

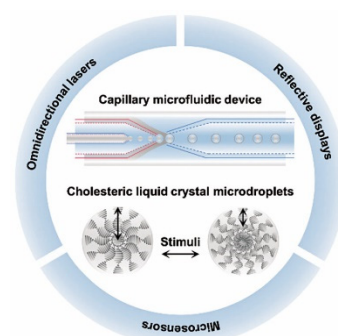
Dynamic Manipulation of Photonic Bandgaps in Cholesteric Liquid Crystal Microdroplets for Applications

Xiaojun Liu¹, Lang Qin^{1,*}, Yanlei Yu^{1,2}

¹ Department of Materials Science, State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China.

² Yiwu Research Institute of Fudan University, Yiwu 322000, Zhejiang Province, China.

Abstract: Cholesteric liquid crystal (CLC) microdroplets, as three-dimensional photonic crystals, exhibit high spatial symmetry. In these microdroplets, LC molecules are aligned parallel to the surface of the spherical geometry, while the helical axes are radially oriented. This symmetrical helical superstructure arrangement forms a Bragg-onion structure within the CLC microdroplets, resulting in selective reflection of a specific wavelength in all directions. Due to their unique angle-independent photonic bandgap (reflection wavelength), CLC microdroplets have emerged as promising optical materials for applications such as omnidirectional lasers, reflective displays, and microsensors. Recently, there has been growing interest in capillary microfluidic technologies, which allow the fabrication of monodisperse and complex CLC microdroplets with regular molecular alignment in a continuous, controllable, and high-throughput manner. This review primarily focuses on CLC microdroplets fabricated using capillary microfluidic technologies. Firstly, the characteristics of capillary microfluidic technology are outlined, along with three important parameters for fabricating CLC microdroplets: inertial, viscous, and interfacial forces. Capillary microfluidic devices typically consist of hydrophilic or hydrophobic tapered capillaries inserted into a square capillary. The principle of immiscible liquids is utilized to select suitable solution systems. By designing the device structures and choosing appropriate solution systems, single, double, triple, and even multiple CLC microdroplets can be fabricated. Secondly, the optical properties of CLCs confined in spherical geometries are discussed. CLC self-organizes into ordered helical superstructures while maintaining fluidity, leading to symmetrical pitch lengths in CLC microdroplets that respond to stimuli. The mechanisms and strategies for tuning the structural colors of CLC microdroplets under varying temperatures, solvents, and light conditions are demonstrated. Additionally, the unique photonic cross-communication between closely packed, monodisperse CLC microdroplets is explained in the context of single, double, or opposite-handedness helical superstructures in CLCs. Furthermore, the review reports on the current and prospective applications of CLC microdroplets in omnidirectional lasers, reflective displays, and microsensors. Various methods for inducing lasing in CLC microdroplets are presented, including distributed feedback resonators, Bragg reflection resonators, and whispering gallery modes. Flexible reflection labels and security labels are generated by incorporating different materials in each layer of the microdroplets or by leveraging the unclonable photonic cross-communication micropatterns observed in hexagonally close-packed CLC microdroplets. The responsive pitch lengths and molecular alignments of CLC microdroplets also make them suitable candidates for colorimetric reporters and optical biosensors. Finally, the review briefly discusses the existing challenges and opportunities in the field of CLC microdroplets, offering a forecast for future developments.



Key Words: Cholesteric liquid crystal; Structural color; Microfluidics; Microdroplets Optical device

Received: May 8, 2023; Revised: June 28, 2023; Accepted: June 29, 2023; Published online: July 7, 2023.

*Corresponding author. Email: qinlang@fudan.edu.cn

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (52173110), Natural Science Foundation of Shanghai (21ZR1405900), and Shanghai Rising-Star Program (22QA1401200).

国家自然科学基金(52173110), 上海市自然科学基金(21ZR1405900)和上海市青年科技启明星计划(22QA1401200)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

胆甾相液晶微球光子禁带的动态调控及其应用

刘晓珺¹, 秦朗^{1*}, 俞燕蕾^{1,2}

¹复旦大学材料科学系, 聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200433

²复旦大学义乌研究院, 浙江 义乌 322000

摘要: 胆甾相液晶微球是空间结构高度对称的三维光子晶体, 能够全方位地选择性反射特定波长的圆偏振光, 具有无角度依赖性的光子禁带, 作为一种新兴的光学材料在全向激光器、反射式显示和微传感器等领域展现出广阔的应用前景。近年来, 毛细管微流控技术的蓬勃发展为连续、可控、高通量地制备结构复杂且分子规则取向的单分散胆甾相液晶微球提供了强有力的支持。本综述重点关注利用毛细管微流控技术制备胆甾相液晶微球的相关研究工作, 首先分析了毛细管微流控装置在设计微球结构中的决定性作用, 阐明了溶液体系的选择与液晶分子取向间的关系以及边界效应对微球尺寸的影响; 随后, 从胆甾相液晶微球的光学特性切入, 介绍了利用温度、溶剂和光等外界刺激调控螺旋结构自组装的原理和策略以及微球之间独有的“光子交叉通讯”现象; 最后, 总结了现阶段胆甾相液晶微球的潜在应用方向并讨论了该材料体系未来面临的挑战。

关键词: 胆甾相液晶; 结构色; 微流控; 微球; 光子器件

中图分类号: O648

1 引言

1987年, John¹和Yablonovitch²分别提出了光子晶体的概念——由两种或多种折射率(介电常数)各异的材料周期性排列而成的结构。自此之后, 有关光子晶体的研究蓬勃发展并延续至今。折射率周期性变化带来的直接结果是产生光子禁带(Photonic bandgap), 其限制特定波长光的传播并将其反射。当光子禁带与可见光波长匹配时, 反射的光可被人眼识别, 呈现饱和度高、颜色绚丽且不易褪色的结构色。

胆甾相液晶(Cholesteric liquid crystals, CLCs)是一种独特的智能“软”光子晶体, 其普遍的制备方法是在向列相液晶中掺杂手性分子。在手性分子的诱导下, 液晶分子自组装排列形成周期性的层状螺旋结构——层内分子沿一定方向平行排列, 相邻层之间沿法线方向旋转一定角度(图1a)。由于液晶分子具有各向异性的折射率, 因此胆甾相液晶的螺旋结构产生光子禁带, 可以选择性地反射与自身螺旋方向相同的圆偏振光³⁻⁵。螺距(Pitch, p)、螺旋方向(Handedness)和螺旋轴(Helical axis)是胆甾相液晶周期结构的特征参数。螺距为层内液晶分子的指向矢偏转 360° 的层间距, 偏转的轴(法线方向)即胆甾相液晶的螺旋轴。指向矢围绕螺旋轴旋转的方向为胆甾相液晶的螺旋方向, 决定了反射光的圆偏振性。胆甾相液晶是一种软物质且分子间存在良好的协同作用, 能够在温度、溶剂和光等外界刺激下改变分子自组装排列的方式调控螺距和螺旋方向, 反馈以反射波长、圆偏振性

等光学性质的变化。此外, 作为液晶材料家族中的一员, 胆甾相液晶在形成周期性螺旋结构的同时保留了液体的流动性, 其自身的几何结构与外界“容器”的封装结构紧密相关。一般的, 封装在平面液晶盒中的胆甾相液晶为一维光子晶体, 仅在厚度方向上具有光子禁带, 所以反射波长具有角度依赖性。同理, 封装在光纤或毛细管中的胆甾相液晶为二维光子晶体, 其反射波长沿长轴方向呈角度依赖。封装在球形结构中的胆甾相液晶为三维光子晶体, 在各个方向上均具有光子禁带, 因此反射波长无角度依赖性(Angle-independent reflection)⁶⁻⁸。

相较于一维和二维光子晶体, 胆甾相液晶微球三维光子晶体提供了更优异的光学性质, 在全向微激光器、反射式显示、化学或生物传感器等领域中具有广泛的应用前景⁹⁻¹⁴。制备胆甾相液晶微球的传统方法是利用机械搅拌将胆甾相液晶分散在与之互不相溶的水相溶液中, 依靠表面张力的作用乳化形成多个微球¹⁵⁻¹⁸。然而, 利用该方法制得的胆甾相液晶微球分子自组装有序性、尺寸以及多级层结构均难以按需调控。为了更好的利用溶液边界效应制备胆甾相液晶微球甚至调控液晶分子在微球内的排列, 近年来研究者们将目光转向了生成乳液微球可控程度更高的毛细管微流控技术(图1b)¹⁹⁻²²。在毛细管微流控装置中, 胆甾相液晶在高速剪切的条件下逐个乳化成球。因此利用毛细管微流控技术可以连续、可控、高通量地制备结构复杂且分子规则取向的单分散胆甾相液晶

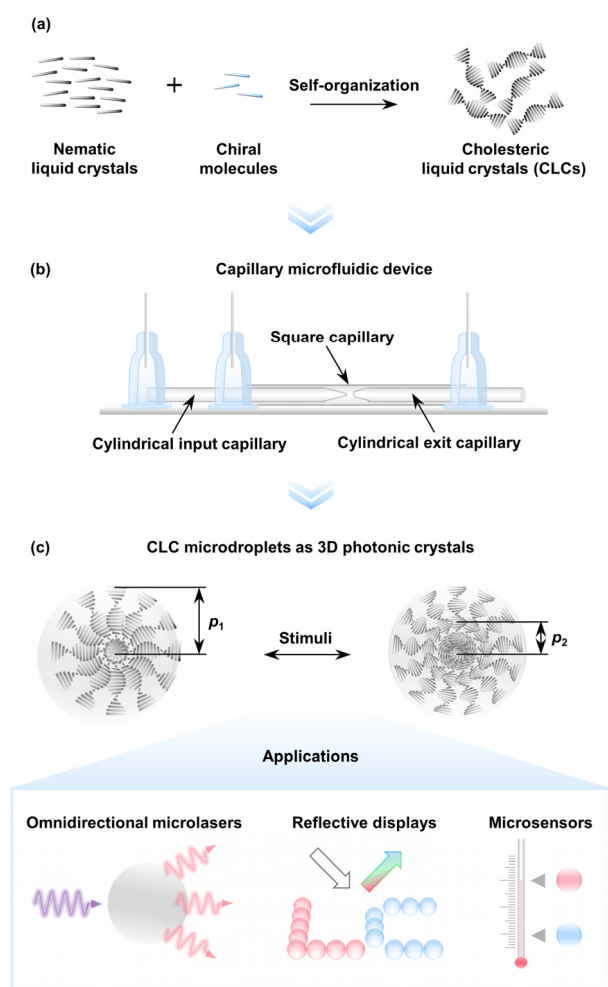


图1 (a)胆甾相液晶的制备方法；(b)毛细管微流控装置的示意图；(c)胆甾相液晶微球三维光子晶体可调的螺旋结构及其应用领域的示意图

Fig. 1 (a) The method for preparing cholesteric liquid crystals (CLCs), (b) schematic illustration to show the capillary microfluidic devices and (c) tunable helical superstructures and applications of the CLC microdroplets as 3D photonic crystals.

微球。其中，胆甾相液晶乳液微球的层结构主要取决于毛细管微流控装置的组装方式，微球的尺寸、单分散性和内部分子排列方式主要取决于溶液体系的选择以及各相溶液的边界效应和流量调控。通过设计胆甾相液晶微球的层结构以及各层的组成，不仅可以封装胆甾相液晶将其作为独立的单元进行加工，还可以在同一个微球中结合螺旋结构不同的胆甾相液晶，甚至通过分别在水相层和胆甾相液晶层中引入其他刺激响应性材料或光学材料拓展微球的功能性，这是以往制备胆甾相液晶材料难以实现的。在此基础上结合胆甾相液晶自身的刺激响应特性调控微球的光子禁带，解密三维空间内分布的螺旋结构变化对调制光波传播

的影响，有望将胆甾相液晶一维光子晶体的潜在应用推广至胆甾相液晶微球中，寻求其作为光学材料的新途径(图1c)²³⁻²⁵。

本综述主要关注利用毛细管微流控技术制备胆甾相液晶微球以及调控其螺旋结构的相关研究工作。首先，分析了毛细管微流控装置组装方式对设计微球层结构的决定性作用，讨论了溶液体系的选择、边界效应的调控和液晶微球尺寸、分子取向间的关系。随后，简要介绍了利用温度、溶剂和光等外界刺激调控胆甾相液晶微球光子禁带的策略。阐述了空间分布高度对称的螺旋结构间独特的“光子交叉通讯”微观光学现象，以及胆甾相液晶的螺距、螺旋方向和溶液环境对该微观现象的影响。最后，总结了胆甾相液晶微球面向全向激光器(Omnidirectional lasers)、反射式显示(Reflective displays)和微传感器(Microsensors)等领域的潜在应用，并讨论了材料体系面临的挑战以及未来的发展方向。

2 微流控技术构筑胆甾相液晶微球

毛细管微流控技术由Weitz首次开创，是一种可控、连续制备乳液微球的有效方法²⁶⁻²⁹，利用其制备胆甾相液晶微球具有装置结构设计灵活、高通量的生成单分散微球、微球的分子取向和尺寸可调等优势，近年来相关研究不断发展³⁰。

毛细管微流控装置大体由同轴嵌套的方形玻璃毛细管和圆形毛细管组成——方形玻璃毛细管在外围用于固定整体结构，圆形毛细管分别从方形毛细管的两端插入(图1b)。其中，圆形毛细管的一端由毛细管控制仪加工成锥形，再打磨成至所需的口径尺寸(数十微米)。灵活地设计毛细管的组装方式，配合相应的溶液体系可以构筑单、双、三甚至多乳液胆甾相液晶微球。通常制备 n 层乳液微球需要 $n + 1$ 相溶液体系，且保证相邻的两相溶液互不相溶。利用不同装置结构配合多种溶液体系制备胆甾相液晶微球的工作总结于表1³¹⁻⁶¹，并分别解释如下。

利用最基础的毛细管微流控装置配合油/水(Oil-in-water, O/W)溶液体系即可制得单乳液胆甾相液晶微球。其中，油相胆甾相液晶作为分散相从圆形毛细管中注入，与其互不相溶的水相溶液作为流动相从圆形毛细管和方形毛细管的空隙中注入。产生单乳液微球的模式主要包含同流聚焦(Coflow)和流动聚焦(Flow focusing)两种²⁷。同流聚焦模式下分散相(胆甾相液晶)和流动相(含有表面活性剂的水溶液)从同一侧(左侧)的毛细管和毛细

表1 毛细管微流控装置构筑多种胆甾相液晶微球
Table 1 Different microfluidic devices for fabricating various CLC microdroplets.

Emulsion templates	Systems	O ₁	W ₁ ^a	O ₂	W ₂	Flow rates (μL·h ⁻¹)	Ref.
Single	O/W ^b	CLC	PVA ^c	–	–	60–100/1000–5000	31–34
		CLC	PVA and SDS	–	–	18–24/1200–5000	35
Double	O/W	CLC and TDI/ IPDI	SDS/PVA	–	–	120/2400-9600	36,37
	O/W/O	CLC	PEGDA	ABILEM 90 in mineral oil	–	28–30/30–36/ 300–360	38,39
		CLC	sodium alginate and Ca-EDTA	ABILEM 90 in mineral oil	–		40
	W/O/W	–	PVA and glycerol/PVA	CLC	PVA and glycerol/PVA	150–300/200–300/ 2000–4000	41,42, 43–52
Triple	O/W/O/W	–	PVA	CLC	SDS and tween 80	3400/300/18000	53
		CLC	PVA and glycerol/PVA	CLC	PVA	120, 150/160, 600/170, 900/3100, 3500	54,55
		1-bromohexadecane	PVA and glycerol	CLC	PVA and glycerol	1300/100/200/6000	56
		CLC	PVA and glycerol	silicone precursor	PVA and glycerol	100, 120/250, 200/250, 300/2500, 3200	57,58
Multiple	O/W	CLC, PG and THF	PVA	–	–	200/5000	59
Janus	O/W	CLC, fluorocarbon oil, and CH ₂ Cl ₂	PVA	–	–	–	60
		CLC, silicone oil, and CH ₂ Cl ₂	PVA	–	–	300/2000	61

^a For all W₁ and W₂, the solvent is deionized water. ^b O/W: oil-in-water single-emulsion droplets, O/W/O: oil-in-water-in-oil double-emulsion droplets, W/O/W: water-in-oil-in-water double-emulsion droplets, O/W/O/W: oil-in-water-in-oil-in-water triple-emulsion droplets.

^c PVA represents polyvinyl alcohol, SDS represents sodium dodecyl sulfate, TDI represents 2,4-tolylene diisocyanate, IPDI represents isophorone diisocyanate, PEGDA represents poly(ethylene glycol) diacrylate, Ca-EDTA represents calcium-ethylenediaminetetraacetic acid, PG represents propylene glycol, which is used as hydrophilic solvent. THF represents tetrahydrofuran, which is used as co-solvent for PG and CLC.

管间的空隙中注入(图2a)。相反,流动聚焦模式下分散相和流动相分别从对侧的毛细管(左侧)和毛细管间的空隙(右侧)注入。相较而言后者提供更强的剪切作用,有利于制备尺寸更小的微球(最小可达1–5 μm)。利用相同的装置配合水/油/水(Water-in-oil-in-water, W/O/W)溶液体系可制备壳层为胆甾相液晶的双乳液微球。其中,最内层的水相溶液从左边的圆形毛细管中注入,胆甾相液晶从同侧圆形毛细管和方形毛细管的空隙中注入,两相溶液同时被右侧空隙中注入的水相溶液分散为双乳液微球(图2b)。反之,若要制备核层为胆甾相液晶的双乳液微球,则应设计水/油/水(Oil-in-water-in-oil, O/W/O)溶液体系。以此类推,当在左侧的圆形毛细管中再同轴嵌套一个毛细管,可以将原本注入溶液的通道从三个拓展至四个,如图2c所示。此时,配合油/水/油/水(Oil-in-water-in-oil-in-water, O/W/O/W)溶液体系能够制备三乳液胆甾相液晶微球。此外,结合特殊的液-液相分离

溶液体系甚至可以构筑超过4层结构的胆甾相液晶微球。

在设计装置结构和选择溶液体系的基础上,调节各相溶液的流量改变边界效应是高通量(每秒最高可达20000次)制备单分散胆甾相液晶微球的关键。决定微球在毛细管微流控装置中生成的重要参数包括雷诺数(Reynolds number, Re)、毛细管数(Capillary number, Ca)和韦伯数(Weber number, We)。其中, $Re \propto \rho v l / \mu$, $Ca \propto \mu v / \sigma$, $We \propto \rho v^2 l / \sigma$, ρ 为流体密度, v 为流体特征流速, l 为特征长度, μ 为流体的粘度, σ 为流体的表面张力系数。简而言之,雷诺数为惯性力和粘性力的比值,毛细管数是粘性力和界面力的比值,韦伯数是惯性力和界面力的比值。正常流量下惯性力较小,微球的产生及尺寸的调控取决于毛细管数,即局部剪切应力引起的界面膨胀和毛细管应变导致的变形阻力间的竞争结果。高流量下惯性力的作用更加明显,因此韦伯数成为主导因素。过高的流量会破坏逐滴

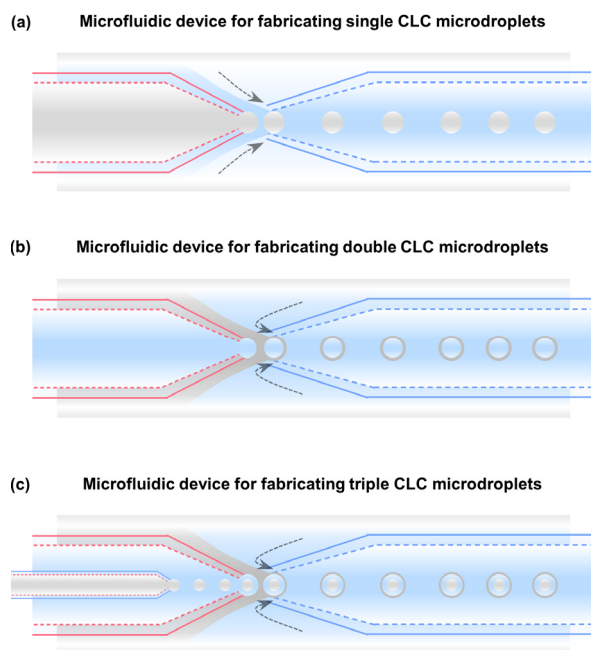


图2 利用毛细管微流控装置制备(a)单、(b)双和(c)三乳液胆甾相液晶微球的示意图

Fig. 2 Schematic illustration for glass-capillary microfluidic devices for fabricating (a) single-, (b) double-, and (c) triple-CLC microdroplets.

产生微球的平衡，形成射流(Jetting)影响微球的单分散性。在保证以滴流(Dripping)的形式制备微球的前提下，适当的控制各相溶液的流量可以调节微球的尺寸在一定范围内规律的变化(数十到百微米)。针对用于分散胆甾相液晶的5–15 wt%聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)水溶液，其流量通常为胆甾相液晶的10–100倍以保证微球稳定连续地生成。此外，溶液体系的选择还会对液晶分子在微球内部的取向产生影响，通常在聚乙烯醇水溶液的作用下液晶分子沿微球表面平行排列，在十二烷基硫酸钠(Sodium dodecyl sulfate, SDS)水溶液的作用下液晶分子沿微球表面垂直排列^{62–64}。

3 胆甾相液晶微球结构色的动态调控

胆甾相液晶的基本特征是选择性地反射特定波长的光呈现多彩的结构色。依据布拉格反射定律 $\lambda = npcos\theta$ (λ 为选择性反射的波长， n 为液晶的平均折射率，通常约为1.6， θ 为光传播方向与胆甾相液晶螺旋轴间的夹角)，调节胆甾相液晶的螺距是改变结构色最直接有效的途径。一方面，由于胆甾相液晶保留了液晶材料本身良好的流动性，其能够在温度、溶剂、光等外界刺激下发生相变改变螺旋结构。另一方面，由于绝大多数胆甾相液晶是在向列相液晶中加入手性分子制得的，因此可以

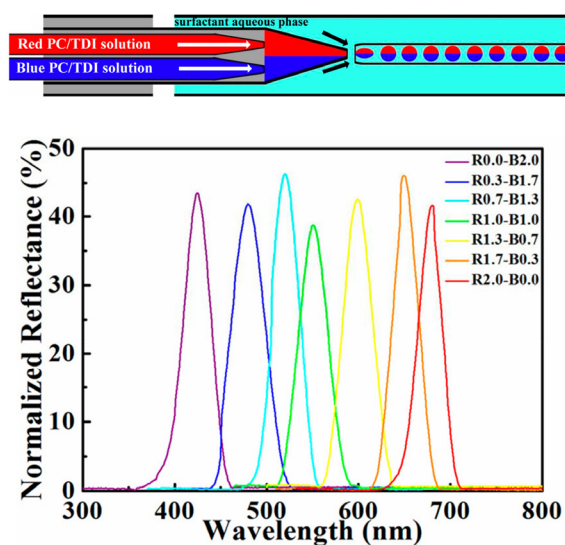


图3 双通道毛细管微流控装置示意图，及利用其构筑结构色不同的胆甾相液晶微球，其中两个通道中分别注入红色和蓝色两种胆甾相液晶，改变二者流量的比例调节手性掺杂剂的浓度³⁶

Fig. 3 Schematic illustration to show the capillary microfluidic device with double channels for fabricating CLC microdroplets with different structural colours. The red and blue CLC mixtures were respectively injected in the device at various flow rates to tune the concentration of the chiral dopant³⁶.

Adapted with permission from Ref. 36, Copyright 2018 American Chemical Society.

在手性分子中引入响应性基团。当手性分子在外界刺激下产生的构型转变传递到整体的胆甾相液晶中，也可以实现螺距的动态调控。

螺旋扭曲力(Helical twisting power, β)是衡量手性分子扭曲液晶形成螺旋结构的参数， $\beta = (cp)^{-1}$ ，其中 c 为手性分子的掺杂浓度。在手性分子浓度不变的前提下，若外界刺激使手性分子的螺旋扭曲力增高，诱导形成的胆甾相液晶螺距减小，对应反射波长蓝移。反之，反射波长红移。依据调节胆甾相液晶螺距的原理，逐个介绍浓度、温度、溶剂和光四种因素对调控微球反射波长的相关工作。

3.1 改变手性掺杂剂浓度调控结构色

根据布拉格反射定律和螺旋扭曲力公式推导可知 $\lambda = n(c\beta)^{-1}$ ，由于手性分子的螺旋扭曲力为材料本身的特性，因而调节螺距最直接的方式是改变胆甾相液晶中手性掺杂剂的浓度。从这一角度出发，Cheng等³⁶设计了多通道毛细管微流控装置，在制备微球的过程中改变手性掺杂剂的浓度调节微球的结构色。如图3所示，作者在原本注入胆甾相液晶的锥形毛细管通道中插入了两个相同的毛

细管，分别注入红色(手性掺杂剂含量少)和蓝色(手性掺杂剂含量多)的胆甾相液晶。改变两个通道中流体的流量调节混合比例，得到一系列手性掺杂剂浓度不同，即螺距不同的胆甾相液晶微球。手性掺杂剂的浓度在最大值和最小值之间变化，最终调节反射波长覆盖从680到425 nm之间的可见光区域。

3.2 改变温度调控结构色

利用温度调节胆甾相液晶微球的结构色主要包括两大机理⁶⁵⁻⁶⁷：(1)手性掺杂剂的螺旋扭曲力随温度变化，伴随发生螺旋或者解螺旋过程，诱导胆甾相液晶的螺距增大或减小，对应反射波长发生红移或蓝移(图4a)；(2)液晶相态发生近晶相和胆甾相间的相转变(Sematic-cholesteric transition, Sm-Ch)。当温度降低时，胆甾相逐渐转变为近晶相，即发生解螺旋过程，诱导螺距增大反射波长红移(图4b)。由于胆甾相液晶结构色的变化往往与相应的温度间存在恒定的对应关系，因而温度响应的胆甾相液晶微球主要用作比色传感器。

Kim等³⁸利用油/水/油溶液体系构筑了结构色随温度变化的双乳液胆甾相液晶微球。将手性掺杂剂S811掺杂在向列相液晶基体BHR59001中，制得结构色随温度变化的胆甾相液晶。借助毛细管微流控技术将该温度响应的胆甾相液晶封装在聚乙二醇二丙烯酸酯水凝胶外壳中。一方面，水凝胶外壳赋予微球良好的力学性能；另一方面，流动的胆甾相液晶内核保留了刺激响应性。将微球分散在水中使其均匀受热，当温度从20 °C升高至88 °C，胆甾相液晶的螺距减小，微球的结构色由初始的绿色红移至红色。然而，该双乳液微球的外壳不利于液晶分子规则排列，随机排列的螺旋轴影响了结构色的观察。

随后，作者在外壳和胆甾相液晶中间引入含有PVA的水相取向层诱导液晶分子规则排列，同时将外壳换成螺旋方向与内核相反的胆甾相液晶网络，制备了三乳液胆甾相液晶微球，在温度响应的基础上叠加圆偏振选择性调节微球的结构色⁵⁴。其中，右手螺旋的内核胆甾相液晶由手性掺杂剂R5011和液晶基体BHR59001组成；左手螺旋的外壳胆甾相液晶网络则是将手性掺杂剂换为S5011，同时引入可聚液晶单体RM257。由于胆甾相液晶仅反射与自身螺旋相同的圆偏振光，因此在右旋圆偏振光下仅能观察到由微球内核决定的结构色。反之，在左旋圆偏光下仅能观察到由微球外壳决定的结构色。在非偏振白光下，微球整体呈现叠加的结构色。例如，当微球的内核和外壳的中心反

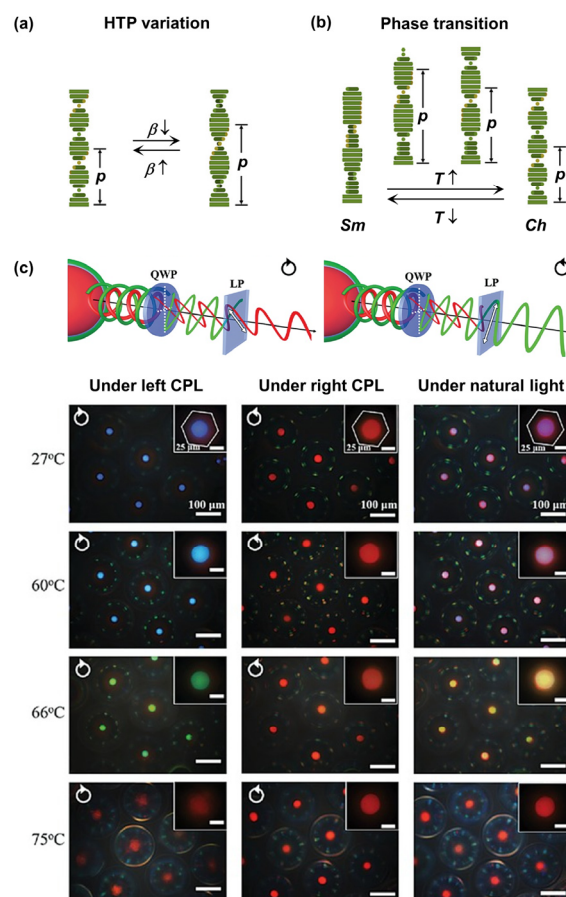


图4 温度响应胆甾相液晶的原理示意图：

(a)液晶相态发生近晶相-胆甾相转变；(b)手性掺杂剂螺旋扭曲力改变⁶⁵；(c)结合入射光的圆偏振性和温度调节胆甾相液晶微球的反射波长，其中QWP、LP和CPL分别代表四分之一波片，线偏振和圆偏振光⁵⁴

Fig. 4 Schematic illustrations to show mechanisms of temperature-responsive CLCs. (a) Sm-Ch transition, (b) temperature-responsive helical twisting power (β)⁶⁵. (c) Tuning reflection wavelengths of the cholesteric microdroplets by combining the handedness of incident circularly polarized light and temperature. QWP, LP and CPL represent quarter-wave plate, linear polarizer, and circularly polarized light respectively⁵⁴.

(c) Adapted with permission from Ref. 54,

Copyright 2017 John Wiley and Sons.

射波长分别为680 nm (红色)和530 nm (绿色)时，微球在非偏振光下呈现两种颜色叠加出的黄色。此外，由于微球内核的胆甾相液晶仍具有流动性，其结构色可随温度升高而红移(同前一工作)，而外壳中聚合物网络固定了螺旋超结构，其结构色不随温度变化。因此，利用温度不仅可以调节内核的右旋圆偏振结构色，同时可以调节非偏振条件下叠加的结构色。如图4c所示，调节三乳液微球内核的

初始结构色为蓝色，外壳的结构色固定为红色(696 nm)。随着温度从27 °C升高至75 °C，内核的结构色从蓝色、绿色逐渐红移至红色(472 nm变至623 nm)，叠加的结构色从品红、黄色变为红色。当温度升至82 °C时，内核的胆甾相液晶转变为各向同性相，此时仅能观察到由外壳反射的左旋圆偏振红色。

3.3 利用溶剂溶胀调控结构色

利用溶剂调节胆甾相液晶的结构色通常发生在螺旋结构被聚合物网络固定的体系中。借助聚合物网络在不同溶剂中溶解度的差异性，改变溶胀程度调控螺距(图5a)。当聚合物网络在良溶剂中时，溶胀程度大，螺距增大反射波长红移。当聚合物网络在不良溶剂中时溶胀的程度较弱，反射波长的移动几乎可以忽略不计。因而，调控溶剂的成分调控聚合物网络的溶胀程度可以改变胆甾相液晶微球的结构色。值得注意的是，基于溶胀调节的

胆甾相液晶螺旋结构其螺旋数量不改变，但分子间距离增大从而使螺距变大。

基于上述原理，Park等⁴¹构筑了体积可变的溶剂响应胆甾相液晶固体微球并调控其结构色。在可聚合液晶单体中引入手性掺杂剂，诱导其形成螺旋超结构；接着，利用毛细管微流控技术制备单分散的胆甾相液晶微球，并在紫外光照射下引发自由基聚合反应固定形成的螺旋超结构；最后洗去微球中不反应的手性掺杂剂，创造溶胀空间。将中心反射为蓝色(460 nm)的微球浸泡在不同的溶剂中，观测其结构色变化。在水、甲醇和乙醇等不良溶剂中，微球结构色几乎不发生变化。然而在甲苯和苯等良溶剂中，微球溶胀增大螺距，反射波长分别红移至562和615 nm。因此，混合水(不良溶剂)和吡啶(良溶剂)，调节其比例可以调控胆甾相液晶微球的结构色。如图5b所示，随不良溶剂含量增加微球中心反射波长蓝移。作者还利用类似的方法构筑了双乳液胆甾相液晶固体微球⁴²。胆甾相液晶壳层的溶胀行为与单乳液微球基本一致。

3.4 利用光敏手性分子调控结构色

相较于温度、溶剂等外界刺激，光具有远程无接触、空间局部操控的优势⁶⁸⁻⁷⁰。胆甾相液晶微球结构色的光调控普遍依赖于光响应的手性分子开关，主要包括偶氮苯类、二芳基乙烯类和分子马达类⁷¹⁻⁷⁸。光照下，手性分子开关发生异构化反应，改变自身的螺旋扭曲力，调节胆甾相液晶的螺距以显示不同的结构色。其中，紫外光下偶氮苯分子发生 $trans-cis$ 异构化反应，通常由与液晶分子结构相似的棒状转变为影响液晶排列的弯曲状，螺旋扭曲力降低，诱导胆甾相液晶的螺距减小反射波长蓝移。在可见光照射下发生相反的过程。类似的，二芳基乙烯分子在紫外光照射下发生闭环反应，改变自身的螺旋扭曲力进而影响胆甾相液晶的反射波长。由于其具有良好的热稳定性，开环反应仅能由可见光驱动，极大程度避免了热回复的弊端。相较于前两者，分子马达类手性分子开关具有更大的空间构型变化，螺旋扭曲力的变化范围更大，不仅可以诱导胆甾相液晶的螺距变化，甚至可以使螺旋方向发生翻转。除了利用单组分手性分子开关调控胆甾相液晶的螺距，还可以引入手性相反的非响应性手性掺杂剂形成双组分体系，利用两种手性分子间的手性竞争调控螺距乃至螺旋方向。光调控胆甾相液晶微球结构色的变化范围相较于其他刺激响应更广，因而在可调谐激光器和反射式显示等领域更具优势。

例如，Li等³¹将二芳基乙烯手性分子开关(图6a)

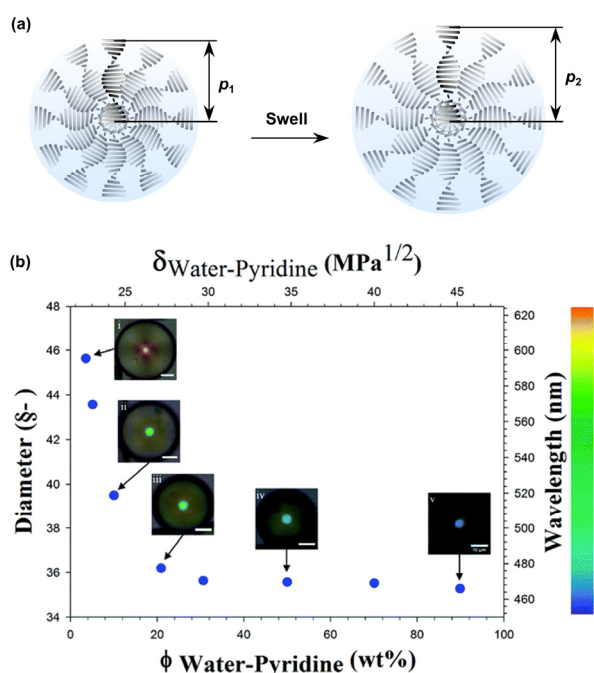


图5 (a)利用溶胀调节胆甾相液晶微球反射波长的示意图；(b)胆甾相液晶微球的直径及其反射波长随吡啶/水混合溶液中水含量增加的变化，其中吡啶和水分别为良溶剂和不良溶剂⁴¹

Fig. 5 (a) Schematic illustration to show the tunable reflection wavelengths in the cholesteric microdroplets based on swelling; (b) The diameters and reflection wavelengths of the CLC microdroplets in pyridine/water mixture change with the water content, where pyridine and water are good and poor solvents⁴¹.

Adapted with permission from Ref. 41, Copyright 2017

Royal Society of Chemistry.

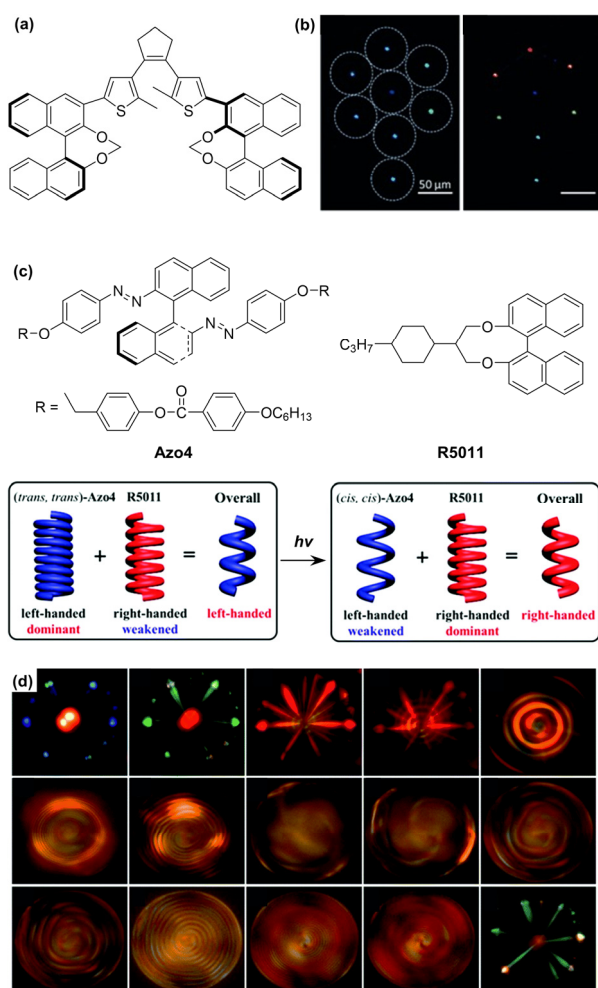


图6 (a)光响应手性分子开关的化学结构式；(b)由8个单分散光响应胆甾相液晶微球组成的花朵图案，以及每个花瓣颜色随不同照射时间的变化³¹；(c)光响应手性分子开关Azo4和手性掺杂剂R5011的化学结构式，以及光驱动手性翻转的原理；(d)胆甾相液晶微球内光学织构在不同光照时间下的偏光显微镜照片³²

Fig. 6 (a) Chemical structure of the light-driven chiral molecular switch; (b) A flower pattern composed with eight monodisperse photoresponsive CLC microdroplets, and the color of each petal changes with different exposure times³¹; (c) Chemical structures of light-driven chiral molecular switch Azo4 and photoinsensitive chiral dopant R5011, and the mechanism of light-driven handedness inversion; (d) POM images to show optical textures in the CLC microdroplets change with different exposure times³².

(b) Adapted with permission from Ref. 31, Copyright 2015 John Wiley and Sons; (c, d) Adapted with permission from Ref. 32, Copyright 2017 Royal Society of Chemistry.

引入胆甾相液晶中，利用外界光源调控胆甾相液晶微球的结构色。初始状态下手性分子开关的螺旋扭曲力为 $104 \mu\text{m}^{-1}$ (mol%)。310 nm紫外光照射下，手性分子开关发生光环化反应，螺旋扭曲力增

大至 $153 \mu\text{m}^{-1}$ ，诱导胆甾相液晶的螺距减小，反射波长蓝移。由于二芳基乙烯基团具有良好的热稳定性，手性分子开关仅在550 nm可见光照射下发生异构化反应的逆向过程。利用光定点调节每个微球的反射波长，作者构筑了每个花瓣和茎颜色各不相同的花卉图案(图6b)。

进一步，作者结合手性相反的光响应偶氮苯类手性分子开关(左旋)和非响应性的联萘手性掺杂剂(右旋)，在调控胆甾相液晶微球结构色的基础上改变了反射波长的圆偏振性(图6c)³²。当胆甾相液晶中手性分子的浓度较低时，可以在偏光显微镜下观察到微球内的周期性结构。调节手性分子的掺杂浓度使胆甾相液晶初始反射波长处于可见光区域，如图6d所示。在365 nm紫外光下，手性分子开关发生异构化反应，螺旋扭曲力从初始 $64.0 \mu\text{m}^{-1}$ (wt%)逐渐降低，诱导胆甾相液晶的螺距增加，微球中心反射波长红移。当螺距增加到微米级别时，微球内可观察到代表左手螺旋的逆时针旋转螺旋线(Counter-clockwise-rotating spirals)。随后，微球内构象依次经历双极向列相构象(Bipolar nematic configuration)和代表右手螺旋的顺时针旋转螺旋线(Clockwise-rotating spirals)的转变。最终手性分子开关达到紫外光稳态时，偶氮苯手性分子开关的螺旋扭曲力降低至 $18.4 \mu\text{m}^{-1}$ ，微球中心呈现出右旋的红色。在460 nm光照下发生相反的过程。

4 胆甾相液晶微球间的光子交叉通讯

随着研究不断深入，胆甾相液晶微球的微观光学特性也引起了研究者的关注。当单分散的平面态胆甾相液晶微球形成六方密堆积排列，光波将在微球间传递形成独特光子交叉通讯(Photonic cross-communication)现象。

2014年，Lagerwall等⁷⁹系统性地研究了单乳液胆甾相液晶微球间的光子交叉通讯，并发现该现象受到胆甾相液晶的螺距、微球的相对位置、溶液环境和光照区域影响。光子交叉通讯主要包括两种传播路径：二次反射(Double reflection)和三次反射(Triple reflection)。其中，二次反射发生在两个相邻微球间，光线传播过程如图7a所示，光线在第一个微球的表面以 45° 反射至第二个微球的表面，再反射回人眼或机器后被识别。三次反射的光线则在相邻微球和溶液-空气界面间传播。入射的光线在第一个微球的表面以小于 45° 的角度反射，反射的光线在溶液-空气界面处发生全内反射至第二个微球的表面，随后重新以垂直于微球的上表

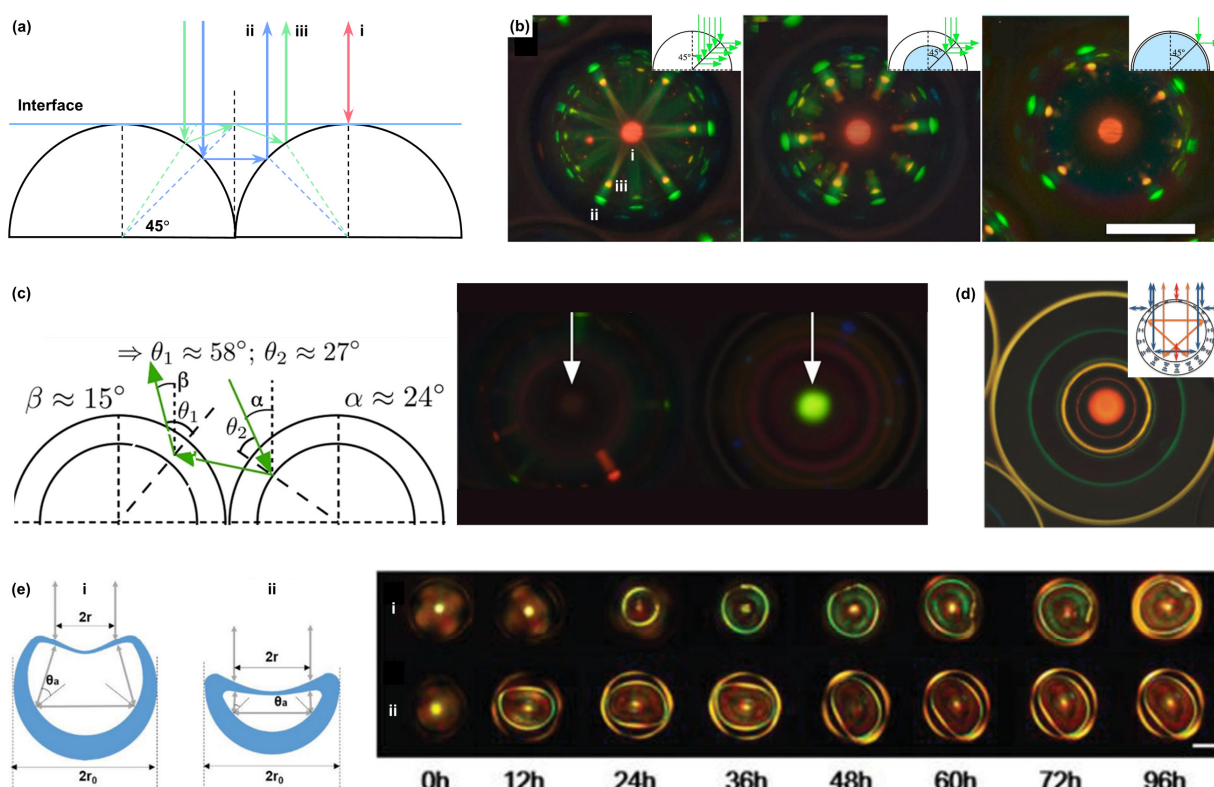


图7 (a)胆甾相液晶微球间光子交叉通讯现象的原理示意图, 其中i、ii和iii分别代表常规反射、二次反射和三次反射; (b)单乳液和双乳液胆甾相液晶微球中光子交叉通讯的偏光显微镜照片, 内嵌图展示了反射角为 45° 时发生微球间反射的区域范围; (c)反射波长不同的双乳液胆甾相液晶微球间光子交叉通讯的原理示意图及偏光显微镜照片⁴³; (d)上方壳层薄、下方壳层厚的双乳液胆甾相液晶微球中环形图案的偏光显微镜照片, 内嵌图展示了光波反射行为⁴⁴; (e)碗形微球中光波反射行为的原理示意图及偏光显微镜照片⁴⁶

Fig. 7 (a) Schematic illustration to show the photonic-communication between CLC microdroplets, where i, ii, and iii represent the normal reflection, double reflection and triple reflection, respectively; (b) POM images to show the photonic-communication in single- and double-emulsion CLC microdroplets, the insets to show the area of internal reflection occurred at 45° ; (c) Schematic illustration and POM images to show photonic-communication between double-emulsion CLC microdroplets with different reflection wavelengths ⁴³; (d) POM image of annular pattern in a double-emulsion CLC microdroplet, of which the shell is very thin at the top and thick at the bottom. The inset shows the reflection behavior ⁴⁴; (e) Schematic illustration and POM images of reflection behaviours in different microbowls ⁴⁶.

(d) Adapted with permission from Ref. 44, Copyright 2018 John Wiley and Sons; (e) Adapted with permission from Ref. 46,

Copyright 2020 John Wiley and Sons.

面方向反射。依据布拉格反射定律, 二次反射和三次反射的结构色相较于中心反射蓝移。对应理论分析, 观测反射波长为646 nm的密堆积胆甾相液晶微球。以某一个微球为例, 其中心呈现垂直微球表面反射的红色, 微球的边缘呈现由二次反射(45°)产生的绿色光斑(456 nm)以及由三次反射($\sim 34^\circ$)产生的黄绿色光斑(535 nm)。改变胆甾相液晶微球的螺距, 其光子交叉通讯的颜色随之改变。例如, 当微球的中心反射波长增加至818 nm时(近红外区), 微球中心不显示结构色, 而靠近微球的边缘呈现对应两种光波反射路径产生的578和678 nm光斑。保持螺距不变, 调节液面和微球上表面的高度, 则全内反射的角度跟着变化, 因而

由水-空气界面处全内反射产生的光斑颜色发生变化。

在理解了单乳液微球中光子交叉通讯现象的基础上, 研究者们开始探索双乳液胆甾相液晶微球中的光子交叉通讯。Lagerwall等⁴³研究了壳层厚度均一的双乳液胆甾相液晶微球中的光子交叉通讯, 并将其与单乳液微球中的光子交叉通讯作对比(图7b)。分子平行取向的单乳液和双乳液胆甾相液晶微球中光子交叉通讯产生的微观反射图案基本没有差别。其中, 单乳液微球中产生连续的二次反射, 因而微观图案表现为“线”; 而双乳液微球中发生二次反射的区域减少, 微观图案表现为“散点”, 且随着壳层厚度减少, 散点清晰度增加。随

后, 作者还探究了中心反射波长不同的双乳液胆甾相液晶微球间的光子交叉通讯。仅当满足一定的入射角度时, 光线传播到相邻微球的非对称位置上重新被反射, 该交叉通讯是非定向性的。如图7c所示, 中心反射波长分别为近红外区域和绿色的相邻双乳液胆甾相液晶微球中, 仅中心反射波长在近红外区的微球边缘有交叉通讯产生的光斑。进一步, Park等^{44,45}分别研究了空间结构不对称的双乳液胆甾相液晶微球中的光子交叉通讯(图7d)。调节核层水相溶液中丙三醇和水的比例, 改变内、外两层间的相对密度, 控制内核在双乳液微球中的相对位置(上浮、居中或下沉)。当内核在双乳液微球的中间或偏向于下方时, 光波的反射主要发生在微球的表面。相反, 当内核浮在双乳液微球的上方时, 壳层的内部还会发生多次连续的选择性反射, 呈现额外的同心彩色环形图案。

基于上述内核偏向于下方的结构(上方壳层薄、下方壳层厚), Li和Chen等⁴⁶利用可聚合液晶单体构筑了“碗形”双乳液胆甾相液晶微球, 并探究了其基于光子交叉通讯产生的微观图案(图7e)。首先利用毛细管微流控技术制备双乳液胆甾相液晶微球, 在紫外光照下引发聚合反应固定周期性螺旋结构, 随后将微球转移到含有NaCl的水溶液中使其在渗透压的作用下收缩形成“碗形”。微球内的微观图案由初始的中心反射转变为环形图案。增加外部水溶液中NaCl的浓度, 提高渗透压, 胆甾相液晶壳层收缩程度加剧, 得到不同的“碗形”结构。“碗形”结构与核层偏向双乳液胆甾相液晶微球下方产生的光子交叉通讯类似, 均为光波在微球内部连续反射产生的环形图案。由于“碗形”结构的收缩程度不同, 其曲率半径不同, 影响产生连续反射的入射光位置, 因而得到的环形图案半径不同。即入射光线和反射光线之间的距离随曲率半径的增加而增加, 与此同时反射波长蓝移。

经由胆甾相液晶反射的光不仅有波长选择性, 还具有圆偏振选择性。因此, 研究者们也探索了胆甾相液晶螺旋方向对光子交叉通讯的影响。Katsonis和Le Gac等⁸⁰探究了左手和右手螺旋胆甾相微球间的光子交叉通讯现象。混合尺寸基本一致的左、右手螺旋的胆甾相液晶微球, 在左旋圆偏振光下, 右手螺旋的胆甾相液晶微球不显示光子交叉通讯图案, 反之亦然。该现象表明光子交叉通讯也具有圆偏振选择性。进一步, 作者借助光调控胆甾相液晶的螺旋结构发生翻转, 对比相同旋向和不同旋向微球间的光子交叉通讯。将左旋的分子马达和右旋的非响应性手性掺杂剂混合, 初始

状态下诱导胆甾相液晶形成左手螺旋。在该左手螺旋的光响应胆甾相液晶微球周围分布右手螺旋的非响应微球。在右旋圆偏振光下, 中心微球不与周围的微球产生光子交叉通讯。随后利用紫外光使分子马达的分子构型发生改变, 螺旋扭曲力减小, 随后向着手性相反的方向增大, 当两种微球的反射波长匹配时出现光子交叉通讯。

5 胆甾相液晶微球的应用

5.1 激光器

胆甾相液晶的周期性介电结构(Periodic dielectric structure)使其具备光子局域效应(Photon localization effects), 能够存储光子并控制光子的传播行为形成能量密度的共振场, 因此在其中引入合适的荧光染料可构筑激光器⁸¹。胆甾相液晶光子禁带区域内为低光子态密度(Density of states), 抑制激光发射。相反, 带边区域光子态密度急剧增大, 且带边的慢光子效应增加了光子的停留时间, 有利于增强发射。因此, 当胆甾相液晶的光子禁带边缘和荧光染料的发射光谱重叠时产生带边激光(Band-edge lasing)。相较于一维光子晶体胆甾相液晶激光器, 胆甾相液晶微球激光器可在三维空间内发射激光, 是构筑激光器更为理想的材料候选。依据荧光染料和胆甾相液晶的分布区域, 可将胆甾相液晶微球激光器分为分布式反馈谐振器(Distributed feedback, DFB)、分布式布拉格反射谐振器(Distributed Bragg reflection, DBR)和回音壁模式激光(Whispering gallery mode, WGM)三种。前者将胆甾相液晶用作有源区域(含荧光染料)的干涉光栅, 后两者将胆甾相液晶用作有源区域外的反射腔镜(Reflection cavity mirrors)。

Mušević等⁸²首次报道了胆甾相液晶微球激光器。在丙三醇溶液中, 利用机械搅拌将掺杂荧光染料的胆甾相液晶分散成15–50 μm的微球。在丙三醇的作用下, 胆甾相液晶微球中液晶分子沿微球表面平行排列, 即螺旋轴沿径向排列, 形成布拉格洋葱光学谐振腔(Bragg-onion optical microcavity, 图8a, b)。通过改变手性掺杂剂的浓度调节胆甾相液晶的光子禁带边缘与发光染料的最大发射峰重叠, 在脉冲激光泵浦下掺杂该染料的微球发射明亮的红色激光(图8c)。此外, 作者发现随着微球尺寸减少, “洋葱”结构的层数减小降低了激光的品质因子, 增大了光学损耗, 因此需要更高的泵浦能量。进一步, 利用温度改变胆甾相液晶微球的螺旋距, 调控光子禁带的带边与荧光染料发光波长重叠的位置, 最终可以实现激光发射波长的调控。在

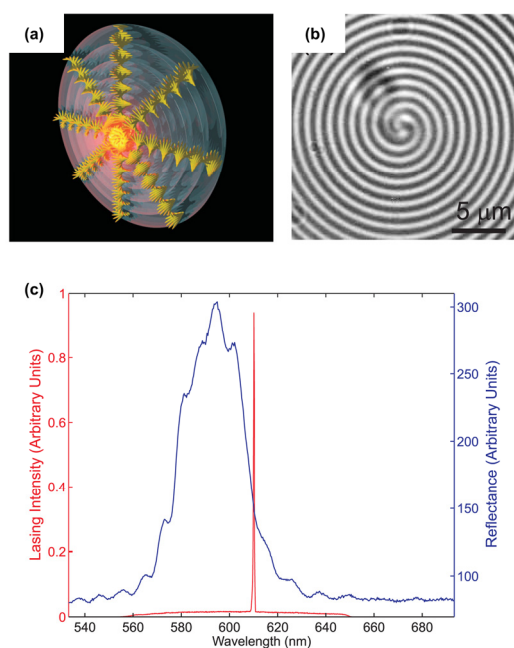


图8 (a)布拉格洋葱谐振腔的示意图；(b)分子平行取向胆甾相液晶微球的扫描电子显微镜照片；(c)胆甾相液晶微球的激光光谱及其反射光谱⁸⁴

Fig. 8 (a) Schematic illustration to show the Bragg onion optical microcavity; (b) SEM image to show the cholesteric microdroplets with parallel surface anchoring; (c) Lasing and reflection spectra of the single cholesteric microdroplets⁸⁴.

此, 微球的激光发射波长调控范围约为35 nm。该工作为利用胆甾相液晶微球构筑三维全向激光器开辟了道路。

在此基础上, 研究者们开始利用毛细管微流控技术制备多种结构的胆甾相液晶微球激光器⁸³⁻⁸⁶。Uchida等⁴⁷制备了核-壳结构的胆甾相液晶双乳液微球, 在核层水相溶液或壳层胆甾相液晶中分别引入荧光染料构筑了不同模式的激光器。首先, 将罗丹明B溶解于核层水溶液中构筑DBR谐振器。在510 nm的脉冲激光激发下, 微球发射619 nm的红色激光。随后, 在壳层胆甾相液晶中加入荧光染料4-(二氰亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃 (4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran, DCM)构筑DFB谐振腔。在450 nm泵浦激光的作用下, 微球在566 nm处发射单模激光(能量集中的单峰), 在640 nm处发射多模激光(多束发射峰的组合)。其中, 单模激光的波长随胆甾相液晶螺距的变化发生改变, 而多模激光的峰值不发生变化。作者推断该多模激光属于WGM激光, 与胆甾相液晶光子禁带无关。随后, 作者利用渗透压调节双乳液胆甾相液晶微球内核的尺寸, 深入探究了影响DBR模式激光谐振

器的因素⁴⁸。将CaCl₂电解质引入微球外部的水相溶液中增加环境的渗透压, 在渗透压的作用下乳液微球核层的水逐渐流出, 导致核层直径从350 μm减小到约70 μm。与此同时, 外壳的胆甾相液晶的螺距(光子禁带)保持不变, 不影响激光发射波长。初始状态下, 微球激光器的激光阈值为19 nJ, 随着内核直径逐渐减小激光阈值减小, 最终降低至2.9 nJ。作者推测该现象产生的原因在于核层的收缩不仅减小了激光腔体的长度, 同时有助于抑制光学损耗(optical loss)。

Reichmanis等⁵⁶利用三线态-三线态湮灭上转换体系 (Triplet-triplet annihilation-based photon upconversion, TTA-UC)构筑了DBR模式的三乳液胆甾相液晶微球谐振器。为了保证TTA-UC体系的能量高效转移, 微球谐振器应满足两个要求: (1) TTA-UC体系分散在低粘度的溶液中; (2)隔绝外界氧环境, 避免单线态氧猝灭现象。因此, 作者借助毛细管微流控技术构筑了三层结构的微球。微球的内核为分散TTA-UC的油相溶液(1-溴十六烷), 其在600-650 nm波长的光激发下发射470-600 nm的光。光引发聚合的胆甾相液晶网络作为外壳, 用作光学谐振腔的同时避免内核溶液与氧接触。进一步, 利用含有PVA的水相层分隔内外两相溶液。调节外壳胆甾相液晶的光子禁带至560 nm, 使其满足带边激发的条件, 最终制得发射青色荧光(510 nm)的微球激光器。

除了上述研究单激发模式的微球激光器外, Chen等⁵⁵分别在三乳液胆甾相液晶微球的液晶相核层和壳层引入不同的荧光染料, 尝试构筑结合DFB和WGM的双模式微球激光器(图9a)。其中核层胆甾相液晶为左手螺旋, 引入荧光染料DCM; 壳层胆甾相液晶为右手螺旋, 引入荧光染料PM567; 借助含有PVA的水相取向层分隔内外两相液晶溶液。改变入射光圈的直径, 调控泵浦激光和微球激光器间的空间耦合, 可以得到三种模式的激光(图9b, c)。利用毛细管微流控技术制备的三乳液微球直径约为265 μm, 外壳厚度约为14 μm。当光圈直径为1.2 mm时, 微球的外壳仅有少部分被泵浦激光覆盖, 激光模式主要由外壳的带边激发决定, 仅发射562.4 nm的激光。当光圈直径增加到4.5 mm时, 内核、外壳的DFB以及WGM激光同时存在。此时除了562.4 nm的激光发射波长, 还出现了由内核带边激发决定的627.5 nm激光峰, 以及在壳层和核层与水相层边界处由连续的全内反射引起的606 nm处激光峰。且由于内、外层胆甾相液晶的螺旋方向相反, 因此发射的激光分别为左手

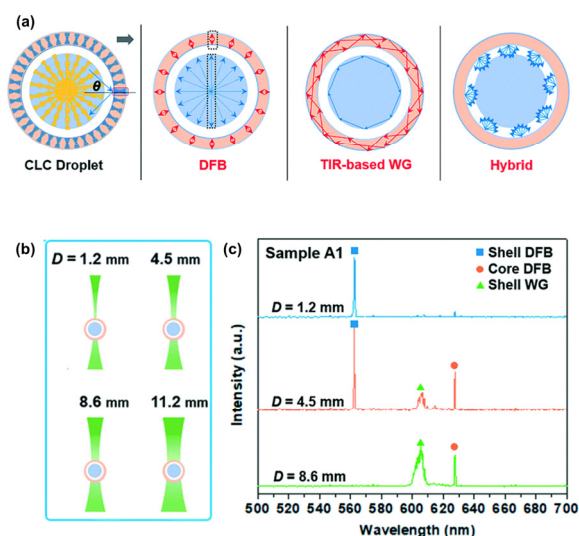


图9 (a)具有多种激光模式的三乳液胆甾相液晶微球示意图;不同直径泵浦激光照射在胆甾相液晶微球上的示意图(b)及其对应的激光发射光谱(c)⁵⁵
Fig. 9 (a) Schematic illustration to show the triple-emulsion CLC microdroplets with different laser modes; The schematic illustration of the pumping laser with different diameters irradiated on the CLC microdroplets (b), and the corresponding emission spectra (c)⁵⁵.

Adapted with permission from Ref. 55, Copyright 2019

Royal Society of Chemistry.

和右手螺旋。随着光圈直径进一步增大至8.6 mm甚至更大时(11.2 mm),壳层的带边激光峰消失而WGM激光增强,这是因为耦合面积增大,WGM激光从泵浦能量中竞争到了更多的能量,抑制了壳层的带边激发。类似地,作者发现除了改变泵浦激光的直径外,调节胆甾相液晶层的厚度也可以影响激光模式⁴⁹。将壳层为胆甾相液晶的双乳液微球放入含有NaCl的水溶液中,在渗透压的作用下核层中的水分子向外流出,微球整体尺寸逐渐减小而壳层变厚。此时,在相同直径泵浦激光的激发下覆盖的壳层面积增大,原本仅发射WGM激光的微球附加产生DFB激光峰,实现激光模式的调控。上述可在单一DFB模式和DFB/WGM双模式间切换的微球激光器为设计集成化微型激光器拓展了新思路。

此外, Kim和Lee等⁵⁹创造性地提出了利用液-液相分离构筑可发射双波长激光的多光子禁带胆甾相液晶微球激光器。首先,制备含有液晶、亲水溶液丙二醇和共溶剂四氢呋喃三元混合物,并在其中溶解手性掺杂剂。由于分散相和连续相间的物质交换诱导微滴发生相分离,因此可以制得多层乳液微球。以制备5层胆甾相液晶微球为例(图10a):混合42.4 v/v%胆甾相液晶、15.9 v/v%丙二醇

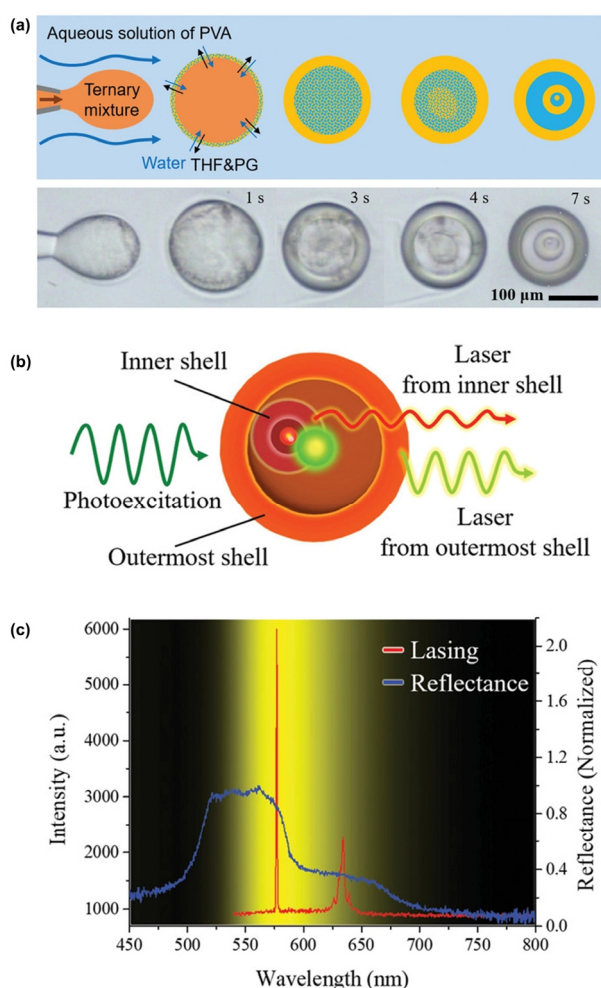


图10 (a)利用液-液相分离构筑5层胆甾相液晶微球的示意图及偏光显微镜照片;(b)基于微球最外层和内层胆甾相液晶壳层发射两种波长激光的示意图;(c)胆甾相液晶微球的反射光谱和激光发射光谱⁵⁹
Fig. 10 (a) Schematic illustration and POM images to show the fabrication of the CLC microdroplets with five layers by liquid-liquid phase separation; (b) Schematic illustration to show the lasing at two different wavelengths from the outermost and inner shells of the CLC microdroplets; (c) Emission and reflection spectra of the CLC microdroplets⁵⁹.

Adapted with permission from Ref. 59, Copyright 2020

John Wiley and Sons.

和41.7 v/v%四氢呋喃制备三元混合溶液。由于丙二醇和四氢呋喃均与水混溶,微球形成的过程中丙二醇和四氢呋喃不断从微球内部流出,含有PVA的水溶液不断向微球内部流入。该物质交换过程在界面处进行,形成了富含胆甾相液晶的最外层壳层并将其余溶液包裹在内部。由于流出相较流入相占优势,因此物质交换初期微球收缩。随着胆甾相液晶外壳逐渐增厚,物质交换被抑制使得微球不再收缩。此时微球的内部为丙二醇、四氢

呋喃、水和胆甾相液晶四元混合物，继续发生与前一步类似的相分离过程，直到丙二醇和水的含量不足以再次发生液-液相分离，最终形成5层胆甾相液晶微球。由于在液-液相分离过程中，手性掺杂剂不均匀分配，从内至外逐渐增加，导致形成的胆甾相液晶光子禁带逐渐蓝移。5层微球含有3种不同的光子禁带，反射波长分别为绿色、红色和近红外区域。若初始反射波长为蓝色，则其内部的另外两层胆甾相液晶分别显示绿色和红色。改变三元混合物的组分含量能够调控相分离过程，获得1-5层的胆甾相液晶微球。利用缺少丙二醇和四氢呋喃的三元混合物仅能制备出单乳液胆甾相液晶微球；若胆甾相液晶的含量降低至0.809，丙二醇和四氢呋喃的含量增加值0.010和0.181，可制得双乳液微球；增加丙二醇和四氢呋喃的含量至0.042和0.317，得到三乳液微球；进一步增加二者的含量则可制备4层或5层微球。然而，当丙二醇和四氢呋喃的含量增加至0.159和0.417时，物质交换的速率过快无法形成乳液微球。利用5层乳液微球具有多种光子禁带的特质，作者将荧光染料DCM引入胆甾相液晶中，在532 nm泵浦激光激发下，同时发射576.9和634.2 nm的激光，分别与最外层胆甾相液晶的长波长带边和中间层胆甾相液晶的短波长带边重叠(图10b, c)。

随着对胆甾相液晶微球激光器的了解不断深入，研究者们开始尝试借助温度、光等外界刺激调节激光发射波长。Chen等⁵⁰制备了温度响应的胆甾相液晶双乳液微球激光器。其中胆甾相液晶由手性掺杂剂S811, E7和荧光染料DCM组成。在532 nm泵浦激光激发下，随温度从28 °C升高至32 °C，微球中胆甾相液晶的螺距减小，诱导带边激光的发射波长从637 nm蓝移至590 nm。此外，将Fe₃O₄磁性纳米颗粒引入水相核层中赋予微球磁控运输能力。施加合适的磁场可以灵活地调控微球激光器的位置。

Kim等⁵⁷利用硅胶外壳封装掺杂荧光染料PM597的温度响应型胆甾相液晶，同时在内外两层中引入PVA取向层，构筑了三乳液微球激光器。在532 nm泵浦光照射下，微球发射586.6 nm激光(胆甾相液晶的带边波长为583 nm)。激光的半峰宽低至0.61 nm，品质因子(Q-factor, $\lambda/\Delta\lambda$)达960，与二维平面内规则取向的胆甾相液晶发射的激光质量相当。改变温度调节胆甾相液晶的螺距，诱导激光波长发生变化。如图11a, b所示，随温度从18 °C升高至34 °C，微球中心反射颜色从红色逐渐变为绿色。其中，温度范围为18-21.5 °C时，激光发生

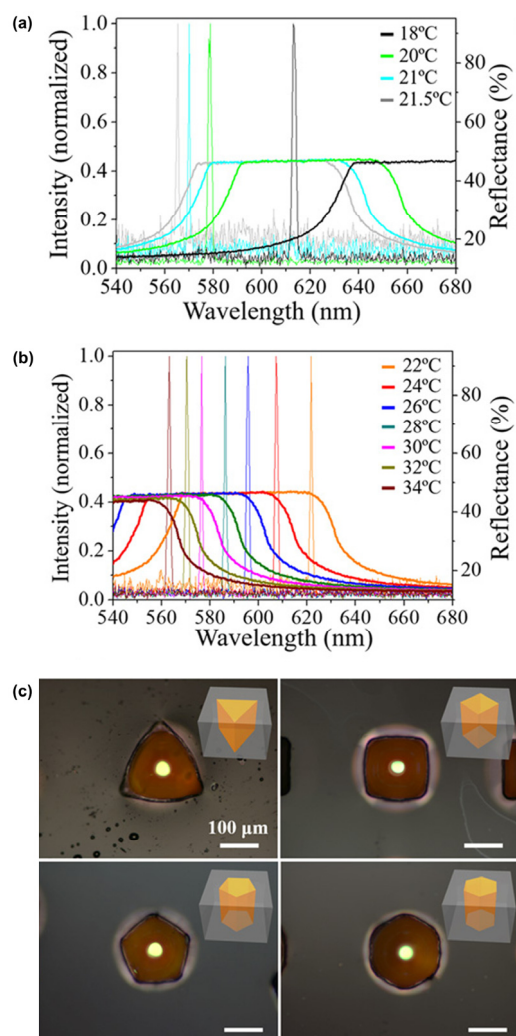


图11 胆甾相液晶微球反射波长及激光发射波长随温度的变化: (a)温度区间为18到21.5 °C; (b)温度区间为22到34 °C; (c)限制在不同多边形孔洞中胆甾相液晶微球激光器的光学显微镜照片⁵⁷
Fig. 11 Emission and reflection spectra of the CLC microdroplets change with temperature in the range of 18 to 21.5 °C (a), and range of 22 to 34 °C (b); (c) OM images of the CLC microdroplet lasers confined in the different polygonal holes⁵⁷.

在短波长带边处，激光波长从613.0 nm变至565.3 nm; 温度超过22 °C时，激光发生在长波长带边处，激光波长从621.7 nm变至563.2 nm。特别是，弹性的硅胶壳层赋予了微球激光器良好的塑形能力，设计激光器的形状可以改变激光方向。作者尝试将微球激光器嵌入多边形孔洞中，构筑了三角形、矩形、五边形和六边形的激光器(图11c)。在垂直于“微球”顶部，底部和“平面侧边”的方向均可发射激光。

Li等⁵¹将光响应手性分子开关和荧光染料引入胆甾相液晶，将其作为外壳构筑光调控微球激

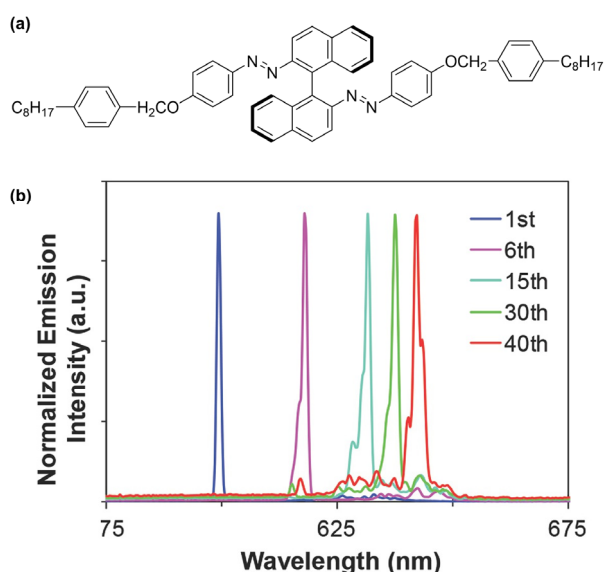


图12 (a)用于调控胆甾相液晶微球激光器反射波长的光响应手性分子开关；(b)光响应胆甾相液晶微球激光器激光波长随光照次数增加的变化⁵¹

Fig. 12 (a) Chemical structure of the light-driven chiral molecular switch, which is used to tune the reflection wavelengths of the CLC microdroplet lasers; (b) Variation of laser emission in the photoresponsive CLC microdroplet lasers after pumping different times⁵¹.

Adapted with permission from Ref. 51, Copyright 2014

John Wiley and Sons.

光器。光响应手性分子开关(图12a)在向列相液晶E7中具有较高的初始螺旋扭曲力($198 \mu\text{m}^{-1}$, wt%), 并能够在530 nm光照下发生光致异构化反应降低其螺旋扭曲力($175 \mu\text{m}^{-1}$, wt%), 调节胆甾相液晶的反射波长从560 nm红移至640 nm。将530 nm激发的荧光染料DCM掺杂在胆甾相液晶层中构筑微球激光器。由于引发手性分子开关发生异构化转变的激发波长与泵浦激光的波长一致, 因此可以利用530 nm调控微球的激光发射波长。激光的发射波长和胆甾相液晶反射波带的长波长带边相当, 属于带边激光。初始状态下, 微球发射596.6 nm的激光。随着胆甾相液晶的反射波长红移, 激光发射波长逐渐红移至约640 nm(图12b)。在黑暗条件下放置12 h, 手性分子开关发生热回复, 相应的激光发射波长恢复初始状态。值得注意的是, 若刺激光源的能量较高, 胆甾相液晶光子禁带的变化来不及影响激光的发射波长, 最终仅能观察到初始状态下的激光发射。该现象在一定程度上限制了光调控微球激光器的发展。

5.2 反射式显示

相较于一维光子晶体, 胆甾相液晶微球三维光子晶体具有高度对称的空间结构, 呈现无角度

依赖性的结构色。此外, 每个微球可作为独立的显色单元, 也为胆甾相液晶的图案化提供了新的思路。利用上述特性研究者们尝试实现胆甾相液晶微球的图案化, 并探索其在柔性反射式显示、光学防伪等反射式显示领域中的应用。

Kim等³⁷利用界面处的原位缩聚反应制备了聚氨酯壳层封装的胆甾相液晶微球, 并将其封装在柔性聚二甲基硅氧烷孔洞阵列模版中构筑图案。将少量(3–5 wt%)异佛尔酮二异氰酸酯和胆甾相液晶混合, 利用流动相10 wt% PVA水溶液剪切形成单分散的微球。在微球和流动相的界面处异佛尔酮二异氰酸酯和PVA发生缩聚反应形成聚氨酯外壳。结合光刻技术和蚀刻技术, 作者制备了含有孔洞阵列的聚氨酯弹性体模版。模版中每个孔洞的直径比微球平均直径大10%, 深度是微球高度的115%, 确保每个孔洞中仅能容纳一个微球。选择性地将结构色不同的微球填入孔洞可以构筑阵列图案。进一步, Kim等⁵⁸利用弹性硅胶聚合物封装胆甾相液晶制备了三乳液胆甾相液晶微球, 并将其封装在硅胶膜中构筑图案(图13a)。在聚合物壳层和胆甾相液晶核层间引入PVA水溶液取向层, 一方面确保液晶分子沿微球表面平行排列形成平面态, 提高微球的光学性质呈现明亮的结构色; 另一方面, 由于取向层的存在, 拓宽了外壳聚合物的选择范围, 有助于提高微球的力学性能便于加工图案。

相较于利用机械摩擦等方法将微球沉积在阵列模版(沟槽或孔洞)中构筑图案的方法, Chen等⁵²提出了利用磁场“书写”图案的策略。将水溶性 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒引入含有PVA的水相内核中, 构筑外壳为胆甾相液晶的双乳液微球。在“磁性笔”的吸引下, 微球沿着“磁性笔”经过的路径形成图案——大写的英文字母“L”和“C”(图13b)。这种借助磁场构筑图案的方法具有可重构性, 为胆甾相液晶微球在反射式显示领域的应用提供新思路。

除了上述从加工性的角度出发, 初步实现胆甾相液晶微球的图案化, 研究者们也尝试从功能性的角度出发, 拓展胆甾相液晶微球在反射式显示领域的实际应用。依赖于胆甾相液晶结构色独特的圆偏振性, Kim等³³制备了左手和右手螺旋的胆甾相液晶微球($80 \mu\text{m}$), 并尝试利用其构筑防伪标签(图13c)。由于引入了可聚合的液晶单体, 制得的胆甾相液晶微球具有优异的力学性能。在20 kPa的压力作用下微球内部仍能保持良好的螺旋结构, 可利用机械摩擦的方法构筑图案。选择性地

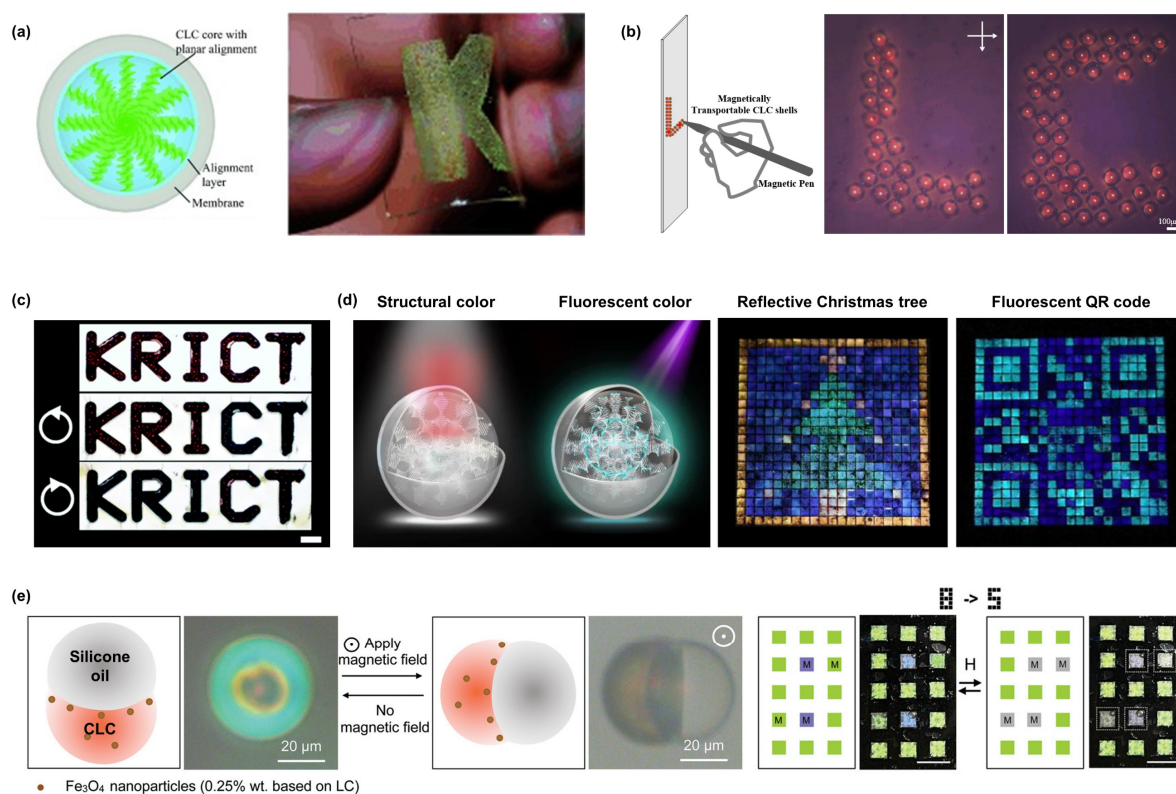


图13 (a)硅胶膜封装的三乳液胆甾相液晶微球结构示意图, 以及利用该微球构筑的图案化柔性光子晶体薄膜⁵⁸; (b)利用磁场调控双乳液胆甾相液晶微球的位置书写英文字母的示意图及偏光显微镜照片⁵²; (c)“KRICT”图案在非圆偏振光、左旋和右旋圆偏振光照射下的偏光显微镜照片³³; (d)白光下显示结构色, 紫外光激发下显示荧光色的胆甾相液晶微球示意图, 以及利用该微球构筑含有反射圣诞树和荧光二维码双色标签的照片³⁴; (e) Janus微球的结构示意图及其在磁场下改变微球方向的偏光显微镜照片。利用该Janus微球编码信息, 初始状态下呈现数字“8”并在施加磁场后变为“5”, 其中M表示该区域内的微球具有磁性⁶⁰

Fig. 13 (a) Schematic illustration to show the structure of the triple emulsion encapsulated by silicone rubber, and the photograph of the flexible photonic film fabricated by the triple emulsions⁵⁸; (b) Schematic illustration to show positioning cholesteric microshells by a magnetic pen and POM images of the microshells arranged into English letters⁵²; (c) POM images of the “KRICT” illuminated by non-, left- and right-handed circularly-polarized light³³; (d) Schematic illustration to show cholesteric microdroplets with structural color under white light and fluorescent color upon UV irradiation, and photographs to show the geminate label with reflective “Christmas tree” and fluorescent QR code created by the microdroplets³⁴; (e) Schematic illustration and POM images to show the magnetic field-induced reorientation of a single Janus droplets. Right photographs to show the Janus droplets for data encryption, which exhibits “8” at initial state and switches to “5” when the magnetic field is applied. M in the schemes denotes the magnetic field-responsive Janus droplets⁶⁰.

(a) Adapted with permission from Ref. 58, Copyright 2015 John Wiley and Sons; (c) Adapted with permission from Ref. 33, Copyright 2017 Royal Society of Chemistry; (e) Adapted with permission from Ref. 60, Copyright 2022 John Wiley and Sons.

将螺旋方向不同的微球填入模具中, 在左旋圆偏振光下, 仅填充了左手螺旋的胆甾相液晶微球的区域显示图案, 反之亦然。

Yu等³⁴将荧光性质引入胆甾相液晶微球中, 制备了结构色可调、荧光色不变的“双色”微球, 构筑了反射和荧光模式下携带完全不同信息的防伪标签(图13d)。将荧光性质引入胆甾相液晶的关键在于避免传统荧光分子在液晶中溶解性差和聚集诱导荧光猝灭的问题。作者基于氨基取代乙烯基

苯设计了一种与液晶分子结构相似的新型荧光分子($\lambda_{em} = 480 \text{ nm}$), 其在固体和溶液状态下均具有较高的量子效率($\Phi_{THF} = 85.7\%$, $\Phi_{Solid} = \sim 100\%$), 因此在液晶基体E7中掺杂非常少量的荧光分子(仅为0.025 wt%)就能获得荧光液晶基体。同时, 极低的掺杂量并不影响液晶基体的物理性质, 为制备荧光胆甾相液晶提供了有利条件。利用毛细管微流控技术将得到的荧光胆甾相液晶制备成尺寸均一且分子规则取向的“双色”微球, 其呈现出无

角度依赖性的结构色, 并保留稳定的荧光性质。密堆积的微球不仅存在反射模式下的光子交叉通讯现象, 同时呈现独特的“荧光通讯”图案。选择性地将结构色不同的荧光或非荧光胆甾相液晶微球填入方格阵列中构筑双重标签, 利用反射图案隐藏荧光图案。标签在白光下呈现多彩的结构色圣诞树图案, 在紫外光下呈现青色的荧光二维码。该功能是单一荧光分子或光子晶体难以实现的功能, 为保护真实信息提供了一种新的防伪材料, 有望提高防伪力度并推动防伪技术领域的发展。

Yang等⁶⁰利用相分离的方法制备了Janus结构的磁响应胆甾相液晶微球, 并展现了其在编码信息领域的应用。在胆甾相液晶中加入少量 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒, 并将其与硅油同时溶解在二氯甲烷溶液中。借助毛细管微流控技术使该油相混合溶液在PVA水溶液的作用下剪切分散成乳液微球。随着二氯甲烷溶剂挥发, 胆甾相液晶和硅油发生相分离形成Janus结构的乳液微球, 由于硅油的密度较轻, 因而初始状态下胆甾相液晶处于微球的下方。借助磁场可以调换微球中硅油和胆甾相液晶的相对位置使胆甾相液晶处于上方, 撤去磁场后微球回复初始状态。在白光下, 当Janus微球上方为胆甾相液晶时, 仅中心呈现结构色(占整个圆面积的5%)。而当硅油在上方时, 呈现带状的同心彩色圆环, 大约占整个圆面积的70%, 且颜色相较于胆甾相液晶中心反射波长蓝移(图13e)。该现象的产生归因于硅油/CLC弯曲界面处的内反射。弯曲的界面使硅油的透镜效应(lensing effect)和胆甾相液晶的布拉格反射发生耦合。此外, 当白光照射至硅油和胆甾相液晶的交界处时(赤道线)无反射颜色。因此, 结合磁响应和非磁响应的Janus胆甾相液晶微球, 在磁场的作用下调控微球的方向, 进而利用硅油朝上的微球和无反射的微球间颜色的对比实现信息编码。

最近, Lagerwall等⁸⁷尝试性地探索了利用机器检测并读取胆甾相液晶微球编码的信息。作者设计了一种用于读取胆甾相液晶微球标签的装置, 通过同时分析胆甾相液晶微球反射光的左、右旋圆偏振信息读取图像。该装置由一个分光器、两个圆偏振器(右手螺旋)和两个连接到电脑的USB摄像头。两个摄像头在分光器的两个正交面方向。分光器的输入光圈朝向要分析的标签, 当标签反射出的光为右旋圆偏振光时, 被第一个相机接收, 反之被第二个相机接收, 结合两个相机接收的图像分析模拟出实际图像。进而, 作者尝试解决了当微球的反射波长在近紫外区或近红外区时编码图像的

解析情况。该工作突破性地展现了胆甾相液晶微球在“物联网”场景下的应用潜力, 使该领域焕发了新的生机。

5.3 传感器

利用胆甾相液晶对外界温度、化学物质等刺激产生响应的特性, 通过建立胆甾相液晶结构色(螺距)、分子排列(平行取向、垂直取向)等物理性质变化与外界刺激间的关系, 可将胆甾相液晶微球用作独立的传感器, 定性分析微球所处环境的温度、pH值等。

例如, Kim等⁴⁰利用海藻酸钙水凝胶外壳封装胆甾醇构筑了双乳液微球温度传感器。初始状态下, 微球的内相为胆甾醇和甲苯的混合溶液, 外相为海藻酸钠和钙离子复合物(乙二醇四乙酸钙)。随后, 将制得的微球放置在富含乙酸和表面活性剂的矿物油中培育。随着甲苯从内相溶液中流出, 内核的胆甾醇形成胆甾相; 与此同时, 矿物油中的乙酸扩散到微球水相外壳中, 降低溶液的pH值使钙离子从复合物中解离, 诱导海藻酸盐发生离子交联形成凝胶外壳制得双乳液微球。由胆甾醇形成的胆甾相液晶其反射波长随温度的变化范围取决于近晶相-胆甾相以及胆甾相-各向同性相的相转变。因而调节胆甾醇混合物中三种成分的比例(Cholesteryl oleyl carbonate, cholesteryl pelargonate, and cholesteryl benzoate, 图14a)可以改变微球传感器测量的温度范围和灵敏度。随温度升高胆甾相液晶的螺距减小, 反射波长蓝移。当三种成分的质量比为45:45:10时, 得到的胆甾相液晶微球在室温下(25.5 °C)不显示颜色。如图14b所示, 当温度升高至26.5–27.0 °C时, 微球呈现红色。随后依次在27.5、28.0、28.5、29.0–29.5、30.0–31.0和31.5–33.5 °C下转变为橘色、黄色、绿色、青色、蓝色和深蓝色。当温度超过34.0 °C时, 重新变为无色。结合反射光谱测试不同温度下的反射波长, 建立不同温度与反射波长间的对应关系, 能够基于比色法预估环境温度。Shui和Xie等³⁹基于相似的原理也构筑了胆甾相液晶微球比色微传感器。

在以往液晶-水溶液体系制备微球的基础上, Swager等^{61,88}引入了氟油(Fluorocarbon oil)这一特殊的溶液, 不仅调控乳液微球形成稳定的Janus结构并利用其构筑了生物传感器。其中, 氟油、水相及液晶相间两两互不互溶, 通过调控三相溶液间的表面张力可以使微球在氟油/液晶/水(Fluorocarbon-in-LC-in-water)双乳液结构、Janus结构和液晶/氟油/水(LC-in-fluorocarbon-in-water)双乳液结构之间转变⁸⁸。首先将氟油和液晶同时溶于

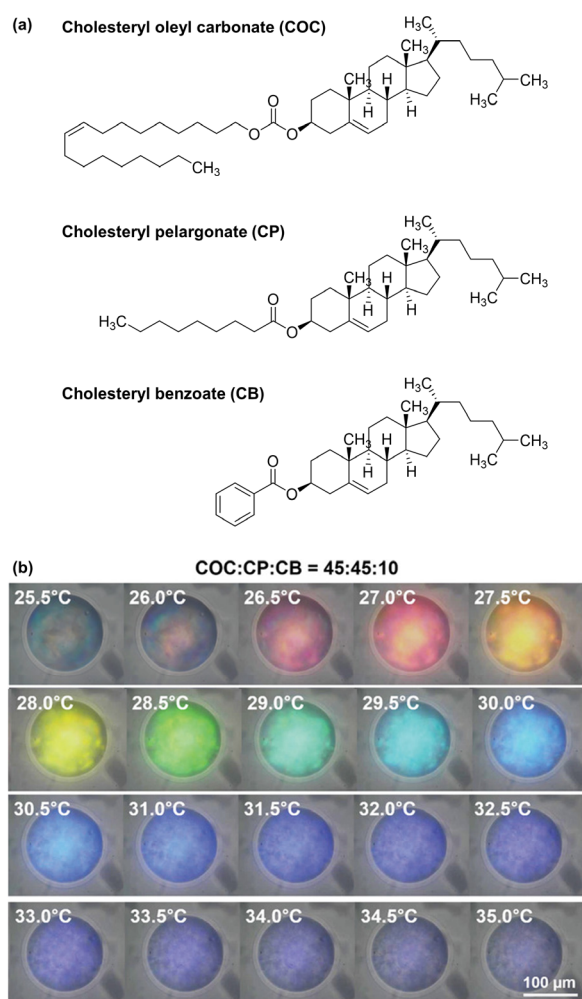


图14 (a)组成胆甾相液晶的三种胆甾醇的化学结构式；
(b)胆甾相液晶微球结构色随温度变化的
光学显微镜照片⁴⁰

Fig. 14 (a) Chemical structures of the CLC composed of three cholesterol-based mesogens; (b) OM images to show structural colors of the CLC microdroplets change with temperatures⁴⁰.

Adapted with permission from Ref. 40, Copyright 2022

John Wiley and Sons.

二氯甲烷溶液中，再借助毛细管微流控装置使混合的油相溶液在水溶液的剪切作用下分散。随着混合溶液中的二氯甲烷逐渐挥发，液晶与氟油发生相分离。当液晶和氟油间的表面张力明显小于液晶与水以及氟油与水之间的表面张力时，分散的乳液形成球形结构。固定液晶-水和氟油-水间的表面张力(水溶液中的表面活性剂成分不变)，初始状态下，制得氟油/液晶/水双乳液微球。随后逐渐在溶液体系中引入非离子型含氟表面活性剂(Zonly FS-300)，降低氟油与液晶间的表面张力，诱导液晶和氟油间的接触面积增大以保持三相溶液间的平衡。因此双乳液微球向着Janus结构转变，

并最终变为内外相分布相反的乳液微球。进一步，作者利用该挥发诱导相分离的方法构筑了氟油-胆甾相液晶Janus微球，并设计了一种含有硼酸的手性聚合物表面活性剂，提出了检测鼠伤寒沙门氏菌的设想⁶¹。该表面活性剂为一种液晶和水两亲性的嵌段共聚物，其中亲液晶端的侧链上含有轴手性联萘基团，用于影响微球中胆甾相液晶的螺距，亲水端连接有硼酸官能团，用于与沙门氏菌IgG抗体结合提高亲水性。初始状态下，胆甾相液晶-氟油双乳液Janus微球的反射波长为720 nm。逐渐在溶液中加入上述表面活性剂，由于手性成分的存在诱导胆甾相液晶的螺距减少，反射波长蓝移至590 nm。相反，继续向溶液中引入IgG抗体，由于抗体中N-聚糖的与硼酸结合减少了界面处的表面活性剂，因而影响胆甾相液晶螺距的手性成分减少，反射波长重新红移至670 nm。因此在乳液微球中加入IgG抗体，利用抗体与目标细菌的相互作用改变光学现象，有望实现沙门氏菌的检测。

除了利用胆甾相液晶微球结构色随外界刺激改变的特性构筑传感器外，微球内液晶分子的排列方式也可作为构筑传感器的依据。通常调控胆甾相液晶微球的边界条件可以改变分子在微球内的排列方式。因此改变微球和溶液环境间的相互作用，可以诱导液晶分子在平行取向和垂直取向之间转变。在微球表面引入表面活性剂、聚电解质或pH响应嵌段共聚物，能够诱导其在不同pH值、蛋白质反应以及酶催化条件等条件下响应。例如，通常在含有表面活性剂PVA的水溶液中，液晶分子沿微球表面平行排列；而在含有表面活性剂SDS的水溶液中，液晶分子垂直于微球表面排列。因而调控胆甾相液晶微球选择性结合PVA或SDS可以改变液晶分子排列。此外，研究表明强聚电解质聚苯乙烯磺酸钠和季铵化聚(4-乙基吡啶)往往诱导液晶分子垂直排列，且不受pH值影响。相反，弱聚电解质聚(二甲基氨基)甲基丙烯酸酯和聚丙烯酸可在不同的pH值下诱导液晶分子平行或垂直排列。基于上述特性，研究者们尝试利用胆甾相液晶微球构筑生物传感器^{89,90}。

Vallamkondu等³⁵通过监测胆甾相液晶微球在酸性环境下分子取向的转变，构筑了可检测胆酸的光学生物传感器。将微球分散在PVA/SDS水溶液中，初始状态下微球内分子的取向由SDS决定(图15a)。在反射模式显微镜下观测，可以看到液晶分子垂直排列的胆甾相液晶微球呈现闪烁的点状织构(Flickering point-like texture, 图15b)。当微球接触到胆酸时，胆酸逐渐取代SDS，微球内分子

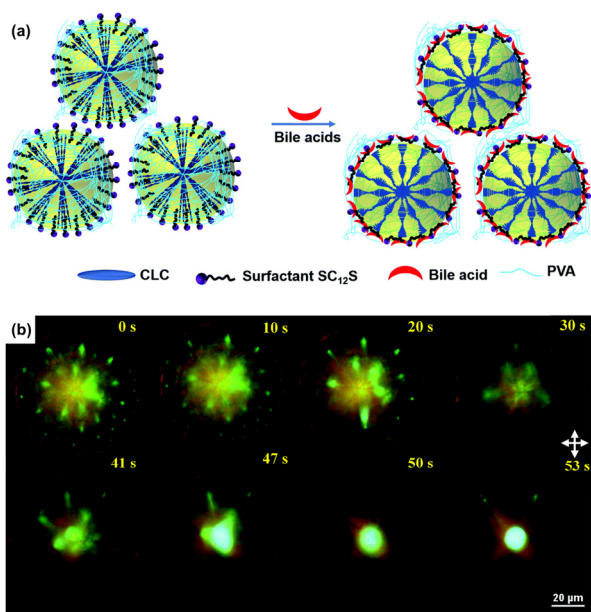


图15 (a)胆甾相液晶微球内分子在胆酸的作用下从垂直排列转变成平行排列的原理示意图；(b)反射模式下胆甾相液晶微球随引入酸后转变的偏光显微镜照片³⁵

Fig. 15 (a) Schematic illustration to show the configuration transition in the CLC microdroplets from homeotropic to planar, which is triggered by bile acid; (b) POM images in reflection mode to show the transition in CLC microdroplets after adding acid³⁵.

Adapted with permission from Ref. 35, Copyright 2021
Royal Society of Chemistry.

转变为沿微球表面平行排列，此时呈现中心反射。该转变过程受到微球尺寸、检测环境pH的影响。随着微球尺寸减小，表面所需取代的SDS减少，因而检测的响应时间和检测限明显降低。相应的增大检测环境pH值，更多的脱氧胆酸被离子化或去质子化，导致检测限提高。调节胆酸的浓度并观测微球内分子取向的转变，可以监测该胆甾相液晶微球测试脱氧胆酸的最低检测限为 $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。相较于以往利用向列相液晶微球测试脱氧胆酸的检测限($1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)更低。

Park等⁵³在胆甾相液晶微球的表面修饰聚丙烯酸-*b*-聚(4-氰基联苯-4'-氧十一烷基丙烯酸酯)，构筑了pH响应的双乳液微球传感器。聚丙烯酸去质子化带负电荷，有利于诱导液晶分子形成垂是一种弱聚电解质，其在低pH值环境下(pH = 5和6)处于质子化状态，此时液晶分子在微球中倾向于平行表面取向，呈现中心反射图案。相反，在高pH值环境下(pH = 8, 9和10)聚丙烯酸去质子化带负电荷，有利于诱导液晶分子形成垂直取向，表现为散点图案。特别的是，当pH值为7时，不仅显示中心反射图案，同时在外壳中出现由分子垂直于表

面排列而产生黑色的直线。利用该胆甾相液晶微球反射图案随pH值变化的性质可以定性估计溶液环境的酸碱性，为利用胆甾相液晶微球构筑生物传感器提供了思路。

6 结论

胆甾相液晶微球是一类“自下而上”自组装而成的三维光子晶体，其空间结构高度对称，在各个方向上选择性反射特定波长的圆偏振光，呈现无角度依赖的光子禁带(周期性螺旋结构)。毛细管微流控技术是现阶段构筑胆甾相液晶微球的理想方案。相较于传统机械搅拌乳化微球的方法¹²，毛细管微流控技术的优势在于：(1)其能够快速、批量地制备单分散微球(每秒20000次)；(2)控制各相溶液的流量调节乳液微球的尺寸在一定范围内规律的变化(数十到百微米)；(3)设计毛细管微流控装置的结构结合溶液粘度和流量等参数的调控，构筑多层或结构复杂的乳液微球；(4)选择合适的溶液体系调控液晶分子在微球内部的取向。本文首先分析了利用毛细管微流控技术制备多种乳液胆甾相液晶微球的影响因素。随后，介绍了胆甾相液晶微球中独特的光学性质，包括其本征的刺激响应性光子禁带，以及衍生出的光子交叉通讯微观图案。胆甾相液晶反射波长随温度改变发生变化主要归因于相转变；依赖于微球的溶胀程度，利用溶剂可以调节胆甾相液晶的螺距改变反射波长；光刺激通常诱导胆甾相液晶中手性分子开关的构型发生可逆转变，从而改变螺旋扭曲力调控胆甾相液晶的螺距，甚至当手性分子开关向着相反的螺旋性转变时胆甾相液晶的螺旋方向发生翻转，反射光的圆偏振性随之改变。胆甾相液晶微球的尺寸一致和螺旋方向相同是发生光子交叉通讯的必要条件，且该现象也可以随外界刺激变化。最后，本文展示了胆甾相液晶微球作为一种新兴的光学材料在全向激光器、反射式显示和独立微传感器等领域的初步探索。

尽管利用毛细管微流控技术制备胆甾相液晶微球的研究蓬勃发展，但其仍面临着众多挑战。从毛细管微流控技术的角度出发：(1)利用其制备胆甾相液晶微球仍停留在实验室阶段，其产量仍无法满足工业需求；(2)该方法制备的微球尺寸范围有限，受限于毛细管加工技术和流体间的相互作用，难以产生微米级别以下的微球，且微球尺寸过大时仅依赖于分子间作用力无法保证液晶分子的排列；(3)缺少与该技术相结合的封装技术，难以进一步加工胆甾相液晶微球限制了其应用场景。从

胆甾相液晶微球光学特性的角度来看：(1)高度对称的球形空间结构虽然赋予了胆甾相液晶全方位反射入射光的能力却降低了材料的反射率；(2)堆积胆甾相液晶微球间的光子交叉通讯创造了独特微观光学图案的同时却牺牲了宏观结构色的准确性。例如，中心反射波长为红色的微球，与其光子交叉通讯产生的绿色及蓝色光斑叠加后表现为乳白色。

综上，目前亟需提出制备胆甾相液晶微球的新策略，保证液晶分子自组装排列的前提下实现微球的高通量制备以及尺寸的灵活调控。与此同时解决胆甾相液晶的封装问题，在继承胆甾相液晶光子禁带刺激响应性的基础上赋予其可加工性。此外，为了更好的理解胆甾相液晶微球中独特的光学特性还需要系统性地设计探究实验，进而从微球的结构和材料体系入手，寻求弥补胆甾相液晶微球现存光学特性不足的方法⁹¹。当然，利用毛细管微流控技术构筑三维光子晶体不仅局限于胆甾相液晶体系，还可以推广至胶体颗粒等其他光子晶体材料体系中⁹²⁻⁹⁵，甚至结合本身为三维光子晶体结构的蓝相液晶还可能产生全新的光学现象^{96,97}。除了制备球形结构外，利用毛细管微流控技术还可以构筑纤维形式的二维光子晶体结构^{98,99}。未来，利用毛细管微流控技术加工光子晶体材料不仅会向着结构多样化的方向发展，还会结合多种刺激响应性面向更丰富的应用领域。

References

- John, S. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486. doi: 10.1103/PhysRevLett.58.2486
- Yablonovitch, E. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059. doi: 10.1103/PhysRevLett.58.2059
- Shopsowitz, K. E.; Qi, H.; Hamad, W. Y.; Maclachlan, M. J. *Nature* **2010**, *468*, 422. doi: 10.1038/nature09540
- Wang, L.; Urbas, A. M.; Li, Q. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1801335. doi: 10.1002/adma.201801335
- Bisoyi, H. K.; Li, Q. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 4887. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00761
- Zhang, Y.; Sheng, Y.; Zhu, S.; Xiao, M.; Krolkowski, W. *Optica* **2021**, *8*, 372. doi: 10.1364/optica.416619
- Parisotto, A.; Steiner, U.; Cabras, A. A.; Van Dam, M. H.; Wilts, B. D. *Small* **2022**, *18*, 2200592. doi: 10.1002/smll.202200592
- Duan, C.; Cheng, Z.; Wang, B.; Zeng, J.; Xu, J.; Li, J.; Gao, W.; Chen, K. *Small* **2021**, *17*, 2007306. doi: 10.1002/smll.202007306
- Beltran-Gracia, E.; Parri, O. L. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 11335. doi: 10.1039/c5tc02920a
- Bisoyi, H. K.; Li, Q. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3184. doi: 10.1021/ar500249k
- Schwartz, M.; Lenzini, G.; Geng, Y.; Ronne, P. B.; Ryan, P. Y. A.; Lagerwall, J. P. F. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707382. doi: 10.1002/adma.201707382
- Lee, S. S.; Kim, S.-H. *Macromol. Res.* **2018**, *26*, 1054. doi: 10.1007/s13233-018-6148-3
- Luo, C.; Che, K.; Li, S.; Chen, L. *Chin. J. Liq. Cryst. Dis.* **2020**, *35*, 697. [罗炜程, 车凯军, 李森森, 陈鹭剑. 液晶与显示, **2020**, *35*, 697.] doi: 10.37188/YJYXS20203507.0697
- Yang, C.; Chen, D. *Chin. J. Liq. Cryst. Dis.* **2022**, *37*, 1070. [杨晨静, 陈东. 液晶与显示, **2022**, *37*, 1070.] doi: 10.37188/CJLCN.2022-0002
- Yang, C.; Wu, B.; Ruan, J.; Zhao, P.; Chen, L.; Chen, D.; Ye, F. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2006361. doi: 10.1002/adma.202006361
- Luo, X. J.; Zhang, X.; Feng, Y. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1910007. [罗新杰, 张熙, 冯玉军. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1910007.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201910007
- Belmonte, A.; Pilz da Cunha, M.; Nickmans, K.; Schenning, A. P. H. *J. Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2000054. doi: 10.1002/adom.202000054
- Froyen, A. A. F.; Debije, M. G.; Schenning, A. P. H. *J. Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2201648. doi: 10.1002/adom.202201648
- Kim, Y. G.; Park, S.; Kim, S. H. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 10303. doi: 10.1039/d2cc03629k
- Shang, L.; Cheng, Y.; Zhao, Y. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7964. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00848
- Lee, T. Y.; Choi, T. M.; Shim, T. S.; Frijns, R. A.; Kim, S. H. *Lab Chip* **2016**, *16*, 3415. doi: 10.1039/c6lc00809g
- Urbanski, M.; Reyes, C. G.; Noh, J.; Sharma, A.; Geng, Y.; Subba Rao Jampani, V.; Lagerwall, J. P. J. *Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 133003. doi: 10.1088/1361-648X/aa5706
- Guo, J.-K.; Vij, J. K.; Song, J.-K. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700119. doi: 10.1002/adom.201700119
- Iwai, Y.; Uchida, Y.; Nishiyama, N. *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 1961. doi: 10.1002/adom.201600372
- Hong, W.; Yuan, Z.; Chen, X. *Small* **2020**, *16*, 1907626. doi: 10.1002/smll.201907626
- Utada, A. S.; Lorenceau, E.; Link, D. R.; Kaplan, P. D.; Stone, H. A.; Weitz, D. A. *Science* **2005**, *308*, 537. doi: 10.1126/science.1109164
- Shah, R. K.; Shum, H. C.; Rowat, A. C.; Lee, D.; Agresti, J. J.; Utada, A. S.; Chu, L.-Y.; Kim, J.-W.; Fernandez-Nieves, A.; Martinez, C. J.; et al. *Mater. Today* **2008**, *11*, 18. doi: 10.1016/s1369-7021(08)70053-1
- Utada, A. S.; Chu, L. Y.; Fernandez-Nieves, A.; Link, D. R.; Holtze, C.; Weitz, D. A. *MRS Bull.* **2011**, *32*, 702. doi: 10.1557/mrs2007.145
- Martinez, C. J.; Kim, J. W.; Ye, C.; Ortiz, I.; Rowat, A. C.; Marquez,

- M.; Weitz, D. *Macromol. Biosci.* **2012**, *12*, 946.
doi: 10.1002/mabi.201100351
- (30) Chen, H. Q.; Wang, X. Y.; Bisoyi, H. K.; Chen, L. J.; Li, Q. *Langmuir* **2021**, *37*, 3789. doi: 10.1021/acs.langmuir.1c00256
- (31) Fan, J.; Li, Y.; Bisoyi, H. K.; Zola, R. S.; Yang, D. K.; Bunning, T. J.; Weitz, D. A.; Li, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2160.
doi: 10.1002/anie.201410788
- (32) Wang, L.; Chen, D.; Gutierrez-Cuevas, K. G.; Bisoyi, H. K.; Fan, J.; Zola, R. S.; Li, G.; Urbas, A. M.; Bunning, T. J.; Weitz, D. A.; *et al.* *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 1190. doi: 10.1039/c7mh00644f
- (33) Seo, H. J.; Lee, S. S.; Noh, J.; Ka, J.-W.; Won, J. C.; Park, C.; Kim, S.-H.; Kim, Y. H. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 7567.
doi: 10.1039/c7tc02660a
- (34) Qin, L.; Liu, X.; He, K.; Yu, G.; Yuan, H.; Xu, M.; Li, F.; Yu, Y. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 699. doi: 10.1038/s41467-021-20908-y
- (35) Gollapelli, B.; Tatipamula, A. K.; Dewanjee, S.; Pathinti, R. S.; Vallamkondu, J. J. *Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 13991.
doi: 10.1039/d1tc02801d
- (36) Lin, P.; Yan, Q.; Wei, Z.; Chen, Y.; Chen, S.; Wang, H.; Huang, Z.; Wang, X.; Cheng, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 18289.
doi: 10.1021/acsami.8b02561
- (37) Lee, W. J.; Kim, B.; Han, S. W.; Seo, M.; Choi, S.-E.; Yang, H.; Kim, S.-H.; Jeong, S.; Kim, J. W. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *68*, 393.
doi: 10.1016/j.jiec.2018.08.014
- (38) Lee, S. S.; Kim, B.; Kim, S. K.; Won, J. C.; Kim, Y. H.; Kim, S. H. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 627. doi: 10.1002/adma.201403271
- (39) Pan, Y.; Xie, S.; Wang, H.; Huang, L.; Shen, S.; Deng, Y.; Ma, Q.; Liu, Z.; Zhang, M.; Jin, M.; *et al.* *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *11*, 2202141. doi: 10.1002/adom.202202141
- (40) Kim, J. W.; Oh, Y.; Lee, S.; Kim, S. H. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *32*, 2107275. doi: 10.1002/adfm.202107275
- (41) Noh, K. G.; Park, S. Y. *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 633.
doi: 10.1039/c7mh00155j
- (42) Kim, J.-G.; Park, S.-Y. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700243.
doi: 10.1002/adom.201700243
- (43) Geng, Y.; Noh, J.; Drevensek-Olenik, I.; Rupp, R.; Lenzi, G.; Lagerwall, J. P. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 26840. doi: 10.1038/srep26840
- (44) Geng, Y.; Jang, J.-H.; Noh, K.-G.; Noh, J.; Lagerwall, J. P. F.; Park, S.-Y. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*. doi: 10.1002/adom.201700923
- (45) Myung, D. B.; Park, S. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 20350. doi: 10.1021/acsami.9b04105
- (46) Shan, Y. W.; You, L. Q.; Bisoyi, H. K.; Yang, Y. J.; Ge, Y. H.; Che, K. J.; Li, S. S.; Chen, L. J.; Li, Q. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2000692.
doi: 10.1002/adom.202000692
- (47) Uchida, Y.; Takanishi, Y.; Yamamoto, J. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3234.
doi: 10.1002/adma.201300776
- (48) Iwai, Y.; Iijima, R.; Yamamoto, K.; Akita, T.; Uchida, Y.; Nishiyama, N. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 1901363. doi: 10.1002/adom.201901363
- (49) Lin, Y.; Gong, L.; Che, K.; Li, S.; Chu, C.; Cai, Z.; Yang, C. J.; Chen, L. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110*, 223301. doi: 10.1063/1.4984743
- (50) Chen, L.; Gong, L.; Lin, Y.; Jin, X.; Li, H.; Li, S.; Che, K.; Cai, Z.; Yang, C. J. *Lab Chip.* **2016**, *16*, 1206. doi: 10.1039/c6lc00070c
- (51) Chen, L.; Li, Y.; Fan, J.; Bisoyi, H. K.; Weitz, D. A.; Li, Q. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 845. doi: 10.1002/adom.201400166
- (52) Lin, Y.; Yang, Y.; Shan, Y.; Gong, L.; Chen, J.; Li, S.; Chen, L. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 376. doi: 10.3390/nano7110376
- (53) Jang, J.-H.; Park, S.-Y. *Sens. Actuators B-Chem.* **2017**, *241*, 636.
doi: 10.1016/j.snb.2016.10.118
- (54) Lee, S. S.; Seo, H. J.; Kim, Y. H.; Kim, S. H. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606894. doi: 10.1002/adma.201606894
- (55) Che, K. J.; Yang, Y. J.; Lin, Y. L.; Shan, Y. W.; Ge, Y. H.; Li, S. S.; Chen, L. J.; Yang, C. J. *Lab Chip.* **2019**, *19*, 3116.
doi: 10.1039/c9lc00655a
- (56) Kang, J. H.; Kim, S. H.; Fernandez-Nieves, A.; Reichmanis, E. J. *Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5708. doi: 10.1021/jacs.7b01981
- (57) Lee, S. S.; Kim, J. B.; Kim, Y. H.; Kim, S. H. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaat8276. doi: 10.1126/sciadv.aat8276
- (58) Lee, S. S.; Kim, S. K.; Won, J. C.; Kim, Y. H.; Kim, S. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15266. doi: 10.1002/anie.201507723
- (59) Park, S.; Lee, S. S.; Kim, S. H. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2002166.
doi: 10.1002/adma.202002166
- (60) Liu, M.; Fu, J.; Yang, S.; Wang, Y.; Jin, L.; Nah, S. H.; Gao, Y.; Ning, Y.; Murray, C. B.; Yang, S. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2207985.
doi: 10.1002/adma.202207985
- (61) Concellón, A.; Fong, D.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9177. doi: 10.1021/jacs.1c04115
- (62) Liao, Z.-J.; Qin, Z.-L.; Du, S.-N.; Li, S.-Y.; Chen, G.-H.; Zuo, F.; Luo, J.-B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31*, 1733. [廖芝建, 秦振立, 杜思南, 李思雨, 陈冠侯, 左芳, 罗建斌. 物理化学学报, **2015**, *31*, 1733.] doi: 10.3866/pku.Whxb201508101
- (63) Tran, L.; Lavrentovich, M. O.; Durey, G.; Darmon, A.; Haase, M. F.; Li, N.; Lee, D.; Stebe, K. J.; Kamien, R. D.; Lopez-Leon, T. *Phys. Rev. X* **2017**, *7*, 041029. doi: 10.1103/PhysRevX.7.041029
- (64) Brake, J. M.; Abbott, N. L. *Langmuir* **2002**, *18*, 6101.
doi: 10.1021/la011746t
- (65) Zhang, W.; Froyen, A. A. F.; Schenning, A. P. H. J.; Zhou, G.; Debije, M. G.; de Haan, L. T. *Adv. Photon. Res.* **2021**, *2*, 2100016.
doi: 10.1002/adpr.202100016
- (66) Yang, T.; Yuan, D.; Liu, W.; Zhang, Z.; Wang, K.; You, Y.; Ye, H.; de Haan, L. T.; Zhang, Z.; Zhou, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 4588. doi: 10.1021/acsami.1c23101
- (67) White, T. J.; McConney, M. E.; Bunning, T. J. *J. Mater. Chem.* **2010**,

- 20, 9832. doi: 10.1039/c0jm00843e
- (68) McConney, M. E.; Rumi, M.; Godman, N. P.; Tohgha, U. N.; Bunning, T. J. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900429. doi: 10.1002/adom.201900429
- (69) Bisoyi, H. K.; Li, Q. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 15089. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00415
- (70) Han, S.-Q.; Chen, Y.-Y.; Xu, B.; Wei, J.; Yu, Y.-L. *Chin. J. Polym. Sci.* **2020**, *38*, 806. doi: 10.1007/s10118-020-2383-0
- (71) Lin, S.; Gutierrez-Cuevas, K. G.; Zhang, X.; Guo, J.; Li, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *31*, 2007957. doi: 10.1002/adfm.202007957
- (72) Qin, L.; Gu, W.; Wei, J.; Yu, Y. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704941. doi: 10.1002/adma.201704941
- (73) Qin, L.; Wei, J.; Yu, Y. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900430. doi: 10.1002/adom.201900430
- (74) Cui, S.; Qin, L.; Liu, X.; Yu, Y. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2102108. doi: 10.1002/adom.202102108
- (75) Hu, H.; Liu, B.; Li, M.; Zheng, Z.; Zhu, W. H. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2110170. doi: 10.1002/adma.202110170
- (76) Zheng, Z.; Hu, H.; Zhang, Z.; Liu, B.; Li, M.; Qu, D.-H.; Tian, H.; Zhu, W.-H.; Feringa, B. L. *Nat. Photon.* **2022**, *16*, 226. doi: 10.1038/s41566-022-00957-5
- (77) Liu, X. J.; Qin, L.; Zhan, Y. Y.; Chen, M.; Yu, Y. L. *Acta Chim. Sin.* **2020**, *78*, 478. [刘晓璐, 秦朗, 詹媛媛, 陈萌, 俞燕蕾. 化学学报, **2020**, *78*, 478.] doi: 10.6023/A20040103
- (78) Liu, X. J.; Qin, L.; Yu, Y. L. *Prog. Chem.* **2023**, *35*, 247. [刘晓璐, 秦朗, 俞燕蕾. 化学进展, **2023**, *35*, 247.] doi: 10.7536/PC220806
- (79) Noh, J.; Liang, H.-L.; Drevensek-Olenik, I.; Lagerwall, J. P. F. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 806. doi: 10.1039/c3tc32055c
- (80) Abetahoff, S. J.; Sukas, S.; Yamaguchi, T.; Hommersom, C. A.; Le Gac, S.; Katsonis, N. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14183. doi: 10.1038/srep14183
- (81) Zola, R. S.; Bisoyi, H. K.; Wang, H.; Urbas, A. M.; Bunning, T. J.; Li, Q. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806172. doi: 10.1002/adma.201806172
- (82) Humar, M.; Muševič, I. *Opt. Express* **2010**, *18*, 26995. doi: 10.1364/OE.18.026995
- (83) Li, Y.; Jun-Yan Suen, J.; Prince, E.; Larin, E. M.; Klinkova, A.; Therien-Aubin, H.; Zhu, S.; Yang, B.; Helmy, A. S.; Lavrentovich, O. D.; et al. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12520. doi: 10.1038/ncomms12520
- (84) Franklin, D.; Ueltschi, T.; Carlini, A.; Yao, S.; Reeder, J.; Richards, B.; Van Duyne, R. P.; Rogers, J. A. *ACS Nano* **2021**, *15*, 2327. doi: 10.1021/acsnano.0c10234
- (85) Wang, C.; Gong, C.; Zhang, Y.; Qiao, Z.; Yuan, Z.; Gong, Y.; Chang, G. E.; Tu, W. C.; Chen, Y. C. *ACS Nano* **2021**, *15*, 11126. doi: 10.1021/acsnano.1c02650
- (86) Zhang, Y. S.; Weng, H. S.; Jiang, S. A.; Mo, T. S.; Yang, P. C.; Lin, J. D.; Lee, C. R. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100667. doi: 10.1002/adom.202100667
- (87) Agha, H.; Geng, Y.; Ma, X.; Avsar, D. I.; Kizhakidathazhath, R.; Zhang, Y.; Tourani, A.; Bavle, H.; Sanchez-Lopez, J.; Voos, H.; et al. *Light Sci. Appl.* **2022**, *11*, 309. doi: 10.1038/s41377-022-01002-4
- (88) Concellón, A.; Zentner, C. A.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18246. doi: 10.1021/jacs.9b09216
- (89) Lee, H. G.; Munir, S.; Park, S. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 26407. doi: 10.1021/acsmi.6b09624
- (90) Lim, J.-S.; Kim, Y.-J.; Park, S.-Y. *Sens. Actuators B Chem.* **2021**, *329*, 129165. doi: 10.1016/j.snb.2020.129165
- (91) Belmonte, A.; Bus, T.; Broer, D. J.; Schenning, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 14376. doi: 10.1021/acsmi.9b02680
- (92) Yang, Y.; Kim, H.; Xu, J.; Hwang, M. S.; Tian, D.; Wang, K.; Zhang, L.; Liao, Y.; Park, H. G.; Yi, G. R.; et al. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707344. doi: 10.1002/adma.201707344
- (93) Wang, Y.; Shang, L.; Bian, F.; Zhang, X.; Wang, S.; Zhou, M.; Zhao, Y. *Small* **2019**, *15*, 1900056. doi: 10.1002/smll.201900056
- (94) Choi, T. M.; Je, K.; Park, J. G.; Lee, G. H.; Kim, S. H. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803387. doi: 10.1002/adma.201803387
- (95) Yang, Y.; Kim, J. B.; Nam, S. K.; Zhang, M.; Xu, J.; Zhu, J.; Kim, S. H. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 793. doi: 10.1038/s41467-023-36482-4
- (96) Lin, P.; Chen, H.; Li, A.; Zhuang, H.; Chen, Z.; Xie, Y.; Zhou, H.; Mo, S.; Chen, Y.; Lu, X.; et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 46788. doi: 10.1021/acsmi.0c14698
- (97) Lin, P.; Wei, Z.; Yan, Q.; Chen, Y.; Wu, M.; Xie, J.; Zeng, M.; Wang, W.; Xu, J.; Cheng, Z. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4822. doi: 10.1039/c8tc05879b
- (98) Liu, Y.; Wu, P. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2002193. doi: 10.1002/adfm.202002193
- (99) Du, X. Y.; Li, Q.; Wu, G.; Chen, S. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1903733. doi: 10.1002/adma.201903733