

文章编号: 1007-2780(2025)02-0345-24

液晶材料在信息安全领域的应用研究进展

张 创^{1,2,3}, 朱 骅^{1,2,3}, 冯诗语^{1,2,3*}, 黄伟国^{1,2,3*}

- 福州大学 化学学院, 福建 福州 350108;
- 中国科学院 福建物质结构研究所 结构化学重点实验室, 福建 福州 350002;
- 中国科学院大学 福建学院, 福建 福州 350002)

摘要: 液晶作为一种多功能、可调控的材料, 逐渐成为信息安全领域的热门选择。得益于其独特的分子结构和相变特性, 它们能够在受到外部刺激时改变自身特性, 如光散射态和透明态的可逆切换、结构色的动态变化以及刚性变化等。通过向液晶基底中掺杂刺激响应型分子或染料分子, 不但可以改善液晶材料的物理性质和光学性能, 还可以赋予液晶材料额外的刺激响应甚至同时兼具多重刺激响应, 从而实现多模式信息存储或多重动态信息存储。将液晶材料纳入防伪标识和技术中, 可以实现对产品或文件的高效、可视化的认证和防伪, 有效地抵御伪造和篡改行为。本文综述了液晶材料在加密和防伪领域的最新应用和技术进展, 系统性地介绍了刺激响应型液晶材料的设计与制造策略, 及其在光、热、应力、湿度、电等单一刺激和多刺激下的响应机制, 并探讨了其在加密和防伪中的具体应用案例。最后总结了液晶材料在信息安全领域中面临的机遇和挑战。本文对液晶材料在加密和防伪应用中的设计和开发具有重要的指导意义。

关键词: 液晶; 动态调控; 刺激响应; 加密; 防伪

中图分类号: O753⁺.2 文献标识码: A doi: 10.37188/CJLCD.2024-0261 CSTR: 32172.14.CJLCD.2024-0261

Advancements in the application of liquid crystal materials for information security

ZHANG Chuang^{1,2,3}, ZHU Hua^{1,2,3}, FENG Shiyu^{1,2,3*}, HUANG Weiguo^{1,2,3*}

- College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;
- State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;
- Fujian College, University of Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Liquid crystals, with their multifunctional and tunable properties, have garnered significant attention in the field of information security. Due to their unique molecular structures and phase transition properties, liquid crystals can alter their characteristics in response to external stimuli, such as reversible switching between light scattering and transparent states, dynamic changes in structural color, and variations in rigidity. Through doping stimuli-responsive molecules or dyes into the liquid crystal matrix,

收稿日期: 2024-08-30; 修订日期: 2024-09-18.

基金项目: 国家自然科学基金 (No.22275189, No.22275193); 福建省对外合作科技计划 (No.2023I0030)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.22275189, No. 22275193); Fujian Provincial Foreign Cooperation Projects (No.2023I0030)

*通信联系人, E-mail: fengshiyu@fjirsm.ac.cn; whuang@fjirsm.ac.cn

it can not only improve the physical and optical properties of the liquid crystals, but also impart additional stimulus-responsive functions, or even multiple stimuli responses, thus enabling multi-mode or multi-level dynamic information storage. Applying liquid crystal materials to anti-counterfeiting labels enables efficient and visual authentication of products and documents, effectively countering forgery and tampering. This article reviews the latest technological advancements of liquid crystal materials in the fields of encryption and anti-counterfeiting. It systematically introduces the design and manufacturing strategies of stimulus-responsive liquid crystal materials, and their response mechanisms under single and multiple stimuli, such as light, heat, stress, humidity and electricity, and discusses specific application cases in encryption and anti-counterfeiting. Finally, the prospect and challenges of liquid crystal materials in the field of information security are introduced. This review provides important guidance for the design and development of in liquid crystal materials in encryption and anti-counterfeiting applications.

Key words: liquid crystals; dynamic regulation; stimuli responses; encryption; anti-counterfeiting

1 引言

在当今数字化和全球化的时代,产品和信息的安全性愈发受到关注。无论是食品、药品,还是文化遗产和重要文件,各行各业都在寻求可靠的加密防伪技术来保护其真实性和完整性^[1-4]。在这一背景下,液晶作为一种多功能、可调控的材料,逐渐成为加密防伪领域的热门选择^[5]。液晶既有液体的易流动性,又部分保留了晶态物质分子的各向异性有序排列。1888年,奥地利植物学家 F. Reinitzer 观察到苯甲酸胆甾醇酯在热熔时有两个熔点。德国物理学家 O. Lehmann 与 Reinitzer 共同研究了这一现象,将这种介于晶体和液体之间的中间相命名为“液晶”(Liquid crystal, LC)^[6]。根据从一种相转变到另一相的方式可以将液晶大致分成两类。通过改变溶剂中两亲分子的浓度而形成的液晶称为溶致液晶,这些分子自组装成分子聚集体(比例胶束)。溶致液晶在生物应用中尤为重要^[7-8]。如果相变是通过温度变化诱导的,则被称为热致液晶。热致液晶通常由具有不等轴形状的有机分子组成,按照分子排列方式可以分为向列相液晶(Nematic Liquid Crystal, NLC)、胆甾相液晶(Cholesteric Liquid Crystal, CLC)和近晶相液晶(Smectic Liquid Crystal, SLC)。其中,NLC的分子长轴沿着某一方向平行取向,但分子质心位置是无序的。SLC的分子呈层状排列,根据层内分子取向和秩序的不同,又可分为近晶相 A、B、C 等类型^[9-10]。CLC

是一种具有手性和周期性螺旋超结构的手性液晶,可实现选择性反射与其螺旋方向相同的圆偏振光(Circularly Polarized Light, CPL)。

由于液晶材料独特的分子结构和相变特性,它们能够在受到外部刺激时改变自身特性,如光散射态和透明态的可逆切换、结构色的动态变化以及刚性变化等。通过向液晶基底中掺杂刺激响应型分子或染料分子,不但可以改善液晶材料的物理性质和光学性能,还可以赋予液晶材料额外的刺激响应,如光^[11]、温度^[12]、湿度^[13]、电^[14]以及力学响应^[15],甚至同时兼具多重响应。Duan 等人通过将螺吡喃衍生物和少量的锌离子(Zn^{2+})掺杂进手性液晶中,设计并制备了一种具有多模式特性(包括结构色、荧光和 CPL 信号)的液晶材料,用于先进的防伪应用^[16]。Hong 等人报道了一种由胆甾相纤维素纳米晶和聚阳离子形成的可重写光子纸,实现了偏振-湿度双重响应的加密应用^[17]。得益于液晶材料在外场调控下的多模式信息存储或多重动态信息存储能力,其在加密和防伪领域展现出广泛的应用潜力。

本文总结了液晶材料在加密和防伪领域的最新应用和技术进展,系统性地介绍了刺激响应型液晶材料的设计与制造策略,及其在光、热、应力、湿度、电等单一刺激和多刺激下的响应机制,并探讨了其在加密和防伪中的具体应用案例。最后总结了液晶材料在信息安全领域中面临的机遇和挑战。本文对液晶材料在加密和防伪应用中的设计和开发提供了重要的研究思路。

2 液晶的动态调控及加密和防伪应用

2.1 光调控的液晶体系

光作为一种易获得的外部刺激,可以通过改变波长、强度和偏振方向等参数进行调控,具有远程操控、高精度和易局域化等独特优势。光开关分子对光具有极其敏感的反应,与液晶共组装可以诱导高性能的发光,并且可以通过光异构化以一种简单的方式光学调制液晶材料的光学性能。因此,利用光调控技术,可以实现对液晶-光开关分子复合材料的远程操控,精确调控液晶的结构^[18-19]、手性和光学性能等^[20-21]。常用于构筑光响应液晶体系的光开关功能基团,包括螺吡喃、二芳基乙烯、偶氮苯、烯烃类分子马达以及 α -氰基二苯乙烯等^[22-23]。

2.1.1 偶氮苯类

目前,研究最广泛的光致形变液晶高分子是含有偶氮苯基团的材料。偶氮苯基团在光的作用下能够发生顺反异构化的转变,而光化学反应引起的分子结构变化可以在液晶基元的协同效应下进一步放大为材料的宏观形变^[11,24-28]。Wu等人报道了一种可拉伸的光致可逆固液转变偶氮苯高分子(P1),发展了正交双模式图案化技术^[29]。如图1(a)所示,首先通过光纳米压印制备图案化的光子晶体结构:在反式偶氮苯高分子P1薄膜上放置四方阵列纳米孔的PDMS模板1,使用365 nm的紫外光诱导偶氮苯基团发生反-顺异构化,P1发生固-液转变,液体的顺式高分子被吸入PDMS的孔中,再使用530 nm的可见光诱导顺-反异构化实现高分子固化,取下PDMS模板1后得到具有周期纳米结构排列的P1薄膜;然后透过“AZO”图案化的掩模版施加紫外光,使P1薄膜被照射的“AZO”区域发生固-液转变;随后用另一个具有六方阵列的椭圆纳米孔的PDMS模板2紧贴在P1薄膜上,再使用530 nm的可见光诱导P1固化,取下PDMS模板2,得到与背景区域具有不同周期纳米结构排列的“AZO”光子结构图案。由于周期性纳米结构的结构色由纳米结构的周期和观察视角决定,因此在相同视角下“AZO”与背景区域呈现不同的结构色(图1(a, a2))。接下来,制备色偏振图案:将上述P1薄膜拉伸使高分子主链发生平行于拉伸方向的取向

(图1(a, a3)),然后通过灰度掩模版用530 nm线偏振光照射使偶氮苯发生垂直于偏振光方向的取向。由于偶氮苯取向的改变导致相位延迟变化,在正交偏振片下呈现出不同的颜色。值得注意的是,偏振光只改变偶氮苯的取向,不会改变纳米结构的形貌,因此P1薄膜在反射模式下呈现“AZO”图案,在偏振模式下呈现龙形图案(图1(a, a4))。色偏振图案可以单独通过偏振光进行擦除和重写(图1(a, b1~b4))。这种在材料的同一区域制造双模图案增加了信息存储密度,双模模式的排列和组合也为未来开发加密材料提供了机会。

Li等人报道了一种具有可切换圆偏振发光(Circularly Polarized Luminescence, CPL)信号的胆甾相液晶(CLCs)体系^[30]。Switch1(R)-联萘偶氮基团作为手性光敏部分,两个(S)-联萘基团作为手性桥连基团,以及两个1,8-萘酰亚胺基团作为荧光基团封端(图1(b))。该分子在365 nm紫外光和520 nm绿光照射下,表现出不同程度的反式/顺式异构化。将switch1掺杂到CLCs中,在365 nm紫外光和520 nm绿光照射下,可以分别实现CPL信号的反转和关闭。CPL信号的变化可以通过加热恢复。利用switch1掺杂的液晶基质,构建了一个用于多级信息加密的CPL光学摩斯电码系统。如图1(b)所示,该系统具有荧光和CPL信号的双模式输出。将掺杂有switch1的CLCs有选择地放置在网格中,并使用365 nm和520 nm光源进行局部照射以进行信息加密。在365 nm紫外光激发且没有CPL检测器的情况下,可以获得一组初始的摩斯电码,对应的输出信息为“092”。对于CPL检测器,当输出正信号时,加密信息被读取为“CPL”;当输出负信号时,加密消息被读取为“USE”。CPL检测器下的不同信息表达为读取正确信息增加了障碍,并且在光源照射和热回收过程中荧光强度基本不变,使得这种信息加密方式不易被破译。这种光热驱动的CPL信号可调谐的CLCs材料被认为是开发可控手性光学器件的重要候选材料。

2.1.2 二芳基乙烯类

二芳基乙烯类化合物是一类优异的光致变色分子。二芳基乙烯在开环状态下不发光,且在可见光区几乎没有吸收;在闭环状态下表现出强

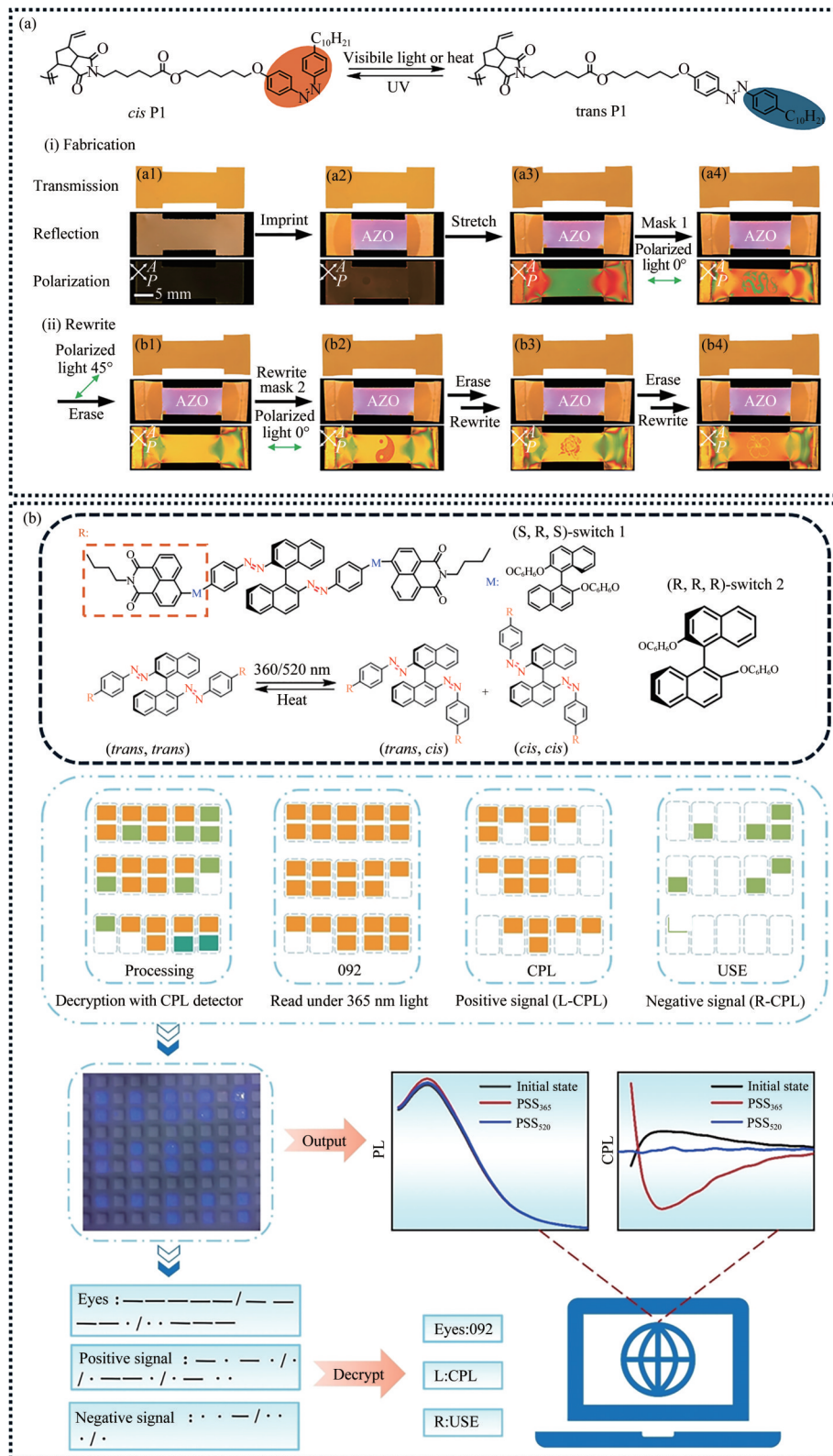


图1 (a) 偶氮苯高分子P1的顺反异构化以及基于P1薄膜的正交双模图案的制备和重写^[29]; (b) 基于荧光和CPL的双模式信息加密和解密^[30]。

Fig. 1 (a) *Cis-trans* isomerization of the azobenzene polymer P1, and the fabrication and rewriting of orthogonal dual-mode patterns on P1 films^[29]; (b) Dual-mode encryption and decryption of information by fluorescence and circularly polarized luminescence (CPL)^[30].

的发光性质,且在可见光区产生较强的吸收。其开环体和闭环体之间的可逆相互转换可以通过不同吸收波长的光照射实现。这类分子具有优良的光稳定性、耐疲劳性和快速的光响应性,在

光存储介质领域拥有巨大潜力。

Li 等人报道了两种光驱动的二噻吩乙烯手性分子开关(图 2(a))^[31]。两者在光异构化过程中具有显著的螺旋扭转力(Helical Twisting Powers,

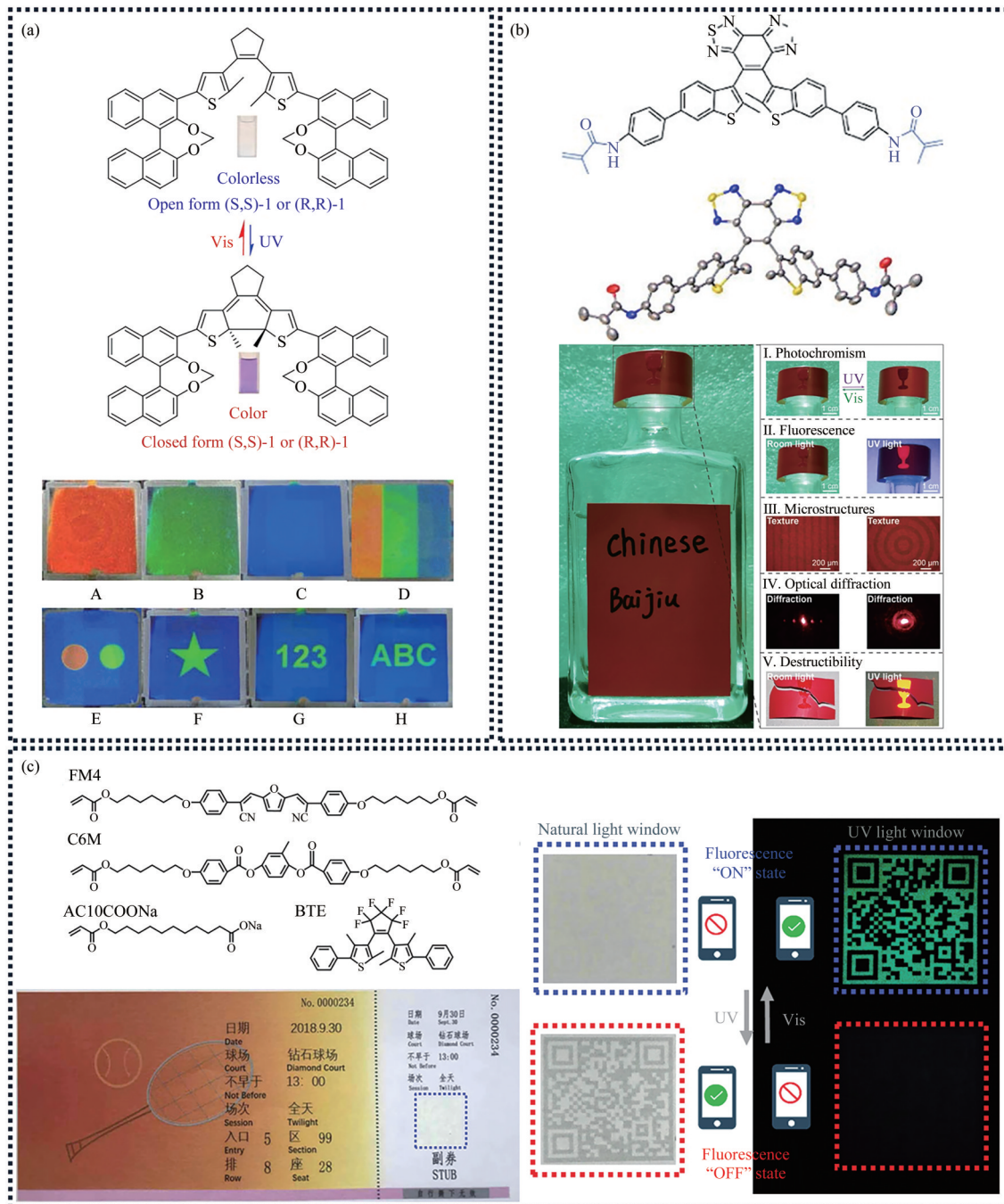


图 2 (a) 在 310 nm 紫外光下,光照不同时间后液晶膜的反射颜色及不同掩模版下紫外光照射产生的防伪图案^[31]; (b) 光可编程 LCP 薄膜的 4D 防伪柔性标签^[32]; (c) 基于 LCNPs 的动态荧光防伪照片^[33]。

Fig. 2 (a) Reflective color changes in liquid crystal films after varying UV exposure times at 310 nm, and anti-counterfeiting patterns produced by UV light exposure through different mask templates^[31]; (b) Four-dimensional anti-counterfeiting flexible labels made from light-programmable LCP films^[32]; (c) Dynamic fluorescent anti-counterfeiting images based on LCNPs^[33].

HTP)变化。将其掺杂在非手性向列相液晶中时,手性分子开关能够立即诱导出光学可调谐的螺旋超结构。在紫外光照射下,掺杂的液晶膜在 30 s 内呈现出红-绿-蓝 3 种反射色的定向变化(图 2(a))。这种光稳态具有良好的热稳定性,并且可以通过 550 nm 的光照射快速转换回初始的红色。Zhu 等人报道了一种基于苯并二噻二唑位阻型烯桥的可交联二芳基乙烯手性分子开关(图 2(b)),用于制备光响应液晶聚合物(Liquid Crystal Polymer, LCP)薄膜^[32]。该分子开关在不同光刺激下,可以实现从开环体的轴手性到闭环体的手性中心的可逆转变,相应的 LCP 薄膜在浅红色和深红色之间发生可逆的颜色变化,并伴随着荧光强度的变化。借助这种 LCP 薄膜的光致变色行为,以及荧光强度、纹理结构和光学衍射可调控的特点,成功开发了一种四维防伪柔性标签。如图 2(b)所示,防伪标签的初始颜色与瓶口封条的底色相近,可以很好地隐藏图案;在紫外光照射下,“高脚杯”防伪标签变成了深红色并伴随亮红色荧光,可以很好地与背景区分开来;通过偏光显微镜可以观察到 LCP 薄膜上隐藏的纹理结构,并且在激光笔照射时出现典型的光学衍射,提高了防伪标签的安全性^[32]。

Guo 等人利用细乳液聚合技术开发了一种水可分散的光驱动荧光液晶纳米颗粒(LCNP)^[33],其主要由具有聚集诱导发射增强现象的二氰基二苯乙烯基苯衍生物 FM4、可光致变色的二噻吩乙烯衍生物(BTE)和液晶单体 C6M 组成^[34-35]。在 365 nm 紫外光和可见光($\lambda > 450$ nm)交替照射下,LCNPs 的荧光可以在暗(关)和亮(开)状态之间可逆切换。这一现象可归因于在紫外光下,BTE 处于闭环状态,FM4 与闭环 BTE 存在荧光共振能量转移(Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET)过程导致 FM4 荧光淬灭;在可见光下,开环 BTE 切断了 FRET 路径从而点亮荧光。LCNPs 的光开关荧光特性和水可分散性使其可以作为一种安全油墨,实现动态荧光防伪应用。如图 2(c)所示,初始时,LCNPs 墨水打印的二维码在自然光下无法被手机识别,但在紫外灯下可以被识别,归因于 BTE 处于无色开环状态,LCNPs 处于荧光“ON”状态。经过紫外光照射 30 s 后,BTE 转变为闭环状态,荧光“关闭”,此

时在自然光下手机也能轻松识别二维码。经过可见光照射 90 s 后,二维码可恢复到初始状态。经过多次循环,二维码的颜色和荧光变化保持稳定。这些结果展示了光开关荧光 LCNPs 作为信息加密和防伪安全油墨的潜力,并证明了其作为多功能纳米材料在光子领域具有广阔的应用前景。

2.1.3 螺吡喃类

螺吡喃是一类经典的光致变色化合物,由两个芳杂环(其中一个含吡喃环)通过一个 sp^3 杂化的螺碳原子连接而成,其中研究最广泛的是叫啉螺苯并吡喃(图 3)。其光致变色的机理是:在特定波长的光照射下(常用的是紫外光),螺吡喃分子可通过螺 C—O 键的异裂发生快速的顺反异构化,从闭环非共轭的螺吡喃(SP)态转变成开环共轭的部花青(MC)态,在 UV-vis 光谱上表现为大的吸收红移;在另一特定波长光的照射下,螺吡喃分子可重新形成螺 C—O 键,可逆返回 SP 态。SP 态和 MC 态表现出截然不同的特性,包括极性、水溶性、颜色、发射行为和质子化能力等,使其在光开关领域中与偶氮苯和二芳基乙烯等其他常见光开关有所区别^[36]。

Xu 等人通过将螺吡喃衍生物和少量的锌离子(Zn^{2+})掺杂进手性液晶中,设计并制备了一种具有多模式特性(包括反射色、荧光和 CPL 信号)的液晶材料,用于先进的防伪应用^[37]。每种信号模式都存在 3 种可逆切换的状态,如图 3(a)所示:(1)在 365 nm 紫外光照射下,液晶介质中 SP 态异构化为 MC 态,同时由于 MC 有一个酚酸基团,很容易与 Zn^{2+} 结合形成 MC- Zn^{2+} ,即发生 $SP/Zn^{2+} \rightarrow MC/MC-Zn^{2+}$ 的转变,颜色从无色变为紫色,荧光从无到发出红光,CPL 信号也从沉默到强烈($|g_{lum}| = 1.1$,位于 685 nm),这得益于 MC/MC- Zn^{2+} 的发射峰位于光子带隙的中心;(2)加热后,MC 迅速转化为 SP 异构体,而 MC- Zn^{2+} 异构体能稳定存在,即发生 $MC/MC-Zn^{2+} \rightarrow SP/MC-Zn^{2+}$ 的转变,颜色变为橙色,发出亮黄色荧光,CPL 信号减弱($|g_{lum}| = 0.4$,位于 590 nm);(3)在 465 nm 可见光照射下,MC 和 MC- Zn^{2+} 异构体都可以很容易地转化为初始的 SP 和 SP/ Zn^{2+} 。基于这种液晶材料体系的反射颜色、荧光和 CPL 性能的多态响应特性,作者成功实现了图案化的高级信息加密和解密。

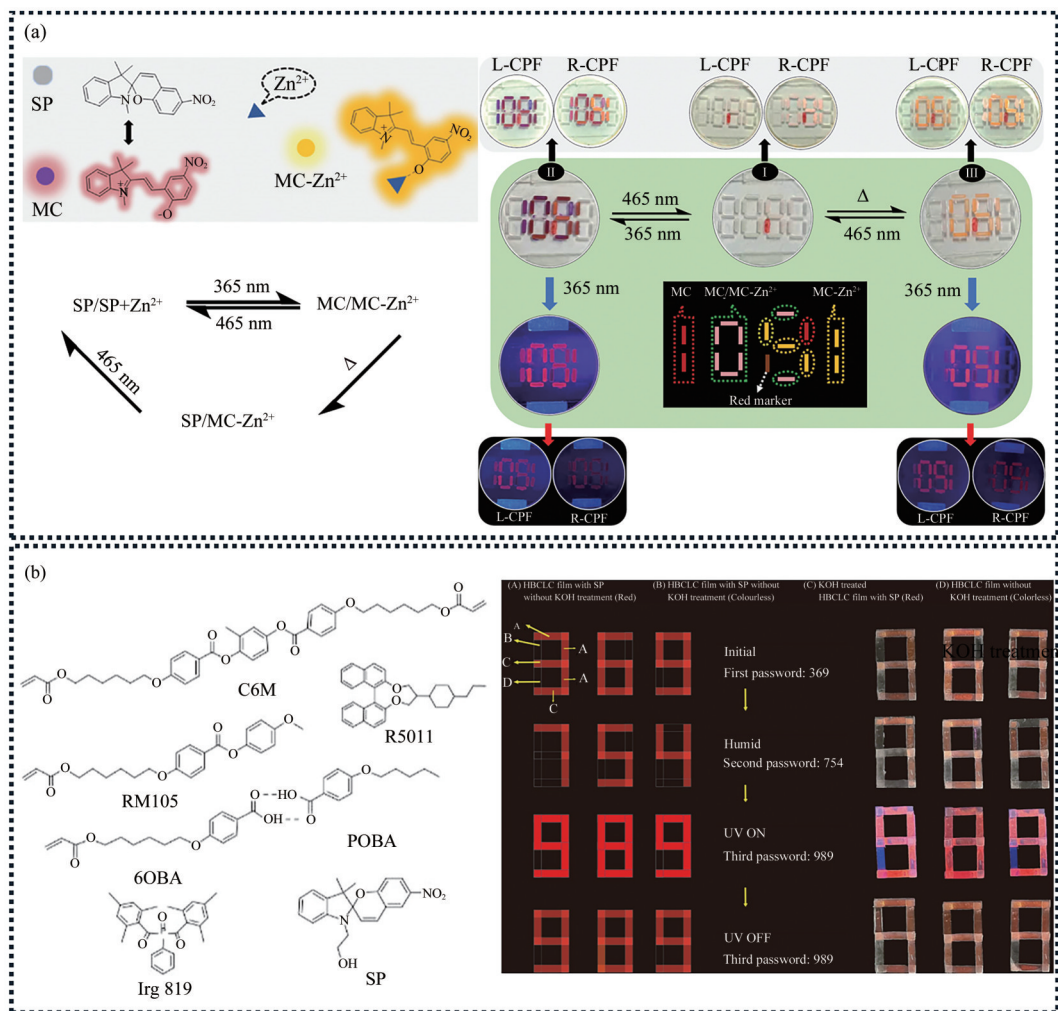


图 3 (a) 基于反射颜色、荧光和 CPL 的高级信息加密和解密,呈现反射颜色和荧光的动态变化^[37]; (b) 湿度和光照条件下分段数字显示的多态可逆防伪加密^[36]。

Fig. 3 (a) Advanced information encryption and decryption based on reflective color, fluorescence, and CPL, showing dynamic changes in reflective color and fluorescence^[37]; (b) Polymorphic reversible anti-counterfeiting encryption with segmented digital display under humidity and light conditions^[36].

Liu 等人利用氢键胆甾相液晶 (Hydrogen-Bonded Cholesteric Liquid Crystals, HBCLC) 的结构色彩特性,结合螺吡喃 (SP) 开发了光、湿双响应的动态防伪标签 (图 3(b))^[36]。吸附 SP 的 HBCLC 膜初始时呈现 HBCLC 自身的结构色 (红色)。对于没有经过碱处理的 SP-HBCLC 薄膜,对湿度的响应是有限的,当湿度从 40%RH 提高到 90%RH 时,反射带的中心仅移动了 22 nm,薄膜保持红色。对于经过 KOH 溶液处理 SP-HBCLC 薄膜,反射带的中心可以红移 260 nm,薄膜从红色变为颜色不可见状态。这主要因为碱可以使 HBCLC 内部分子间氢键发生断裂,暴露的羧基与水分子结合后使 HBCLC 的螺距增大,导致

反射带的中心从红色范围红移到近红外范围。因此,图 3(b)中的初始密码“369”在湿度响应后变为“754”;随后在紫外光照射下,无色 SP 异构化为红色 MC,获得真实密码“989”。如果先进行紫外光照,MC 的红色将隐藏在 HBCLC 的结构色里,需要进行湿度处理改变结构色才能显示存储的信息。这些优点显著提高了结构色与荧光图案相结合的防伪标签的防伪性能和复杂性。

2.1.4 α-氰基二苯乙烯类

α-氰基二苯乙烯,作为一类“非偶氮”Z/E 光致变色分子开关,因其在自组装状态下的聚集诱导发射或聚集诱导发射增强,以及 Z/E 光异构化

过程中荧光颜色可调的特征而备受青睐^[38-44]。Yu 等人报道了一种通过编程荧光胆甾相液晶微滴来设计双色标签的策略^[45]。他们将荧光染料 DC5 掺杂到 CLC 中,通过毛细管微流体技术将其加工成结构明确的单分散微滴^[46]。这种微滴

同时具备两种不同机理的颜色:由 CLCs 中螺旋超结构的螺距长度控制的结构色和由染料分子结构决定的荧光色。如图 4(a)所示,利用这种微滴作为双色墨水,可以在反射和荧光状态下展示两种完全不同但完整的图案。根据这一设计,可

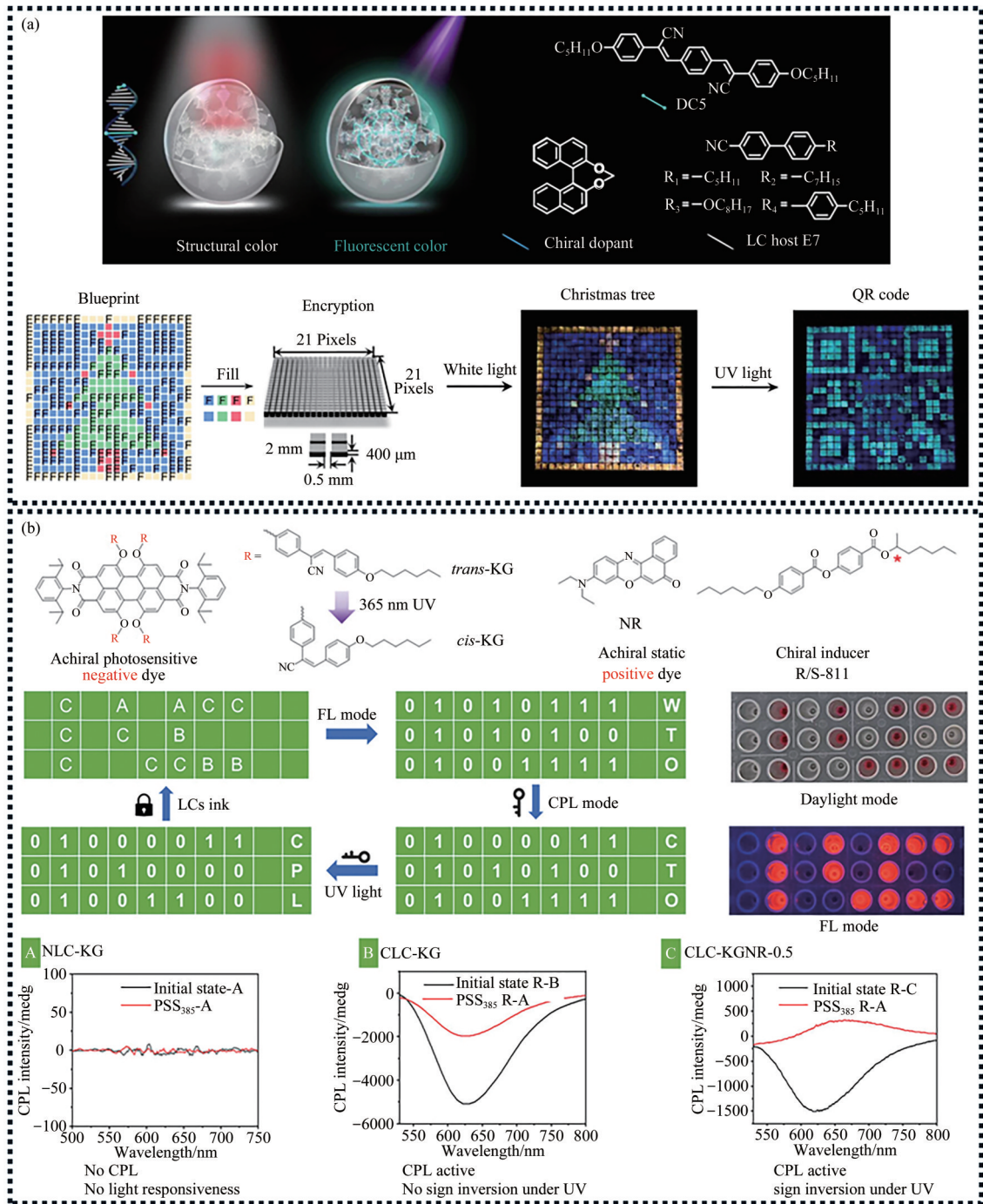


图 4 (a) 由 CLC 微滴以“像素化”阵列 (21×21) 创建的双联标签的加密和解密^[45]; (b) NLC-KG、CLC-KG、CLC-KG NR 系统的信息编码示意图^[47]。

Fig. 4 (a) Encryption and decryption of an geminate label created by CLC microdroplets in a “pixelated” array (21 × 21)^[45]; (b) Schematic illustration of information encoding systems for NLC-KG, CLC-KG and CLC-KG NR^[47].

以利用荧光图案来加密任何安全信息,例如二维码。这些信息隐藏在彩色反射图案背后,有效防止了伪造。Cheng等人通过在CLCs主体中掺杂光响应性非手性负二向色性染料(KG)^[48]和静态非手性正二向色性染料尼罗红(NR)^[49],实现了旋向性和强度可光调控的圆偏振发光(CPL)^[47]。如图4(b)所示,在365 nm紫外光照射下,KG发生反式-顺式异构化,导致二向色性减弱(S_F 从-0.30到-0.15),从而降低了CLC-KG的CPL强度($|g_{\text{nm}}|$ 从0.67到0.28)。掺入适当比例的NR后得到二元发射CLC系统(CLK-KGNR),在紫外光照射下可以实现CPL信号的反转(从-0.20/0.14到0.02/-0.04),且不会改变手性超结构(螺旋螺距和方向)。利用CLC系统的动态特性,可以在不改变宏观液晶结构的情况下构建信息加密系统。图4(b)展示了利用NLC-KG、CLC-KG和CLC-KGNR三种液晶墨水进行多维信息加密的方法。采用标准的8位ASC II字符的二进制代码对信号进行编码。在荧光(FL)模式下,3种液晶墨水均呈现无差别的红色荧光,得到“WTO”的干扰信息。NLC-KG不发射圆偏振光(off),而CLC-KG和CLC-KGNR发射圆偏振光(on),因此在使用“on-off”CPL分析工具扫描阵列时,得到“CTO”的干扰消息。解密真实信息需要紫外光照射:根据CPL信号反转特征分类,具有反正特征的单元输出数字“1”,否则输出数字“0”,解密得到真实信息“CPL”。这种信息加密模型比传统的荧光加密更为复杂,而且信息只能通过CPL分析工具解读,避免了通过液晶结构观察造成的信息泄露。

2.1.5 烯炔类分子马达

手性烯炔类分子马达通常由上半部分转子和下半部分定子通过C=C双键连接组成。转子在紫外光和热的交替刺激下,可以围绕C=C双键发生360°定向旋转,具有动态可变的手性^[50]。目前,通过手性烯炔类分子马达调控CLCs的自组装结构是制备光响应智能光子晶体的有效途径^[51]。手性分子马达既可以作为手性掺杂剂,诱导胆甾相螺旋结构的形成;也可以作为光控的单向旋转分子,利用液晶基元的协同效应,将分子运动放大成可逆的左旋或右旋宏观螺旋运动,从而调控液晶的螺旋取向和反射波段^[50,52]。Chen

等人报道了一种通过光驱动分子马达来动态控制胆甾相液晶(CLC)微滴光学模式的策略^[53]。如图5所示,他们将分子马达(S,P)-1作为光响应性手性掺杂剂,掺杂到向列相液晶中,形成的CLC混合物通过流动聚焦毛细管微流体技术加工成结构明确的单分散CLC微滴。(S,P)-1的光响应单向旋转不仅会引起HTP的变化,还可以诱导CLC上层结构的螺旋方向反转,从而引起结构色和圆二色性的选择性反射变化。基于该液晶微滴独特的光学现象,进一步设计了由两种不同信息组成的复杂双字母标签。将含有光响应分子马达的蓝、绿CLC微滴(S)和非光响应的蓝、绿CLC微滴(R)填充在预定义的阵列中组成像素点图案。在自然光下,标签上的蓝色字母呈现“BLF”的干扰信息;在紫外光照射下,S-CLC微滴呈现淡黄色,R-CLC微滴的结构色保持不变,“BLF”在5 s内被隐藏的信息“RUG”取代;关闭紫外光后,标签再次显示“BLF”。当标签放在左圆偏振光(LCP)下时,LCP会关闭S-微滴和R-微滴的结构色,两者分别显示自身的染料颜色,S-微滴的淡黄色和R-微滴的蓝色形成较强的颜色对比,导致“BLF”立即转变成“RUG”。这种非荧光策略的双重信息加密标签,在自然光下,可将加密信息隐藏在第一层图像后;在UV或LCP光下能够快速解密,且不与第一层信息串扰,实现了双重信息的存储、加密和可控读取,在加密防伪应用领域潜力巨大。

2.1.6 有机室温磷光材料

室温磷光(RTP)材料因其独特的光物理性质和较长的发射寿命而备受关注^[54-57]。近年来研究发现,通过在液晶(LC)介质的受控环境中应用手性超分子共组装策略,可以成功制备出优异的圆偏振发光(CPL)材料^[58-59]。这种特殊的手性共组装过程在分子水平上结合了有序性和流动性,通过分子间手性转移和诱导机制,显著增强了非手性染料的CPL发射。含有多功能RTP分子的手性共组装染料战略组合,为创造圆偏振RTP(CP-RTP)材料提供了机会^[60-61]。由于其长的发射寿命、独特的发光性质以及产生圆偏振光的能力,CP-RTP材料可以用于制造高度安全的防伪标识和加密元件,从而提高文档、货币和产品的安全性,抵御伪造和欺诈行为。

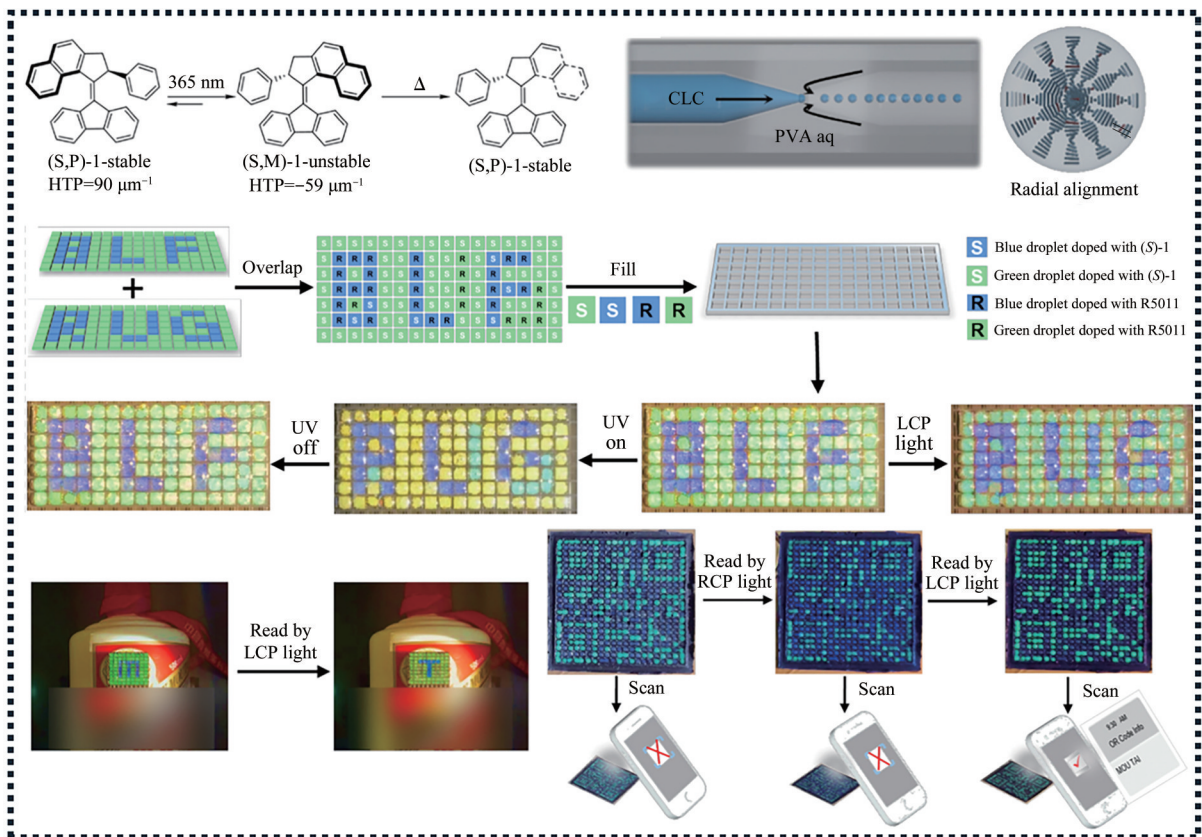


图5 通过分子马达掺杂 CLC 微滴实现的响应式双标签、酒瓶防伪标签和二维码^[53]。

Fig. 5 Responsive geminate labels, anti-counterfeiting label for a wine bottle and QR code by molecular motor doped CLC microdroplets^[53].

Deng 等人将手性荧光螺旋聚合物(CFHP)掺杂到向列液晶(5CB)中,构建了发射手性向列液晶(N*-LC)^[60]。N*-LC的螺旋组装结构有效地放大了CFHP的圆偏振发光(CPL)信号。由于CFHP具有较高的螺旋扭转功率(HTP),N*-LC的选择性反射带可以调整,以完全覆盖其发射带。在9%(质量分数)的掺杂浓度下,实现了接近于纯的CPL,其不对称因子(g_{lum})高达-1.87。通过进一步添加非手性荧光团,制备了具有高亮度的多色CPL活性N*-LC。利用选择性反射机制,他们还实现了不对称因子达-1.57的圆偏振室温磷光(CPRTP)。如图6(a)所示,“BUCT”图案在左右偏振片下显示出不同的偏振光颜色。图中还呈现了由4个掺杂S/R-CFHP的N*-LC膜组成的“风车”图案:在254 nm紫外光下,“风车”图案显示蓝色CPL;而当紫外光关闭时,“风车”图案显示长寿命的绿色CPRTP发射。此外,形成“风车”的不同组件的发射强度在R-或L-CPF下表现出差异。

Xie 等人报道了一种碳化聚合物点液晶(CP-Ds-Chol),它同时显示圆偏振荧光(CPF)和圆偏振延迟荧光(CP-DF)^[61]。为了实现CP-DF,他们将胆固醇分子接枝到具有长余辉13 s的碳化聚合物点(CPD)表面,合成了CPDs-Chol;然后将CPDs-Chol以不同比例掺杂到4-氰基-4-戊基联苯(5CB)中制备CPL材料。如图6(b,i)所示,CPDs-Chol和CPD以相同的图案写入“2023”和“1958”。在365 nm紫外光下,该图案显示出错误的2023信息;而在关闭紫外光后,可以识别出1958的正确信息。此外,他们还准备了更复杂的图案“1317”,其中“1”、“3”和“7”分别由CPDs-Chol@5CB、CPD和CPDs-Chol书写(图6(b,ii))。该图案在280 nm紫外光下观察到信息“1”,关灯后数字立刻消失;在365 nm紫外光下观察到明亮的“3”和“7”;关灯后,肉眼仅能观察到具有绿色磷光的的信息“3”。将CPL特性与长余辉相结合,为防伪和信息加密应用提供了一种有吸引力的光子技术。

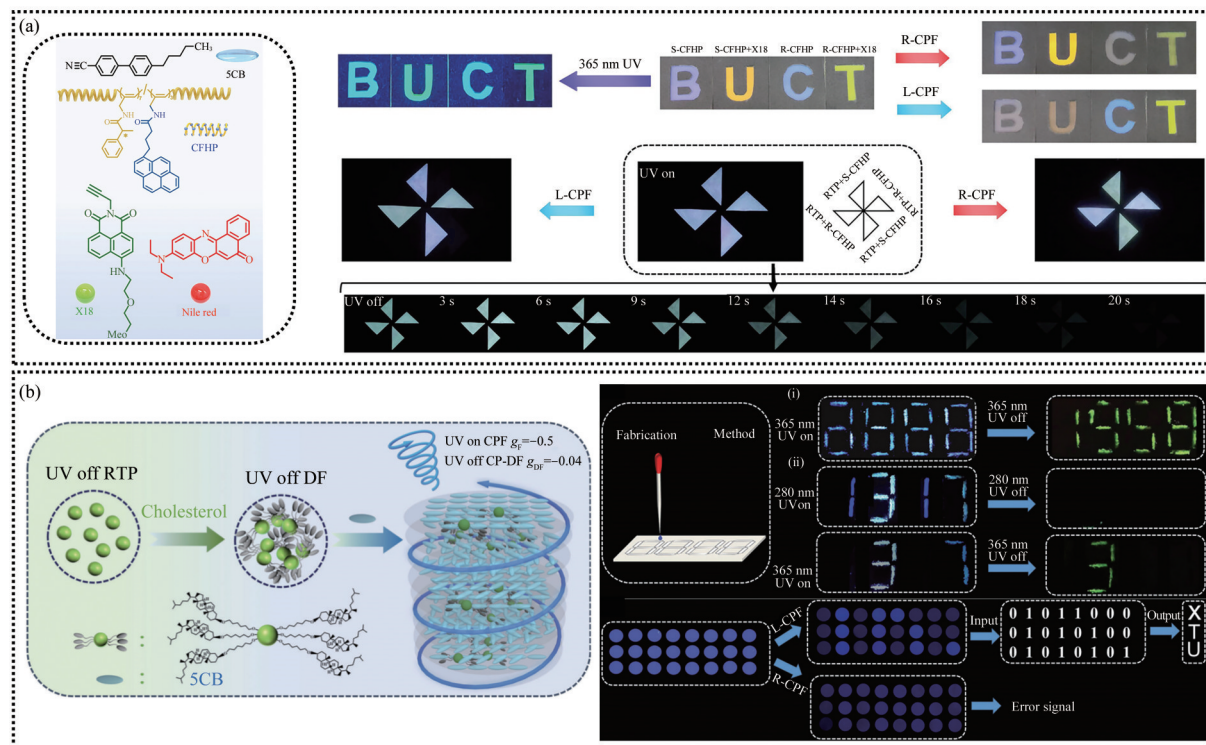


图 6 (a) 基于 CPL/CP RTP 活性 N*-LC 的防伪应用^[60]; (b) 基于 CPD、CPDs-Chol 和 CPDs-Chol@5CB 的信息加密应用图示^[61]。

Fig. 6 (a) Anti-counterfeiting applications of CPL/CP RTP-active N*-LC^[60]; (b) Information encryption applications of CPD, CPDs-Chol and CPDs-Chol@5CB^[61].

2.2 温度调控的液晶体系

温度作为生产和生活中的重要指标,在智能材料领域扮演着关键的调控角色^[62]。热刺激方式易操作、成本低。从加密防伪的角度来看,温度响应型和图案化光子涂层备受关注,然而,制造能够对温度响应并且能够呈现多色图案的涂层仍然具有挑战性。将热敏基团引入液晶体系构建面向多级信息加密和防伪的高灵敏度热致变色材料显示出巨大的潜力。

Zhu 等人通过分子接枝将手性向列液晶 (CNLC) 单元和光致发光 (PL) 单元结合在有机硅低聚物上,得到了一种 Janus 低聚物 (JOs)^[63]。所制备的 JOs 展现出源自 CNLC 片段的手性排列所带来的明亮结构色,同时表现出双模热致变色行为:低聚物可以随温度变化改变荧光发射,布拉格反射则呈现出 617~472 nm 的蓝移。JOs 能够通过丝网印刷被制成具有快速、可逆响应的动态防伪图案。如图 7(a) 所示,可见光的选择性

反射是通过 343~383 K 的简单热处理获得的。无论是简单的字母图案还是复杂的大学标志图案,在一定的温度范围内都表现出准确一致的选择性反射。Haan 等人报道了一种具有光偏振和结构色依赖特性的多色热致变色光子涂层,由二丙烯酸酯液晶网络稳定的胆甾相液晶硅氧烷低聚物制备而成。通过改变聚合温度可以控制结构色和温度响应,从而制造出热致变色的多色图案^[64]。如图 7(b) 所示,不同区域在不同温度下固化以生成图案,每种颜色的热致变色响应具有不同的起始温度,但在 55 °C 时均呈现蓝色。冷却后,多色图案可以恢复。此外,该涂层还具有线性偏振光 (Linearly Polarized Light, LPL) 依赖性,当改变入射光的偏振角时,会显示出不同的反射颜色。利用上述特性,研究人员演示了一种加密涂层,在任何温度下用非偏振光观察时,它的一些图案都会隐藏在背景中;只有在室温下使用线性偏振光观察时,这些图案才会显现出来。

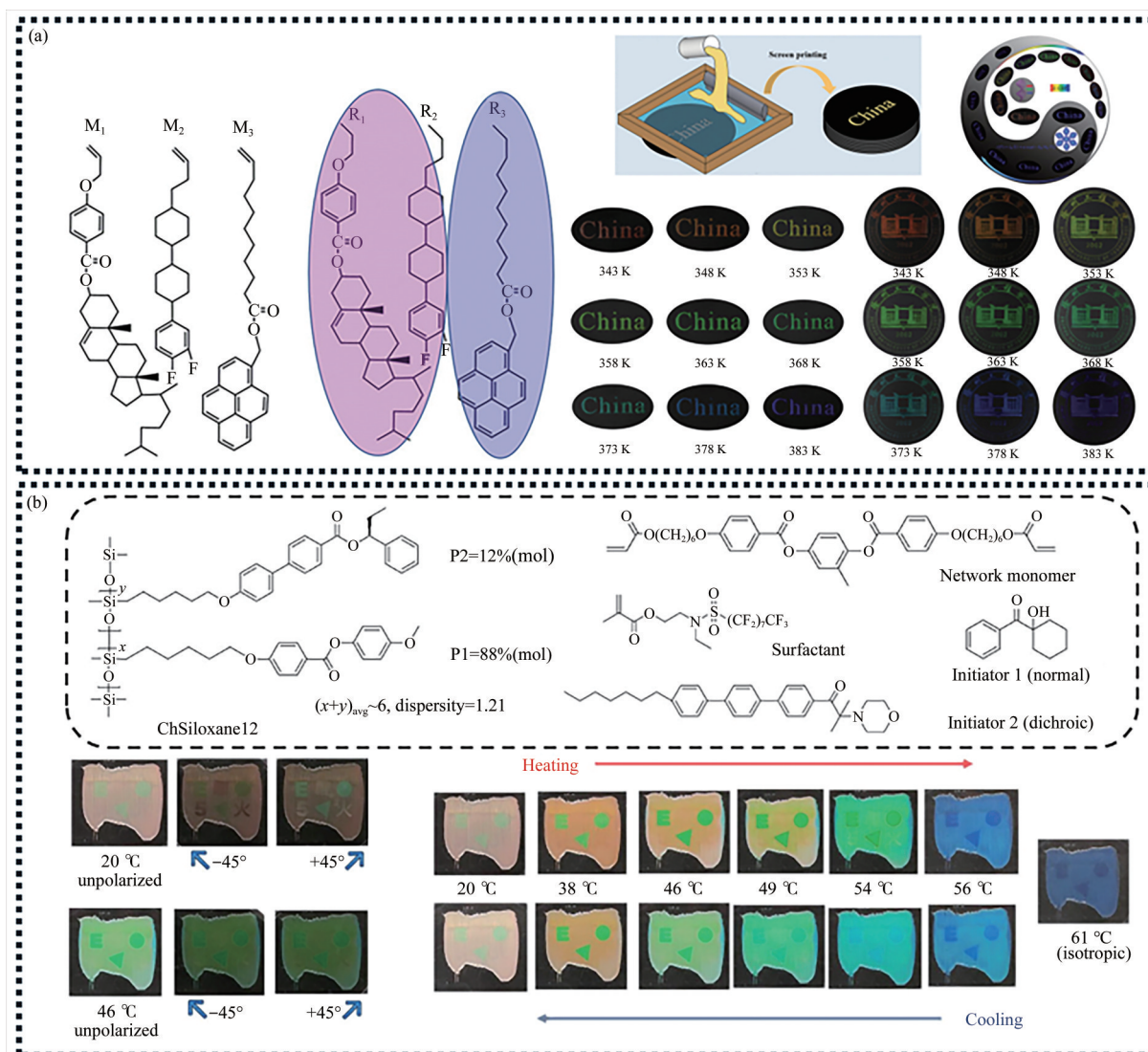


图 7 (a) JOs 的双模式防伪应用、防伪图案的丝网印刷制作概念和 Jos 薄膜从 343 K 到 383 K 的选择性反射的图案照片^[63]; (b) 在 20~61 °C 之间加热和冷却过程中不同温度下的 3 色图案涂层的图像^[64]。

Fig. 7 (a) Dual-mode anti-counterfeiting applications of JOs, screen printing process of anti-counterfeiting patterns, and images of patterns based on selective reflection of JOs from 343 K to 383 K^[63]; (b) Images of tricolor patterned coating at different temperatures during heating and cooling from 20 °C to 61 °C^[64].

2.3 电调控的液晶体系

聚合物分散液晶(PDLC)是一种复合材料系统,其中微米级液晶(LC)液滴随机分散在聚合物主体内,呈现乳白色不透明外观^[65-67]。通过电场能够对液晶微滴与聚合物基质间的折射率匹配进行调控,从而实现光散射态和透明态的相互切换^[68]。此外,由于光聚合后的聚合物基体具有高机械弹性,因此可以在柔性基板上应用^[69-73]。利用 PDLC 膜在电场作用下的电控光开关特性可实现不同的显示内容,在加密防伪中有很大的

潜在应用价值^[74-77]。

Liu 等人报道了一种基于 PDLC 集成铝纳米孔径阵列的电可切换、偏振敏感的加密显示方法^[74]。其中偏振依赖显示主要来自由各向异性与各向同性铝纳米孔径阵列组成的超表面。如图 8(a) 所示,矩形铝纳米孔结构由于长短轴方向激发的等离激元的耦合效率不同,仅响应沿其短轴方向偏振的入射可见光,导致在短、长轴偏振方向呈现近乎开、关的显示效果;而方形铝纳米孔结构由于其自身的四重旋转对称性,表现出偏

振不敏感的等离子共振特性,在两个偏振方向呈现几乎相同的结构色。通过设计两种铝纳米孔结构的分布和排列方向,可以实现类似二进制代码的编码方式以及偏振敏感的二维码。进一步集成 PDLC 膜,利用其电控开关特性增加了加密图案的隐蔽自由度。不加电压时,完全无法观察到图案;施加外加电压时,在 0° 与 90° 偏振入射光下可显示完全不同的二维码,从而实现了电控可见的偏振依赖的加密显示。超表面技术能够实现光的偏振复用,从而增加信息的传输量。在这方面,Liu 等人还报道了一种基于双频胆甾型液晶(DF-CLC)的电可编程超表面,用于同步近场和远场显示^[75]。如图 8(b)所示,在平面状态下,DF-CLC 可以产生高质量的“Photonics”衍射图

像和“NANO”结构彩色图像;当施加 40 V 的交流电压和 500 Hz 的低频时,DF-CLC 转变为焦点圆锥状态,产生强散射状态,因此远场和近场显示都可以被阻挡;当电压进一步增加到 200 V 时,所有液晶分子沿电场方向重新排列,产生完全透明的状态,此时近场显示重新出现,并且入射到超表面的激光变成线偏振,产生共轭图像;最后,施加高频高电压(200 V, 200 kHz)后,DF-CLC 恢复到平面状态。通过使用调频和调制电压脉冲设计 DF-CLC,可以对器件进行电编程,展示出 6 种不同的光学图像。这种可编程超表面在编码和隐藏用户自定义信息方面具有巨大潜力,为定制光存储设备和信息加密的开发提供了借鉴。

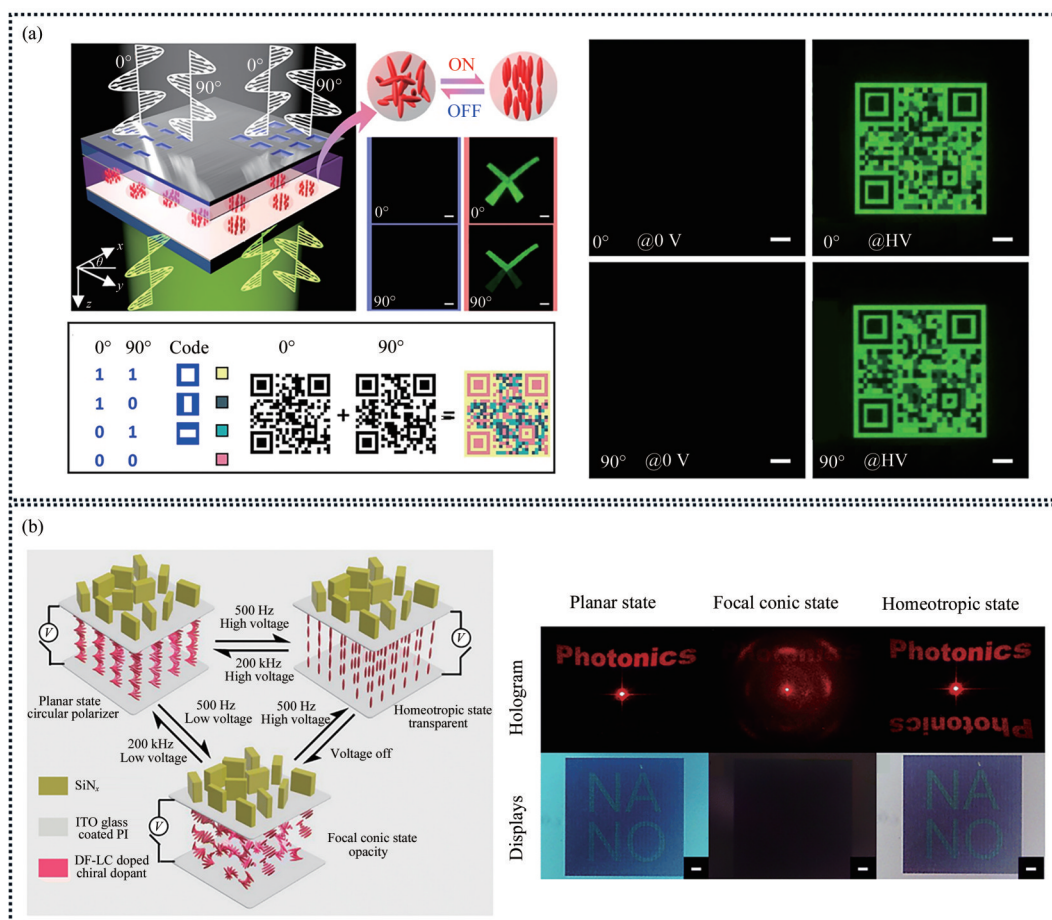


图 8 (a) 电切换、偏振控制双通道信息加密的实验演示^[74]; (b) 电可编程超表面的原理图设计和在不同电刺激下远场和近场显示的图像^[75]。

Fig. 8 (a) Experimental demonstration of dual-channel information encryption using electric switching and polarization control^[74]; (b) Schematic illustration of an electrically programmable metasurface, with images showing far-field and near-field displays under different electrical stimuli^[75].

2.4 湿度调控的液晶体系

湿度响应液晶材料主要通过构建吸湿性的液晶聚合物网络实现,聚合物在不同湿度的环境中会发生不同程度的水分子吸收,使得聚合物网络产生不同程度的体积膨胀,导致液晶的螺距发生改变,呈现出光子带隙红移,从而实现湿度响应变色功能^[78-80]。

Hong 等人报道了一种由胆甾相纤维素纳米晶体(CNC)和聚阳离子(PMTAC)形成的可重写手性光子纸^[17]。化学交联的聚阳离子网络在胆甾结构中相互渗透,同时保留了光子晶体的光学特性。如图 9(a)所示,该纳米复合薄膜通过阴离子交换表现出可控的吸湿性,在干燥状态下颜色对比度低,可实现图案的隐藏;经过快速的湿度响应后,可实现高对比度显色,显现图案。结合胆甾相 CNCs 固有的结构色偏振依赖特征,他们展示了偏振-湿度双重响应的加密应用。作者构建了如图 9(a)所示的三明治结构,其中顶层采用厚层 CNC/PMTAC 膜作保护层,底层为通过喷墨打印有不可见 QR 码的 CNC/PMTAC 薄膜,中间隔着一层透明的单向拉伸的 PET 膜。该 PET 膜能够对入射光部分去偏振。在右旋偏振光下,顶层的胆甾相 CNC/PMTAC 膜结构色消失,呈现透明状;而由于 PET 膜的去偏振效果,底层 CNC/PMTAC 膜的结构色没有消失;与此同时,底层膜上打印的 QR 码只有在湿润的状态才能显现,从而实现了偏振-湿度双重编码的加密系统。

Yang 等人利用 Ca^{2+} 离子交联剂,设计并制备了一种基于胆甾相液晶网络(CLCN)的湿度响应光子涂层(图 9(b))^[13]。采用光聚合的方法制备 CLCN 涂层,通过共价键将具有分子内电荷转移特性的查尔酮基荧光分子引入到液晶体系,通过苯甲酸二聚体将氢键引入到液晶体系。CLCN 涂层被 KOH 溶液碱化后获得吸湿性,呈现出湿度响应变色特性,与此同时,由于水分子扩散造成的基体极性变化,该涂层还展现出湿度响应性荧光变色。利用钙离子与羧酸根络合,能够使基体的吸湿性消失,终止涂层的结构颜色变化和荧光颜色变化。因此,该涂层可通过局部 Ca^{2+} 离子交联形成不可见图案。在湿润环境或人类呼吸处理后,显现出显著的可见光和荧

光图案。此外,该胆甾相液晶体系还具有热响应变色特性。因此,可以在温度 T_1 下进行局部聚合,再在 T_2 下对背景区域进行二次聚合得到具有永久性图案的胆甾相液晶高分子。再通过局部 Ca^{2+} 离子交联的方法,将共价键构建的永久性图案与离子键构建的动态图案集成到同一光子晶体涂层中(图 9(b)),用于信息存储和防伪。

2.5 机械调控的液晶体系

机械响应性是日常生活中最简单且无需工具就能实现的特性,而机械应力可以通过液晶结构的周期性改变来实现结构颜色的变化。胆甾相液晶^[81]弹性体(Cholesteric Liquid Crystalline Elastomer, CLCE)在机械应力作用下表现出良好的稳定性、可逆变形和颜色转换能力,使得 CLCE 在智能伪装、先进防伪、可穿戴显示以及人机交互等领域得到广泛的研究^[82-85]。

Huang 等人通过协同 CLCE 薄膜和光学响应分子的机械变色性,设计并开发了一种机械门控数据显示器件^[86]。在应力作用下,该薄膜表现出即时和可逆的颜色变化,其颜色从红色逐渐变为蓝色。如图 10(a)所示,将 CLCE 薄膜层压在基板上,其作为动态可拉伸显示器,可以选择性地传输或阻挡数据的反射或发射。CLCE 薄膜在拉伸过程中,可以在很宽的范围内轻松调控其光子带隙(PBG),从而显著改变相应的反射和发射波长以及数据的显示结果。依靠这些优点,可以在 CLC 薄膜拉伸过程中将动态数据快速投影到薄膜上,放松弹性体后会立即恢复初始数据。此外,当分别通过左偏光镜和右偏光镜观察时,显示的数据变化显著,提供了良好的可编程性。

Yang 等人通过引入含罗丹明内酰胺结构的功能分子(Rh-AC),制备了机械致变色和化学致变色的胆甾相液晶弹性体^[87]。Rh-AC 分子受到酸刺激后,其内部的螺内酰胺结构会开环,形成共轭程度更强、具有强烈吸收和荧光的开环形式;经碱处理后能够恢复成闭环的无色状态,该状态几乎无吸收无荧光。除了常用的一锅法制备 CLCE,作者报道了一种紫外后修饰的方法(图 10(b))。首先通过热聚合得到前驱体薄膜,再借助光掩膜版进行不同程度的光聚合,得到结构色图案。然后将该薄膜浸泡在 Rh-AC 的甲苯

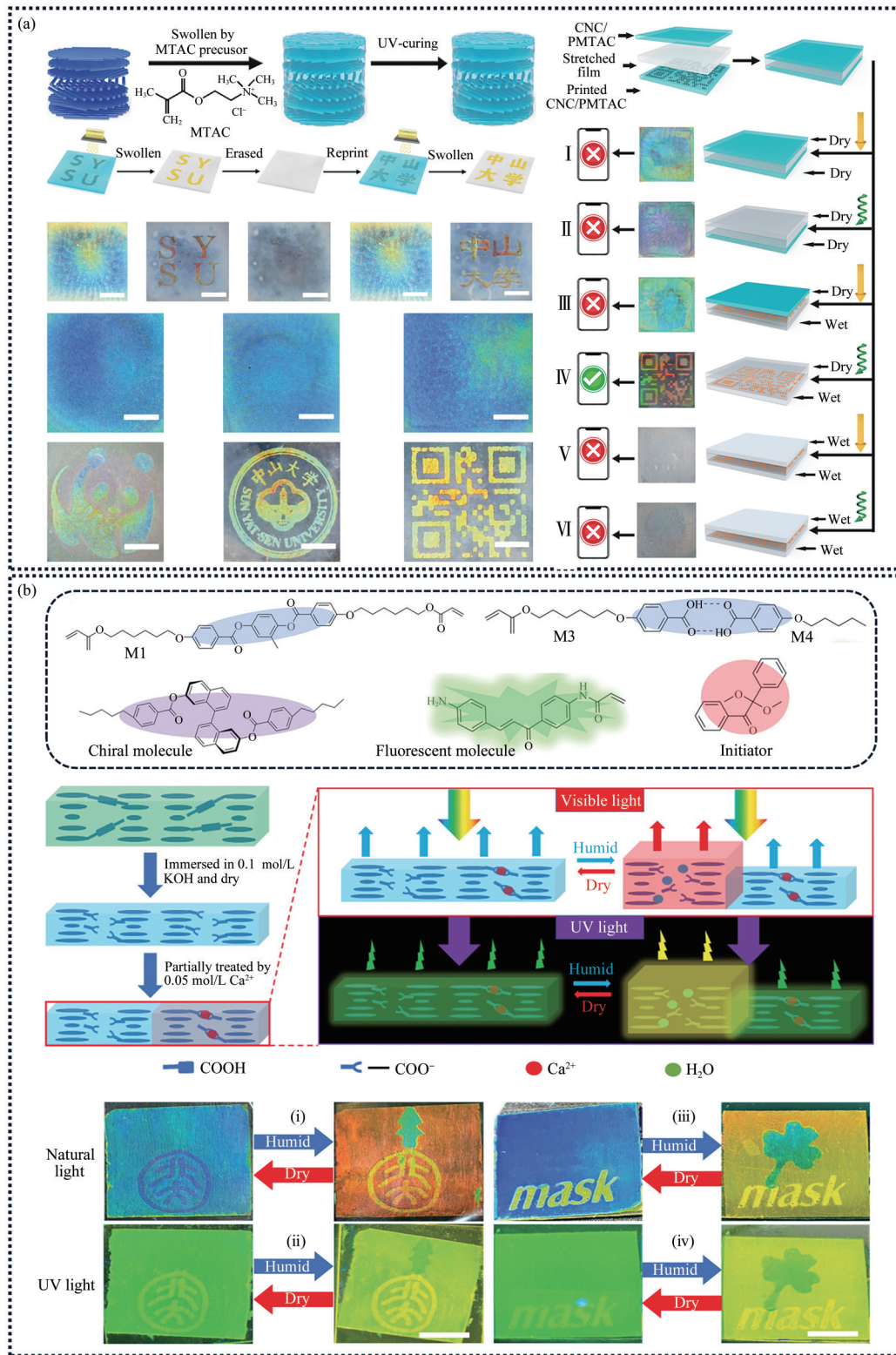


图9 (a) 通过喷墨打印在单张 CNC/PMTAC 薄膜上可润湿响应汉字和荧光水印的独立编码信息的光学图像和由 CNC/PMTAC 薄膜夹层设计的二维码的加密和解码^[17]; (b) 具有 PKU 徽标作为永久图案和树状动态图案的 CLCN 涂层的湿度响应^[13]。

Fig. 9 (a) Optical images of independent encoded information of wetting responsive Chinese characters and fluorescent watermarks on a single CNC/PMTAC film via the inkjet printing, along with encryption and decryption of a QR code^[17]; (b) Humidity-responsive CLCN coating with a permanent PKU logo and dynamic tree-like patterns^[13].

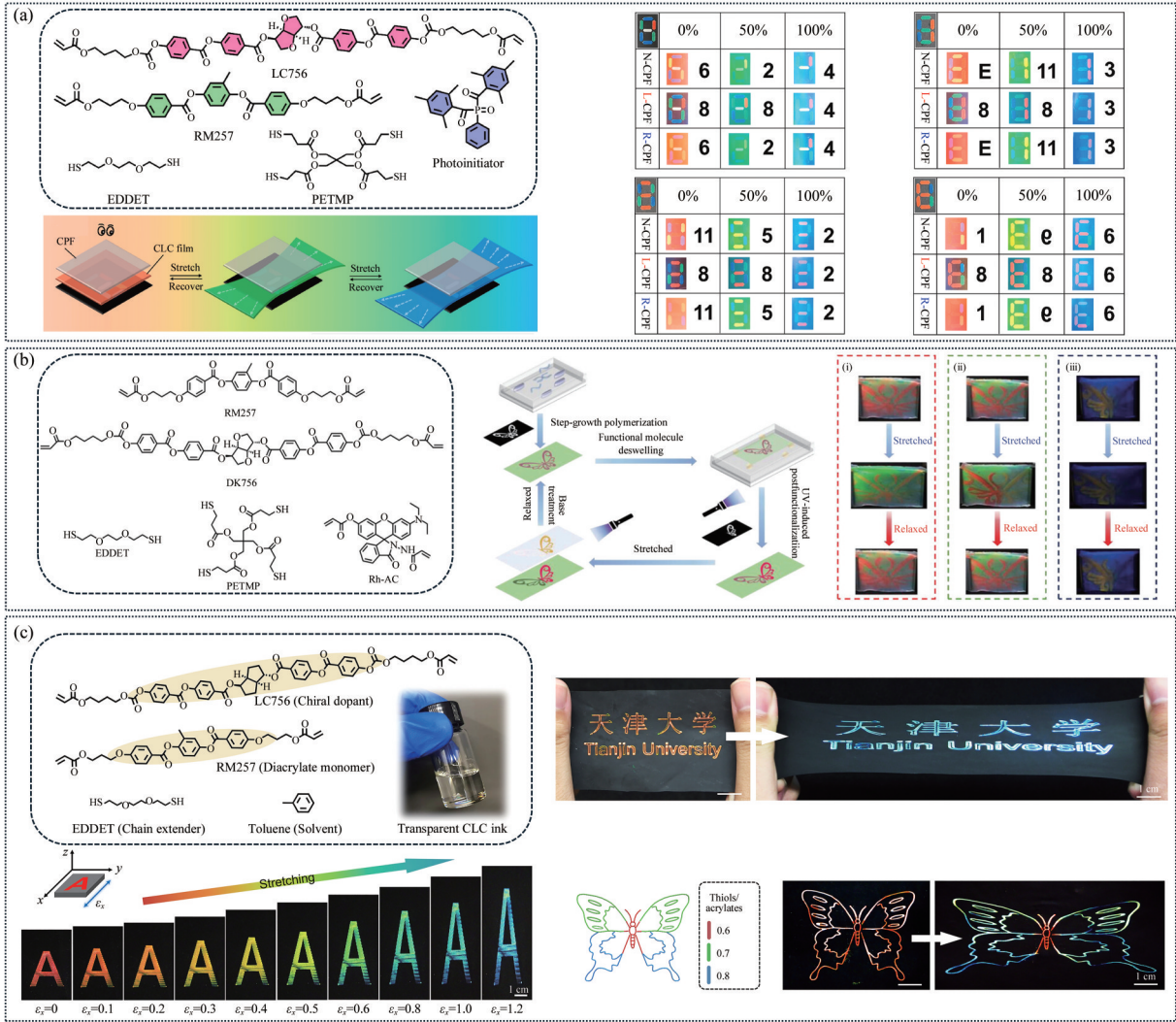


图 10 (a) 机械门控数据显示装置的示意图及其在不同应变和不同 CPF 下的输出数据^[86]; (b) 通过紫外后修饰的方法制备图案化 CLCE 薄膜的示意图及在机械应力下的蝴蝶图案变化^[87]; (c) 在可拉伸基材上打印 CLC 油墨定制力致变色图案^[88]。

Fig. 10 (a) Schematic illustration of a mechanical gate-controlled display device and its output data under various strains and CPF conditions^[86]; (b) Schematic illustration of patterned CLCE films prepared by UV-induced post-functionalization, and images of mechanochromic CLCE films with the butterfly pattern^[87]; (c) Reflective color variations of different patterns printed on TMSPPMA-modified elastomeric film under mechanical stretching^[88].

溶液中, Rh-AC 中的丙烯酸酯基团在紫外光下可与基体中残余的巯基交联, 通过控制掩膜图案可以实现 Rh-AC 的表面定点修饰。酸处理后, 该 CLCE 膜在拉伸过程中展示了正交的动态结构色图案和可逆色素以及荧光色图案, 为 CLCE 中的信息提供了双重加密模式。

Feng 等人设计并合成了一种可溶液加工的可聚合手性液晶 (CLC) 油墨, 可以在多种基材上实现高通量打印具有高亮度和色彩饱和度的手性结构色^[88]。通过将 CLC 油墨印刷到可拉伸

的弹性体薄膜上, 开发出可定制多色图案的机械变色光子弹性体, 该弹性体在外力拉伸下能够实现动态、连续、可逆的颜色变化。如图 10(c) 所示, 他们使用 3-(三甲氧基硅基) 甲基丙烯酸丙酯 (TMSPPMA) 对弹性薄膜进行表面改性, 随后通过光引发的自由基聚合反应, 将打印的 CLC 图案通过共价键锚定在弹性基底上。比如, 使用红色 CLC 墨水在经过 TMSPPMA 改性的黑色弹性薄膜上打印字母 “A”。当薄膜被单轴拉伸时, “A” 的结构色依次呈现出红色-橙色-黄色-绿色-

蓝色的动态变化。此外,通过改变 CLC 墨水中扩链剂(EDDET)的含量,即调控硫醇和丙烯酸酯的比例,可以改变 CLC 图案的交联密度和弹性模量,从而调节其力致变色响应性能。利用这些特性,可以在单轴应变下实现从单色蝴蝶图案到多色蝴蝶图案的轻松转变。

2.6 刚性调控的液晶体系

利用光掩膜定制不同液晶图案时,其背景区域和信息区域的液晶高分子网络的刚性由于光聚合或光交联程度不同而存在差异。利用基底刚性差异,Huang 等人通过在 CLC 中引入系列刚致变色荧光分子,实现了兼具圆偏振和荧光响应的光学加密和防伪应用。他们首先通过引入菲

啉单元构筑氮杂稠环分子,精确调控荧光分子和聚合物之间的 polar- π 相互作用及电荷转移路径,发展了一类对丙烯酸甲酯类聚合物刚性变化敏感的荧光分子探针^[89-92]。这类荧光分子随聚合物刚性增强而发射显著红移。如图 11 所示,他们将 SE 分子掺杂到 CLC 的单体中采用一锅法制备 CLC 薄膜,通过图案化光掩模调控液晶高分子的交联密度,将图案嵌入液晶高分子的交联网络中^[92]。CLC 图案的结构色和荧光颜色与背景呈现显著区别,这主要归因于图案区域的交联聚合物网络的高刚性诱导了发射红移。他们通过控制手性诱导剂(S811)的含量调控 CLC 膜的光子带隙(PBG)以及 PBG 与荧光发射的重叠性,从

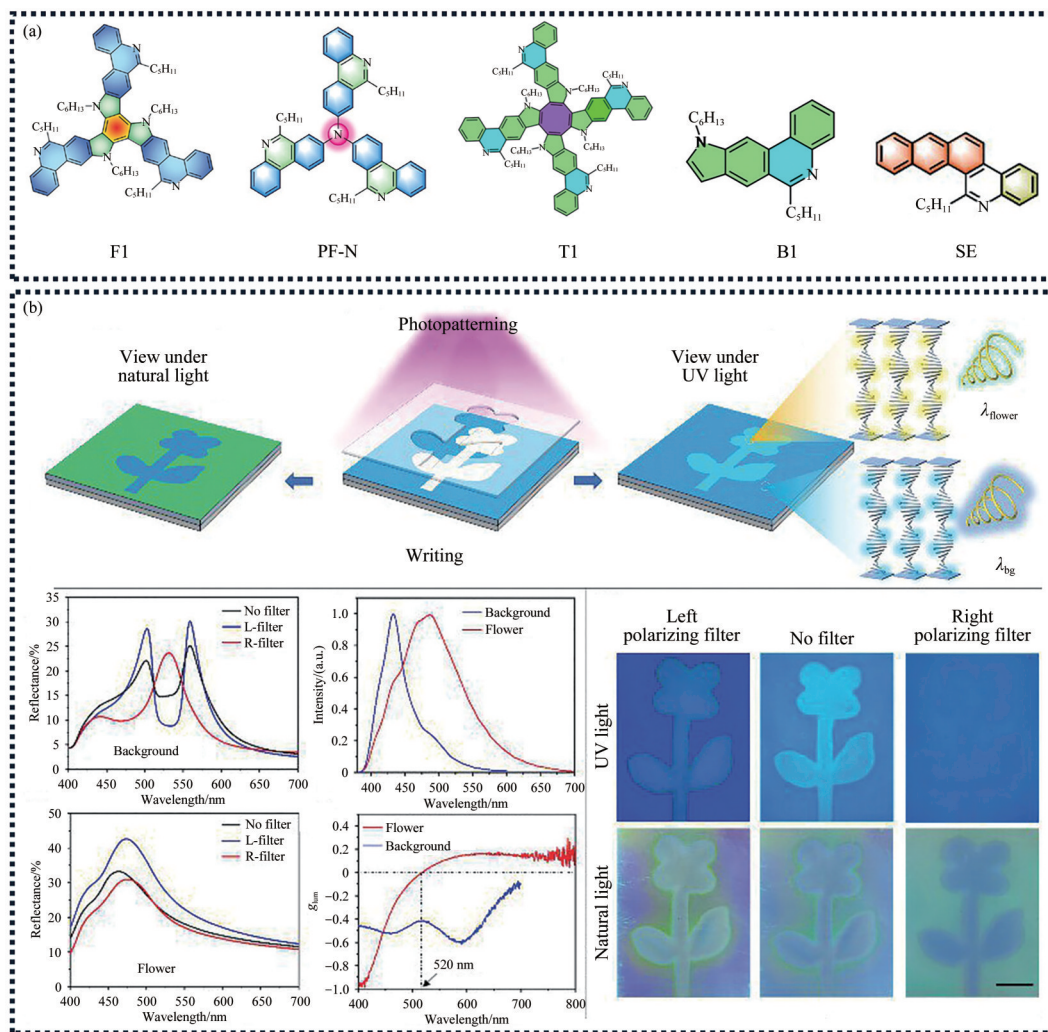


图 11 (a) 对丙烯酸甲酯类聚合物刚性变化敏感的荧光分子的分子结构^[89-92]; (b) 不同偏振滤光片下的 CLC 薄膜加密和解密数据的不同视图^[92]。

Fig. 11 (a) Molecular structure of fluorescence molecules sensitive to the rigidity changes of methyl acrylate polymers^[89-92]; (b) Various views of encrypted and decrypted data prepared by CLC films under different polarizing filters^[92].

而调控 g_{lum} 值以及不同模式下的视图,实现了多模式下的防伪和加密效果。

2.7 多刺激调控的液晶体系

多刺激响应液晶技术通过结合多种外部刺激能够实现更复杂的响应模式,使仿制者更加难以模仿或破解,从而显著提高了产品的防伪能力和安全性^[93-97]。如图 12(a)所示,Han 等人报道了一种可重复且可扩展的硫醇丙烯酸酯迈克尔加成(TAMA)光聚合反应方法,用于制备具有弹性变形特性的自组装三维(3D)纳米材料蓝相液晶(BPLC)^[98]。通过 TAMA 反应,可以使线性链延

伸,并通过调节反应时间来编程交联密度和分子量,从而实现从蓝相 I 到手性向列相的相变。当受到温度、拉伸和有机蒸汽等多重刺激时,BPLC 薄膜图案能够承受可重复、快速、连续的弹性变形和均匀的结构颜色变化。Li 等人报道了一种用于多级信息加密和瞬态信息显示的双响应液晶弹性体(LCEs)^[99]。LCEs 在应力诱导下可发生多域-单域转变,在温度诱导下能发生向列相-各向同性相转变,在应变/温度的刺激下均能实现不透明到透明状态的可逆转变。通过调节 LCE 中长链柔性间隔剂(LP3)的浓度,可以实现

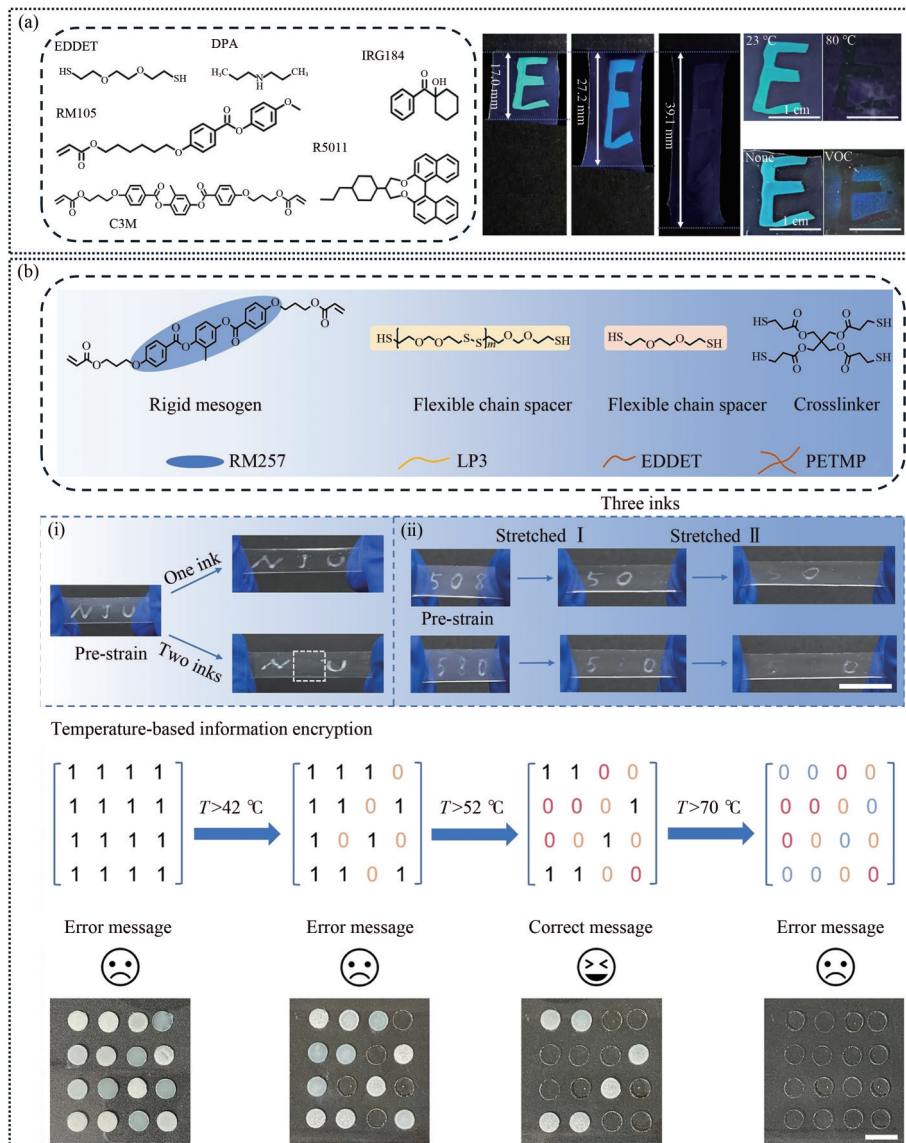


图 12 (a) BPLC 薄膜在温度、溶剂刺激下的响应^[98]; (b) LCE 薄膜基于应变/温度的多级加密^[99]。

Fig. 12 (a) Responses of BPLC films to stimuli such as temperature, stress and solvents^[98]; (b) Multi-level information encryption based on the strain and temperature responses of cured LCE inks^[99].

对应变和温度响应性能的控制。LP3含量越高,在较小的应变下越容易从不透明状态转变为透明状态。此外,相转变温度也随LP3含量增加而降低。因此,利用不同LP3含量的LCE油墨加密的信息可以在特定的应变或温度下解密,可以实现多级信息的加密和防伪。如图12(b)所示,作者分别用一种(LCE-0)和两种油墨(LCE-0和LCE-5)在预应变为50%的LCE-12基材上书写“NJU”图案。对于仅使用LCE-0墨水书写的样本,图案在大应变下不会消失;在用两种墨水书写的图案中,LCE-5墨水书写的“J”在相同应变下变浅甚至消失;当用3种墨水LCE-0、LCE-5和LCE-8分别书写数字“0”、“5”和“8”,在不同的应变下可以观察到类似但更多样化的图案。此外,利用LCE的向列-各向同性相变导致的透明度变化,还可以实现基于温度的加密和防伪。室温下,玻璃基板上所有点颜色相同,显示误导信息;当温度升至42℃时,LCE-10墨水对应的点变得透明;继续升温至52℃,LCE-5对应的点也变透明,此时显示出正确的信息。如果没有正确的温度范围,就会识别出虚假信息,有效保护了信息安全。

3 总结与展望

近年来,随着信息安全需求的增加,开发具有多模式信息存储或多重动态信息存储和加密功能的智能材料具有重要意义,多种外场刺激响应协同的加密技术被用来提高信息存储的安全

性。本文综述了液晶材料在加密和防伪领域的应用研究进展。得益于液晶材料独特的分子结构和相变特性,它们能够在受到外部刺激时改变自身特性,如光散射态和透明态的可逆切换、结构色的动态变化以及刚性变化等。通过向液晶基底中掺杂刺激响应型分子或染料分子,不但可以改善液晶材料的物理性质和光学性能,还可以赋予液晶材料额外的刺激响应,比如光、温度、湿度、电以及力学响应,甚至同时兼具多重响应,从而实现多模式信息存储或多重动态信息存储。这些研究极大地推动了液晶材料在加密和防伪应用领域的发展。

目前,液晶材料在加密和防伪应用中还面临一些问题和挑战:(1)部分液晶复合材料的制备和加工较为复杂,导致成本较高;(2)高热稳定和抗疲劳的光致变色液晶材料亟待开发;(3)利用多重外界刺激响应提高信息存储的安全性,将其同时集成到液晶体系中要考虑如何避免刺激间的相互干扰;(4)信息解密手段有待优化,复杂的操作步骤或专用的解密设备不利于实际应用推广,开发简单的加密/解密方法实现信息的高安全存储和传递仍然具有挑战性。应对这些问题和挑战,需要科研工作者跨学科深度合作,进一步优化液晶材料的制备和加工技术,提升其稳定性和耐久性。同时加强液晶材料与其他技术的融合,如纳米技术、生物技术等,以实现更高效、智能、环保的加密防伪技术,为全球产品和信息的安全提供坚实保障。

参 考 文 献:

- [1] PARK S J, PARK J Y, CHUNG J W, *et al.* Color tunable carbon quantum dots from wasted paper by different solvents for anti-counterfeiting and fluorescent flexible film [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123200.
- [2] WU Y, WU W. Combinations of superior inorganic phosphors for level-tunable information hiding and encoding [J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(17): 2100281.
- [3] ALKHAMIS K, ALESSA H, MOGHARBEL A T, *et al.* Preparation of a transparent photoluminescent self-healable smart ink for a dual-mode security authentication [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(46): 16962-16971.
- [4] 吕志伟,桑景新,李唐吾,等. 用于防伪商标的液晶柔性显示薄膜[J]. 液晶与显示,2024,39(3):330-337.
LÜ Z W, SANG J X, LI T W, *et al.* Liquid crystal flexible display film suitable for anti-counterfeiting trademarks [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2024, 39(3): 330-337. (in Chinese)
- [5] XU F F, GONG Z L, ZHONG Y W, *et al.* Wavelength-tunable single-mode microlasers based on photoresponsive pitch modulation of liquid crystals for information encryption [J]. *Research*, 2020, 2020: 6539431.
- [6] MITOV M. Liquid-crystal science from 1888 to 1922: building a revolution [J]. *ChemPhysChem*, 2014, 15(7):

- 1245-1250.
- [7] EREZ M, EARLEY P C. *Culture, Self-Identity, and Work* [M]. New York: Oxford University Press, 1993.
- [8] 欧梓健, 杨朝雁, 李俊钢, 等. Chromonic溶致液晶及调控研究进展[J]. *液晶与显示*, 2024, 39(3): 393-408.
OU Z J, YANG Z Y, LI J G, *et al.* Research progress on performance regulation of lyotropic chromonic liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2024, 39(3): 393-408. (in Chinese)
- [9] DUMANLI A G, SAVIN T. Recent advances in the biomimicry of structural colours [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(24): 6698-6724.
- [10] XIA Q, MENG L M, HE T C, *et al.* Direct visualization of chiral amplification of chiral aggregation induced emission molecules in nematic liquid crystals [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 4956-4966.
- [11] BISOYI H K, LI Q. Light-driven liquid crystalline materials: from photo-induced phase transitions and property modulations to applications [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(24): 15089-15166.
- [12] ZHANG P, ZHOU G F, DE HAAN L T, *et al.* 4D chiral photonic actuators with switchable hyper-reflectivity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(9): 2007887.
- [13] LAN R C, WANG Q, SHEN C, *et al.* Humidity-induced simultaneous visible and fluorescence photonic patterns enabled by integration of covalent bonds and ionic crosslinks [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(51): 2106419.
- [14] YUAN C L, HUANG W B, ZHENG Z G, *et al.* Stimulated transformation of soft helix among helicoidal, heliconical, and their inverse helices [J]. *Science Advances*, 2019, 5(10): eaax9501.
- [15] ZHANG P, SHI X Y, SCHENNING A P H J, *et al.* A patterned mechanochromic photonic polymer for reversible image reveal [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(3): 1901878.
- [16] SHI Y H, HAN J L, JIN X, *et al.* Chiral luminescent liquid crystal with multi-state-reversibility: breakthrough in advanced anti-counterfeiting materials [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(20): 2201565.
- [17] CHEN R L, FENG D C, CHEN G J, *et al.* Re-printable chiral photonic paper with invisible patterns and tunable wettability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(16): 2009916.
- [18] QIAO J H, LIN S Y, LI J T, *et al.* Reversible chirality inversion of circularly polarized luminescence in a photo-invertible helical cholesteric superstructure [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(97): 14590-14593.
- [19] HE Y R, ZHANG S, BISOYI H K, *et al.* Irradiation-wavelength directing circularly polarized luminescence in self-organized helical superstructures enabled by hydrogen-bonded chiral fluorescent molecular switches [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(52): 27158-27163.
- [20] JUAN A, SUN H, QIAO J H, *et al.* Near-infrared light-controlled circularly polarized luminescence of self-organized emissive helical superstructures assisted by upconversion nanoparticles [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(88): 13649-13652.
- [21] LI J T, BISOYI H K, LIN S Y, *et al.* 1, 2-Dithienyldicyanoethene-based, visible-light-driven, chiral fluorescent molecular switch: rewritable multimodal photonic devices [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(45): 16052-16056.
- [22] VANTOMME G, GELEBART A H, BROER D J, *et al.* A four-blade light-driven plastic mill based on hydrazone liquid-crystal networks [J]. *Tetrahedron*, 2017, 73(33): 4963-4967.
- [23] 尚园园, 王京霞, 江雷. 胆甾相液晶图案的动态调控与应用[J]. *液晶与显示*, 2024, 39(3): 349-368.
SHANG Y Y, WANG J X, JIANG L. Dynamic regulation and application of cholesteric liquid crystal patterns [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2024, 39(3): 349-368. (in Chinese)
- [24] OHM C, BREHMER M, ZENTEL R. Liquid crystalline elastomers as actuators and sensors [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(31): 3366-3387.
- [25] IKEDA T, UBE T. Photomobile polymer materials: from nano to macro [J]. *Materials Today*, 2011, 14(10): 480-487.
- [26] KOERNER H, WHITE T J, TABIRYAN N V, *et al.* Photogenerating work from polymers [J]. *Materials Today*, 2008, 11(7/8): 34-42.
- [27] UBE T, IKEDA T. Photomobile polymer materials with crosslinked liquid-crystalline structures: molecular design,

- fabrication, and functions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(39): 10290-10299.
- [28] QING X, QIN L, GU W, *et al.* Deformation of cross-linked liquid crystal polymers by light-from ultraviolet to visible and infrared [J]. *Liquid Crystals*, 2016, 43(13/15): 2114-2135.
- [29] XU W C, LIU C W, LIANG S F, *et al.* Designing rewritable dual-mode patterns using a stretchable photoresponsive polymer via orthogonal photopatterning [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(31): 2202150.
- [30] KANG W X, TANG Y Q, MENG X Y, *et al.* A photo-and thermo-driven azoarene-based circularly polarized luminescence molecular switch in a liquid crystal host [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(48): e202311486.
- [31] LI Y N, URBAS A, LI Q. Reversible light-directed red, green, and blue reflection with thermal stability enabled by a self-organized helical superstructure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(23): 9573-9576.
- [32] LIANG X S, HU H L, ZHENG Z G, *et al.* Quadri-dimensional anti-counterfeiting flexible label programmed by a photoresponsive liquid crystal polymer film [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(26): 9961-9969.
- [33] LI J, TIAN M, XU H F, *et al.* Photoswitchable fluorescent liquid crystal nanoparticles and their inkjet-printed patterns for information encrypting and anti-counterfeiting [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2019, 36(10): 1900346.
- [34] LI X P, WANG D D, ZHANG Y J, *et al.* A novel aggregation-induced enhanced emission aromatic molecule: 2-aminophenylboronic acid dimer [J]. *Chemical Science*, 2021, 12(37): 12437-12444.
- [35] LI C, XIONG K, CHEN Y, *et al.* Visible-light-driven photoswitching of aggregated-induced emission-active diarylethenes for super-resolution imaging [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(24): 27651-27662.
- [36] KLAJN R. Spiropyran-based dynamic materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(1): 148-184.
- [37] XU M X, LI X L, ZHOU D, *et al.* Light and humidity dual-responsive anti-counterfeiting films based on hydrogen-bonded cholesteric liquid crystal polymers with Spiropyran [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(50): 58955-58966.
- [38] LIN S Y, GUTIERREZ-CUEVAS K G, ZHANG X F, *et al.* Fluorescent photochromic α -cyanodiarylethene molecular switches: an emerging and promising class of functional diarylethene [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(7): 2007957.
- [39] FUKAMINATO T, ISHIDA S, MÉTIVIER R. Photochromic fluorophores at the molecular and nanoparticle levels: fundamentals and applications of diarylethenes [J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10(9): 859-881.
- [40] YILDIZ I, DENIZ E, RAYMO F M. Fluorescence modulation with photochromic switches in nanostructured constructs [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(7): 1859-1867.
- [41] KIM D, PARK S Y. Multicolor fluorescence photoswitching: color-correlated versus color-specific switching [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(20): 1800678.
- [42] AN B K, GIERSCHNER J, PARK S Y. π -Conjugated cyanostilbene derivatives: a unique self-assembly motif for molecular nanostructures with enhanced emission and transport [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(4): 544-554.
- [43] HANG C, WU H W, ZHU L L. π -Conjugated cyanostilbene-based optoelectric functional materials [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27(8): 1155-1165.
- [44] 刘进剑, 刘娜, 杨凤意. 2种同构紫精配位聚合物的合成及其光致变色性能[J]. *应用化学*, 2023, 40(2): 245-251.
LIU J J, LIU N, YANG F Y. Synthesis and photochromic properties of two isostructural viologen coordination polymers [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2023, 40(2): 245-251. (in Chinese)
- [45] QIN L, LIU X J, HE K Y, *et al.* Geminate labels programmed by two-tone microdroplets combining structural and fluorescent color [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 699.
- [46] 潘婷, 武园园, 郭广生, 等. 基于流体动力单细胞高效捕获的微流控芯片结构研究进展[J]. *分析化学*, 2023, 51(6): 934-944.
PAN T, WU Y Y, GUO G S, *et al.* Advances in microfluidic chip structures based on hydrodynamics of efficient

- single-cell capture [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(6): 934-944. (in Chinese)
- [47] LI Y, CHEN Y H, LUO J X, *et al.* Light-driven sign inversion of circularly polarized luminescence enabled by dichroism modulation in cholesteric liquid crystals [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(16): 2312331.
- [48] DEBIJE M G, MENELAOU C, HERZ L M, *et al.* Combining positive and negative dichroic fluorophores for advanced light management in luminescent solar concentrators [J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(7): 687-693.
- [49] SOL J A H P, DEHM V, HECHT R, *et al.* Temperature-responsive luminescent solar concentrators: tuning energy transfer in a liquid crystalline matrix [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(4): 1042-1045.
- [50] DENG Y P, LONG G Y, ZHANG Y, *et al.* Photo-responsive functional materials based on light-driven molecular motors [J]. *Light: Science & Applications*, 2024, 13(1): 63.
- [51] BAO J Y, WANG Z Z, SHEN C, *et al.* Freestanding helical nanostructured chiro-phonic crystal film and anticounterfeiting label enabled by a cholesterol-grafted light-driven molecular motor [J]. *Small Methods*, 2022, 6(5): 2200269.
- [52] SHENG J Y, POOLER D R S, FERINGA B L. Enlightening dynamic functions in molecular systems by intrinsically chiral light-driven molecular motors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(17): 5875-5891.
- [53] LI J Q, XIE S T, MENG J H, *et al.* Dynamic control of multiple optical patterns of cholesteric liquid crystal microdroplets by light-driven molecular motors [J]. *CCS Chemistry*, 2024, 6(2): 427-438.
- [54] WANG X J, MA S, ZHAO B, *et al.* Frontiers in circularly polarized phosphorescent materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(20): 2214364.
- [55] DING B B, MA X, TIAN H. Recent advances of pure organic room temperature phosphorescence based on functional polymers [J]. *Accounts of Materials Research*, 2023, 4(10): 827-838.
- [56] GU L, YE W P, LIANG X, *et al.* Circularly polarized organic room temperature phosphorescence from amorphous copolymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(44): 18527-18535.
- [57] CHEN C J, CHI Z G, CHONG K C, *et al.* Carbazole isomers induce ultralong organic phosphorescence [J]. *Nature Materials*, 2021, 20(2): 175-180.
- [58] ZHENG H Z, LI W R, LI W, *et al.* Uncovering the circular polarization potential of chiral photonic cellulose films for photonic applications [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13): 1705948.
- [59] HE Y R, LIN S Y, GUO J B, *et al.* Circularly polarized luminescent self-organized helical superstructures: from materials and stimulus-responsiveness to applications [J]. *Aggregate*, 2021, 2(6): e141.
- [60] WANG X J, ZHAO B, DENG J P. Liquid crystals doped with chiral fluorescent polymer: multi-color circularly polarized fluorescence and room-temperature phosphorescence with high dissymmetry factor and anti-counterfeiting application [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(49): 2304405.
- [61] LUO H Y, GUAN Y, HUANG J, *et al.* Circularly polarized luminescent behavior of delayed fluorescence liquid crystals based on carbonized polymer dots [J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(21): 2300816.
- [62] 任天洪, 郭金宝. 胆甾相液晶弹性体的研究进展[J]. *液晶与显示*, 2023, 38(12): 1615-1630.
REN T Q, GUO J B. Recent progress on cholesteric liquid crystal elastomer [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2023, 38(12): 1615-1630. (in Chinese)
- [63] YAO B, LIN P C, SUN H, *et al.* Janus oligomers demonstrating full-spectrum visible light reflection and tunable photoluminescence towards dual-mode dynamic anti-counterfeiting [J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(5): 2001434.
- [64] ZHANG W X, SCHENNING A P H J, KRAGT A J J, *et al.* Thermochromic multicolored photonic coatings with light polarization-and structural color-dependent Changes [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(1): 537-545.
- [65] LIU Y J, SUN X W. Electrically switchable computer-generated hologram recorded in polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(19): 191118.
- [66] LIU Y J, SUN X W. Holographic polymer-dispersed liquid crystals: materials, formation, and applications [J]. *Advances in OptoElectronics*, 2008, 2008: 684349.

- [67] LI K, JIANG H D, CHENG M, *et al.* Controlling morphological and electro-optical properties via the phase separation in polymer/liquid-crystal composite materials [J]. *Liquid Crystals*, 2020, 47(2): 238-247.
- [68] 尚小虎,姜皓译,宋振鹏,等. 负性液晶电致图案化及其衍射特性[J]. *液晶与显示*, 2024, 39(3): 312-321.
SHANG X H, JIANG H Y, SONG Z P, *et al.* Electro-patterning and diffraction properties in negative liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2024, 39(3): 312-321. (in Chinese)
- [69] MURRAY J, MA D K, MUNDAY J N. Electrically controllable light trapping for self-powered switchable solar windows [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(1): 1-7.
- [70] CONG S, CAO Y, FANG X, *et al.* Carbon nanotube macroelectronics for active matrix polymer-dispersed liquid crystal displays [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 10068-10074.
- [71] KHLIFI S, BIGEON J, AMELA-CORTES M, *et al.* Switchable two-dimensional waveguiding abilities of luminescent hybrid nanocomposites for active solar concentrators [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14400-14407.
- [72] NASIR N, HONG H, REHMAN M A, *et al.* Polymer-dispersed liquid-crystal-based switchable glazing fabricated via vacuum glass coupling [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(53): 32225-32231.
- [73] ZHANG Z W, YANG Y H, MA C, *et al.* Enhanced electro-optical and heat regulation of intelligent dimming films using the photovoltaic effect of p-n heterostructures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, doi: 10.1002/adfm.202406858.
- [74] LI K, WANG J W, CAI W F, *et al.* Electrically switchable, polarization-sensitive encryption based on aluminum nanoaperture arrays integrated with polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(17): 7183-7190.
- [75] WANG J W, CAI W F, HE H L, *et al.* Cholesteric liquid crystal-enabled electrically programmable metasurfaces for simultaneous near-and far-field displays [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(48): 17921-17928.
- [76] ZHANG S J, WANG Q, XU B L, *et al.* Electrically switchable multicolored filter using plasmonic nanograting integrated with liquid crystal for optical storage and encryption [J]. *Optics Express*, 2023, 31(7): 11940-11953.
- [77] 曾爽爽,林海一,刘涛,等. 光-电协同调控的高反射率全彩色液晶器件[J]. *液晶与显示*, 2024, 39(3): 338-348.
ZENG S S, LIN H Y, LIU T, *et al.* Full-color liquid crystal device with high reflectivity by photo-electric modulation [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2024, 39(3): 338-348. (in Chinese)
- [78] ZHANG Z L, DONG X, FAN Y N, *et al.* Chameleon-inspired variable coloration enabled by a highly flexible photonic cellulose film [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(41): 46710-46718.
- [79] HU W, SUN J, WANG Q, *et al.* Humidity-responsive blue phase liquid-crystalline film with reconfigurable and tailored visual signals [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(43): 2004610.
- [80] LAN R C, SHEN W B, YAO W H, *et al.* Bioinspired humidity-responsive liquid crystalline materials: from adaptive soft actuators to visualized sensors and detectors [J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(8): 2824-2844.
- [81] 杨晨静,陈东. 胆甾相液晶微液滴及其应用[J]. *液晶与显示*, 2022, 37(8): 1070-1078.
YANG C J, CHEN D. Researches and applications of cholesteric liquid crystal droplets [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(8): 1070-1078. (in Chinese)
- [82] WHITE T J, BROER D J. Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(11): 1087-1098.
- [83] GENG Y, KIZHAKIDATHAZHATH R, LAGERWALL J P F. Robust cholesteric liquid crystal elastomer fibres for mechanochromic textiles [J]. *Nature Materials*, 2022, 21(12): 1441-1447.
- [84] KWON C, NAM S, HAN S H, *et al.* Optical characteristics of stretchable chiral liquid crystal elastomer under multiaxial stretching [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(46): 2304506.
- [85] MA J Z, YANG Y Z, VALENZUELA C, *et al.* Mechanochromic, shape-programmable and self-healable cholesteric liquid crystal elastomers enabled by dynamic covalent boronic ester bonds [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(9): e202116219.
- [86] YU X L, LIU J, WU H C, *et al.* Mechanically gated data display via synergizing the mechanochromism of chiral photonic elastomers and optically responsive molecules [J]. *Journal of Luminescence*, 2024, 270: 120552.
- [87] ZHANG S N, SUN C, ZHANG J Y, *et al.* Reversible information storage based on rhodamine derivative in

- mechanochromic cholesteric liquid crystalline elastomer [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(51): 2305364.
- [88] YANG Y Z, ZHANG X, VALENZUELA C, *et al.* High-throughput printing of customized structural-color graphics with circularly polarized reflection and mechanochromic response [J]. *Matter*, 2024, 7(6): 2091-2107.
- [89] FENG S Y, ZHU L J, WANG D H, *et al.* Rigidity-tuned full-color emission: uncommon luminescence change from polymer free-volume variations [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(24): 2201337.
- [90] LIU J, HUANG W, LIANG B S, *et al.* C_3 -symmetric propeller-like phenanthridine derivative with multiple write-In modes for programmable anti-counterfeiting [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(21): 9492-9502.
- [91] HUANG W, FENG S Y, LIU J, *et al.* Configuration-induced multichromism of phenanthridine derivatives: a type of versatile fluorescent probe for microenvironmental monitoring [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(9): e202219337.
- [92] LING Y, LIU J, DONG Y, *et al.* Conventional non-fluorescent polymers: unconventional security inks for data storage and multidimensional photonic cryptography [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(39): 2303641.
- [93] ZHANG F S, LI Q Y, WANG C L, *et al.* Multimodal, convertible, and chiral optical films for anti-counterfeiting labels [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(33): 2204487.
- [94] YANG X, VALENZUELA C, ZHANG X, *et al.* Robust integration of polymerizable perovskite quantum dots with responsive polymers enables 4D-printed self-deployable information display [J]. *Matter*, 2023, 6(4): 1278-1294.
- [95] JIANG Y, MA J H, RAN Z Y, *et al.* A versatile strategy for multi-stimuli-responsive fluorescent material based on cross-linking-induced emission: applications in encryption [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(44): e202208516.
- [96] ZHANG H W, LI Q Y, YANG Y B, *et al.* Unlocking chemically encrypted information using three types of external stimuli [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(44): 18635-18642.
- [97] GAO J J, TIAN M, HE Y R, *et al.* Multidimensional-encryption in emissive liquid crystal elastomers through synergistic usage of photorewritable fluorescent patterning and reconfigurable 3D shaping [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(4): 2107145.
- [98] ZHENG L, XU X J, SUN D P, *et al.* Scalable photonic liquid crystal nanoscale-thick films for deformation and discoloration [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(9): 12943-12950.
- [99] WANG H Q, TANG Y Q, HUANG Z Y, *et al.* A dual-responsive liquid crystal elastomer for multi-level encryption and transient information display [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(48): e202313728.

作者简介:



张 创,男,硕士,2022年于临沂大学获得学士学位,主要从事液晶智能材料的研究。E-mail:zc17671440594@163.com



黄伟国,男,博士,研究员,2011年于中国科学院化学研究所获得博士学位,主要从事有机高分子合成、智能高分子材料、新型光电功能材料和器件等方面的研究。E-mail:whuang@fjirsm.ac.cn



冯诗语,女,博士,副研究员,2019年于北京师范大学获得博士学位,主要从事刺激响应型有机小分子/高分子材料的研究。E-mail:fengshiyu@fjirsm.ac.cn