

光响应蓝相液晶的研究进展

崔化若, 逯孟丽, 赵东宇

引用本文:

崔化若, 逯孟丽, 赵东宇. 光响应蓝相液晶的研究进展[J]. 液晶与显示, 2021, 36(4): 493–503.

CUI Hua-ruo, LU Meng-li, ZHAO Dong-yu. Research progress of light-responsive blue phase liquid crystal[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(4): 493–503.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0279>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

蓝相液晶晶体结构与结构色

Crystal structures and structural colors of blue phase liquid crystals

液晶与显示. 2020, 35(7): 685–696 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203507.0685>

近红外光响应液晶纳米智能材料

Near-infrared light-responsive intelligent liquid crystal nanocomposites

液晶与显示. 2020, 35(7): 631–644 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203507.0631>

蓝相液晶材料与光子学器件研究进展

Progresses on the researches of blue phase liquid crystal materials and photonic devices

液晶与显示. 2017, 32(5): 325–338 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20173205.0325>

电场频率对可双频驱动蓝相液晶温域及电光性能的影响

Influence of electric field frequency on the blue phase temperature range and electro-optical property of dual-frequency-driven blue phase liquid crystal materials

液晶与显示. 2019, 34(9): 849–856 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193409.0849>

基于多重掺杂的高科尔常数聚合物稳定蓝相液晶

Polymer-stabilized blue phase liquid crystal of large Kerr constant based on multiple dopants

液晶与显示. 2015, 30(4): 576–580 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20153004.0576>

文章编号:1007-2780(2021)04-0493-11

光响应蓝相液晶的研究进展

崔化若^{1,2}, 逯孟丽², 赵东宇^{2,3*}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 北京航空航天大学 化学学院, 北京 100191;

3. 广东省分子聚集发光重点实验室(华南理工大学), 广东 广州 510640)

摘要:蓝相液晶作为一种新兴的软 3D 光子材料受到了越来越多的关注与研究,其可以自组装为具有周期性立方晶格的 3D 光子纳米结构,并且具有优异的光学特性,如无双折射、响应速度快和选择性反射等。刺激响应的 3D 纳米结构以及在可见光谱中动态控制其光子带隙是蓝相研究中最令人感兴趣的领域之一,特别是其中的光响应蓝相液晶的研究受到了广泛的关注,相较于其他刺激响应型液晶,其具有远程可控性、精确性和瞬时性等优异的特性。本文主要综述了蓝相液晶的发现及其结构特点,并详细介绍了近年来光响应蓝相液晶在国内外的研究进展和应用现状。

关键词:液晶; 蓝相; 光响应; 偶氮苯

中图分类号:TP394.1;TH691.9 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2020-0279

Research progress of light-responsive blue phase liquid crystal

CUI Hua-ruo^{1,2}, LU Meng-li², ZHAO Dong-yu^{2,3*}

(1. School of Materials Science and Engineering,

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

2. School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Luminescence from Molecular Aggregates,
(South China University of Technology), Guangzhou 510640, China)

Abstract: As an emerging soft 3D photonic material, blue phase liquid crystals have attracted growing attention and research. They can self-assemble into a 3D photonic nanostructure with periodic cubic lattices and has excellent optical properties. Such as no birefringence, fast response speed and selective reflection. Stimulus-responsive 3D nanostructures and dynamic control of their photonic band gap in the visible spectrum are one of the most interesting fields in blue phase research, especially the re-

收稿日期:2020-10-16; **修订日期:**2020-11-02.

基金项目:北京市自然科学基金(No.2192030);科技部国家重点研发计划(No.2018YFB0703703);国家自然科学基金(No.51973007, No.51673008);广东省分子聚集发光重点实验室开放基金(No.2019B030301003)

Supported by Beijing Natural Science Foundation (No.2192030); National Key R&D Program of China (No.2018YFB0703703); National Natural Science Foundation of China (No.51973007, No.51673008); Open Fund of Guangdong Provincial Key Laboratory of Luminescence from Molecular Aggregates (No.2019B030301003)

* 通信联系人, E-mail: zhaodongyu@buaa.edu.cn

search on photo-responsive blue phase liquid crystals have received extensive attention. Compared with other stimulus-responsive liquid crystals, it has excellent characteristics such as remote controllability, accuracy and transientness. This paper mainly reviews the discovery and structural characteristics of blue phase liquid crystals, and introduces in detail the research advances and application status of photo-responsive blue phase liquid crystals at home and abroad in recent years.

Key words: liquid crystal; blue phase; photo-responsive; azobenzene

1 引言

蓝相液晶(blue phase liquid crystal, BPLC)在 1888 年奥地利植物学家 Reinitzer^[1]首次发现胆甾醇苯甲酸酯的液晶相行为的同时就已经被发现,是液晶发展史上最早被观察到的一类液晶现象,但在降温过程中仅有不到 1 °C 的温域范围内出现了明亮的蓝紫色现象,而由于其出现的时间过于短暂而未引起人们的重视。直到 1956 年,Gray^[2-3]在观察各向同性的胆甾醇酯冷却时,在可见光区首次发现蓝紫色的中间态,并将其命名为蓝相。但实际上蓝相并不仅仅是反射蓝光,它的反射波段包括整个可见光区,甚至可以延伸到近红外光和紫外光。由于蓝相被发现时的温域范围极为狭窄(通常约为 1 K),在之后较长的一段时间内,蓝相都被认为是处于各向同性相与胆甾相之间的一种不稳定相态,因此从未对该相的真实性质进一步地开展研究。1975 年,Armitage 等^[4]用差示扫描量热法研究了胆甾醇酯的近晶相和胆甾相转变,测量了蓝相在相转变过程中的焓值和密度的变化,从而证实蓝相是一种热力学稳定的相态。随着对蓝相一系列研究的展开,逐渐揭示了蓝相具有自组装的三维晶格结构^[5-7]。

蓝相液晶中的液晶分子在手性掺杂剂提供螺旋扭曲力的作用下,不仅会在螺旋轴向上进行螺旋扭转,而且会在垂直于螺旋轴的方向上进行扭转,最终会自组装形成区别于胆甾相单螺旋的双螺旋结构的双扭曲圆柱^[8]。根据双扭曲圆柱排列方式的不同,蓝相液晶大致可分为 3 种相态^[9-11]:蓝相 I (BP I)、蓝相 II (BP II)和蓝相 III (BP III)。其中的 BP I 具有体心立方结构,BP II 为简单立方结构,BP III 为无定型结构,由于 BP III 无法观察到固定的晶格特征,故又被称为“雾相”。但蓝相的这种双扭曲螺旋结构并不能布满蓝相的整个三维空间,液晶分子在沿着螺旋轴的纵向是

可以一直有序排列下去的,故可以无限延伸,但是在垂直于轴向的方向上越靠外越无法维持这种有序排列,因此蓝相的这种双扭曲结构离中心范围越远越不稳定,最终会在双扭曲圆柱不稳定的曲面之间形成蓝相的缺陷结构,称为“缺陷线”^[12]。这部分缺陷结构处会造成自由能的积累,而形成自由能较高的不稳定区域,使整个体系存在不稳定性。这些缺陷结构的周期性约为可见光的波长,从而产生了有趣的光学特性,例如圆偏振光的选择性反射。这种周期性与蓝相的“软”特性相结合使其能够对诸如电场、磁场和温度等各种外部刺激做出响应,具有反射波长可调的性质^[13-15]。其中光刺激因为在不同环境中具有远距离,空间和时间的可控性而引起了越来越多的关注^[16]。

2 光诱导蓝相液晶相变

近年来,蓝相液晶被认为是很有前途的自组装软 3D 光子晶体^[17-19]。它主要是在纯手性液晶中或在非手性液晶中添加手性掺杂剂,然后调节温度诱导相变而得到的。这里主要介绍了在液晶材料中掺杂光致异构化分子,通过其光异构化的特点诱导等温相变产生蓝相,而且光致相变中使用的大多数分子开关表现出可逆的光异构化,因此其光诱导蓝相液晶的相变是可逆发生的^[20-22]。

2010 年,Vijayaraghavan 等^[23]在单组分液晶中,首次实现了通过光诱导使液晶从近晶 A* 相(smectic A* phase, SmA*)到稳定蓝相的等温相变。通过将含不对称碳原子的烷基链共价连接到二苯基丁二烯部分上,合成了 3 种手性二苯基丁二烯衍生物,与含光敏成分的液晶混合物相比,其对光的响应速率要更快一些。这 3 种衍生物在加热或冷却循环中,仅观察到 SmA* 并没有显示出蓝相,但是这种近晶相在 360 nm 的紫外光照射下,可以产生温度范围较宽的蓝相,并且其布拉格反射可以通过改变辐照时间来进行调节,如图 1

所示。该等温相变是光照下氰基取代的二苯基丁二烯衍生物在液晶相中发生光异构化,形成了热稳定的顺式异构体进而诱导了蓝相的产生^[24]。

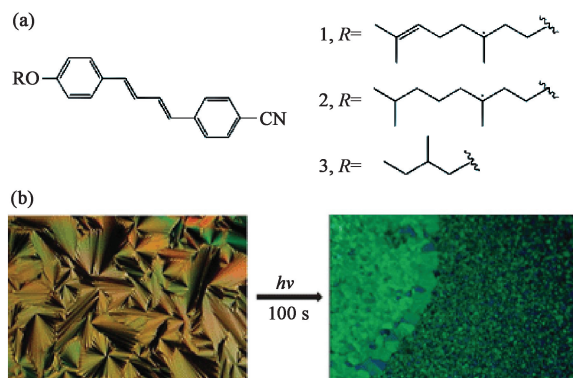


图1 (a)三种二苯基丁二烯衍生物;(b)从 SmA* 到 BP 的光诱导等温相变^[23]。

Fig.1 (a) Three kinds of diphenyl butadiene derivatives; (b) Photoinduced isothermal phase change from SmA* to BP^[23].

光响应材料含有的光致变色单元,除了二芳基乙烯外,还有偶氮苯、螺吡喃、呋喃醚和过度拥挤的烯烃^[25]。其中,偶氮苯类化合物备受关注,不仅因为光异构化过程中的构象变化是完全可逆的,而且由于其圆柱形的分子形状增强了其在宿主液晶中的相容性。Chanishvili 等^[26]首次发现了偶氮含量为 75%(质量分数)的反式-顺式光异构化诱导的蓝相的产生。对于蓝相的结构稳定,无论在液晶系统还是在光子器件中总是被人们所关注的^[27],而弯曲分子由于其几何形状具有特殊的双轴性,可以有效增强蓝相的结构稳定性^[28]。因此,Gim 等^[29]合成了一种基于光敏偶氮苯的弯曲核化合物,含有该化合物的胆甾相液晶体系经 365 nm 的紫外线照射约 20 min,手性向列液晶(N* LC)会逐渐转变为立方蓝相,这种诱导相变是由于偶氮苯键被紫外线照射后产生光异构化形成顺式异构体,降低了液晶体系的取向序参数,进而诱导形成了立方蓝相,如图 2 所示。当顺式异构体的数量超过临界浓度时,顺式形式的偶氮苯分子不能与宿主液晶分子混溶,它们从液晶相中分离,被转移并定位在蓝相的缺陷线上,降低了整个液晶体系的自由能,起到了稳定蓝相的作用。由于这里使用的分子本质上是弯曲核分子,这些分子的反向转换仍然会通过消除缺陷内部的弹性变形能来降低液晶的整体自由能,因此在停止紫

外线照射后,光诱导产生的稳定立方蓝相可以在较长时间内保持稳定,无任何纹理变化。该成果对蓝相液晶在快速光调制器和可调谐光子晶体等方面的应用起到了重要的推动作用。

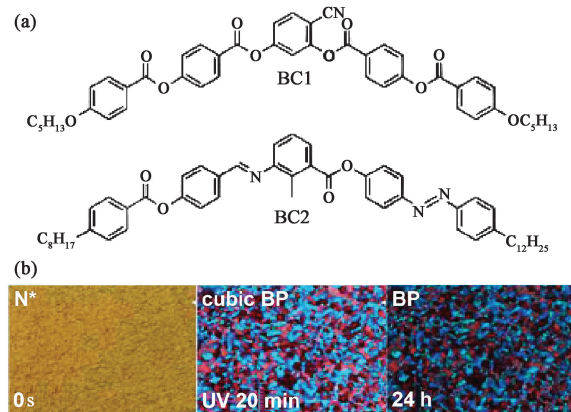


图2 (a)基于偶氮苯的弯曲核分子结构;(b)从 N* 到 BP 的光诱导等温相变^[29]。

Fig.2 (a) Azobenzene-based curved nuclear molecular structure; (b) Photoinduced isothermal phase change from N* to BP^[29].

Wu 等^[30]基于弯曲分子稳定的蓝相体系,将具有大几何结构的胆固醇基团连接在偶氮苯的两侧,合成了 3 种具有不同间隔基的偶氮苯化合物,如图 3(a)所示^[31]。掺杂进市售 N* LC 中,在紫外线照射下诱导产生了稳定的立方蓝相,如图 3(b)所示。与之前的报道相比,使用的光响应偶氮苯化合物的量非常少,其掺杂浓度(质量分数)仅为 2.0%。该偶氮苯化合物能如此有效的原因有两点:首先是由于与偶氮苯两侧相连的胆固醇基的大几何结构,弯曲形的顺式异构体可以与主体 N* LC 的正交方向很好地相互作用,进而诱导为蓝相的双扭曲结构;其次,偶氮苯顺式异构体的弯曲角 θ 与蓝相中最常用的弯曲形分子的中心核 1,3,4-恶二唑相比更接近 90°,而当 θ 更接近 90° 时,双轴性更好。这项工作有助于更深入地了解侧向取代基、弯曲角度和间隔基长度等因素对蓝相的生成和稳定性的影响。同样的,Yin 等^[32]将胆固醇基团连接于偶氮苯分子的一侧,在 385 nm 紫外光照射下诱导了蓝相向各向同性相的相变,在可见光照射后,发生了各向同性相向蓝相的逆向相变,而随着掺杂浓度的增加,掺杂这些化合物的液晶样品从蓝相到各向同性相的光诱导相变的转变温度呈现出增加的趋势。并且发现这些相变

与偶氮异构化程度有关,当异构化度较低时,无法实现从蓝相到各向同性相的光诱导相变,但会导致蓝相在一定的光谱范围内产生带隙位移;超过一定异构化度,可以实现光诱导相变,并且温度和光密度的提高都可以增强这一光诱导相变过程。该研究成果揭示了偶氮异构化程度与相变的关系,并提供了一种简单控制偶氮异构化程度来调节蓝相液晶在不同温度下的光学稳定性的方法,这在可控相位光栅、光驱动液晶显示器和光存储等光学器件中具有潜在的应用前景。

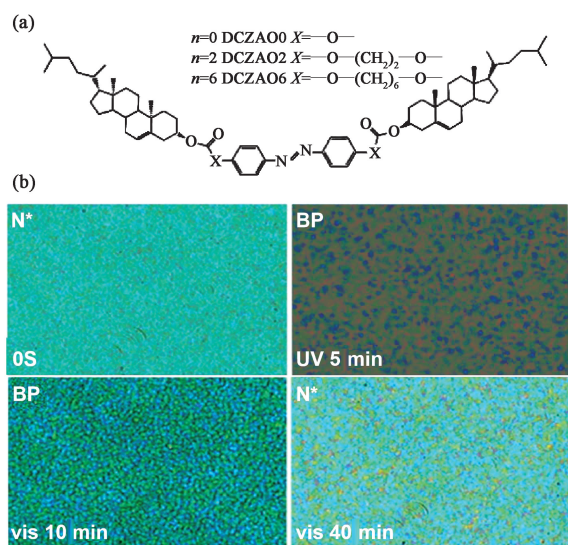


图 3 (a)二胆固醇连接的偶氮苯分子结构;(b)光诱导 N^* 与 BP 之间的可逆相变^[30-31]。

Fig.3 (a)Molecular structure of dicholesterol-linked azobenzene; (b) Photoinduced reversible phase transition between N^* and BP^[30-31]。

Kim 等^[33]将 4 个偶氮苯基团连接到中心双环葡萄糖醇手性核上,制备出了对光非常敏感的手性掺杂剂,如图 4(a)所示。不仅实现了蓝相到各向同性相的光诱导相变,而且由于其手性和自身的弯曲几何构型,起到了拓宽蓝相温域的作用。当掺杂有该手性剂的液晶混合物在蓝相温域范围内经紫外光恒温辐照后,在偏光显微镜下观察到蓝相的血小板织构完全转变为各向同性相的等电相的完全暗态,如图 4(b)所示。并且在蓝相和各向同性相之间的光可逆转换被重复多次而没有任何明显的退化现象。因此,其可以作为远程遥控的分子旋钮应用于光敏液晶器件中,有助于遥控光学器件的制造与发展。

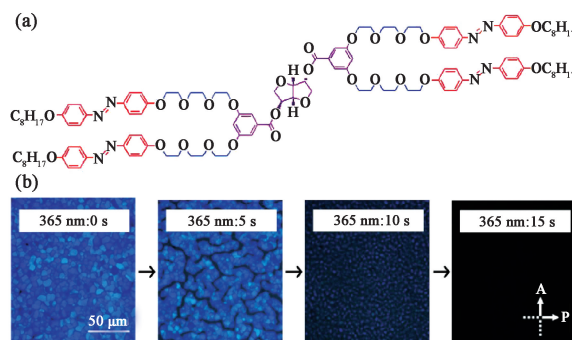


图 4 (a)含四偶氮苯的光敏分子结构;(b)BP 与各向同性相之间的光诱导相变^[33]。

Fig.4 (a) Structure of photosensitive molecules containing tetraazobenzene; (b) Photoinduced phase transition between BP and isotropic phase^[33]。

3 光诱导蓝相的光子带隙位移

对于光敏性蓝相液晶,除了可以利用光刺激诱导相变外,还可以借助光束控制其布拉格反射特性。蓝相的晶体周期在几百纳米的尺度上,因此蓝相在可见光波长范围内表现出光子带隙。很多令人关注的应用依赖于光子带隙的调制。手性向列液晶的带隙可以通过调节折射率或调节螺距进行调制。光子带隙的移动受温度、电场或光场等外部因素的控制^[34]。通过在液晶中掺杂偶氮苯,在适当的光照射下,偶氮苯的异构化可以改变光子带隙的节距长度,因此实现了光子带隙的可逆调谐^[35-36]。

3.1 光照引起的带隙蓝移

Liu 等^[37]通过将光活性偶氮苯衍生物、光惰性向列型液晶和手性掺杂剂均匀混合,证明了蓝相液晶的三维光子晶体的光学可切换带隙。在蓝相中添加棒状反式的偶氮苯衍生物,稳定了蓝相,并增加了蓝相的晶格间距。在连续的蓝色激光照射下,随着偶氮苯的光异构化的进行,蓝相的反射色在 20 s 内由红-黄变为绿色,如图 5 所示。通过 Kössel 衍射证实了蓝相的晶格收缩,其晶格常数随着照射时间的增加而降低。但是蓝相血小板织构的结构域大小和构象在激光照射下没有变化。随后使用绿色激光照射可以诱导偶氮苯逆向异构化,使蓝相光子带隙能够快速恢复。通过利用两种波长激光的交替辐照诱导偶氮苯的可逆异构化,有效地实现了全光学调制蓝相光子带隙。但

是该报告中的调整范围仅限于几十纳米,蓝相液晶血小板织构的反射色仅从红色变为绿色,这是其存在的局限性。

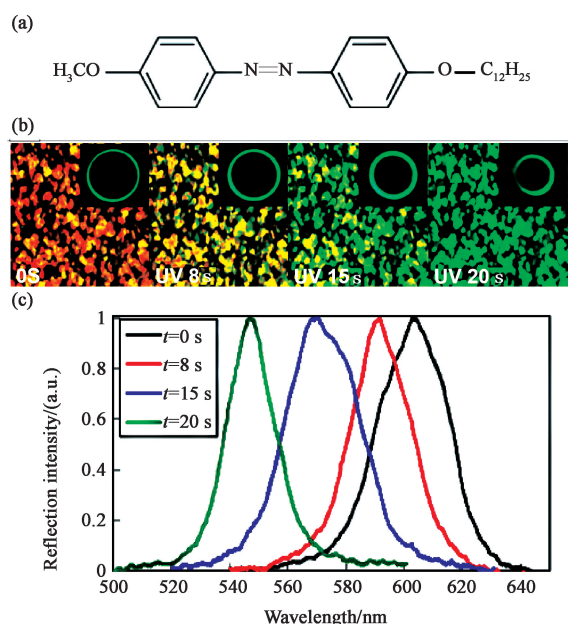


图5 (a)偶氮苯分子(M12C)的分子结构;(b)光诱导BP的带隙蓝移;(c)BP在不同光照时间下的反射光谱^[37]。

Fig.5 (a) Molecular structure of azobenzene molecule (M12C); (b) Photoinduced band gap blue shift of BP; (c) BP reflectance spectrum at different illumination times^[37].

基于特殊结构的二聚体稳定蓝相的能力和偶氮苯可逆光异构化的光学性质,Chen等^[38]合成了两个系列的偶氮苯二聚体,如图6(a)所示。由于奇数间隔基的偶氮苯二聚体具有弯曲的结构并显示出较大的柔电效应,因此两者对蓝相的温域范围均起到了一定的拓宽作用。更重要的是,在引入偶氮苯二聚体后,当被光照射时,偶氮苯的异构化会导致偶氮苯二聚体的刚性部分发生弯曲^[39],这既影响了混合物的分子顺序,又影响了混合物的“有效”螺旋扭转能力^[40],导致了BP I的双扭曲圆柱结构的收缩和晶格常数的降低。因此可以通过紫外光和可见光有效且可逆地控制BP I的布拉格反射,将BP I的颜色从红色调整为蓝色,如图6(b)所示。此外,该偶氮苯二聚体的异构化在紫外线照射下将会导致BPI转变为胆甾相。这为设计可用于蓝相液晶的光敏性分子提供了新的方向。

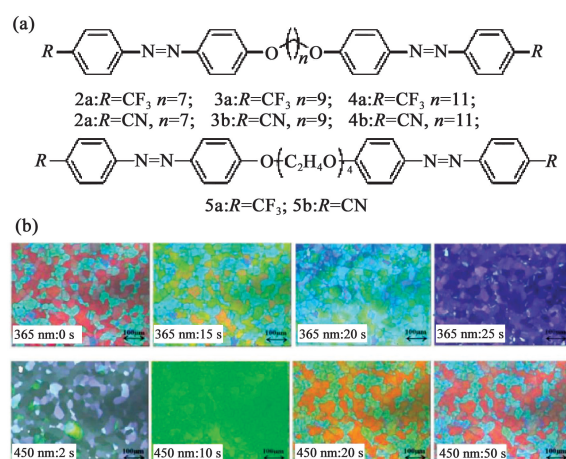


图6 (a)偶氮苯二聚体分子结构;(b)光诱导BP的可逆带隙蓝移^[38]。

Fig.6 (a) Molecular structure of azobenzene dimer; (b) Photoinduced reversible band gap blue shift of BP^[38].

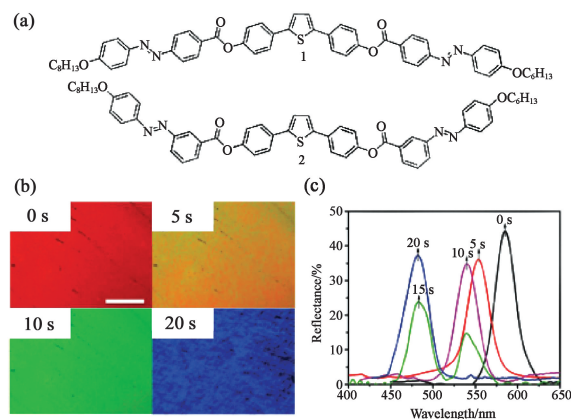


图7 (a)V形和W形的偶氮苯分子结构;(b)光诱导的等温相变与带隙蓝移^[41]; (c)相应的反射光谱。

Fig.7 (a) V-shaped and W-shaped azobenzene molecular structure; (b) Photoinduced isothermal phase transition and band gap blue shift^[41]; (c) Corresponding reflection spectra.

2018年,Wang等^[41]通过在偶氮苯刚性臂上的不同取代,合成出了表现明显的介晶行为的V形和W形分子构型的偶氮苯官能化弯曲形分子,如图7(a)所示。V形化合物在光致异构化作用下通过弯曲分子构型的刚性臂而变成W型,从而使液晶分子和偶氮苯分子之间的非共价分子间相互作用逐渐减弱,调节了液晶混合物的“有效”螺旋扭曲力并改变其双扭曲圆柱结构,导致BPI的

体心立方结构变形。在偏光显微镜下表现为织构颜色从红色连续变为绿色,当变形达到破坏体心立方晶格平稳状态的程度时,即会发生从 BP I 到简单立方结构 BP II 的等温相变,织构颜色也会突然变为蓝色,如图 7(b)所示。在可见光照射或热处理之后,可恢复为初始状态,具有一定的可逆性和可重复性。而对于具有 W 形分子构型的化合物,可以从简单立方可逆转换为体心立方。并且 V 形分子构型的偶氮苯分子能够稳定 BPI,而 W 形衍生物则倾向于稳定 BP II。

3.2 光照引起的带隙红移

通过掺杂偶氮苯实现了蓝相的光可切换带隙,但是,光子带隙的可调范围较窄。Lin 等^[42]设计合成了具有两个偶氮键的轴向手性偶氮苯分子,实现了蓝相液晶光子带隙的广泛光学调谐,掺杂所得的蓝相在可见光区域跨越蓝色、绿色和红色

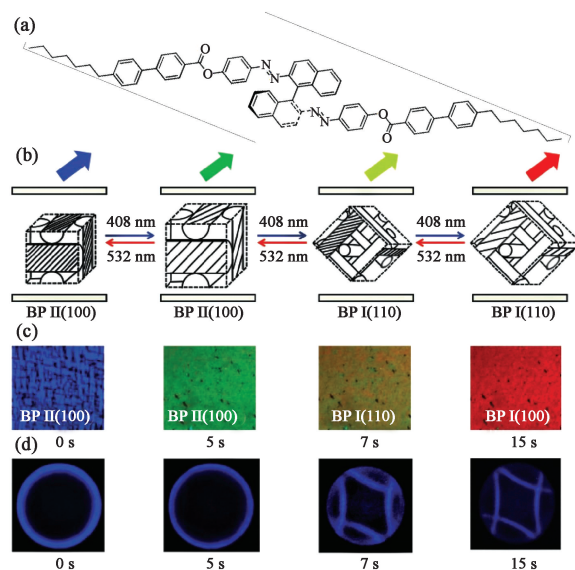


图 8 全可见光范围的光诱导 BP 带隙红移。(a) 光驱动轴向手性偶氮苯开关分子结构;(b) 光诱导 BP 带隙位移的结构转变示意图;(c) 408 nm 光照射下引起的 BP 反射变化;(d) 相应的 Kossel 衍射图^[42]。

Fig.8 Photoinduced BP band gap redshift in the full visible range. (a) Molecular structure of optically driven axial chiral azobenzene switch; (b) Schematic diagram of the structural transition of light-induced BP band gap shift; (c) BP reflection change caused by 408 nm light; (d) Corresponding Kossel diffraction pattern^[42].

色波长,显示出光诱导的空前可逆的光子带隙调谐范围,如图 8 所示。这主要是由于光异构化时的几何构型的变化会降低蓝相的手性,有助于蓝相晶格尺寸的变大,使其光子带隙发生红移。并且随着紫外光辐照时间的延长,蓝相手性不断降低,引发了从 BP II 到 BP I 的等温相变,晶格方向从 BP II 的(100)变为 BP I 的(110),而反射波长的从 520 nm 不连续变为 575 nm。之后进一步照射,仍可以在 BPI 观察到光子带隙的红移。停止辐照后,除了偶氮苯分子朝其初始构型非常缓慢地热弛豫之外,选择性反射的波长不会改变,在 532 nm 的光照下快速反应,恢复到初始状态。该成果在开发光驱动且具有适用于全光器件应用的定制特性的手性分子开关上起到了至关重要的作用。

虽然对蓝相的光子带隙已经实现了宽光学调谐,但在光诱导带隙移动的同时,也会导致蓝相产生相变。Jin 等^[43]采用一种新型的氢键合手性偶氮苯分子,如图 9(a)所示,实现了在单个稳定蓝相中的宽光学调谐范围。随着紫外光照射时间的增加,光诱导反式-顺式异构化增加了蓝相的双扭

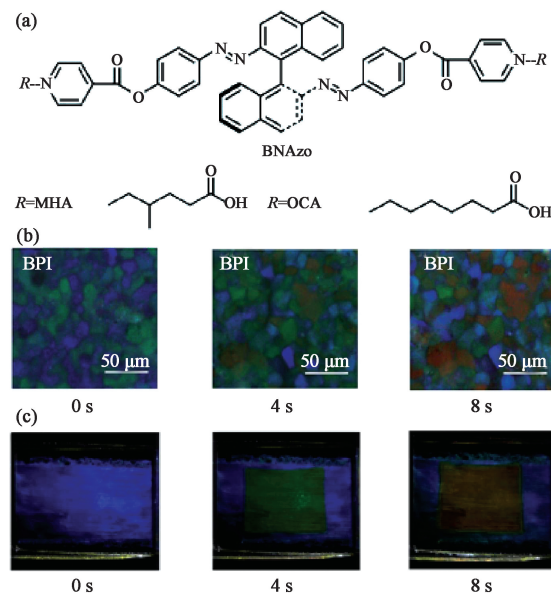


图 9 (a) 氢键合手性偶氮苯分子结构;(b) 365 nm 紫外光照射下的显微织构变化;(c) 相应的宏观照片^[43]。

Fig.9 (a) Molecular structure of hydrogen-bonded chiral azobenzene; (b) Micro-texture changes under 365 nm ultraviolet light; (c) Corresponding macro photo^[43].

曲结构的晶格常数,在偏光显微镜下观察到蓝色、绿色和红色的蓝相血小板结构,如图9(b)所示。其反射波长从473 nm连续变化至642 nm,根据蓝相液晶反射波长的温度依赖性,确认了在光诱导过程中不存在BP II,由于蓝相的手性较高,即使在紫外光照射下降低了手性,也不会发生从BP I到胆甾相的转变,证明了光诱导的带隙移动仅在稳定的BP I中发生。该项发现为设计适合光学寻址蓝相显示器和其他光学设备应用的手性自组装固态材料提供了一种新的方法。

4 光致图案

蓝相液晶由于其光学各向同性的特性而不存在取向,但最近的一些报道中,通过摩擦处理基材表面得到了一个均匀排列的BP II结构域,从而获得较窄的反射带宽度、较强的反射系数和更好的电光性能^[44]。但是BP II的温域范围较窄,而摩擦处理对BP I的排列影响不大,这限制了其实际应用。Zheng等^[45]结合光取向和光掩模技术得到了具有交替的均匀和随机取向的蓝相晶格区域

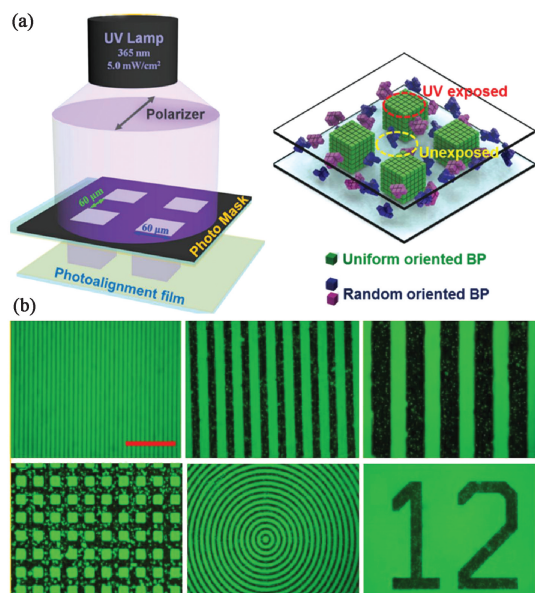


图10 (a)光对准实现BP软晶格的均匀和随机晶格取向模式;(b)光取向和光掩模技术形成的图案^[45]。

Fig.10 (a)Light alignment realizes uniform and random lattice orientation mode of BP soft lattice; (b) Patterns formed by light orientation and photomask technology^[45].

的各种光诱导微图案。其基本原理是紫外线的照射下,暴露区域的立方蓝相的晶体学取向是均匀的,而在未暴露区域呈现出随机的取向,如图10(a)所示。如果在一个基板上执行图案化的光取向处理,则可以获得许多令人满意的均匀晶体取向图案,包括方形、长条形和字符等,如图10(b)所示。蓝相液晶的软物质特性使它们对各种外部刺激的响应能力随需应变。因此,微图案可以通过无偏振紫外光照射和电场刺激的联合作用进行擦除,再经不同形状光掩模的偏振紫外光照射和电场刺激的组合恢复为初始图案。这项工作拓宽了蓝相液晶的应用范围,并为其他柔软的有机和无机材料的晶体取向的可控性提供了重要的指导。

相较于BP I的体心立方晶格,BP II的简单立方晶格具有更好的刺激响应性,操纵顺应性以及在实际应用中更令人满意的光子性能^[46-47]。因此,Zhou等^[48]结合多面体低聚硅氧烷(POSS)在稳定立方蓝相方面的优势,将光敏偶氮苯基团通过硫醇-烯点击反应接枝到POSS的8个顶点,合成了分子开关功能化的纳米粒子,该分子对BP II的

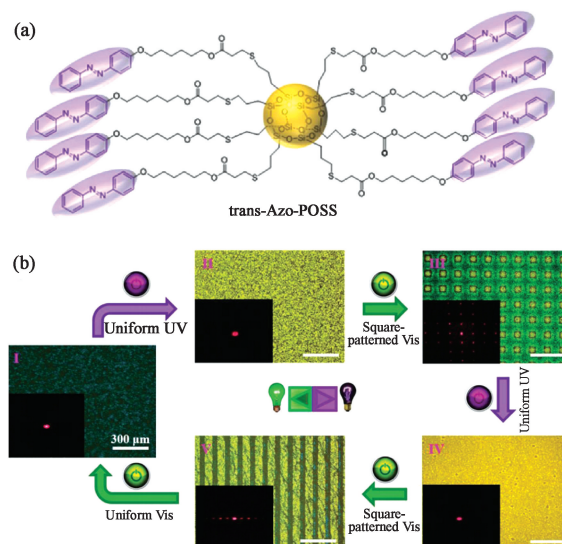


图11 (a)光敏偶氮-POSS纳米粒子分子结构;(b)在紫外光与可见光交替照射下,制造包含BP II和N*的双相微图案^[48]。

Fig.11 (a)Molecular structure of photosensitive Azo-POSS nanoparticles; (b) Under the alternate irradiation of ultraviolet light and visible light, a dual-phase micro pattern containing BP II and N* is produced^[48].

简单立方晶格具有显著的稳定作用,如图 11(a)所示。由于该纳米粒子的光异构化性质,在紫外线或可见光照射下其整体几何形状和尺寸会发生可逆改变,这不可避免地影响了周围液晶分子的排列,并依靠蓝相材料的“软”特性,扩散到整个样品中,从而进一步导致立方 BP II 的晶格常数的伸长以及 BP II 和 N^* 相之间的可逆转变。利用这种能力制造了包含 BP II 和 N^* 相的两个明确定义区域的双相微图案。通过周期性的二元正方形光掩模,以 532 nm 的可见光照射初始为 N^* 相的样品,从而产生周期性的位于 BP II “海”中的正方形 N^* 相“岛”,这种方形微图案可以通过均匀的紫外线照射来擦除,并通过随后的光刻技术将其重写为任意图案,如图 11(b)所示。此外,用紫外光照射后再用可见光刺激来替换图案中的 BP II 和 N^* 相区,实现了产生互补的双相微图案的可能性。此项成果对于促进和扩大 BP II 的应用潜力至关重要,为具有刺激响应性的软晶体在晶体学和光子学中的应用开辟了广阔的途径。

5 总结与展望

本文介绍了蓝相液晶材料在光刺激响应方面的研究进展,主要包括光诱导蓝相的等温相变、光子带隙位移和光致图案。通过合理的分子设计,得到具有不同功能特性的光敏分子,其中具有光异构化性能的偶氮苯基团最常被设计使用到这些分子中。将这些合成的光敏分子掺杂进蓝相液晶主体中,获得了在光刺激下具有不同响应方式的智能蓝相液晶材料。光响应蓝相液晶相较于其他刺激响应方式,如电响应、湿

度响应和压力响应等,其利用的光能具有安全、清洁的优势,并且可以实现远程控制,能够更迅速精确地进行调节控制。这种光响应蓝相材料还具备蓝相主体的特殊性能,如响应时间快、无需取向和准光学各向同性等。此外,它的选择性反射、晶格取向和晶体结构可以很容易地进行调制,这都能够极好地满足各种光子材料、电光器件和光学传感器等所需的性能^[49-53]。其作为具有自组装能力的三维光子晶体,可以被用于各种光子应用,例如可调谐无镜激光、分子开光、可控相位光栅,可调谐滤色器和光寻址显示器等^[54-56]。对于光诱导蓝相相变的研究,有助于我们深入了解蓝相液晶的形成机理,进一步拓宽蓝相可应用的领域。

尽管近些年来,光响应蓝相液晶已经取得了重大进展,但在制备及实际应用方面仍然存在许多挑战。首先,在拓宽蓝相的温域问题方面,虽然国内外的研究人员已经做了许多的研究工作,并取得了突破性进展,光响应蓝相主要是采用弯曲分子、二聚体结构和氢键液晶等特殊分子结构来达到稳定蓝相和拓宽蓝相温域的目的,但这些方法都存在着一定的局限性,限制了这类材料的应用开发。其次,对于光刺激响应的蓝相材料的研究仍然处于初级阶段,其研究暂时还局限于材料本身,而有关于其应用研究的报道极少。但展望未来,将光响应蓝相材料与纳米科技等不同的领域相结合,从而设计和制备出具有高灵敏度和超快响应性的材料,将为蓝相材料在软物质、晶体学、光电子学和动态光子学领域中的应用发展提供极大动力,并促进人们对于蓝相的基础研究和技术探索的广泛关注。

参 考 文 献:

- [1] REINITZER F. Contributions to the knowledge of cholesterol [J]. *Liquid Crystals*, 1989, 5(1): 7-18.
- [2] GRAY G W. The mesomorphic behaviour of the fatty esters of cholesterol [J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1956; 3733-3739.
- [3] COATES D, GRAY G W. Optical studies of the amorphous liquid-cholesteric liquid crystal transition: the "blue phase" [J]. *Physics Letters A*, 1973, 45(2): 115-116.
- [4] ARMITAGE D, PRICE F P. Calorimetry of liquid crystal phase transitions [J]. *Journal De Physique Colloques*, 1975, 36(C1): C1-133-C1-136.
- [5] SAUPE A. On molecular structure and physical properties of thermotropic liquid crystals [J]. *Molecular Crystals*, 1969, 7(1): 59-74.
- [6] MEIBOOM S, SETHNA J P, ANDERSON P W, et al. Theory of the blue phase of cholesteric liquid crystals [J].

- Physical Review Letters*, 1981, 46(18): 1216-1219.
- [7] WANG L, LI Q. Stimuli-directing self-organized 3D liquid-crystalline nanostructures: From materials design to photonic applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(1): 10-28.
- [8] 刘桢,沈冬,王骁乾,等.蓝相液晶材料与光子学器件研究进展[J].*液晶与显示*, 2017, 32(5): 325-338.
LIU Z, SHEN D, WANG X Q, *et al.* Progresses on the researches of blue phase liquid crystal materials and photonic devices [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2017, 32(5): 325-338. (in Chinese)
- [9] KUTNJAK Z, GARLAND C W, PASSMORE J L, *et al.* Supercritical conversion of the third blue phase to the isotropic phase in a highly chiral liquid crystal [J]. *Physical Review Letters*, 1995, 74(24): 4859-4862.
- [10] KIKUCHI H. Liquid crystalline blue phases [M]//KATO T. *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007: 99-117.
- [11] MEMMER R. Computer simulation of chiral liquid crystal phases VIII. Blue phases of the chiral Gay-Berne fluid [J]. *Liquid Crystals*, 2000, 27(4): 533-546.
- [12] MEIBOOM S, SAMMON M, BRINKMAN W F. Lattice of disclinations; the structure of the blue phases of cholesteric liquid crystals [J]. *Physical Review A*, 1983, 27(1): 438-454.
- [13] CHEN Y, WU S T. Electric field-induced monodomain blue phase liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(17): 171110.
- [14] BUKUSOGLU E, MARTINEZ-GONZALEZ J A, WANG X G, *et al.* Strain-induced alignment and phase behavior of blue phase liquid crystals confined to thin films [J]. *Soft Matter*, 2017, 13(47): 8999-9006.
- [15] WANG M, ZOU C, SUN J, *et al.* Asymmetric tunable photonic bandgaps in Self-organized 3D nanostructure of polymer-stabilized blue phase I modulated by voltage polarity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(46): 1702261.
- [16] BISOYI H K, LI Q. Light-directing chiral liquid crystal nanostructures: from 1D to 3D [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(10): 3184-3195.
- [17] CAO W Y, MUÑOZ A, PALFFY-MUHORAY P, *et al.* Lasing in a three-dimensional photonic crystal of the liquid crystal blue phase II [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 111-113.
- [18] COLES H, MORRIS S. Liquid-crystal lasers [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(10): 676-685.
- [19] YANG J J, ZHAO W D, HE W L, *et al.* Liquid crystalline blue phase materials with three-dimensional nanostructures [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(43): 13352-13366.
- [20] LIU C K, HUANG W L, FUH A Y G, *et al.* Binary cholesteric/blue-phase liquid crystal textures fabricated using phototunable chirality in azo chiral-doped cholesteric liquid crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(10): 103114.
- [21] RAHMAN M A, SAID S M, YAMANA I, *et al.* Effects of host liquid crystal composition on the stability of liquid crystalline blue phases [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2015, 608(1): 82-90.
- [22] MALIK P, YADAV S, KHUSHBOO. Textural, phase transition and electro-optic studies of polymer-stabilized blue phase liquid crystals [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1188: 51-56.
- [23] VIJAYARAGHAVAN R K, ABRAHAM S, RAO D S S, *et al.* Light induced generation of stable blue phase in photoresponsive diphenylbutadiene based mesogen [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(16): 2796-2798.
- [24] DAVIS R, DAS S, GEORGE M, *et al.* Intramolecular charge transfer and photochemical isomerization in donor/acceptor-substituted butadienes [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(19): 4790-4798.
- [25] KIM D Y, LEE S A, KIM H, *et al.* An azobenzene-based photochromic liquid crystalline amphiphile for a remote-controllable light shutter [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(55): 11080-11083.
- [26] CHANISHVILI A, CHILAYA G, PETRIASHVILIG, *et al.* *Trans-cis* isomerization and the blue phases [J]. *Physical Review E*, 2005, 71(5): 051705.
- [27] WANG L, HE W L, XIAO X, *et al.* Hysteresis-free blue phase liquid-crystal-stabilized by ZnS nanoparticles [J]. *Small*, 2012, 8(14): 2189-2193.
- [28] ZHENG Z G, SHEN D, HUANG P. Wide blue phase range of chiral nematic liquid crystal doped with bent-shaped molecules [J]. *New Journal of Physics*, 2010, 12(11): 113018.

- [29] GIM M J, HUR S T, PARK K W, *et al.* Photoisomerization-induced stable liquid crystalline cubic blue phase [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(80): 9968-9970.
- [30] WU Y P, WU S, TIAN X J, *et al.* Photoinduced reversible gel-sol transitions of dicholesterol-linked azobenzene derivatives through breaking and reforming of van der Waals interactions [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(2): 716-721.
- [31] NAKATA M, TAKANISHI Y, WATANABE J, *et al.* Blue phases induced by doping chiral nematic liquid crystals with nonchiral molecules [J]. *Physical Review E*, 2003, 68(4): 041710.
- [32] YIN L C, WU Y P, GAO J G, MA J J, *et al.* Optically binary liquid crystalline blue phases induced by one-armed cholesterol-linked azobenzene molecules [J]. *Soft Matter*, 2015, 11(30): 6145-6151.
- [33] KIM D Y, LEE S A, PARK M, *et al.* Remote-controllable molecular knob in the mesomorphic helical superstructures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(24): 4242-4251.
- [34] CHOI S S, MORRIS S M, HUCK W T S, *et al.* Electrically tuneable liquid crystal photonic bandgaps [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(38/39): 3915-3918.
- [35] WHITE T J, BRICKER R L, NATARAJAN L V, *et al.* Phototunable azobenzene cholesteric liquid crystals with 2000 nm range [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(21): 3484-3488.
- [36] HROZHYK U A, SERAK S V, TABIRYAN N V, *et al.* Photoinduced isotropic state of cholesteric liquid crystals: novel dynamic photonic materials [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(20): 3244-3247.
- [37] LIU H Y, WANG C T, HSU C Y, *et al.* Optically tuneable blue phase photonic band gaps [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(12): 121103.
- [38] CHEN X W, WANG L, LI C Y, *et al.* Light-controllable reflection wavelength of blue phase liquid crystals doped with azobenzene-dimers [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(86): 10097-10099.
- [39] HENZL J, MEHLHORN M, GAWRONSKI H, *et al.* Reversible *cis-trans* isomerization of a single azobenzene molecule [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(4): 603-606.
- [40] WEN Y, ZHENG Z G, WANG H F, *et al.* Photoinduced phase transition behaviours of the liquid crystal blue phase doped with azobenzene bent-shaped molecules [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(4): 509-514.
- [41] WANG M, HU W, WANG L, *et al.* Reversible light-directed self-organized 3D liquid crystalline photonic nanostructures doped with azobenzene-functionalized bent-shaped molecules [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(29): 7740-7744.
- [42] LIN T H, LI Y N, WANG C T, *et al.* Red, green and blue reflections enabled in an optically tunable self-organized 3D cubic nanostructured thin film [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(36): 5050-5054.
- [43] JIN O Y, FU D W, WEI J, *et al.* Light-induced wide range color switching of liquid crystal blue phase doped with hydrogen-bonded chiral azobenzene switches [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(54): 28597-28600.
- [44] KIM K, HUR S T, KIM S, *et al.* A well-aligned simple cubic blue phase for a liquid crystal laser [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(21): 5383-5388.
- [45] ZHENG Z G, YUAN C L, HU W, *et al.* Light-patterned crystallographic direction of a self-organized 3D soft photonic crystal [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(42): 1703165.
- [46] YOSHIDA H, ANUCHA K, OGAWAY, *et al.* Bragg reflection band width and optical rotatory dispersion of cubic blue-phase liquid crystals [J]. *Physical Review E*, 2016, 94(4): 042703.
- [47] CHOI H, HIGUCHI H, KIKUCHI H, *et al.* Fast electro-optic switching in liquid crystal blue phase II [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(13): 131905.
- [48] ZHOU K, BISOYI H K, JIN J Q, *et al.* Light-driven reversible transformation between self-organized simple cubic lattice and helical superstructure enabled by a molecular switch functionalized nanocage [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1800237.
- [49] LI Y, HUANG S J, ZHOU P C, *et al.* Polymer-stabilized blue phase liquid crystals for photonic applications [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2016, 1(8): 1600102.
- [50] YOKOYAMA S, MASHIKO S, KIKUCHI H, *et al.* Laser emission from a polymer-stabilized liquid-crystalline blue phase [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(1): 48-51.
- [51] STRATFORD K, HENRICH O, LINTUVUORI J S, *et al.* Self-assembly of colloid-cholesteric composites pro-

- vides a possible route to switchable optical materials [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 3954.
- [52] BUKUSOGLU E, WANG X G, MARTINEZ-GONZALEZ J A, *et al.* Stimuli-responsive cubosomes formed from blue phase liquid crystals [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(43): 6892-6898.
- [53] 马红梅,孙玉宝.蓝相液晶的旋光特性与消除 [J].*液晶与显示*,2018,33(2):101-108.
MA H M, SUN Y B. Optical rotatory of blue phase liquid crystal and its elimination [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2018, 33(2): 101-108. (in Chinese)
- [54] WANG M, ZOU C, LI C Y, *et al.* Bias-polarity dependent bidirectional modulation of photonic bandgap in a nanoengineered 3D blue phase polymer scaffold for tunable laser application [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(16): 1800409.
- [55] YAN J, LI Y, WU S T. High-efficiency and fast-response tunable phase grating using a blue phase liquid crystal [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(8): 1404-1406.
- [56] KIM D Y, LEE S A, KANG D G, *et al.* Photoresponsive carbohydrate-based giant surfactants: automatic vertical alignment of nematic liquid crystal for the remote-controllable optical device [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(11): 6195-6204.

作者简介:



崔化若(1995—),男,河北唐山人,硕士研究生,2018年于中北大学获得学士学位,主要从事液晶器件和蓝相液晶的研究。E-mail:15513093692@163.com



赵东宇(1976—),女,内蒙古根河人,副教授,2009年于北京科技大学获得博士学位,主要从事液晶取向、发光液晶材料与器件、液晶复合材料等领域的研究。E-mail: zhaodongyu@buaa.edu.cn