

文章编号:1007-2780(2016)11-1023-10

光调谐的胆甾相液晶应用的发展

张伶俐*

(哈尔滨工业大学 物理系, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要:胆甾相液晶具有自发的螺旋排列,是一个有趣又引人入胜的手性超分子各向异性体系。近几年胆甾相液晶体系,特别是光调谐的胆甾相液晶在新领域的应用出现令人欣喜的研究结果。本文综述了近几年光调谐的胆甾相液晶在滤波、液晶光栅以及液晶激光中的研究成果。具有光调谐特性胆甾相液晶在特殊需求的光学器件中的应用将是胆甾相液晶研究的一个很有潜力的研究方向。

关键词:胆甾相液晶;光调谐;滤波;光栅;激光

中图分类号:O753;O43 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163111.1023

Development of photo-tunable cholesteric liquid crystals applications

ZHANG Ling-li*

(Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 15000, China)

Abstract: Cholesteric liquid crystal is an interesting and fascinating chiral supermolecular system, which has self-assemble helical alignment. In recent years, there are many excited research results about cholesteric liquid crystal, especially photo-tunable cholesteric liquid crystals. In this work, the development of photo-tunable cholesteric liquid crystals applications have been reviewed in these years in this paper. The application of photo-tunable cholesteric liquid crystal in special optics device will be a potential research fields.

Key words: cholesteric liquid crystals; photo-tunable; filter; grating; lasing

1 引言

胆甾相液晶具有自发的螺旋排列,能够选择反射相同手性的圆偏光,形成光子禁带(photonic band gap, PGB),使其成为独特的功能材料,可以应用于光子器件、电光器件、显示元件、光敏器件等多个领域^[1-6]。胆甾相液晶中各层液晶分子长

轴方向与相邻液晶层分子长轴方向相差一定的角度,这种性质使得胆甾相液晶总体构成一个螺旋结构。液晶分子长轴方向旋转 360° 经过的层面间的距离称为胆甾相液晶的螺距(helical pitch, p)。胆甾相液晶选择反射的圆偏振光的反射谱中心波长 λ_c 与胆甾相液晶的螺距(p)和液晶平均折射率($\bar{n} = (n_o + n_e) / 2$)有关, $\lambda_c = \bar{n} p$ 。胆甾相液晶的螺距易于受外场(电、光、热等)影响产生

收稿日期:2016-05-26;修订日期:2016-07-15.

基金项目:国家自然科学基金(No. 61308052, No. 61107059, No.U1531102)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 61308052, No. 61107059, No.U1531102)

* 通信联系人, E-mail: zhangcbzpp@163.com

变化,因此胆甾相液晶可以用于开发多种可调谐的光学器件。近年来基于胆甾相液晶可调谐滤波器、可调谐光栅、可调谐激光等成为液晶器件的研究热点^[7-12]。

获得胆甾相液晶的方法很多,可以通过带有手性基团液晶分子来获得胆甾相,也可以通过往向列相液晶中加入手性分子来获得。由于后者可以简单地通过改变手性分子掺杂的浓度来控制胆甾相液晶的螺距,广泛被大家采用。目前通过往向列相液晶中添加光敏的手性分子获得光调谐的胆甾相液晶发展迅速,近几年发现很多喜人的研究成果^[8,13]。在此体系中,液晶分子有效的传输并放大了光敏的手性分子的扭曲作用,产生胆甾相结构;同时手性分子的光反应基团实现了光对胆甾相液晶的调控。手性分子使液晶分子产生扭曲的能力用螺旋扭曲能(helical twisting power HTP, β)来衡量, $\beta=1/(pc)$,其中 c 是手性分子的浓度, p 是胆甾相液晶的螺距。光敏手性分子的光反应可以改变手性分子的结构和螺旋扭曲能,这样能引起胆甾相液晶的螺距甚至手性的变化,从而实现相关器件性能的光调谐。手性分子的不同异构体的螺旋扭曲能不同,导致了胆甾相液晶性质的变化以及相应器件性能的改变。这样的光调谐胆甾相液晶材料体系可以应用到很多器件中,实现器件的光调谐功能。本文将从不同胆甾相液晶体系入手,介绍光调谐胆甾相液晶应用与发展情况。

2 光调谐的胆甾相液晶在滤波方面的发展

光调谐的胆甾相液晶滤波方面的发展完全受手性分子特性的影响,随着手性分子性能的改进,光调谐胆甾相液晶的滤波特性有了很大的进展。现在比较常见的就是含有偶氮苯基团的手性分子,偶氮苯类手性分子在光的照射下可以进行可逆的顺反异构化反应,能够引起手性分子结构的显著变化。不同异构体的手性分子螺旋扭曲能不同,相应的胆甾相液晶体系中的螺距会跟着产生很大的变化,对应选择反射谱中心波长也会随着光照改变,改变胆甾相液晶的选择反射谱所在位置。

Li Quan 教授小组在 2005 年以来发现了一

系列的手性联萘结构连接的偶氮苯类的光敏手性分子,将胆甾相液晶的光调谐范围大幅提高^[14-22]。图 1 的手性分子由轴向的手性双偶氮分子构成,其 trans-异构体具有很高的螺旋扭曲能($60 \mu\text{m}^{-1}$), cis-异构体螺旋扭曲能小一些($27 \mu\text{m}^{-1}$)^[17]。紫外光照后可以使偶氮分子由 trans-异构体转变为 cis-异构体,导致胆甾相液晶螺距变化,进而使得胆甾相液晶选择反射谱带发生变化,变化范围达到 2 000 nm,涵盖可见、红外、短波红外区域。实验中发现胆甾相液晶选择反射谱带的位置与手性分子的浓度有关,而光调谐的速度与紫外光的强度有关,同时增加液晶盒的厚度也会降低光调谐的速度。2010 年 Ma 等设计合成了手性联萘结构连接有两个介晶基团的偶氮苯类手性分子(如图 2 所示),由于介晶基团的引入使得手性分子在液晶 E7 中有很好的溶解性,螺旋扭曲能达到 $304 \mu\text{m}^{-1}$ 。由此手性分子和液晶 E7 构成的胆甾相液晶在 365 nm 紫外光的照射下其选择反射谱由紫外波段变化到红外波段,而在 520 nm 可见光照射下又可以可逆的从红外波段回到紫外波段,实现了可逆的胆甾相液晶的光调谐^[21]。

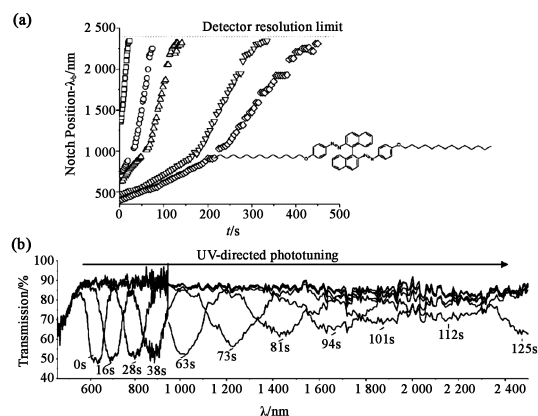


图 1 光调谐的胆甾相液晶反射谱带涵盖 2 000 nm^[17]

Fig.1 Reflection band of photo tunable cholesteric liquid crystal covering 2 000 nm^[17]

紫外光对化学材料有分解作用,容易在胆甾相液晶光调谐过程中引起液晶的变性,而且玻璃基板对紫外光有很强的吸收,会降低胆甾相液晶的光调谐效果。因此寻找可见光调谐的手性分子成为研究者们的一个努力方向。2012 年 Wang 等成功获得可见光调谐的胆甾相液晶,避开了紫外光对化学材料分解作用^[22]。此类光敏的手性

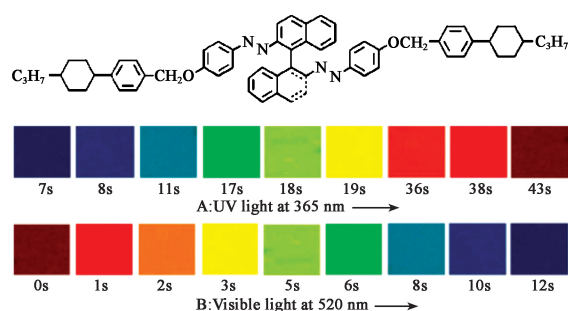


图 2 能够可逆光调谐的手性分子结构式和光调谐过程中胆甾相液晶反射谱带的变化^[21]

Fig.2 Molecular structure of the reversible photo-tuning chiral molecular switch and the change of the cholesteric liquid crystal reflection band in the phototuning process^[21]

分子结构如图 3 所示,光敏的偶氮基团连接两个手性的联萘结构, π 键离域范围大幅增大,使得手性分子发生光反应的波段即光调谐波长向长波段移动。此手性分子和液晶 E7 构成的胆甾相液晶可以利用 440 nm 和 550 nm 的可见光进行可逆的调谐。在手性分子发生光反应的过程中,胆甾相液晶反射谱带的变化范围涵盖整个可见光区。

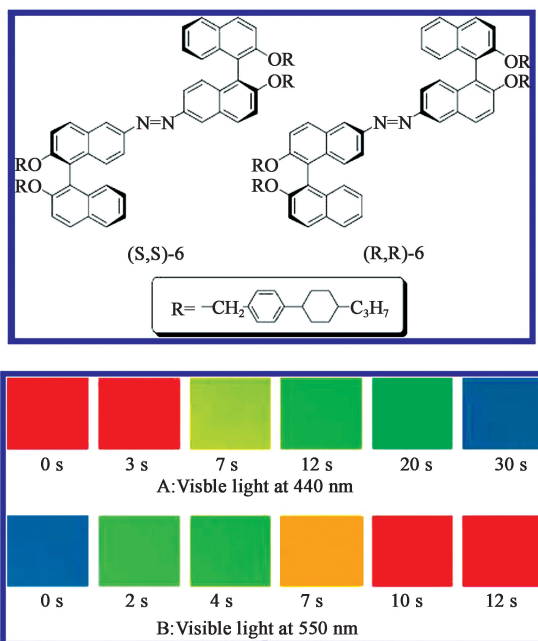


图 3 可见光调谐的手性分子结构式和可见光调谐过程中胆甾相液晶反射光谱的变化^[22]

Fig.3 Molecular structure of visible-light tuning chiral molecular switch and the change of the cholesteric liquid crystal reflection band in the visible-light tuning process^[22]

将两个手性相反的手性基团构建到同一个光敏的手性分子中会产生意想不到效果。在发生光反应的过程中,手性分子内的两个手性基团手性的冲突和平衡,会导致手性分子手性的变化甚至发生手性反转。2013 年 Li 等将右旋手性联萘偶氮作为中心,两侧对称连接两个手性的联萘偶氮(如图 4 所示),设计一系列手性分子^[23]进行对比实验研究。实验发现具有相反手性基团的手性分子,如(S,R,S)-1a,(S,R,S)-1b,(S,R,S)-1c,在不同的液晶体系中均可构成胆甾相,并且光照后都会产生手性反转。这一体系的胆甾相液晶,不仅可以利用光控制胆甾相液晶反射波带的位置,同时也提供了利用光控制胆甾相液晶反射光的偏振态的方法。

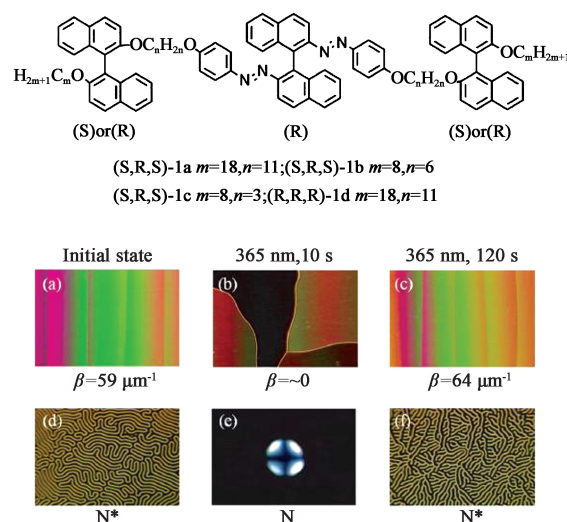


图 4 偶氮类手性分子结构式,其中(S,R,S)-1a,(S,R,S)-1b,(S,R,S)-1c 手性分子在发生光反应后出现手性反转。0.27 mol% (S,R,S)-1 溶于 5CB 液晶注入楔形盒(a-c)和垂直取向盒(d-f)在光照下从右旋手性(a,d)经过短暂的向列相(b,e)转变为左旋手性(c,f)的显微镜照片^[23]

Fig.4 Molecular formulas of chiral azobenzene dopants, and compounds (S,R,S)-1a,(S,R,S)-1b,(S,R,S)-1c have handedness inversion upon UV irradiation. Handedness inversion of 0.27 mol% (S,R,S)-1a in 5CB observed in a wedge cell (a-c) and homeotropic cell (d-f) from righthanded CLC (a,d) to left-handed CLC (c,f) through a transient nematic phase (b,e), observed using crossed polarizing microscopy^[23]

2016 年 Kim 等获得非对称手性分子^[24], 采用偶氮苯结构与胆甾醇结构通过烷烃链连接, 此手性分子能够很好地溶解于液晶中形成胆甾相。此胆甾相液晶在紫外光的照射下螺距会变小, 可见光或者热的作用下螺距会变长(结构式如图 5 所示)。此手性分子的 cis-异构体相比 trans-异构体的螺旋扭曲能更大。这与以往的偶氮手性分子正好相反。分析其原因是由于 trans-异构体转变为 cis-异构体使得瘦长的近晶相团簇的尺寸和数量减小, 降低了对胆甾相液晶分子的扭曲排列的扰动。研究中发现手性分子中的间隔基的长度和奇偶会强烈地影响手性分子的螺旋扭曲能和胆甾相液晶的排列。此手性分子还可以诱导胆甾相液晶层重组为多边形指纹结构, 在较低的掺杂浓度下就可以很好地控制胆甾相液晶表面的微小尺寸物体的转动。因此, 本手性分子构成的胆甾相液晶体系不仅可以获得反方向的光调谐胆甾相液晶, 在光驱动分子马达方面也有很大的应用潜力。

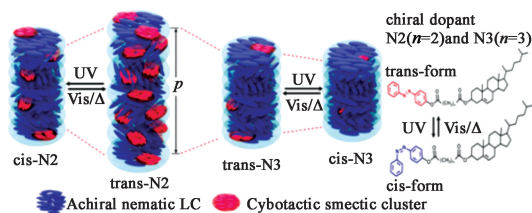


图 5 非对称手性分子光调谐过程中螺距变化示意图^[24]. N2, 含有 2(即偶数)个间隔基(亚甲基基团)的手性分子; N3, 含有 3(即基数)个间隔基(亚甲基基团)的手性分子。

Fig.5 Pitch lengths change schematic diagram of asymmetric chiral molecule in the phototuning process. Even (N2)-/Odd (N3)-Numbered Methylene Linkers of the Dopant on the Smectic Clusters.^[24]

3 光调谐的胆甾相液晶在液晶光栅方面的发展

非机械的光衍射元件是光学系统例如光互联、光通讯、数据存储等重要的组成部分。而液晶光衍射元件由于其低驱动电压、易于制备、高效的光电调谐性能成为非机械光衍射元件的重要研究领域。一些液晶光衍射元件被发展起来, 但他们多是通过液晶位相的周期性变化来实现^[25-28]。液晶位相的周期性变化可以通过周期性排列的电

极来实现, 也可以通过空间周期性电场来实现。这类的液晶光栅的缺点就是制备和操作复杂。胆甾相液晶具有指纹结构^[29-30], 是很好的自组装光衍射元件。胆甾相液晶光栅不仅制作简单, 并且易于调谐^[31-32]。随着光敏的手性分子的发展, 光调谐的胆甾相液晶光栅也随之发展起来。

Jau 等在 2010 年提出了将光敏的手性分子与向列相液晶混合获得光调谐的胆甾相液晶, 注入平行取向处理的液晶盒获得平面织构的胆甾相液晶, 然后通过外加电场作用来获得光调谐的胆甾相液晶光栅^[33]。此光栅是通过电场扰动胆甾相液晶的平面排列, 获得胆甾相指纹结构光栅, 然后借助于胆甾相液晶材料体系中掺杂偶氮分子的顺反异构反应改变胆甾相的螺距, 进而来调控对应光栅的周期, 此光调谐的衍射角度可以连续变化 6° (如图 6 所示)。在 532 nm 绿光的照射下, 光调谐的光栅又可恢复到最初的衍射角。2012 年 Jau 等选取合适的液晶盒厚度与胆甾相液晶螺距, 通过在平面排列的胆甾相液晶上加不同电压获得方向相垂直两种不同机制的胆甾相液晶光栅。同样在胆甾相液晶材料体系中掺杂偶氮分子, 通过偶氮分子的顺反异构反应改变胆甾相的螺距, 实现了对着两个方向上的光栅的光调制(见图 7 所示)^[34]。在 2014 年 Jau 等采用高螺旋扭曲能的手性分子制备胆甾相液晶光栅, 大幅提高光栅的光调谐角度^[35]。此光栅第一级衍射角在紫外光和绿光作用下可逆调谐范围为 $33^\circ \sim 54^\circ$ (如图 8 所示)。整个光栅的不可逆过程的光栅衍射角范围可从 $33^\circ \sim 54^\circ$ 变化到 $25^\circ \sim 36^\circ$ 。整个光栅的光调谐范围接近 30° 。Jau 将这个光调谐的光栅应用于光谱扫描系统, 分析波长可从 472 nm 到 713 nm。

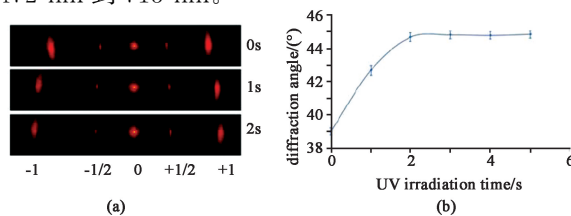


图 6 (a)随着光照时间光栅衍射图样的变化;(b)随着紫外光照射光栅衍射第一级的衍射角变化^[33]

Fig.6 (a) Variation in diffraction pattern when cell is irradiated with 34 mW/cm^2 UV for 0 s, 1 s, and 2 s; (b) Variation of first-order diffraction angle with duration of UV irradiation^[33]

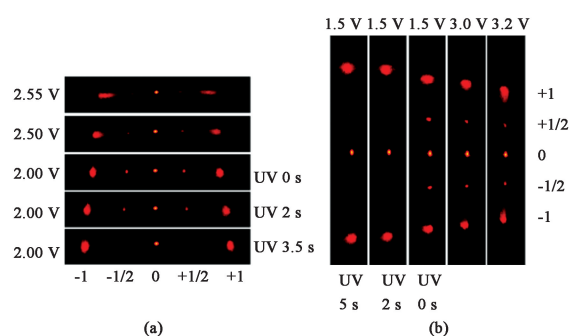


图 7 在电场和光的作用下胆甾相液晶光栅衍射的变化(a)垂直光栅(b)水平光栅^[34]

Fig.7 Varying diffraction patterns of cells with electrical and optical effects for the (a) vertical grating and (b) horizontal grating^[34]

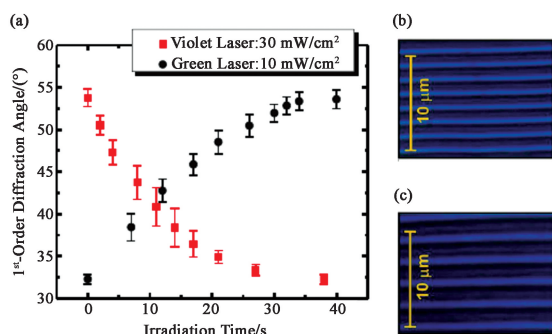


图 8 (a)第一级衍射角随紫外光、绿光照射时间的变化; (b) 绿光($10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)照射 40 s 后的胆甾相液晶指纹结构在偏光显微镜下的照片; (c)紫外光($30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)照射 40 s 后的胆甾相液晶指纹结构在偏光显微镜下的照片^[35]

Fig.8 (a) Variation of first-order diffraction angle as the function of time with the duration of VL irradiation and GL irradiation, (b) Fingerprint structure observed under the POM in the sample illuminated with G: $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 40 s, and c) V: $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 40 s^[35]

Gvozдовskyy 等提出采用垂直排列的胆甾相液晶盒来制备光栅^[36]。在本体系中, Gvozдовskyy 等采用了右旋手性的 R811 和光敏左旋手性剂 ChD PBM 混合来获得胆甾相, 选择合适的液晶盒厚和手性剂浓度, 获得均匀的胆甾相液晶指纹结构, 形成光栅。在紫外光的照射下光敏手性剂 ChD PBM 发生光异构反应。初始是胆甾相液晶是左旋扭曲形成光栅结构, 随着光照

时间的增加, 胆甾相液晶体系螺距增大光栅间距增大, 进而螺旋结构消失光栅消失, 继续光照出现右旋扭曲, 出现光栅结构, 继续光照, 光栅间距变小。图 9 给出了在不同紫外光照射时间下胆甾相液晶结构(光栅)的偏光显微镜照片和对应光栅衍射照片。

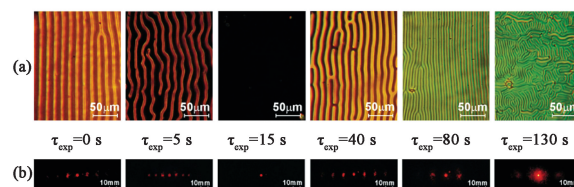


图 9 垂直排列的胆甾相液晶光栅随紫外光照时间的变化, 以及相应光栅衍射图样的变化(液晶盒厚 $18 \mu\text{m}$)^[36]

Fig.9 Microphotographs of aligned fingerprint textures (gratings) formed after different exposure times and diffraction patterns corresponding to gratings. Thickness of LC cell is $18 \mu\text{m}$ ^[36]

Ryabchun 等采用垂直取向处理的基板与平行取向处理的基板构成混合液晶盒, 利用胆甾层间的弹性力作用使平面胆甾相液晶自发产生扭曲形成单向的条纹即光栅结构^[37]。胆甾相液晶的材料体系采用左旋手性的 LM36 和光敏的右旋手性的 MeAzoSorb 两种相反手性的手性剂, 在紫外光和可见光的照射下。胆甾相液晶不仅可以改变螺距, 同时可以实现手性的反转。将此胆甾相液晶材料体系注入上文提出的混合液晶盒就获得了随着光照条纹方向连续变化的光栅(如图 10 所示)。光栅方向旋转的最大较大角度可以达到 692° 。

2016 年 Zheng 等的发现让人们对于光调制胆甾相液晶又有了更进一步的认识。Zheng 等将以二噻吩环戊烯为中心的轴向手性分子^[38]作为胆甾相液晶的手性剂获得胆甾相液晶, 注入平行取向的液晶盒, 获得平面织构胆甾相液晶。实验中发现此材料体系仅需要光的作用就可以使胆甾相液晶可逆的在平面织构和胆甾相液晶光栅结构间转化^[39]。这是首次完全采用光调制在平行排列的胆甾相液晶盒中获得胆甾相液晶光栅结构, 并且此光栅还可以用可见光来擦除和驱动。获得的胆甾相液晶光栅的条纹间距(由胆甾相液晶的螺距决定)会随着可见光照射时间变化, 条纹方向

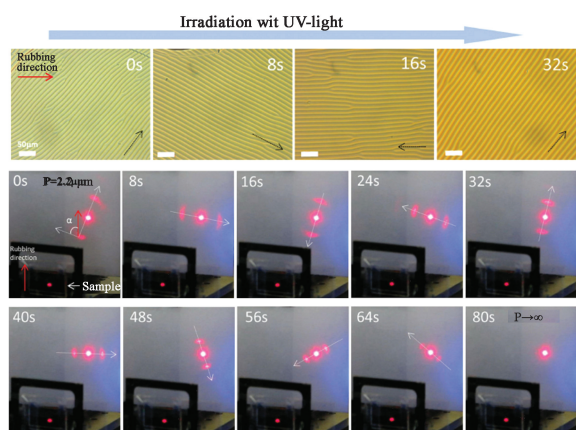


图 10 (a) 随着紫外光照时间增加混合盒的胆甾相液晶中的光栅条纹方向随之变化的偏光显微镜照片。虚线箭头表示光栅的方向。(b) 随着紫外光照时间增加光栅的衍射照片^[37]

Fig.10 (a) POM images of the striped domain texture of the hybrid (homeotropic-planar) aligned layer of CLC mixture under UV light exposure. Dashed arrows show the grating direction. (b) The evolution of the diffraction pattern of cholesteric grating upon UV light irradiation^[37]

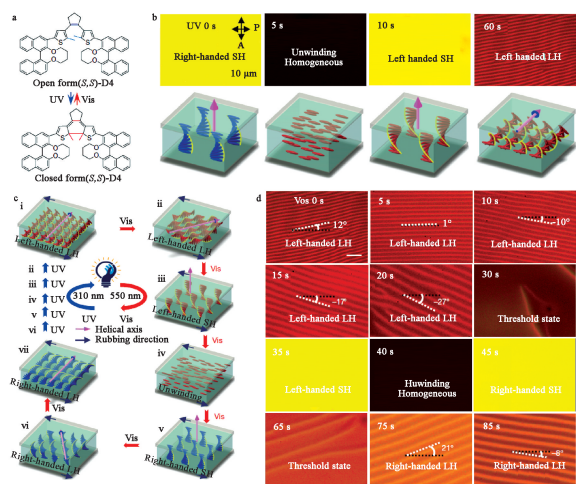


图 11 光对胆甾相液晶的螺旋轴三维调控示意图与偏光显微镜照片^[39]

Fig.11 Light-induced three-dimensional control over the helical axis of a CLC^[39]

(由胆甾相液晶螺旋轴方向决定)也会随着可见光照时间的延长而发生偏转(见图 11 所示),实现了光对胆甾相液晶螺旋轴的三维控制。这种光对胆甾相液晶螺旋轴三维的控制取决于体系中的液晶盒后、表面的锚定作用、螺距的长度和光的外部

驱动力之间微妙的相互作用。利用这体系可以实现非机械的二维的光束控制

4 光调谐的胆甾相液晶在激光领域的应用发展

由于胆甾相液晶自身对圆偏振光的选择性反射能起到谐振腔的作用,选择合适的激光染料对胆甾相液晶进行掺杂,胆甾相液晶能够在泵浦光的作用下形成激光出射,且激光出射波长处在胆甾相液晶的选择反射谱带边缘位置。因此胆甾相液晶可以用于制作无反射镜的胆甾相液晶激光。胆甾相液晶激光器作为一种新型激光器,由于谐振腔体积小、激光阈值低、制作简单等特点,在光学领域有广泛的应用前景^[40-43]。这样的激光包含很多优良的特性,包括带宽可调性、大的相干区域以及在某些情况下的多方向辐射。光调谐的胆甾相液晶激光是通过光敏手性分子改变胆甾相液晶的反射谱带位置,控制激光的出射波长。

最初,人们发现波长小于 300 nm 的紫外光照可以使手性分子 ZLI-811 发生光化学反应,改变胆甾相的螺距,出射激光波长的调谐范围仅为 30 nm^[44]。2004 年人们改进了液晶材料体系,改进后的体系在 254 nm 紫外光照射下,胆甾相的光学禁带可以由 550 nm 变化到 720 nm,而对应激光的波长可以从 610 nm 调节到 700 nm。实验中发现引起激光的光调谐特性的原因就是胆甾相液晶手性分子中含有光敏的偶氮基团,偶氮基团的光异构化反应引起胆甾相液晶螺距的变化,进而出射激光位置移动^[45]。2007 年 Chilaya 等将光敏的含有偶氮基团的手性分子与非光敏的手性分子混合,通过偶氮基团可逆的光异构化反应使得胆甾相液晶激光可逆的向短波或者长波方向移动^[46]。光调谐的胆甾相液晶激光的调谐范围不断的增大,初始的发展阶段很大程度受限于胆甾相液晶选择性反射谱的变化范围。自 2010 年以来光敏手性分子光调谐范围大幅提高,使得胆甾相液晶选择性反射谱带的变化范围涵盖紫外、可见、红外区,如果将这些手性开关分子制备的光调谐胆甾相液晶体系应用到胆甾相液晶激光中,配合合适的激光染料将获得各个波段的胆甾相液晶激光。

最初胆甾相液晶激光特性的研究都集中在平

面排列胆甾相液晶,因为平面排列的胆甾相液晶具有选择反射谱带,易于构成激光的谐振腔。2014 年 Chen 等^[47]利用手性联萘连接偶氮基团的手性分子获得胆甾相液晶,并制备出了胆甾相液晶微核激光。此胆甾相液晶微核是水-油-水结构,在油相中胆甾相液晶分子呈辐射状排列(如图 12 所示),可以全方位出射的激光。在此结构中泵浦光不仅用于泵浦激光染料使出射激光,同时可以对胆甾相液晶进行光调谐。因此随着泵浦光的持续照射,出射的激光会逐渐向长波移动,形成这种连续的全方位的胆甾相液晶微核激光。

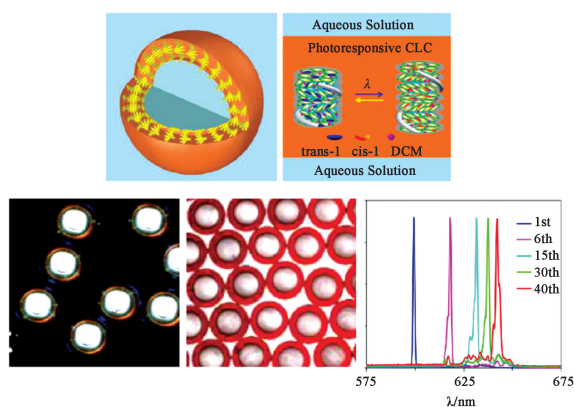


图 12 (上左)光敏的单个胆甾相液晶微核水-油-水结构示意图;(上右)胆甾相液晶光反应的示意图;(下)胆甾相液晶微核的显微镜照片与光调谐的激光特性^[47]

Fig.12 Schematic illustrations of the structure of the photoresponsive monodisperse CLC microshell as a water-oil-water double emulsion (top left) and the mechanism of photo-tunable lasing enabled by a light-driven chiral molecular switch (top right). (bottom) Cross-polarized (left) and confocal (middle) images of the CLC microshells and phototuning of the laser emission (right)^[47]

2015 年 Fan 等^[48]制备了光敏的自组装胆甾相液晶微滴,螺旋轴自发的呈径向排列,可以实现全方位的布拉格反射涵盖红、绿、蓝不同波段。此胆甾相液晶微滴采用具有高螺旋扭曲能的光敏手性开关分子作为手性剂(结构如图 13 所示),可以通过光照时间控制胆甾相液晶微滴的选择反射谱带。这些胆甾相液晶微滴在 310 nm 的紫外光照射 1 min 后会从最初的红色变为蓝色。在 30 mW 的 546 nm 可见光的照射 1.5 min 又可以变回最初的

红色。图 13 分别给出了蓝色(C)、绿色(D)和红色(E)的液晶微滴照片。同时在这些胆甾相液晶微滴的阵列中可以利用光独立的控制每一个液晶微滴,图 F-J 所示。有趣的是这些分散的胆甾相液晶微滴形成六边形可以产生侧边合作的光子行为。

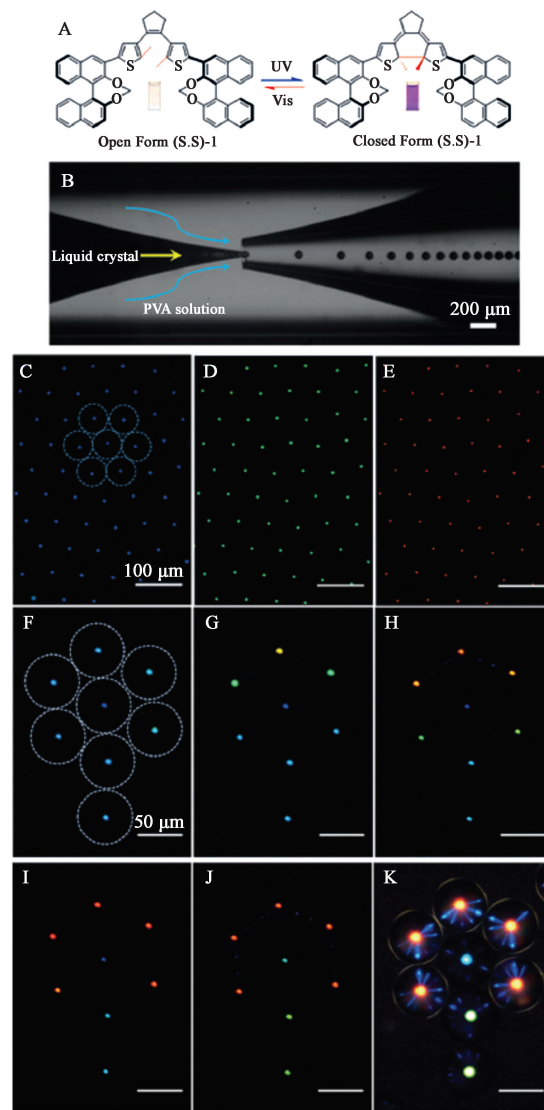


图 13 光敏的自组装胆甾相液晶微滴的光调制照片。(a)采用的手性开关分子光反应过程;(b)利用微流装置的玻璃毛细管制备分散的液晶微滴的过程;(c-k)光照不同时间下的胆甾相液晶微滴偏光正交显微镜下的情况^[48]

Fig.13 Fabrication and omnidirectional reflections of monodisperse liquid-crystal droplets. (a) Photoisomerization of the chiral switch. (b) Fabrication of the monodisperse chiral liquid-crystalline droplets by using a glass capillary-based microfluidic device. (c-k) Reflection-mode crosspolarized microscope images^[48]

5 结 论

液晶经过 125 年的发展,胆甾相液晶仍然是一个令人兴奋的研究领域。近几年不断有性能优越的光敏手性分子被设计和合成出来,使得光的作用不仅可以有效地改变胆甾相液晶的螺距,还

能实现胆甾相液晶手性的反转,特别是最新发现光可以对胆甾相液晶的螺旋轴进行三维的控制,这是一个充满新奇的研究领域。光调谐为自组装的胆甾相液晶开辟了很多潜在的应用。将这些具有光调谐特性胆甾相液晶应用到特殊需求的光学器件中将是胆甾相液晶研究的一个很有潜力的研究方向。

参 考 文 献:

- [1] FORD A D, MORRIS S M, COLES H J. Photonics and lasing in liquid crystals [J]. *Mater. Today*, 2006, 9(7/8): 36-42.
- [2] CHILAYA G. *Cholesteric Liquid Crystals: Properties and Applications* [M]. Saarbrücken, Germany: Lambert Academic Publishing, 2013.
- [3] SCHMIDTKE J, JÜNNEMANN G, KEUKER-BAUMANN S, *et al.* Electrical fine tuning of liquid crystal lasers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(5): 051117.
- [4] PALTO S P, SHTYKOV N M, UMANSKII B A, *et al.* Multiwave out-of-normal band-edge lasing in cholesteric liquid crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 112(1): 013105.
- [5] DAVIES D J D, VACCARO A R, MORRIS S M, *et al.* A printable optical time-temperature integrator based on shape memory in a chiral nematic polymer network [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(21): 2723-2727.
- [6] SHIBAEV P V, RIVERA P, TETER D, *et al.* Color changing and lasing stretchable cholesteric films [J]. *Opt. Express*, 2008, 16(5): 2965-2970.
- [7] NATARAJAN L V, WOFFORD J M, TONDIGLIA V P, *et al.* Electro-thermal tuning in a negative dielectric cholesteric liquid crystal material [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 103(9): 093107.
- [8] BISOYI H K, LI Q. Light-directing chiral liquid crystal nanostructures: from 1D to 3D [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47(10): 3184-3195.
- [9] FUH A Y G, LIN C H, HUANG C Y. Dynamic pattern formation and beam-steering characteristics of cholesteric gratings [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41(1): 211-218.
- [10] RYABCHUN A, BOBROVSKY A, STUMPE J, *et al.* Electroinduced diffraction gratings in cholesteric polymer with phototunable helix pitch [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2015, 3(10): 1462-1469.
- [11] KOPP V I, FAN B, VITHANA H K M, *et al.* Low-threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals [J]. *Opt. Lett.*, 1998, 23(21): 1707-1709.
- [12] COLES H, MORRIS S. Liquid-crystal lasers [J]. *Nat. Photonics*, 2010, 4(10): 676-685.
- [13] EELKEMA R. Photo-responsive doped cholesteric liquid crystals [J]. *Liquid Cryst.*, 2011, 38(11/12): 1641-1652.
- [14] LI Q, GREEN L, VENKATARAMAN N, *et al.* Reversible photoswitchable axially chiral dopants with high helical twisting power [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(43): 12908-12909.
- [15] VENKATARAMAN N, KHAN A, SHIYANOVSKAYA I, *et al.* 60.2: novel optically addressable photochiral displays Erica Montbach [J]. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2008, 39(1): 919-922.
- [16] VENKATARAMAN N, MAGYAR G, LIGHTFOOT M, *et al.* Thin flexible photosensitive cholesteric displays [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2009, 17(10): 869-873.
- [17] WHITE T J, BRICKER R L, NATARAJAN L V, *et al.* Phototunable azobenzene cholesteric liquid crystals with 2000 nm range [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(21): 3484-3488.
- [18] WHITE T J, BRICKER R L, NATARAJAN L V, *et al.* Electromechanical and light tunable cholesteric liquid crystals [J]. *Opt. Commun.*, 2010, 283(18): 3434-3436.
- [19] WHITE T J, BRICKER R L, NATARAJAN L V, *et al.* Electrically switchable, photoaddressable cholesteric liq-

- uid crystal reflectors [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(1): 173-178.
- [20] GREEN L, LI Y N, WHITE T, *et al.* Light-driven chiral molecular switches with tetrahedral and axial chirality [J]. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7(19): 3930-3933.
- [21] MA J, LI Y N, WHITE T, *et al.* Light-driven nanoscale chiral molecular switch: reversible dynamic full range color phototuning [J]. *Chem. Commun.*, 2010, 46(20): 3463-3465.
- [22] WANG Y, URBAS A, LI Q. Reversible visible-light tuning of self-organized helical superstructures enabled by unprecedented light-driven axially chiral molecular switches [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(7): 3342-3345.
- [23] LI Y N, WANG M F, WHITE T J, *et al.* Azoarenes with opposite chiral configurations: light-driven reversible handedness inversion in self-organized helical superstructures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(34): 8925-8929.
- [24] KIM Y, TAMAOKI N. Asymmetric dimers of chiral azobenzene dopants exhibiting unusual helical twisting power upon photoswitching in cholesteric liquid crystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(7): 4918-4926.
- [25] TITUS C M, BOS P J, LAVRENTOVICH O D. Efficient accurate liquid crystal digital light deflector [C]. *Proceedings of the SPIE 3633, Diffractive and Holographic Technologies, Systems, and Spatial Light Modulators VI*, San Jose, CA: SPIE, 1999: 244-253.
- [26] WANG X, WILSON D, MULLER R, *et al.* Liquid-crystal blazed-grating beam deflector [J]. *Appl. Opt.*, 2000, 39(35): 6545-6555.
- [27] YANG J B, SU X Y, XU P, *et al.* Beam steering and deflecting device using step-based micro-blazed grating [J]. *Opt. Commun.*, 2008, 281(15/16): 3969-3976.
- [28] BENNIS N, GEDAY M A, QUINTANA X, *et al.* Nearly-analogue blazed phase grating using high birefringence liquid crystal [J]. *Opto-Electron. Rev.*, 2009, 17(2): 112-115.
- [29] SACKMANN E, MEIBOOM S, SNYDER L C, *et al.* Structure of the liquid crystalline state of cholesterol derivatives [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90(13): 3567-3569.
- [30] KAWACHI M, KATO K, KOGURE O. Light scattering characteristics in nematic-cholesteric mixtures with positive dielectric anisotropy [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1978, 17(7): 1245-1250.
- [31] SUBACIUS D, SHIYANOVSKII S V, BOS P, *et al.* Cholesteric gratings with field-controlled period [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(23): 3323-3325.
- [32] FUH A Y G, LIN C H, HSIEH M F, *et al.* Cholesteric gratings doped with a dichroic dye [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40(3A): 1334-1338.
- [33] JAU H C, LIN T H, FUNG R X, *et al.* Optically-tunable beam steering grating based on azobenzene doped cholesteric liquid crystal [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(16): 17498-17503.
- [34] JAU H C, LIN T H, CHEN Y Y, *et al.* Direction switching and beam steering of cholesteric liquid crystal gratings [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(13): 131909.
- [35] JAU H C, LI Y N, LI C C, *et al.* Light-driven wide-range nonmechanical beam steering and spectrum scanning based on a self-organized liquid crystal grating enabled by a chiral molecular switch [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2015, 3(2): 166-170.
- [36] GVOZDOVSKYY I, YAROSHCHUK O, SERBINA M, *et al.* Photoinduced helical inversion in cholesteric liquid crystal cells with homeotropic anchoring [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(4): 3499-3508.
- [37] RYABCHUN A, BOBROVSKY A, STUMPE J, *et al.* Rotatable diffraction gratings based on cholesteric liquid crystals with phototunable helix pitch [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2015, 3(9): 1273-1279.
- [38] LI Y N, XUE C M, WANG M F, *et al.* Photodynamic chiral molecular switches with thermal stability: from reflection wavelength tuning to handedness inversion of self-organized helical superstructures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(51): 13703-13707.
- [39] ZHENG Z G, LI Y N, BISOYI H K, *et al.* Three-dimensional control of the helical axis of a chiral nematic liquid crystal by light [J]. *Nature*, 2016, 531(7594): 352-356.
- [40] COLES H, MORRIS S. Liquid-crystal lasers [J]. *Nat. Photonics*, 2010, 4(10): 676-685.
- [41] STRANGI G, BARNA V, CAPUTO R, *et al.* Color-tunable organic microcavity laser array using distributed

- feedback [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94(6): 063903.
- [42] WOLTMAN S J, CRAWFORD G P. Patterned liquid-crystal laser film for multi-dimensional multi-color emissive film technology [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2007, 15(8): 559-564.
- [43] MORRIS S M, HANDS P J W, Findeisen-Tandel S, *et al.* Polychromatic liquid crystal laser arrays towards display applications [J]. *Opt. Express*, 2008, 16(23): 18827-18837.
- [44] CHANISHVILI A, CHILAYA G, PETRIASHVILI G, *et al.* Phototunable lasing in dye-doped cholesteric liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(26): 5353-5355.
- [45] FURUMI S, YOKOYAMA S, OTOMO A, *et al.* Phototunable photonic bandgap in a chiral liquid crystal laser device [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(14): 2491-2493.
- [46] CHILAYA G, CHANISHVILI A, PETRIASHVILI G, *et al.* Reversible tuning of lasing in cholesteric liquid crystals controlled by light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19(4): 565-568.
- [47] CHEN L J, LI L N, FAN J, *et al.* Photoresponsive monodisperse cholesteric liquid crystalline microshells for tunable omnidirectional lasing enabled by a visible light-driven chiral molecular switch [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, 2(9): 845-848.
- [48] FAN J, LI Y N, BISOYI H K, *et al.* Light-directing omnidirectional circularly polarized reflection from liquid-crystal droplets [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(7): 2160-2164.

作者简介:张伶俐(1980—),女,河南新乡人,博士,副教授,主要从事液晶光学器件及相关材料的研究。E-mail: zhangcbzpp@163.com