

文章编号:1007-2780(2018)01-0043-06

掺杂手性螺烯化合物的胆甾相液晶复合体系的光驱动动态取向行为

孙 健¹, 兰若尘², 张兰英², 杨 洲^{1*}, 杨 槐^{1,2*}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 北京大学 工学院, 北京 100871)

摘要:将手性螺烯化合物掺杂到小分子向列相液晶中,制备了光响应胆甾相液晶(Cholesteric Liquid Crystal, ChLC)复合体系,以实现光驱动液晶分子取向技术。考察了不同强度的紫外光辐照下光响应 ChLC 的螺距变化规律,以及 ChLC 的动态取向行为。结果表明,光响应 ChLC 的螺距具有明显的紫外光强度寻址特性,ChLC 会随着螺距的增长从混乱无序的焦锥织构转变为均一取向的平面织构,转变程度和转变速度随着紫外光强度的增加而增大,响应时间可从 600 s 缩短至 60 s。但关闭紫外光后,由于螺距的剧烈变化,高强度紫外光所引导的平面织构会变回焦锥织构。采用多阶段制程的紫外光辐照方案,通过对不同阶段的紫外光强度进行适当调节,可以实现快速响应并且取向效果稳定的光驱动技术。

关 键 词:胆甾相液晶;手性螺烯化合物;光驱动;动态取向行为

中图分类号:TN27;TN141.9 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20183301.0043

Light-driven dynamic alignment behavior of cholesteric liquid crystalline composites doped with chiral overcrowded alkenes

SUN Jian¹, LAN Ruo-chen², ZHANG Lan-ying², YANG Zhou^{1*}, YANG Huai^{1,2*}

(1. School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: In order to realize light-driven dynamic alignment of liquid crystal (LC) molecules, photo-responsive cholesteric liquid crystalline composite was prepared by doping chiral overcrowded alkenes into achiral LC hosts. The variation of helical pitch and the dynamic homogeneous alignment of LC molecules in photo-responsive cholesteric liquid crystals (ChLCs) were investigated upon UV exposure with different intensities. The dynamic reconfiguration from focal conic to planar state was demonstrated based on the UV-intensity addressability of the helical pitch. The response time for

收稿日期:2017-09-25;修订日期:2017-11-30.

基金项目:国家自然科学基金(No.51573003, No.51373024)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 51573003, No.51373024)

* 通信联系人, E-mail: yangz@ustb.edu.cn; yanghuai@pku.edu.cn

dynamic homogeneous alignment of planar state can be accelerated from 600 s to 60 s with the increase of UV intensity, whereas the random alignment of focal conic state was developed in the absence of high-power UV exposure due to the sharp fluctuation of helical pitch. To properly modulate the intensity of UV light in multi-procedure protocols, the dynamic alignment technology with rapid response and stable homogeneousness was achieved.

Key words: cholesteric liquid crystals; chiral overcrowded alkenes; light-driven; dynamic alignment behavior

1 引言

在向列相液晶中添加手性化合物时,液晶分子在手性基元的诱导下,其指向矢 $\mathbf{n}$ 会围绕螺旋轴进行一定方位角的转动,并不断重复呈现螺旋结构,形成手性向列相液晶(Chiral Nematic Liquid Crystal, N^*LC)^[1]。由于手性向列相液晶最初是在胆甾醇衍生物中被观察发现,因此又被称为胆甾相液晶(Cholesteric Liquid Crystal, ChLC)^[2]。当 ChLC 处于均一的平行取向时,周期性螺旋结构会呈现出独特的选择性反射光学特性,即只有与 ChLC 旋向相同,并且中心波长 $\lambda_0 = n \times p$ 和反射波宽 $\Delta\lambda = \Delta n \times p$ 的圆偏振光才会被反射,而其余波段的光将通过,其中 n 和 Δn 为液晶的平均折射率和双折射率,螺距 p 为液晶分子沿着螺旋轴进行 360° 旋转经过的距离^[3]。这种选择性反射光学特性在反射式显示技术、光增亮膜、激光辐射与防护、检测传感器、光纤通讯、建筑节能、防伪等领域具有重要意义^[4]。

近年来,为提高 ChLC 的光学性能,如更高的对比度、更宽广的视角、更亮眼的色彩表现、更好的电光性能,物理摩擦^[5-6]、光敏聚合物^[7-8]、热处理^[9-10]、声流效应^[11]等液晶分子取向技术都有所发展。其中,由于光驱动方式具备远程操控、可简易替换、高精度调节等优点,因此掺杂光敏性染料的光响应液晶分子取向调控技术受到了科研人员的广泛关注。

区别于通常使用的偶氮苯类染料,手性螺烯类化合物的转子部分在激发光和热能交替辐射下,能相对于定子部分进行单向性的旋转异构化运动,引发立体结构的光学手性变化,并具有化学动力学的可调控性,在光响应液晶复合体系中拥有巨大研究潜力^[12-13]。在本实验中,我们通过使

用一种掺杂手性螺烯分子的光响应胆甾相液晶复合体系,研究紫外光辐照对光响应胆甾相液晶分子的动力取向行为的影响,尝试探索一种新型光驱动液晶分子取向技术。

2 实验

2.1 实验材料与仪器

实验选用材料为右旋手性螺烯化合物 OA (实验室合成,化学结构见图 1),右旋手性化合物 R811(Merck 公司),小分子向列相液晶 SLC1717 ($T_{N-I} = 91.8\text{ }^\circ\text{C}$, $n_e = 1.720$, $\Delta n = 0.201$,石家庄诚志永华显示材料有限公司)。实验采用 FUV-6BK LED 紫外辐照灯(365 nm,广州邦沃电子科技有限公司)作为光驱动能源。采用 ZEISS Axio Scope A1 pol 偏光显微镜(POM)观察液晶复合材料的光学织构。采用 PerkinElmer Lambda 950 紫外/可见/近红外分光光度计测定液晶复合材料的透过率(633 nm)。

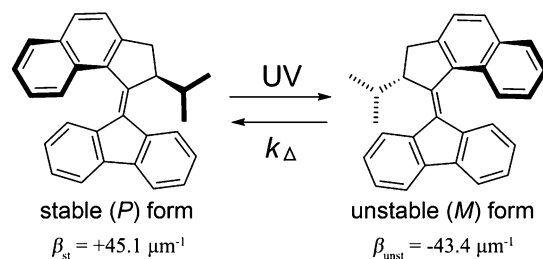


图 1 手性螺烯化合物 OA 的可逆异构化过程和对应构型的螺旋扭曲力

Fig.1 Reversible isomerization of chiral overcrowded alkene OA and the corresponding HTP values

2.2 手性螺烯化合物的合成与表征

手性螺烯化合物 OA 的合成步骤如文献[14]所述,最后得到黄色固体 0.5 g,产率 49%。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.04 -$

7.96 (m, 1H, Ar-H), 7.91 (dd, $J = 15.1$, 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.87–7.82 (m, 1H, Ar-H), 7.76 (dd, $J = 7.6$, 5.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.45 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.39 (dd, $J = 5.5$, 3.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.20 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar-H), 6.77 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ar-H), 6.70 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-H), 4.21 (t, $J = 5.4$ Hz, 1H, cyclopentane), 3.41 (dd, $J = 15.4$, 5.8 Hz, 1H, cyclopentane), 2.97 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H, cyclopentane), 2.26 (s, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-}$), 1.15 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.58 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.49$, 148.23, 140.28, 139.77, 139.35, 137.98, 137.11, 132.48, 130.99, 130.76, 129.11, 128.68, 127.29, 126.89, 126.84, 126.74, 126.63, 125.91, 125.82, 125.26, 124.26, 123.20, 119.65, 118.81, 56.33, 36.25, 31.16, 20.97, 18.58. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{Na}^+$ 395.177 5, found 395.1784. Anal Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{24}$: C 93.51, H 6.49; found: C 93.54, H 6.46.

外消旋体 OA 经高效液相色谱 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 进行手性拆分, ChiralCN OD 手性柱, 流动相甲苯: 乙醇 = 1:1, 光学纯度 e.e. = 99.1%, 由广州研创生物技术有限公司提供。

如图 1 所示, 手性螺烯化合物 OA 在紫外光辐照下会从稳定 *P* 构型转变为不稳定 *M* 构型, 并产生相对应的螺旋扭曲力 (Helical Twisting Power, HTP) 变化。本实验采用 Grandjean-Cano 法^[15], 将掺杂质量分数为 1.0% 的手性螺烯分子 OA 的 SLC1717 注入楔劈盒 (KCRK-07, $\tan\theta = 0.0196$, 日本 EHC 公司) 中, 测定得知 OA 分子在初始状态的 HTP 值 ($\beta_{\text{st}} = +45.1 \mu\text{m}^{-1}$, 右旋) 和光辐照稳定态 (Photostationary State, PSS) 的 HTP 值 ($\beta_{\text{unst}} = -43.4 \mu\text{m}^{-1}$, 左旋)。

2.3 光响应胆甾相液晶复合材料的制备与表征

将 SLC1717/R811/OA 的质量比为 94.0:5.0:1.0 的复合体系混合均匀, 采用 Grandjean-Cano 法测定楔劈盒中的样品在不同紫外光强度辐照下的螺距变化。

在清亮点以上温度将样品通过毛细作用注入未经任何取向处理的液晶盒 ($20.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$) 中, 降到室温后对液晶盒进行封装, 完成样品的制备。

采用 POM 观察样品在不同状态下的光学织构。采用紫外/可见/近红外分光光度计测定样品在不同紫外光强度辐照下的透过率变化。

2.4 胆甾相液晶复合材料的光驱动取向原理

根据螺旋轴的排列方式, ChLC 会表现出不同的光学特性: 当螺旋轴无序混乱排列时, 不同空间方向的螺旋结构呈现多畴的焦锥织构 (Focal Conic State, FC 态) 和光散射状态; 当螺旋轴垂直于基板时, ChLC 呈现平面织构 (Planar State, P 态) 和选择性反射特性。如图 2 所示, 样品在从各向同性态降至室温后呈现稳定的 FC 态 (光散射)。由于焦锥织构中缺陷的弹性自由能与螺距长度为正相关关系^[16-18], 因此在短螺距的情况下, ChLC 的 FC 态和 P 态之间存在一个足够大的自由能势垒, 使这两种状态都是稳态^[16]。在紫外光辐照下, ChLC 复合材料在焦锥织构中的缺陷弹性自由能随着螺距的增长而增加, 使 FC 态和 P 态之间的自由能势垒减少, 此时 ChLC 会自发地从 FC 态转变为自由能更低的 P 态 (光透过)^[19]。关闭紫外光后, ChLC 的螺距会逐渐缩短回到初始状态, 但不会影响处于 P 态的液晶分子取向, 最终实现光驱动的液晶分子取向技术。



图 2 (a)胆甾相液晶复合材料的光驱动取向原理示意图与对应不同状态的 (b)POM 照片和 (c)实物图

Fig.2 (a) Schematic mechanism of light-driven dynamic alignment of cholesteric liquid crystalline composites with (b) POM images and (c) photographs at different states

3 结果与讨论

3.1 辐照紫外光强度对光响应胆甾相液晶复合材料螺距的影响

在不同紫外光强度的辐照下, ChLC 在楔劈盒中的螺距变化如图 3a 所示。可以看出, 当使用同一强度的紫外光进行持续辐照时, ChLC 的螺距 p 从 $1.0\ \mu\text{m}$ 不断变大, 并在到达 PSS 后的螺距 p_{PSS} 将稳定不变; 随着紫外光强度增加, ChLC 的螺距变化量增加和变化速率加快。说明紫外光强度的增加, 即更多的光子参与 ChLC 中 OA 分子的异构化光化学反应中, 导致光化学平衡趋向于从 P 稳定态向 M 不稳定态方向的移动, 即螺距 p 具有明显的紫外光强度寻址特性。当关闭紫外光后, ChLC 的螺距逐渐回到初始状态, 并且所需时间基本一致(图 3b)。以上实验结果具有重要参考意义。

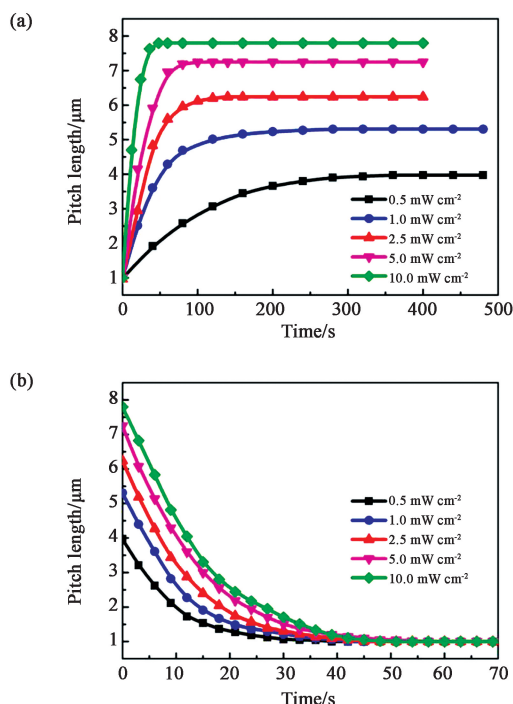


图 3 (a)楔劈盒中的光响应胆甾相液晶复合材料在不同紫外光强度辐照和(b)室温热回复过程中的螺距变化

Fig.3 Dynamic variation of helical pitch of light-driven ChLC in the wedge cell under (a) under different UV-exposure intensities and (b) thermal relaxation at room temperature

3.2 辐照紫外光强度对光响应胆甾相液晶复合材料分子取向的影响

当液晶盒中的 ChLC 从清亮点降至室温后, 其初始 FC 态的透过率为 10% 左右, 如图 4 所示, 在紫外光辐照下, ChLC 透过率逐渐上升, 并且透过率变化量与变化速度随着紫外光强度的增加而变大。其中, 由于 $1.0\ \text{mW cm}^{-2}$ 紫外光辐照下的 ChLC 的螺距变化量不足以使所有 FC 态全部转变为 P 态, 即此时 FC 态和 P 态共存在 ChLC 中, 因此透过率最后只提高到 64% 左右; 在 $20.0\ \text{mW cm}^{-2}$ 紫外光辐照下, ChLC 最快可以在 60 s 内从 FC 态全部转变为 P 态, 呈现 96% 的高透过率。这与光响应 ChLC 螺距 p 的紫外光强度寻址过程相符。

当关闭紫外光后, 经过 $1.0\ \text{mW cm}^{-2}$ 紫外光辐照的 ChLC 的透过率一直保持 64% 左右, 说明此时的 FC 态和 P 态的共存状态不再受螺距变化的影响。而经过 $2.0\sim 20.0\ \text{mW cm}^{-2}$ 紫外光辐照的 ChLC 都会由于螺距的剧烈变化而产生液晶分子扰动, 导致平行取向的 P 态被破坏并产生不同程度的光散射现象。另一方面, 经过 $2.0\ \text{mW cm}^{-2}$ 紫外光辐照的 ChLC 在短暂的光散射变化后, 会逐渐回到高透过率的 P 态, 而随着紫外光辐照的强度越大, 由于其螺距变化量越大, 光散射效果越明显, 并且无法回到完全的 P 态。以上实验结果表明, 通过适当调节辐照紫外光强度, 可以对光响应 ChLC 的均一取向进行有效调控。

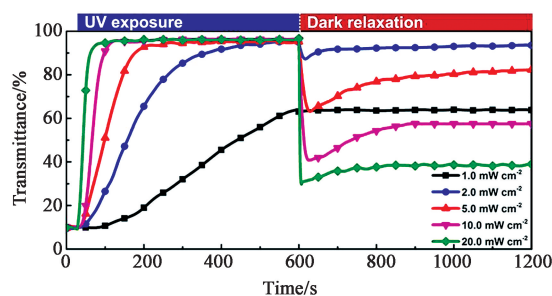


图 4 光响应胆甾相液晶复合材料在不同紫外光强度辐照和室温热回复过程中的时间分辨光谱 (633 nm)

Fig.4 Time-resolved transmittance at 633 nm upon UV exposure of different intensity and then dark relaxation at room temperature

3.3 多制程紫外光辐照对光响应胆甾相液晶复合材料分子取向的影响

为了提高光驱动 ChLC 取向技术的效率,我们探索研究采用多制程的紫外光辐照对液晶分子动态取向过程的影响,具体方案如表 1 所示。为了尽可能缩短光驱动取向技术的响应时间,我们将第一阶段的紫外光强度设置为 20.0 mW/cm^2 ,然后将第二阶段和第三阶段设的紫外光强度进行不同程度的降低,每一步制程的实施时间为 60 s 。

表 1 多制程紫外光辐照方案

Tab.1 Multi-procedure protocols for UV exposure

方案	紫外光辐照 $60 \text{ s}(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2})$		
	第一阶段 UV_1	第二阶段 UV_2	第三阶段 UV_2
1	20.0	1.0	—
2	20.0	2.0	—
3	20.0	5.0	—
4	20.0	10.0	0.5
5	20.0	10.0	1.0
6	20.0	10.0	2.0

在使用两阶段制程方案的情况下,如图 5a 所示,第一阶段的紫外光辐照都会使 ChLC 的透过率升高到 90% 以上。当方案 1 中的第二阶段紫外光强度变为 1.0 mW/cm^2 时,ChLC 的透过率迅速下降至 53% ,然后再逐渐升高,这是由于 1.0 和 20.0 mW/cm^2 所对应的 p_{PSS} 相差太大,剧烈的螺距变化促使部分 P 态 ChLC 转变为 FC 态,在第二阶段后,这部分 FC 态 ChLC 也重新转变为 P 态,使透过率上升。而方案 2 和 3 的 ChLC 在第二阶段仍然良好的 P 态,说明此时螺距的变化并不会引起液晶分子的强烈扰动。当关闭紫外光后,方案 2 的 ChLC 依然能保持 P 态,而方案 3 中的透过率也迅速下降至 77% ,说明 5.0 mW/cm^2 的 p_{PSS} 与初始螺距 p_0 相差太大,会引起液晶分子的扰动。

在使用三阶段制程方案下,如图 5b 所示,在第一阶段 ChLC 的透过率上升至 90% 以上后,第二阶段中紫外光辐照的降低并不会改变液晶分子的取向,依然保持良好的 P 态。在第三阶段,除了方案 6 依然能保持 P 态,方案 4 和 5 中紫外光

强度的降低都会发生液晶分子的扰动而造成一段时间的光散射现象,也是由于螺距的剧烈变化所引起的。

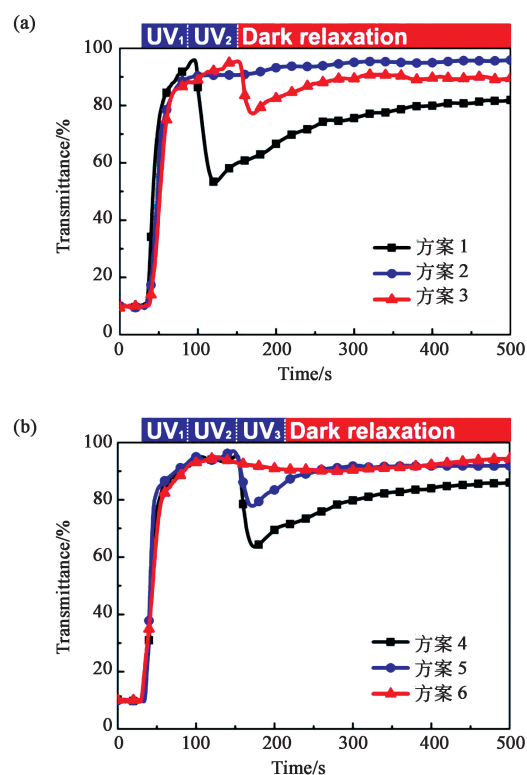


图 5 光响应胆甾相液晶复合材料在不同制程紫外光辐照和室温热回复过程中的时间分辨光谱 (633 nm): (a) 两阶段制程, (b) 三阶段制程

Fig.5 Time-resolved transmittance at 633 nm upon different procedure for UV exposure and then dark relaxation at room temperature: (a) two steps, (b) three steps

以上结果表明,通过适当调节多阶段制程方案的紫外光强度,可以在保持使用高强度紫外光减少光驱动液晶取向响应时间的同时,也能避免关闭紫外光后由于螺距变化而造成的液晶分子扰动。

4 结 论

本文通过在小分子向列相液晶中掺杂手性螺烯化合物制备得到光响应 ChLC,研究了紫外光辐照下的光驱动液晶分子取向技术。实验结果表明,通过调节辐照紫外光强度,可以使光响应 ChLC 从 FC 态(10% 透过率)转变为 P 态(96% 透过率),转变时间随着紫外光光强的增加从 600 s 缩短到 60 s ,

但高强度紫外光下的螺距与初始螺距相差很大,经过光驱动所实现的 P 态在关闭紫外光后会由于螺距剧烈变化而变回 FC 态。另一方面,实施多阶段

制程紫外光辐照方案,对不同阶段的紫外光强度进行适当调节,在缩短光驱动取向时间的同时,也能保持 P 态的稳定取向效果。

参 考 文 献:

- [1] BAHR C, KITZEROW H-S. *Chirality in Liquid Crystals* [M]. Heidelberg: Springer, 2001.
- [2] SLUCKIN T J, DUNMUR D A, STEGEMEYER H. *Crystals that flow: Classic Papers From the History of Liquid Crystals* [M]. London: Taylor & Francis, 2004.
- [3] WU S T, YANG D K. *Reflective Liquid Crystal Displays* [M]. UK: Wiley, 2001.
- [4] SUN J, ZHANG W, WANG M, *et al.* Bandwidth Tunable Cholesteric Liquid Crystal [M]. *Liquid Crystal Sensors*, CRC Press, 2017: 1-32.
- [5] YOKOYAMA H. Surface anchoring of nematic liquid crystals [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1988, 165(1): 265-316.
- [6] CUI Y, ZOLA R S, YANG Y C, *et al.* Alignment layers with variable anchoring strengths from Polyvinyl Alcohol [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(6): 063520.
- [7] HASEBE H, MARUYAMA K, TAKASHIMA M, *et al.* 29.3: Performance of Novel LC-Photo-Aligning Cinnamoyl Side-Chain Polymers [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2014, 45(1): 389-392.
- [8] 周学芹, 杨丽, 刘政明, 等. 光配向 PI 固烤时间与曝光能量对 LCD 光学及残影的影响 [J]. 液晶与显示, 2017, 32(8): 596-600.
ZHOU X Q, YANG L, LIU Z M, *et al.* Effects of PI post-bake time and UV dosage on LCD optical performance and image sticking by photo-alignment [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2017, 32(8): 596-600. (in Chinese)
- [9] OZAKI R, SHINPO T, MORITAKE H. Improvement of orientation of planar cholesteric liquid crystal by rapid thermal processing [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(16): 163304.
- [10] WANG F F, CAO H, LI K X, *et al.* Control homogeneous alignment of chiral nematic liquid crystal with smectic-like short-range order by thermal treatment [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 410: 31-37.
- [11] OZAKI R, SHINPO T, OZAKI M, *et al.* Lasing in cholesteric liquid crystal oriented by acoustic streaming [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(2S): 1363-1366.
- [12] TERRAS J, RODRIGUEZ-ROPERO F, BERTRAN O, *et al.* Controlled isomerization of a light-driven molecular motor: a theoretical study [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(9): 3574-3580.
- [13] RUANGSUPAPICHAT N, POLLARD M M, HARUTYUNYAN S R, *et al.* Reversing the direction in a light-driven rotary molecular motor [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(1): 53-60.
- [14] VICARIO J, WALKO M, MEETSMA A, *et al.* Fine tuning of the rotary motion by structural modification in light-driven unidirectional molecular motors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(15): 5127-5135.
- [15] CANO R. An explanation of Grandjean discontinuities [J]. *Bulletin de La Societe Francaise Mineralogie Et de Cristallographie*, 1968, 91: 20-27.
- [16] CHANDRASEKHAR S. *Liquid Crystals* [M]. New York: Cambridge University Press, 1997.
- [17] ZHANG F, YANG D K. Evolution of disclinations in cholesteric liquid crystals [J]. *Physical Review E*, 2002, 66(4): 041701.
- [18] ZHANG P M, DUAN Y S, ZHANG H. Knotlike χ disclinations in the cholesteric liquid crystals [J]. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2006, 370(2): 245-250.
- [19] GENG J, DONG C, ZHANG L, *et al.* Electrically addressed and thermally erased cholesteric cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(8): 081130.

作者简介: 孙健(1987—), 男, 广东广州人, 博士研究生, 主要从事光响应液晶材料的研究。E-mail: sun6jian10@gmail.com