

文章编号: 1007-2780(2013)01-0007-08

偶氮分子掺杂对蓝相液晶选择性反射波长的影响

周 路¹, 张 丹¹, 郑致刚¹, 沈 冬^{1*}, 包锡峰²

(1. 华东理工大学 理学院 化学物理研究室, 上海 200237, E-mail: shen@ecust.edu.cn;

2. 江苏北方湖光光电有限公司 工艺中心, 江苏 无锡 214035)

摘 要: 偶氮基团($-\text{N}=\text{N}-$)在适当波长光的照射下, 会发生可逆的顺反异构反应, 这一反应中偶氮分子构型上的变化会影响到蓝相液晶中脆弱的晶格结构, 并造成晶格参数的变化, 进而影响到选择性反射波长的变化, 甚至有时会造成蓝相相态的消失。文章合成并将几种偶氮化合物掺入手性向列相液晶中, 再变温至 BPI, 对比了这几种偶氮化合物对蓝相液晶选择性反射波长的影响, 从而得出更有实际使用价值的偶氮分子, 在此基础上还从分子结构角度分析了产生差异的原因, 为进一步的改进工作提供了方向。

关 键 词: 偶氮; 光致异构; 蓝相; 选择性反射波长

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20132801.0007

Influence of Selective Reflection Wavelength in Liquid Crystal Blue Phase Doped with Azo Materials

ZHOU Lu¹, ZHANG Dan¹, ZHENG Zhi-gang¹, SHEN Dong^{1*}, BAO Xi-feng²

(1. Laboratory of Chemical Physics, School of Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China, E-mail: shen@ecust.edu.cn;

2. Technology Centre, Jiangsu North Huguang Optics Electronics Co., Ltd, Neo, Wuxi 214035, China)

Abstract: The azo ($-\text{N}=\text{N}-$) group can have reversible trans-cis isomerization reaction under the appropriate wavelength light irradiation. The change of the azo molecular configuration affects fragile lattice structure of the blue phase liquid crystal and leads to the change of the lattice parameters, thus the selective reflection wavelength is also changed. Sometimes the change of azo molecular configuration can make the blue phase disappeared. In this paper several azo compounds were synthesized and doped in chiral nematic phase liquid crystal, then the temperature was changed to get blue phase I. The influence of selective reflection wavelength was studied and the azo compounds suitable for application were found. The reason of the difference was also discussed and the suggestion for further improvement was given.

Key words: azo; light induced isomerization; blue phase; selective reflection wavelength

1 引 言

蓝相液晶是当今的研究热点, 它是介于各向同

性液体和手性向列相之间的一种液晶相态, 通常存在于高螺旋扭曲体系内, 由液晶分子排列成的双扭曲螺旋柱进行自组装而形成, 其中包括 BPI、BPII、

收稿日期: 2012-11-20; 修订日期: 2012-12-11

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61108065); 上海市晨光计划(No. 12CG33); 教育基本科研业务专项(No. WM1014015); 龙腾光电有限公司新材料研发专项资助

作者简介: 周路(1988—), 男, 安徽淮南人, 硕士研究生, 主要从事光调制蓝相液晶方面的研究。

* 通信联系人, E-mail: shen@ecust.edu.cn

BPIII 3 个子相态。BPI 是体心立方对称结构, BPII 是简单立方对称结构, 在正交偏光显微镜下所观察到的织构呈现彩色碎片状, 这些彩色碎片是由不同取向的晶格 Bragg 反射所造成的; 对于 BPIII 结构目前尚无确凿定论, 然而其织构是肯定的, 表现为略带颜色且流动性较强的雾状。

正是因为这样特殊的结构, 蓝相有着很多独特的性质: 例如, 在光学上蓝相是各向同性的; 蓝相液晶具有自组装的三维晶格特性^[1]; 蓝相有极快的电光响应时间, 可以达到亚毫秒甚至微秒量级^[2-3]。这些特性使蓝相液晶在广视角、高分辨率、低功耗、快速响应的下一代液晶显示器以及其他高速光子器件中表现出惊人的应用潜力^[4]。

偶氮材料的光化学异构问题一直以来都是研究人员关注的对象, 而基于偶氮-液晶复合材料的光调谐液晶体系更是当下的热点。一般来说, 偶氮类化合物含有顺式和反式两种异构体, 反式异构体在热力学上相比顺式异构体要稳定一些。反式异构体在紫外光(约 300~400 nm)的照射下, 位于 π 轨道的电子会吸收紫外光的能量跃迁到 π^* 轨道, 实现分子结构从反式到顺式的转变。顺式的偶氮分子是不稳定的, 它会向另一个异构体即反式异构体转变以达到稳定状态。这种从顺式异构回到反式异构的转变通常可在可见光和热弛豫的作用下进行^[5-6]。偶氮材料这一特性使得它有很广泛的应用领域, 例如信息存储^[7-9]、光学开关^[7]、非线性光学材料^[10]。当此类构型光敏感的化合物与液晶混合之后, 对液晶材料本身的性质就产生了影响。大量的研究工作表明偶氮-液晶复合材料同时具备电调谐和光调谐特性。S. Krishna Prasad^[5]等人将偶氮材料掺入到向列相液晶后, 研究了偶氮分子光致异构对液晶相态、 ϵ 值等的影响, 并在此基础上用双频向列相液晶设计出一种光储存器。Wang^[11]等人研究了偶氮材料光致异构对近晶相和胆甾相相态和透过率的影响。而偶氮材料的光致异构造成胆甾相选择性反射迁移以及左右旋的转换是偶氮材料应用到胆甾相的一个重要方面, 包括手性直链偶氮材料^[12]、手性联萘偶氮材料^[13]、手性双偶氮环状材料^[14]。

如前所述, 若将偶氮材料复合到蓝相体系内, 形成光调谐的三维超晶格, 对蓝相液晶的发展与应用面的扩大具有重大意义。为此, 本课题组进行了一些前期的工作, 将偶氮材料掺杂入手性向

列相液晶中, 并变温到 BPI 后在特定波长的光照射下, 偶氮分子发生顺反异构, 进而造成选择性反射波长的变化, 继续延长曝光时间则会破坏整个蓝相结构, 使蓝相液晶变成各向同性液体。当偶氮分子恢复到反式构型, 蓝相也会同样恢复到初态^[15]。此外, Liu^[16]等人通过康塞尔衍射法证明了通过偶氮分子的光致异构, 使蓝相晶格发生变化的事实。

本研究在上述工作的基础上, 从分子结构入手, 合成 4 种偶氮材料及偶氮掺杂, 探究不同结构的偶氮分子在光致异构过程中对蓝相影响的差异, 据此得出偶氮分子结构与产生这些差异的关系, 并为得到更快响应速度的偶氮分子提供方向。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

试剂: 浓盐酸、冰醋酸、碳酸钠、氢氧化钠、碳酸钾、氯化铵、尿素、硝基苯(上海凌峰化学试剂有限公司, 分析纯), 联苯(苏州溶剂厂, 纯度 > 99%), 发烟硝酸、对甲苯胺、溴代正戊烷、碘、对氨基苯酚(国药集团化学试剂有限公司, 化学纯), 锌粉(上海第二冶炼厂, 纯度 > 99%), 镁粉(国药集团化学试剂有限公司, 纯度 > 99%), 亚硝酸钠(上海振欣试剂厂, 纯度 > 99%), TLC、硅胶(青岛海洋化工有限公司)以上试剂均直接使用, 没有再经过特别处理。其他所有的反应、柱层析、重结晶所需试剂均为市售分析纯试剂。

测试仪器: ^1H NMR: Bruker AVANCE 400 核磁共振仪(Bruker 公司制造), 溶剂 CDCl_3 , 内标物 TMS。

2.2 偶氮化合物的合成

本文合成了 4 种不同分子结构的偶氮化合物, 如图 1 所示。

这几种分子具体的合成路线如图 2 所示。

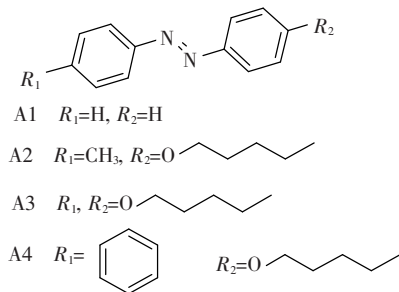


图 1 本文合成的分子结构

Fig. 1 Molecular structures synthesized in this paper

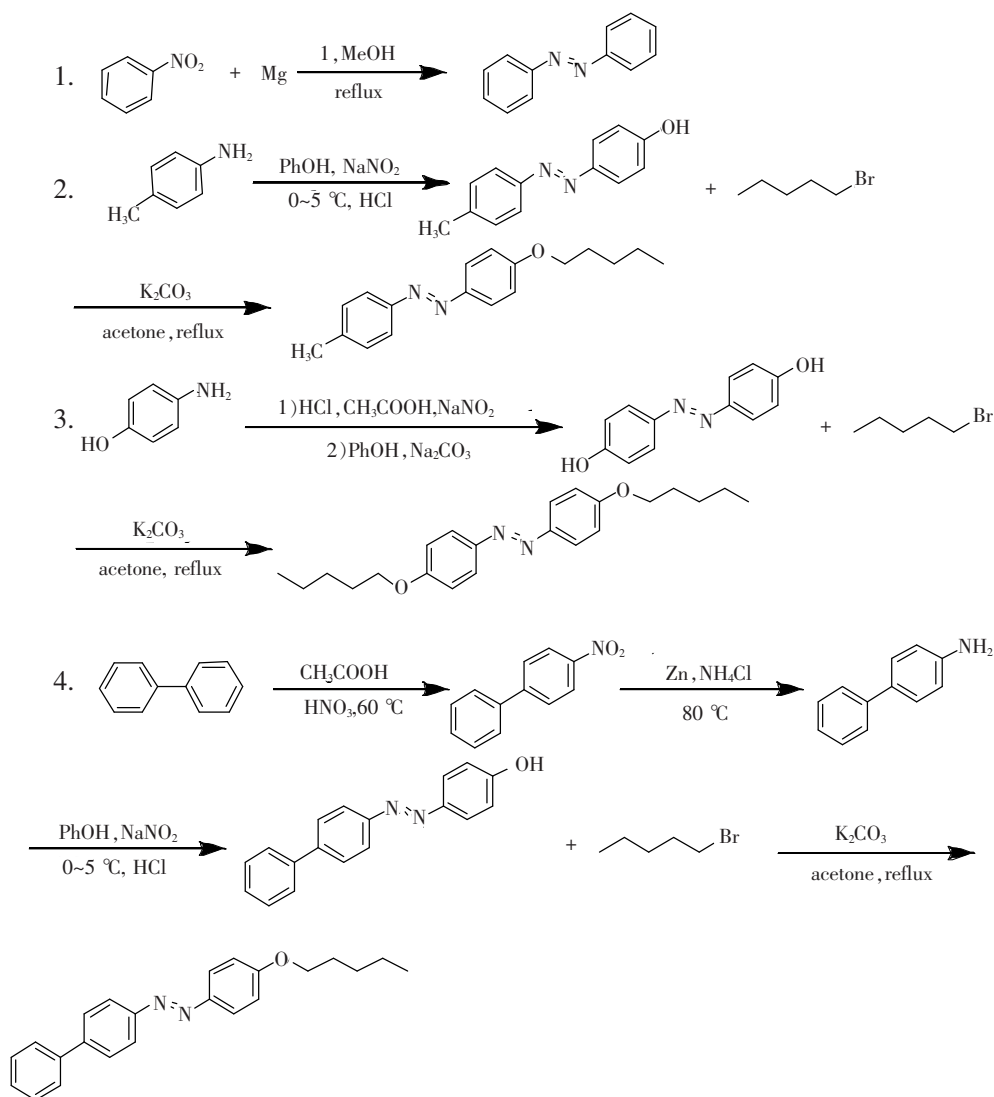


图 2 4 种偶氮分子的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of four azo molecules

2.2.1 偶氮苯的合成

在干燥的装有球形冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中加入 1.9 mL 硝基苯、46.5 mL 甲醇和一小粒碘,搅拌均匀后加入 1 g 镁粉,缓慢温热反应液至镁粉开始反应。当镁粉基本反应完后再加入 1 g 镁粉,等镁粉反应完以后加热回流 30 min。然后将反应液趁热倒入 70 mL 冰水中,用冰醋酸中和至 pH 值为 4~5,将析出的橙红色固体过滤,洗涤,并用 50% 乙醇重结晶,得 1.1 g 橙红色针状固体,产率:65%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})\delta$: 7.45~7.55 (m, 6H), 7.93(d, $J=8.48 \text{ Hz}$, 4H)。

2.2.2 4-甲基-4'-戊氧基偶氮苯的合成

在 100 mL 的圆底烧瓶中加入 1 g 对甲苯胺、

2.3 mL 37% 的浓盐酸、10 mL 丙酮和 10 mL 水,搅拌 5 min。在冰浴条件下缓慢滴加 3 mL 18% 亚硝酸钠溶液,继续搅拌 1.5 h。多余的亚硝酸钠用尿素去除。在冰浴条件下将上述反应液缓慢滴加入含有 0.86 g 苯酚、0.4 g 氢氧化钠、2 g 碳酸钾和 10 mL 水的 100 mL 的圆底烧瓶中,并不断搅拌,滴加完成后,继续在冰浴条件下搅拌 1.5 h,反应结束后,用二氯甲烷萃取,收集有机层,并用无水硫酸钠干燥,减压蒸出二氯甲烷。所得固体经硅胶柱层析分离,得 1.3 g 红色固体,产率:66%。

将上述产品 0.5 g、0.35 g 溴代正戊烷、1.6 g 碳酸钾和 20 mL 丙酮加入到 100 mL 圆底烧瓶中,加热回流 4 h,冷却,过滤,减压蒸出丙酮,所得

固体经硅胶柱层析,再用石油醚重结晶,得 0.5 g 橙红色片状固体,产率:74%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})\delta$: 0.95(t, $J=7.10 \text{ Hz}$, 3H), 1.35~1.51(m, 4H), 1.79~1.86(m, 2H), 2.43(s, 3H), 4.04(t, $J=6.60 \text{ Hz}$, 2H), 7.00(d, $J=8.56 \text{ Hz}$, 2H), 7.30(d, $J=8.46 \text{ Hz}$, 2H), 7.79(d, $J=8.46 \text{ Hz}$, 2H), 7.90(d, $J=8.56 \text{ Hz}$, 2H)。

2.2.3 4-戊氧基-4'-苯基偶氮苯

在 250 mL 的圆底烧瓶中,加入 5.5 g 对氨基苯酚、12.5 mL 36% 盐酸、7.5 mL 36% 乙酸和 35 mL 水,搅拌 5 min,在冰浴条件下 10 min 内滴加 12.5 mL 30% 的亚硝酸钠水溶液,保持反应温度不超过 5℃,继续搅拌 1.5 h,多余的亚硝酸钠用尿素除去,得深红色重氮盐溶液。

在 250 mL 的圆底烧瓶中加入 4.8 g 苯酚及 12 mL 水,升温至 35℃,同时滴加上述重氮盐溶液和 1.3 mol/L Na_2CO_3 水溶液 75 mL,控制 $\text{pH}\approx 7.5$,反应 5 h,用稀盐酸酸化至 $\text{pH}=2$,过滤,水洗,在 80℃ 真空干燥,得粗产品 3.2 g,不经处理直接进行下一步。

将粗产品 3.2 g、5 g 溴代正戊烷、9.5 g 碳酸钾和 50 mL 丙酮加入到 100 mL 圆底烧瓶中,加热回流 4 h,冷却,过滤,减压蒸出丙酮,所得固体经硅胶柱层析,石油醚重结晶,得 1.3 g 片状橙黄色固体,产率:7.2%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})\delta$: 0.94(t, $J=7.12 \text{ Hz}$, 6H), 1.35~1.50(m, 8H), 1.78~1.86(m, 4H), 4.03(t, $J=6.60 \text{ Hz}$, 4H), 6.98(d, $J=8.94 \text{ Hz}$, 4H), 7.86(d, $J=8.94 \text{ Hz}$, 4H)。

2.2.4 4-戊氧基-4'-苯基偶氮苯

在 100 mL 的圆底烧瓶中加入 24 mL 冰醋酸,在冰浴的条件下缓慢滴入 14 mL 发烟硝酸,边滴加边搅拌,待混合均匀后再将上述混合液在冰浴的条件下缓慢滴入到含有 17.6 g 联苯的 100 mL 圆底烧瓶中,搅拌均匀后缓慢升温至 60℃,反应 2.5 h,冷却,水洗,乙醇重结晶,得 10 g 白色针状固体,产率:44%。

将 5 g 上述产品、6.5 g 锌粉、1.4 g 氯化铵和 35 mL 水加入到 100 mL 圆底烧瓶中,加热搅拌至 80℃,反应 5 h,冷却, pH 值调至弱碱性,过滤,用二氯甲烷洗涤沉淀,将洗涤液中的二氯甲烷减压蒸出,所得固体经乙醇和水重结晶得淡黄色

固体 3.8 g,产率:91%。

在 100 mL 的圆底烧瓶中加入 2.7 g 对氨基联苯、4.6 mL 浓盐酸和 30 mL 水,搅拌 5 min。在冰浴条件下缓慢加入 6 mL 16% 亚硝酸钠溶液,继续搅拌 1.5 h。多余的亚硝酸钠用尿素除去。在冰浴条件下将上述反应液缓慢滴加入到含有 1.5 g 苯酚、0.8 g 氢氧化钠、4 g 碳酸钾和 40 mL 水的 100 mL 的圆底烧瓶中,并不断搅拌,滴加完成后,继续在冰浴条件下搅拌 2 h,反应结束后,抽滤,水洗,所得固体经硅胶柱层析,乙酸乙酯重结晶,得 1.5 g 红色固体,产率:34%。

将上述产品 1 g、0.55 g 溴代正戊烷、2 g 碳酸钾和 20 mL 丙酮加入到 100 mL 圆底烧瓶中,加热回流 4 h,冷却,过滤,减压蒸出丙酮,所得固体经硅胶柱层析,得 0.8 g 橙黄色片状固体,产率:63%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})\delta$: 0.88(t, $J=7.12 \text{ Hz}$, 3H), 1.28~1.45(m, 4H), 1.72~1.80(m, 2H), 3.98(t, $J=6.56 \text{ Hz}$, 2H), 6.94(d, $J=9.00 \text{ Hz}$, 2H), 7.31(t, $J=7.46 \text{ Hz}$, 1H), 7.40(t, $J=7.46 \text{ Hz}$, 2H), 7.59(d, $J=7.20 \text{ Hz}$, 2H), 7.66(d, $J=8.56 \text{ Hz}$, 2H), 7.84~7.90(m, 4H)。

2.3 偶氮材料掺杂实验

首先将向列相液晶 SLC-X (石家庄志诚永华提供)和手性剂 R811 (由 Merck 提供)以 3:2 的比例混合形成手性向列相液晶,再将 4 种偶氮材料按 1%、3%、5%、7%、9% (重量比)5 种比例掺入到手性向列相液晶中,加热搅拌均匀后,灌入厚度为 15 μm 的液晶盒中。将液晶盒置于冷热台上,测得蓝相温宽。在 BP1 状态下 (如图 3),用 5.33 mW/cm² 的 365 nm 紫外光进行照射,测量选择性反射波长及蓝相状态的变化。曝光结束后,将

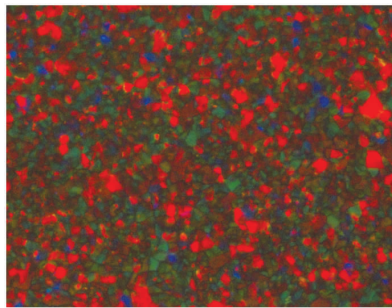


图 3 曝光前 BPI 织构

Fig. 3 Texture of BPI before exposure

其放在暗态下恢复到初态,并测量恢复曲线。

3 结果与讨论

为了方便起见,我们将从浓度和材料这两个变量入手,分别对蓝相温宽,曝光过程波长-时间曲线,恢复过程波长-时间曲线 3 个方面进行分析。最后从分子结构角度分析这四种偶氮材料对蓝相液晶选择性反射波长影响的差异。

表 1 蓝相相变温度

Table 1 Temperature of blue phase transformation

浓度/%	(A ₁) T/℃				(A ₂) T/℃				(A ₃) T/℃				(A ₄) T/℃			
	Iso-	BP	BP-N*	温宽	Iso-	BP	BP-N*	温宽	Iso-	BP	BP-N*	温宽	Iso-	BP	BP-N*	温宽
1	58.9	35.5	23.4		60.8	45.2	15.6		62.0	40.8	21.2		61.5	43.0	17.5	
3	53.1	28.7	24.4		60.2	43.7	16.5		62.1	39.0	23.1		63.1	48.1	15.0	
5	47.0	24.4	23.4		59.5	39.0	20.5		62.7	41.5	21.2		66.3	41.6	24.7	
7	42.6	18.9	23.7		58.0	35.7	22.3		63.7	42.7	21.0		67.6	42.7	24.9	
9	30.0	7.3	22.7		61.0	36.9	23.1		64.7	41.5	23.2		70.5	43.5	27.0	

宽的过程。测试结果表明,当 A4 的质量分数达到 9%时,蓝相温宽可拓宽至 27 ℃,相比未加入偶氮材料时,蓝相温区拓宽了 50%。

3.2 曝光过程中材料的反射特性

图 4 给出了 4 种化合物质量分数为 1%时的紫外曝光曲线。A1 反射波长迁移范围小,即使曝光时间达到 60 s,反射中心波长的迁移仍然不明显。其他 3 种材料在曝光过程中的波长迁移量基本一致。其中掺入 A3 的体系仅需要 10 s 曝光,反射波长就可达到一个基本稳定的状态。

图 5 给出了掺入不同浓度 A1 时的反射波长随着曝光时间的变化曲线。从图中可以看出反射波长基本上发生蓝移,而且随着浓度的增加,反射

3.1 偶氮掺入蓝相液晶对相变温度的影响

表 1 为偶氮材料掺入后,蓝相液晶的温度区间。从表 1 中能够看出随着浓度的增加,A1 和 A2 的掺入会降低蓝相出现的温度范围,而 A3 和 A4 的掺入会提高蓝相出现的温度范围。从温宽角度考虑,A1 和 A3 掺入后蓝相温宽一直维持在 22 ℃左右,而 A2 和 A4 的掺入,会使蓝相液晶有一个蓝相温宽随着偶氮材料浓度的增加逐渐变

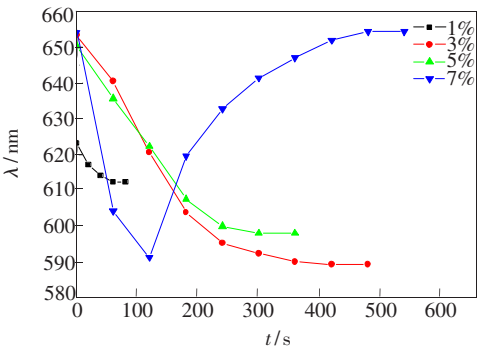


图 5 紫外曝光曲线(A1)

Fig. 5 Ultraviolet exposure curve (A1)

波长的蓝移量有很大的增加,达到稳定态所需的曝光时间也逐渐从 60 s 增加到 500 s。但是质量分数达到 7%时,当曝光时间达到 120 s 后反射波长却出现了红移。

偶氮材料的光异构一方面对蓝相的晶格尺寸产生影响,使之在光异构的作用下发生尺寸上的改变,进而反射光谱移动;从另一方面看,当曝光时间足够长时,偶氮的异构作用也会打乱蓝相的三维自组装结构,最终导致蓝相消失,液晶分子随机排列,偏光显微镜下呈现黑态。为了比较 A1~A4 四种偶氮材料对蓝相体系影响的程度,分别比较了这些材料在不同配比浓度条件下,体系从

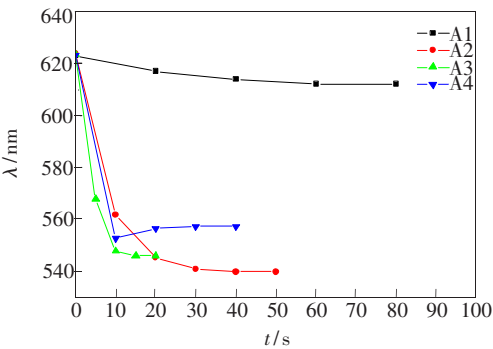


图 4 紫外曝光曲线(1%)

Fig. 4 Ultraviolet exposure curve (1%)

蓝相结构进入黑态的时间。如表 2 所列,当 A2~A4 三种化合物在质量分数超过 5% 时经紫外光照可以进入各向同性状态,而图 4 的实验结果表明掺入 A1 的体系即便曝光时间达到 150 s, 仍然保持蓝相结构。这说明 A2~A4 这 3 种化合物比 A1 对蓝相晶格有更大的影响。此外,在相同掺杂浓度下掺入 A4 后蓝相液晶进入黑态的时间最短,这说明 A4 对蓝相晶格的影响大于 A2 和 A3, 如图 6 所示。表 2 的结果同时也表明,对于同种偶氮材料,随着掺杂浓度的增加,进入各向同性状态的时间逐渐减少。这说明偶氮材料对蓝相晶格的影响程度会随着浓度的增加而增大。

表 2 进入各向同性的紫外曝光时间

Table 2 Translation time from BP into isotropic phase by UV exposure

浓度 / %	(A2)t/s	(A3)t/s	(A4)t/s
3*	30	25	20
5	20	15	10
7	15	10	10
9	12	9	6

* 注:质量分数 3% 时,A2 和 A3 经长时间紫外光照射后蓝相液晶进入了 BP_{II},而未进入各向同性状态,如图 6 所示。

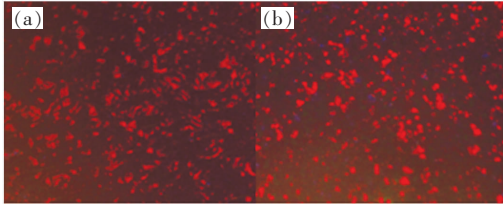


图 6 BP_{II} 状态。(a)掺杂 A2;(b)掺杂 A3。

Fig. 6 Blue phase II. (a) doped with A2; (b) doped with A3.

3.3 材料在避光条件下恢复的反射特性

对掺入不同浓度的 A1~A4 的暗态回复过程进行了反射波长-时间曲线的研究,结果如图 7、8 所示。A3 和 A4 的恢复过程和 A2 类似,故不再列出。图 7 表明,当 A1 掺杂质量分数低于 7% 时,反射波长发生红移,当质量分数达到 7%,反射波长先发生蓝移再发生红移,这恰恰是 3.2 所述曝光过程中波长迁移的逆过程(参见图 5)。我们认为发生这种现象的原因是偶氮材料对蓝相体系中晶格和螺旋扭曲力常数 HTP(Helical Twis-

ting Power)影响效果的综合体现。基于这种考虑,我们测量了在紫外光照射下,掺有 3% A2 的手性向列相选择性反射波长的迁移情况。

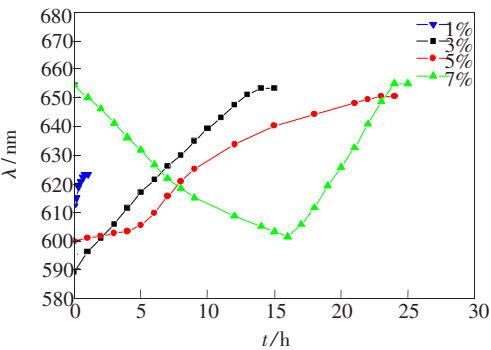


图 7 恢复曲线(A1)

Fig. 7 Restore curves (A1)

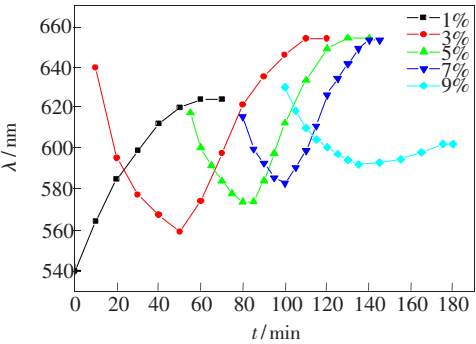


图 8 恢复曲线(A2)

Fig. 8 Restore curves (A2)

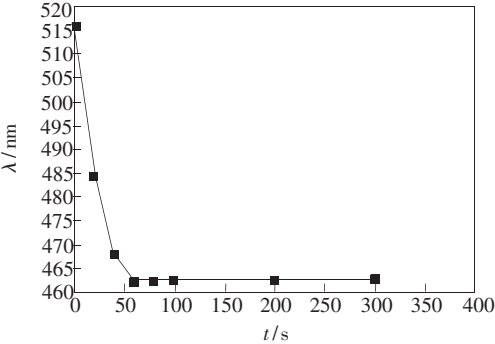


图 9 手性向列相的紫外曝光曲线(A2)

Fig. 9 Ultraviolet exposure curve of chiral nematic phase (A2)

如图 9 可以看出随着曝光时间的增加,选择性反射波长会发生蓝移,并最终稳定在 462.481 nm。所以在蓝相状态下,紫外光照射造成偶氮分子从反式结构转变成顺式结构,选择性反射波长首先发生蓝移,但是不断增加的顺式结构对蓝相晶格的影响会越来越强,以至于蓝相晶格发生偏

转,进而造成选择性反射波长开始红移,如图 7 所示。更有甚者,晶格会被完全破坏,蓝相随之消失。当液晶体系从各向同性状态刚刚进入蓝相状态时,这种蓝相处在和曝光前的蓝相相同的稳定状态,即选择性反射波长 650 nm 左右。但是由于蓝相体系中存在大量顺式结构的偶氮分子,于是刚形成的蓝相的选择性反射波长会发生蓝移。当随着顺式结构的偶氮分子逐渐恢复到反式结构,选择性波长就又开始红移,最后达到初始的稳定状态。

从恢复到初态的时间看,A1 恢复到初态的时间会随着浓度增加而增加,从 1 h 逐渐增加到 25 h。A2 恢复到初态的时间同样会随着浓度的增加而增加,但是仅在 1~3 h 之间,比 A1 短得多,而且有一段时间是处在各向同性状态以及蓝相刚形成的状态(从织构观察是 BPIII 和 BP1I,无清晰的反射峰出现),即图中没有波长标注的区域。A3 和 A4 所需要的时间则更短,均在 90 min 以内。同时 A3 所需的时间在 3% 时最短,A4 则在 5% 时所需的时间最短,两者均为 35 min。但掺入 3% A3 时蓝相液晶并没有进入各向同性状态。可见掺入 5% A4 时,不仅能够引起蓝相晶格足够的变化,而且还能使恢复到初态的时间最短。

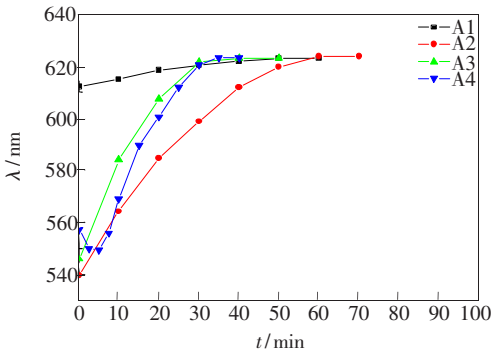


图 10 恢复曲线(1%)
Fig. 10 Restore curves (1%)

在此基础上对不同材料在同一浓度下的暗态恢复过程进行了反射波长-时间曲线的研究,结果如 10、11、12 所示。由于质量分数为 5% 和 7% 的反射波长-时间曲线类似,质量分数为 3% 和 9% 的反射波长-时间曲线类似,故质量分数为 7% 和 9% 的反射波长-时间曲线不再列出。A1 和 A2 恢复到初态的时间一直长于 A3 和 A4 恢复到初态的时间长短与浓度有关。在质量分数为 1%、

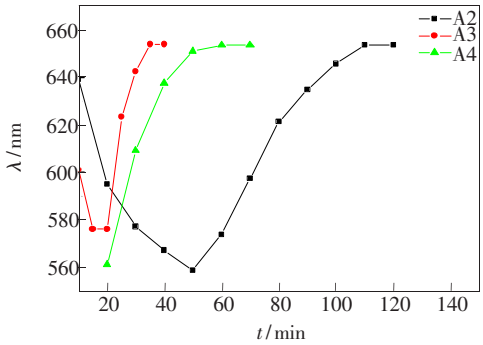


图 11 恢复曲线(3%)
Fig. 11 Restore curves (3%)

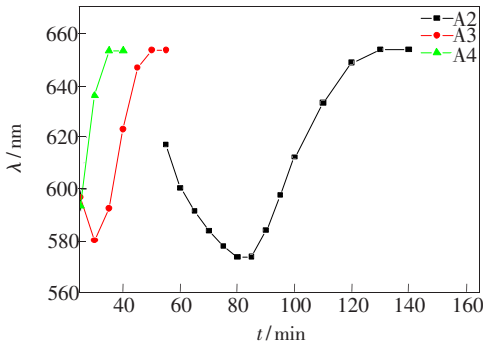


图 12 恢复曲线(5%)
Fig. 12 Restore curves (5%)

5% 和 7% 时,最快恢复到初态的是 A4。在质量分数为 3% 和 9% 时,最快恢复到初态的是 A3。考虑到掺入 3% A3 时蓝相液晶并没有进入各向同性状态,而掺入 9% 的 A3 或 A4 后均有不同程度的析出,可见在同等条件下,A4 恢复到初态所需要的时间是短于 A3。

从上面的论述中我们看出,在曝光过程中同一浓度下,A1 不仅对蓝相晶格的影响最小,而且达到稳定状态的时间也最长。同时在恢复过程 A1 恢复到初态的时间也最长。A3 在这些方面要好于 A2,A4 则效果最好。从分子结构上看,A1 结构最简单,分子体积最小,光致异构过程中构型变化也最小。所以在同一浓度下,A1 对蓝相晶格的影响程度最小。而要达到与其他 3 种化合物对蓝相晶格同等程度的影响,就要积累更多的 A1,所以在曝光和恢复过程 A1 所需的时间最长。A2、A3、A4 的结构中,一个苯环对位上均是戊氧基,另一个分别是甲基、戊氧基和苯基,甲基体积小,在光致异构过程中 A2 的构型相对较小。所以它在这些方面差于 A3 和 A4。戊氧基链长比较长,但却是柔性链,结构易发生改变,相比之

下,苯基和旁边的苯环能形成比较大的共轭,从而形成刚性结构,结构不易变化,同时苯基的体积比较大,所以 A4 在光致异构过程中结构变化比 A3 大。所以整体效果,A4 是最好的。

4 结 论

通过比较蓝相相变温度,紫外曝光和恢复曲

线可以看出,当掺杂入 5% 的 4-戊氧基-4'-苯基偶氮苯,蓝相液晶的综合效果最好。不仅蓝相温宽比较宽,曝光和恢复时间也比较短。从分子结构角度看,偶氮材料具有比较大的分子体积以及分子刚性比较大时,能得到比较好的效果。

参 考 文 献:

- [1] Johnson D L, Flack J H, Crooker P P. Structure and properties of the cholesteric blue phases [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45 (8): 641-644.
- [2] Choi H, Higuchi H, Kikuchi H. Fast electro-optic switching in liquid crystal blue phase II [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98 (13): 131905(1-3).
- [3] Hussain Z, Masutani A, Danner D, *et al.* Ultra fast polymer network blue phase liquid crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 109 (11): 114513(1-3).
- [4] Kitzerow H S, Schmid H, Ranft A, *et al.* Observation of blue phases in chiral networks [J]. *Liq. Cryst.*, 1993, 14 (3): 911-916.
- [5] Prasad S K, Nair G G, Sandhya K L, *et al.* Photoinduce effects in nematic liquid crystals [J]. *Phase Transitions*, 2005, 78 (6): 443-455.
- [6] Hirose H, Yui H, Sawada T. Effect of potential energy gap between the $n-\pi^*$ and the $\pi-\pi^*$ state on ultrafast photoisomerization dynamics of an azobenzene derivative [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106 (13): 3067-3071.
- [7] Rasmussen P H, Ramanujam P S, Hvilsted S, *et al.* A remarkably efficient azobenzene peptide for holographic information storage [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121 (20): 4738-4743.
- [8] Yu A, Bobrovsky, Boiko N I, *et al.* New chiral nematic materials with photovisible helical supramolecular structure for reversible optical data recording [J]. *Adv. Mater.*, 2000, 12 (16): 1180-1181.
- [9] Ikeda T, Tsutsumi O. Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films [J]. *Science*, 1995, 268 (5219): 1873-1875.
- [10] Fiorini C, Charra F, Nunzi J, *et al.* Quasi-permanent all-optical encoding of noncentrosymmetry in azo-dye polymers [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, 14 (8): 1984-2003.
- [11] Wang G J, Zhang M Z, Yang Q, *et al.* Photoinduced phase transition in chiral binaphthyl-diol-doped smectic liquid crystals by a photochromic azobenzene [J]. *Chem. Lett.*, 2010, 39(11): 1144-1145.
- [12] Lee H K, Doi K, Harasa H, *et al.* Photochemical modulation of color and transmittance in chiral nematic liquid crystal containing an azobenzene as a photosensitive chromophore [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104 (30): 7023-7028.
- [13] 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.
- [14] Norikane Y, Tamaoki N. Photochemical and thermal cis/trans isomerization of cyclic and noncyclic azobenzene dimers: effect of a cyclic structure on isomerization [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, 5: 1296-1302.
- [15] Wen Y, Zheng Z G, Wang H F, *et al.* Photoinduced phase transition behaviors of liquid crystal blue phase doped with azobenzene bent-shaped molecules [J]. *Liquid. Crystal*, 2012, 39 (4): 509-514.
- [16] Liu H Y, Wang C T, Hsu C Y, *et al.* Optically tuneable blue phase photonic band gaps [J]. *App. Phys. Lett.*, 2010, 96 (12): 121103(1-3).