Górecka、B. I. Ostrovskii 和 I. A. Vartanyants，《不同组成液晶中的键取向序及六角相–近晶相转变的结构研究》，Soft Matter 13, 3240–3252 (2017)。[116]I. A. Zaluzhnyy、R. P. Kurta、N. Mukharamova、Y. Y. Kim、R. M. Khubbutdinov、D. Dzhigaev、V. V. Lebedev、E. S. Pikina、E. I. Kats、N. A. Clark、M. Sprung、B. I. Ostrovskii 和 I. A. Vartanyants，《近晶薄膜中一级近晶相-六角相转变及其接近三临界点的证据》，《物理评论E》98, 052703 (2018)。[117]J. W. Goodby、M. A. Waugh、S. M. Stein、E. Chin、R. Pindak 和 J. S. Patel，《一种新型螺旋近晶液晶的表征》，《自然》337, 449–452 (1989)。[118] N. A. García、N. Gnan 和 E. Zaccarelli，《斑块粒子自组装诱导的有效势》，Soft Matter 13, 6051–6058 (2017)。[119]N. Gnan、L. Rovigatti、M. Bergman 和 E. Zaccarelli，《微凝胶粒子的计算机合成》，《大分子》50, 8777 (2017)。[120]Y. Wang、J. Wang、G. Yao、Z. Fan、E. Granato、J. M. Kosterlitz、T. Ala-Nissila、R. Car 和 J. S. Wang，《层状受限固体中的相变与维度交叉》，Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 122, e2502980122 (2025年)。[121]H. Bock，《柱状液晶》，载于《液晶中的手性》，H.-S. Kitzerow 和 C. Bahr 编（Springer，纽约，2001），第355–374页。[122]C. M. Care 和 D. J. Cleaver，《液晶的计算机模拟》，Rep. Prog. Phys. 68, 2665 (2005)。[123]M. A. Bates 和 G. R. Luckhurst，《Gay-Berne介晶分子形成的液晶相的计算机模拟》，Struct. Bonding 94, 65 (1999)。[124]C. Zannoni，《新型介相的分子设计与计算机模拟》，J. Mater. Che m. 11, 2637 (2001)。[125]P. Bolhuis 和 D. Frenkel，《追踪硬球柱的相界》，J. Chem. Phys. 106, 666 (1997)。[126]M. P. Allen、G. T. Evans、D. Frenkel 和 B. M. Mulder，《硬凸体流体》，Adv. Chem. Phys. 86, 1 (1993)。[127]S. Sarman 和 A. Laaksonen，《通过分子动力学模拟研究向列液晶中相对于温度梯度的指向矢排列》，Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 3442 (2013)。[128]S. Sarman 和 A. Laaksonen，《通过分子动力学模拟研究向列液晶中的热机械耦合》，J. Comput. Theor. Nanosci. 8, 1081 (2011)。[129]B. Martinez-Haya 和 A. Cuetos，《各向同性液态中盘状分子的模拟研究》，J. Chem. Phys. 131, 074901 (2009)。[130]M. A. Bates 和 G. R. Luckhurst，《各向异性系统的计算机模拟研究》，J. Chem. Phys. 104, 6696 (1996)。[131]D. Andrienko、V. Marcon 和 K. Kremer，《六苯并苯衍生物柱状相结构与动力学的原子模拟》，J. Chem. Phys. 125, 124902 (2006)。[132]J. A. C. Veerman 和 D. Frenkel，《盘状硬核介晶分子的相行为》，Phys. Rev. A 45, 5632 (1992)。[133]T. C. Lubensky，《软凝聚态物理》，Solid State Commun. 102, 187 (1997)。[134]F. Barmes、M. Ricci、C. Zannoni 和 D. J. Cleaver，“硬梨形粒子的计算机模拟”，《物理评论E》68，021708（2003年）。[135]L. Mederos、E. Velasco 和 Y. Martínez-Ratón，“体相液晶的硬体模型”，J. Phys.: Condens. Matter 26，463101（2014）。[136]L. E. Scriven，“平衡双连续结构”，《自然》263，123（1976）。[137]L. J. Ellison、D. J. Michel、F. Barmes 和 D. J. Cleaver，“螺旋立方相的熵驱动形成”，《物理评论快报》97，237801（2006）。[138]P. W. Schönhöfer、L. J. Ellison、M. Marechal、D. J. Cleaver 和 G. E. Schröder-Turk，“平衡硬梨形系统中双连续 ia 3 d 螺旋相的纯熵自组装”，《界面焦点》7，20160161 2017( )。[139]A. Kumar 和 V. Molinero，“纳米粒子介相的自组装”，《物理化学快报》8，5053–5058（2017）。[140]A. Kumar 和 V. Molinero，“与层状和六方介相相比，为什么螺旋相更难从无序液体中成核？”，《物理化学杂志B》122，4758（2018）。[141]T. S. Bailey、C. M. Hardy、T. H. Epps 和 F. S. Bates，“聚（异戊二烯-b-苯乙烯-b-环氧乙烷）三嵌段共聚物中的非立方三重周期网络形态”，《大分子》35，7007–7017（2002年）。[142]S. J. Park、F. S. Bates 和 K. D. Dorfman，“嵌段聚合物共混物中的交替螺旋相”，《美国化学会大分子快报》11，643（2022）。[143]A. B. Chang、C. M. Bates、B. Lee、C. M. Garland、S. C. Jones、R. K. W. Spencer、M. W. Matsen 和 R. H. Grubbs，“通过低χ嵌段聚合物设计调控自组装的基本要素”，Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 114，6462（2017）。[144]J. Jung、H.-W. Park、J. Lee、H. Huang、T. Chang、Y. Rho、M. Ree、H. Sug-imori 和 H. Jinnai，“利用电子显微断层成像表征二嵌段共聚物薄膜中的 Fddd 相”，Soft Matter 7，10424 2011( )。[145]S. Alexander 和 J. McTague，“所有晶体都应该是体心立方吗？凝固与晶体成核的朗道理论”，《物理评论快报》41，702（1978）。[146]C. A. Tyler 和 D. C. Morse，“三嵌段和二嵌段共聚物熔体中的正交 Fddd 网络”，《物理评论快报》94，208302（2005）。[147]A. F. Wells，《三维网与多面体》（John Wiley & Sons，纽约，1977）。[148]M. Elenius 和 M. Dzugutov，“简单单原子系统中存在液-固临界点的证据”，J. Chem. Phys. 131，104502（2009）。[149] H. Serna、E. G. Noya 和 W. T. Gó´zd´z，“有序多孔材料中竞争相互作用胶体的限域”，《物理化学杂志B》124，10567 2020( )。[150]B. A. Lindquist，“将平衡簇流体的逆向设计应用于物理信息模型”，J. Chem. Phys. 154，174907（2021）。[151]J. M. Ren、T. G. McKenzie、Q. Fu、E. H. H. Wong、J. Xu、Z. An、S. Shan-mugam、T. P. Davis、C. Boyer 和 G. G. Qiao，“星形聚合物”，《化学评论》116，6743（2016）。[152]K. Goossens、K. Lava、C. W. Bielawski 和 K. Binnemans，“离子液晶：多功能材料”，《化学评论》116，4643（2016）。[153]G. Saielli、A. Bagno 和 Y. Wang，“通过粗粒化分子动力学模拟深入了解离子液晶中各向同性相到近晶A相的转变：微相分离的作用”，《物理化学杂志B》119，3829 2015( )。[154]T. Famprikis、J. A. Dawson、F. Fauth、O. Cle mens、E. Suard、B. Fleutot、M. Courty、J.-N. Chotard、M. S. Isla m 和 C. Masquelier，“Na^+ 导体 Na_3PS_4,的一种新型超离子塑性多晶型”，《美国化学会材料快报》1，641–646（2019）。[155]W. Luo、S. Kim、N. Lempesis、L. Merten、E. Kneschaurek、M. Dankl、V. Carnevali、L. Agosta、V. Slama、Z. VanOrman、M. Siczek、W. Bury、B. Gallant、D. J. Kubicki、M. Zalibera、L. Piveteau、M. Deconinck、L. A. Guerrero-León、A. T. Frei、P. A. Gaina、E. Carteau、P. Zimmermann、A. Hinderhofer、F. Schreiber、J.-E. Moser、Y. Vaynzof、S. Feldmann、J.-Y. Seo、U. Rothlisberger 和 J. V. Mili´c，“从硫族键到杂化钙钛矿光伏中的 S–π 相互作用”，《先进科学》11，2405622（2024）。[156]R. Perdomo-Pérez、J. Martínez-Rivera、N. E. Palmero-Cruz、M. A. Sandoval-Puentes、J. A. S. Gallegos、E. Lázaro-Lázaro、N. E. Valadez-Pérez、A. Torres-Carbajal 和 R. Castañeda-Priego，“竞争相互作用流体的热力学、静态性质和输运行为”，J. Phys.: Condens. Matter 34，144005（2022）。

[157]D. L. Price、S. C. Moss、R. Reijers、M.-L. Saboungi 和 S. Susman，“玻璃和液体中的中程有序”，J. Phys.: Condens. Matter 1，1005（1989）。[158]O. S. Roik、O. V. Samsonnikov、V. P. Kazimirov、V. E. Sokolskii 和 S. M. Galushko，“铝基液态二元合金中的中程有序”，J. Mol. Liq. 151，42（2010）。[159]S. R. Elliott，“共价玻璃结构因子中第一尖锐衍射峰的起源”，《物理评论快报》67，711（1991）。[160]M. Dzugutov、B. Sadigh 和 S. R. Elliott，“简单单原子液体中的中程有序”，J. Non-Cryst. Solids 232–234，20（1998）。[161]B. Sadigh、M. Dzugutov 和 S. R. Elliott，“简单单原子液体中的空位有序与中程结构”，Phys. Rev. B 59，1 1999( )。[162]P. D. Godfrin、R. Castañeda-Priego、Y. Liu 和 N. J. Wagner，“具有竞争相互作用的胶体分散体中的中程有序与结构”，J. Chem. Phys. 139，154904（2013）。[163]J. Hafner，《从哈密顿量到相图：sp键金属与合金的电子理论和统计力学理论》（Springer，柏林，1987）。[164]M. G. v. H. M. e. a. Kadic, M.，“3 1, 198 210 2019 d 超材料”，Nat. Rev. Phys. –( )。[165]L. Han 和 S. Che，“具有三周期极小曲面及相关几何结构的材料概述：从生物结构到自组装系统”，Adv. Mater. 30，1705708（2018）。[166]O. Al-Ketan 和 R. K. Abu Al-Rub，“基于三周期极小曲面晶格的多功能力学超材料”，Adv. Eng. Mater. 21，1900524（2019）。[167]M. Maldovan、A. M. Urbas、N. Yufa、W. C. Carter 和 E. L. Thomas，“双连续立方微相的光子学性质”，Phys. Rev. B 65，165123（2002年）。[168]J. A. Dolan、B. D. Wilts、S. Vignolini、J. J. Baumberg、U. Steiner 和 T. D. Wilkinson，“螺旋体结构材料的光学性质：从光子晶体到超材料”，Adv. Opt. Mater. 3，12–32（2015）。[169]J. D. J. Ling Lu、Liang Fu 和 M. Soljacic，“螺旋体光子晶体中的外尔点和线节点”，Nat. Photonics 7，294–299（2013）。[170]J. Han、I. Johnson 和 M. Chen，“用于能源应用的三维连续多孔石墨烯”，Adv. Mater. 34，2108750（2022）。[171]Z. Qin、G. S. Jung、M. J. Kang 和 M. J. Buehler，“轻质三维石墨烯组装体的力学与设计”，Sci. Adv. 3，e1601536（2017）。[172]L. Yang 和 P. S. Branicio，“双连续纳米多孔石墨烯对 CO_2/N_2 分离的吸附容量和选择性”，J. Phys. Chem. C 130，6841（2026年）。[173]K. J. Morton、K. Loutherback、D. W. Inglis、O. K. Tsui、J. C. Sturm、S. Y. Chou 和 R. H. Austin，“ 流体动力学超材料：用于引导、折射和聚焦生物材料流的微加工阵列”，Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 105，7434–7438（2008）。[174]V. Biagioni、G. Procopio、L. Agosta、L. Isa、F. Paratore 和 S. Cerbelli，“将微混合器转变为分离柱：极小曲面和横向传输在提升微/纳液相色谱性能中的作用”，J. Chromatogr. A 1758，466161（2025）。[175]W. Li、G. Yu 和 Z. Yu，“用于超临界二氧化碳循环的三周期极小曲面仿生换热器”，Appl. Therm. Eng. 179，115686（2020）。[176]F.-X. Coudert 和 J. D. Evans，“纳米尺度超材料：具有反常行为的 Meta-MOF 和框架材料”，Coord. Chem. Rev. **388**, 48–62 (2019)。[177]E. Jin, I. S. Lee, D. C. Yang, D. Moon, J. Nam, H. Cho, E. Kang, J. Lee, H.-J. Noh, S. K. Min 和 W. Choe，“面向机械超材料的折纸金属有机框架”，《自然·通讯》**14**, 7938 (2023)。[178]S. Kumar, S. Tan, L. Zheng 和 D. M. Kochmann，“逆向设计的旋节线状超材料”，《npj计算材料》**6**, 73 (2020)。[179]B. Derjaguin 和 L. Landau，“强带电疏液溶胶的稳定性理论，以及电解质溶液中强带电粒子的黏附理论”，《表面科学进展》**43**, 30 – 59 (1993)。[180]G. J. D. É. e. a. He, M.，“胶体金刚石”，《自然》**585**, 524–529 (2020)。[181]Z. Dong, H. Cui, H. Zhang, F. Wang, X. Zhan, F. Mayer, B. Nestler, M. Wegener 和 P. A. Levkin，“通过聚合诱导相分离3D打印本征纳米多孔聚合物”，《自然·通讯》**12**, 247 (2021)。[182]M. Li, L. Yue, A. C. Rajan, L. Yu, H. Sahu, S. M. Montgomery, R. Ram- prasad 和 H. J. Qi，“透明二氧化硅玻璃微结构的低温3D打印”，Sci. Adv.**9**, eadi2958 (2023)。[183]F. Kleitz, S. H. Choi 和 R. Ryoo，“立方Ia3d大孔介孔二氧化硅：合成及其向铂纳米线、碳纳米棒和碳纳米管的复制”，Chem. Commun. , 2136–2137 (2003)。[184]Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin 和 R. Ryoo，“三维介孔材料的孔隙和笼状结构的直接成像”，《自然》**408**, 449–453 (2000)。[185]M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S. H. Joo 和 R. Ryoo，“介孔MCM-48及在MCM-48空间内合成的碳网络的电子晶体学结构研究”，《物理化学杂志B》**106**, 1256–1266 (2002)。[186]Y. Sakamoto, T.-W. Kim, R. Ryoo 和 O. Terasaki，“具有互补孔的立方Ia3d大孔介孔二氧化硅的三维结构及其碳复制体的电子晶体学研究”，Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 5231–5234 (2004)。[187]E. J. W. Crossland, M. Kamperman, M. Nedelcu, C. Ducati, U. Wiesner, D.-M. Smilgies, G. E. S. Toombes, M. A. Hillmyer, S. Ludwigs, U. Steiner 和 H. J. Snaith，“双连续双螺旋体混合太阳能电池”，Nano Lett. **9**, 2807–2812 (2009)。[188]S. W. Robbins, P. A. Beaucage, H. Sai, K. W. Tan, J. G. Werner, J. P. Sethna, F. J. DiSalvo, S. M. Gruner, R. B. Van Dover 和 U. Wies- ner，“嵌段共聚物自组装导向合成介孔螺旋体超导体”，Sci. Adv. **2**, e1501119 (2016)。[189] S. Vignolini, N. A. Yufa, P. S. Cunha, S. Guldin, I. Rushkin, M. Stefik, K. Hur, U. Wiesner, J. J. Baumberg 和 U. Steiner，“通过自组装制成的3D光学超材料”，Adv. Mater. **24**, OP23–OP27 (2012)。[190]M. Stefik, S. Guldin, S. Vignolini, U. Wiesner 和 U. Steiner，“用于纳米光子学的嵌段共聚物自组装”，《化学学会评论》**44**, 5076– 5091 (2015)。[191]W. Moore, N. Yang, A. K. Nason, G. Freychet, P. A. Beaucage, J. Thom-Levy, S. M. Gruner 和 U. Wiesner，“嵌段共聚物自组装导向的介孔螺旋体钛酸锶及其室温铁磁性”，ACS Appl. Mater. Interfaces **17**, 38225–38231 (2025)。[192]C. R. Iacovella, A. S. Keys, M. A. Horsch 和 S. C. Glotzer，“聚合物系链纳米球的二十面体堆积及回转体相的稳定化”，《物理评论E》**75**, 040801 (2007)。