

具有宽波反射特性的手征向列相液晶的研究进展

黄 维¹, 边震宇¹, 肖久梅¹, 郭金宝¹,
郭仁炜¹, 曹 晖¹, 张晓光^{1,2}, 杨光达², 杨 槐^{1*}

(1. 北京科技大学 材料物理与化学系 智能与显示功能高分子材料实验室, 北京 100083;

2. 光电系统信息控制国家级重点实验室, 河北 三河 065201)

摘 要: 简要说明了手征向列相液晶的形成方式、分子排列特点和光学性质, 详细介绍了具有宽波反射特性的手征向列相液晶在国内外的研究进展情况, 概括了特殊的多螺距分布结构的形成机理, 并展望了其应用前景及发展方向。

关 键 词: 液晶; 手性化合物; 手征向列相; 选择性反射; 螺距; 高分子网络

中图分类号: O753.2 **文献标识码:** A

1 引 言

手征向列相液晶(N*-LC)是人们最早发现的液晶之一, 其形成途径有两种: 其一是液晶分子本身含有手性碳原子或胆甾醇等不对称结构; 其二是在向列相液晶中掺入手性化合物^[1, 2]。N*相液晶分子分层排列, 分子长轴平行于层平面, 层内分子大致沿着指向矢方向排列, 像向列相液晶一样长程取向有序而无位置有序, 在不对称手性结构的影响下相邻层之间的指向矢方向依次规则地旋转一定角度, 沿着法线方向连续地均匀扭曲, 层层旋转成螺旋状结构。层内液晶分子的指向矢方向在旋转 360°后回复为初始取向状态, 这个周期性的层间距称为螺距(P)。螺距可随化学环境、温度、电场、磁场等的变化而改变^[2, 3]。对于掺入手性化合物形成的 N* 相液晶而言, 螺距随手性化合物掺入量的增大而减小^[4]。

由于具有特殊的螺旋扭曲结构, N* 相液晶有着与众不同的光学性质, 例如旋光性、选择性反射、圆二色性等^[4, 5]。当线偏振光经过 N* 相液晶时, 偏振平面在螺旋结构内逐渐被旋转, 扭曲一定角度后出射, 即旋光性; N* 相液晶周期性的螺旋结构可对入射光线产生布拉格反射, 当光线垂直入射平面织构的手征向列相液晶时, 波长中心

$\lambda = nP$, 波宽范围 $\Delta\lambda = \Delta nP$ 的某圆偏振光分量将被选择性地反射; 其中, n 和 Δn 分别为液晶材料的平均折射率和双折射率; 在反射波宽内, 左(右)旋的圆偏振光被螺旋结构为左(右)旋的 N* 相液晶所反射, 而右(左)旋的圆偏振光被透射, 即圆二色性, 而在反射波宽外, 左旋和右旋的圆偏振光均被透过。

近年来, N* 相液晶的选择性反射已成为人们广泛关注的研究热点。反射波长在可见光区域的 N* 相液晶可应用于温度指示^[6]、无损检测^[7]、肿瘤检查^[8]、防伪商标^[9]、反射液晶显示^[10]、无镜低阈值激光^[11, 12]、彩色滤光片^[13]、反射型圆偏振片^[14, 15]等; 反射波长在近红外光区域的 N* 相液晶可应用于节能环保的建筑玻璃或者涂料^[16, 17]等; 反射波长在中远红外光区域的 N* 相液晶在军事上的屏蔽隐身等方面具有潜在应用前景^[18]。

2 宽波反射原理

N* 相液晶的分子排列及选择性反射原理如图 1 所示。

从公式 $\lambda = nP$ 和 $\Delta\lambda = \Delta nP$ 可以看出, N* 相液晶选择性反射的波长中心与反射波宽存在比例关系。N* 相液晶的反射波长越小, 其反射波宽越窄。对于无色的有机液晶材料来说, 其双折射率

Δn 一般不超过 0.3, 对应地, N^* 相液晶在可见光区域的反射波宽小于 100 nm^[19]。

由于高双折射率的液晶材料存在合成复杂、粘度高、化学稳定性和热稳定性差等缺点^[20], N^* 相液晶的宽波反射一般通过制备特殊的多螺距分布的多层或者单层 N^* 相液晶来实现, 如图 2 所示。

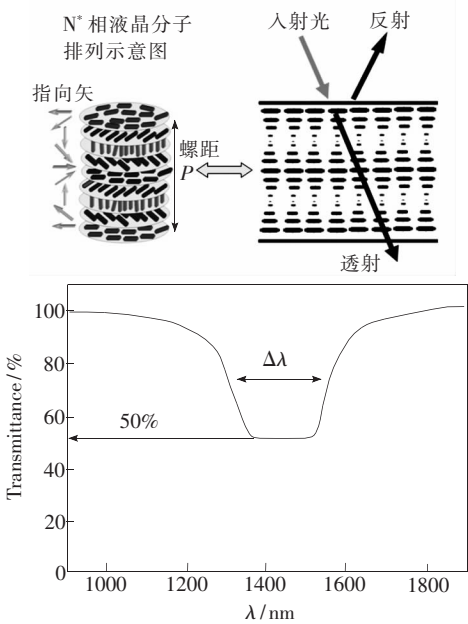


图 1 N^* 相液晶的分子排列及选择性反射光学性质
Fig. 1 Molecular alignment of N^* -LC and its selective reflection

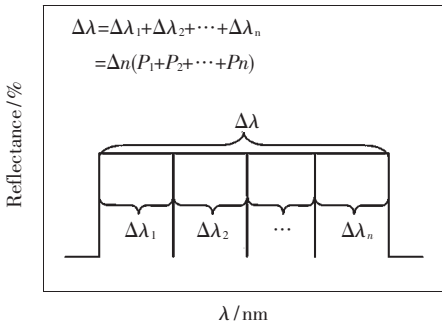


图 2 N^* 相液晶宽波反射的原理示意图
Fig. 2 Theory of broadening the bandwidth of N^* -LC

3 具有宽波反射特性的 N^* 相液晶的研究进展

3.1 多层单一螺距叠加的 N^* 相液晶

美国 Reveo 公司 Kralik 等人将反射红光、绿光、蓝光的 3 层 N^* 相液晶叠加在一起, 其反射波宽覆盖可见光区域, 并研究了与 1/4 波片搭配后

在显示器背光源系统中的光增亮效果^[21]。美国中央佛罗里达大学的 Yuhua Huang 等人将 3 层不同螺距的 N^* 相液晶高分子叠加, 拓宽的反射波宽覆盖了每层 N^* 相液晶高分子的反射范围^[22]。 N^* 相液晶的多层单一螺距叠加法工艺简单、反射波长中心及反射波宽范围可控, 但也存在着不可忽视的缺点, 如层与层交界处的反射或散射、多层玻璃基板的吸收等^[23]。三层 N^* 相液晶高分子叠加前后的透过率如图 3 所示。

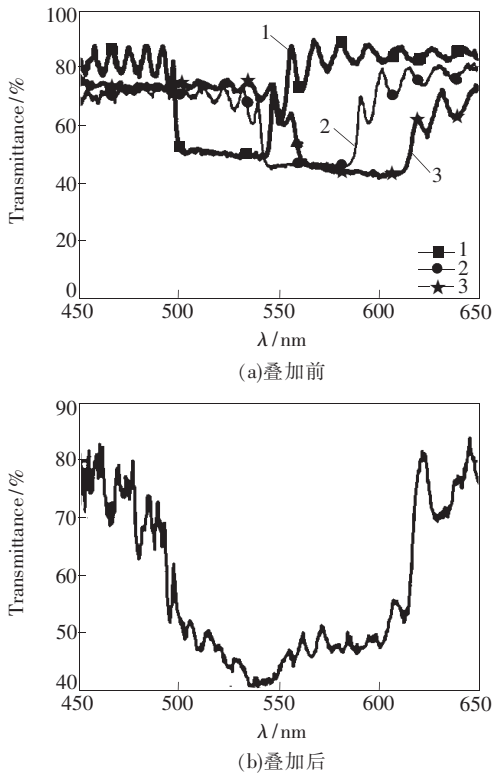


图 3 三层 N^* 相液晶高分子叠加前后的透过率光谱图
Fig. 3 Transmission spectra of a stack of red-, green- and blue-reflecting N^* -LC

3.2 特殊的多螺距分布的单层 N^* 相液晶高分子

荷兰 Philips 公司的 Dirk J. Broer 等人利用分子扩散的原理首次制备了可反射整个可见光区域的单层 N^* 相液晶高分子薄膜^[14]。利用染料的吸收紫外光性质, 在薄膜厚度方向形成了紫外光强度的梯度。由于双官能团的可聚合 N^* 相液晶性单体的聚合速率是单官能团的可聚合向列液晶性单体的聚合速率的两倍, 因此在离紫外光源近的高光强度区域内双官能团 N^* 相液晶性单体消耗得更快, 引起离紫外光源远的低光强度区域

的双官能团 N* 相液晶性单体向高光强度区域扩散,在薄膜厚度方向聚合形成了 N* 相液晶高分子的浓度梯度,最终得到了螺距分布梯度,选择性反射 400~750 nm 的圆偏振光,如图 4 所示。

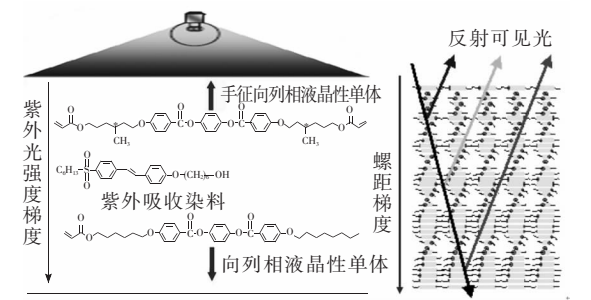


图 4 螺距梯度形成的原理示意图

Fig. 4 Schematic representation of obtaining a pitch gradient in N* -LC

美国 Reveo 公司 Le Li 等人利用聚合诱导分子再分布的原理制备了可反射整个可见光及部分近红外光区域的单层 N* 相液晶高分子薄膜^[15]。在没有紫外吸收染料的情况下,使用紫外光源辐照含有至少一种可聚合 N* 相液晶高分子与小分子向列相液晶的混合体系。聚合过程中发生相分离,小分子向列相液晶从高分子中脱离出来,并在聚合速度慢于扩散速度时发生扩散。一些扩散的小分子向列相液晶会被聚合中的高分子捕获,因此在混合体系内的某些区域内,高分子捕获了较多的小分子向列相液晶,螺距变长;而另外某些区域内,高分子几乎捕获不了小分子向列相液晶,螺距变短,从而形成了不均匀的螺距分布。

图 5 所示为可聚合的左旋 N* 相聚硅氧烷液晶高分子与小分子向列相液晶 E31 LV 的混合体系在紫外光辐照前后的反射率光谱图。可以看出,辐照之前的反射波长中心位于 610 nm,反射波宽为 60 nm;辐照后发生聚合诱导分子再分布,形成的固体薄膜可反射波长范围为 370~1 120 nm,热稳定性较高,170 ℃ 以下使用时物理性能不发生变化。从薄膜断面的原子力显微照片可以看出,离紫外光源近的高光强度区域到离紫外光源远的低光强度区域的范围内螺距形成了从大到小的梯度分布,这与 Dirk J. Broer 等人制备的薄膜的螺距梯度变化方向刚好相反。通过配方比例的调整,单层 N* 相液晶高分子薄膜的反射波宽可覆盖 400~1 700 nm 及 700~2 000 nm 波段。

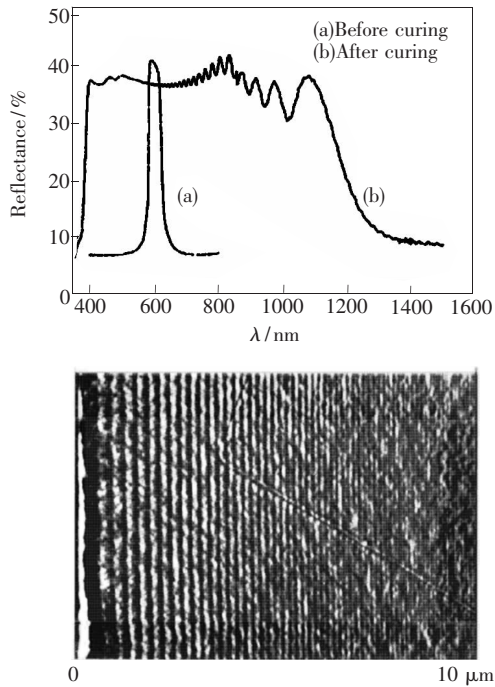


图 5 紫外聚合前后的反射率光谱图及薄膜断面 AFM 形貌图

Fig. 5 Reflection spectra of N* -LC before and after UV-curing, as well as AFM image of fractured surface.

美国 Reveo 公司的 Bunsen Fan 等人研究了小分子向列相液晶在交联的 N* 相聚硅氧烷液晶高分子网络中的溶胀行为^[24],进一步研究发现,聚合相分离和原位溶胀是形成不均匀螺距分布结构的重要机制^[25, 26]。离紫外光源近的高光强度区域中可聚合的 N* 相液晶高分子聚合速度更快,形成的高浓度高分子网络可容纳更多的小分子向列相液晶,因此螺距也更大。

法国 CEMES 研究中心的 Michel Mitov 等人将具有不同螺距的可反射红光、蓝光的 N* 相聚硅氧烷液晶高分子薄膜叠加在一起,通过不同时间的热处理使分子间发生热扩散,然后速冷到玻璃化转变以下温度来固定螺距的梯度分布,获得可反射整个可见光区域的单层 N* 相液晶高分子薄膜^[19, 27-31]。研究发现,合适的热处理温度与时间对单层 N* 相液晶高分子薄膜的反射波宽具有重要影响。长时间的热处理或者较高的热处理温度将使得分子扩散完全均匀,得到均一的螺距分布,反射波宽变窄,如图 6 所示。

荷兰 Philips 公司的 Peter van de Witte 等人利用手性基团在紫外辐照下光致异构造成的螺旋

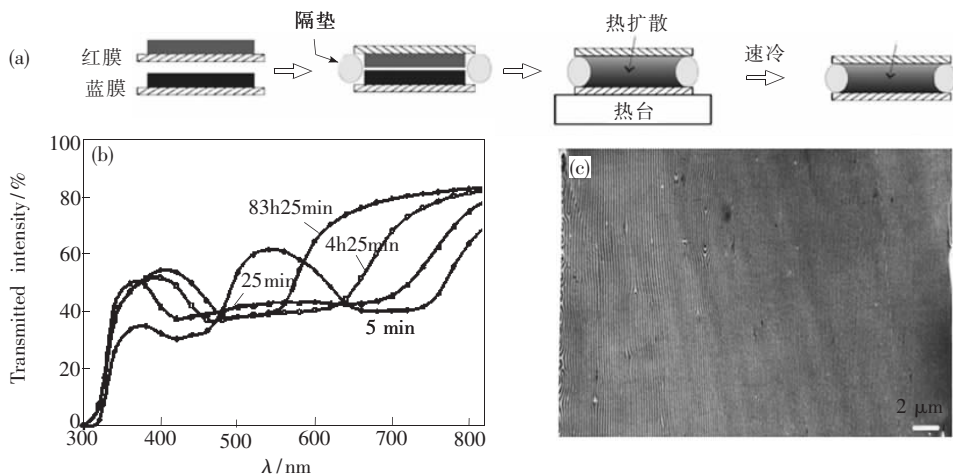


图 6 热扩散原理(a)、不同热处理时间的透过率光谱图(b)及薄膜典型 SEM 形貌图(c).

Fig. 6 Schematic representation of thermal diffusion induced pitch gradient(a), transmission spectra with different time in thermal annealing(b) and representative SEM photograph(c).

扭曲能力差异,在紫外吸收剂形成的紫外光强度梯度下获得了螺距的梯度分布,制备了可反射整个可见光区域的单层 N^* 相液晶高分子薄膜^[32]。图 7 所示为可发生光致异构的 N^* 相液晶高分子的化学结构,在具有强度梯度的紫外光辐照下,离

紫外光源近的高光强度区域手性基团异构的速度更快,螺旋扭曲能力下降的速度也更快, N^* 相液晶高分子的螺距变长;离紫外光源远的弱光强度区域手性基团异构的速度缓慢,螺旋扭曲能力下降的幅度也较小, N^* 相液晶高分子的螺距变化不明显,最终沿薄膜厚度方向形成了螺距的梯度分

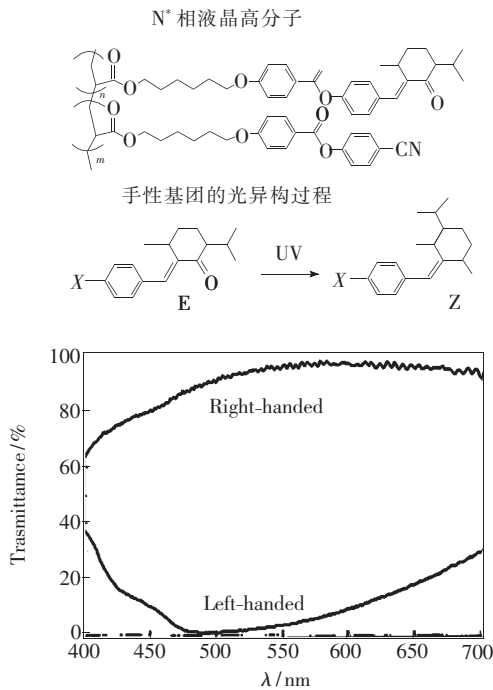


图 7 可发生光致异构的 N^* 相液晶高分子的化学结构及薄膜的圆偏振光透过率光谱图

Fig. 7 Chemical structure of photoisomerizable N^* -LC polymer and circularly polarized transmission spectra of resulting film

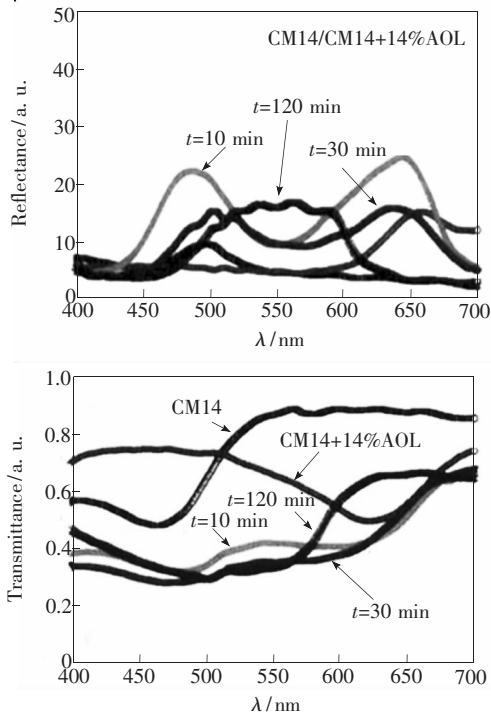


图 8 不同接触时间下 N^* 相液晶高分子薄膜的反射率和透过率光谱图

Fig. 8 Reflection and transmission spectra of N^* -LC with different contact time

布。制备的单层 N* 相液晶高分子薄膜的圆偏振光透过率光谱图如图 7 所示。

法国尼斯大学的 P. Sixou 等人将不同螺距的可聚合 N* 相液晶高分子/手性化合物复合材料通过旋涂的方法多层叠加在一起,随着接触时间的延长,存在浓度差异的手性化合物开始逐步扩散,通过辐照聚合可获得 N* 相液晶高分子薄膜的螺距梯度分布^[33, 34]。研究发现,左旋 N* 相液晶高分子/右旋手性化合物复合体系制备的 N* 相液晶高分子薄膜可获得更宽的反射波宽,接触时间对薄膜的反射波宽具有重要的影响,如图 8 所示,过长的接触时间将会导致反射波宽变窄而得到单一的反射峰。北京科技大学的杨槐等人合成了具有不同接枝比例的 N* 相聚硅氧烷液晶高分子^[35],将这些不同螺距的 N* 相高分子按照叠加法^[36]或者粉末混合法^[37]复合,加热到玻璃化温度滚压取向,通过速冷到玻璃化转变以下温度的手段和高分子网络的稳定作用^[38],制备了具有螺距梯度分布或者不均匀螺距分布结构的单层 N* 相液晶高分子薄膜,选择性反射可见光,如图 9 所示。

在上述工作的基础上,杨槐等人制备了合成简单、来源广泛的可聚合液晶性单体/手性化合物复合材料,将不同螺距的复合材料粉末在固态下混合均匀后加热至 N* 相液晶温度区间,热扩散的同时在平行取向状态紫外辐照聚合,形成具有不均匀螺距分布结构的单层 N* 相液晶高分子薄膜^[39, 40]。如图 10 所示,薄膜的反射波长中心及

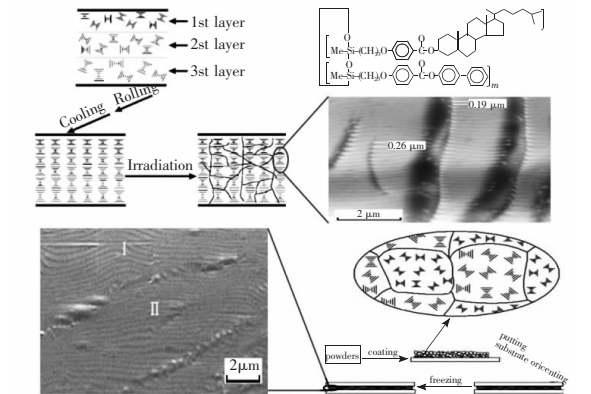


图 9 叠加法及粉末混合法的制备过程及薄膜断面典型 SEM 形貌图

Fig. 9 Methods of preparing a pitch gradient or a non-uniform pitch distribution and representative SEM photographs of fractured surfaces

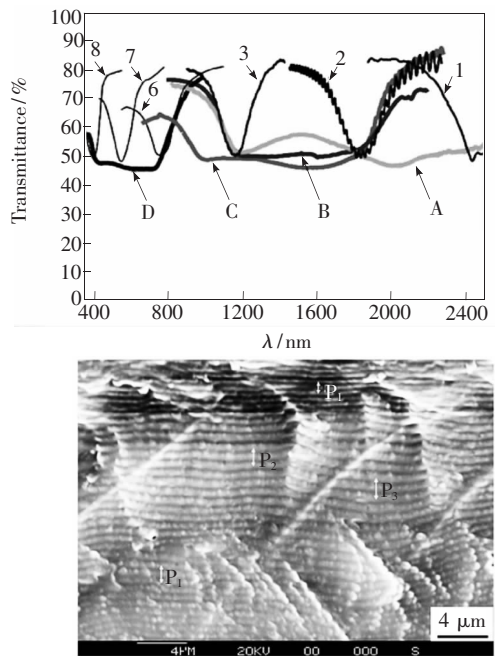


图 10 不同组成比例的 N* 相液晶高分子薄膜的透过率光谱图及典型断面 SEM 形貌图

Fig. 10 Transmission spectra with different composition of N* -LC and representative SEM photograph of fractured surface

反射波宽可根据均匀混合的多螺距复合材料的平均螺距长度及组成比例来预先设计,对紫外光源的要求低、控制方便。

3.3 特殊的多螺距分布的单层高分子稳定 N* 相液晶

一般地,原位交联聚合反应可以将液晶相的有序取向结构转变成为有序取向的高分子网络^[41, 42]。形成的具有较大表面体积比的高分子网络可以更好地稳定 N* 相液晶分子的螺距分布方式。荷兰 Philips 公司的 R. A. M. Hikmet 等人研究了由双官能团液晶性单体/单官能团液晶性单体/小分子液晶复合体系经紫外辐照聚合得到的单层高分子稳定 N* 相液晶薄膜。研究发现,掺入的激发态淬灭剂可以将光引发剂的受激发能量转移到自身上,减少自由基的生成,同时吸收紫外光,形成紫外光强度的不均匀分布,最终获得具有螺距不均匀分布的高分子稳定 N* 相液晶薄膜^[43]。在外加电场的驱动下,反射整个可见光区域的高分子稳定 N* 相液晶薄膜可以实现反射态-透过态的可逆切换,如图 11 所示。

美国 Reveo 公司的 Jianfeng Li 等人也研究

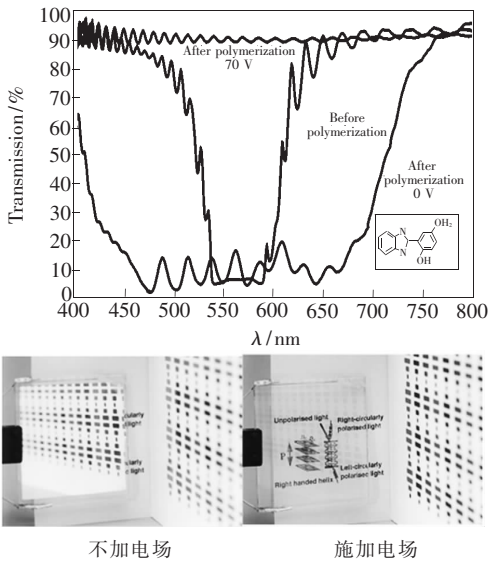


图 11 单层高分子稳定 N* 相液晶薄膜的透过率光谱图及电转换效应

Fig. 11 Transmission spectra of the polymer stabilized N* -LC with electro-controlled switching

了电场对单层高分子稳定 N* 相液晶薄膜反射波宽的影响。由可聚合 N* 相液晶/小分子向列相液晶/手性化合物组成的混合体系经紫外辐照聚合后,形成不均匀螺距分布的高分子稳定 N* 相液晶薄膜。当施加低于阈值电压的电场时,非交联的小分子液晶重新取向,螺距变大。由于聚合的高分子网络自身的螺距结构不受电场影响,在 高分子网络的稳定下薄膜内部形成了取向轻微错乱的变形螺旋结构,不均匀螺距分布的程度增加,反射波宽拓宽^[44],如图 12 所示。

美国 IBM 研究中心的 Daniel J. Dyer 等人研究了具有不同柔性链长度的手性与非手性单体聚

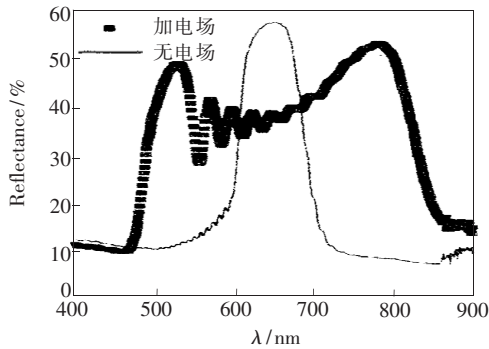


图 12 高分子稳定 N* 相液晶薄膜电场作用下的反射率光谱图

Fig. 12 Reflection spectra of the polymer stabilized N* -LC with applying an electric field

合形成的高分子网络对单层高分子稳定 N* 相液晶薄膜反射性能的影响^[45]。单体在紫外辐照下发生聚合相分离,形成了高分子网络富集区和贫乏区,两者不同的螺距造成了薄膜内螺距的不均匀分布。研究发现,往高分子网络内引入手性中心可以有效地增加反射波宽;具有较长柔性链的手性中心可以更有效地影响薄膜内小分子液晶的螺距分布,增加不均匀螺距分布的程度;聚合后的热处理可以修复不同液晶畴之间的缺陷,有助于增加薄膜的反射波宽。美国肯特州立大学的 N. Leroux 等人研究发现,手性二苯乙炔类侧链液晶基团的引入导致了双折射率的增加,薄膜的反射波宽增大;当高分子网络中的手性中心浓度大于小分子液晶中的手性中心浓度时,有利于螺距不均匀分布的形成^[46, 47]。

法国 CEMES 研究中心的 Michel Mitov 等人研究了热扩散及聚合温度对单层高分子稳定 N* 相液晶薄膜反射性能的影响^[23, 48-51]。研究发现,热扩散获得具有螺距梯度 N* 相液晶高分子薄膜的经验也可运用于高分子稳定 N* 相液晶薄膜^[23]。另外,他们还制备了由可聚合 N* 相液晶高分子/小分子 N* 相液晶组成的具有螺距随温度升高而增大性质的复合体系。在该复合体系制备的高分子稳定 N* 相液晶薄膜中,由于高分子网络的稳定作用,聚合温度对薄膜的反射性能具有决定性的影响^[48-51],紫外辐照过程中聚合温度变化的范围越大,螺距变化的幅度也越大,由高分子网络稳定的螺距不均匀分布程度也越大,从而获得薄膜的反射波宽也越宽,如图 13 所示。进一步研究发现,液晶材料本身也具有吸收紫外光的性质,在不对称紫外光源的辐照下可形成具有结构梯度的高分子网络^[52, 53],从而获得具有螺距梯度分布的高分子稳定 N* 相液晶薄膜,反射范围覆盖可见光区域。

法国尼斯大学的 P. Sixou 等人研究发现,手性单体的不均匀消耗是拓宽高分子稳定 N* 相液晶薄膜反射波宽的重要机制^[54]。弱的紫外光强度有利于形成手性单体的不均匀消耗^[55, 56],从而引起手性单体的扩散,获得螺距不均匀分布,并且制备的高分子稳定 N* 相液晶薄膜的反射波宽随着手性单体含量的增加而增加。

杨槐等人合成了螺旋扭曲能力随温度升高而增大的手性化合物,低温下紫外辐照可聚合液晶

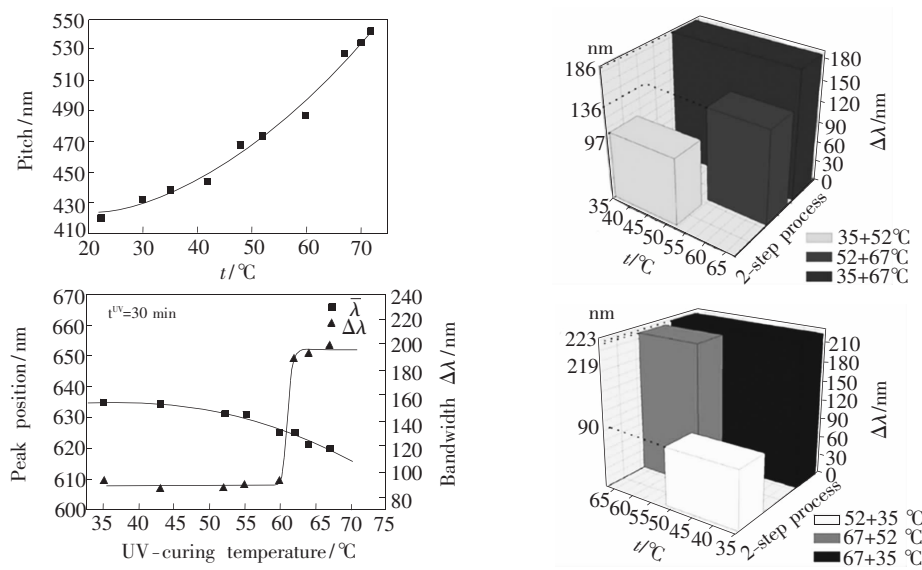


图 13 螺距温度依赖性及聚合温度对薄膜反射波宽的影响

Fig. 13 Temperature-dependent pitch of N*-LC and effects of polymerization temperature on the reflective bandwidth

性单体/小分子向列相液晶/手性化合物的复合体系,制备的单层高分子稳定 N* 相液晶薄膜的反射波宽具有随温度升高而增宽的性质^[17]。研究表明,离高分子网络更近的小分子 N* 相液晶受到的稳定作用更强,因此受温度变化的影响较小,

螺距变化也较小;离高分子网络更远的小分子 N* 相液晶受到的稳定作用较弱,因此受温度变化的影响较大,螺距减小幅度较大,从而在薄膜内形成了螺距的不均匀分布。温度变化的范围越大,螺距不均匀分布的程度也越大,相应地薄膜的反射波宽也越宽,反射波长范围 800~2 400 nm。如图 14 所示。

另外,杨槐等人系统地研究了影响单层高分子稳定 N* 相液晶薄膜反射性能的相关因素,如可聚合 N* 相液晶性单体的柔性链长度^[57]、可聚合基团的官能度^[58]、聚合温度和手性化合物类型^[59]等。研究表明:高官能度的可聚合 N* 相液晶性单体可以更有效地拓宽薄膜的反射波宽,所形成的高分子网络更加密集;合适的聚合温度下,单体的扩散速度与聚合速度达到平衡,可获得最宽的反射波宽等。

4 具有宽波反射特性的 N* 相液晶的应用与展望

具有宽波反射特性的 N* 相液晶有着广阔的应用空间,其中最受人们关注的两种用途就是应用于液晶显示器背光源系统的光增亮膜和节能环保的建筑用玻璃或者涂料。

众所周知,液晶自身不会发光,需要有背光源系统提供光源,液晶显示器亮度的高低在一定程度上影响着图像的质量。由于背光源系统占整个

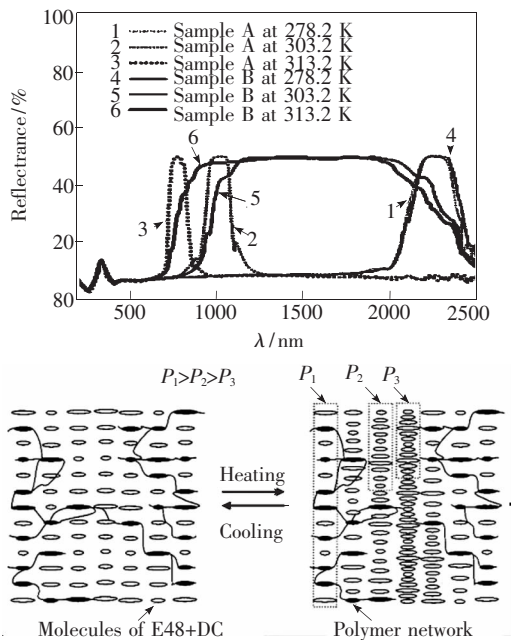


图 14 不同温度下高分子稳定 N* 相液晶薄膜的反射率光谱图及不均匀螺距分布形成原理

Fig. 14 Reflection spectra of the polymer stabilized N*-LC with different measuring temperature and schematic representation of forming a non-uniform pitch distribution

主机的电耗比重很高(笔记本计算机的液晶显示屏耗电量约为6.5 W,其中背光源系统的耗电量约为5.0 W,显示屏的驱动耗电量约为1.5 W),因此增加背光源本身的亮度并非明智之举。由反射整个可见光区域的N*相液晶薄膜和1/4波片形成的光增亮膜可以增加液晶显示屏的光线利用率和亮度^[14, 60]、从而降低液晶显示屏背光源灯管的耗电量和热能。另外,便携式液晶显示器如笔记本电脑、手机、PDA等,节能为其首要需求,使用光增亮膜不仅可以提升显示亮度而且可以增长待机时间,节能效果优异。台湾工研院的IEK ITIS计划指出:按照3M公司的推算方法,如果全球液晶电视制造商在2006~2010年的5年间,在53 cm(21 in)以上的液晶屏幕上采用光增亮膜,将节省3 300万桶原油或2 300万吨煤。

文献报道^[61],波长范围为800~2 000 nm的红外光能量占整个太阳红外辐射能量的90%以上。在现代办公大楼内,玻璃窗户和门在夏季要承担建筑物30%~60%的热负荷。使用可反射

整个近红外区域的N*相液晶作为建筑用玻璃,可以有效减低热负荷,从而降低空调的使用率,达到节能环保的目的。如果这种节能玻璃技术在全国范围推广,调节不同气候下的取暖和空调使用,每年可节约200亿美元的国家能源开支。对建筑玻璃市场5%的渗透,就可形成10亿美元的市场^[16]。另外,反射整个近红外区域的N*相液晶还可以用作节能涂料,反射太阳红外光的辐射同时保持所希望的可见光颜色。

综上所述,具有宽波反射特性的N*相液晶无论在科学研究方面还是实用产业化方面都有着突出的吸引力和广泛的市场需求。与特殊的多螺距分布的单层高分子稳定N*相液晶相比较,多螺距分布的单层N*相液晶高分子具有制备简单、加工性能优异、可大面积薄膜化等优点,成为了具有宽波反射特性的N*相液晶产业化研究的重要方向。虽然国内的研究起步较晚,但是有理由相信,具有我国自主知识产权的技术产业化将在不久的将来成为现实。

参 考 文 献:

- [1] 王良御,廖松生. 液晶化学 [M]. 北京:科学出版社,1988:17-27.
- [2] 周其凤,王新久. 液晶高分子 [M]. 北京:科学出版社,1994:7-8, 230-240.
- [3] 谢毓章. 液晶物理学 [M]. 北京:科学出版社,1998:573-585.
- [4] 王新久. 液晶光学与液晶显示 [M]. 北京:科学出版社,2006:31-36.
- [5] 高鸿锦,董友梅. 液晶与平板显示技术 [M]. 北京:北京邮电大学出版社,2007:132-137.
- [6] Zharkova G M, Khachaturyan V M, Vostokov L A, *et al.* *Study of Liquid Thermoindicators* [M]. Oxford: Pergamon, 1981:1221-1239.
- [7] Dixon G D. Cholesteric liquid crystals in nondestructive testing [J]. *Mater. Eval.*, 1977, 35(6):51-55.
- [8] Ennulat R D, Ferguson J L. *Thermal Radiography Utilizing Liquid Crystals* [M]. London: Gordon and Breach, 1972:141-156.
- [9] Meier G, Grabmaier J G, Sackmann E. *Applications of Liquid Crystals* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1975:9-11.
- [10] Wu S T, Yang D K. *Reflective Liquid Crystal Display* [M]. Singapore: Wiley, 2001:1-34.
- [11] Il'Chishin I P, Tikhonov E A, Tishchenko V G, *et al.* Generation of tunable radiation by impure cholesteric liquid crystals [J]. *JETP Lett.*, 1980, 32(1):27-30.
- [12] 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.
- [13] Lub J, Van de Witte P, Doornkamp C, *et al.* Stable photopatterned cholesteric layers made by photoisomerization and subsequent photopolymerization for use as color filters in liquid-crystal displays [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(17):1420-1425.
- [14] Broer D J, Lub J, Mol G N. Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer networks with a pitch gradient [J]. *Nature*, 1995, 378(6556):467-469.
- [15] Li L, Faris S M. Novel super broadband reflective polarizer [J]. *Proceedings of SPIE*, 1996, 2873:202-205.
- [16] Li L, Li J, Fan B, *et al.* Reflective cholesteric liquid crystal polarizers and their applications [J]. *Proceedings of*

SPIE, 1998, 3560:33-40.

- [17] Yang H, Mishima K, Matsuyama K, *et al.* Thermally bandwidth-controllable reflective polarizers from (polymer network/liquid crystal/chiral dopant) composites [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(15):2407-2409.
- [18] 孟新强. 隐身技术的研究和应用现状 [J]. *雷达与对抗*, 1999, (3):1-5, 44.
- [19] Mitov M, Boudet A, Sopena P. From selective to wide-band light reflection; a simple thermal diffusion in a glassy cholesteric liquid crystal [J]. *Eur. Phys. J. B*, 1999, 8(3):327-330.
- [20] Gauza S, Wen C H, Wu S T, *et al.* Super high birefringence isothiocyanato biphenyl-bistolane liquid crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 43:7634-7638.
- [21] Kralik J C, Fan B, Vithana H, *et al.* Backlight output enhancement using cholesteric liquid crystal films [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, 301:789-794.
- [22] Huang Y, Zhou Y, Wu S T. Broadband circular polarizer using stacked chiral polymer films [J]. *Opt. Express*, 2007, 15(10):6414-6419.
- [23] Binet C, Mitov M, Mauzac M. Switchable broadband light reflection in polymer-stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(4):1730-1734.
- [24] Fan B, Vartak S, Li L, *et al.* Swelling behavior of cross-linked cholesteric liquid crystal film in anisotropic solvent [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, 46(11):7416-7417.
- [25] Fan B, Vartak S, Eakin J N, *et al.* Broadband polarizing films by photopolymerization-induced phase separation and in situ swelling [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(6):0611019(1-3).
- [26] Fan B, Vartak S, Eakin J N, *et al.* Surface anchoring effects on spectral broadening of cholesteric liquid crystal films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(2):023108(1-5).
- [27] Boudet A, Binet C, Mitov M, *et al.* Microstructure of variable pitch cholesteric films and its relationship with the optical properties [J]. *Eur. Phys. J. E*, 2000, 2(3):247-253.
- [28] Binet C, Mitov M, Boudet A. Bragg reflections in cholesteric liquid crystals; from selectivity to broadening and reciprocally [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, 339:111-123.
- [29] Mitov M, Binet C, Boudet A, *et al.* Glassy cholesteric broadband reflectors with a pitch gradient; materials design, optical properties and microstructure [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, 358:209-223.
- [30] Zografopoulos D C, Kriezis E E, Mitov M, *et al.* Theoretical and experimental optical studies of cholesteric liquid crystal films with thermally induced pitch gradients [J]. *Phys. Rev. E*, 2006, 73(6):061701(1-9).
- [31] Belalia M, Mitov M, Bourgerette C, *et al.* Cholesteric liquid crystals with a helical pitch gradient; spatial distribution of the concentration of chiral groups by Raman mapping in relation with the optical response and the microstructure [J]. *Phys. Rev. E*, 2006, 74(5):051704(1-6).
- [32] Witte P V D, Brehmer M, Lub J. LCD components obtained by patterning of chiral nematic polymer layers [J]. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9:2087-2094.
- [33] Sixou P, Gautier C, Guillard H. Passive broadband reflector; elaboration and spectral properties [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, 364:665-678.
- [34] Sixou P, Gautier C. Passive broadband reflector using photocrosslinkable liquid crystal molecules [J]. *Polym. Adv. Technol.*, 2002, 13(5):329-338.
- [35] 肖久梅, 何万里, 高瑾, 等. 温度对玻璃态胆甾相环硅氧烷液晶中分子分布的影响 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2006, 32(2):160-164.
- [36] Xiao J M, Cao H, He W L, *et al.* Wide-band reflective polarizers from cholesteric liquid crystals with stable optical properties [J]. *J. Appl. Poly. Sci.*, 2007, 105(5):2973-2977.
- [37] Xiao J M, Zhao D Y, Cao H, *et al.* New micro-structure designs of a wide band reflective polarizer with a pitch gradient [J]. *Liq. Cryst.*, 2007, 34(4):473-477.
- [38] Xiao J M, He W L, Gao J, *et al.* Fixation for the helical structure of a glassy cholesteric liquid crystal reflective film [J]. *J. Univ. Sci. Technol. B*, 2006, 13(5):476-479.
- [39] Bian Z Y, Li K X, Huang W, *et al.* Characteristics of selective reflection of chiral nematic liquid crystalline gels with a nonuniform pitch distribution [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(20):201908(1-3).

- [40] Huang W, Bian Z Y, Li K X, *et al.* Study on selective reflection properties of chiral nematic liquid crystalline composites with a non-uniform pitch distribution [J]. *Liq. Cryst.*, 2008, 35(11):1313-1320.
- [41] Broer D J, Finkelmann H, Kondo K. In-situ photopolymerization of an oriented liquid-crystalline acrylate [J]. *Makromol. Chem.*, 1988, 189:185-194.
- [42] Broer D J, Boven J, Mol G N, *et al.* In-situ photopolymerization of oriented liquid-crystalline acrylates; Oriented polymer networks from a mesogenic diacrylate [J]. *Makromol. Chem.*, 1989, 190:2255-2268.
- [43] Hikmet R A M, Kemperman H. Electrically switchable mirrors and optical components made from liquid-crystal gels [J]. *Nature*, 1998, 392(6675):476-479.
- [44] Li J F, Fan B, Li L. Single layer reflective polarizers with electrically controlled spectrum [C]//*SID International Symposium*, California, USA; SID, 1999:1066-1071.
- [45] Dyer D J, Schroder U P, Chan K P, *et al.* Polymer-stabilized reflective cholesteric displays; effects of chiral polymer networks on reflectance properties [J]. *Chem. Mater.*, 1997, 9(7):1665-1669.
- [46] Leroux N, Chien L C. New mesogenic side-on systems and polymer-stabilized broadband reflected displays [C]//*Proceedings of ACS Meeting*, Washington DC, USA; American Chemical Society, 1996, 37:195-197.
- [47] Leroux N, Fritz W J, Doane J W, *et al.* New chiral monomers for polymer stabilized cholesteric textures [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, 261:1105-1120.
- [48] Lavernhe A, Mitov M, Binet C, *et al.* How to broaden the light reflection band in cholesteric liquid crystals? A new approach based on polymorphism [J]. *Liq. Cryst.*, 2001, 28(5):803-807.
- [49] Mitov M, Binet C, Bourgerette C. Broadening of light reflection in glassy cholesteric materials and switchable polymer-stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *Proceedings of SPIE*, 2001, 4463:11-20.
- [50] Nouvet E, Mitov M. New optical memory effects in polymer-stabilized cholesteric liquid crystals due to pitch changes during the uv-curing [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, 413:515-525.
- [51] Mitov M, Nouvet E, Dessaud N. Polymer-stabilized cholesteric liquid crystals as switchable photonic broad bandgaps [J]. *Eur. Phys. J. E*, 2004, 15(4):413-419.
- [52] Relaix S, Bourgerette C, Mitov M. Broadband reflective liquid crystalline gels due to the ultraviolet light screening made by the liquid crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(25):251907(1-3).
- [53] Relaix S, Bourgerette C, Mitov M. Broadband reflective cholesteric liquid crystalline gels; volume distribution of reflection properties and polymer network in relation with the geometry of the cell photopolymerization [J]. *Liq. Cryst.*, 2007, 34(9):1009-1018.
- [54] Guillard H, Sixou P. Active broadband polymer stabilized liquid crystals [J]. *Liq. Cryst.*, 2001, 28(6):933-944.
- [55] Guillard H, Sixou P, Reboul L, *et al.* Electrooptical characterizations of polymer stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *Polymer*, 2001, 42(24):9753-9762.
- [56] Sixou P, Gautier C. A hybrid-aligned polymer network liquid crystal; optical and electro-optical properties [J]. *Liq. Cryst.*, 2002, 29(3):467-473.
- [57] Guo J B, Sun J, Zhang L P, *et al.* Broadband reflection in polymer stabilized cholesteric liquid crystal cells with chiral monomers derived from cholesterol [J]. *Polym. Adv. Technol.*, 2008, 19(11):1504-1512.
- [58] Guo J B, Sun J, Li K X, *et al.* Reflectance properties of polymer-stabilised cholesteric liquid crystals cells with cholesteryl compounds of different functionality [J]. *Liq. Cryst.*, 2008, 35(1):87-97.
- [59] Guo J B, Yu L L, Liu F, *et al.* Effect of specific rotation of chiral dopant and polymerization temperature on reflectance properties of polymer stabilized cholesteric liquid crystal cells [J]. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2008, 46(15):1562-1570.
- [60] Coates D, Goulding M J, Greenfield S, *et al.* High-performance wide-bandwidth reflective cholesteric polarizers [C]//*Proc. SID*, California, USA; SID, 1996:67-70.
- [61] Hanel R A, Schlachman B, Rogers D, *et al.* Nimbus 4 michelson interferometer [J]. *Appl. Opt.*, 1971, 10(6):1376-1382.

Recent Development of Chiral Nematic Liquid Crystals with
Characteristics of Broadband Reflection

HUANG Wei¹, BIAN Zhen-yu¹, XIAO Jiu-mei¹, GUO Jin-bao¹, Guo Ren-wei¹,
CAO Hui¹, ZHANG Xiao-guang^{1,2}, YANG Guang-da², YANG Huai¹

(1. Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China, E-mail: yanghuai@mater.ustb.edu.cn;

2. National Laboratory of Electro-Optics System Technology, Sanhe 065201, China)

Abstract

Modes of formation, features of molecular alignment and optical properties of chiral nematic liquid crystals are briefly introduced in this paper. Recent developments in the chiral nematic liquid crystals with characteristics of broad-band reflection are discussed in detail. Different methods to obtain the unusual pitch distribution in the chiral nematic liquid crystals polymers or polymer stabilized chiral nematic liquid crystals are summarized. Furthermore, prospects for their potential application are analyzed.

Key words: liquid crystal; chiral dopant; chiral nematic; selective reflection; pitch; polymer network

作者简介:黄维(1982—),男,江西赣州人,博士研究生,研究方向为具有宽波反射特性的手征向列相液晶。



《液晶与显示》投稿指南

《液晶与显示》投稿方式为网上投稿。网上投稿便于您随时查询稿件的处理情况,方法为:登录本刊网站 <http://www.yjyxs.com>,进入“作者投稿”栏目,在线注册投稿。注册时“用户名”和“口令”由您设定,登录后按“提示”进行操作即可。稿件请用 Word 完成,采用通栏排版,以便专家网上审理。

《液晶与显示》稿件发表的正常周期为 3~6 个月,缩短论文发表周期是学术论文的社会效益尽早实现的重要条件,而满足《液晶与显示》征稿简则,特别是第 3 项中(1)~(7)的要求,是稿件可以尽早编辑加工的必要条件。因此,您若希望论文能够早日发表,请您务必按“简则”写稿。

若您的稿件附有同行专家评语及单位推荐信,则您的稿件将优先发表,也欢迎您推荐 2~3 名审稿专家;同时,本刊更欢迎国家各重大科技攻关项目和基金课题产出的自主创新性文章。

《液晶与显示》稿件发表含印刷版、电子版和网络版,对版权有特殊要求者,请事先声明。