

文章编号:1007-2780(2020)07-0645-17

特殊液晶光学材料——扭曲-弯曲向列相液晶及应用

余丽红, 刘炳辉, 沈 冬, 王骁乾*, 郑致刚*

(华东理工大学 物理系, 上海 200237)

摘要: 扭曲-弯曲向列相是一种手性向列相, 具有纳米级螺距的倾斜螺旋结构。由于其负弯曲弹性常数、纳米级螺距以及非手性分子形成手性结构等性质, 引起了世界各地科研工作者的广泛关注。本文回顾了扭曲-弯曲向列相研究的发展历程, 重点介绍了对扭曲-弯曲向列相的特征、性能、分子运动、分子基团的研究, 阐述了扭曲-弯曲向列相在外场作用下微观结构的变化以及对扭曲-弯曲向列相的理论及模拟研究的发展现状, 并探讨了扭曲-弯曲向列相液晶的应用前景和发展趋势。本文从材料的特性、性能、应用等方面对扭曲-弯曲向列相液晶进行综述, 旨在让广大读者对这种特殊液晶光学材料的相关研究有比较全面的了解, 以此激发读者对扭曲-弯曲向列相液晶材料在相态结构、理论模拟乃至应用领域等方面更多的研究灵感。希望本文能够起到抛砖引玉的作用, 从一定程度上对该领域的研究发展有所促进。

关键词: 液晶; 扭曲-弯曲向列相; CB7CB; 分子基团

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/YJYXS20203507.0645

Special liquid crystal optical materials—Twist-bend nematic phase liquid crystals and the applications

YU Li-hong, LIU Bing-hui, SHEN Dong, WANG Xiao-qian*, ZHENG Zhi-gang*

(College of Physics, East of China University of Science and Technology,
Shanghai 200237, China)

Abstract: Twist-bend nematic phase is a chiral nematic phase with an inclined spiral structure possessing nanometer helical pitch. Due to its negative bend elastic constant, nano-scale pitch, and chiral structure formed by achiral molecules, it has attracted widespread attention from researchers all over the world. This article reviews the development of twist-bend nematics, focuses on the study of the characteristics, properties, molecular motion, and molecular groups of twist-bend nematics, and illustrates the effects of twist-bend nematics under external fields. The microstructure changes and the development of theoretical and simulation research on twist-bend nematic phase, and the application prospects and development trends of twist-bend nematic liquid crystal are discussed. The aim of this article is to provide readers with a comprehensive understanding of the related research of the special liquid crystal optical materials through the review of the materials characteristics, properties,

收稿日期: 2020-04-03; **修订日期:** 2020-05-08.

基金项目: 国家自然科学基金(No.61822504, No.61705067, No.51873060, No.61575063)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 61822504, No.61705067, No.51873060, No.61575063)

* 通信联系人, E-mail: xqwang@ecust.edu.cn, zgzheng@ecust.edu.cn

applications and other aspects of twist-bend nematic liquid crystals, and thus stimulate the readers' research inspiration on their phase structure, theoretical simulation, applications, etc. It is hoped that this paper can start a discussion and promote the research and development of this field to some extent.

Key words: liquid crystal; twist-bend nematic phase; CB7CB; molecular group

1 引言

扭曲-弯曲向列相(Twist-bend nematic, N_{tb})是近十年来发现的一种由弯曲形分子构成的新型向列相,具有纳米级螺距的螺旋结构。1973年, Meyer 根据极性分子之间的相互作用会引起弯曲变形,预测 N_{tb} 相的存在^[1]。2001年, Dozov 预测弯曲分子堆积成弯曲结构,这种自发弯曲伴随着局部指向矢的扭曲或展曲变形,可能形成弯曲弹性常数 K_{33} 为负值的扭曲-弯曲相或展曲-弯曲相^[2]。直到 2011 年, Cestari 等人确定了 CB7CB 表现出的低温向列相为 N_{tb} 相,证实了 N_{tb} 相的存在^[3]。 N_{tb} 相的指向矢与螺旋轴保持恒定的倾斜角,呈现斜螺旋结构,并经历扭曲和弯曲变化。扭曲-弯曲向列相与倾斜螺旋胆甾相有 3 点不同:第一, N_{tb} 相的扭曲结构在一定温度范围内是热稳定的;第二, N_{tb} 相分子不具有手性,但具有弯曲变形的倾向;第三,由于 N_{tb} 相分子不能绕长轴自由旋转,所以 N_{tb} 相的螺距一般为 10 nm,远远小于胆甾相液晶的超分子螺距。

扭曲-弯曲向列相液晶的最新发现无论在基础理论上还是在其创新应用潜力方面都引起了科学界的极大兴趣。进一步探索这个新发现的向列相或者确认哪些二聚体表现出 N_{tb} 相等成为目前科研人员对扭曲-弯曲向列相研究的重点。本文综述了当前对 N_{tb} 相液晶材料的相关研究,并对其应用前景和发展趋势进行了简要探讨。

2 基于 CB_nCB 液晶体系的实验研究

CB7CB 的低温向列相中 N_{tb} 相的存在,激发了液晶领域科研人员研究 N_{tb} 相液晶材料的兴趣。CB7CB 是由两个氰基基团组成,7 个亚甲基的烷基链连接的对称液晶二聚体,其化学结构如图 1 所示。由于 N_{tb} 相最初发现于 CB7CB 的低温向列相,因此近些年来大多数研究是基于 CB_nCB

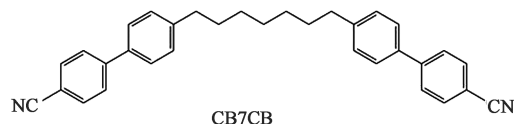


图 1 CB7CB 的化学结构

Fig.1 Chemical structure of CB7CB

体系进行的。

2.1 对 N_{tb} 相液晶的特征研究

Cestari 等人在 2011 年发表的文章中主要研究对 CB7CB 低温液晶相的识别,通过液晶相的标准技术和理论计算证实了 N_{tb} 相的存在。研究表明 N_{tb} 相液晶具有非常小的正介电各向异性,通过施加较大的电场可以从近似平面的织构转换为垂直织构。 N_{tb} 相也可以在其他通过足够弯曲的几何形状相连的两个介基基团组成且具有负弯曲弹性常数的液晶中观察到。在 2015 年, Meyer 等人通过对 CB7CB 的向列相和扭曲-弯曲向列相进行双折射测量,证实了其螺旋倾角的温度依赖性^[4]。实验研究发现,双折射率在扭曲-弯曲向列相中的变化是平滑可逆的。根据 Δn 的温度依赖性,在 CB7CB 的向列相和扭曲-弯曲向列相中分别测量 Δn ,可以确定螺旋锥形扭曲结构的倾斜角 $\theta_{TB}(T)$ 。

除了研究螺旋倾角,科研人员也对取向序参数进行了相关研究。Jokisaari 通过 ^{129}Xe 和 ^2H 核磁共振光谱研究 CB7CB 的取向序参数和锥角(倾斜角 θ_{TB})对温度的依赖性^[5]。利用核磁共振氢谱,研究人员在 CB7CB 中加入 5CB-d2 研究 N_{tb} 相和 $N-N_{tb}$ (Nematic phase to twist-bend nematic phase)相变时序参数的变化^[6]。2019 年, Mandle 等人在 PCCP 上报了利用广角 X 射线衍射研究 CB7CB 二聚体、 O_47 (四聚体)和 O_67 (六聚体)取向序参数的温度依赖性,并重建了取向分布函数^[7]。

对于一些软物质相,分子的取向与密度调制相关,因此可以通过标准 X 射线衍射显示其结

构,但是并不能区分蓝相和向列相。迄今为止,共振 X 射线散射用来测量分子取向在纳米尺度上的空间变化;该方法主要在溴、硒和硫的吸收边缘进行,研究近晶 C 亚相来确定分子取向诱导的二级结构^[8-11]。近年来,在碳吸收 K 边缘的共振软 X 射线已经被用来研究嵌段共聚物中的相分离^[12]、太阳能电池的分子取向^[13]和 B4 相螺旋纳米的形态^[14]。2016 年,使用碳 K 边缘的共振软 X 射线对 CB7CB 的整体螺旋结构进行原位研究^[15]。实验结果表明其弹性约束温度依赖最小的螺距,而螺旋散射在向列相中无法探测。随后在 2017 年,研究人员通过对 CB7CB 在结晶相、扭曲-弯曲向列相以及两相共存的共振软 X 射线散射的研究(图 2),发现 N_{tb} 相的调制螺旋对于手性材料和非手性材料都是相同数量级^[16]。

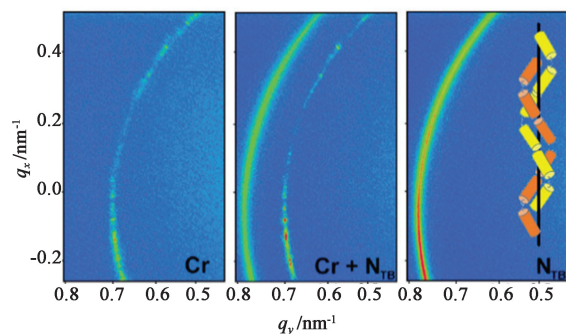


图 2 CB7CB 化合物在结晶相和扭曲-弯曲向列相以及两相共存温度范围内的二维的共振软 X 射线模式^[16]

Fig.2 Two-dimensional resonant soft X-ray patterns of the CB7CB compound in the crystalline and the twist-bend nematic phase and in the temperature range of phase coexistence^[16]

科研人员还对 N_{tb} 相的其他特征进行了相关研究。2017 年报道了对 CB7CB 的弹性和粘性性能的研究,该实验测定了研究最多的奇数亚甲基链二聚体 CB7CB 的光学、介电、抗磁、弹性和粘性材料的温度特性,CB7CB 三个弹性常数均表现出强烈的温度依赖性,在 $N-N_{tb}$ 相变附近急剧增加而粘度系数在 N 相中与这 3 个常数均相关^[17]。

实验发现 CB7CB 是非手性的,但由它形成的扭曲-弯曲向列相是手性的。在 2020 年,Stevenson 等人利用圆二色性证实了弯曲二聚体的 N_{tb} 相的宏观手性^[18]。为确定产生相位手性的机制,科研人员通过不同的技术手段对其进行研

究。通过研究掺杂 8CB-d2 的 CB7CB 的 ^{13}C - ^1H 质子增强局部场的核磁共振光谱,证实了它可以形成手性扭曲-弯曲向列相^[19];采用 ^2H 核磁共振对 CB7CB 的 ^{13}C - ^1H 剩余偶极耦合进行分析,结果表明扭曲-弯曲向列相的手性是因为分子平均具有弯曲结构^[20]。

2.2 对 N_{tb} 相液晶的性能研究

2013 年,在 CB7CB 中掺入手性剂(S)-1-苯基乙醇,通过 ^2H 核磁共振研究 P(左)、M(右)结构域,结果表明 R 和 S 对映体的存在促进了纯 N_{tb} 相中两个结构域的形成,但不影响它们的相对体积;而掺入手性剂将满足控制域的手性实现 N_{tb} 相潜在的电光应用^[21]。同一年,Dozov 和 Meyer 等人发表的文章中扩展扭曲-弯曲向列相的宏观模型来描述其电光行为,进行 ECE(Electroclinic effect)测量,实验证明了 ECE 存在于弯曲分子构成的扭曲-弯曲向列相中,且其螺距小于 10 nm,有希望在扭曲-弯曲向列相中实现快速响应^[22]。在 2015 年,Gorecka 等人通过在室温下使用原子力显微镜研究 CB7CB 的自由表面,如图 3 所示。焦锥缺陷的形成可以证明扭曲-弯曲向列相存在短波长空间调制结构^[23]。2016 年,为了进一步了解 N_{tb} 相的分子结构和 $N-N_{tb}$ 相转变的性质,利用 X 射线衍射光谱和拉曼光谱进行测量,在 CB7CB 的向列相和扭曲-弯曲向列相中测量了取向序参数的温度依赖性,并且测量了 $N-N_{tb}$ 相转变时序参数的变化,两种光谱测得的 $\langle P_2 \rangle$ ($P_2 =$

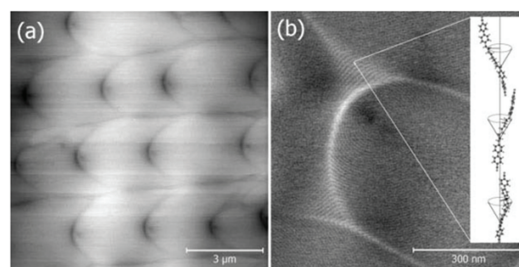


图 3 在扭曲-弯曲向列相中 CB7CB 样品表面形态的原子力显微图像。(a)焦锥缺陷阵列;(b)周期为 8 nm 线系统的小焦锥缺陷^[23]。

Fig.3 Atomic force microscopy images of the surface morphology of CB7CB samples in the N_{tb} phase. (a) Arrays of focal conic defects; (b) Small focal conic defects covered with a system of lines with 8 nm periodicity^[23].

$\frac{1}{2}\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ 相同,但是拉曼光谱测得的 $\langle P_4(\cos \beta) \rangle$ 比 X 射线大,这两个序参数在向列相中随温度下降而增加,在 N-N_{tb}相转变过程中下降,转变为扭曲-弯曲向列相后继续下降^[24]。

液晶由于双折射高,易被外场调谐,因此在衍射光栅方面得到了广泛的研究。聚合物分散液晶的光聚合被认为是制备衍射效率可控的光栅的一种简便手段。2017 年报道了一种由弯曲型向列相液晶中的挠性电畴构成的可调谐光学光栅^[25]。弯曲形分子的特定形状赋予了其独特的物理性质。由 N_{tb}相的螺旋结构而形成的调制结构,在 N-N_{tb}相变温度附近范围内,螺旋锥角迅速变化。在 2018 年,Vaupotič 等人利用 CB7CB 进行 X 射线衍射测量液晶盒内光轴的三维空间变化、检验偏振光的温度依赖性,证明在 N_{tb}相液晶中自组装产生的调制结构可以作为偏振光栅,将线偏振光转化为圆偏振衍射光,反之亦然^[26]。

从光学角度看,N_{tb}相表现出的自发周期模式没有被完全理解,很多研究人员使用纳米螺距来确定 N_{tb}相。加电调谐使垂直向列相转变为垂直的扭曲-弯曲向列相最显著的特征就是环曲面焦锥畴(Toric focal conic domains, TFCDs)的不稳定性。TFCDs 不稳定并且会逐渐转变为抛物焦锥畴(Parabolic focal conic domains, PFCDs)或双螺旋(Double helix, DH)结构。一些早期的电场实验与 N_{tb}相的不稳定性相关,在外场诱导下,扭曲-弯曲向列相的条纹结构会发生变化。2018 年,报道的一篇关于平行与垂直扭曲平面的电场效应,表明各向同性 N_{tb}相排列的第二种失稳模式是通过旋转焦锥畴实现的^[27]。同年,实验通过研究 CB7CB 与 7OCB 以 1:1 混合,观察扭曲-弯曲向列相中的单螺旋(Single helix, SH)和双螺旋(DH)缺陷^[28]。2019 年,报道了对 CB7CB 与 7OCB 混合物的介电常数、弹性常数、电容电压曲线等进行的研究^[29],其介电各向异性在扭曲-弯曲向列相中明显减弱。但是二聚体的弯曲形状和由共价键驱动的刚性弯曲核分子不同,二聚体是由构象驱动的。降低实验温度不仅使 7OCB 的末端链刚性增大,成为更好的棒状;而且使 CB7CB 的中间链刚性增强,使其具有更好的弯曲形状。

研究人员已经研究了具有正介电各向异性和负介电各向异性的纯二聚体液晶的介电性

能^[30-31]。介电谱测量材料的介电特性,是一种研究液晶结构的构象分布和变化的好方法。构象的变化和总体分布是决定相态行为和物理性质的一种重要特征。这是基于分子构象的变化会改变均方偶极矩的原理,即对于介晶单元具有末端极性基团的二聚体液晶,分子形状或取向的改变会导致偶极矩方向大小的变化,这种改变又反过来影响介电各向异性。Trbojevic 研究了 CB7CB 与 5CB 混合物的相关性能,包括高温液晶 5CB 对混合物的相变温度、N_{tb}相稳定性和二聚液晶介电性能的影响。随着 5CB 浓度的增加,混合物的相变温度线性下降,而向列相宽随之增加;当 5CB 浓度增加到 30%(质量分数)以上时,无法得到可测量的 N-N_{tb}相转变焓^[32]。

挠曲电光效应由于其潜在应用和理论兴趣而成为广泛研究的科学课题。2017 年对 CB7CB 和 MLC-2048 的 ULH CLC (Uniform lying helix cholesteric liquid crystal)纹理进行了研究^[33]。图 4

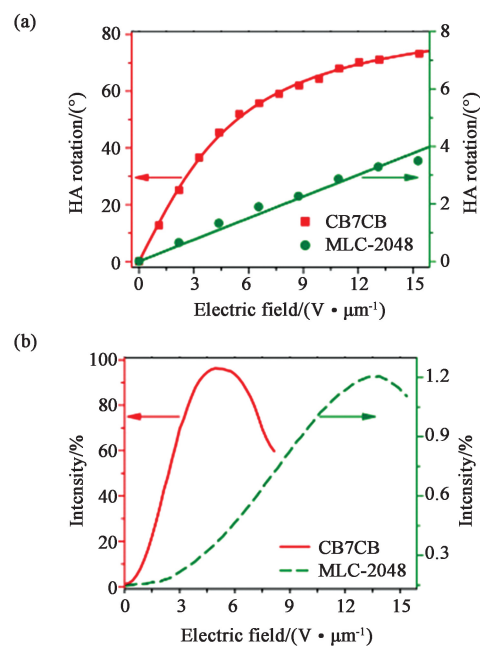


图 4 基于 CB7CB 和 MLC-2048 的聚合物稳定 ULH CLC 样品的挠曲电光性能。(a)螺旋轴面内旋转与施加电场的函数关系;(b)透射率-电压曲线^[33]。

Fig.4 Flexoelectro-optic performance of CB7CB and MLC-2048 based polymer stabilized ULH CLC samples. (a) An in-plane rotation of helical axis as a function of applied electric field; (b) Transmission-voltage curve^[33].

为 CB7CB 和 MLC-2048 的聚合物稳定 ULH CLC 样品的挠曲电光性能,由 MLC2048 组成的聚合物稳定 ULH CLC 样品的挠曲弹性系数为 0.093 C/N/m,而由 CB7CB 组成的样品的挠曲弹性系数为 3.67 C/N/m,CB7CB 的挠曲弹性比是 MLC-2048 的 40 倍。CB7CB 的巨大挠曲电性能证明了这种液晶二聚体在超快开关、挠曲电光、光子和光电子器件中的应用潜力。例如用于量子计算的主动延迟器、新一代彩色场序和 3D 液晶显示器。

郑致刚等人在 CB_nCB 体系中掺杂了 MLC-2079、手性剂 R5011 和单体 RM257,在整个可见光区域表现出热可调且可逆的选择性反射^[34]。实验发现增加弯曲核三聚体的浓度,可以观察到 CLC 体系的手性逐渐增强,所得 CLC 混合物各向同性转变温度随三聚体浓度增加而升高。其宽广的温度范围和反射波长可调谐性可应用于比色温度传感器和热像仪。

2.3 对 N_{ib} 相液晶分子的动力学研究

2012 年,通过复介电常数和静热容测量,分析 CB7CB 形成的扭曲-弯曲向列相的分子取向动力学,实验研究表明 CB7CB 的 N_{ib} 中间相的玻璃化行为非常显著,随着材料的玻璃化转变温度的增加,两种分子运动(进动模式和触发模式)在低温下具有强烈的协同作用^[35]。2016 年报道了对非对称液晶二聚体的分子动力学的研究,通过在 CB7CB 中掺入 FFO9OCB(FFO9OCB 可以增强扭曲-弯曲向列相的稳定性),测量其介电常数,使用 Havnliak-Negami 函数拟合弛豫模式,实验研究表明在含有适当分子偶极子的非对称元素的混合物中,光谱表现出 3 个弛豫过程,与非对称组分的光谱相似^[36]。2019 年,Merkel 等人通过研究直流场叠加在弱交流探测场上的 CB9CB 和 CB11CB 的介电响应,从而研究该材料的 N_{ib} 相中的分子取向动力学^[37]。

另外,在理论模拟方面,2018 年,首次报道了对 CB_nCB 液晶二聚体体系进行分子动力学模拟^[38],利用从模拟中提取的位置和取向相关函数来阐明低温向列相的结构。

2.4 对 CB7CB 同系物的研究

对于 CB7CB 的同系物,只是中间连接的碳链数目不同,主要研究的是 CB9CB 与 CB11CB,分子结构式如图 5 所示。

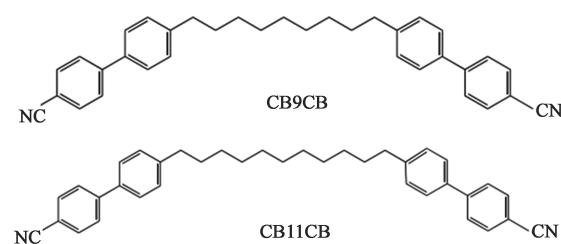


图 5 CB9CB 和 CB11CB 的化学结构

Fig.5 Chemical structures of CB9CB and CB11CB

Tripathi 等人证明了 CB7CB、CB9CB 存在两个向列相,但并没有给出 N_{ib} 相的性质^[39]。2015 年报道了通过研究 CB9CB 的两个向列相特征,将低温向列相识别为 N_{ib} 相^[30]。实验不仅研究了 CB9CB 的介电、量热和 ^2H 核磁共振,还证明了对于 CB9CB 而言,足够高的冷却速度可以阻止结晶,使 N_{ib} 相变成 N_{ib} 相的玻璃态。

电子顺磁共振自旋探针技术适合于检测定向序对于局部指向的差异以及以指向矢序参数为特征的局部域分布,是估算恒定倾斜角度的独立方法。近几年利用电子顺磁共振自旋探针技术对 CB7CB 的同系物进行研究。2016 年,报道了采用电子顺磁共振自旋探针技术对 CB11CB 进行研究,CSL 自旋探针溶解在 CB11CB 液晶的向列相中的电子顺磁共振谱证实了较高温度的单轴向列相和较低温度向列相的存在^[40]。通过建立一个固定倾斜(Fixed tilt, FT)模型和一个分布式倾斜(Distributed tilt, DT)模型来计算扭曲-弯曲向列相的电子顺磁共振谱,结果表明在 N_{ib} 相中局部指向矢的倾斜角不是固定的,而是存在一个相对狭窄的倾斜角分布。2018 年,研究人员采用电子顺磁共振自旋探针技术对奇对称 CB9CB 扭曲-弯曲向列相进行研究^[41]。溶解在 CB9CB 液晶中的 CSL 自旋探针的电子顺磁共振谱证实了单轴向列相的存在,而电子顺磁共振谱显示出一个不均匀的局部定向系统,可以将其建模为一个单畴的几何结构,它相对于磁场是倾斜的,并且在倾斜方向上是定向分布的。在 N_{ib} 相中,动力学明显减慢;在 N_{ib} - N_U (Twist-bend nematic phase to uniaxial nematic phase) 过渡时,倾斜角度接近于零。

2.5 纳米材料掺杂 N_{ib} 相液晶

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺寸(0.1~100 nm)或由它们作为基本单元

构成的材料,这大约相当于 $10\sim 100$ 个原子紧密排列在一起的尺度。纳米材料具有了一些区别于相同化学元素形成的其他物质材料特殊的物理或化学性质。自 20 世纪 80 年代以来,纳米技术基础理论研究和新材料开发等应用研究都得到了快速的发展,并且在传统材料、医疗器材、电子设备、涂料等行业得到了广泛应用。研究纳米材料与液晶之间的关系成为近几年来来的热点。2018 年,已经证明在由产生 N_{tb} 相的软弯曲二聚体组成的二元体系中,依附有大量负载的棒状化合物仍然可以形成扭曲-弯曲向列相^[42]。研究了由软弯曲组分液晶体系的热、介电和弹性性质;ZnO 纳米棒能给这些属性带来实质性变化,并由此显示了相关参数的可调能力,实验主要研究了纳米棒的纵横比及其浓度。

尽管对 N_{tb} 相做了很多的研究,但是在纳米尺度上定义 N_{tb} 相螺旋锥结构的关键参数还不清楚。所以必须简化或者最小化螺旋结构的复杂性,深入分析相位的固有结构特性。2019 年,报

道了在多孔阳极氧化铝 (Anodic aluminum oxide, AAO) 膜中产生了纳米约束下的扭曲-弯曲向列相的受控螺旋锥形结构,实验通过改变多孔阳极氧化铝薄膜内表面的表面能,使用两种自组装单分子层分子对 AAO 的内表面进行修饰以控制其表面与液晶分子的相互作用能,该相互作用能的强弱可用液晶与材料表面的接触角来进行定性表征,如图 6 所示,调节扭曲-弯曲向列相的结构参数^[43]。纳米约束与其他基于外场(电、磁场)的方法比较而言,具有更高的结构稳定性。在 N_{tb} 相冷却时,介电各向异性迅速降低,因此很难在这些外场下保持固定的取向。除此之外,宏观尺度上也会发生自发的弹性形变,使其在一个方向上很难保持对齐。就此而言,纳米约束是一种更适合控制 N_{tb} 相结构的方法。

3 基于不同分子基团的 N_{tb} 相液晶

扭曲-弯曲向列相的形成不局限于 CB7CB 的低温向列相,其他满足条件的弯曲形分子也可以形成扭曲-弯曲向列相,例如 UD68^[44]、四聚体 T49^[45]、 $mO.n.Om$ ^[46-47]。研究人员不仅对 CBnCB 体系进行相关研究,也针对 N_{tb} 相与不同分子基团之间的相关联系及其应用进行了详细研究。

3.1 氢键诱导的 N_{tb} 相

乙醚连接的液晶二聚体被证明具有 N_{tb} 相,组装促成非共价结合的分子配合物已成为一种重要的获得新材料的设计方法。2015 年,Jansze 等人首次描述如何使用氢键驱动扭曲-弯曲向列相的形成,利用 X 射线衍射和红外光谱来研究 CB6OBA 和 CBO5OBA^[48]。CB6OBA 是氢键驱动扭曲-弯曲向列相形成的第一个化合物,也是第一个超分子液晶三聚体来显示 N_{tb} 相的化合物,图 7 为 CB6OBA 的向列相和扭曲-弯曲向列相的光学织构图。研究人员认为两种化合物的行为可能是由于酸性基团之间形成了环氢键二聚体。实验表明氢键种类的浓度在向列相和扭曲-弯曲向列相中的温度依赖性是不同的,表明开放氢键单元在稳定扭曲-弯曲向列相中的螺旋排列方面起着重要作用。因此需要对这些材料进行更详细的温度相关的傅里叶变换红外光谱研究,来研究这种可能性。

氢键已成为设计新的扭曲-弯曲向列相的一

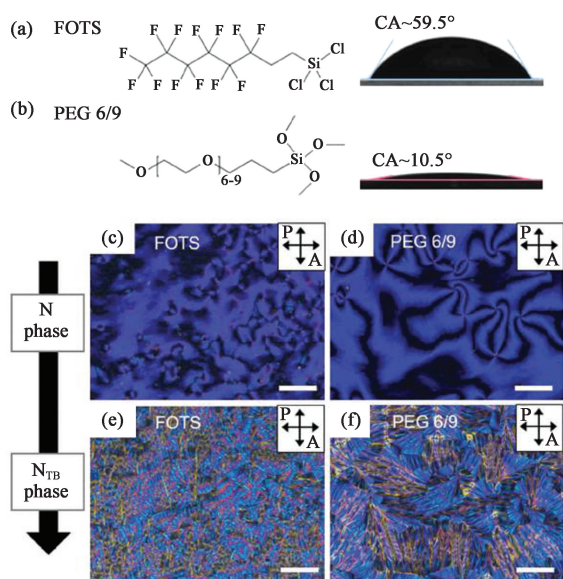


图 6 (a)FOTS 和(b)PEG 6/9 的分子结构;(c)(d) (e)(f)用 FOTS、PEG 6/9 硅烷分子处理 AAO 通道后观察的 N 相和 N_{tb} 相的偏振显微图像^[43]。

Fig.6 (a) Molecular structures of FOTS and (b) PEG 6/9; (c) (d) (e) (f) N phase and N_{tb} phase observed after treating AAO channels with FOTS and PEG 6/9 silane molecules polarization microscopy image^[43].

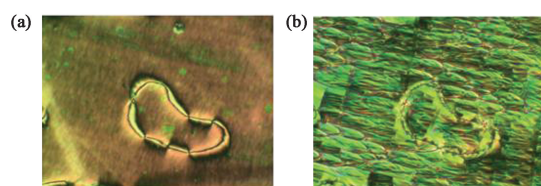


图7 CB6OBA 相同区域的光学织构。(a) N 相 (165 °C); (b) N_{tb} 相 (158 °C)^[48]。

Fig.7 Optical texture of the same area of CB6OBA. (a) N phase (165 °C); (b) N_{tb} phase (158 °C)^[48]。

种替代方法。由于 CB6OBA 由两个相同的分子组成,所以体系中没有分子识别元素,因此需要寻找其他氢键化合物来确定诱导扭曲-弯曲向列相形成的因素。2018 年, Walker 等人通过研究 1OB6OS : n OBA 复合物第一次证明了 N_{tb} 相可以在含有不同氢键的给体和受体的混合物中被诱导并报告了它们等摩尔配合物的热行为^[49]。非手性 1OB6OS 和 n OBA 的氢键复合物(如图 8 所示)表现出 N_{tb} 相行为,为分子识别如何在缩合相中诱导自发手性提供了例子。研究表明在 1OB6OS : n OBA 复合物中,曲率受氢键受体 1OB6OS 的形状决定,而氢键并没有推动 N_{tb} 相形成;在配合物 1OB6OS : n OBA 中, N_{tb} 相的诱导与氢键引起的弹性常数等性质的变化有关。2020 年,研究人员将氢键进行反转,研究了 CB6OBA : n OS 混合物的特征,当 n 为 1~7 时,呈现出两种液晶相即 N(nematic)和 N_{tb} 相;当 n 增加后,在冷却 N 相后观察到一系列的近晶相。他们还发现了 CB6OBA : 1OB6OS 和 CB6OBA : CB6OS 超分子三聚体具有 N 和 N_{tb} 相,这是第一个氢键结合的三聚体^[50]。

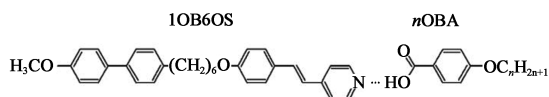


图8 氢键复合物 1OB6OS : n OBA 的分子结构^[49]。

Fig.8 Molecular structure of the hydrogen-bonded complex 1OB6OS : n OBA^[49]。

3.2 基于偶氮苯基的 N_{tb} 相

N_{tb} 相对外界刺激的响应具有应用潜力,即使大量的 N_{tb} 相被描述出来,但是对这类液晶材料的结构和性能关系理解仍有发展的空间。偶氮苯被广泛应用于液晶材料中,一部分原因是它具有

光致异构的能力。2017 年, Paterson 等人研究了 CB6OABX 和 CBO5OABX^[51]。

在偶氮苯中,光驱动的构象变化和形状各向异性的变化,在液晶中具有重要意义^[52-53]。在刚性弯曲核体系中,光活性组分的光致异构改变了弹性常数,为我们提供了研究软弯曲材料中这种效应的动力。2018 年的一篇报道证明了光刺激对 N_{tb} 相的影响可以用来制造光学存储器设备^[54],如图 9 所示。

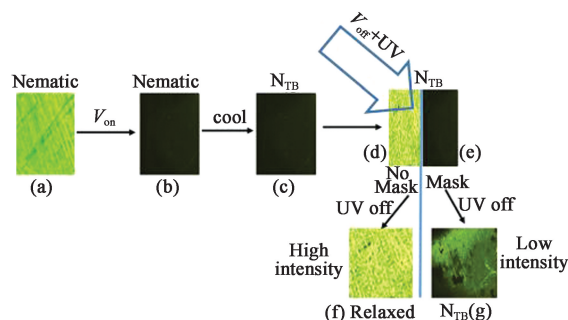


图9 存储器装置示意图^[54]

Fig.9 Schematic diagram of memory device^[54]

在设计新的弯曲形分子时,利用外部刺激来控制分子形状以控制 N_{tb} 相和 N 相及弹性性质。一种实现这一目标的方法是利用偶氮苯化合物光化学驱动的顺反异构。为了探索光致异构对 N_{tb} -N 相变的影响,项杰等人利用冷冻断裂透射电镜和 X 射线衍射技术研究了 CB6OABOBu, CB6OABOBu 显示出 N_{tb} 相^[55]。在紫外光照射下,该材料在偶氮键的光异构化作用下,产生顺式异构体,表现出等温的 N_{tb} -N 相跃迁;当顺式异构体浓度较高时,可以观察到 N-Iso(Nematic phase to Isotropic phase)相变的经典效应。在分子结合了柔性脂肪桥和偶氮苯分子的材料中,顺式异构体抑制了 N_{tb} 相,有利于 N 相形成。CB6OABOBu 的光控形状能否用来控制向列相的弯曲弹性常数及其光的选择性反射并没有得到证明。

3.3 基于醚键的 N_{tb} 相

2014 年,科研人员研究了 CBEnECB 和 CB7CB 的核磁共振光谱,单组分酯链二聚体的形状与相应的醚键二聚体相当相似,而且比亚甲基二聚体的形状更为线性^[56]。

2017 年,通过对一系列亚甲基和醚连接材料(醚键取代第一亚甲基和最后一个亚甲基)的比

较,表明形成 N_{tb} 相的醚联材料的主要障碍是熔点的大幅增加,这是因为醚键与亚甲基连接导致的线性度的增加^[57]。实验表明形成 N_{tb} 相的一个重要因素是分子弯曲,补充了最近报道的二聚体弯曲角与 N_{tb} 相热稳定性之间的实验联系。亚甲基与乙醚连接材料之间的过渡性质的变化可以推断是由介晶单元夹角的变化引起的。

Paterson 等人在 2017 年证明了 CBO5OCB 可以形成一个温宽窄的扭曲-弯曲向列相^[58]。Sebastián 等人报道说一些双醚连接的氟化 CB 二聚体能够在宽范围内形成动力学相关的 N_{tb} 相^[59]。近年来开发了大量的 N_{tb} 相二聚体或低聚物,其介晶单元或者 N_{tb} 相间隔物之间的连接原子通常是 C,其次是 O。2019 年报道首次以 C-S-C 型二聚体为基础进行研究,研究带有两个硫醚键对称的 CBS n SCB 和带硫醚键和醚键的不对称 CBS n OCB 体系(图 10),为基于硫醚连接二聚体弯曲线型的材料研究提供了新的分子设计和结构思路,该体系显示出广泛 N_{tb} 相冷却到室温和增强玻璃态的形成能力^[60]。

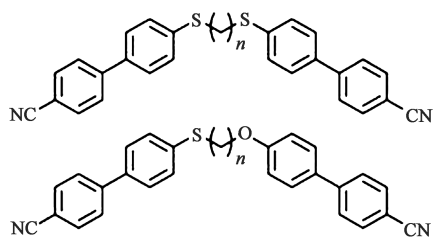


图 10 硫醚连接二聚体 CBS n SCB 和 CBS n OCB 的分子结构^[60]

Fig.10 Molecular structures of the thioether-linked dimers CBS n SCB and CBS n OCB^[60]

3.4 基于柔性间隔的 N_{tb} 相

液晶二聚体的过渡行为强烈依赖于柔性间隔长度和宇称性。为理解增加柔性间隔的长度以及连接该间隔与介晶单元的基团的化学性质会如何影响扭曲-弯曲向列相的形成,研究人员采用了 $-(CH_2)_nO-$ 为柔性间隔,联苯基团为介晶单元,如图 11 所示。2017 年,Paterson 等人研究 CB n CB、CB n OCB 和 CBO n OCB 体系。实验结果表明推动 N_{tb} 相形成的主要因素是分子曲率,与广义 Maier-Saupe 理论一致,表明 $T_{N_{tb}-N}$ 与弯曲角有关^[59]。2018 年,报道了利用调制式差示扫描量热仪和 X 射线衍射对一系列二

氟三苯基二聚体的 N_{tb} -N 相变进行研究^[61]。调制式差示扫描量热仪结果表明,随着间隔层碳数的增加, N_{tb} -N 相转变的相变热 ΔH 值显著降低, $n=11$ 的转变仅为弱一级;同时, N -Iso 相转变的焓和温度随 n 的增加而增加;延长间隔的主要作用是降低 N 相的焓,这是由于低的 C-C 扭转角和扭转能量的长间隔需要保持分子在向列相的直线;小角 X 射线散射和重建的电子密度表明,在 N_{tb} 相和 N 相中局部分层,间隔层和末端链在不同的脂肪层中分离;涉及序参数的理论发展取决于介晶单元之间的扭转/弯曲,而不是倾斜角度。除了研究介晶单元的间隔长度,还研究了弯曲核介晶单元的柔化是否对 N_{tb} 相整体分子手性产生影响^[62]。

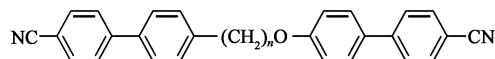


图 11 CB n OCB 的分子结构^[59]

Fig.11 Molecular structure of CB n OCB^[59]

3.5 基于其他基团的 N_{tb} 相

对显示出 N_{tb} 相的液晶材料的研究,特别是分子结构和 N_{tb} 相形成之间的关系,可以大致分为间隔的长度和与介晶单元的连接性质,焦点主要集中在介晶单元的结构和末端基团。为了更好地理解液晶二聚体中末端基团的化学性质如何影响 N_{tb} 相形成,Abberley 等人改变末端基团 $-CN$ 、 $-OMe$ 和改变非对称二聚体中末端烷氧链的长度,比较这些二聚体的过渡性质和相应非对称二聚体的过渡性质,考虑末端分支的情况^[63]。以弯曲角表示的分子曲率是 N_{tb} 相形成的主要驱动因素,但不能单独解释分子结构与 N_{tb} 相到 N 相变温度的关系,必须考虑其他因素包括空间因素和分子组装成插层排列的能力以及介晶单元的相互作用强度参数。除了末端基团的化学性质会影响扭曲-弯曲向列相,介晶单元的化学性质也会对扭曲-弯曲向列相有影响。Mandle 和 Goodby 研究了几种化合物表明化合物高宽比的增加是补偿甲基所造成的平均分子弯曲的一种有效方法^[64]。

在实验研究刚性弯曲核材料中观察到 N_{tb} 相,但奇数位的含醚二聚体并没有形成 N_{tb} 相,在加入少量奇数亚甲基二聚体后可以通过化学诱导形成 N_{tb} 相^[65],因此对混合物 KA(0.2)进行了研

究,KA(0.2)表示在具有醚键的 5 个奇数元液晶二聚体中加入 20%(摩尔分数)CBF9CBF 制成混合物。利用冷冻断裂透射电镜、介电能谱和电光测量 KA(0.2),证实了混合物中具有 10.5 nm 周期性的纳米级扭曲结构^[66]。

极性官能团可以通过偶极-偶极或四极相互作用导致分子的反平行配对。2016 年,研究人员详细研究了大量新的具有不同极性官能团的不对称极性双晶液晶^[67]。同年,Mandle 和 Goodby 的一篇文章中既描述如何通过对称双相过渡到不对称,操控分子间相互作用强度;也考虑表现出 N_{tb} 相的液晶二聚体的化学空间^[68]。

4 外场作用下的 N_{tb} 相

尽管在弯曲形分子的液晶二聚体中确定了 N_{tb} 相的存在,但是重要的开放性问题仍然存在,包括宏观(光学)条纹图案的起源以及 N_{tb} 相弹性常数的大小和行为。2014 年,Challa 等人报道了两种显示出 N_{tb} 相物质 KA(0.2) 和 CB7CB 的高磁场光学研究,图 12 显示了两种物质的第一个衍射峰光强在不同磁场下的温度依赖性和不同温度下的磁场依赖性关系,证明了高磁场改变 $N-N_{tb}$ 相变温度,抑制了 N_{tb} 相样品的微米级条纹图案,并提出了一个粗粒度模型来解释光学条纹和估计 N_{tb} 相的弹性常数^[69]。

仍然有争议的微观模型可以通过与宏观实验的比较来检验,例如研究场诱导的织构转变。2016 年报道了通过掺杂手性剂,研究所引入扭曲场下的 N_{tb} 相液晶的微观行为^[70],研究强交流和直流电场作用下螺旋锥结构的微观变化,扩展 N_{tb} 相的弹性不稳定性模型,从理论上研究了扭曲-弯曲向列相在外场下的微观行为;掺杂剂的手性场有利于与掺杂相同的 N_{tb} 相的基态;随着掺杂剂引入的附加扭转场,该状态的能量减小,相应的锥形倾斜角增大。与手性掺杂剂相反的 N_{tb} 态是不稳定的。实验考虑了在强交直流电场作用下扭曲-弯曲向列相的行为,主要集中在适当的实验条件下螺旋结构的小尺度畸变,这阻碍了螺旋的宏观取向。讨论了在 N_{tb} 相不同的电效应;采用弹性失稳模型和粗粒计算预测了向列相扭转弯曲的挠曲电性能,与实验结果吻合较好。

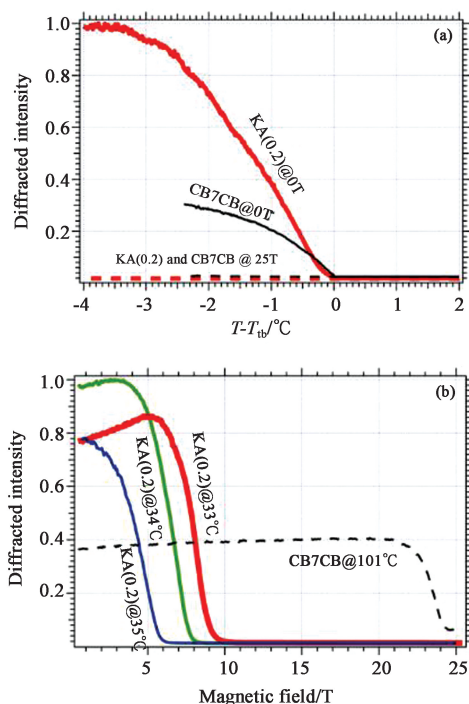


图 12 (a)KA(0.2)、CB7CB 在 0 T 和 25 T 时第一个衍射峰光强的温度依赖性;(b)KA(0.2) 在 33 °C、34 °C、35 °C 和 CB7CB 在 101 °C 下的第一个衍射峰光强的磁场依赖性^[69]。

Fig.12 (a) Temperature dependence of the first diffraction peak light intensity of KA (0.2) and CB7CB at 0 T and 25 T; (b) KA (0.2) at 33 °C, 34 °C, 35 °C, and CB7CB at 101 °C magnetic field dependence of the light intensity of the first diffraction peak^[69].

尽管研究人员对具有 N_{tb} 相的材料的研究越来越感兴趣,但在 2017 年以前所有测量都仅限于大气压力。2017 年,利用 X 射线衍射和高精密 LCR 测量仪测量 CB7CB 和 7OCB 的混合物,该实验首次研究了压力对 CB7CB 的影响^[71]。它在向列相到扭曲-弯曲向列相之间发生了转变;在压力-温度平面上, $N-N_{tb}$ 相界的斜率比 Iso- N 相转变的斜率小得多。介电常数受压力影响很大,且介电各向异性随温度的变化呈现趋势反转,并在高压下再次受到影响。压力对 Frank 弯曲弹性常数也有很大的影响,其大小远大于原型化合物;在降低温度或增加压力时,扩展构象比马蹄形构象更受青睐,这一特性是通过大气压下的 X 射线衍射实验证实的。

5 对 N_{tb} 相的理论及模拟研究

近几年来,关于扭曲-弯曲向列相的实验研究激发了新的理论研究,目的是阐明 N_{tb} 相的性质,无论是宏观还是分子水平都采用了不同的方法。对 N_{tb} 相的结构和过渡性质仍然没有完全共识,一些问题仍然存在着激烈的争论。

对于挠曲电而言,关键的理论问题是解释弯核液晶中所发现的巨大效应,从而为其技术应用提供依据,但是弯核液晶中挠曲电的实验测量是有争议的。2013 年,建立一种弯核液晶的极性有序和定向弯曲理论,该理论可以解释材料的挠曲电效应和相位调制^[72]。图 13 为零电场下 4 种相的蒙特卡罗模拟的分子结构,通过 Landua 理论、晶格模拟和平均场理论,结合方向梯度的 Oseen-Frank 自由能、垂直于指向矢的极序趋势、极序与指向矢弯曲的耦合,提出了弯核液晶的取向顺序理论。

考虑到 N_{tb} 相的弹性特性,Virga 提出了一种固有的二次弹性理论,用一个额外的指向矢量场来描述 N_{tb} 相^[73]。Katz 和 Lededev 提出了一个

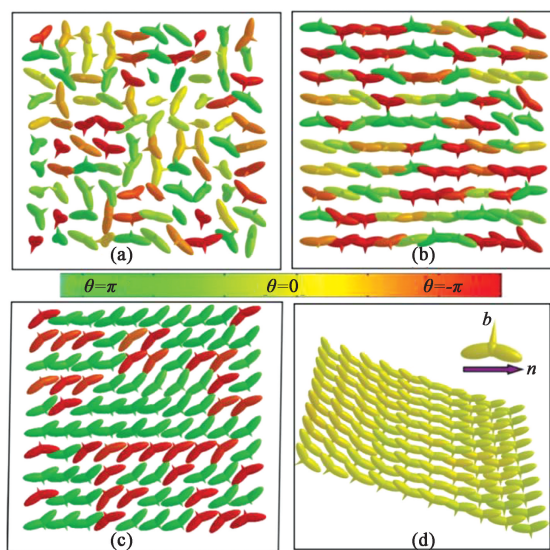


图 13 蒙特卡罗模拟的平衡构型。(a)各向同性相;(b)单轴向列相;(c)双轴向列相;(d)极性相^[72]。

Fig.13 Equilibrium configurations from Monte Carlo simulations showing isotropic phase (a), uniaxial nematic phase (b), biaxial nematic phase(c), and polar phase(d)^[72].

Landau 描述,包括了从传统的向列相到由弯曲形分子形成的锥形螺旋定向非均匀结构相变的波动,主要结论是波动将相变转化为一阶^[74]。Greco 等人通过引用广义 Maier-Saupe 理论,提出了一个分子模型,用于过渡到 N_{tb} 相^[75]。Barbero 等人为了从弹性角度证明 N_{tb} 相的稳定性,提出 Frank 弹性能密度的自然扩展^[76]。Zola 等人进一步探讨了 N_{tb} 相的弹性模型,并进行相稳定分析和研究外加场对扭曲-弯曲向列相分子结构的影响^[77]。随后又使用相位弹性模型来解释如何解开螺旋结构以及在这一过程中弹性参数的作用,还计算了螺距与外磁场的关系^[78]。2017 年,报道建立了扭曲轴在非相位下的模型,将两种理想螺旋面都考虑为基态,对弹性势能进行粗化,确定扭曲轴畸变的有效弹性常数^[79]。Rosseto 等人使用弹性模型来研究周期性调制的基态表现出螺旋定向有序的可能性^[80]。通过分析 N_{tb} 相的螺距与胆甾相螺距之间的联系,讨论扭曲-弯曲分子的结构并分析了调制相位的波矢与样品的厚度以及边界表面锚定能的关系。

尽管 N_{tb} 相的结构特征越来越明显,但还有未解决的问题,首先就是方向调制的起源,另一个就是 N_{tb} 相的形成对分子结构的敏感性。2014 年,Greco 等人提出了一个考虑指向矢和分子形状之间的耦合并预测 N_{tb} -N 相跃迁存在的广义 Maier-Saupe 理论,与之前的理论不同,它明确地包括了分子,可以评估分子结构的变化对相行为的影响^[75]。该理论表明模型预测的结果指向分子形状的主要作用,符合早期蒙特卡罗模拟的建议,也符合最近的晶格模拟。

2017 年广义 Maier-Saupe 理论被用来分析一些有争议的问题以及还没有解决的问题^[81],研究了分子场理论对 N_{tb} 相的一些影响,在 N_{tb} 相中没有独特的倾斜方向可能是正确解释实验结果的重要因素。之前的研究证明了弯曲角度的关键作用,已经证明介晶单元分布的宽度是另一个重要的分子参数,可以显著影响 N_{tb} 相的稳定范围。螺旋级数的稳定是由中间基元的极性和凹形决定的,由于分子对称性的存在,不需要静电性质的影响来解释 N_{tb} 相的存在及其独特的性质。研究发现,弯曲弹性常数 K_{33} 在 N- N_{tb} 相变发生的同一状态点消失,因此证明了促进 N_{tb} 相的相同分子特征也是导致 N 相弯曲弹

性异常行为的原因。

N_{tb} 相主要形成于具有奇数间隔的纯液晶二聚体和二元液晶二聚体中, N_{tb} 相是由各向同性相通过强一阶相变形成的,不仅依赖于温度,还依赖于浓度。为了从理论上描述这些二元混合的液晶二聚体,Matsuyama 考虑指向矢-螺距耦合和平均场理论,推导了液晶二聚体二元混合物的自由能,预测了 N_{tb} 相的阶数参数和螺距长度与浓度的函数关系^[82]。

6 N_{tb} 相液晶的应用

扭曲-弯曲向列相液晶材料 CB7CB 在掺入手性剂后得到的混合物在一定温度范围内均表现出电可调谐的光反射。2015 年,项杰等人将 CB7CB、CB6OCB、5CB 和适量手性剂 S811 混合后得到宽温域斜螺旋胆甾相化合物,证明了光的选择性反射通过低电压驱动在紫外到近红外的光谱范围内可以调节^[83]。可以设计彩色显示所需图案,可以应用在智能窗领域。之后,他们研究了基于 CB7CB 混合物的电可调谐激光器,它的优点是电场平行于螺旋轴施加,改变螺距的同时保留了单谐波结构,可以确保在可调谐范围内的激光效率^[84]。图 14 体现了选择性反射波带的电场依赖性位移以及激光和发射波长的电可调性的影响。

2019 年,袁丛龙等人通过对 CB7CB 混合物进行电场和光的双重刺激实现了普通螺旋(分子垂直于螺旋轴)、特殊螺旋(分子与螺旋轴夹角小于 90°)和反手性螺旋的可逆变换^[85]。图 15 中通过电场和光的双重刺激产生了图案化的螺旋形胆甾相和向列相双相共存,还有左、右旋螺旋胆甾相和向列相三相共存,实现光可擦写的微图案的双相或三相动态操控。

不仅通过添加增益介质实现了在左旋圆偏振和右旋圆偏振光之间切换且光谱动态范围宽的可调激光发射;还实现了具有指定微图案的双相共存和三相共存体系。这些研究成果表明扭曲-弯曲向列相在光子学等领域中具有非常大的应用潜力。

2017 年,Velázquez 和 Reyes 针对切伦科夫辐射,证明了一种基于 N_{tb} 相设备的可行性,该设备可以检测弱天然源或者受污染材料提供的慢电

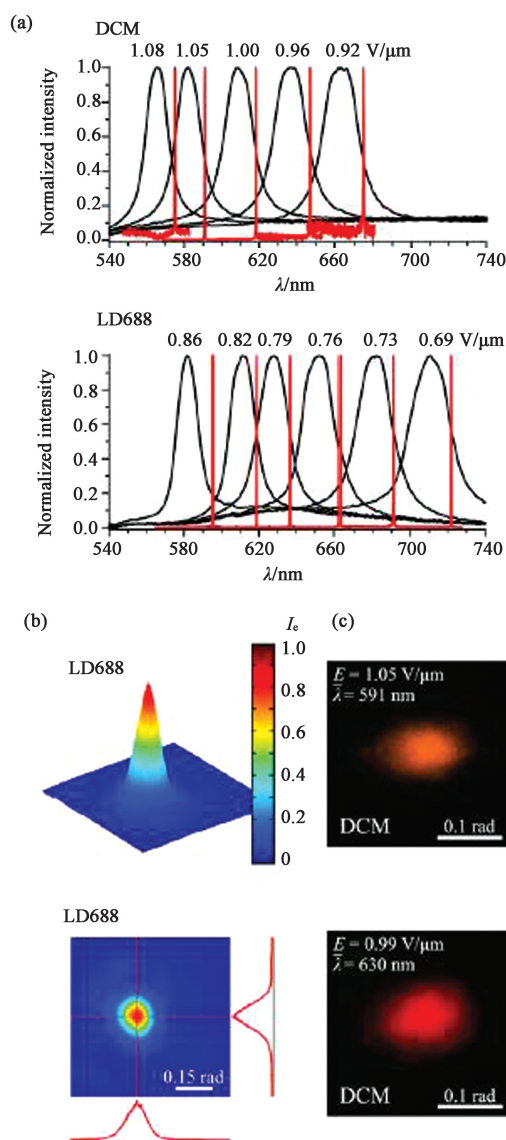


图 14 (a)不同电场下 DCM 染料和 LD688 染料掺杂 CB7CB 混合物的反射带及相关激光线;(b)掺杂 LD688 染料的混合物激光发射光束剖面;(c)在投影屏幕上观察到的 DCM 掺杂混合物的激光发射光束^[84]。

Fig.14 (a) Reflective bands of DCM dye and LD688 dye doped CB7CB mixture and related laser lines under different electric fields; (b) Laser emission beam profile of LD688 dye doped mixture; (c) Observed on a projection screen laser emission beam of DCM doped mixture^[84].

荷粒子的存在^[86]。同年,You 等人首次报道了在大面积上成功地制造了 N_{tb} 相的周期锯齿形图案和试图通过使用偏光显微镜和荧光共聚焦偏振显

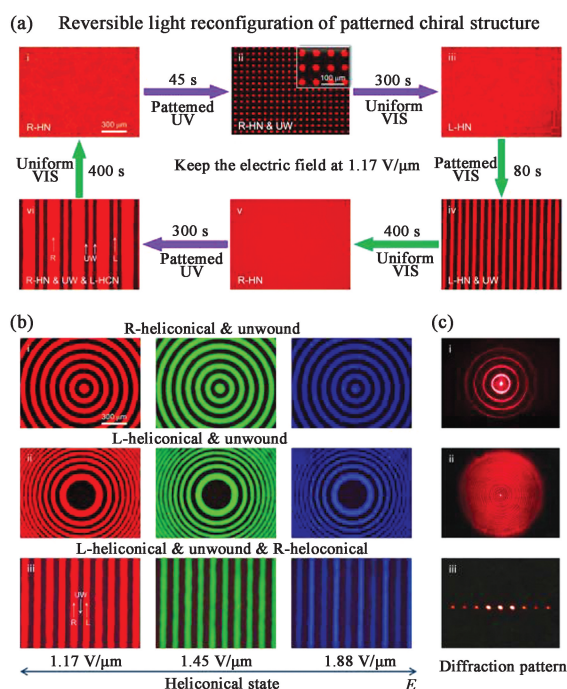


图 15 通过光图案化得到规定分子结构微区的电可调微图案。(a)可逆的光图案化和光擦除；(b)施加不同电场的反射纹理；(c)衍射模式^[85]。

Fig.15 Electric tunable micropatterns with prescribed microregions of molecular architectures by photopatterning. (a) Reversible photopatterning and photoerasing; (b) Reflection textures at different applied electric fields; (c) Diffraction patterns^[85].

显微镜的直接可视化来理解定向^[87]。实验通过简单的表面处理,可以在扭曲-弯曲向列相产生有序的周期性“之”字形,而大面积形成锯齿形图案意味着扭曲-弯曲向列相在光学和图形化的潜在应用中能够起到非常重要的作用。

7 结 论

扭曲-弯曲向列相液晶的特殊结构及性质决定了其特有的性能,在科研人员的共同努力下,已经在其材料特性、相态理论、分子动力学模拟、器件应用等方面取得了一些令人瞩目的成就,但关于扭曲-弯曲向列相的一些机理以及相关理论还不太明确,材料的功能化及其特性还需要进一步拓展和探索,基于这种材料特性的光子器件的研发也远未成熟。因此,对扭曲-弯曲向列相液晶而言,无论是在其实验领域还是理论研究,亦或是其应用领域,存在着非常广阔的发展空间有待科研人员们共同开发。随着科研人员对这种特殊的液晶光学材料——扭曲-弯曲向列相液晶在各方面的深入研究,人们必将对其在各种外场条件下的材料特性及器件性能有更加全面的了解,对其在诸如智能窗、彩色显示等显示领域,以及诸如电调谐激光器、特定外场操控下的几何相位液晶光子学器件等非显示领域的应用价值也是非常值得期待的。

参 考 文 献:

- [1] Meyer R B. Structural problems in liquid crystal physics, Les Houches summer school in theoretical physics [M]. Balian R, Weil G, editor. 1973 Molecular Fluids. New York: Gordon and Breach, 1976: 273-373.
- [2] DOZOV I. On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2001, 56(2): 247-253.
- [3] CESTARI M, DIEZ-BERART S, DUNMUR D A, *et al.* Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1'',7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal [J]. *Physical Review E*, 2011, 84(3): 031704.
- [4] MEYER C, LUCKHURST G R, DOZOV I. The temperature dependence of the heliconical tilt angle in the twist-bend nematic phase of the odd dimer CB7CB [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(2): 318-328.
- [5] JOKISAARI J P, LUCKHURST G R, TIMIMI B A, *et al.* Twist-bend nematic phase of the liquid crystal dimer CB7CB: orientational order and conical angle determined by ¹²⁹Xe and ²H NMR spectroscopy [J]. *Liquid Crystals*, 2015, 42(5-6): 708-721.
- [6] LUCKHURST G R, TIMIMI B A, WELLS N J, *et al.* On orientational order in nematic and twist-bend nematic phases: a ²H-NMR study of binary mixtures of the odd dimer, 1'',9''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) nonane, (CB9CB),

- and the monomer, 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl, (5CB-d₂) [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(13-15): 1913-1928.
- [7] MANDLE R J, GOODBY J W. Order parameters, orientational distribution functions and heliconical tilt angles of oligomeric liquid crystals [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(13): 6839-6843.
- [8] MACH P, PINDAK R, LEVELUT A M, *et al.* Structural characterization of various chiral smectic-C phases by resonant X-ray scattering [J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81(5): 1015-1018.
- [9] FERNANDES P, BAROIS P, WANG S T, *et al.* Polarization studies of resonant forbidden reflections in liquid crystals [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(22): 227801.
- [10] FOLCIA C L, ORTEGA J, ETXEBARRIA J, *et al.* Spontaneous and field-induced mesomorphism of a silyl-terminated bent-core liquid crystal as determined from second-harmonic generation and resonant X-ray scattering [J]. *Soft Matter*, 2014, 10(1): 196-205.
- [11] GLEESON H F, HIRST L S. Resonant X-ray scattering: a tool for structure elucidation in liquid crystals [J]. *ChemPhysChem*, 2006, 7(2): 321-328.
- [12] WANG C, LEE D H, HEXEMER A, *et al.* Defining the nanostructured morphology of triblock copolymers using resonant soft X-ray scattering [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(9): 3906-3911.
- [13] TUMBLESTON J R, COLLINS B A, YANG L Q, *et al.* The influence of molecular orientation on organic bulk heterojunction solar cells [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(5): 385-391.
- [14] ZHU C H, WANG C, YOUNG A, *et al.* Probing and controlling liquid crystal helical nanofilaments [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3420-3424.
- [15] ZHU C H, TUCHBAND M R, YOUNG A, *et al.* Resonant carbon K-edge soft X-ray scattering from lattice-free heliconical molecular ordering: soft dilative elasticity of the twist-bend liquid crystal phase [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(14): 147803.
- [16] SALAMONCZYK M, VAUPOTIC N, POCIECHA D, *et al.* Structure of nanoscale-pitch helical phases: blue phase and twist-bend nematic phase resolved by resonant soft X-ray scattering [J]. *Soft Matter*, 2017, 13(38): 6694-6699.
- [17] BABAKHANOVA G, PARSOUZI Z, PALADUGU S, *et al.* Elastic and viscous properties of the nematic dimer CB7CB [J]. *Physical Review E*, 2017, 96(6): 062704.
- [18] STEVENSON W D, ZENG X B, WELCH C, *et al.* Macroscopic chirality of twist-bend nematic phase in bent dimers confirmed by circular dichroism [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(3): 1041-1047.
- [19] BEGUIN L, EMSLEY J W, LELLI M, *et al.* The chirality of a twist-bend nematic phase identified by NMR spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(27): 7940-7951.
- [20] EMSLEY J W, LELLI M, LESAGE A, *et al.* A comparison of the conformational distributions of the achiral symmetric liquid crystal dimer CB7CB in the achiral nematic and chiral twist-bend nematic phases [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(21): 6547-6557.
- [21] EMSLEY J W, LESOT P, LUCKHURST G R, *et al.* Chiral solutes can seed the formation of enantiomorphic domains in a twist-bend nematic liquid crystal [J]. *Physical Review E*, 2013, 87(4): 040501.
- [22] MEYER C, LUCKHURST G R, DOZOV I. Flexoelectrically driven electroclinic effect in the twist-bend nematic phase of achiral molecules with bent shapes [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(6): 067801.
- [23] GORECKA E, SALAMONCZYK M, ZEP A, *et al.* Do the short helices exist in the nematic TB phase? [J]. *Liquid Crystals*, 2015, 42(1): 1-7.
- [24] SINGH G, FU J X, AGRA-KOOIJMAN D M, *et al.* X-ray and Raman scattering study of orientational order in nematic and heliconical nematic liquid crystals [J]. *Physical Review E*, 2016, 94(6): 060701.
- [25] XIANG Y, JING H Z, ZHANG Z D, *et al.* Tunable optical grating based on the flexoelectric effect in a bent-core nematic liquid crystal [J]. *Physical Review Applied*, 2017, 7(6): 064032.
- [26] VAUPOTIČN, ALI M, MAJEWSKI P W, *et al.* Polarization gratings spontaneously formed from a helical twist-bend nematic phase [J]. *ChemPhysChem*, 2018, 19(19): 2566-2571.

- [27] KRISHNAMURTHY K S, KANAKALA M B, YELAMAGGAD C V, *et al.* Instabilities in the electric Freedericksz state of the twist-bend nematic liquid crystal CB7CB [J]. *Soft Matter*, 2018, 14(26): 5393-5406.
- [28] KLEMAN M, KRISHNAMURTHY K S. Defects in the twist-bend nematic phase: stabilities and instabilities of focal conic domains and related topics [J]. *Physical Review E*, 2018, 98(3): 032705.
- [29] PARTHASARATHI S, RAO D S S, PALAKURTHY N B, *et al.* Binary system exhibiting the nematic to twist-bend nematic transition: behavior of permittivity and elastic constants [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(22): 5056-5062.
- [30] ROBLES-HERNÁNDEZ B, SEBASTIÁN N, DE LA FUENTE M R, *et al.* Twist, tilt, and orientational order at the nematic to twist-bend nematic phase transition of 1',9'-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) nonane: A dielectric, ^2H NMR, and calorimetric study [J]. *Physical Review E*, 2015, 92(6): 062505.
- [31] CUKROV G, GOLESTANI Y M, XIANG J, *et al.* Comparative analysis of anisotropic material properties of uniaxial nematics formed by flexible dimers and rod-like monomers [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(1): 219-231.
- [32] TRBOJEVIC N, READ D J, NAGARAJ M. Dielectric properties of liquid crystalline dimer mixtures exhibiting the nematic and twist-bend nematic phases [J]. *Physical Review E*, 2017, 96(5): 052703.
- [33] VARANYTSIA A, CHIEN L C. Giant flexoelectro-optic effect with liquid crystal dimer CB7CB [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 41333.
- [34] WANG Y, ZHENG Z G, BISOYI H K, *et al.* Thermally reversible full color selective reflection in a self-organized helical superstructure enabled by a bent-core oligomesogen exhibiting a twist-bend nematic phase [J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(5): 442-446.
- [35] LÓPEZ D O, SEBASTIAN N, DE LA FUENTE M R, *et al.* Disentangling molecular motions involved in the glass transition of a twist-bend nematic liquid crystal through dielectric studies [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(3): 034502.
- [36] ROBLES-HERNÁNDEZ B, SEBASTIÁN N, SALUD J, *et al.* Molecular dynamics of a binary mixture of twist-bend nematic liquid crystal dimers studied by dielectric spectroscopy [J]. *Physical Review E*, 2016, 93(6): 062705.
- [37] MERKEL K, WELCH C, AHMED Z, *et al.* Dielectric response of electric-field distortions of the twist-bend nematic phase for LC dimers [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(11): 114908.
- [38] VANAKARAS A G, PHOTINOS D J. Molecular dynamics simulations of nematic phases formed by cyano-biphenyl dimers [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(13/15): 2184-2196.
- [39] TRIPATHI C S P, LOSADA-PÉREZ P, GLORIEUX C, *et al.* Nematic-nematic phase transition in the liquid crystal dimer CBC9CB and its mixtures with 5CB: a high-resolution adiabatic scanning calorimetric study [J]. *Physical Review E*, 2011, 84(4): 041707.
- [40] MIGLIOLI I, BACCHIOCCHI C, ARCIONI A, *et al.* Director configuration in the twist-bend nematic phase of CB11CB [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(41): 9887-9896.
- [41] BACCHIOCCHI C, TAMBA M G, MEHL G H, *et al.* EPR study of the polydomain structure of the twist-bend nematic phase of CB9CB in the bulk [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(13/15): 2109-2120.
- [42] SATAPATHY P, PARTHASARATHI S, RAO D S S, *et al.* Influence of zinc oxide nanorods on an orientationally ordered fluid comprising soft-bent dimers [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2018, 41(5): 116.
- [43] YOU R, PARK W, CARLSON E, *et al.* Nanoconfined heliconical structure of twist-bend nematic liquid crystal phase [J]. *Liquid Crystals*, 2019, 46(2): 316-325.
- [44] CHEN D, NAKATA M, SHAO R F, *et al.* Twist-bend heliconical chiral nematic liquid crystal phase of an achiral rigid bent-core mesogen [J]. *Physical Review E*, 2014, 89(2): 022506.
- [45] MANDLE R J, GOODBY J W. A liquid crystalline oligomer exhibiting nematic and twist-bend nematic mesophases [J]. *ChemPhysChem*, 2016, 17(7): 967-970.
- [46] DAWOOD A A, GROSSEL M C, LUCKHURST G R, *et al.* On the twist-bend nematic phase formed directly

- from the isotropic phase [J]. *Liquid Crystals*, 2016, 43(1): 2-12.
- [47] DAWOOD A A, GROSSEL M C, LUCKHURST G R, *et al.* Twist-bend nematics, liquid crystal dimers, structure-property relations [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(1): 106-126.
- [48] JANSZE S M, MARTÍNEZ-FELIPE A, STOREY J M D, *et al.* A twist-bend nematic phase driven by hydrogen bonding [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(2): 643-646.
- [49] WALKER R, POCIECHA D, ABBERLEY J P, *et al.* Spontaneous chirality through mixing achiral components: a twist-bend nematic phase driven by hydrogen-bonding between unlike components [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(27): 3383-3386.
- [50] WALKER R, POCIECHA D, MARTINEZ-FELIPE A, *et al.* Twist-bend nematogenic supramolecular dimers and trimers formed by hydrogen bonding [J]. *Crystals*, 2020, 10(3): 175.
- [51] PATERSON D A, WALKER R, ABBERLEY J P, *et al.* Azobenzene-based liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(12/13): 2060-2078.
- [52] ANGIOLINI L. Smart light-responsive materials: azobenzene-containing polymers and liquid crystals [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2010, 211(4): 481.
- [53] YELAMAGGAD C V, PRASAD S K, LI Q. Photo-stimulated phase transformations in liquid crystals and their non-display applications [M]//LI Q. *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications*. Hoboken: Wiley, 2012.
- [54] PRASAD S K, MADHURI P L, SATAPATHY P, *et al.* A soft-bent dimer composite exhibiting twist-bend nematic phase: photo-driven effects and an optical memory device [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(25): 253701.
- [55] PATERSON D A, XIANG J, SINGH G, *et al.* Reversible isothermal twist-bend nematic-nematic phase transition driven by the photoisomerization of an azobenzene-based nonsymmetric liquid crystal dimer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(16): 5283-5289.
- [56] LU Z B, HENDERSON P A, PATERSON B J A, *et al.* Liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase. The preparation and characterisation of the α, ω -bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) alkanedioates [J]. *Liquid Crystals*, 2014, 41(3): 471-483.
- [57] ARCHBOLD C T, ANDREWS J L, MANDLE R J, *et al.* Effect of the linking unit on the twist-bend nematic phase in liquid crystal dimers: a comparative study of two homologous series of methylene- and ether-linked dimers [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(1): 84-92.
- [58] PATERSON D A, ABBERLEY J P, HARRISON W T, *et al.* Cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(1): 127-146.
- [59] SEBASTIÁN N, LÓPEZ D O, ROBLES-HERNÁNDEZ B, *et al.* Dielectric, calorimetric and mesophase properties of 1'-(2,4-difluorobiphenyl-4'-yloxy)-9'-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy) nonane: an odd liquid crystal dimer with a monotropic mesophase having the characteristics of a twist-bend nematic phase [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(39): 21391-21406.
- [60] ARAKAWA Y, KOMATSU K, TSUJI H. Twist-bend nematic liquid crystals based on thioether linkage [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(17): 6786-6793.
- [61] STEVENSON W D, ZOU H X, ZENG X B, *et al.* Dynamic calorimetry and XRD studies of the nematic and twist-bend nematic phase transitions in a series of dimers with increasing spacer length [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(39): 25268-25274.
- [62] LONGA L, TOMCZYK W. Twist-bend nematic phase in the presence of molecular chirality [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(13/15): 2074-2085.
- [63] ABBERLEY J P, JANSZE S M, WALKER R, *et al.* Structure-property relationships in twist-bend nematogens: the influence of terminal groups [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(1): 68-83.
- [64] MANDLE R J, GOODBY J W. Optically active bimesogens incorporating branched central spacers [J]. *RSC Ad-*

- vances, 2018, 8(33): 18542-18548.
- [65] ADLEM K, ČOPIČM, LUCKHURST G R, *et al.* Chemically induced twist-bend nematic liquid crystals, liquid crystal dimers, and negative elastic constants [J]. *Physical Review E*, 2013, 88(2): 022503.
 - [66] RIBEIRO DE ALMEIDA R R, ZHANG C, PARRI O, *et al.* Nanostructure and dielectric properties of a twist-bend nematic liquid crystal mixture [J]. *Liquid Crystals*, 2014, 41(11): 1661-1667.
 - [67] MANDLE R J, GOODBY J W. Does topology dictate the incidence of the twist-bend phase? Insights gained from novel unsymmetrical bimesogens [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(51): 18456-18464.
 - [68] MANDLE R J, GOODBY J W. Progression from Nano to macro science in soft matter systems: dimers to trimers and oligomers in twist-bend liquid crystals [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(41): 34885-34893.
 - [69] CHALLA P K, BORSHCH V, PARRI O, *et al.* Twist-bend nematic liquid crystals in high magnetic fields [J]. *Physical Review E*, 2014, 89(6): 060501.
 - [70] MEYER C. Nematic twist-bend phase under external constraints [J]. *Liquid Crystals*, 2016, 43 (13/15): 2144-2162.
 - [71] PARTHASARATHI S, RAO D S S, PALAKURTHY N B, *et al.* Effect of pressure on dielectric and frank elastic constants of a material exhibiting the twist bend nematic phase [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121(4): 896-903.
 - [72] SHAMID S M, DHAKAL S, SELINGER J V. Statistical mechanics of bend flexoelectricity and the twist-bend phase in bent-core liquid crystals [J]. *Physical Review E*, 2013, 87(5): 052503.
 - [73] VIRGA E G. Double-well elastic theory for twist-bend nematic phases [J]. *Physical Review E*, 2014, 89 (5): 052502.
 - [74] KATS E I, LEBEDEV V V. Landau theory for helical nematic phases [J]. *JETP Letters*, 2014, 100(2): 110-113.
 - [75] GRECO C, LUCKHURST G R, FERRARINI A. Molecular geometry, twist-bend nematic phase and unconventional elasticity: a generalised Maier-Saupe theory [J]. *Soft Matter*, 2014, 10(46): 9318-9323.
 - [76] BARBERO G, EVANGELISTA L R, ROSSETO M P, *et al.* Elastic continuum theory: towards understanding of the twist-bend nematic phases [J]. *Physical Review E*, 2015, 92(3): 030501.
 - [77] ZOLA R S, BARBERO G, LELIDIS I, *et al.* A continuum description for cholesteric and nematic twist-bend phases based on symmetry considerations [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(1): 24-30.
 - [78] ZOLA R S, RIBEIRO DE ALMEIDA R R, BARBERO G, *et al.* Behaviour of twist-bend nematic structure under a uniform magnetic field [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2017, 649(1): 71-78.
 - [79] SHIYANOVSKII S V, SIMONÁRIO P S, VIRGA E G. Coarse-graining elastic theory for twist-bend nematic phases [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(1): 31-44.
 - [80] ROSSETO M P, RIBEIRO DE ALMEIDA R R, ZOLA R S, *et al.* Nanometric pitch in modulated structures of twist-bend nematic liquid crystals [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 267: 266-270.
 - [81] FERRARINI A. The twist-bend nematic phase: Molecular insights from a generalised Maier-Saupe theory [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(1): 45-57.
 - [82] MATSUYAMA A. Twist-bend nematic phases in binary mixtures of banana-shaped liquid crystalline molecules [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(4): 607-624.
 - [83] XIANG J, LI Y N, LI Q, *et al.* Electrically tunable selective reflection of light from ultraviolet to visible and infrared by heliconical cholesterics [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(19): 3014-3018.
 - [84] XIANG J, VARANYTSIA A, MINKOWSKI F, *et al.* Electrically tunable laser based on oblique heliconical cholesteric liquid crystal [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(46): 12925-12928.
 - [85] YUAN C L, HUANG W B, ZHENG Z G, *et al.* Stimulated transformation of soft helix among helicoidal, heliconical, and their inverse helices [J]. *Science Advances*, 2019, 5(10): eaax9501.

- [86] VELÁZQUEZ C A, REYES J A. Cherenkov radiation in a twist bend nematic [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2017, 657(1): 167-172.
- [87] YOU R, PATERSON D A, STOREY J M D, *et al.* Formation of periodic zigzag patterns in the twist-bend nematic liquid crystal phase by surface treatment [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(1): 168-176.

作者简介:



余丽红(1997—),女,安徽安庆人,硕士,2019年于华东理工大学获得学士学位,主要从事液晶光学器件相关的研究。E-mail: yulihong526@163.com



郑致刚(1982—),男,浙江宁波人,博士,教授,2009年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事液晶光学材料与应用器件研究。E-mail: zgzheng@ecust.edu.cn



王晓乾(1984—),男,上海人,博士,讲师,2014年于香港科技大学获得博士学位,主要从事液晶微纳结构及光子器件研究。E-mail: xqwang@ecust.edu.cn