

文章编号: 1007-2780(2024)03-0393-16

Chromonic 溶致液晶及调控研究进展

欧梓健¹, 杨朝雁^{1#}, 李俊钢¹, 李炳祥^{1*}, 陆延青^{2*}

(1. 南京邮电大学 电子与光学工程学院、柔性电子(未来技术)学院, 江苏 南京 210023;

2. 南京大学 现代工程与应用科学学院 固体微结构物理国家重点实验室,
江苏 南京 210093)

摘要: Chromonic 溶致液晶(Lyotropic Chromonic Liquid Crystals, LCLCs)是由可溶性芳香族化合物自组装形成的一类溶致液晶。由于其丰富的物理各向异性、生物相容性以及可调控性, LCLCs 在生物检测、细菌操控等应用领域具有重要的研究价值。本文回顾了 LCLCs 调控方面的研究, 简要介绍了其特性, 重点分析了外场调控、掺杂等调控手段对 LCLCs 的影响, 最后讨论和总结了可行的调控手段和未来的发展路线。

关键词: 溶致液晶; Chromonic; 外场调控; 掺杂

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/CJLCD.2023-0401

Research progress on performance regulation of lyotropic chromonic liquid crystals

OU Zijian¹, YANG Zhaoyan^{1#}, LI Jungang¹, LI Bingxiang^{1*}, LU Yanqing^{2*}

(1. College of Electronic and Optical Engineering & College of Flexible Electronics (Future Technology), Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China;

2. National Laboratory of Solid State Microstructures, College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Lyotropic Chromonic Liquid Crystals (LCLCs) are a type of lyotropic liquid crystals formed by self-assembly of soluble aromatic compounds. Due to their rich physical anisotropy, biocompatibility, and controllability, LCLCs have important research value in applications such as biosensing, bacterial manipulation, etc. This article reviews the research on performance control of LCLCs, briefly introduces their characteristics, and focuses on the effects of control methods such as director alignment and doping on LCLCs.

收稿日期: 2023-12-21; **修订日期:** 2024-01-09.

基金项目: 国家重点研发计划(No. 2022YFA1405000); 国家自然科学基金(No. 62375141); 江苏省自然科学基金(No. BK20212004); 南京邮电大学人才招聘自然科学研究启动基金(No. NY222105, No. NY222122)

Supported by National Key Research and Development Program of China (No. 2022YFA1405000); National Natural Science Foundation of China (No. 62375141); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20212004); Natural Science Research Start-up Foundation of Recruiting Talents of Nanjing University of Posts and Telecommunications (No. NY222105, No. NY222122)

#共同第一作者

*通信联系人, E-mail: bxli@njupt.edu.cn; yqlu@nju.edu.cn

Finally, feasible control methods and possible future development routes are discussed and summarized.

Key words: lyotropic liquid crystals; chromonic; external field regulation; doping

1 引言

液晶(liquid crystals, LCs)是介于各向同性液态和晶体之间的中间态。液晶同时具有液体的流动性和晶体的各向异性,可通过外场、掺杂等手段对其进行调控。近年来,液晶的调控手段呈现多样化和复杂化的趋势^[1-4]。液晶可分为热致液晶(Thermotropic Liquid Crystals, TLCs)和溶致液晶(Lyotropic Liquid Crystals, LLCs)。不同于热致液晶,溶致液晶的物理性质如相态、相变温度、弹性系数等受到溶质浓度和温度双重维度的影响,除此之外,外界激励亦可使其相关性质发生变化^[5]。有一类溶致液晶的分子结构基本呈圆盘状或板状、具有芳香族核心、同时亲水离子或增溶基团排列在分子周围,通常不具备明显的表面活性。其分子在溶液中聚集时,不成胶束,而是面对面堆叠成超分子聚集体。常用作抗喘药的色甘酸钠(Disodium Cromoglycate, DSCG)是此类液晶的一个典型代表。正是基于DSCG中的双色胺结构,1984年来自英国利兹大学的T K Attwood和J E Lydon^[6]将其命名为Chromonic溶致液晶(Lyotropic Chromonic Liquid Crystals, LCLCs)。LCLCs是一种以平面分子柱状排列为特征的溶致液晶。Chromonic溶致液晶具有与热致液晶类似的向列相、近晶相和胆甾相的取向织构,具有向列相(Nematic Phase)和柱状相(M Phase),并且DSCG液晶具有负的光学各向异性 $\Delta n = -0.018$ ^[7]。液晶分子具有长程有序性,通常规定液晶分子的平均指向为液晶的指向矢。用序参量S来描述液晶的有序程度。

由于多样的物理各向异性、可调控性及生物兼容性,LCLCs在多个应用领域均具有重要的研究价值。在生物检测应用领域,LCLCs的光学各向异性和生物兼容性使其能够用于检测如牛血清白蛋白(Bovine Serum Albumin, BSA)或癌症生物标志物CA125等免疫复合后的大分子^[8-10];在细菌操控应用领域中,细菌在具有一定指向矢排列的LCLCs中能够沿指向矢方向进行运动,可通过多种手段调控溶致液晶的指向矢方向来

操控细菌的运动方向以实现一定的功能和目的^[11-12]。可调控的LCLCs不仅能够响应外场调控,还可通过微流控技术和水凝胶技术等新兴技术进行独特的研究和应用。

近年来,关于Chromonic溶致液晶的综述主要集中在球形手性LCLCs液滴^[13]和LCLCs功能材料^[14]方面,而缺少系统介绍LCLCs调控手段的文献。在此,本文综述了LCLCs调控研究进展。首先,简要介绍了LCLCs的分子结构与自组装机理、取向以及弹性常数,以方便理解调控机制;其次,重点阐述了LCLCs的外场调控以及掺杂对液晶的影响;然后,对应用于LCLCs调控的新技术如微流控技术和水凝胶进行了简要介绍和分析;最后,讨论并总结了可行的调控手段和未来发展路线。

2 Chromonic溶致液晶简介

在经典溶致液晶体系,如肥皂、洗涤剂 and 生物脂类体系中,液晶分子为双亲性分子,即一端亲水,另一端亲油(疏水)^[15-16]。当双亲性分子处于极性溶液(如水)中时,疏水端为避免与溶液接触而自发聚集,这样的自组装行为是疏水相互作用带来的结果。溶液中分子超过一定浓度时会聚集形成胶束,从而大幅降低系统中的自由能。这个浓度被称为临界胶束浓度(Critical Micelle Concentration, CMC)。不同形态的胶束会组装形成不同的晶格结构。

Chromonic溶致液晶具有与上述溶致液晶的共同特性,即相态随溶质浓度的变化而变化。图1(a)和(b)分别展示了典型热致液晶5CB(4'-戊基-4-联苯甲腈, 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl)和Chromonic溶致液晶DSCG、日落黄(Sunset Yellow, SSY)的分子式及等效的分子模型。图1(c)清楚地显示了液晶各向同性相(Isotropic Phase)、向列相(Nematic Phase)及近晶相(Smetic Phase)或M相与温度或浓度的关系。不同的是,LCLCs分子的亲水和疏水结构并非分布在分子两端,而是在分子中心分布着具有疏水特性的芳香结构,

在分子的四周分布着具有亲水特性的增溶基团(Solubilizing Group)。因此,不能用疏水相互作用来简单描述LCLCs分子的自组装,还需考虑芳香结构的 π - π 相互作用。 π - π 相互作用会带来两种结构,分别是H-聚集体和J-聚集体。H-聚集体的分子面对面堆积,而J-聚集体中分子堆积存在一个偏移量。这将导致不同的光学结果,即H-聚集体表现出波长蓝移而J-聚集体表现为波长红移。研究表明,Chromonic溶致液晶中聚集体更加倾向于形成柱状结构。这是因为H-聚集体的结构可以容纳大量分子运动,如旋转和平移,而不会导致时间和空间平均的柱状结构破裂。因此

Chromonic溶致液晶中聚集体是以H-聚集体的形式存在,聚集体内分子等键结合。等键结构(Isodesmic Structure)被用于描述渐进的稳定的聚集体,任意一个分子的加入总是带来相应的自由能增量。等键聚集适用于大部分的LCLCs,但不适用于描述基于DSCG的Chromonic溶致液晶^[17]。通过X射线衍射测量得到DSCG液晶的分子间距约为 0.34 nm ^[18]。热力学表明,分子面对面堆积的引力约为 $5\sim 10\text{ kBT}$ ^[19-20],其中 kB 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度。LCLCs分子自组装不能仅考虑疏水效应和 π - π 相互作用,还需考虑分子结构、浓度、温度、溶剂极性和离子强度等因素。

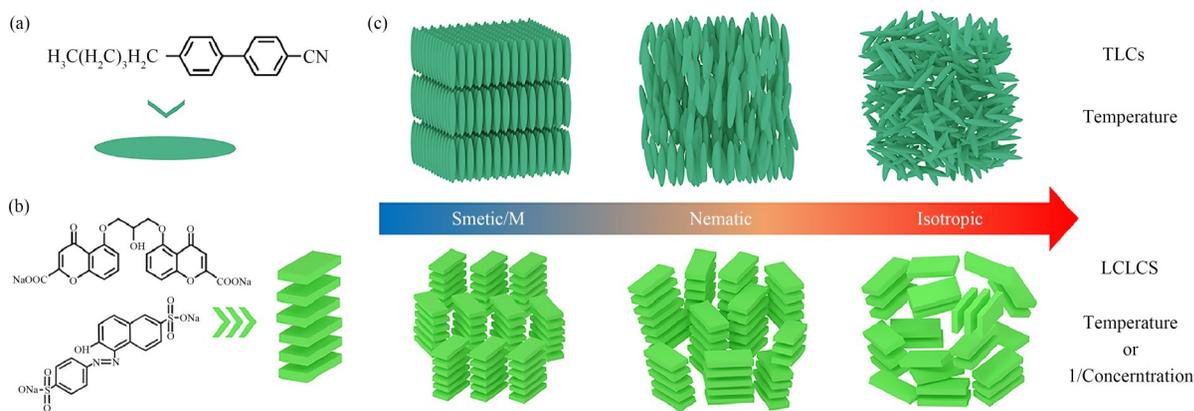


图1 (a)典型热致液晶5CB的分子式及等效的分子模型;(b)典型Chromonic溶致液晶DSCG和SSY的分子式及等效的分子构型;(c)热致液晶TLCs和溶致液晶LCLCs的各种相态的分子排列。

Fig. 1 (a) Molecular formula of typical thermotropic liquid crystal 5CB and the equivalent molecular model; (b) Molecular formula of typical lyotropic chromonic liquid crystal DSCG and SSY, the equivalent molecular model is shown on the right; (c) Molecular arrangement of various phases in thermotropic liquid crystals (TLCs) and lyotropic chromonic liquid crystals (LCLCs).

人们通常将液晶填充到液晶盒中进行研究。液晶盒大多由两个表面具有取向作用的基板组成,取向表面相对,基板间距为微米到亚毫米量级。盒内基本的取向方式有两种:平行取向和垂直取向。平行和垂直取向分别指液晶的指向矢平行或垂直于液晶盒基板。对于热致液晶,为实现平行取向,通常直接摩擦基板或在涂有摩擦取向剂的基板上进行摩擦以使液晶分子平行于基板;为实现垂直取向,通常直接旋涂垂直取向剂。目前研究表明,大多数的平行取向方法都适用LCLCs,而绝大部分垂直取向方法并不适用于此类液晶^[21-29]。Shaban等人^[10]通过在基板上沉积垂直取向剂DMOAP实现了SSY液晶的垂直取向。

液晶中存在3种可能的指向矢形变模式:展曲(Splay)、扭曲(Twist)和弯曲(Bend)。对应的弹性常数分别为 K_{11} 、 K_{22} 和 K_{33} 。Oleg团队分别于2012年和2014年测定了SSY和DSCG的弹性常数并推导了对应的粘性常数^[30-31],如表1所示。其中,DSCG液晶浓度(质量分数)为16%,SSY液晶浓度为29%(质量分数)。DSCG液晶的弹性常数各向异性最大,且 K_{22} 的数值较 K_{11} 和 K_{33} 小10倍以上。当几何曲面的主曲率不同时,需考虑鞍展弹性能(Saddle-splay Elastic Energy)的作用,对应的弹性常数为 K_{24} 。在传统的液晶研究中,弹性常数应符合埃里克森不等式:(1) $K_{11} \geq K_{24}$; (2) $K_{22} \geq K_{24}$; (3) $K_{33} \geq 0$ 。而对于液晶浓度

为 29% 的 SSY 液晶来说, $K_{24} = 15.8 \text{ pN} > K_{22} = 0.8 \text{ pN}$ 以及 $K_{24} > K_{11} = 7.4 \text{ pN}$ ^[32] 违反了埃里克森不等式中的(1)和(2),但数值是在假设不等式成立时得到的。Paparini 等人^[33]表示,在经典 Oseen-Frank 理论中无法证明 DSCG 液晶存在稳定的扭曲构型,因此提出了一种大胆的想法:(1)常见的对 LCLCs 实验现象的解释并不正确;(2)

目前的 Oseen-Frank 理论不适用于 LCLCs 弹性能的解。随后, Paparini^[34]引入一个 4 次扭转项拓展了 Oseen-Frank 弹性能表达式,从而解释了 LCLCs 异常的弹性常数关系。弹性常数的确定有助于我们对液晶的指向矢场和系统能量的分析,可用于液晶指向矢形变和缺陷形成的解释。

表 1 不同液晶的粘弹参数^[31]

Tab. 1 Viscoelastic parameters of different liquid crystals^[31]

LCs	K_{11}/pN	K_{22}/pN	K_{33}/pN	$\eta_{\text{splay}}/(\text{kgm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$\eta_{\text{twist}}/(\text{kgm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$\eta_{\text{bend}}/(\text{kgm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
DSCG	10.2	0.7	24.9	11.7	10.8	0.009
SSY	7.4	0.8	8.9	-	0.271	-
PBG	7.5	0.6	6	2.5	2.5	0.025
5CB	4.5	3	5.5	0.088	0.094	0.015

3 Chromonic 溶致液晶调控

3.1 外场调控

总的来说,液晶的物理各向异性可通过外场进行调控。电、光、热、力、磁等外场的作用使得液晶指向矢发生偏转、形变,从而使液晶能够实现丰富多彩的应用。同样地,Chromonic 溶致液晶的物理各向异性亦可通过外场进行调控。

LCLCs 分子具有负的抗磁各向异性,即分子平面的法向与磁场方向垂直,聚集体长轴亦垂直于磁场。日落黄 SSY 液晶的抗磁各向异性为 $\Delta\chi = (-7.2 \pm 0.7) \times 10^{-7}$ ^[30]。2012 年, Zhou 等人^[21]将磁 Frederiks 转变技术应用于 SSY 液晶,在 N 相下 SSY 液晶的弹性系数表现出随温度下降而增加的关系,其中 K_{11} 增加得较其他两个模量更加明显。这是因为 SSY 液晶中半柔性聚集体的长度随温度降低或浓度增加而增大,表现出热致液晶和经典溶致液晶所不具备的特征。2013 年, Ostapenko 等人^[17]同样利用磁场调控 LCLCs。不同于 Zhou,这里的液晶处于各向同性 I 相(Isotropic Phase)。由于具有抗磁各向异性, LCLCs 分子在外加磁场诱导下有序排列,使透过的激光相位发生变化,借此反映分子聚集行为。结果表明,等键聚合行为无法描述 DSCG 液晶的自组装。此外,在高磁感应强度的激发下,非手性 LCLCs 的圆双折射参数存在非零结果。这可

以归因于 Chromonic 聚集体内外的相互作用及弹性系数的异常。利用 LCLCs 的抗磁各向异性, Boulé 等人^[35]实现了实时操控存活于 DSCG 液晶中细菌的运动方向,如图 2(a,b)所示。可预见的是此技术继续发展可实现对细菌运动进行实时且高分辨率的精准调控。Ignés-Mulló 等人^[36]对处于各向同性环境中的 SSY 液滴施加静态或动态的磁场进行调控。在施加静态磁场时,液滴指向矢垂直磁场排列,与上面的描述一致。变化磁场方向时,液滴构型发生转变,从初始的同心构型转变为双极构型;磁场撤去后,双极构型依然能够存在。同时,受到磁场方向的影响,液滴的对称轴会以一定的速度进行旋转,旋转速度与磁感应强度、液滴大小等因素有关。因此,可以通过外加磁场调节液滴的晶格结构,为基于胶体组装的功能材料开发提供新的见解。图 2(c)展示了动态磁场诱导 LCLCs 液滴的指向矢转变,图 2(d)展示了磁场调节 LCLCs 液滴分布的晶格结构。

近年来,光场调控液晶取向大放光彩^[37-40]。在 Chromonic 溶致液晶领域中,光场调控同样也适用。早在 20 世纪末, Ichimura 等人^[41]就发展了 LCLCs 的光控取向技术。该技术将具有偏振光响应的偶氮材料涂敷在基板表面,通过掩膜将偏振光投射在指定区域,使偶氮发色团重定向,从而间接取向液晶。利用这样的光控技术,可实现

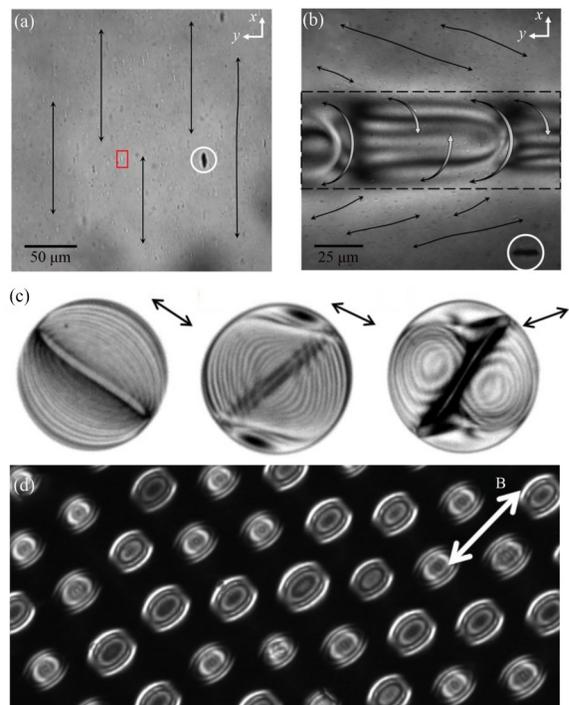


图2 (a)施加磁场前均一取向的LCLCs^[35]; (b)施加磁场后LCLCs中细菌运动方向改变^[35]; (c)动态磁场诱导LCLCs液滴指向矢转变^[36]; (d)磁场调节LCLCs液滴分布的晶格结构^[36]。

Fig. 2 (a) LCLCs with uniform orientation before applying a magnetic field^[35]; (b) Change in bacterial motion direction in LCLCs after applying a magnetic field^[35]; (c) Dynamic magnetic field-induced reorientation of LCLCs droplets^[36]; (d) Magnetic field modulation of lattice structure of LCLCs droplet distribution^[36].

亚毫米量级的图案化取向^[25,42-44],并制备了一种图案化柔性薄膜偏振器,具有较好的化学和机械稳定性,如图3(a)所示。不久后,数字微镜器件(Digital Micromirror Devices, DMD)的引入使分辨率提高了一个量级^[7],同时实现了DSCG液晶指向矢的任意取向。与传统的摩擦取向相比,光控取向具有高分辨率、可重新配置、制备简便、成本低等优点,有望取代传统的摩擦取向技术^[45]。与传统掩膜光取向技术相比,DMD光取向技术在液晶图案化空间分辨率极限上得到了提高,在热致液晶中达到了1~2 μm的分辨率,而在LCLCs中的分辨率为5 μm。除了需要偶氮层辅助取向的LCLCs材料,还存在一种直接具有偏振响应的LCLCs,即灿烂黄(Brilliant Yellow,

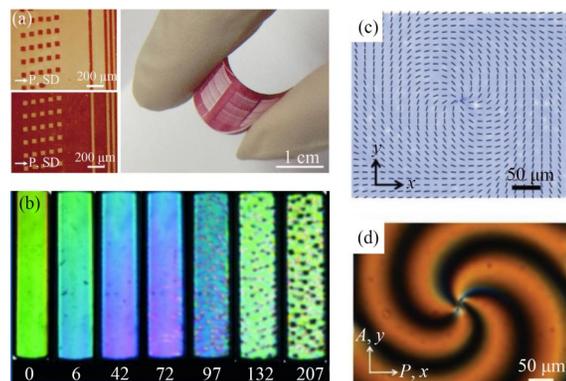


图3 (a)图案化柔性薄膜偏振器^[44]; (b)UV光诱导DSCG液晶相变^[48]; (c)DMD光控取向的指向矢设计图^[7]; (d)对应的DSCG液晶图案^[7]。

Fig. 3 (a) Patterned flexible thin film polarizer^[44]; (b) UV light-induced DSCG liquid crystals phase transition^[48]; (c) Design diagram for DMD light-controlled orientation vector^[7]; (d) Corresponding DSCG liquid crystals pattern^[7].

BY)^[46]。灿烂黄分子的偶氮基团使其能够在偏振光的引发下有序排列,分散在基质中能够制备出序参量 S 高达0.81的薄膜偏振片。其中,序参量 $S = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle$, θ 为液晶分子与指向矢的夹角,描述了液晶的有序程度。 $S = 0$ 说明体系内分子无序, $S = 1$ 表明所有分子均具有一致的朝向。常用 $S = \frac{A_{\perp} - A_{\parallel}}{A_{\perp} + 2A_{\parallel}}$ 来测量序参量, A_{\perp} 和 A_{\parallel} 分别是入射光偏振方向垂直或平行于液晶指向矢时的最大吸收值。仅使用光取向技术一般只能达到 $S = 0.5$ 的序参量,而高序参量是光控取向和BY的湿度敏感性共同作用的结果。但BY的湿度响应性在大多数情况下起到相反的作用。为解决这个问题,Hara等人^[47]用阴离子聚硅氧烷覆盖BY并用紫外光固化,降低了BY的湿度响应性而基本不影响二色性。此外,在长时间的紫外光辐射下,DSCG液晶发生了相态变化,从N相转变为I+N相并伴随光学延迟的减小。这可能是因为分子在紫外光诱导下重定向^[48],如图3(b)所示。图3(c)展示了精心设计的指向矢量场分布,通过DMD光控取向偶氮取向剂可以实现图3(d)中的LCLCs任意取向。

外力作用通过力的作用位置和方向可分为拉伸、压缩、剪切、扭转等。剪切力是指两股互相

平行、方向相对的力,能够使物体的不同部分沿着相对运动的方向相对滑动或移动。剪切力可用于 LCLCs 的取向作用,亦可通过剪切作用研究液晶的流动特性和粘度特性。通过调节剪切速率,可以得到不同取向方向的 SSY 液晶^[49]。若速率为较慢的 $100 \mu\text{m/s}$,SSY 聚集体倾向于垂直剪切方向排列;若速率为较快的 $300 \mu\text{m/s}$,则倾向于平行于剪切方向,如图 4(a)所示,并呈现温度相关性,温度越高,取向方向转变的交跃剪切速率越高。上面所述的剪切方式是对覆盖在开放基板上的液晶施加单一方向的剪切力,另一种方法是将液晶置于容器中,圆柱形容器可以通过旋转其中一端的圆盘施加剪切力。在一定的角速度下,LCLCs 构型表现为随圆盘半径的变化而变化。一种多畴结构在较高的速率下出现,若剪切速率超过 500 s^{-1} ,液晶表现为条纹图案^[50]。DSCG 液晶在速率较低时表现为指向矢沿半径方向排列,在速率较高时指向矢沿剪切方向排列,这与上述描述类似。若对这样的装置外加一个磁场,我们可以利用旋转磁场法测量液晶的粘弹特性。结果表明,N 相下 LCLCs 旋转粘度与聚集体平均长度的平方成正比,并且随浓度的增加而增大,随温度的升高而呈指数下降^[51-52]。

边界的锚定作用也可用于 LCLCs 指向矢场的调控。摩擦基板可以使 LCLCs 平行取向,其本质是基板经过摩擦后具有一定深度的凹槽,能够引导液晶有序排列。因此,通过控制基板凹槽的方向和深度,可以有效控制指向矢取向。Guo 等人^[53]通过双光子激光写入,制备了宽 $1 \mu\text{m}$ 、深 $1 \mu\text{m}$ 、间距 $1 \mu\text{m}$ 的像素化微纳结构,使液晶指向矢能够被精确控制,分辨率可达 $2.5 \mu\text{m}$,并形成任意的二维排列(如 +2 拓扑缺陷),如图 4(c)所示。与光控取向技术相比,该技术因不可重写限制了其继续发展。这样的微纳模板可以通过不同的技术手段制备。Kim 等人^[54]利用 Polydimethylsiloxane(PDMS)模具、Polystyrene(PS)图案以及氩离子轰击技术制备了高分辨率($\sim 10 \text{ nm}$)和高长宽比(> 30)的纳米模板。在外加力场和几何约束条件的共同作用下,该纳米模板能够使 LCLCs 分子柱良好排列。对于 LCLCs 液晶与空气、LCLCs 液晶与玻璃基板这两种交界面,液晶取向相应地分别垂直或平行于交界面。基于此

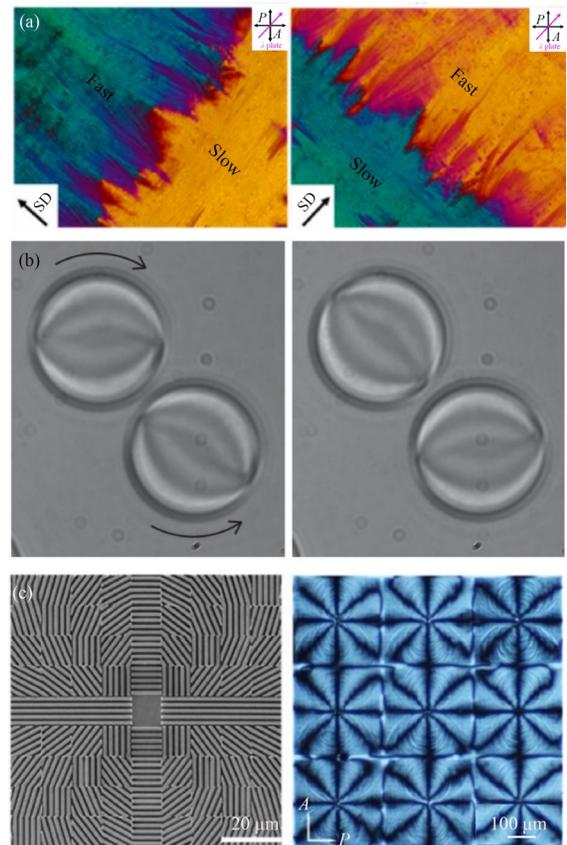


图 4 (a)剪切速率诱导 LCLCs 的指向矢取向^[49]; (b)温度梯度诱导的 LCLCs 液滴旋转^[55]; (c)设计的高分辨率的微纳表面及对应的 LCLCs 取向^[53]。

Fig. 4 (a) Shear rate-induced orientation vector alignment of LCLCs^[49]; (b) Temperature gradient-induced rotation of LCLCs droplets^[55]; (c) Design of high-resolution micro-nano surface and corresponding LCLCs orientation^[53].

现象,Yun 等人^[56]研究了毛细管桥中的 LCLCs,发现在 $20 \mu\text{m}$ 宽的毛细管桥中液晶呈现单轴排列,在 $50 \mu\text{m}$ 宽的桥中表现逃逸构型,在 $100 \mu\text{m}$ 宽的桥中显现手性对称性破裂。同样地,人们也可通过边界的锚定作用使用聚合物薄膜或网络来取向 LCLCs^[57-58]。

当手性液晶受到温度梯度的影响时,出现非平衡热力学效应,最著名的是热-机械耦合,即莱曼效应(Lehmann Effect)。这种效应被认为是由宏观相和微观分子的手性引起,但实验结果并未证实。非手性的 SSY 液晶形成具有手性的液滴,是由于液滴内部指向矢场的宏观手性对称性破缺和双极型指向矢场的扭曲,液滴手性亦正亦

负^[55]。手性液滴在温度梯度的诱导下进行旋转说明莱曼旋转是指向矢量场的手性引起的,旋转的速率与温度梯度、液滴半径和具有温度依赖的弹性系数有关。图4(b)中LCLCs液滴在温度梯度的诱导下进行旋转。

3.2 掺杂作用

3.2.1 离子盐掺杂

离子盐掺杂于LCLCs的研究可以追溯至20世纪80年代。研究人员发现,钠盐(NaCl)的加入可以调控DSCG液晶的相变温度^[59]。Na⁺的加入延缓了DSCG在溶液中的电离过程,从而增加了聚集体的稳定性,而稳定性的提高增加了分子从聚集体中剥离所需的能量,表现为相变温度的提高。在后续的研究中,金属氯化物、甲醇、甘油、铵盐等离子盐和化合物的掺杂使相变温度 $T_{I \rightarrow I+N}$ 出现多样性变化^[60],如图5(a)所示。不同的钠盐对相变温度的影响区别不大,表明阴离子对聚集体不起作用。提高液晶中钠盐的浓度,还会使液晶粘度增加,这种增加不仅存在于向列相中,亦存在于各向同性相中。此外,加入钾盐的

相行为与钠盐类似。但加入其他阳离子的相行为与钠盐和钾盐不同。Li⁺和NH₄⁺的加入使相边界有较小的上移,而尺度较大的疏水阳离子,如四乙基铵和四丁基铵,使相边界向下移动。基于这种现象,Koizumi等人提出了一种组装机制:仅有掺杂的阳离子参与了聚集体的自组装作用,同时可以作为不同聚集体间的桥梁和分子间的纽带。这解释了相边界和粘度的变化,但不能解释Mg²⁺加入时,相边界向负方向移动的现象。因此,组装机制修正为:阳离子直接参与聚集体的堆叠过程^[60]。小的阳离子能更好地嵌入聚集体边界的空腔中,通过相反极性互相吸引,直接促进了分子柱的堆叠;而大的阳离子则无法很好地嵌入,阻碍了分子柱的堆叠,如图5(a)中插图所示。此机制可以解释掺杂化合物的DSCG水溶液的多样化相行为。后续的研究表明,在盐的加入下,聚集体的尺寸和与之相关的各类动力学都没有明显改变^[61]。由此得出结论,DSCG水溶液相边界的偏移可以归因于阳离子参与组装时氢键数量的变化。

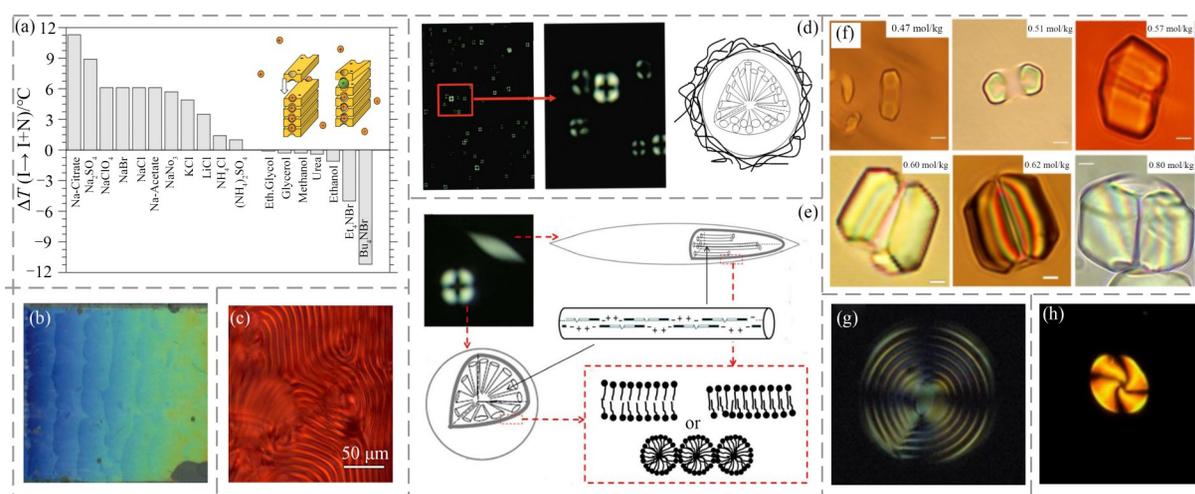


图5 (a)不同离子盐对DSCG液晶相变温度的影响,插图为可能的阳离子参与组装的机制^[60]; (b)楔形盒中的LCLCs胆甾相^[68]; (c)手性LCLCs的指纹结构^[69]; (d)聚合物掺杂形成液滴的光学图像以及形成机制^[62]; (e)表面活性剂掺杂形成液滴的光学图像及形成机制^[65]; (f)PEG掺杂时形成的类似甜甜圈的缺陷核^[63]; (g)手性DSCG液滴形成的Frank-Pryce结构^[70]; (h)手性SSY液滴形成的马耳他十字构型^[71]。

Fig. 5 (a) Influence of different ionic salts on the phase transition temperature of DSCG liquid crystals with an illustration of possible mechanisms involving cation assembly^[60]; (b) Cholesteric phase of LCLCs in a wedge cell^[68]; (c) Fingerprint texture of chiral LCLCs^[69]; (d) Optical images of droplets formed by polymer doping and the corresponding formation mechanism^[62]; (e) Optical images of droplets formed by surfactant doping and the corresponding formation mechanism^[65]; (f) Formation of donut-shaped defects by PEG doping^[63]; (g) Frank-Pryce texture formed by chiral DSCG droplets^[70]; (h) Maltese cross configuration formed by chiral SSY droplets^[71].

3.2.2 聚合物和表面活性剂掺杂

不同于金属阳离子对 LCLCs 相边界的影响,聚合物的掺杂还会伴随着 LCLCs 相态的改变。DSCG 液晶中存在另外一种聚集机制:分子的芳香核心交替结合,形成线性聚集体,在分子两端通过盐桥形成稳定的结构。当浓度达到 11%~12% 时,线性聚集体进一步组合,表现为双极性液滴,能够被偏光显微镜捕获。若加入聚合物,液滴形貌会发生变化。若聚合物的质量占比足够大,“挤压”了 DSCG 的空间,迫使 DSCG 分子聚集在一个较小的空间中,二者热力学上不兼容,致使 DSCG 形成圆形的径向液滴。这是一种相分离现象,可参考图 5(d) 中的光学图像和相分离示意图。这里使用的聚合物为非离子聚合物(PVP, PAAm, PVA),并且高分子量的聚合物 PAAm 有利于径向液滴的形成^[62]。聚合物 PEG 同样也能诱导 DSCG 液晶的相分离并形成类似甜甜圈的缺陷核^[18,63],如图 5(f) 所示。这种缺陷的几何形状主要取决于 DSCG 和 PEG 的浓度,本质上是界面张力和弹性常数 K_{33} 作用的结果。若将 PEG 的浓度降到一个极低的值,约为 0.001 5 mol/kg,共存相中的 DSCG 液滴呈现左旋或右旋的光学织构^[64]。然而 DSCG 和 PEG 都是非手性的,这表明发生了手性对称性破裂,液滴左旋和右旋的数量应各占 1/2。手性对称性破裂的原因是 PEG 的加入使 K_{22}/K_{11} 减小。此外,表面活性剂的加入亦能使 DSCG 形成径向液滴。类似非离子聚合物,非离子和阴离子表面活性剂形成层状结构包裹 DSCG 分子,溶液中同时存在两种结构的液滴^[65],如图 5(e) 所示。液滴的形成是表面活性剂和 LCLCs 分子在溶液中复杂的疏水相互作用,亲水或疏水部分相互吸引以减小系统能量。径向液滴在热力学上比双极性液滴更稳定。阳离子和两性离子表面活性剂不能诱导 DSCG 形成液晶液滴,这是由于表面活性剂的正电荷与 DSCG 的负电荷之间具有较强的相互作用,阻碍了 DSCG 分子组装,从而破坏了液晶的线性结构和液晶相。进一步研究表明,径向液滴的形成还与表面活性剂脂肪链的碳原子数量的奇偶有关,在脂肪链中含有奇数个碳原子的表面活性剂(羧酸酯和硫酸盐头基)比含有偶数个碳原子的表面活性剂能更有

效地将 DSCG 乳化液滴^[66]。表面活性剂不仅能够调控液晶液滴的构型,还能增强 DSCG 液晶向列相取向的稳定性^[67]。其中,非离子表面活性剂 Triton X-100 的效果最佳。

3.2.3 手性剂掺杂

若在液晶中添加手性掺杂剂,液晶能够变成手性系统,这样的液晶相被称为胆甾相。在热致液晶中,掺杂手性剂进行研究已经屡见不鲜,而 Chromonic 溶致液晶中的掺杂研究正在蓬勃发展。研究表明,L-alanine、L-proline、D-glucose、D-fructose 等手性剂的掺杂都能使 DSCG 液晶发生扭转,并且 Cano 楔形法、指纹纹理和 90° 扭转液晶盒均能用于测量手性液晶的螺距(Pitch)^[68]。螺距是表征胆甾相液晶螺旋超结构的重要参数,为分子指向矢沿着螺旋轴旋转 360° 的层间距。图 5(b) 展示了楔形盒中的手性 LCLCs 出现的缺陷线,图 5(c) 展示了手性 LCLCs 的胆甾相指纹织构。一部分手性剂产生的螺距的倒数与其浓度成线性关系,而部分手性剂表现出非线性关系。非线性变化的原因可能是手性剂掺杂导致液晶相变温度变化,还可能是手性剂分子与液晶分子相互作用。并且手性剂的掺杂存在一个饱和浓度,限制了 LCLCs 中螺距的降低。手性剂掺杂的一种手性外消旋 LCLCs 表现出比其他溶致液晶更大的螺旋扭转能力(Helical Twisting Power, HTP)^[69]。HTP 代表光响应手性分子诱导向列相液晶扭曲形成胆甾相液晶的能力,与螺距具有以下关系: $Pitch = 1/(HTP \cdot c)$, 其中 c 为手性剂的浓度。对 DSCG 液晶来说,手性剂的特性对 HTP 具有不同的作用。疏水的比亲水的手性剂对 HTP 具有更大的作用,且对相变温度影响较大^[70]。这一现象与疏水相互作用有关,疏水分子更容易附着在疏水的聚集体核心中,从而带给系统更多的手性。

此外,在处于共存相的手性 LCLCs 系统中发现了手性液滴的存在。手性液滴的构型可以为 Frank-Pryce 织构(常见于手性热致液晶液滴)、马耳他十字构型和一系列未进行命名的构型^[71-72],如图 5(g, h) 所示。Spina 等人制备了一种含有手性 LCLCs 液滴的聚合物薄膜,利用液滴的温度敏感性,可将薄膜用于传感等其他技术中^[73]。更多的拓扑结构和组装机制请读者查阅 De Santo 等人关

于手性 Chromonic 液滴的综述^[13]。

3.3 微流控

微流控技术利用微米级的通道对少量流体进行精确操控,从而实现制备、反应、分离、检测等基本操作。在微通道中的静态 LCLCs 取向和相态与通道尺寸、锚定条件、液晶浓度以及实验时间有关^[74]。当改变通道的纵横比(宽度/深度)时, DSCG 液晶的 N 相-M 相的转变时间发生变化。当宽度增加时,转变时间从 45~80 min 减少到 30~50 min;当深度增加时,转变时间从 0~15 min 增加到 60~75 min。宽度和深度对相态变化时间的贡献是相反的。通道的表面修饰分为 Plasma 平行取向和 DMOAP 垂直取向,前者使 DSCG 液晶 M 相表现为入字形结构(Herringbone Texture),而后者使通道中呈现球晶织构(Spherulite Textures)。通过与玻璃毛细管中的 DSCG 液晶比较,可以认为是 PDMS 的表面属性导致了通道中出现不同的 M 相织构。在制备微流控装置过程中,需用等离子体处理 PDMS,这会增强水的渗透作用,一定程度上影响了 LCLCs 的浓度。在此基础上,可以引入疏水的微孔来辅助相态的调控^[75]。图 6(a)为一种典型的微流控装置,图 6(b)展示了微通道的横截面以及内部表面处理后的疏水微孔。若迫使液晶在通道中流动,在一定的剪切速率范围内($4\sim 500\text{ s}^{-1}$)液晶会出现被称为纯扭转向错环的拓扑缺陷^[76]。指向矢远离通道中心时主要沿着流动方向排列,靠近通道中心时主要垂直于流动方向排列。这会导致弹性应力的产生,缺陷环的形成是弹性应力释放的结果,并且环的特征尺寸和波动均可以通过控制流动速率来调节。微流控技术还可以用于制备尺寸可控的 LCLCs 液滴,并在掺杂了手性材料的 LCLCs 液滴中发现了一种与 Lyre 型液滴相似的结构^[77],如图 6(c)所示。径向 Hele-Shaw 液晶盒的微流控技术亦可用于 LCLCs 的特性研究^[78]。在充满 DSCG 液晶的 Hele-Shaw 液晶盒中,注入粘度为 $0.83\sim 48\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的低粘度硅油时,由于弹性能和剪切力的作用,盒中呈现树突状图案,如图 6(d)所示。图案的产生需要快速注入硅油以抑制向列相 LCLCs 的翻滚行为。微流控技术拓展了 LCLCs 的调控手段,并且实现了外场调控和掺杂手段所不能的动态

调控。以 PDMS 为基础的微流控通道通过尺寸、表面修饰等条件调控 LCLCs 的取向和相态变化。微流控技术可对流体进行精确操控,在 LCLCs 的多个研究方向如缺陷形成、图案形成和检测等具有潜在的应用价值。

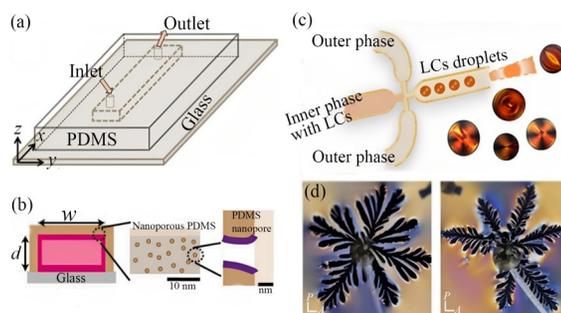


图 6 (a)一种微流控装置^[74]; (b)微流控通道和疏水微孔示意图^[75]; (c)另一种微流控装置及产生的手性 SSY 液滴^[77]; (d)低粘度硅油注入时出现的树枝状图案^[78]。

Fig. 6 (a) A microfluidic device^[74]; (b) Schematic diagram of microfluidic channels and hydrophobic nanopores^[75]; (c) Another microfluidic device and the generated chiral SSY droplets^[77]; (d) Dendritic patterns observed during the injection of low viscosity silicone oil^[78].

3.4 水凝胶

刺激响应的水凝胶能够根据外界环境的变化而产生响应。然而,水凝胶的大多数制备路线难以实现任意的取向,这限制了水凝胶的应用。引入取向可控的液晶可以调节水凝胶的微观结构,从而实现高度可调的取向控制。Ware 团队制备了含有 LCLCs 的水凝胶^[79]。为了使 LCLCs 带有手性,掺杂了一种 Chromonic 手性剂 PDI,并利用正交图案化的表面使微米级区域内的液晶发生手性旋转,如图 7(a)所示,水凝胶中扭转的液晶带来了形变能力,可以通过温度变化来表现。在 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,十字型水凝胶不发生形变,处于一个平面上;当温度升高至 $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,十字型水凝胶的长端两两弯曲靠近,如图 7(b)所示,可以通过调节手性剂的掺杂浓度来调控弯曲的程度和温度,呈现浓度越高扭转程度越高的现象。随后,该团队继续发展 LCLCs 水凝胶,通过取向 LCLCs 辅助取向水凝胶,致使水凝胶具有力学、弹性模量和膨胀比各向异性^[80]。对扭转液晶水

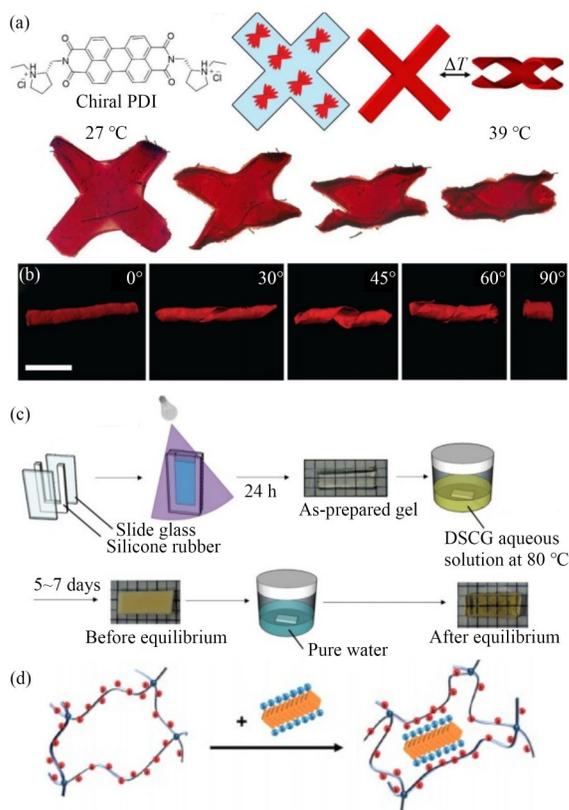


图7 (a)手性剂的分子结构及LCLCs水凝胶的示意图和实物图,水凝胶表现了温度变化时的形变能力^[79]; (b)不同切割方向的水凝胶的形变能力^[80]; (c)一种LCLCs水凝胶的制备路线^[81]; (d)LCLCs与水凝胶结合的示意图^[82]。

Fig. 7 (a) Molecular structure of chiral agent, as well as the schematic and real images of LCLCs hydrogel, which exhibits deformability upon temperature changes^[79]; (b) Deformability of hydrogel in different cutting directions^[80]; (c) Preparation route of LCLCs hydrogel^[81]; (d) Schematic diagram of the combination of LCLCs and hydrogel^[82].

凝胶进行沿顶部取向不同方向的切割时,水凝胶形状呈现对角度的响应性。当切割角度与顶部取向垂直时,形变最大,使水凝胶蜷缩成圆柱状。这种行为与扭曲向列液晶弹性体类似。这种合成各向异性水凝胶的新路线在图案化组织和可编程的刺激响应材料的合成方面具有潜在的应用前景。与此不同,Naka和Sasaki团队先制备了水凝胶再将其置于LCLCs溶液中,通过渗透作用LCLCs分子进入水凝胶中^[81-83]。这一过程需要持续约一周时间。尽管X射线衍射结果显示聚集体的堆积顺序和取向顺序很小,但仍使水凝

胶获得了光学、力学各向异性。水凝胶中SSY相比DSCG更多,这可能是因为SSY聚集体之间具有更强的相互作用。并且SSY水凝胶的最大应力、断裂应变和刚度(杨氏模量)比纯琼脂水凝胶大30%~40%。图7(c)展示了Naka和Sasaki团队的制备路线,图7(d)为LCLCs与水凝胶网络结合的示意图。LCLCs与水凝胶的相互作用既能控制水凝胶的取向,亦能通过水凝胶的多孔结构限制LCLCs的指向矢方向,并且LCLCs的存在可以增强水凝胶的物理特性,为水凝胶提供了一个可行的应用路线。

4 结 论

本文综述了Chromonic溶致液晶在调控方面的最新进展。水溶性Chromonic液晶由于其独特的自组装作用而备受关注,特别是由超分子聚集体作为液晶单体的特性而受到广泛研究。此特性使LCLCs具有与常见液晶所不同的物理性质,可以利用多种手段对液晶进行调控和操纵。显然,外场调控是一种直接有效的调控手段。其中,液晶表现的微弱抗磁各向异性使外加磁场能够调控液晶指向矢。磁场调控的限制主要在于高磁感应强度和液晶的高粘弹性。光场调控能够实现液晶的任意取向,并具有可擦除、高分辨率和制备简便等优点,预计将成为未来研究的基础。力场调控对水溶性Chromonic液晶而言存在水蒸发的问题,此外还需考虑剪切速率和方向的控制,若想实现较高精度的取向调控则要求较高的机械加工精度。LCLCs的粘弹性的温度敏感性可能是热场调控的关键。至于电场调控,LCLCs的组成成分决定了其难以实现指向矢的电驱动,是否能通过一定手段避免水的电解是接下来的一个研究方向。微流控技术的引入拓展了液晶的调控手段。有报道利用微流控技术和LCLCs的高粘弹性进行生物检测^[84],验证了这种技术路线的可行性。水凝胶中LCLCs的排列可通过水凝胶限制,亦可通过LCLCs的排列反过来调控水凝胶的排列。

热致液晶已广泛应用于传感和细胞生长等领域^[85-86]。相比于热致液晶,溶致液晶可以更好地容纳活性生物物质甚至培养微生物,如抗原和抗体可以在DSCG液晶环境中发生免疫复合,大分子

的免疫复合物会使附近的指向矢发生形变,从而引起光学上明暗的改变,以达到实时和简便观测的目的^[8-10];细菌在DSCG液晶中可沿指向矢方向运动^[11-12]。已有研究表明^[87],巧妙设计的LCLCs指向矢排列模式能够使人们隔空控制细菌空间分布、活动轨迹和运动方向。未来可以通过多种调控手段调节液晶指向矢的取向以达到操控细菌运动方向、速率以及细菌浓度分布的目标。水凝胶亦具有良好的生物兼容性,多孔的三维结构提供了更多的反应点位,使得水凝胶具备生物检测的能力^[88]。通过与LCLCs的结合,LCLCs水凝胶有望提供更加广阔的检测范围和更高的灵

敏度。

目前LCLCs系统的组成基本为简单的二元系统,可以预见的是将来LCLCs系统会发展为更复杂的体系,并展示出强大的能力。LCLCs的性质表明,其在液晶领域具有独特的地位和发展潜力,现在的研究仍不足以完整地描述其性质,仍有许多空间等待研究人员去探索。另外,DNA和RNA链能够表现出Chromonic相态^[89-90],这意味着形成Chromonic液晶相的过程和液晶相中发生的某些转变可能能够揭示生命体中的某些进程,并且生命体中功能的实现可能需要借助液晶态来承载。

参 考 文 献:

- [1] 陆廷青. 液晶软光子学——光场的多自由度调控[J]. 物理, 2023, 52(2): 116-124.
LU Y Q. Liquid crystal soft photonics—multi-degree manipulation of light [J]. *Physics*, 2023, 52(2): 116-124. (in Chinese)
- [2] 黄帅,陶钰,黄银亮. 基于液晶聚合物的光致形变复合材料[J]. 化学进展, 2022, 34(9): 2012-2023.
HUANG S, TAO Y, HUANG Y L. Photodeformable composite materials based on liquid crystalline polymers [J]. *Progress in Chemistry*, 2022, 34(9): 2012-2023. (in Chinese)
- [3] 窦韵洁,王泽宇,魏阳,等. 基于液晶功能表面的液滴输运研究[J]. 液晶与显示, 2023, 38(10): 1322-1329.
DOU Y J, WANG Z Y, WEI Y, *et al.* Transport behavior of liquid droplets based on functional liquid crystal surfaces [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2023, 38(10): 1322-1329. (in Chinese)
- [4] 赵秀虎,黄明俊,AYA S. 铁电向列相液晶的研究进展[J]. 液晶与显示, 2023, 38(1): 77-94.
ZHAO X H, HUANG M J, AYA S. Research progress of ferroelectric nematic liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2023, 38(1): 77-94. (in Chinese)
- [5] 吴赛博,沈冬,严仕凯,等. 外界激励对生物类溶致液晶的影响[J]. 液晶与显示, 2017, 32(10): 772-782.
WU S B, SHEN D, YAN S K, *et al.* Effects of external excitations on biological lyotropic liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2017, 32(10): 772-782. (in Chinese)
- [6] ATTWOOD T K, LYDON J E. Lyotropic mesophase formation by anti-asthmatic drugs [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1984, 108(3/4): 349-357.
- [7] PENG C H, GUO Y B, TURIV T, *et al.* Patterning of lyotropic chromonic liquid crystals by photoalignment with photonic metamasks [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21): 1606112.
- [8] SHIYANOVSKII S V, LAVRETOVICH O D, SCHNEIDER T, *et al.* Lyotropic chromonic liquid crystals for biological sensing applications [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2005, 434(1): 259/[587]-270/[598].
- [9] SHABAN H, LEE M J, LEE W. Label-free detection and spectrometrically quantitative analysis of the cancer biomarker CA125 based on Lyotropic Chromonic liquid crystal [J]. *Biosensors*, 2021, 11(8): 271.
- [10] SHABAN H, HSIEH J T, LEE M J, *et al.* Label-free optical and electrical immunoassays based on lyotropic chromonic liquid crystals: implications of real-time detection and kinetic analysis [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2023, 223: 115011.
- [11] MUSHENHEIM P C, TRIVEDI R R, WEIBEL D B, *et al.* Using liquid crystals to reveal how mechanical anisotropy changes interfacial behaviors of motile bacteria [J]. *Biophysical Journal*, 2014, 107(1): 255-265.
- [12] MUSHENHEIM P C, TRIVEDI R R, ROY S S, *et al.* Effects of confinement, surface-induced orientations and strain on dynamical behaviors of bacteria in thin liquid crystalline films [J]. *Soft Matter*, 2015, 11(34): 6821-6831.

- [13] DE SANTO M P, SPINA L, CIUCHI F. Chiral chromonics confined in spherical geometries [J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(7): 4507.
- [14] BOSIRE R, NDAYA D, KASI R M. Recent progress in functional materials from lyotropic chromonic liquid crystals [J]. *Polymer International*, 2021, 70(7): 938-943.
- [15] 吴晗宇, 冯训达. 可交联型两性双亲分子的合成及其溶致液晶相结构的研究[J]. *液晶与显示*, 2021, 36(8): 1069-1074.
- WU H Y, FENG X D. Synthesis and lyotropic liquid crystalline behavior of a cross-linkable zwitterionic amphiphile [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(8): 1069-1074. (in Chinese)
- [16] 储晓琴, 田春玲, 李争光, 等. 溶致液晶递药系统表征方法的研究进展[J]. *中国药学杂志*, 2019, 54(19): 1545-1551.
- CHU X Q, TIAN C L, LI Z G, *et al.* Advances on characterization of lyotropic liquid crystals as drug delivery system [J]. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 2019, 54(19): 1545-1551. (in Chinese)
- [17] OSTAPENKO T, NASTISHIN Y A, COLLINGS P J, *et al.* Aggregation, pretransitional behavior, and optical properties in the isotropic phase of lyotropic chromonic liquid crystals studied in high magnetic fields [J]. *Soft Matter*, 2013, 9(39): 9487-9498.
- [18] KOIZUMI R, LI B X, LAVRENTOVICH O D. Effect of crowding agent polyethylene glycol on lyotropic chromonic liquid crystal phases of disodium cromoglycate [J]. *Crystals*, 2019, 9(3): 160.
- [19] NASTISHIN Y A, LIU H, SHIYANOVSKII S V, *et al.* Pretransitional fluctuations in the isotropic phase of a lyotropic chromonic liquid crystal [J]. *Physical Review E*, 2004, 70(5): 051706.
- [20] HOROWITZ V R, JANOWITZ L A, MODIC A L, *et al.* Aggregation behavior and chromonic liquid crystal properties of an anionic monoazo dye [J]. *Physical Review E*, 2005, 72(4): 041710.
- [21] LAVRENTOVICH M, SERGAN T, KELLY J. Lyotropic chromonic liquid crystals for optical applications—an optical retardation plate for twisted nematic cells [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, 409(1): 21-28.
- [22] NASTISHIN Y A, LIU H, SCHNEIDER T, *et al.* Optical characterization of the nematic lyotropic chromonic liquid crystals: Light absorption, birefringence, and scalar order parameter [J]. *Physical Review E*, 2005, 72(4): 041711.
- [23] TONE C M, DE SANTO M P, BUONOMENNA M G, *et al.* Dynamical homeotropic and planar alignments of chromonic liquid crystals [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(32): 8478-8482.
- [24] ICHIMURA K, FUJIWARA T, MOMOSE M, *et al.* Surface-assisted photoalignment control of lyotropic liquid crystals. Part 1. Characterisation and photoalignment of aqueous solutions of a water-soluble dye as lyotropic liquid crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(12): 3380-3386.
- [25] FUJIWARA T, ICHIMURA K. Surface-assisted photoalignment control of lyotropic liquid crystals. Part 2. Photopatterning of aqueous solutions of a water-soluble anti-asthmatic drug as lyotropic liquid crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(12): 3387-3391.
- [26] SCHNEIDER T, LAVRENTOVICH O D. Self-assembled monolayers and multilayered stacks of lyotropic chromonic liquid crystalline dyes with in-plane orientational order [J]. *Langmuir*, 2000, 16(12): 5227-5230.
- [27] NAZARENKO V G, BOIKO O P, PARK H S, *et al.* Surface alignment and anchoring transitions in nematic lyotropic chromonic liquid crystal [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(1): 017801.
- [28] TONE C M, DE SANTO M P, CIUCHI F. Alignment of chromonic liquid crystals: a difficult task [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2013, 576(1): 2-7.
- [29] SUZUKI T, KOJIMA Y. Direct structural observation of the alignment and elongation in lyotropic chromonic liquid crystals under shear flow [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2017, 648(1): 162-167.
- [30] ZHOU S, NASTISHIN Y A, OMELCHENKO M M, *et al.* Elasticity of lyotropic chromonic liquid crystals probed by director reorientation in a magnetic field [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(3): 037801.
- [31] ZHOU S, NEUPANE K, NASTISHIN Y A, *et al.* Elasticity, viscosity, and orientational fluctuations of a lyotropic chromonic nematic liquid crystal disodium cromoglycate [J]. *Soft Matter*, 2014, 10(34): 6571-6581.

- [32] DAVIDSON Z S, KANG L, JEONG J, *et al.* Chiral structures and defects of lyotropic chromonic liquid crystals induced by saddle-splay elasticity [J]. *Physical Review E*, 2015, 91(5): 050501.
- [33] PAPANINI S, VIRGA E G. Paradoxes for chromonic liquid crystal droplets [J]. *Physical Review E*, 2022, 106(4): 044703.
- [34] PAPANINI S, VIRGA E G. An elastic quartic twist theory for chromonic liquid crystals [J]. *Journal of Elasticity*, 2023.
- [35] BOULÉ M A, RAINVILLE S, GALSTIAN T. Dynamic guiding of bacteria in lyotropic chromonic liquid crystal using magnetic field [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2020, 712(1): 10-23.
- [36] IGNÉS-MULLOL J, MORA M, MARTÍNEZ-PRAT B, *et al.* Stable and metastable patterns in chromonic nematic liquid crystal droplets forced with static and dynamic magnetic fields [J]. *Crystals*, 2020, 10(2): 138.
- [37] 朱宸,邵正龙,周英杰,等. 液晶的多维度光场调控技术研究进展[J]. 中国激光, 2023, 50(18): 1813006.
ZHU C, SHAO Z L, ZHOU Y J, *et al.* Advances in multi-dimensional light field modulation based on liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(18): 1813006. (in Chinese)
- [38] 刘晓璐,秦朗,俞燕蕾. 胆甾相液晶螺旋方向的光调控[J]. 化学进展, 2023, 35(2): 247-262.
LIU X J, QIN L, YU Y L. Light-driven handedness inversion of cholesteric liquid crystals [J]. *Progress in Chemistry*, 2023, 35(2): 247-262. (in Chinese)
- [39] 贾淑珍,袁丛龙,刘炳辉,等. 基于胆甾相液晶倾斜螺旋的宽光谱动态域光电调制[J]. 液晶与显示, 2021, 36(8): 1061-1068.
JIA S Z, YUAN C L, LIU B H, *et al.* Photoelectronic modulation of broad spectral dynamic range based on heliconical cholesteric liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(8): 1061-1068. (in Chinese)
- [40] 陈鹏,徐然,胡伟,等. 基于光取向液晶的光场调控技术[J]. 光学学报, 2016, 36(10): 1026005.
CHEN P, XU R, HU W, *et al.* Beam shaping based on photopatterned liquid crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(10): 1026005. (in Chinese)
- [41] ICHIMURA K, MOMOSE M, KUDO K, *et al.* Surface-assisted photolithography to form anisotropic dye layers as a new horizon of command surfaces [J]. *Langmuir*, 1995, 11(7): 2341-2343.
- [42] ICHIMURA K, MOMOSE M, FUJIWARA T. Photoimages formed by lyotropic liquid crystals [J]. *Chemistry Letters*, 2000, 29(9): 1022-1023.
- [43] MATSUNAGA D, TAMAKI T, AKIYAMA H, *et al.* Photofabrication of micro-patterned polarizing elements for stereoscopic displays [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(20): 1477-1480.
- [44] IM P, KANG D G, KIM D Y, *et al.* Flexible and patterned thin film polarizer: photopolymerization of perylene-based lyotropic chromonic reactive mesogens [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(1): 762-771.
- [45] WEI B Y, HU W, MING Y, *et al.* Generating switchable and reconfigurable optical vortices via photopatterning of liquid crystals [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1590-1595.
- [46] MATSUMORI M, TAKAHASHI A, TOMIOKA Y, *et al.* Photoalignment of an azobenzene-based chromonic liquid crystal dispersed in triacetyl cellulose: single-layer alignment films with an exceptionally high order parameter [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(21): 11074-11078.
- [47] HARA M, MASUDA A, NAGANO S, *et al.* Photoalignment and photofixation of chromonic mesophase in ionic linear polysiloxanes using a dual irradiation system [J]. *Crystals*, 2023, 13(2): 326.
- [48] NASTISHIN Y A, SAVARYN V I, LYCHKOVSKYY E, *et al.* Effect of UV-light irradiation on phase diagram of lyotropic chromonic liquid crystal [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 267: 96-99.
- [49] CHA Y J, GIM M J, AHN H, *et al.* Orthogonal liquid crystal alignment layer: templating speed-dependent orientation of chromonic liquid crystals [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(21): 18355-18361.
- [50] BAZA H, TURIV T, LI B X, *et al.* Shear-induced polydomain structures of nematic lyotropic chromonic liquid crystal disodium cromoglycate [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(37): 8565-8576.
- [51] YU J J, CHEN L F, LI G Y, *et al.* Rotational viscosity of nematic lyotropic chromonic liquid crystals [J]. *Journal*

- of Molecular Liquids*, 2021, 344: 117756.
- [52] 陈凌峰, 于佳佳, 李友荣, 等. 向列相溶致液晶旋转黏度研究[J]. 力学学报, 2021, 53(4): 998-1007.
CHEN L F, YU J J, LI Y R, *et al.* Study on rotational viscosity of nematic lyotropic liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2021, 53(4): 998-1007. (in Chinese)
- [53] GUO Y B, SHAHSAVAN H, DAVIDSON Z S, *et al.* Precise control of lyotropic chromonic liquid crystal alignment through surface topography [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(39): 36110-36117.
- [54] KIM H J, JUNG W B, JEONG H S, *et al.* Fabrication of a high-performance thin film polarizer using lyotropic chromonic liquid crystals using a high-resolution nanoscale template [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(46): 12241-12248.
- [55] IGNÉS-MULLOL J, POY G, OSWALD P. Continuous rotation of achiral nematic liquid crystal droplets driven by heat flux [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(5): 057801.
- [56] YUN H S, PARK G, YOON D K. Orientation control of lyotropic chromonic liquid crystals in the capillary bridge [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(17): 6878-6884.
- [57] DHAKAL N P, JIANG J H, GUO Y B, *et al.* Self-assembly of aqueous soft matter patterned by liquid-crystal polymer networks for controlling the dynamics of bacteria [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 13680-13685.
- [58] YI Y, CLARK N A. Orientation of chromonic liquid crystals by topographic linear channels: multi-stable alignment and tactoid structure [J]. *Liquid Crystals*, 2013, 40(12): 1736-1747.
- [59] YU L J, SAUPE A. Deuteron resonance of D₂O of nematic disodium cromoglycate-water systems [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1982, 80(1): 129-134.
- [60] KOSTKO A F, CIPRIANO B H, PINCHUK O A, *et al.* Salt effects on the phase behavior, structure, and rheology of chromonic liquid crystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(41): 19126-19133.
- [61] PRASAD S K, NAIR G G, HEGDE G, *et al.* Evidence of wormlike micellar behavior in chromonic liquid crystals: rheological, X-ray, and dielectric studies [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(33): 9741-9746.
- [62] SIMON K A, SEJWAL P, FALCONE E R, *et al.* Noncovalent polymerization and assembly in water promoted by thermodynamic incompatibility [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(32): 10357-10367.
- [63] KOIZUMI R, GOLOVATY D, ALQARNI A, *et al.* Toroidal nuclei of columnar lyotropic chromonic liquid crystals coexisting with an isotropic phase [J]. *Soft Matter*, 2022, 18(38): 7258-7268.
- [64] TORTORA L, LAVRENTOVICH O D. Chiral symmetry breaking by spatial confinement in tactoidal droplets of lyotropic chromonic liquid crystals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(13): 5163-5168.
- [65] VARGHESE N, SHETYE G S, BANDYOPADHYAY D, *et al.* Emulsion of aqueous-based nonspherical droplets in aqueous solutions by single-chain surfactants: templated assembly by nonamphiphilic lyotropic liquid crystals in water [J]. *Langmuir*, 2012, 28(29): 10797-10807.
- [66] VARGHESE N, SHETYE G S, YANG S J, *et al.* The ability of single-chain surfactants to emulsify an aqueous-based liquid crystal oscillates with odd-even parity of alkyl-chain length [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 412: 95-99.
- [67] VAN DER ASDONK P, COLLINGS P J, KOUWER P H J. Fully stable and homogeneous lyotropic liquid crystal alignment on anisotropic surfaces [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(28): 1701209.
- [68] OGOLLA T, NASHED S B, COLLINGS P J. Pitch measurements in chiral lyotropic chromonic liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(12/13): 1968-1978.
- [69] ANDO J K, COLLINGS P J. A chiral-racemic lyotropic chromonic liquid crystal system [J]. *Soft Matter*, 2021, 17(5): 1409-1414.
- [70] KUROCHKIN O, NAZARENKO K, TERESHCHENKO O, *et al.* The helical twisting power of chiral dopants in lyotropic chromonic liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2023, 50(1): 110-120.
- [71] PELLEGRINO C, DE SANTO M P, SPINA L, *et al.* Induced chiral chromonics confined in micrometric droplets

- [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(11): 2010394.
- [72] SPINA L, DE SANTO M P, TONE C M, *et al.* Intercalation or external binding: how to torque chromonic sunset yellow [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 359: 119265.
- [73] SPINA L, CIUCHI F, TONE C M, *et al.* Spherical confinement of chromonics: effects of a chiral aminoacid [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(4): 619.
- [74] SHARMA A, ONG I L H, SENGUPTA A. Time dependent lyotropic chromonic textures in microfluidic confinements [J]. *Crystals*, 2020, 11(1): 35.
- [75] ULAGANATHAN V, SENGUPTA A. Spatio-temporal programming of lyotropic phase transition in nanoporous microfluidic confinements [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 649: 302-312.
- [76] ZHANG Q, ZHANG R, GE B L, *et al.* Structures and topological defects in pressure-driven lyotropic chromonic liquid crystals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2021, 118(35): e2108361118.
- [77] TONE C M, ZIZZARI A, SPINA L, *et al.* Sunset yellow confined in curved geometry: a microfluidic approach [J]. *Langmuir*, 2023, 39(17): 6134-6141.
- [78] ZHANG Q, ZHOU S, ZHANG R, *et al.* Dendritic patterns from shear-enhanced anisotropy in nematic liquid crystals [J]. *Science Advances*, 2023, 9(2): eabq6820.
- [79] KULARATNE R S, KIM H, AMMANAMANCHI M, *et al.* Shape-morphing chromonic liquid crystal hydrogels [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(23): 8489-8492.
- [80] WANG S T, MARURI D P, BOOTHBY J M, *et al.* Anisotropic, porous hydrogels templated by lyotropic chromonic liquid crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(31): 6988-6998.
- [81] SHIRAIISHI K, TAKAHASHI S, LE K V, *et al.* Bulk alignment of chromonic aggregates during swelling of hydrogels [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41(10): 1900631.
- [82] SHIBAKURA H, LE K V, NAKA Y, *et al.* Enhanced chromonic stacking assisted by a hydrogel network [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2022, 741(1): 53-62.
- [83] LE K V, YAMAZAKI K, TAKEMOTO H, *et al.* Agarose hydrogels reinforced by chromonic aggregates [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2023, 762(1): 123-129.
- [84] OTÓN E, OTÓN J M, CAÑO-GARCÍA M, *et al.* Rapid detection of pathogens using lyotropic liquid crystals [J]. *Optics Express*, 2019, 27(7): 10098-10107.
- [85] 黄璞,薛长颖. 液晶传感技术用于有机磷农药快速检测的研究进展[J]. *分析化学*, 2023, 51(10): 1557-1570.
HUANG P, XUE C Y. Progress of liquid crystal sensors for rapid detection of organophosphorus pesticides [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(10): 1557-1570. (in Chinese)
- [86] 陶雨晨,候晓慧,尹登科,等. 基于电场调控的胆固醇基液晶薄膜对成纤维细胞生长分化的影响[J]. *应用化学*, 2023, 40(4): 546-553.
TAO Y C, HOU X H, YIN D K, *et al.* Effect of electric field-regulating cholesterol-based liquid crystal films on the growth and differentiation of fibroblasts [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2023, 40(4): 546-553. (in Chinese)
- [87] PENG C H, TURIV T, GUO Y B, *et al.* Command of active matter by topological defects and patterns [J]. *Science*, 2016, 354(6314): 882-885.
- [88] 杨朝雁,赵书瑾,王子焯,等. 基于功能化水凝胶的肿瘤源性外泌体高灵敏检测[J]. *光学学报*, 2023, 43(21): 2117001.
YANG Z Y, ZHAO S J, WANG Z Y, *et al.* Functionalized hydrogel for highly sensitive detection of tumor-derived exosomes [J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(21): 2117001. (in Chinese)
- [89] NAKATA M, ZANCHETTA G, CHAPMAN B D, *et al.* End-to-end stacking and liquid crystal condensation of 6-to 20-base pair DNA duplexes [J]. *Science*, 2007, 318(5854): 1276-1279.
- [90] ZANCHETTA G. Spontaneous self-assembly of nucleic acids: liquid crystal condensation of complementary sequences in mixtures of DNA and RNA oligomers [J]. *Liquid Crystals Today*, 2009, 18(2): 40-49.

作者简介:



欧梓健,男,硕士研究生,2021年于南京邮电大学获得学士学位,主要从事液晶材料方面的研究。E-mail: 1021020819@njupt.edu.cn



杨朝雁,女,博士,讲师,2022年于东南大学获得博士学位,主要从事功能性纳米材料、液晶材料等的生物成像和传感应用研究。E-mail: zyyang@njupt.edu.cn



李炳祥,男,博士,教授,2019年于肯特州立大学先进材料与液晶研究所获得博士学位,主要从事液晶、刺激响应软材料、活性物质和生物物理等方面的研究。E-mail: bxli@njupt.edu.cn



陆延青,男,博士,教授,1996年于南京大学获得博士学位,主要从事微纳光学、液晶光学、光纤器件方面的研究。E-mail: yqlu@nju.edu.cn