
对称性破缺合成gyroid曲面新结构

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/25758.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

对称性破缺合成gyroid曲面新结构。

2024年1月15日，华东理工大学与同济大学研究团队合作在Chem期刊上发表了一篇题为Tetragonal gyroid structure from symmetry manipulation: a brand-new member of the gyroid surface family的研究成果。该研究以嵌段共聚物与表面活性剂为组装基元构建二元自组装体系，突破传统高分子相分离gyroid结构受限于立方晶系对称性的难题，获得了具有四方晶系的gyroid曲面家族新成员shifted tG。其结构以偏移的双套gyroid骨架为特征，具有罕见的周期性薄厚交替分布的墙壁曲面，且具有与骨架偏移程度直接相关的光子晶体带隙。该研究为通过对称性破缺合成复杂新介观结构提供了新的可能，也为深入理解生物层面和复杂聚合物的自组装过程开辟了新的途径。

该论文第一作者是华东理工大学的博士研究生王书琪以及上海科技大学的陈浩助理教授，通讯作者为华东理工大学材料科学与工程学院曹渊渊副教授、李永生教授及同济大学化学科学与工程学院韩璐教授。

三周期极小曲面（Triply periodic minimal surface, TPMS）是一种由无尽且非自相交的周期性曲面围合而成的复杂三维几何结构，其广泛存在于自然界（如细胞膜、蝴蝶翼鳞、甲虫鞘翅）以及人工组装体（嵌段共聚物微相分离、脂质组装体以及液晶结构）中，是迄今为止发现最复杂的组装结构之一。在现有TPMS家族中，Gyroid（G）曲面凭借复杂且高度对称特征所赋予的优异力学、电学和光学特性，启发了一系列诸如超强力学材料、超导材料、负折射材料以及三维光子晶体等奇特的人工材料的诞生，是数学、物理以及软材料化学等学科研究的明珠。由于gyroid曲面的性质与其对称性息息相关，其对称性破缺将为材料带来新颖的结构以及性质，因此探究并调控gyroid曲面的对称性是数学家以及物理学家孜孜追求的目标。然而，目前所发现的gyroid曲面结构皆属于高度对称的立方晶系，包括经典的double gyroid（DG），single gyroid（SG），以及alternating gyroid（AG）等。尽管数学家已从理论几何层面预测了对称破缺导致的非立方相gyroid结构，但其存在性从未在实验中得以验证。因此，如何打破其热力学平衡桎梏，突破其几何以及能量上的对称性限制，实现除立方相之外的其余对称状态，以带来更为奇特的性能，仍然是gyroid研究方向极大的挑战。

为突破嵌段共聚物微相分离组装的热力学限制，该研究利用二元共组装体系，以聚苯乙烯-b-聚丙烯酸（PS-b-PAA）以及十六烷基三甲基溴化铵（C16TAB）为双模板，通过二氧化硅拷贝实现了传统立方gyroid相结构的对称性破缺，构建了全新的四方晶系gyroid曲面结构（其命名为shifted tG）。与传统立方gyroid曲面截然不同，该gyroid具有典型的偏移四方相网络，属于低对称空间群I41/a（No. 88），其对称性远低于经典立方gyroid（空间群Ia3⁻d, No. 230）。电子晶体学三维重构表明，这种低对称的四方shifted tG具有和立方gyroid类似的双套内消

旋三连接迷宫骨架，然而其墙壁曲面呈现罕见的周期性薄厚交替分布，导致其骨架出现特征性偏移。

该结构相区出现于层状相和立方gyroid相之间，呈热力学稳定结构而非源于动力学过程中的偶然捕获或焙烧过程中的形变。作者认为该结构的形成源自嵌段共聚物与小分子表面活性剂的匹配及竞争作用：一方面，带正电的表面活性剂胶束吸附在嵌段共聚物亲水域，中和掉PAA的负电荷，使亲水域链段更加紧密；另一方面，大量插入到亲水域链段之间的表面活性剂胶束会增加亲水域体积。两种相反的因素共同决定了最终的结构，当表面活性剂胶束较少时，静电作用占主导，而表面活性剂胶束较多时，体积因素的影响更为强烈。此外，根据局部凹性自由能理论，shifted tG的形成与体系自由能分布高度相关，其结构以非均匀分布墙壁为特征，且厚壁和薄壁分别较立方gyroid的均匀壁厚 t_0 分别减少或增加了 s ，为了满足局部自由能最小化的要求，必须有总平均自由能 $g(t_0-s) + g(t_0+s) < 2g(t_0)$ ，才能实现热力学稳态，因此，骨架偏移且曲面非均相的shifted tG结构是能量驱动的必然结果。

对称性破缺导致四方相shifted tG由立方相gyroid非光子晶体特性转变为光子晶体，随着骨架偏移程度的增加，其带隙逐渐打开并展宽，表明立方相到四方相的转变对gyroid结构性质的显著影响，也说明对称性破缺在获得TPMS家族新性质等方面的重要性。

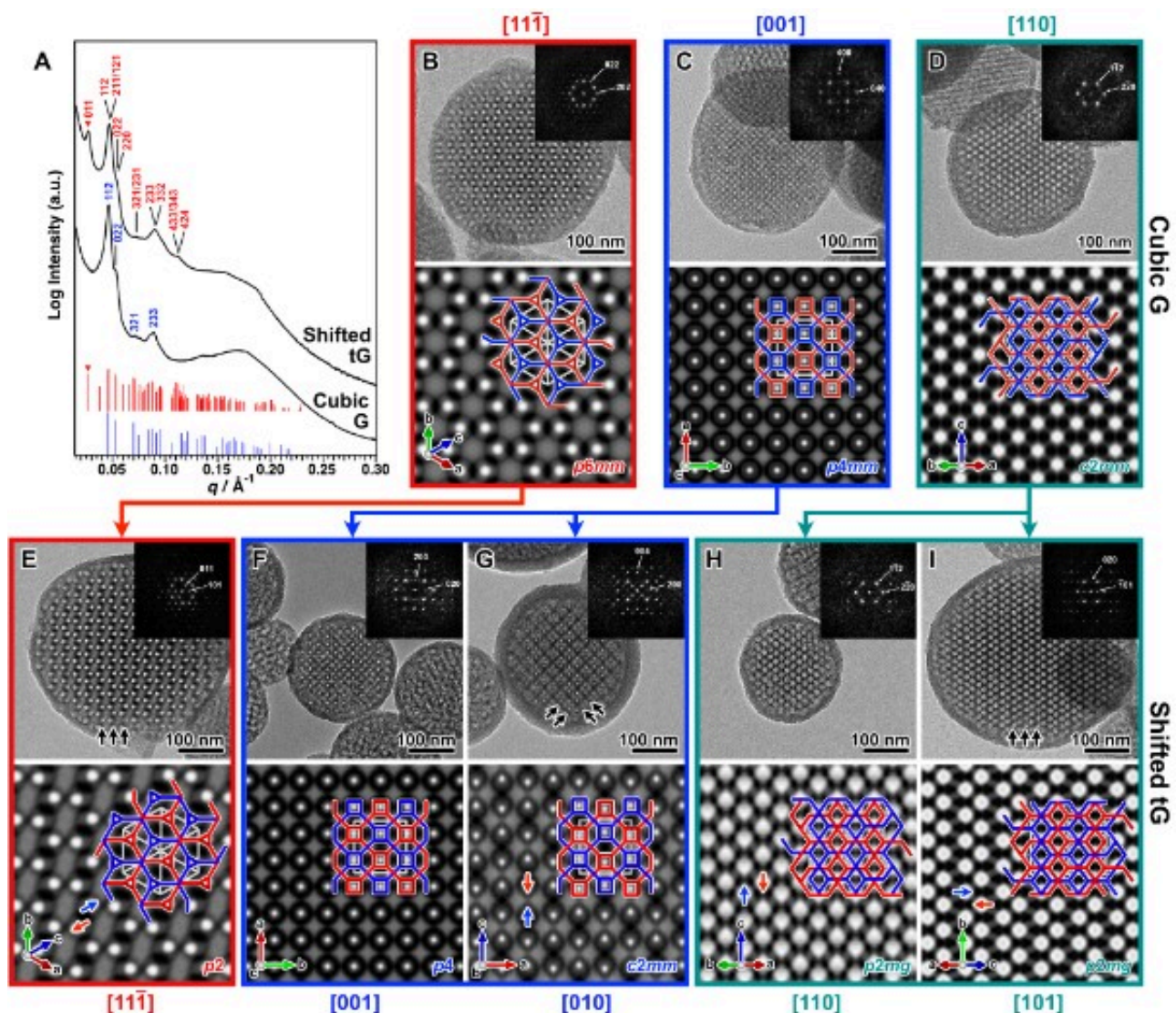


图1：立方gyroid及四方shifted tG结构的SAXS及TEM图像。四方shifted tG在相同的 q 值范围内的一系列强反射与立方gyroid基本一致，然而 0.026 \AA^{-1} 处的峰显示了四方晶体的 011 晶面反射，这与立方结构显著不同。其TEM图像和相应的傅立叶衍射图清晰地表明立方 $[111^-]$ 晶向的平面群由 $p6mm$ 降低至 $p2$ ；立方 $[001]$ 晶向分化为 $[001]$ 、 $[010]$ 两个不等效晶向，分别显示出 $p4$ 和 $c2mm$ 对称性；立方 $[110]$ 转变为shifted tG的 $[110]$ 、 $[101]$ 晶向，对称性由立方的 $c2mm$ 变为 $p2mg$ 。这些结果表明原始的立方对称被打破，结构发生了从立方到四方的转变。

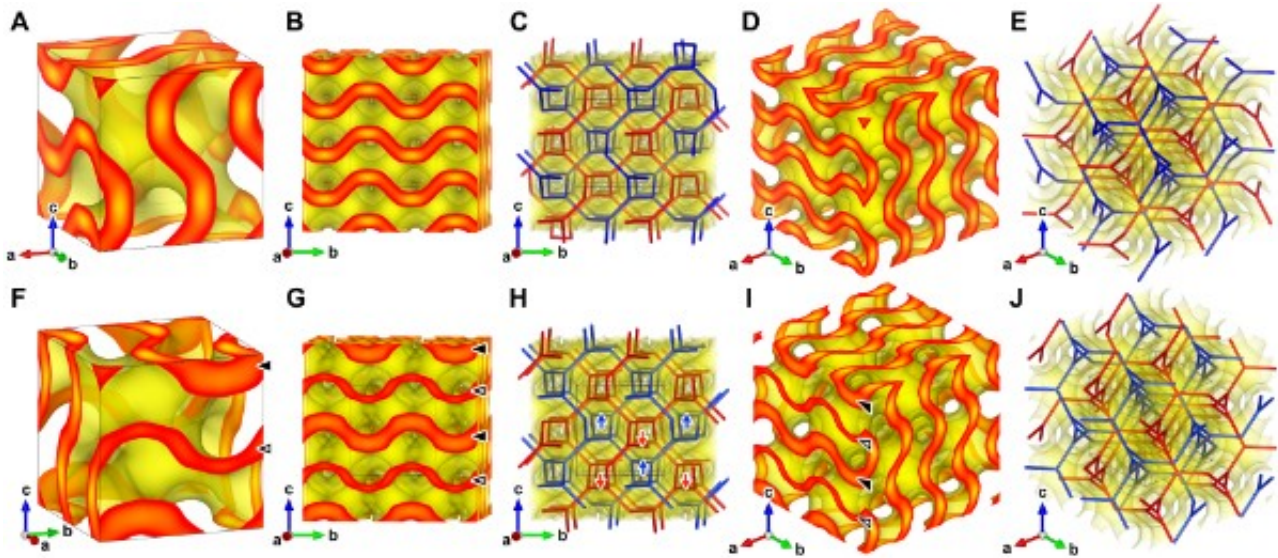


图2：立方gyroid及四方shifted tG结构的电子晶体学三维重构，四方相shifted tG结构表现出周期性分布的薄厚墙壁曲面结构及偏移的骨架结构。

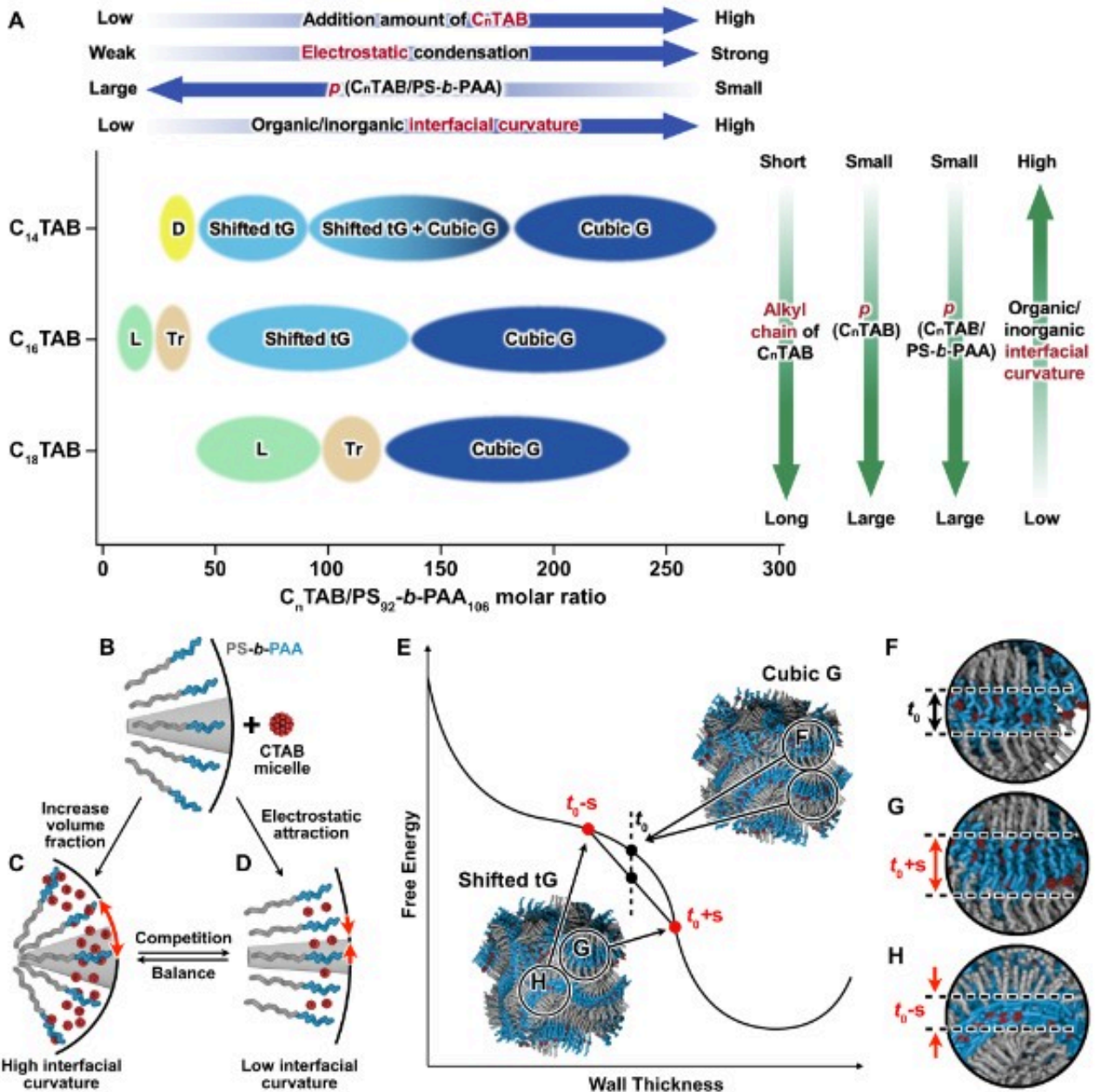


图3：通过不同表面活性剂分子合成的结构相图，其相变与两亲性分子几何参数相关。其相变来自于嵌段共聚物与小分子表面活性剂的匹配、电荷作用及体积竞争平衡关系，并与体系的自由能变化相关。

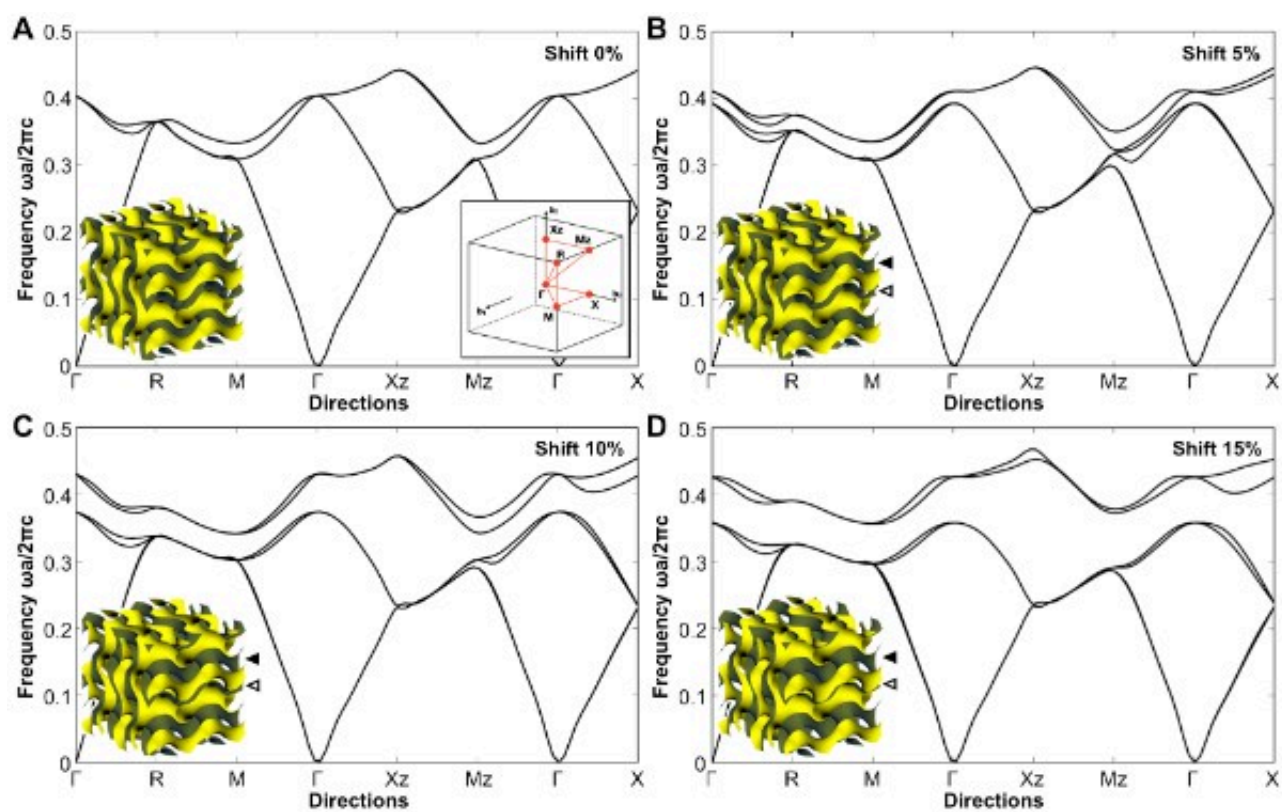


图4：具有不同骨架偏移量gyroid曲面的光子带隙结构。

（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2023.12.017>

作者：韩璐等 来源：《化学》

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发