arXiv:2611.32349v1 [cond-mat.soft] 24 Nov 2026

X射线诱导的超分子聚合物网络结构与动力学变化

Niels C. Gießelmann*[1,2], Yasothaa Thavayogarajah[3], TobiasEklund[1,2,4], Louisa E. Kraft[1,2],Isabell Zick[1,2], Yizhi Liu[2], Fiona Berner[1,2], Felix Lehmkühler[5], Fabian Westermeier[5],Mostafa Ahmadi[3], Sebastian Seiffert[3],和 Katrin Amann-Winkel**[1,2]

[1]物理研究所，美因茨约翰内斯·古腾堡大学，德国[2]马克斯·普朗克聚合物研究所，德国美因茨[3]化学研究所，美因茨约翰内斯·古腾堡大学，德国[4]欧洲XFEL，德国舍讷费尔德[5]德国电子同步加速器DESY，德国汉堡

*电子邮箱：niels.giesselmann@uni-mainz.de **
电子邮箱：amannk@mpip-mainz.mpg.de

摘要

在软物质的X射线散射研究中，束流诱导效应是需要重点考虑的因素。由于这类实验通常旨在探测未受扰动的系统，束流诱导的结构和动力学变化往往未得到充分研究。本研究考察了剂量率对X射线影响金属-超分子四臂聚乙二醇（四臂聚乙二醇）网络的作用。这类材料具有瞬态互联结构，因此能够重新连接并自修复机械损伤。研究采用广角和小角X射线散射，以了解X射线对这类聚合物网络微观和介观结构的影响，并使用X射线光子关联光谱探测其动力学效应。研究发现，网络中的聚合物链在多个长度尺度上发生重构，表明电离辐射诱发了预结晶过程，同时促使水从网络中排出。此外，研究还观察到复杂的动力学行为：先是一个快速过程，随后在重构过程中整体逐渐减慢。双时间关联函数呈现振荡行为，这与聚合物网络中多个动力学群体的形成有关。

引言

高含水量的《聚合物》和超分子网络广泛存在于合成材料以及生物环境中。它们的分子间集体相互作用赋予其丰富多样的结构、力学和动态特性。特别是，由可逆非共价相互作用组装而成的网络，为理解和调控分子间的关系提供了多用途的平台——

分子组织、材料性质及涌现行为。超分子聚合物网络由非共价交联的大分子组成。[1] 此类瞬态连接可通过功能化聚合物构筑单元建立。一种特别适合开展此类研究、定义明确的材料平台，是由均一的星形聚乙二醇（PEG）构筑单元通过异互补连接形成的超分子网络，[2, 3] 该平台将 Sakai 及其同事提出的、用于模型网络形成的四臂PEG方法拓展至瞬态互联。[4]例如，可使用带有能与金属离子络合的配体的构筑单元来实现这一点，将细小且较弱的配体与强效且空间位阻大的配体结合起来。这种组合有利于形成异互补连接，从而减少初级环的形成。

基于X射线散射的实验方法提供了多种有用工具，有助于更好地了解这类系统的结构和动力学行为。然而，使用X射线进行实验时，辐射损伤是一个重要问题，尤其是在研究软物质时。在X射线散射实验中，辐射损伤可表现为多种形式，例如X射线吸收导致的加热，或电离导致的自由基形成。[5]这些效应可能引起所研究材料的结构变化，因此必须加以考虑。[6–8] 这一问题早已为人所知，文献中可以找到例如 可追溯至1959年的关于X射线诱导蔗糖结晶的报告 [6]„ 以及近期有关肽长程有序化的报告 [9]，或X射线诱导纳米颗粒和凝胶颗粒结构化的报告，这里仅举数例。[10, 11] 研究还表明，暴露于电离辐射会影响聚合物体系的机械性能；例如，这种效应也可用于辐射传感器。[12]

在此，我们采用小角和广角X射线散射（SAXS/WAXS）研究X射线剂量和剂量率对微观和介观结构的影响，并考察基于异配金属-配体配合物的四臂聚乙二醇聚合物网络的动力学行为。通过X 射线光子相关谱（XPCS），我们观察到多组分动力学会随实际剂量率的不同而呈现不同的演变方式。

实验

聚合物网络样品 异互补金属超分子水凝胶的制备基于两种配体功能化的四臂聚乙二醇（四臂聚乙二醇）前体，tetraDM- Phen20k 和 tetraPhen20k，其分子量均为 20 000 g mol^{-1}。tetraDMPhen20k 前体带有具有空间位阻的 2,9-双(均三甲苯基)-1,10-菲咯啉（DMPhen）配体，而 tetraPhen20k 则带有 1,10-菲咯啉（Phen）配体。溴化亚铜（CuBr）用于在配体功能化的聚合物臂之间形成配位交联。

按照既定程序，将每种聚合物前体储备液各取 75 µL，与 50 µL 溶于乙腈的 CuBr 储备液混合，得到 200 µL 的样品体积。最终配体端基和 Cu^{+} 的浓度分别为 8 mM 和 4 mM，对应的金属与配体端基比为 1 : 2。

混合后，在约 60 °C 下减压除去乙腈，得到干燥的配位交联网络。冷却至室温后，向网络中加入 200 µL Milli-Q超纯水进行再水合。将样品密封并振荡 24 h，以促进其在水中的溶胀，得到最终聚合物浓度为 40 g L^{-1} 的水凝胶。

这种异互补方法将 DMPhen- 和 Phen-官能化的四臂聚乙二醇前体引入同一个 Cu^{+}-交联网络中。关于配体官能化聚合物前体的合成与表征以及水凝胶制备程序的详细说明，见我们此前发表的工作。[3]

X射线散射实验在DESY位于汉堡（德国）的PETRA III装置相干应用光束线P10上，进行了时间分辨小角和广角X射线散射（小角/广角X射线散射）测量，以研究聚合物网络的微观和介观尺度特性。实验采用了能量为8.05 keV、光束尺寸为 200×200 µm的光束。广角X射线散射几何用于监测网络的微观结构，而小角X射线散射则用于研究聚合物网络在大分子尺度上的动力学。[13–15] 此外，我们还在小角 X 射线散射几何下进行了X射线光子相关谱（XPCS）实验，详情见下文。

图 1 展示了实验装置示意图。样品置于专用支架中，位于两片聚酰亚胺薄膜窗口之间，距小角X射线散射探测器（*DECTRIS EIGER X4M*）上游 21 m 处。为监测聚合物网络的分子结构，同时使用第二台探测器（*DECTRIS PILATUS*）进行广角X射线散射测量。为控制样品上的X射线强度，使用硅吸收片衰减入射X射线束，并控制样品腔。每片厚度为 25 µm 的硅片在所用光子能量下可透过 70 % 的入射光束，因此经过 N 片吸收片后的透射比例可确定为

$$f_{\mathrm{tr.}} = \frac{I_{\mathrm{tr.}}}{I_0} = 0.7^{N}. \tag{1}$$

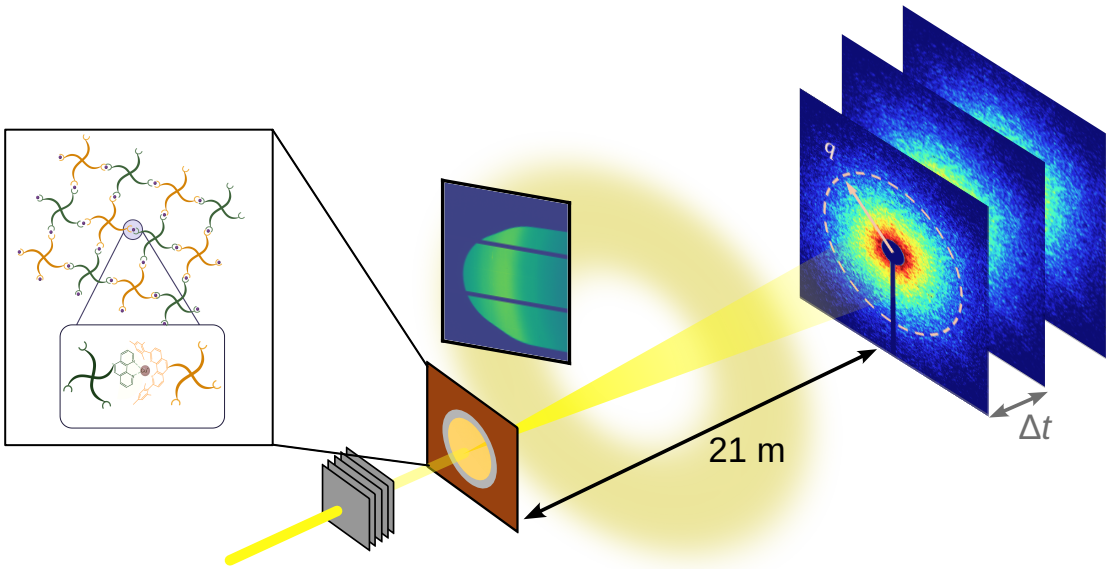

图1：实验装置示意图。相干X射线束强度在与样品相互作用之前，由硅吸收片调制。散射束由广角X射线散射和小角X射线散射探测。后者的探测器位于样品下游21 m处，以 Δt的帧间隔记录散射图样，并用于XPCS分析。测量在样品的不同位置进行。

此外，我们可以将测量期间的吸收X射线剂量率 $\dot{D}$ 近似为 [16]。

$$\dot{D} = 1000 \cdot \frac{Etf}{\rho_{\mathrm{m}} AL} \left[1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu}{\rho}\rho_{\mathrm{m}} L\right)} \right] \tag{2}$$

其中， E为以焦耳为单位的X射线能量；当光子能量为8.05 keV时，其值为 1.13×10^{-15}J。 $f = f_{\mathrm{tr.}} \cdot f_{\mathrm{initial}}$ 为样品上的光子通量，初始通量 f_{initial} 为 $1 \times 10^{11}\mathrm{s}^{-1}$。 t 为曝光时间，L =0.1cm为样品厚度， A=1×10^{-4} cm^2 为照射光束面积。 μ/ρ 为样品的衰减截面，使用美国国家标准与技术研究院的$XCOM$软件计算得出 [17]，其值为8.245 cm^2 g^{-1}。样品的质量密度 ρ_{m} 近似取为水的质量密度，因为样品的质量中96 %为水。

曝光时间 t 和吸收片数量是整个实验中唯一变化的参数，使我们能够研究聚合物网络结构和动力学对通量的依赖性。因此，通过使用不同数量的吸收片并改变曝光时间，可以单独考察束流诱导效应对样品这些性质的影响。所使用的不同吸收片数量，以及由此产生的透射率和吸收剂量，列于表1中。

每次测量后，都会移动样品位置，以确保下一次测量使用未曝光的位置。广角X射线散射数据的处理使用 $pyFAI$ Python软件包 [18, 19]完成。

为了研究聚合物网络动力学，我们采用了X射线光子关联光谱（XPCS），利用P10的8.05 keV X射线束的相干特性。在这种方法中，探测器上某一 q 位置处的散斑强度会随时间进行关联。 [20] 对于任意两个时刻，这可以表示为

$$C(q, t_1, t_2) = \frac{\langle I(q, t_1) I(q, t_2) \rangle}{\langle I(q, t_1) \rangle \langle I(q, t_2) \rangle}, \tag{3}$$

其中 t_1 和 t 2 是两个时间， q 是散射矢量的绝对值，其定义为 as

# 吸收片	透射率 [%]	剂量率 $\dot{D}$ [Gy/s]
16	0.3	24 ± 4
12	1.3	98 ± 15
8	5.8	409 ± 61
6	11.8	835 ± 124
4	24.0	1704 ± 253

表1：吸收片数量（厚度为 25 μm 的硅）、计算得到的 X射线透射率和剂量率 $\dot{D}$。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \tag{4}$$

由X射线波长 λ 和散射角 2θ确定。

在一个随时间不发生演变的稳定系统中，生成的矩阵将呈现均匀的形状，且对角线上有一个最大值。如果矩阵对角线的形状随时间发生变化，则表明这是一个在测量期间会发生变化的非平衡系统。因此，双时间关联函数可用于衡量样品在测量期间的动态异质性。[15, 20–23]

为提取整个测量过程中的样品弛豫，可以从某一等待时间 t_{w} 开始，提取双时相关函数 $C(t_{\mathrm{w}}, t_{\mathrm{w}} + \Delta t)$ 的 g_2 类一维截面。[20, 21, 23]这样，测量过程中动态行为的变化便可进行量化，因为这些变化可以根据 Siegert关系 [20]进行拟合。

$$C(t_{\mathrm{w}}, t_{\mathrm{w}} + \Delta t) \equiv g_2(q, \Delta t) = 1 + \beta |f(q, \Delta t)|^2$$

其中， β 是散射对比度， $f(q, \Delta t)$ 是一阶自相关函数。单一弛豫通常可以用拉伸指数函数描述

$$f(q, \Delta t) = \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau}\right)^{\gamma}$$

在本 例中， $f(q, \Delta t)$ 可以近似为两个拉伸指数衰减函数 s:

$$f(q, \Delta t) = A_1 \exp\left(\frac{\Delta t}{\tau_1}\right)^{\gamma_1} + A_2 \exp\left(\frac{\Delta t}{\tau_2}\right)^{\gamma_2}$$

其中， A_1 和 A_2 是两种衰减的振幅， τ_1 和 τ_2 是弛豫时间， γ_1 和 γ_2 是拉伸指数，也称为 *Kohlrausch-Williams-Watts* 指数。[20]

X 射线光子相关谱测量采用小角 X 射线散射几何，以解析宏观分子和介观尺度上的动力学。该数据的处理，包括双时相关函数 $C(q, t_1, t_2)$ 的计算以及小角X射线散射中的方位角积分，均使用 XPCSGUI 软件完成，该软件由 P10 光束线提供。广角X射线散射和小角X射线散射测量同步进行，采集速率为每秒 1 个图样，曝光时间为 1 s。

结果与讨论

结构行为 图 2 顶行显示了不同剂量率下广角X射线散射强度随时间的变化。在总共采集的 1000 个图谱中，每 100 个图谱分别进行了平均。图中颜色越亮，表示这些图谱在测量过程中采集得越晚。

所有曲线都在 $q \approx 1.9 \text{Å}^{-1}$ 附近呈现明显的峰值，这是水的特征性宽衍射峰。[13]在最低剂量率 98 Gy/s 下，信号稳定，随时间没有变化。随着束流剂量率升高（409 和 1704 Gy/s），信号开始随时间发生变化。主峰随时间减弱并变窄，同时向较小的 q 偏移。此外，在范围内整体有所增加

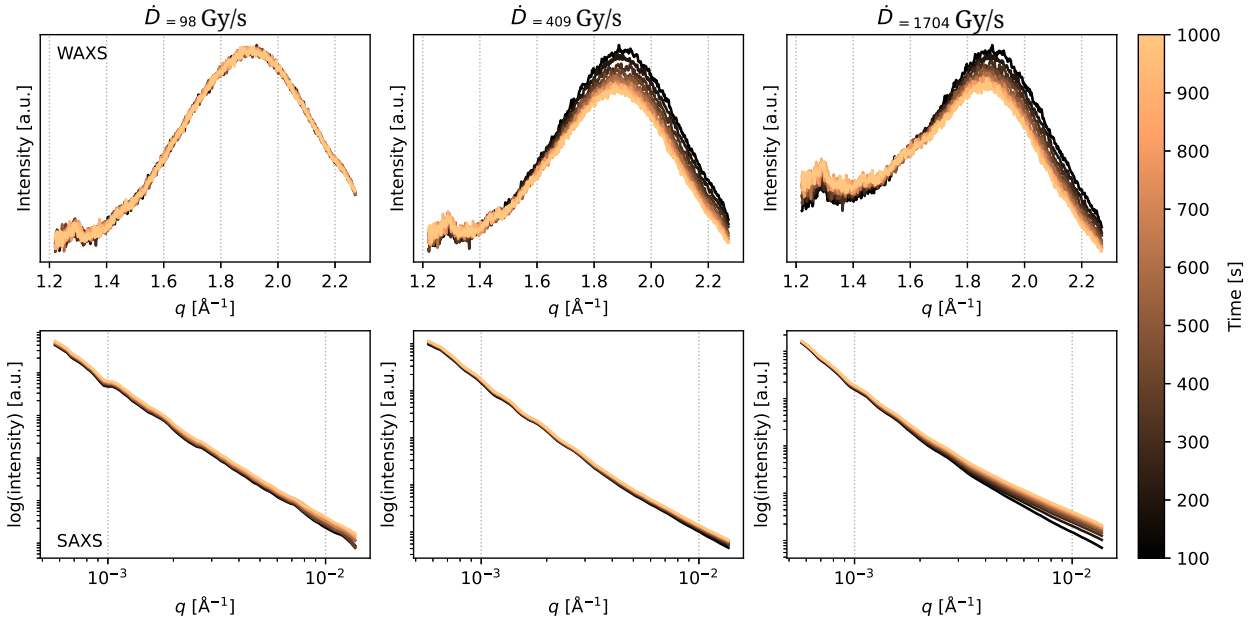

图2：tetraDMPhen/Phen 20k聚合物网络的广角X射线散射（上）和小角X射线散射（下）图谱，测量时采用的剂量率为98、409和1704 Gy/s。每条曲线均由100个单独图样取平均得到，每个图样的曝光时间为1秒。

$1.2\text{Å}^{-1} < q < 1.6\,\text{Å}^{-1}$。观察到。该区域内位于 $q \approx 1.3\,\text{Å}^{-1}$ 的小峰与聚合物构筑单元有关，而非水。

图3A显示了不同衰减条件下，主广角X射线散射峰位置随实验时间的 q位移。对于剂量率为24 Gy/s（蓝色）时，q 几乎保持不变；而在剂量率为409（黑色）和1704 Gy/s（黄色）时，则观察到强度下降。为探究这种下降是否直接取决于剂量率，采用洛伦兹函数对第一个衍射极大值（FDM）进行拟合，以确定其 q位置。由此得到的随时间变化的峰位移如图3A所示。作为初步近似，使用线性函数对这些曲线进行拟合。拟合结果的斜率与剂量率的关系如图3B所示，可以观察到斜率随剂量率变化而变化。如插图所示，将斜率值除以相应的剂量率后，这种依赖关系消失。这表明，在广角X射线散射极大值中观察到的 q位移与所施加的剂量率直接相关。

也就是说，$q < 1.5\text{Å}^{-1}$ 处广角X射线散射信号的增强，暗示了体系中PEG发生了重构。已知结晶聚乙二醇会在 $q \approx 1.35\text{Å}^{-1}$和 $q \approx 1.6\,\text{Å}^{-1}$处出现布拉格峰，分别对应于(210)和(032)*反射。 [24, 25]虽然我们在此处未观察到结晶峰的出现，但在这一 q范围内强度的增加表明，PEG可能正在发生某种重构，这或许是预结晶步骤：PEG链形成具有不同关联长度的结构，从而提高该 q范围内的整体信号，而不是产生明显的峰。由于特征水峰正在减弱，可以推断，尽管样品整体并未干燥，水仍会在这一重构过程中从聚合物网络的部分区域中被排出，导致水与聚合物发生局部分离。

这一解释得到了小角X射线散射信号变化的支持（图 2（底排））。当关注小角X射线散射数据的大-q区域（$q > 5 \times 10^{-3}\text{Å}^{-1}$）时，尤其是在最高剂量率1704 Gy/s下，可以观察到强度随时间增加。该 q区域中的信号主要由介观尺度上的聚合物网络贡献。这个尺度上的强度变化支持了对广角X射线散射数据的解释，即聚合物网络发生重构，同时水从网络中被排出。因此，由于样品中聚合物所占比例增加，小角X射线散射区间的信号变得更强；而由于水的含量减少，广角X射线散射强度则降低。

重构的一种可能解释是X射线引起的加热效应。然而，

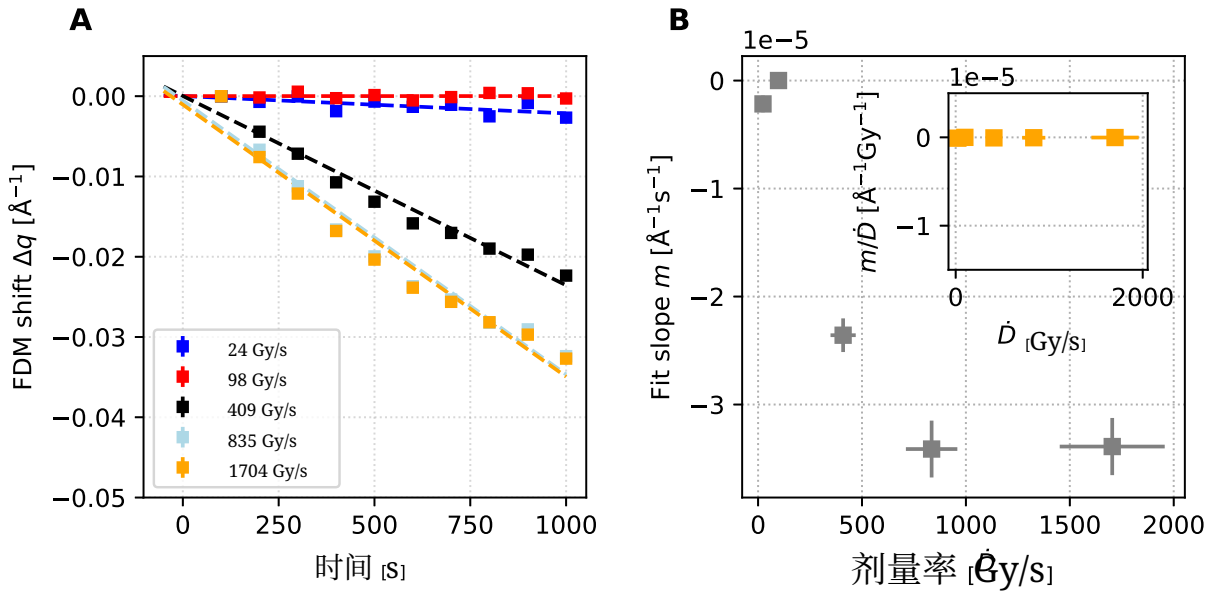

图3：**A** 根据广角X射线散射数据确定第一个衍射极大值（FDM）的位置。此处显示了 Δq 在测量时间内的相对位移。虚线为线性拟合。**B** 每秒戈瑞数的剂量率与**A**中所示线性拟合的斜率值之间的关系。插图显示了斜率值除以每秒剂量率所得的结果。

在给定的实验条件下，加热不应在水基样品中发挥主要作用。另一个可能的原因是样品干燥。然而，由于样品池处于密封状态，水不应从系统中逸出，并且样品在测量后未表现出显著的机械变化。因此，结构变化最可能的来源是PEG链中的电离，进而导致观察到的重构。

动力学行为 图4顶行显示了98、409、835和1704 Gy/s下的双时相关（TTC）函数矩阵。在每个双时矩阵下方绘出了等待时间 t_w 为10、300、500和700 s时提取的切线。在98 Gy/s下，矩阵以及提取的切线均呈平坦状态，没有明显的衰减。这表明样品在1000 s的测量时间尺度内保持稳定，未观察到动力学变化。随着光子通量增加至409 Gy/s，我们观察到聚合物网络的动力学行为发生变化。此时可观察到初始快速衰减，其弛豫时间处于数秒范围内。随着等待时间增加，该衰减逐渐变慢，并且相关函数在约100 s处出现振荡，这一现象在TTC图像中也表现为条纹。进一步将剂量率提高至835 Gy/s后，整个测量过程中的行为变得更加不均匀，前100 s内的弛豫逐渐减慢。此时，样品发生了相当剧烈的变化：双时矩阵中出现快速振荡特征，在提取的水平切线中也清晰可见。这种复杂动力学在剩余测量过程中持续存在，而整体动力学逐渐减慢。总而言之，TTC（835 Gy/s）先变窄（加速），随后漏斗张开，表明动力学过程出现复杂的减速。

值得注意的是，如上文所述，在 409、835 和 1704 Gy/s 下观察到的非均质动力学行为，与广角X射线散射（WAXS）中观察到的结构变化相伴出现。可以预期，PEG网络的重构也会导致动力学发生变化。在 409 Gy/s 和 835 Gy/s 的 TTC 矩阵中观察到的减速现象，可能表明发生了这种转变。

由于基质的复杂性，通常很难识别出能够与观察到的结构变化直接相关联的单个过程。在基质中较高 C 下观察到的振荡已被确定为源自外差散射组分 [15, 26–28], ，这意味着不止一个群体对散射信号有所贡献。如果我们假设X射线照射会导致PEG链发生重构或预结晶，那么不同的动力学群体可能代表处于这一过程不同阶段的构筑单元

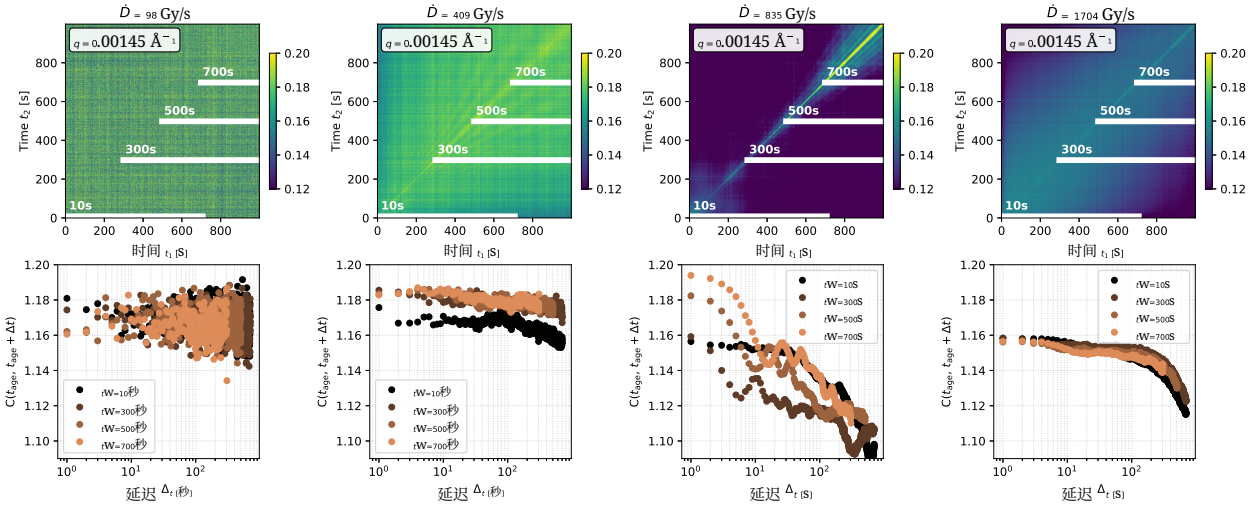

图4：在1.3、5.8、11.8和1704 Gy/s剂量率下测量的两个时间相关函数（TTC）（顶部一行）。相关函数通过沿白线追踪提取，白线分别从10 s、300 s、500 s和700 s处开始。相应的相关函数 $C(q, t_{age}, t_{age} + \Delta t)$ 绘于底部一行。

处于这一过程不同阶段的

最后一个矩阵显示了1704 Gy/s下的双时间相关性，其中观察到最初的快速衰减随后逐渐变慢，并在 $t < 200$ s时出现振荡，与409 Gy/s下的测量结果相似（见SI），之后在测量剩余时间内又逐渐加快。

对在最高剂量率下获得的数据集进行了更详细的分析，结果如图5所示。我们提取了延迟固定为50 s（1704 Gy/s）时TTC的水平切线。由此得到的相关函数采用双指数衰减进行了拟合（图5A），与先前研究类似。 [14, 15, 29]随着时间推移，可以观察到相关函数明显由两个过程组成：一个持续的慢衰减，以及一个随着测量时间增加而变得更加显著的快速衰减（B）。在最初的100 s内已可观察到该快速衰减的尾部，且随着等待时间增加，其变得更加显著并逐渐变慢。图5B和C显示了所提取的两个过程的弛豫时间。在这里，之前观察到的效应更加明显。快速衰减总体呈增加趋势，并在约600 s处出现一个明显的阶跃，数据点中还有两个离群值。与此同时，慢衰减的弛豫时间从4250 s稳步下降至约3300 s。

如图 5D 所示，对于所有提取的切片，拟合的 KWW-慢衰减指数均大于 1.6，这一现象可能是由体系中的应力弛豫引起的 [26]。网络中相互连接的构筑单元内 PEG链的重构可能会对网络产生过大的应力。如果应力变得过大，连接可能会断开，从而导致具有 $\gamma > 1$ 的动力学。

总体而言，在较高剂量率下的测量中观察到的复杂动力学行为，与广角X射线散射中的观察结果以及聚合物网络中聚乙二醇臂可能发生预结晶的现象相一致。整体减缓表明，瞬态结合受到抑制，并形成了更多永久性结构。在初始减缓之后，1704 Gy/s 下动力学行为的相对稳定性表明，体系转变为不同于初始瞬态聚合物网络的另一种结构状态。此外，这一变化的转变取决于X射线强度：在409 Gy/s下，整个测量过程中始终存在振荡；而在1704 Gy/s下，振荡在约200 s后消失。

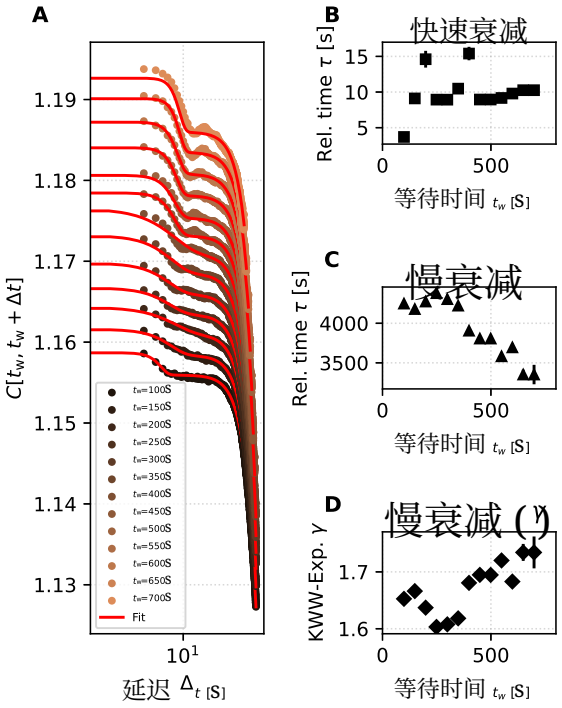

图5：**A** 从 1704 Gy/s 时的双时间相关函数中提取的相关函数 $C(q,\ t_{\mathrm{w}},\ t_{\mathrm{w}} + \Delta t)$，取自水平切线，并包含拟合。为清晰起见，曲线沿水平方向平移。双拉伸指数衰减的快慢组分弛豫时间（**B** & **C**），以及慢衰减的 KWW 指数 γ，随不同等待时间的变化（**D**） t_{w}

.

总结

我们研究了X射线束强度对基于四臂聚乙二醇的金属超分子聚合物网络结构和动力学的影响，以评估辐射损伤对这类材料可能产生的性质和影响。由于构筑单元之间通过瞬态方式连接，这些材料具有重新连接甚至自修复的能力。然而，X射线辐射诱导的缺陷所产生的影响仍不明确。在此，我们使用最初稳定且均一的体系 [3] 作为起始材料，开展了时间依赖和剂量率依赖的散射实验。总共采用了四种不同条件，剂量率范围为24至1704 Gy/s，该剂量率根据X射线透过硅吸收片后的透射率计算得到。研究观察到，X射线强度增加会导致聚合物网络发生重构，表现为小角X射线散射强度整体增加，同时广角X射线散射数据中约1.2 Å $^{-1}$ $< q <$ 1.6Å $^{-1}$ 处的强度增强。与此同时，位于 $q \approx 1.9$Å $^{-1}$处的主衍射峰减弱；该位置是水的指纹区，这提示水从网络中排出。此外，还利用X 射线光子相关谱研究了网络动力学。在这里，双时间相关矩阵（TTC）揭示了X射线辐射导致复杂动力学行为的出现。在X射线照射过程中，网络经历了多次动力学转变。在最低剂量率98 Gy/s下，样品保持稳定，在所探测的1000 s时间尺度内没有弛豫衰减。较高剂量率会诱导异质动力学，其在最初100 s内减缓，随后再次加快（见图4）。综合来看，通过X 射线光子相关谱观察到的复杂动力学行为，以及小角X射线散射和广角X射线散射中的结构变化，表明体系可能经历了一个预结晶步骤，其起因是吸收的X射线产生的电离效应。这种状态改变了聚合物网络的分子结构和介观结构，同时也减缓了动力学过程；此前，较高的X射线通量已诱导体系产生这些动力学变化。双时相关函数显示，在整体动力学减缓的过程中出现了振荡。这可能由外差散射造成，其来源是受到X射线照射影响程度不同的散射体群，或部分结晶斑块等静态行为区域。

对最高剂量率下的慢衰减进行拟合后，得到KWW指数 $\gamma > 1$，表明受损聚合物网络中存在应力松弛。

尽管辐射诱导效应是软物质X射线散射实验中的重要考量因素，但其对材料的影响十分复杂，且远未得到充分理解。我们的结果表明，结合结构分析（小角/广角X射线散射）与动态分析（X 射线光子相关谱）方法，对于厘清这些效应至关重要；此外，谨慎开展剂量评估也应成为此类实验不可或缺的一部分。

数据可用性

所获取的小角X射线散射和广角X射线散射数据以及分析代码均可从 [INSERT ZENODO LINK] 免费获取

致谢

作者感谢德国科学基金会 （DFG，德国研究基金会）提供的资助：N.C.G.、Y.T.、T.E.、L.E.K.和K.A.-W.感谢合作研究中心软物质中的缺陷与缺陷工程 （*SFB1552*）框架下项目编号465145163所提供的资助。K.A.-W.是RTG 2516的成员（资助编号：405552959）。I.Z.曾在RTG 2516项目中获得博士职位。T.E.感谢分子水科学中心（CMWS）早期科学项目提供的资助。我们感谢亥姆霍兹联合会（德国汉堡）的成员DESY提供实验设施。本研究部分工作在PETRA III上开展。数据使用由DESY 光子科学运行的P10 光束线采集。机时分配对应提案I-20240452。本研究还部分获得了由DESY（德国汉堡）运行的Maxwell 计算资源的支持。

补充信息

补充信息中包含一张放大的

参考文献

(1) Jangizehi, A.; Schmid, F.; Besenius, P.; Kremer, K.; Seiffert, S. 软物质 **2020**, *16*, 10809–10859. (2) Ahmadi, M.; Thavayogarajah, Y.; Duran, J.; Poater, A.; Seiffert, S. 《*ACS* 应用聚合物材料》 **2025**,*7*, 16427–16433. (3) Thavayogarajah, Y.; Giesselmann, N. C.; Zank, L.; Kraft, L. E.; Ahmadi, M.; Amann-Winkel, K.; Seiffert, S. 《聚合物化学》 **2026**,已接收, DOI: 10.1039/d6py00682e. (4) Sakai, T.; Matsunaga, T.; Yamamoto, Y.; Ito, C.; Yoshida, R.; Suzuki, S.; Sasaki, N.; Shibayama, M.; Chung, U.-i. *Macromolecules* **2008**,*41*, 5379–5384. (5) Ashfaq, A.; Clochard, M.-C.; Coqueret,X.; Dispenza,C.; Driscoll, M. S.; Ulański, P.; Al-Sheikhly, M.《聚合物》 **2020**,*12*, 2877. (6) Susich, G.; King, A.; Dogliotti, L. 《科学》 **1959**,*130*, 567–568. (7) Bras, W.; Myles, D. A.; Felici, R.《凝聚态物理杂志》 **2021**, *33*, 423002. (8) Jousseaume, T.; Colin, J.-F.; Chandesris, M.; Lyonnard, S.; Tardif, S. 《*ACS* 能源快报》 **2023**, *8*, 3323–3329. (9) Cui, H.; Pashuck, E. T.; Velichko, Y. S.; Weigand, S. J.; Cheetham, A. G.; Newcomb, C. J.; Stupp, S. I. 《科学》 **2010**, *327*, 555–559. (10) Takinami, P. Y.; Del Mastro, N. L.; Ashfaq, A.; Al-Sheikhly, M. 《聚合物》 **2023**, *15*, 4128. (11) Riekel, C.; Di Cola, E.; Burghammer, M.; Marinaro, G.; De Angelis, F. 《*ACS* 纳米科学 *Au*》 **2025**.

(12) Zhang, P.; Jiang, L.; Chen, H.; Hu, L. Gels 2022, 8, 238. (13) Perakis, F. et al. 美国国家科学院院刊 2017, 114, 8193–8198. (14) Ladd-Parada, M.; Li, H.; Karina, A.; Kim, K. H.; Perakis, F.; Reiser, M.; Dallari, F.; Striker, N.; Sprung, M.; Westermeier, F.; Grübel, G.; Nilsson, A.; Lehmkühler, F.; Amann-Winkel, K. Environmental Science & Atmospheres 2022, 2, 1314–1323. (15) Karina, A.; Li, H.; Eklund, T.; Ladd-Parada, M.; Massani, B.; Filianina, M.; Kondedan, N.; Rydh, A.; Holl, K.; Trevorah, R., et al. Communications Chemistry 2025, 8, 82. (16) Jeffries, C. M.; Graewert, M. A.; Svergun, D. I.; Blanchet, C. E. Journal of Synchrotron Radiation 2015, 22, 273–279. (17) Berger, M. J.; Hubbell, J. H.; Seltzer, S. M.; Chang, J.; Coursey, J. S.; Sukumar, R.; Zucker, D. S.; Olsen, K. XCOM：光子截面数据库， [在线： http://physics.nist.gov/xcom], 美国国家标准与技术研究院，马里兰州盖瑟斯堡。访问日期：2026年11月6日，2010. (18) Ashiotis, G.; Deschildre, A.; Nawaz, Z.; Wright, J. P.; Karkoulis, D.; Picca, F. E.; Kieffer, J. Journal of Applied Crystallography 2015, 48, 510–519. (19) Kieffer, J.; Valls, V.; Blanc, N.; Hennig, C. Journal of Synchrotron Radiation 2020, 27, 558–566. (20) Lehmkühler, F.; Roseker, W.; Grübel, G. Applied Sciences 2021, 11, 6179. (21) Lehmkühler, F.; Dallari, F.; Jain, A.; Sikorski, M.; Möller, J.; Frenzel, L.; Lokteva, I.; Mills, G.; Walther, M.; Sinn, H., et al. 美国国家科学院院刊 2020, 117, 24110–24116. (22) Begam, N.; Ragulskaya, A.; Girelli, A.; Rahmann, H.; Chandran, S.; Westermeier, F.; Reiser, M.; Sprung, M.; Zhang, F.; Gutt, C., et al. Physical Review Letters 2021, 126, 098001. (23) Anthuparambil, N. D.; Girelli, A.; Timmermann, S.; Kowalski, M.; Akhundzadeh, M. S.; Retzbach, S.; Senft, M. D.; Dargasz, M.; Gutmüller, D.; Hiremath, A., et al. Nature Communications 2023, 14, 5580. (24) Golitsyn, Y.; Pulst, M.; Samiullah, M. H.; Busse, K.; Kressler, J.; Reichert, D. Polymer 2019, 165, 72–82. (25) Takahashi, Y.; Tadokoro, H. Macromolecules 1973, 6, 672–675. (26) Li, H.; Ladd-Parada, M.; Karina, A.; Dallari, F.; Reiser, M.; Perakis, F.; Striker, N. N.; Sprung, M.; Westermeier, F.; Grübel, G., et al. Journal of Physical Chemistry Letters 2023, 14, 10999–11007. (27) He, H.; Liang, H.; Chu, M.; Jiang, Z.; de Pablo, J. J.; Tirrell, M. V.; Narayanan, S.; Chen, W. 美国国家科学院院刊 2024, 121, e2401162121. (28) He, H.; Liang, H.; Chu, M.; Jiang, Z.; De Pablo, J. J.; Tirrell, M. V.; Narayanan, S.; Chen, W. 美国国家科学院院刊 2025, 122, e2514216122. (29) Eklund, T.; Tonauer, C. M.; Lehmkühler, F.; Amann-Winkel, K. Photon Science 2026, 1, 174–183.