电致变色手性铁电向列相液晶

Md Sakhawat Hossain Himel、James T. Gleeson、Robert J. Twieg、Samuel Sprunt、Antal Jákli*

Md Sakhawat Hossain Himel 和 Antal Jákli，肯特州立大学材料科学研究生项目与先进材料与液晶研究所，俄亥俄州肯特市 44242，美国，电子邮箱：mhimel@kent.edu；ajakli@kent.edu

James T. Gleeson、Samuel Sprunt、Antal Jákli，肯特州立大学物理系，俄亥俄州肯特市 44242，美国，电子邮箱：jgleeson@kent.edu；ssprunt@kent.edu、ajakli@kent.edu

Robert J. Twieg，肯特州立大学化学与生物化学系，俄亥俄州肯特市 44242，美国，电子邮箱：rtwieg@kent.edu

利益冲突：

作者声明不存在利益冲突。

数据可用性声明：

支持本研究结论的数据可在合理请求后向通讯作者获取。

摘要

手性向列相（N^*）液晶是一维光子带隙材料，其反射波长可通过温度进行良好调节，但通过电场只能实现有限且不可逆的调节。相比之下，沿螺旋轴施加 <1V/μm 电场时，倾斜螺旋锥形手性向列相（N_{ob}^*）材料会发生蓝移；而沿垂直于螺旋轴的方向施加 <0.1V/μm 电场时，手性铁电向列相（N_F^*）液晶则会发生红移。

在此我们证明，在N_F^* 液晶中，沿螺旋轴施加的电场同样可以可逆地调节反射色。在由裸露导电氧化铟锡（ITO）基板组装的夹层池中，在高达0.4 V/μm的电场下，反射率峰值波长最多增加200 nm。当ITO基底经过电绝缘聚合物层处理后，反射率偏移受到抑制。我们提出一个理论模型，假定螺旋轴在电场作用下发生螺旋形变。该模型能够解释所有观测结果，并给出难以用其他方法测定的 N_F^* 展曲弹性常数的估计值。我们的发现拓展了对铁电向列液晶的认识，并表明其在可调反射器和节能智能窗中均具有潜在应用。

关键词：铁电向列液晶、可调反射、光子带隙、手性向列相、电场调控

I. 引言

光子带隙材料既能透射，也能反射部分可见光波长范围内的光。控制反射的强度和波长，具有广泛的应用潜力，从节能智能窗 [1,2] 到增强现实显示设备 [3]。最著名、能够实现光的选择性反射的一维光子带隙材料包括手性向列相（N^*）液晶（LC）。这类材料没有空间有序，但其平均分子取向（$\hat{n}$）沿螺旋排列，螺旋轴垂直于 $\hat{n}$。[4] 光子带隙的宽度为 $\Delta\lambda = (n_e - n_o)p$，带隙中心位于 $\lambda = \frac{n_e+n_o}{2} \cdot p \cdot \cos\psi$，其中 p 为螺旋的螺距，n_e、n_o 分别为非常折射率和寻常折射率，ψ 为入射光与螺旋轴之间的夹角。[5] 由于 p 通常取决于温度，N^* 液晶已被用作温度传感器 [6,7]。除温度外，螺旋结构对外部电场和磁场也很敏感。

当垂直于螺旋轴施加电场时，$\hat{n}$ 会发生形变，但螺旋轴不会改变。这会使电场低于临界值 $E_c = \frac{\pi^2}{p}\sqrt{\frac{K_{22}}{\varepsilon_o \Delta\varepsilon}} \sim 10\ V/\mu m$时的 p 增大。[8–10] 超过此值后，螺旋完全解旋，材料转变为向列相。对于平行于初始螺旋轴施加的电场，情况则更为复杂（例如，在经过处理以使 $\hat{n}$ 平面排列的基板的 ITO电极之间施加电场）。在一种典型情况下，当弯曲弹性常数大于扭曲弹性常数（$K_{33} > K_{22}$）时，电场诱导指向矢朝电场方向转动，必然导致螺旋轴相对于法向入射光旋转角度 ψ 。这会使螺距和反射波长减小，反射波长随之发生$\lambda = \lambda_o \cdot cos\psi$。[11–13]由于倾斜方向具有简并性，这还会导致非均匀织构 [14,15]；较强的电场最终会不可逆地破坏螺旋。对于假设的 $K_{33} < K_{22}$情形，Meyer [8] 曾预测，电场会诱导材料转变为圆锥螺旋结构：螺旋轴仍平行于沿螺旋方向施加的电场，但指向矢会朝螺旋轴转动。在柔性弯曲形二聚体的手性扭曲弯曲向列相 [16–19] 中，实验观察到了这种情况 [20,21]。研究发现，在 $E \leq 1\ V/\mu m$电场 [22,23] 或 $B \leq 10\ T$ 磁场 [24] 下，这些材料的反射带可在整个可见光波长范围内调节，因此随着电场或磁场增强，反射颜色会向较短波长移动（蓝移）。

铁电向列相（N_F）液晶相的发现，使一类全新的电可调选择性反射器成为可能。 [25–30] 这些材料具有自发电极化 $\vec{P} \parallel \hat{n}$， 其中 $\vec{P}$ 的大小可达$P_s \sim 0.05\ C/m^2$。N_F 材料因其非凡的物理特性而备受关注，包括形成自支撑流体细丝 [31–33] 和软压电性 [34]。

当N_F 态被制成手性时，所得的N_F^* 相展现出独特而迷人的光学性质，包括多个光子带隙。[35–39] 该态与N^*具有相同的结构，额外之处在于永久极化遵循与$\hat{n}$相同的螺旋。对本研究所涉N_F^* 光学最为相关的结果是，垂直于螺旋轴施加的面内电场可逆地增大选择性反射波长[37,40–42]。波长调谐可解释为基板处指向矢的旋转，以补偿

分子取向快速变化区域中扭曲弹性能的增加。反射率调谐源于螺旋的畸变，即使指向矢无法在基板处旋转，该畸变依然存在。[40] 尽管利用此类面内反射率调谐的窗户可用于低功耗温度控制[43], ，但它们采用可能引起光衍射的叉指电极，且运行需要相对较大的电压。

本文报告了在沿螺旋轴均匀施加电场时，N_F^* 相薄膜的研究。与此前对N^* 薄膜的观察结果截然不同，当N_F^* 相材料夹在未经处理的导电基板之间时，我们发现，在外加电场低于0.4V/μm时，反射率峰可逆地增至200nm 。采用电极上覆盖绝缘聚合物涂层的方式制备同种材料后，我们观察到，随着外加电场增强，整体反射率下降，但峰值波长没有偏移。我们提出了一个简化模型，用于解释导电基板上峰值波长偏移对电场的依赖关系，以及绝缘聚合物层存在时调谐效应受到抑制的现象。此外，该模型还估算了通过其他实验难以测量的展曲弹性常数。

II. 材料与方法

本研究选用一种混合物，命名为KPA-02，并掺入手性添加剂R-5011，其估算螺旋扭曲力为HTP ~120μm^{-1}。[40] KPA-02含有60 wt%的单组分铁电向列液晶化合物RT 12155 [4-[(4-Cyano-3,5- difluorophenoxy)carbonyl]phenyl 2-n-propoxybenzoate]（见图1(a)），以及40 wt%的市售向列液晶HTG-135200-100（清亮点为$T_c = 97°C$ ），购自HCCH。从各向同性相冷却时，KPA-02在47°C转变为N_F 相，并在室温下保持稳定。测得KPA-02的自发极化为$P_s \approx 0.044 \frac{C}{m^2}$。[40] 在KPA-02中分别加入浓度为3.0和3.4 wt%的手性掺杂剂R-5011（见图1(a)）。该材料在环境温度下具有N_F*相，并且在面内直流电场作用下，反射颜色和整体反射率均可调。施加交流电场（100Hz）时，仅整体反射率可调。[40]

我们使用厚度为 0.7 mm、带有 ~10 nm ITO导电涂层的透明玻璃板制备了样品池。在相对的玻璃板上的氧化铟锡之间施加电势差，即可产生电

场。我们注意到，未经处理的ITO上的表面锚定能通常较弱（$W \leq 10^{-6} J/m^2$）[44]。这意味着指向矢与表面之间的极角和方位角都不会被严格固定。此外，我们还制备了氧化铟锡层上涂覆有~ 50nm 厚聚酰亚胺PI2555的样品。这是一种应用广泛的取向层，可为液晶提供W_p~10^{-4}-10^{-3}J/m^2 的极向锚定强度（方位向锚定强度通常弱10倍）。[45]

图1(b)展示了测量电压依赖反射率的实验装置。使用HP 33120A函数发生器和FLC F20AD电压放大器施加电场。使用OceanOptics VIS-IR分光光度计测量波长依赖反射率 $R(\lambda)$。

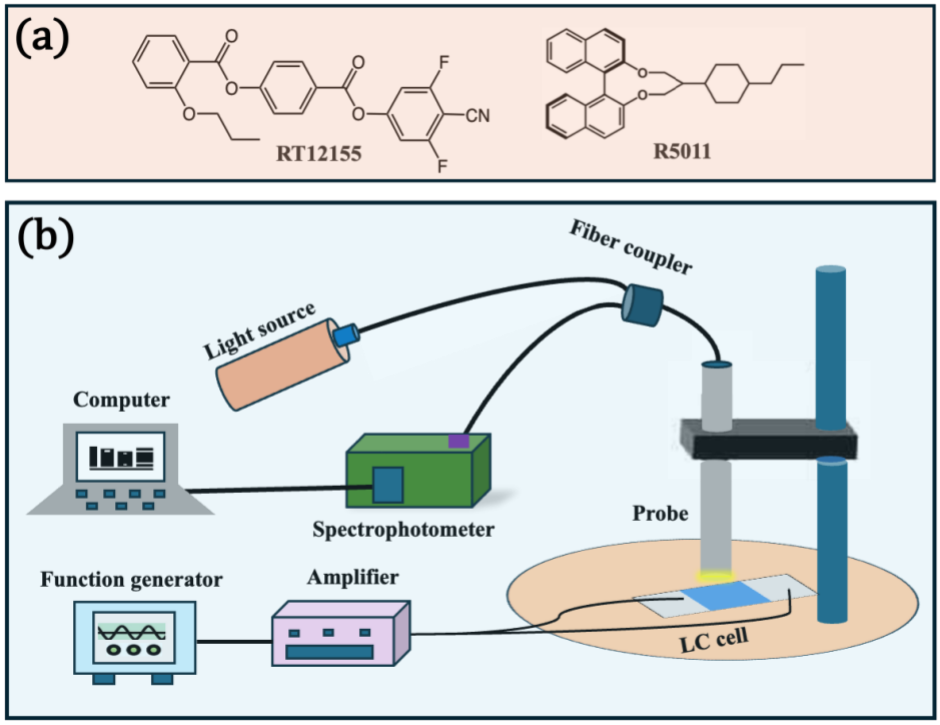


图*1*：材料与方法。*(a) FNLC*混合物*KPA-02*主要组分（*RT12155*）和手性掺杂剂*R 5011*的分子结构。*(b)* 测量反射率波长依赖性的实验装置。

III. 结果

图2(a)展示了在覆盖裸ITO的基底之间施加不同100赫兹电场时，厚度为$L = 30\ \mu m$ 的KPA-02 +3.0% R5011样品的反射率光谱 $R(\lambda)$。与非极性N*材料不同，选择性反射对远低于1 $V/\mu m$ 场的电场也很敏感。$R(\lambda)$的峰值从零电场时的480 nm增至0.4 $V/\mu m$时的670 nm。

反射率的幅值在470 nm至570 nm之间仅略有变化，随后单调下降，并在λ~700 nm处降至零。选择性反射波长峰值对电场的依赖关系如图2(b)所示。该电场依赖关系可用二次函数以合理的精度拟合：$\lambda\,(nm) = 480 + 970 \cdot E(V/\mu m)^2$。插图展示了白光反射显微镜下液晶盒在不同电场时的外观。可以看到各种颜色均匀的织构，没有传统N*材料中出现的电流体动力学图案。[12,14] 观察到的最大反射强度低于15%，这表明平面排列并不完美。

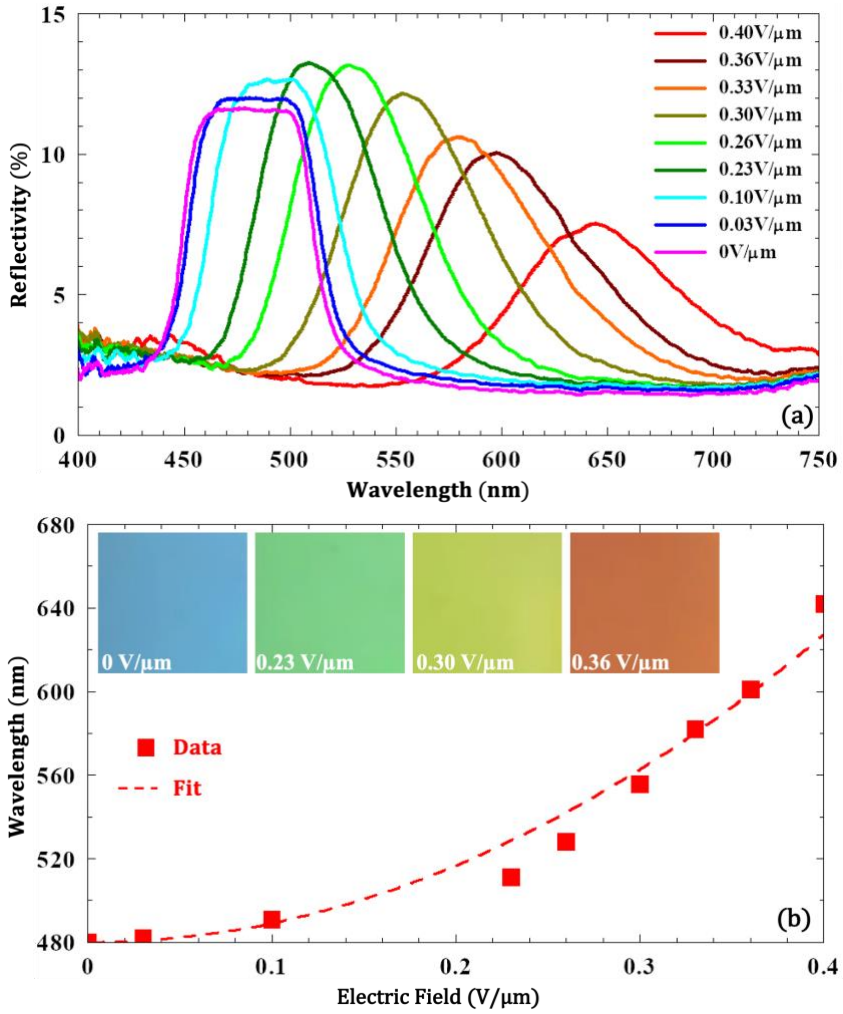


图*2*：室温下，在无任何取向层的*ITO* 涂层基底之间施加不同*100*赫兹电场时，掺杂*3 wt% R5011*的*30 μm KPA-02*反射率汇总。*(a)*：波长相关反射光谱；*(b)*：峰值选择性反射波长的电场依赖性。虚线为对文中公式（*5*）的拟合。插图显示不同电场下反射模式中~ 120 μm × 100 μm 尺寸的显微图像。

图3展示了100 Hz, 40 V 方波脉冲关闭和开启时，透射白光强度随时间的变化。与采用垂直于螺旋轴的面内电场驱动的样品不同[40], ，在本研究中，电场沿螺旋轴施加，反射颜色和强度在经历极短暂的瞬态乳白色散射态后迅速恢复。

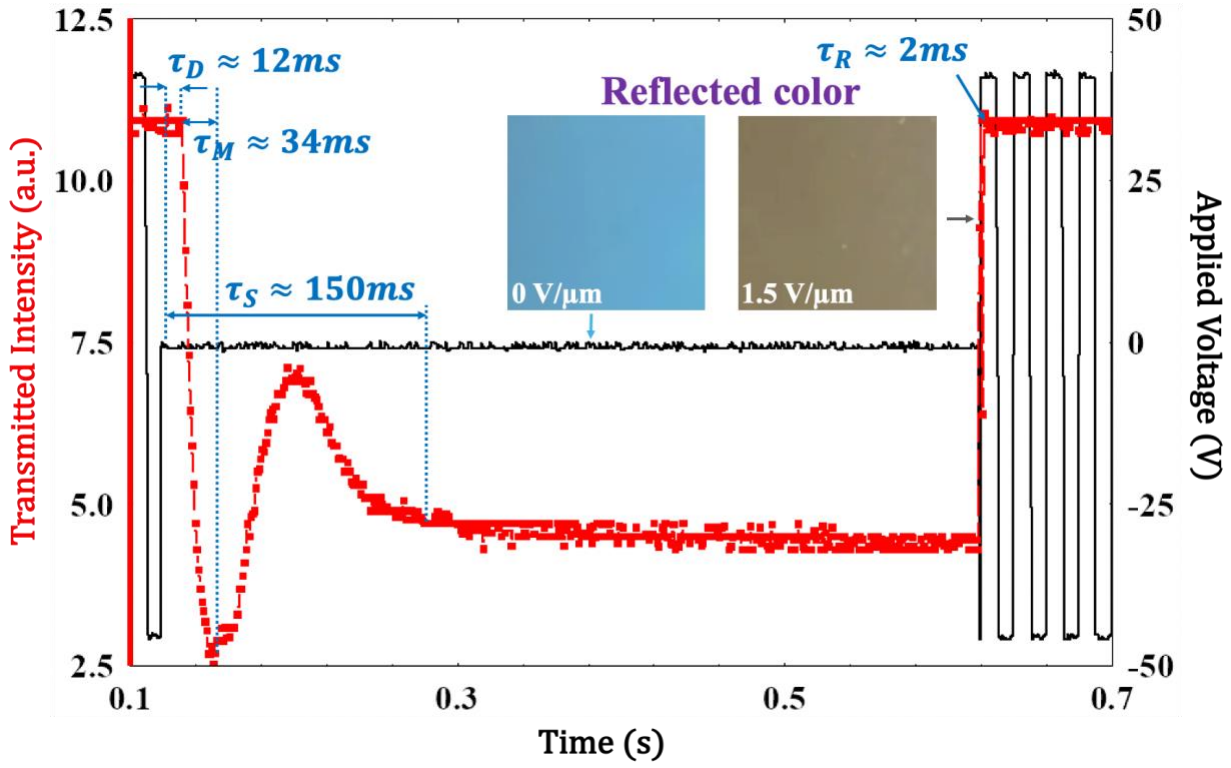


图*3*：室温下，*KPA-02 + 3% R5011* 混合物在 *30 μm* 盒中的透射强度随时间的变化。左轴对应的红色曲线表示透射白光强度，黑线表示施加的 *100*赫兹方波电压脉冲，对应右轴。

可以看到，经过 $\tau_D \approx 12\ ms$ 延迟后，透射率迅速下降，并在 $\tau_M \approx 34\ ms$后达到最小值。这一阶段样品处于散射状态。原始蓝色的透射率在 $\tau_S \approx 150\ ms$后达到稳态。值得注意的是，高透射率（反射中呈暗色）状态迅速达到，上升时间仅为 $\tau_R \approx 2\ ms$ 。关闭和开启状态下的反射颜色如插图所示。

图4总结了采用不同取向层的 10 μ*m* 厚 KPA-02+3.4 % R 5011 平面排列盒的结果。图4(a)显示了裸 ITO 基底之间样品在电场逐渐增强（实线）

和逐渐减弱（虚线）时不同电场下的波长依赖光谱。可以看出，在电场逐渐增强和减弱的过程中，反射波长随电场的变化具有相当好的重复性。由于手性掺杂剂的浓度比图2所示的 30 μm 液晶盒高出 ~15%，其零电场反射色的波长比含 3.0 % 手性掺杂剂的 30 μm 薄膜短 ~15%（~415 nm）。最大反射率仍低于 20 %，表明平面排列并不完善。与位于裸 ITO 涂层基板之间的 30 μm 薄膜相似，在外加电场为 0 至 0.4 V/μm 时，反射发生红移，幅度为 ~200 nm。

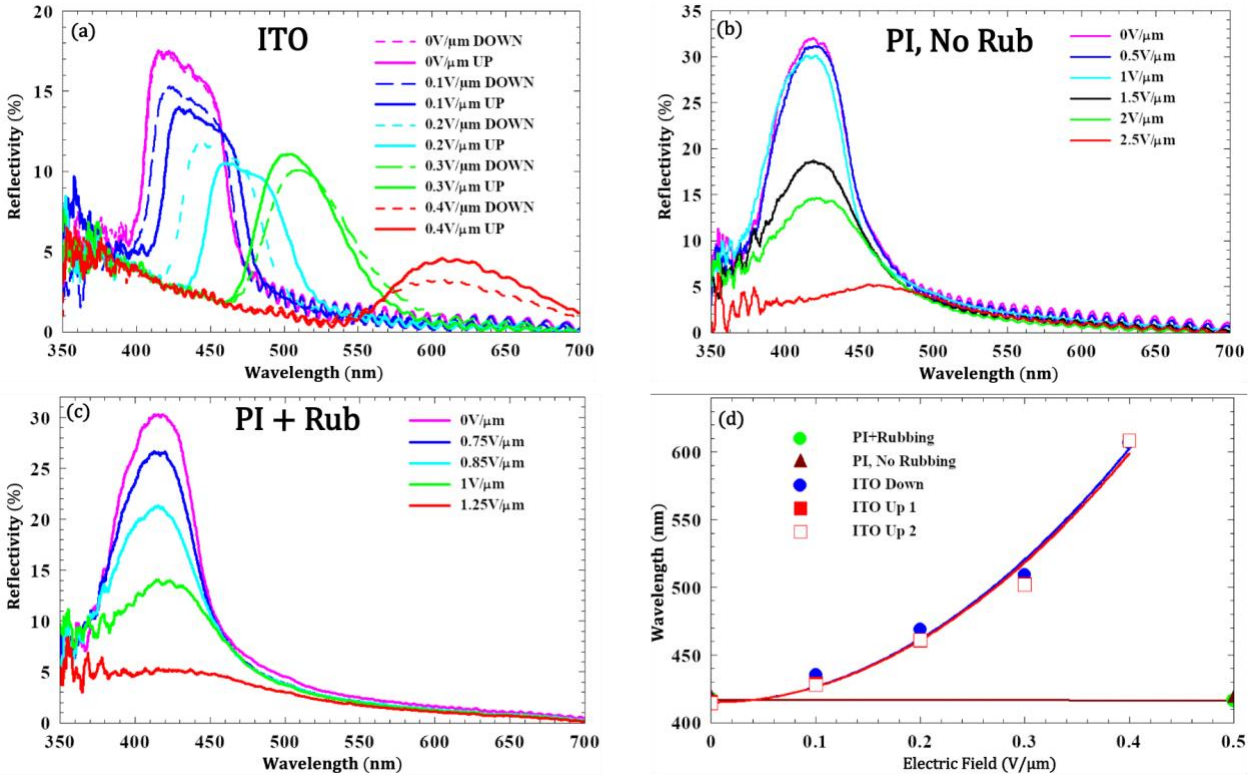


图*4*：不同取向层的10 μm 厚 *KPA-02+3.4% R 5011* 平面排列盒中反射率对波长和电场的依赖关系。（a）：裸 *ITO* 基底之间的样品（实线/虚线分别表示在递增/递减电场下测得的结果）；（b）：非摩擦 *PI2555* 取向层之间的样品；（c）：均匀摩擦 *PI2555* 取向层之间的样品；（d）：*100*赫兹电场下，不同基板样品的反射波长最大值位置随电场的变化关系。实线表示对正文中公式（*5*）的拟合。

在采用未摩擦的PI 2555聚酰亚胺取向层的10 μm 样品池中测得的R(λ)曲线如图4(b)所示。与采用未经处理的ITO板的液晶盒类似，零电场下的反射峰值波长也为~415 nm；不过，零电场下的最大反射率现在超过30%，表明平面排列均匀得多。此外，在约2V/μm 电场以下，反射峰不会发生变化，反射强度对电场的依赖程度也小得多

与裸ITO层之间的样品相比，对电场的依赖程度也小得多。对于夹在均匀摩擦的PI2555之间的样品，结果（图4(c)）与未摩擦PI2555的情况非常相似（反射率相近，对电场的依赖关系也相似）。

图4(d)比较了在未涂覆 ITO 基板和 PI2555取向层上，不同实验中反射波长最大值对 100 Hz 电场的依赖关系。与图2中所示含3.0 wt%手性掺杂剂的30 μm 薄膜相同，对于使用裸 ITO 基底的10 μm液晶盒，反射率峰值波长随电场呈二次方（$\lambda = 415 + 1170 \cdot E^2$）变化。然而，使用PI2555涂层基底时，在0–0.5 V/μm范围内，反射率峰值波长不随电场变化。

图5对比了 KPA-02 + 3.4 wt% R5011 样品在经摩擦处理的聚酰亚胺基底之间、薄膜厚度分别为 5、20 和 30 μm 时的结果。

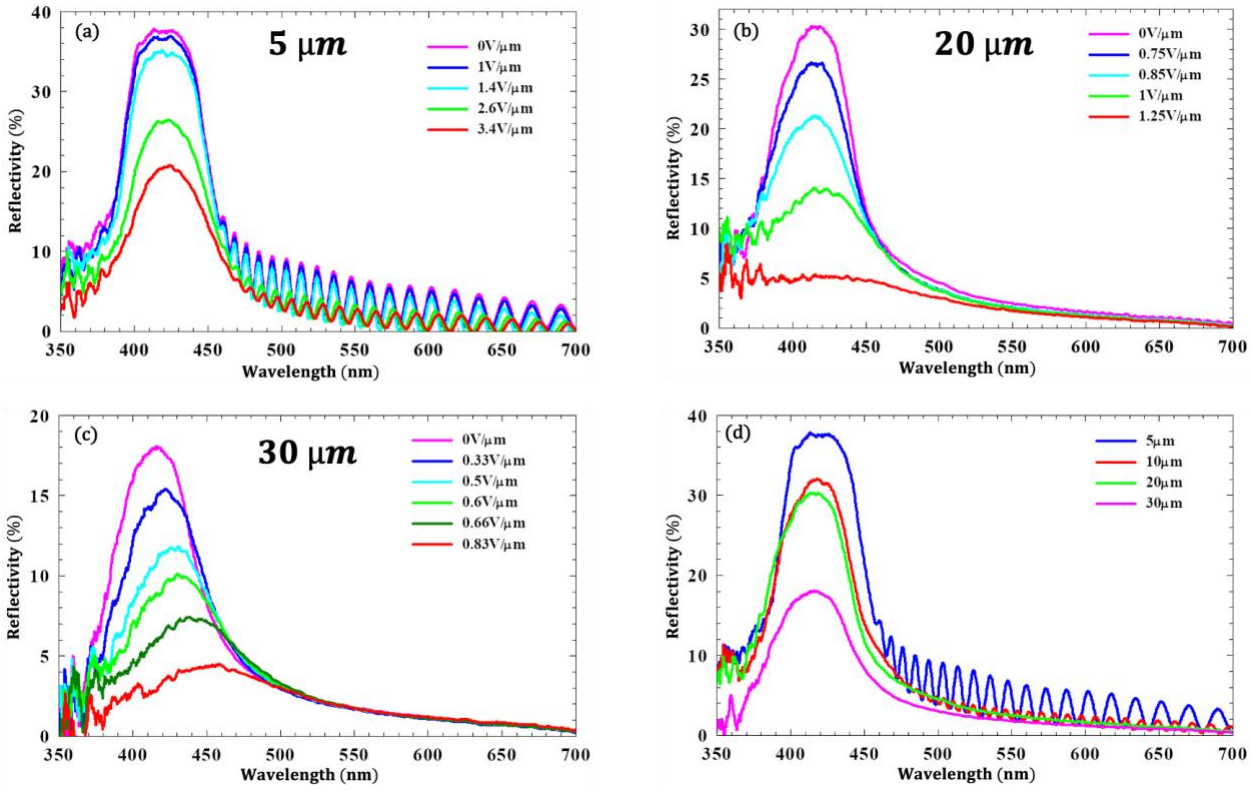


图*5*：*KPA-02+3.4 wt% R5011*样品在经摩擦处理的聚酰亚胺基底之间的反射光谱。*(a)*：不同电场下的*5 μm*薄膜；*(b)*：*20 μm*薄膜；*(c)*：*30 μm*薄膜。*(d)*：*4*种不同薄膜厚度下零场光谱的比较。

图 5(a) 显示，5 μm 薄膜的反射率峰值波长在 0 至 3.4 $V/\mu m$ 电场范围内保持不变，但整体反射率从 ~38% 降至 ~20%。如图 5(b) 所示，对于 20 μm 薄膜，峰值波长在 0 至 1 V/μm 电场范围内从 416 nm 偏移至 422 nm，整体反射率则从 0 V 处的 30% 降至 1.25 $V/\mu m$时的不足 5%。30 μm 液晶盒（见图 5(c)）的反射率峰值波长变化更大：从 0 $V/\mu m$ 时的 416 nm，变为 0.4 $V/\mu m$ 时的 425 nm，并在 0.83 V/μm 时变为 455 nm；与此同时，反射率从 18% 降至 4%。然而，与裸 ITO 基底之间的 30 μm 液晶盒相比，这仍意味着反射率降低了 20 倍以上。图 5(d) 对比了厚度分别为 5、10、20 和 30 μm 的薄膜在零电场下的反射率。可以看出，在手性掺杂剂浓度相同的情况下，反射色与薄膜厚度无关；但随着薄膜厚度从 5 μm 增加至 30 μm，反射率从 38% 降至 18%，表明薄膜厚度增加时取向均匀性降低。

IV. 讨论

与普通的非极性手性向列相液晶不同，本文所研究的手性铁电向列相液晶混合物对沿零电场螺旋轴施加的电场表现出可逆响应。该响应在置于未涂覆 ITO 基板之间的薄膜中最为显著。在此情况下，当电场高达 0.4 $\frac{V}{\mu m}$ 时（10 μm 和 30 μm 厚的样品均如此），反射率峰值波长增加 ~200 nm，总反射率降低约 50%。研究发现 R(λ) 的变化是可逆的（见图4(a)），且未观察到大尺度指向矢形变。在氧化铟锡上制备有 PI2555 涂层的液晶盒中的样品，反射率峰值波长仅表现出极小（若有）的变化，总反射率的变化也较小。厚度为 $\leq 10\ \mu m$ 的薄膜在低于 2 $\frac{V}{\mu m}$ 时反射率峰值波长没有变化，而 30 μm薄膜的电场依赖性比裸氧化铟锡之间的 30 μm薄膜弱约 20 倍。有趣的是，PI2555 的摩擦条件并不影响结果。

下面我们提出一个能够解释这些观测结果的简化模型。其基本前提是，$\vec{E}$ 与$\vec{P}$ 之间的线性耦合会非常强烈地促使二者之间的夹角减小。实现这一点的一种方式是，零电场下的螺旋态变为

螺旋锥形（从而使指向矢并非严格垂直于螺旋轴）。即便$K_{33} < K_{22}$如N_{ob}^{*} [22]那样成立，我们也会预期看到螺距减小，从而峰值反射波长减小。由于实际情况并非如此，因此我们考虑由极性耦合引起的螺旋轴畸变。

我们的出发点是手性向列材料的自由能密度，并假设表面锚定可忽略不计。如图6中的示意图所示，在N*和N_F^* 相中，指向矢形变主要为扭曲和展曲，自由能密度可近似为

$$f = \frac{1}{2}K_{22}[\hat{n}\cdot(\nabla\times\hat{n}) - q_o]^2 + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla\cdot\hat{n})^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2 - \vec{P}_S\cdot\vec{E}. \qquad (1)$$

其中K_{22} 和K_{11} 分别为扭曲和展曲Frank弹性常数，$\Delta\varepsilon$ 为介电各向异性，P_S 为铁电极化，$q_o = \frac{2\pi}{p_o}$ 为螺距为p_o的螺旋的零场波数。

在非极性N*相中[见图6(a)], ，由于介电耦合，指向矢向上与向下倾斜在能量上等价，因此当螺距不变时，式(1)中的扭曲弹性能项达到最小。出于同样的原因，螺旋轴可相对于外加电场以角度ψ 均匀倾斜，因此展曲弹性项为零。因此，在N*中，反射波长随螺旋轴倾斜而按$\lambda = \frac{n_o+n_e}{2}\cdot p\cdot cos\psi$减小。我们注意到，任何垂直于电场的倾斜方向都是等价的。这导致非均匀指向矢结构，正如实验中确实观察到的那样。[11]

相比之下，在N_F^* 材料中，线性铁电耦合占主导，因此极化朝向或背离电场倾斜会产生不同的结果。为了使极化P_S 在各处都能转向电场方向，螺旋轴的形状必须以螺距为$p = p(E)$的周期性方式发生形变，从而使沿螺旋轴相隔$p/2$的位置处的极化以相反方向旋转。这种形变可以是二维或三维的。由于垂直于电场的方向彼此等价，例如在N^* 薄膜中，人们会预期在电场作用下形成取向各异的域。由于沿未形变（零电场）螺旋轴方向施加电场时，织构仍保持均匀，我们假设这种形变是具有柱对称性的三维形变。螺旋轴的一种既能体现材料手性、又符合上述要求的形变，是轴本身发生螺旋缠绕或盘绕

。在这种结构中，极化方向将始终与外加电场成90°角 $-\psi_o$ ，如图6(b)所示。我们强调，这种结构不同于斜螺旋锥形N_{ob}^* 相；在后者中，指向矢相对于直螺旋轴呈螺旋锥形分布。而在我们的情形中，极性指向矢处处垂直于盘绕螺旋轴。

对于这种变形的N_F^* 结构，极化存在非零的展曲形变，其自由能贡献为正，且与$(q \cdot sin\psi_o)^2$, 成正比，其中$q = \frac{2\pi}{p}$。该展曲弹性能密度项会随p 增加而降低，从而在电场增强时驱使平衡态向螺距增大的方向变化。这会导致峰值反射波长随$\lambda = \frac{n_o+n_e}{2} \cdot p(E) \cdot cos\psi_o$ 增大。

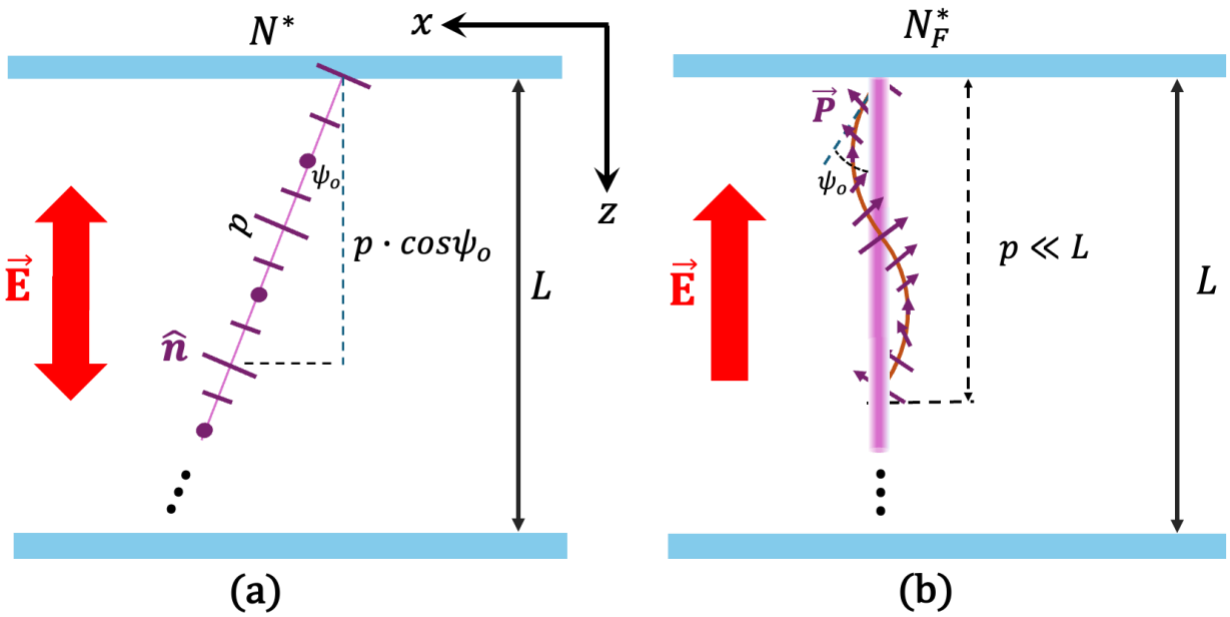


图6：示意图展示了沿螺旋轴施加外加电场对 N^* 相（a）以及N_F^* 相（b）的影响。紫色线条（箭头）表示 N^* 相中的指向矢方向，以及N_F^* 相中的铁电极化方向。

忽略相较于铁电耦合较小的介电项，方程（1）可改写为

$$f = \frac{1}{2}K_{22}(q - q_o)^2 + \frac{2\pi^2 K_{11}}{p^2} sin^2\psi_o - P_S \cdot E \cdot sin\psi_o. \qquad (2)$$

假设螺旋轴形变较小， $sin\psi_o \approx \psi_o$，则单位面积自由能 $G = \int f(_o^L \ z\ dz = f \cdot L$) 可写为

$$G \approx L[2\pi^2 K_{22}(\frac{p-p_o}{p_o p})^2 + \frac{2\pi^2 K_{11}\psi_o^2}{p^2} - P_S E\psi_o]. \quad (3)$$

相对于边界处原始平面方向的平衡指向矢倾角ψ_o 随电场的变化关系，可由$\frac{\partial G}{\partial \psi_o} = 0$ 条件求得，即

$$\psi_o \approx \frac{P_S E p^2}{4\pi^2 K_{11}}. \quad (4)$$

将其代回方程(3)，即可由$\frac{\partial G}{\partial p} = 0$ 条件得到波数随电场的变化关系。对于 $\Delta p = p - p_o \ll p_o$ ，有

$$\Delta p \approx \frac{P_S^2 \cdot p_o \cdot p^4}{16\pi^4 \cdot K_{22} \cdot K_{11}} E^2. \quad (5)$$

这意味着，在低电场下，螺距的变化$\Delta p \ll p_o$会随着 E^2 增大，这与图2(b)和图4(d)所示的实验观测一致。高电场下偏离这一规律，是因为Δp 变得与p_o相当。

假设非常折射率（寻常折射率）为 $n_e \approx 1.7$（$n_o \approx 1.5$），则对于含 3.0% R5011 的混合物，可得平均折射率 $\bar{n} \approx 1.6$，选择性反射波长为 $\lambda = \bar{n} \cdot p \approx 480\ nm$ 。这意味着螺距从 $p_o \approx 300\ nm$ 增加至 p（$0.3\ V/\mu m$） $\approx 350\ nm$，即 Δp （$0.3\frac{V}{\mu m}$） $\approx 80 nm$。利用这些参数，我们估算得到 $K_{22} \cdot K_{11} \approx 4 \cdot 10^{-21}\ N^2$。假设 $K_{22} \sim 10\ pN$，这意味着 $K_{11} \sim 400\ pN$ 的值非常大。根据这些估算，式（4）预测在 $E = 0.3\ V/\mu m$ 时，螺旋轴的倾角为 $\psi_o \approx 6°$。这验证了小角度假设。我们注意到，估算得到的 K_{11} 约为非极性向列液晶典型展曲弹性常数的 40 倍。不过，这并不令人意外，因为在 N_F 材料中，展曲弹性常数预计可比普通向列材料大两个数量级。[46] 这是因为展曲（即 $\vec{n}$ 的散度非零）会产生束缚电荷密度: $-\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = \rho$ ，从而导致很大的静电能。[46–48]

为解释 PI2555 涂层液晶盒中峰值波长偏移受到抑制的现象（见图4(b-d) 和图5），我们首先考虑强极性锚定的影响。它会在边界处为 G 增加一项 $W_p \cdot sin^2\psi_o \approx W_p \cdot \psi_o^2$ [49]，其中 W_p 为单位面积的极性表面锚定能。将其与式（3）中的展曲弹性项比较可知，两者具有相同的角度依赖关系；即使 W_p 高达 $\sim 10^{-3}\, J/m^2$，$\frac{2\pi^2 L K_{11}\psi_o^2}{p^2} \approx 2 \cdot \psi_o^2 \gg W_p \cdot \psi_o^2$。这表明锚定强度对反射波长调谐的影响很小。

接下来，我们考虑聚酰亚胺涂层的绝缘性质所产生的影响：由于束缚电荷停留在绝缘表面，会形成退极化场 $E_{dep} = -\frac{P_s \cdot sin\psi_o}{\varepsilon_o \cdot \varepsilon}$。将这一项加到式（2）中的外加电场 E 后，可得到一项 $\frac{P_s^2 \cdot sin^2\psi_o}{\varepsilon_o \cdot \varepsilon}$，它将重新缩放式（2）中的展曲弹性项，使有效展曲弹性系数 $\widetilde{K}_{11}$ 变为

$$\widetilde{K}_{11} = K_{11} + \frac{p^2 P_s^2}{2\pi^2 \varepsilon_o \cdot \varepsilon} \tag{6}$$

式（6）中的表观介电常数 ε 已被证明，在 N_F 相中与绝缘层的电容有关，关系为 $\varepsilon = \varepsilon_I L/L_I$。[50,51] 其中，$\varepsilon_I \approx 3.5$ 是聚酰亚胺 PI2555 [52]的介电常数；L_I 是两个基板上绝缘层的厚度之和，L 是液晶膜的厚度。在我们的实验中 $L_I \approx 100\, nm$，在$E = 0.4\, V/\mu m$ $p \approx 0.4\, \mu m$ 和 $P_s \approx 0.04\, C/m^2$ 条件下，得到 $\widetilde{K}_{11} \sim K_{11} + \frac{5 \cdot 10^{-8} N}{L \quad m}$(μ)。对于远低于弛豫频率的 5 μ$m$液晶盒，这意味着 $\widetilde{K}_{11} \sim K_{11} + 10\, nN \sim 28 K_{11}$；而对于 30 μ$m$ 薄膜，该值降至 $\sim 5K_{11}$。这在定性上解释了这一观察结果：与由裸氧化铟锡层界定的样品相比，在氧化铟锡层上方由 PI2555边界层界定的薄膜中，电场诱导的波长调谐幅度分别小了 >25 倍和 >5 倍，具体而言，对应于 5 μm液晶盒和 30 μm薄膜（见图5）。

V. 结论

我们首次报道了对手性铁电向列相（N_F^*）液晶反射率的观测，其中电场沿平均螺旋轴方向施加，螺距范围为 $p_o \sim 0.3\, \mu m$。与对非极性 N^* [11] 的观测结果截然不同，我们观察到大幅

反射率峰值波长增加；当薄膜夹在未涂覆 ITO 基板之间时，峰值波长的增加量与电场的平方近似成正比。研究发现，这种增加具有可逆性，可达 $E \leq \frac{1V}{\mu m}$，且不会产生非均匀图案。随着峰值波长增加，反射强度随电场增强而降低。这些结果意义重大，因为电场可以施加在 ITO电极之间，因此所需电压低于垂直于螺旋轴方向施加电场时的电压。这种配置还可实现显示应用所需的高分辨率像素化，或为智能窗功能提供均匀的透明状态。

对夹在涂覆于氧化铟锡电极上的绝缘PI2555聚酰亚胺层之间的薄膜进行测量后发现，峰值波长偏移和反射强度均降低了一个数量级以上。

我们提出了一种简单理论，可以解释实验结果的所有细节，甚至还能估算展曲弹性项；该项约为介电向列相材料中相应数值的40倍。这一结果在定性上与近期对另一种N_F材料的研究结果一致。[48]

观察到的反射波长和强度调谐发生在低电场下，无需取向层，也无需对面内电极进行图案化。因此，这些材料可用于制造可调反射器[40] 和实现低功耗温度控制[43] ；迄今为止，这些应用仅在采用面内电极的N_F^* 材料中得到验证。

VI. 致谢

本研究得到美国国家科学基金会资助，项目编号为DMR-2210083。

VII. 参考文献

[1] S. Nundy、A. Mesloub、B. M. Alsolami 和 A. Ghosh，《用于能量正效益建筑的电驱动可见光和近红外调控型可切换智能窗：综述》，J. Clean. Prod. **301**, 126854 (2021)。

[2] C. M. Lampert，《大面积智能玻璃与集成光伏》，Solar Energy Materials & Solar Cells **76**, 489 (2003).

[3] J. Xiong, E. L. Hsiang, Z. He, T. Zhan, and S. T. Wu, 《增强现实与虚拟现实显示：新兴技术与未来展望》, Light Sci. Appl. **10**, 216 (2021).[4] P.-G. de Gennes, 《液晶物理学》, Phys. Today **5**, 333 (1974).[5] J. L. Fergason, 《胆甾相结构-1：光学性质》, Molecular Crystals **1**, 293 (1966).[6] J. L. Fergason, 《液晶在无损检测中的应用》, Appl. Opt. **7**, 1929 (1968).[7] G. H. Brown, 《液晶及其在化学中的一些应用》, Anal. Chem.**41**, 26 (1969).[8] R. B. Meyer, 《电场和磁场对胆甾相液晶结构的影响》, Appl. Phys. Lett. **12**, 281 (1968).[9] P. G. De Gennes, 《磁场引起的胆甾相结构畸变计算》, Solid State Commun. **6**, 163 (1968).[10] F. J. Kahn, 《电场诱导的颜色变化及胆甾相液晶中的螺距膨胀》, Phys. Rev. Lett. **24**, 209 (1970).[11] C. J. Grritsma and P. Van Zanten, 《胆甾相液晶中的电场诱导织构转变与螺距收缩》, Molecular Crystals and Liquid Crystals **15**, 257 (1971).[12] C. J. Gerritsma and P. Van Zanten, 《对不完美平面取向胆甾相织构中所观测到的场致蓝移的解释》, PHYSICS LETTERS **42A**, 329 (1972).[13] W. J. Harper, 《胆甾相液晶中的电压效应》, Molecular Crystals **1**, 325 (1966).[14] W. Helfrich, 《胆甾相液晶的电流体动力学与介电不稳定性》, J. Chem. Phys. **55**, 839 (1971).[15] W. Helfrich, 《低阈值电压下胆甾相液晶的形变》, Appl. Phys. Lett. **17**, 531 (1970).

[16] D. Chen 等, 《非手性分子二聚体向列液晶中的纳米尺度螺距手性螺旋锥形基态》, 美国国家科学院院刊 **110**, 15931 (2013).[17] V. Borshch 等, 《具有分子取向纳米尺度调制的向列扭曲弯曲相》, Nat. Commun. **4**, 2635 (2013).[18] P. K. Challa, V. Borshch, O. Parri, S. N. Sprunt, C. T. Imrie, S. N. Sprunt, J. T. Gleeson, O. D. Lavrentovich 和 A. Jákli, 《强磁场下的扭曲弯曲向列相液晶》, Phys. Rev E **89**, 060501 (R) (2014).[19] I. Dozov, 《非手性香蕉形分子介相中的自发对称性破缺》, Europhys. Lett. **56**, 247 (2001).[20] M. Cestari, E. Frezza, A. Ferrarini 和 G. R. Luckhurst, 《分子曲率对液晶弯曲弹性和挠曲电性质的关键作用：以液晶二聚体为案例研究》, J. Mater. Chem. **21**, 12303 (2011).[21] K. Adlem, M. Čopič, G. R. Luckhurst, A. Mertelj, O. Parri, R. M. Richardson, B. D. Snow, B. A. Timimi, R. P. Tuffin 和 D. Wilkes, 《化学诱导的扭曲弯曲向列相液晶、液晶二聚体与负弹性常数》, 物理评论E **88**, 022503 (2013).[22] J. Xiang, S. V. Shiyanovskii, C. Imrie 和 O. D. Lavrentovich, 《具有斜螺旋指向矢的手性向列相液晶的电光响应》, Phys. Rev. Lett. **112**, 217801 (2014).[23] J. Xiang, Y. Li, Q. Li, D. A. Paterson, J. M. D. Storey, C. T. Imrie 和 O. D. Lavrentovich, 《螺旋锥形胆甾相中从紫外线到可见光和红外线的光选择性反射可通过电场调谐》, 先进材料 **27**, 3014 (2015).[24] S. M. Salili 等, 《螺旋锥形胆甾相的光选择性反射可通过磁场调谐》, Phys Rev E **94**, 042705 (2016).[25] H. Nishikawa, K. Shiroshita, H. Higuchi, Y. Okumura, Y. Haseba, S. I. Yamamoto, K. Sago 和 H. Kikuchi, 《具有高度极性有序的流体液晶材料》, 先进材料 **29**, 1702354 (2017)。

[26] R. J. Mandle, S. J. Cowling 和 J. W. Goodby, 《棒状液晶呈现的向列-向列转变》, 物理化学化学物理 **19**, 11429 (2017).[27] X. Chen 等, 《热致向列液晶中铁电性的首个原理性实验证明：极性畴与显著的电光效应》, 美国国家科学院院刊 **117**, 14021 (2020).[28] N. Sebastián, L. Cmok, R. J. Mandle, M. R. De La Fuente, I. Drevenšek Olenik, M. Čopič 和 A. Mertelj, 《向列液晶中的铁电-铁弹相变》, Phys. Rev. Lett. **124**, 037801 (2020).[29] N. Sebastián, M. Čopič 和 A. Mertelj, 《铁电向列液晶相》, 物理评论E **106**, 021001 (2022).[30] R. Saha, P. Nepal, C. Feng, M. S. Hossain, M. Fukuto, R. Li, J. T. Gleeson, S. Sprunt, R. J. Twieg 和 A. Jákli, 《高度极性液晶化合物的多个铁电向列相》, 液晶 **49**, 1784 (2022).[31] M. T. Máthé, K. Perera, Á. Buka, P. Salamon 和 A. Jákli, 《流体铁电细丝》, 先进科学 202305950 (2023).[32] S. Nishimura, S. Masuyama, G. Shimizu, C. Chen, T. Ichibayashi 和 J. Watanabe, 《利用铁电向列液晶的自发极化降低静电致动器的驱动电压并增大产生的力》, 先进物理研究 **1**, 2200017 (2022).[33] A. I. Jarosik, H. Nádasi, M. I. Schwidder, A. I. Manabe, M. I. Bremer, M. I. Klasen- Memmer 和 A. Eremin, 《真正三维铁电液体中的流体纤维》, PNAS **121**, e2313629121 (2024).[34] M. T. Máthé, M. S. H. Himel, A. Adaka, J. T. Gleeson, S. Sprunt, P. Salamon 和 A. Jákli, 《液态压电材料：流体铁电向列液晶中的线性机电效应》, 先进功能材料 2314158 (2024)。

[35] X. Zhao, J. Zhou, J. Li, J. Kougo, Z. Wan, M. Huang, and S. Aya, 《自发螺旋电性向列液晶：螺旋磁体的电学对应物》，美国国家科学院院刊**118**，e2111101118 (2021).[36] H. Nishikawa and F. Araoka, 《具有螺旋极性有序的新型手性向列相》，先进材料**33**，2101305 (2021).[37] C. Feng, R. Saha, E. Korblova, D. Walba, S. N. Sprunt, and A. Jákli, 《电调谐手性铁电向列液晶的反射色》，先进光学材料 2101230 (2021).[38] J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, and T. Sierra, 《铁电手性向列液晶：可由低电场控制多个带隙的新型光子材料》，液晶**49**，2128 (2022).[39] D. Pociecha et al., 《本征手性铁向列液晶：手性向列相—手性铁向列相变时螺旋扭转指向的反转》，分子液体杂志**361**，119532 (2022).[40] M. S. H. Himel, K. Perera, A. Adaka, P. Guragain, R. J. Twieg, S. Sprunt, J. T. Gleeson, and A. Jákli, 《电调谐手性铁电向列液晶反射器》，先进功能材料 2413674 (2024).[41] S. Aya, H. Xu, H. Long, M. Yiliu, Y. Zou, and M. Huang, 《螺旋电性向列相在面内电场下的响应》，物理化学化学物理**26**，12422 (2024).[42] H. Wang, I. Bala, R. A. Wiscons, and I. Aprahamian, 《利用三蝶烯/腙手性光开关调控铁电向列液晶的颜色》，先进材料**37**, (2025).[43] M. S. H. Himel, R. Dharmarathna, N. P. Dhakal, K. Perera, S. Sprunt, J. T. Gleeson, R. J. Twieg, and A. Jákli, 《利用手性铁电向列液晶窗实现低功耗温度控制》，激光与光子学评论 e02790 (2025).[44] G. J. Choi, D. G. Ryu, J. S. Gwag, Y. Choi, T. H. Kim, M. S. Park, I. Park, J. W. Lee, and J. G. Park, 《用作液晶取向层的氧化铟锡电极的锚定强度》，J. Appl. Phys. **125**，064501 (2019).

[45] Y. A. Nastishin, R. D. Polak, S. V Shiyanovskii, V. H. Bodnar, and O. D. Lavrentovich, 《通过电场技术测量向列相极性锚定强度》, J. Appl. Phys. **86**, 4199 (1999).[46] B. Basnet, M. Rajabi, H. Wang, P. Kumari, K. Thapa, S. Paul, M. O. Lavrentovich, and O. D. Lavrentovich, 《铁电向列液晶中由极性表面相互作用配对的孤子壁》, Nat. Commun. **13**, 3932 (2022).[47] X. Chen et al., 《热致向列液晶中铁电性的实验性第一性原理验证：极性畴与显著的电光效应》, 美国国家科学院院刊**117**, 14021 (2020).[48] E. E. Zavvou, A. Jarosik, H. Nádasi, C. A. Krontiras, P. K. Karahaliou, R. P. Tuffin, M. Klasen-Memmer, and A. Eremin, 《铁电向列液晶中极性有序的特征：展曲刚化与扭曲软化》, Soft Matter **21**, 7508 (2025).[49] A. Rapini and M. Papoular, 《磁场作用下向列薄层的畸变及壁面锚定条件》, Le Journal de Physique Colloques **30**, 54 (1969).[50] N. A. Clark, X. Chen, J. E. MacLennan, and M. A. Glaser, 《铁电向列液晶的介电光谱：绝缘界面层电容的测量》, Phys. Rev. Res. **6**, 013195 (2024).[51] A. Adaka, M. Rajabi, N. Haputhantrige, S. Sprunt, O. D. Lavrentovich, and A. Jákli, 《铁电向列材料的介电性质：对极化—电容戈德斯通模的定量检验》, Phys. Rev. Lett. **133**, 038101 (2024).[52] A. W. Lin, 《聚酰亚胺作为多芯片封装多层互连结构介电材料的评估》, IEEE元件、混合电路与制造技术汇刊**13**, 207 (1990).