

纺锤形二氧化硅胶体粒子的制备及组装

陈广东^{1#}, 暴崧旭^{2#}, 聂志鸿³, 刘 堃², 杨 扬²

(1. 吉林建筑大学材料科学与工程学院, 长春 130118;

2. 吉林大学化学学院, 超分子结构与材料全国重点实验室, 长春 130012;

3. 复旦大学高分子科学系, 聚合物分子工程全国重点实验室, 上海 200438)

摘要 采用分段控温乳液法制备了具有不同形状参数和尺寸的各向异性纺锤形二氧化硅胶体粒子(SSCPs)。扫描电子显微镜(SEM)表征结果表明, SSCP具有中间粗、两端细的纺锤形状, 并且尺寸形貌均一。以SSCPs为组装基元, 通过毛细管重力沉积在形状熵驱动下组装成胶体液晶(包括近晶相、向列相和有序相)。以SSCPs粒子的总长度(L)为横坐标、端部与中段直径比值(D_e/D_c)为纵坐标绘制液晶相图, 当 $L > 1.31 \mu\text{m}$ 且 $D_e/D_c < 0.72$ 时, SSCP可抑制近晶相的形成, 并诱导向列相的形成。

关键词 胶体液晶; 组装; 二氧化硅胶体粒子; 向列相; 纺锤形

中图分类号 O648 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250336

Synthesis and Assembly of Spindle-shaped Silica Colloidal Particles

CHEN Guangdong^{1#}, BAO Songxu^{2#}, NIE Zhihong³, LIU Kun², YANG Yang^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China;

2. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

3. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract Anisotropic spindle-shaped silica colloidal particles(SSCPs) with tunable geometrical parameters and sizes were synthesized *via* a segmented, temperature-controlled microemulsion method. Scanning electron microscopy (SEM) characterization results showed that the SSCP possess a uniform spindle-like morphology with a thicker middle segment and two thinner ends. Using these SSCP as building blocks, colloidal liquid crystals were assembled driven by shape entropy *via* gravity sedimentation in a capillary. The resulting structures included smectic, nematic, and isotropic phases. A phase diagram was constructed with the total length (L) of SSCP as the horizontal axis and the end-to-center diameter ratio (D_e/D_c) as the vertical axis. When $L > 1.31 \mu\text{m}$ and $D_e/D_c < 0.72$, the formation of the smectic phase was effectively suppressed, and the nematic phase was preferentially induced.

Keywords Colloidal liquid crystal; Assembly; Silica colloidal particles; Nematic phase; Spindle-shape

液晶是一类介于三维有序固体和各向同性液体之间的各向异性物质, 兼具晶体有序性和液体流动

收稿日期: 2025-11-05. 网络首发日期: 2025-12-09.

联系人简介: 陈广东, 男, 博士, 讲师, 主要从事二氧化硅胶体粒子的合成与组装方面的研究. E-mail: chenguangdong@jlju.edu.cn

杨 扬, 女, 博士, 教授, 主要从事胶体粒子的可控合成与胶体液晶方面的研究. E-mail: yangchem@jlju.edu.cn

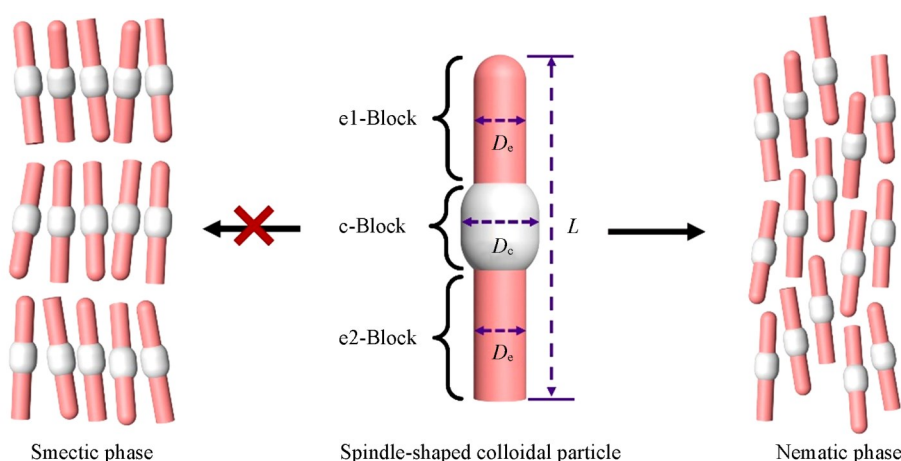
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22472065, 22122203, 52073114)和吉林省教育厅科学技术研究项目(批准号: JJKH20250976KJ)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22472065, 22122203, 52073114) and the Science and Technology Research Project of the Education Department of Jilin Province, China(No. JJKH20250976KJ).

共同第一作者.

性,被广泛应用于显示^[1]、成像^[2]、传感^[3]等领域.然而,传统分子液晶基元尺寸较小,难以在光学显微镜下直接可视化,限制了对液晶相形成与演化机制的深入揭示^[4].近年来,胶体液晶作为一种新兴的软物质体系受到广泛关注^[5-9].与传统的分子液晶基元相比,胶体粒子尺寸更大,可在光学显微镜下实现单粒子可视化,从而有助于解析液晶相变的微观机制^[10-12].同时,还可以根据需要设计特定的形状,其形貌与尺寸可通过反应条件灵活调控,为构筑复杂乃至新型液晶相提供了新路径^[13-15].Kooij等^[16]报道了多分散性三水铝石六角片状胶体粒子随浓度增加依次组装形成无序相、柱状相和向列相.Pol等^[17]在板状针铁矿胶体粒子系统中观测到了双轴向列相和双轴近晶相,从实验层面证实了双轴相的理论预测和模拟结果.Kuijk等^[18]开发了一种湿化学方法,合成了单分散二氧化硅棒状胶体粒子,通过改变二氧化硅棒的浓度和长径比,获得了多种近晶相.与矿物胶体粒子相比,二氧化硅折射率较低,便于在共聚焦显微镜下对组装体进行单粒子水平的原位成像表征,因而是理想的液晶模型基元体系^[19].本课题组先后制备了直板形、弓形和哑铃形二氧化硅胶体粒子基元,开拓了双轴相、香蕉型和蓝相等胶体液晶材料体系,并发现非手性弓形和哑铃形液晶基元可组装构筑手性香蕉型和蓝相液晶,突破了基于小分子液晶的传统认识^[20-23].由此可见,开发更多各向异性二氧化硅胶体粒子,不仅有助于探索新型液晶相,而且对于揭示液晶相变机制具有重要意义^[24, 25].

直棒状二氧化硅胶体粒子易组装形成近晶相,粒子在层间运动受限,导致其流动性和响应速度不足,从而限制了其在胶体液晶领域的应用^[26-28].相比之下,纺锤形胶体粒子中段具有凸起结构,可有效破坏层状结构的堆砌,从而有效抑制近晶相的生成并促进向列相的形成.在直棒状二氧化硅胶体粒子合成方法的基础上,本文通过分段控温微乳液法合成了一系列尺寸和几何参数可调的纺锤形二氧化硅胶体粒子(SSCPs),并研究了其液晶相行为.如Scheme 1所示,两端部长度(L_{e1} , L_{e2})和中段凸起长度(L_c)可通过反应时间精确调控,同时通过调节生长温度(高温-低温-高温)从而实现对中段凸起直径(D_c)和端部直径(D_e , $D_e=D_{e1}=D_{e2}$)的控制.以系列具有不同尺寸和几何参数的SSCPs为组装基元,通过毛细管重力沉积实现形状熵驱动的组装,形成胶体液晶,观察到SSCPs组装形成了包括无序相(Isotropic)、近晶相(Smectic)和向列相(Nematic)的胶体液晶.通过绘制相图明晰了SSCPs组装体系从近晶相到向列相的转变机制,发现了SSCPs的液晶相行为主要由两项关键几何参数决定,即SSCPs基元端部直径与中段直径的比值(D_e/D_c)和SSCPs基元的总长度(L),而中段凸起的位置对相态影响不显著.当 $L > 1.31 \mu\text{m}$ 且 $D_e/D_c < 0.72$ 时,近晶相被有效抑制,体系倾向于形成向列相.该研究不仅深化了对纺锤形基元液晶相行为的认识,也为设计和调控向列相液晶材料提供了新方法和思路.



Scheme 1 Assembly of spindle-shaped silica colloidal particles(SSCPs)

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正戊醇(纯度99%)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_n=40000 \text{ g/mol}$, 纯度99%)、柠檬酸钠(纯度 $\geq 99.0\%$)、

氨水(质量分数 28.0%~30.0%)和原硅酸四乙酯(纯度 98%, TEOS)购自美国 Sigma-Aldrich 公司; 无水乙醇(纯度 99.5%)和二甲基亚砜(DMSO, 纯度 99.9%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. 去离子水的电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

HITACHI H-800 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司); Olympus BX51 型偏光显微镜(POM, 日本奥林巴斯株式会社); Zetasizer Nano S90 型纳米粒度电位分析仪(英国马尔文仪器有限公司); H3-20K 型高速台式离心机(长沙可成仪器设备有限公司); Eppendorf F-45-12-11 型高速台式离心机(德国艾本德公司).

1.2 实验过程

1.2.1 纺锤形胶体粒子的合成与纯化 纺锤形胶体粒子采用乳液滴模板湿法化学法合成. 典型实验操作如下: 将 500 mg PVP 溶解于 5.0 mL 正戊醇中(超声辅助), 依次加入 140 μL 去离子水、500 μL 无水乙醇、50 μL 0.18 mol/L 柠檬酸钠水溶液和 100 μL 氨水, 经涡旋振荡 1 min 后静置 10 min 以消除气泡, 随后加入 50 μL TEOS, 再摇匀 1 min. 以合成 SSCP-3 为例($L_{e1}=0.57 \mu\text{m}$, $L_c=0.28 \mu\text{m}$, $L_{e2}=0.56 \mu\text{m}$, $L=L_{e1} + L_c + L_{e2}=1.41 \mu\text{m}$, $D_e=0.22 \mu\text{m}$, $D_c=0.28 \mu\text{m}$), 摇匀后混合物依次在 40°C 下反应 0.5 h、于 0°C 下反应 0.5 h、于 40°C 下反应 1.5 h, 得到目标产物. 通过调节氨水加入量(40~150 μL)以及各阶段的反应时间和温度, 可有效控制纺锤形粒子不同区段的长度和直径比, 从而获得几何参数和尺寸可调的 SSCPs.

纯化过程: 所得 SSCPs 以 $8000 \times g$ (RCF) 离心 10 min 收集沉淀, 以无水乙醇在 $4000 \times g$ 离心 10 min 的条件下清洗沉淀 3 次, 最后经 $1500 \times g$ 离心 10 min 去除大粒子和其它杂质.

1.2.2 纺锤形胶体粒子的组装 将提纯后的 SSCPs 分散于 DMSO 中, 配制体积分数约 20% 的分散液. 随后, 将分散液分别注入一端封闭的玻璃毛细管(外径 1.9 mm、内径 1.3 mm、长度 100 mm, Stuart)和矩形毛细管(宽 2.0 mm、内厚 0.2 mm、壁厚 0.14 mm、长度为 50 mm, VitroCom)中, 并通过熔融封闭毛细管开口端. 毛细管垂直放置, 使 SSCPs 在重力作用下逐渐沉积. 约 30 d 后, 开启毛细管, 在室温空气中缓慢干燥沉积物, 将最终获得的样品用于扫描电子显微镜表征.

2 结果与讨论

2.1 纺锤形胶体粒子的合成

为了比较不同形状参数的 SSCPs 在诱导向列相液晶形成中的作用差异, 采用分段控温微乳液法, 设计并制备了一系列具有不同 L (0.74~2.63 μm) 和 D_e/D_c (0.58~0.80) 的 SSCPs (图 1). SSCPs 的合成以直棒状二氧化硅胶体粒子的生长过程为基础, 通过调节生长温度实现高温-低温-高温的循环控制, 从而调控直棒末端乳液滴的尺寸与表面张力, 进而改变直棒与乳液滴的接触面积, 实现对 SSCPs 中段和

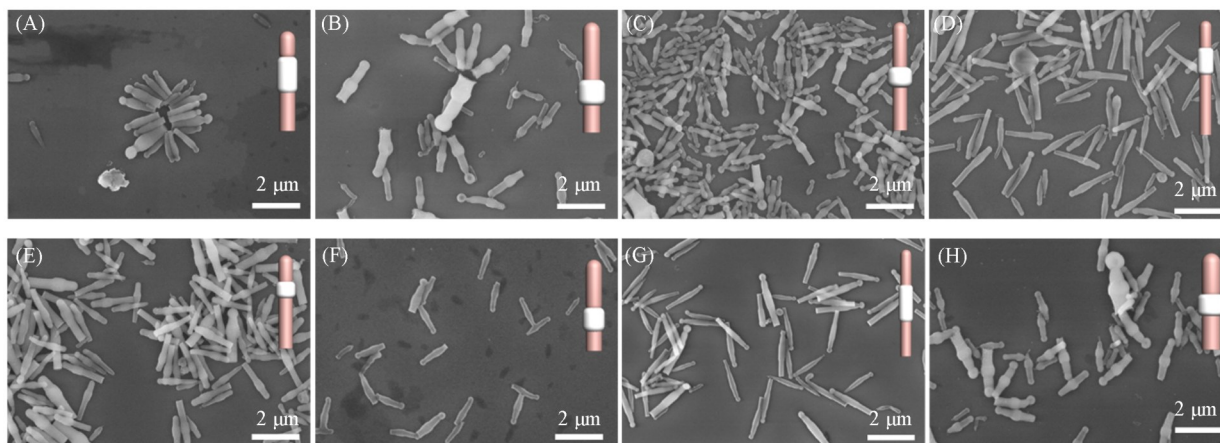


Fig. 1 SEM images of SSCP-1(A), SSCP-2(B), SSCP-3(C), SSCP-4(D), SSCP-5(E), SSCP-6(F), SSCP-7(G) and SSCP-8(H)

端部直径的调控, 获得纺锤状结构. 加热阶段使粒子直径减小, 冷却阶段则使其增大, 再次加热后直径再次减小. 不同温度下的反应时间可进一步决定中段和端部的长度分配. 在参数调控上: 氨水浓度主要控制 SSCPs 中段直径 D_c (200~450 nm), 所加入的氨水浓度越大, TEOS 水解速率越快, D_c 越大; 反应温度 (25~60 °C) 主要控制 SSCPs 端部直径 D_e (150~350 nm), 温度升高使乳液滴体积减小, 导致端部直径 D_e 变小; 总反应时间决定 SSCPs 的总长度 L (0.74~2.63 μm), 总反应时间越长, L 越大; 而各阶段的反应时间的分配则调控中段凸起的位置, 使其位于居中或偏向两端. 不同反应温度 (4~60 °C) 与氨水浓度 (2.79~4.32 mol/L) 条件下, L 与 D 随反应时间的系统变化情况如图 S1 (见本文支持信息) 所示. L 对时间和温度较敏感, 前期快速增长并趋于平台, 且温度越高, 达到平台越快, 同时 L 随氨水浓度增加而减小. D 对时间和温度相对不敏感, 随温度升高而减小, 而随氨水浓度增加而增大. 综合调节氨水浓度, 反应温度和反应时间, 可有效调控获得形状参数和尺寸均可调的 SSCPs 构筑基元 (SSCP-1~SSCP-8). 相关数据列于表 1, SSCP-1~SSCP-8 的形貌和均一性如图 1 所示, 其中, 图 1(A)~(C) 为 L 相近而 D_e/D_c 不同的粒子, 图 1(D)~(F) 为 D_e/D_c 相同而 L 不同的粒子. 图 1(G) 和 (H) 为 D_e/D_c 不同的对称粒子. 需要说明的是, 图 1 中可见少量尺寸偏大的粒子, 仅占样品总粒子数的极小比例. 在样品纯化的最终步骤中, 通过低速离心去除了这类尺寸过大的粒子, 表 1 及相图中所采用的几何参数均基于经筛选后的 SSCPs.

Table 1 Parameters of SSCPs with different L or D_e/D_c *

Sample	$D_e/\mu\text{m}$	$D_c/\mu\text{m}$	D_e/D_c	$L_{e1}/\mu\text{m}$	$L_{e2}/\mu\text{m}$	$L_c/\mu\text{m}$	$L/\mu\text{m}$
SSCP-1	0.22±0.03	0.28±0.03	0.79±0.08	0.31±0.05	0.53±0.05	0.51±0.07	1.35±0.11
SSCP-2	0.24±0.04	0.38±0.04	0.64±0.07	0.76±0.07	0.35±0.04	0.33±0.08	1.44±0.15
SSCP-3	0.20±0.04	0.33±0.04	0.61±0.07	0.61±0.07	0.54±0.06	0.26±0.03	1.41±0.13
SSCP-4	0.21±0.03	0.29±0.03	0.72±0.08	0.46±0.05	1.06±0.07	0.49±0.04	2.01±0.11
SSCP-5	0.26±0.05	0.36±0.06	0.72±0.07	0.50±0.07	0.91±0.07	0.33±0.04	1.74±0.14
SSCP-6	0.21±0.04	0.29±0.04	0.72±0.07	0.62±0.07	0.26±0.04	0.33±0.04	1.21±0.10
SSCP-7	0.20±0.03	0.26±0.03	0.78±0.08	0.60±0.08	0.64±0.07	0.67±0.05	1.91±0.13
SSCP-8	0.34±0.06	0.49±0.06	0.70±0.06	0.67±0.08	0.64±0.06	0.38±0.05	1.69±0.14

* Data are based on measurements of 100 particles per sample.

2.2 纺锤形胶体粒子的组装

采用毛细管重力沉积法对 SSCPs 进行组装. 将制备的 SSCPs 粒子分散于 DMSO 中, 配制体积分数约为 20% 的胶体粒子分散液, SSCPs 在 DMSO 中的 Zeta 电位是 -48.3 mV (图 S2, 见本文支持信息), 说明粒子之间存在较强的静电排斥, 相互作用特征更接近带排斥壳层的“硬粒子”体系, 在体相中不易发生不可逆团聚. 随后将分散液注入并熔融封装于毛细玻璃管内, 然后垂直放置, 使胶体粒子在重力作用下缓慢沉积至毛细玻璃管底部. 在沉积过程中, 毛细玻璃管底部 SSCPs 的浓度不断升高, 由于 SSCPs 具有独特的纺锤形几何特征, 在形状熵驱动下促使粒子形成有序排列. 对于两端段不对称的 SSCPs (SSCP-1~SSCP-6) 的相行为, 随着 L 和 D_e/D_c 的变化, 分别组装形成 3 种结构类型, 其中 SSCP-1 和 SSCP-4 分别组装形成近晶相 [图 2(A) 和 (D)], SSCP-2 和 SSCP-5 分别组装形成向列相 [图 2(B) 和 (E)], SSCP-3 和 SSCP-6 分别组装形成无序相 [图 2(C) 和 (F)].

图 2 展示了这些液晶相的长程有序性以及单个粒子在有序相中的排列方式. 对于长度相近的 SSCPs, 当中段与端部直径差异较小时 (如 SSCP-1, $D_e/D_c=0.79$, $L=1.35 \mu\text{m}$), 其形貌上更接近于直棒形胶体粒子, 粒子倾向于肩并肩排列, 形成层状结构, 并最终组装为近晶相 [图 2(A)]. 但由于存在中段凸起结构, 粒子间的排列不如单纯直棒排列得紧密整齐 (图 S3, 见本文支持信息). 随着中段与端部直径差异增大 (如 SSCP-2, $D_e/D_c=0.64$, $L=1.44 \mu\text{m}$), SSCPs 中段凸起结构产生显著位阻, 抑制了粒子肩并肩堆积, 粒子转而以上下相错位方式排列, 仅保持取向一致, 从而形成向列相 [图 2(B)]. 随着中段与端部直径差异的进一步增大 (如 SSCP-3, $D_e/D_c=0.61$, $L=1.41 \mu\text{m}$), SSCPs 的各向异性进一步减小, 不足以支撑有序堆积, 体系不呈现取向或位置有序 [图 2(C)]. 对于粗细差异较小并且长度较长的 SSCPs (如 SSCP-4, $D_e/D_c=0.72$, $L=2.01 \mu\text{m}$), 形貌上更近似于直棒形胶体粒子, 行为类似直棒, 倾向于

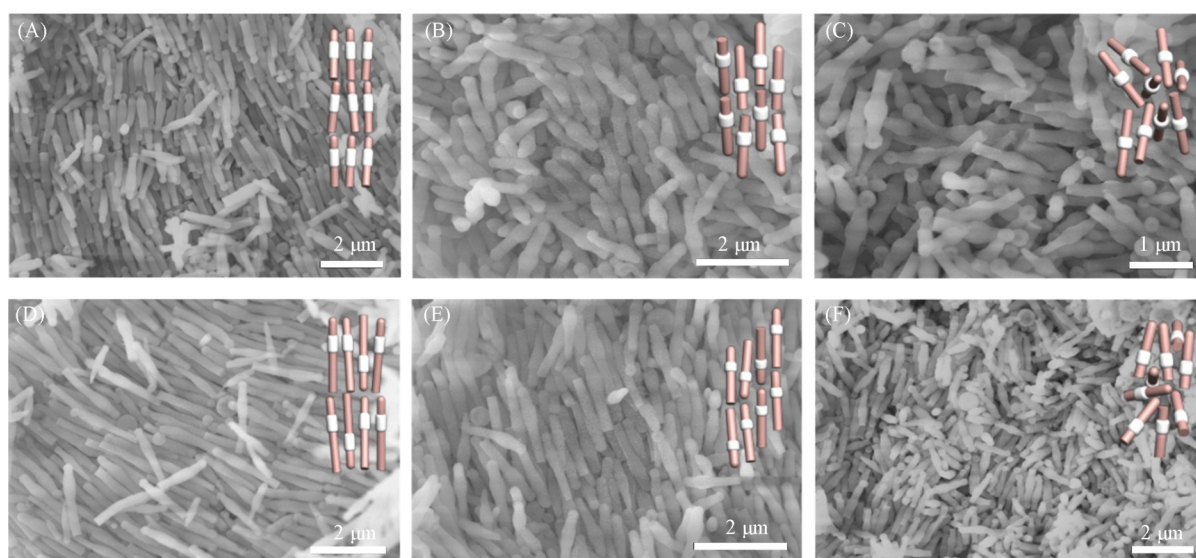


Fig. 2 SEM images of SSCP-1: smectic(A), SSCP-2: nematic(B), SSCP-3: isotropic(C), SSCP-4: smectic(D), SSCP-5: nematic(E), SSCP-6: isotropic(F)

肩并肩排列, 组装形成了具有层状结构的近晶相[图2(D)]. 对于粗细差异较小, 但长度适中的SSCPs (如SSCP-5, $D_s/D_e=0.72$, $L=1.74 \mu\text{m}$), 粒子保持取向一致, 但无法形成层状结构, 而形成了向列相结构[图2(E)]. 对于粗细差异较小, 而长度较短的SSCPs (如SSCP-6, $D_s/D_e=0.72$, $L=1.21 \mu\text{m}$), 粒子既无取向一致性也无位置有序性, 仅呈现无序相[图2(F)]. 因此, SSCP-1与SSCP-4因 D_s/D_e 相对于 L 差异相差较小, 侧向层状堆积可行而形成近晶相; SSCP-2与SSCP-5因 D_s/D_e 相对于 L 差异相差较大, 凸起位阻抑制层状堆积而形成向列相; SSCP-3与SSCP-6则因各向异性/长度不足难以建立有序排列而呈无序态.

图3进一步展示了中段位置对SSCPs液晶相的影响. 在不对称粒子中, 当中段与端部直径差异较

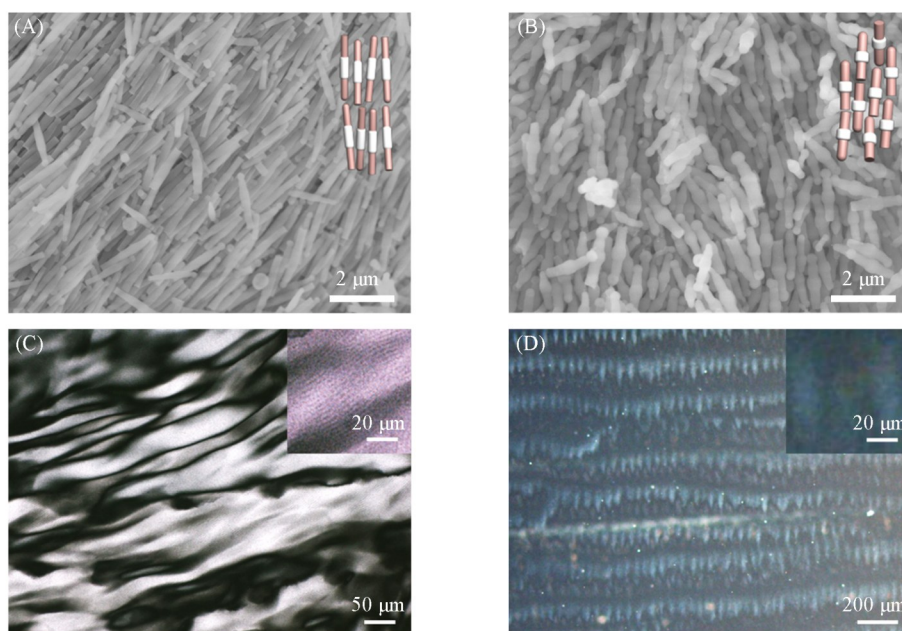


Fig. 3 Influence of the position of middle segment on liquid crystal phase

SEM(A, B) and POM(C, D) images of SSCP-7: symmetric, smectic(A, C) and SSCP-8: symmetric, nematic(B, D). The insets in (A) and (B) show schematic illustrations of the particle arrangements in the smectic and nematic phases, respectively, while the insets in (C) and (D) display magnified views of the corresponding polarized optical textures.

小时[图2(A), SSCP-1], SSCP_s粒子整体形貌接近直棒,易于肩并肩堆积,从而形成层状近晶相。而当直径差异较大时[图2(B), SSCP-2],肩并肩排列受到显著抑制,粒子趋于保持取向一致而上下错位排列,最终组装为向列相。对称粒子呈现相同趋势:当直径差异较小时(SSCP-7, $D_c/D_e=0.78$, $L=1.91\ \mu\text{m}$),SSCP_s粒子接近直棒结构,SEM照片表现为明显的层状堆积结构[图3(A)],相应的偏光显微镜图片在放大观察时可以看到周期性条纹结构,这种特征织构进一步证实了近晶相的形成[图3(C)]。而当直径差异较大时(SSCP-8, $D_c/D_e=0.70$, $L=1.69\ \mu\text{m}$),粒子肩并肩排列被抑制,转而形成向列相[图3(B)],其偏光显微镜图[图3(D)]显示了典型的纹影织构。总体而言,无论对称或不对称SSCP_s,中段在胶体粒子中所处的具体位置对相态调控的影响有限,液晶相行为主要由总长度 L 和直径比 D_c/D_e 决定。

2.3 纺锤形胶体粒子诱导向列相的形成

将SSCP_s的组装结果以 L 和 D_c/D_e 为横纵坐标绘制相图(图4、图S4和表S1,见本文支持信息)。结果表明,当总长度 L 较短时($L < 1.31\ \mu\text{m}$),即使中段与端部的直径差异较小,粒子仍难以形成有序相,其取向和位置的无序性主要源于纺锤形胶体粒子组装过程中存在的较大能垒(图S5,见本文支持信息)。随着 L 的增加($L > 1.31\ \mu\text{m}$),体系的相行为取决于 D_c/D_e :当 $D_c/D_e > 0.72$ 时,中段与端部的直径差异较小,粒子整体形貌接近直棒,更易肩并肩排列并形成近晶相;而当 $D_c/D_e < 0.72$ 时,中段与端部的直径差异增大,SSCP_s较粗的中段在沿长轴方向运动中产生锁定效应[图2(B)和(E)、图3(B)及图S6,见本文支持信息],抑制了近晶相的层状堆积排列,体系最终在排除体积作用的驱动下,SSCP_s组装形成更稳定的向列相。随着中段与端部直径差异的进一步增大,胶体粒子独特的纺锤形几何特征对向列相的诱导作用也愈加显著。

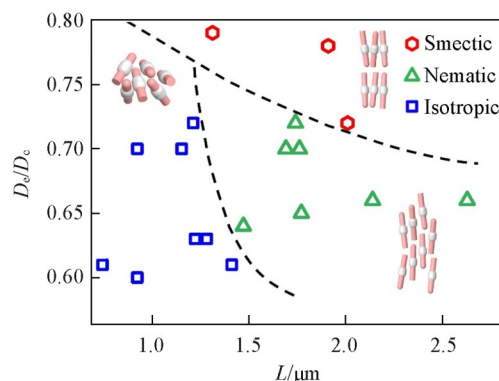


Fig. 4 Phase diagram of SSCP_s based on experimental results

Inset: schematic illustrations of the particle arrangements in the smectic, nematic and isotropic phases, respectively.

3 结 论

在直棒状二氧化硅胶体粒子的基础上,建立了分段控温微乳液法,设计合成了单分散SSCP_s。通过毛细管重力沉积实现组装,获得了近晶相、向列相和有序相,并以扫描电子显微镜对粒子形貌和相结构进行了表征。基于 L 和 D_c/D_e 为横纵坐标构建了相图,相图结果表明,当 $L > 1.31\ \mu\text{m}$ 且 $D_c/D_e < 0.72$ 时,SSCP_s更易抑制近晶层状堆积并诱导向列相的形成。中段的位置对液晶结构的影响较小,液晶相行为主要由 L 和 D_c/D_e 两个形状参数决定。本研究通过形貌调控实现了纺锤形胶体粒子多种液晶相的构筑和相转变,丰富了各向异性二氧化硅胶体粒子体系,并为向列相液晶材料的设计和构筑提供了新的思路。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250336>.

参 考 文 献

- [1] Schadt M., *Annu. Rev. Mater. Res.*, **1997**, *27*, 305—379
- [2] Du P., Guo J., Dong Q., *Infrared*, **2007**, *28*, 4—8
- [3] Wang Z., Xu T., Noel A., Chen Y. C., Liu T., *Soft Matter*, **2021**, *17*, 4675—4702
- [4] Bailly-Reyre A., Diep H. T., *Symmetry*, **2020**, *12*, 1—13
- [5] Vogel N., Retsch M., Fustin C. A., Del Campo A., Jonas U., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 6265—6311
- [6] Smalyukh I. I., *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **2018**, *9*, 207—226
- [7] Lapointe C. P., Mason T. G., Smalyukh I. I., *Science*, **2009**, *326*, 1083—1086

- [8] Stark H., *Phys. Rep.*, **2001**, *351*, 387—474
- [9] Ravnik M., Alexander G. P., Yeomans J. M., Žumer S., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2011**, *108*, 5188—5192
- [10] Manoharan V. N., *Science*, **2015**, *349*, 1253751
- [11] Wang T., La Montagne D., Lynch J., Zhuang J. Q., Cao Y. C., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2804—2823
- [12] Shopsowitz K. E., Qi H., Hamad W. Y., MacLachlan M. J., *Nature*, **2010**, *468*, 422—425
- [13] Zhang J. H., Li Y. F., Zhang X. M., Yang B., *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 4249—4269
- [14] Li F., Josephson D. P., Stein A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 360—388
- [15] Marechal M., Kortschot R. J., Demirörs A. F., Imhof A., Dijkstra M., *Nano Lett.*, **2010**, *10*, 1907—1911
- [16] Van der Kooij F. M., Kassapidou K., Lekkerkerker H. N., *Nature*, **2000**, *406*, 868—871
- [17] Van den Pol E., Petukhov A. V., Thies-Weesie D. M. E., Byelov D. V., Vroege G. J., *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *103*, 258301
- [18] Kuijk A., Byelov D. V., Petukhov A. V., van Blaaderen A., Imhof A., *Faraday Discuss.*, **2012**, *159*, 181—199
- [19] Besseling T. H., Hermes M., Kuijk A., De Nijs B., Deng T. S., Dijkstra M., Imhof A., Van Blaaderen A., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2015**, *27*, 1—13
- [20] Yang Y., Chen G. D., Thanneeru S., He J., Liu K., Nie Z. H., *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 1—8
- [21] Yang Y., Chen G. D., Martinez-Miranda L. J., Yu H., Liu K., Nie Z. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 68—71
- [22] Chen G. D., Pei H. W., Zhang X. F., Shi W., Liu M. J., Faul C. J., Yang B., Zhao Y., Liu K., Lu Z. Y., Nie Z. H., Yang Y., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, 1—8
- [23] Yang Y., Pei H. W., Chen G. D., Webb K. T., Martinez-Miranda L. J., Lloyd I. K., Lu Z. Y., Liu K., Nie Z. H., *Sci. Adv.*, **2018**, *4*, 1—7
- [24] Sacanna S., Pine D. J., *Curr. Opin. Colloid In.*, **2011**, *16*, 96—105
- [25] Van der Beek D., Lekkerkerker H. N., *Langmuir*, **2004**, *20*, 8582—8586
- [26] Lagerwall J. P., Giesselmann F., *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, *7*, 20—45
- [27] Tschierske C., Photinos D. J., *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 4263—4294
- [28] Bisoyi H. K., Kumar S., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 264—285

(Ed.: F, K, S)