

## 胆甾相液晶结构色的光调控

刘晓珺<sup>a</sup> 秦朗<sup>a</sup> 詹媛媛<sup>b</sup> 陈萌<sup>c</sup> 俞燕蕾<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup> 复旦大学 材料科学系 聚合物分子工程国家重点实验室 上海 200433)

<sup>b</sup> 华南师范大学 华南先进光电子研究院 响应型材料与器件集成国际联合实验室 广州 510006)

<sup>c</sup> (复旦大学 材料科学系 上海 200433)

**摘要** 胆甾相液晶是一类具有周期性螺旋超结构的软光子晶体, 能够选择性地反射不同波长的光产生结构色. 在向列相液晶中掺杂光响应手性分子是制备光响应胆甾相液晶的普遍方法. 在外界光源的刺激下, 光响应手性分子的空间结构改变, 诱导螺旋超结构的螺距发生变化, 从而调控胆甾相液晶的结构色, 因此光响应胆甾相液晶在滤光器、传感器、可调光学激光器和动态显示等领域具有广阔的应用前景. 总结了不同光响应手性分子构筑的胆甾相液晶体系, 分析了手性分子结构设计对胆甾相液晶结构色调控的影响, 最终讨论了光响应胆甾相液晶目前面临的挑战以及未来的发展方向.

**关键词** 胆甾相液晶; 光响应手性分子; 结构色; 螺旋超结构; 偶氮苯

## Phototuning of Structural Colors in Cholesteric Liquid Crystals

Liu, Xiaojun<sup>a</sup> Qin, Lang<sup>a</sup> Zhan, Yuanyuan<sup>b</sup> Chen, Meng<sup>c</sup> Yu, Yanlei<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup> Department of Materials Science, State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433)

<sup>b</sup> South China Academy of Advanced Optoelectronics, SCNU-TUE Joint Lab of Device Integrated Responsive Materials (DIRM), South China Normal University, Guangzhou 510006)

<sup>c</sup> Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** Cholesteric liquid crystals (CLCs) are a kind of intriguing soft photonic crystal materials, in which the orientation of LC molecules varies in a helical fashion, and selectively reflect light, known as structural color, according to Bragg's law. Moreover, the structural color determined by the pitch length of the helices in CLCs can be tuned owing to the dynamic control of inherent self-organized helical superstructures in response to external stimuli. Currently, light-driven CLCs have attracted extensive interest because light, compared to other stimuli, has unique advantages of remote, temporal, local and spatial manipulation. Such elegant systems are generally formulated by doping light-driven chiral switches, mainly consisting of chiral centers and photoswitches, into a nematic LC host. The chiral centers are able to twist the nematic LC host into helical superstructures, which is represented by helical twisting power (HTP). The photoswitches undergo configurational changes upon photoisomerization, leading to the variation in HTP and the pitch length of the helices, and consequently tune the structural color of the CLCs. These light-driven CLCs provide opportunities for various photonic applications such as tunable filters, sensors, tunable optical lasers, and optically addressed displays. In this review, we summarize diverse light-driven CLC systems according to the type of the photoswitch in doped chiral switches. Azobenzene- and motor-based chiral switches usually have high HTP and large variation in HTP, which enables the tuning range of the resultant CLC to cover visible spectrum. Besides, chiral switches based on dithienylethenes have also been synthesized and utilized to tune the reflection of the CLC across red, green and blue colors that remain unchanged in darkness even after one week because of the excellent thermal stability of dithienylethenes. Chiral switches based on dicyanoethene are used to construct an optically tunable reflective-photoluminescent CLC system. Importantly, the design of the light-driven chiral switches is analyzed in detail to reveal the structure-property correlation. Potential and demonstrated practical applications of light-driven CLCs are discussed, and forecast of existing challenges and opportunities in CLC systems are concluded.

**Keywords** cholesteric liquid crystal; light-driven chiral switch; structural color; helical superstructure; azobenzene

\* E-mail: ylyu@fudan.edu.cn

Received April 9, 2020; published May 9, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51903053, 21734003, 51721002), the National Key R&D Program of China (No. 2017YFA0701302), the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (No. 2017-01-07-00-07-E00027), and the China Postdoctoral Science Foundation (Nos. 2019T120300, 2018M641923).

项目受国家自然科学基金项目(Nos. 51903053, 21734003, 51721002)、国家重点研发计划(No. 2017YFA0701302)、上海市教育委员会创新计划(No. 2017-01-07-00-07-E00027)和中国博士后科学基金(Nos. 2019T120300, 2018M641923)资助。

## 1 引言

自然界中,绝大多数生物通过反射不同波长的光来展示丰富的色彩并传递信息<sup>[1-3]</sup>。除了广泛存在的染料色外,由周期性结构产生的结构色也受到大自然的“青睐”,存在于动植物或矿物中,例如蝴蝶翅膀、孔雀羽毛、甲壳虫的外骨骼、变色龙的皮肤、植物果实和蛋白石等<sup>[4-10]</sup>。除此之外,动物的伪装、恐吓、求偶、猎食等行为还时常伴随着自身颜色的变化。例如, Milinkovitch 等<sup>[11]</sup>报道了一种变色龙,它们在感知周围环境之后,快速调节皮肤表面真皮色素细胞的鸟嘌呤光子纳米晶体,改变皮肤颜色以达到伪装的效果。20世纪80年代初, Yablonovitch 和 John<sup>[12,13]</sup>分别独立提出光子晶体的概念:介电常数(折射率)在空间上呈周期性变化的结构。周期性结构产生光子禁带(Photonic bandgap),使特定波长的光无法通过而被反射<sup>[14-16]</sup>。由光子晶体反射所产生的结构色饱和度高、色泽绚丽且不易褪色。受大自然启发,研究者们利用响应性材料制备光子晶体,不仅得到所需的结构色,还能在多种外界刺激下调控其颜色<sup>[17-29]</sup>。

胆甾相液晶(Cholesteric liquid crystal)又称为手性向列相液晶,是一种具有周期性螺旋超结构的“软”光子晶体<sup>[30,31]</sup>。胆甾相液晶中分子自组装排成层状,层内分子沿一定方向平行排列;相邻两层之间的分子沿着层的法线方向旋转一定的角度,形成具有周期性的螺旋超结构。螺距(Pitch,  $p$ )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  $360^\circ$  的层间距。周期性的螺旋超结构赋予了胆甾相液晶独特的光学性能,即胆甾相液晶可以选择性地反射与自身螺旋结构方向相同的圆偏振光<sup>[32,33]</sup>。依据布拉格反射定律,  $\lambda = np$  ( $n$  为液晶基体的平均折射率),反射波长( $\lambda$ )与螺旋超结构的螺距( $p$ )直接相关。当反射波长位于可见光波长范围时,可以观察到明亮的结构色。

作为液晶家族中的一员,胆甾相液晶兼具类似晶体的有序结构和液体的流动性,同时由于其分子间存在协同作用,使得胆甾相液晶对外界刺激极为敏感,是制备刺激响应性光子晶体的理想材料<sup>[34-36]</sup>。相较于电场、磁场、温度、湿度、pH、机械力等多种外界刺激,光刺激由于清洁无污染、可远程定点操控等特点而独具优势,因此光响应性胆甾相液晶受到研究者的广泛关注<sup>[37-40]</sup>。在外界光源的刺激下,光响应胆甾相液晶的螺距发生改变,反馈以结构色的变化,在滤光器、传感器、可调光学激光器和动态显示等领域具有广泛的应用前景<sup>[41-46]</sup>。本文主要介绍了近年来光响应胆甾相液晶的发展,分析了不同类型的光响应手性分子结构与胆甾相液晶结构色调控之间的关系,讨论了光响应胆甾相液晶的潜在应用,总结了目前面临的挑战以及未来的发展方向。

## 2 光响应胆甾相液晶

在向列相液晶中加入光响应手性分子是制备光响应胆甾相液晶常用的方法(图 1)<sup>[47]</sup>。光响应手性分子化学结构中需包含有两个重要组成部分,一个是手性中心,另一个是光响应基团(光开关, Photoswitch)。手性中心将分子手性传递到向列相液晶中,诱导体系自组装形成螺旋超结构。光响应基团在特定波长光的刺激下发生光致异构化反应,改变手性分子的空间结构,从而改变胆甾相液晶的螺距及其反射波长。

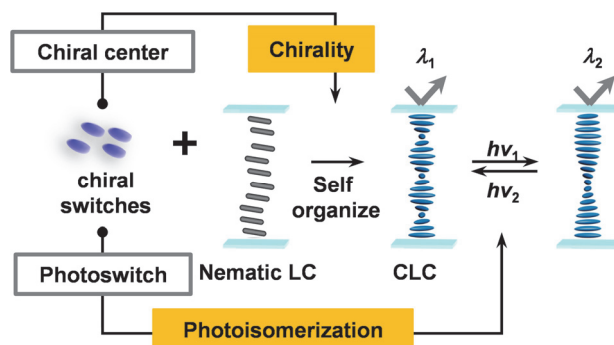


图 1 光响应手性分子调控胆甾相液晶螺距的原理示意图  
Figure 1 Schematic illustration showing the mechanism of pitch tuning in cholesteric liquid crystals (CLCs) induced by light-driven chiral switches

螺旋扭曲力(HTP, Helical twisting power,  $\beta$ )及其变化值( $\Delta$ HTP)是衡量光响应手性分子性能的重要参数。螺旋扭曲力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,与胆甾相液晶螺旋超结构的螺距直接相关,  $\beta = (pc)^{-1}$ , 其中  $c$  为手性分子的掺杂浓度。螺旋扭曲力的变化值代表光响应手性分子调控胆甾相液晶螺旋超结构变化的能力,与手性分子空间结构的变化程度直接相关,决定了螺距的变化范围。依据上述公式  $\lambda = np$  和  $\beta = (pc)^{-1}$ , 可以知道在外界光源的刺激下,若光响应手性分子的螺旋扭曲力增大,则胆甾相液晶螺旋超结构的螺距减小,反射波长蓝移;若螺旋扭曲力减小,则螺距增大,反射波长红移。目前,用于制备光响应胆甾相液晶的手性分子主要包括偶氮苯类、二芳基乙烯类、分子马达类以及乙烯腈类等。下面将分别介绍这几类手性分子及其光响应胆甾相液晶结构色的调控。

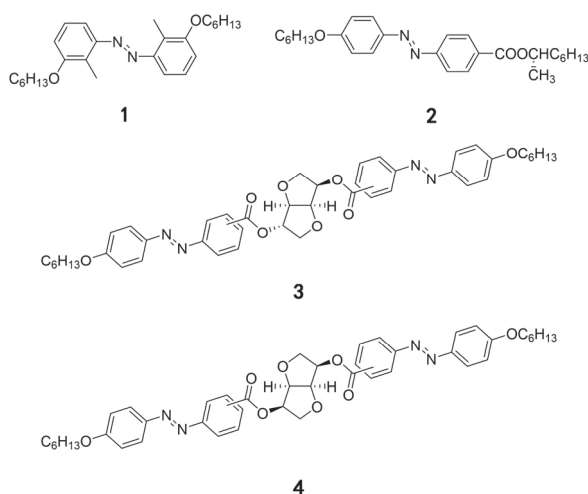
## 3 偶氮苯类光响应胆甾相液晶

自 1971 年, Sackmann 等<sup>[48]</sup>首次将含有偶氮苯基团的手性分子掺入向列相液晶中,实现了胆甾相液晶螺距的光调控以来,基于偶氮苯类手性分子调控胆甾相液晶螺距的研究不断发展。含有偶氮苯结构单元的手性分子有着得天独厚的优势:其一,偶氮苯 *trans*-异构体为棒状结构,与液晶分子中的刚性基元结构相似,与液晶基体相容性高;其二,偶氮苯的 *cis*-异构体为弯曲结构,当发生 *trans-cis* 异构化时,偶氮苯由棒状的 *trans*-异构

体转变为弯曲状的 *cis*-异构体, 分子形状产生巨大变化; 其三, 偶氮苯两种异构体能够在不同波长光的刺激下可逆转变. 因此, 偶氮苯类手性分子常被用于调控胆甾相液晶的螺旋超结构.

Ichimura 等<sup>[49]</sup>合成了一系列苯环上取代基位置不同的偶氮苯衍生物, 并研究了这些化合物对胆甾相液晶螺旋超结构的调控. 相较于 3 和 3' 位置被取代的偶氮苯, 4 和 4' 位置被取代的偶氮苯光致异构化引起胆甾相液晶反射波长变化的程度更大, 且光诱导胆甾相液晶螺距的缩小或增大主要取决于不同异构体的空间结构. 例如, 与一般偶氮苯异构化前后引起的螺旋扭曲力变化趋势相反, 手性分子 **1** 发生 *trans-cis* 异构化时, 胆甾相液晶的螺距缩小, 反射波长蓝移. 这是由于其 *cis*-异构体更接近棒状结构, 稳定液晶分子的排列, 表现出比 *trans*-异构体高的螺旋扭曲力.

Kurihara 等<sup>[50]</sup>通过结合具有光响应的偶氮苯手性分子和非响应性的手性掺杂剂实现了光照下胆甾相液晶反射波长的双向调控. 将光响应手性分子 **2** 和非响应性手性掺杂剂 S811 或 R811 分别掺杂到向列相液晶基体 E44 中形成胆甾相液晶. 其中, 含有手性分子 **2** 和非响应性手性掺杂剂 S811 的胆甾相液晶在紫外光照射下反射波长红移; 相反, 含有手性分子 **2** 和非响应性手性掺杂剂 R811 的胆甾相液晶在紫外光的照射下反射波长蓝移.



仅含有一个偶氮苯基团的手性分子在异构化之后螺旋扭曲力变化较小, 限制了胆甾相液晶反射波长的调控范围. Kurihara 等<sup>[51]</sup>设计了含有两个偶氮苯基团的手性分子 **3** 和 **4**, 相比于只含有一个偶氮苯基团的手性分子, 手性分子 **3** 和 **4** 不仅在初始状态下具有高螺旋扭曲力, 而且光致异构化后表现出巨大的螺旋扭曲力变化. 因而只需要在向列相液晶中加入少量的 **3** 或者 **4** 就能够诱导反射波长在很宽的范围内调控. 在紫外光的照射下, 胆甾相液晶的反射颜色由蓝色变成绿色和红色, 借助不同灰阶的掩膜版液晶盒上可显示出高分辨率的 RGB 三原色区域.

上述手性分子均为四面体手性, 虽然能够诱导向列相液晶扭曲形成胆甾相, 但螺旋扭曲力普遍较低 ( $\beta < 15 \mu\text{m}^{-1}$ )<sup>[47]</sup>, 要使反射波长位于可见光范围需要掺杂大量的手性分子. 过高的手性分子浓度会引起液晶基体物理性质的改变, 甚至丧失液晶性能. 为使胆甾相液晶的反射波长在可见光范围内变化, 提高手性分子的螺旋扭曲力成为迫在眉睫的关键问题. Li 等<sup>[52]</sup>将轴手性联萘基团引入手性分子的结构中, 通过在尾端修饰长度不同的烷基链, 获得了一系列螺旋扭曲力高的光响应手性分子 **5a**~**5d**. 这些手性分子的初始螺旋扭曲力均大于  $150 \mu\text{m}^{-1}$  (mol%), 将 2.5 wt% 和 5 wt% 手性分子 **5a** 分别掺杂到向列相液晶 5CB 中, 在紫外光和可见光的照射下分别实现反射颜色在蓝色和绿色, 以及深蓝色和红色之间的可逆变化(图 2b). 随后 White 等<sup>[53]</sup>将 6 wt% 手性分子 **5d** 掺入液晶基体 1444 形成胆甾相液晶, 在紫外光的照射下, 反射波长由 600 nm 逐渐红移, 最终的调控范围超过 2000 nm, 覆盖可见光、近红外光、甚至部分短波近红外光区域(图 2c).

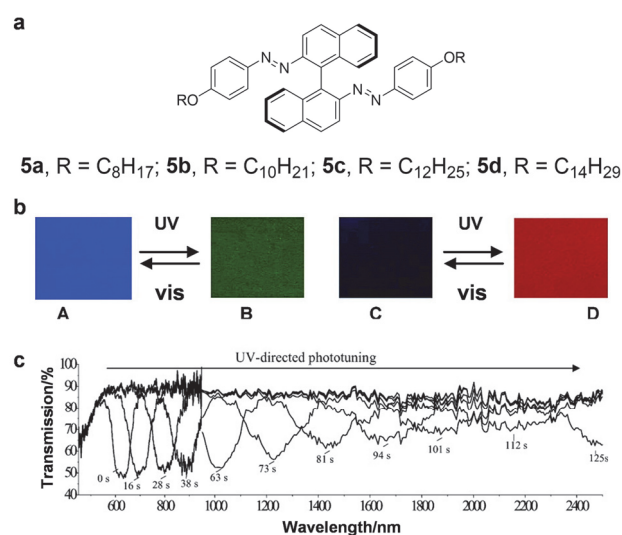


图 2 (a) 手性分子 **5a**~**5d** 的化学结构. (b) 分别掺有 2.5 wt% (A) 和 5 wt% (C) **5a** 的 5CB 形成的胆甾相液晶在紫外光和可见光照射后的颜色变化(A 和 C 代表初始颜色, B 和 D 为紫外光照射 10 min 的反射颜色). (c) 在液晶主体 1444 中掺杂 6 wt% 的 **5d** 形成的胆甾相液晶在 5 μm 厚液晶盒中的透射光谱测试

Figure 2 (a) Chemical structures of chiral switches **5a**~**5d**. (b) Reflection changes of 2.5 wt% (A) and 5 wt% (C) **5a** in 5CB (A and C: original and after visible light irradiation; B and D: after UV irradiation for 10 min). (c) Transmission spectra of cholesteric liquid crystal based on **5d** (6 wt%) in LC host 1444 during phototuning for 5 μm thick cell

在手性分子中引入类似液晶分子的结构单元, 可以增大手性分子与液晶基体的相容性, 有利于将分子手性放大到螺旋超结构中. Li 等<sup>[54]</sup>设计并合成了手性分子 **6a**~**6d**, 其中, 手性分子 **6a** 在向列相液晶 E7 中的初始螺旋扭曲力高达  $304 \mu\text{m}^{-1}$  (mol%), 是迄今为止所报道的螺旋扭曲力最高的手性分子. 只需要 6.5 wt% 的掺杂浓度, 就能在紫外光和可见光的照射下实现反射波长在

整个可见光范围快速、可逆、连续的变化. 反射颜色变化过程如图3b所示, 紫外光照射下, 7 s后反射颜色为深蓝色, 17 s后反射颜色由深蓝色变成绿色, 43 s后达到深红色. 此过程中手性分子 **6a** 发生 *trans-cis* 异构化, 分子的螺旋扭曲力降低, 螺旋超结构的螺距增大, 所以反射波长红移. 在 520 nm 可见光的照射下, 手性分子 **6a** 由 *cis*-异构体转变为 *trans*-异构体, 发生相反的过程, 反射颜色又由深红色变成绿色, 最后恢复至深蓝色. Li 等<sup>[55]</sup> 进一步研究, 发现手性分子 **6b** 和 **6c** 也具有高螺旋扭曲力, 其中 6.0 wt% 手性分子 **6b** 掺杂的胆甾相液晶经过紫外光照射至稳态预处理后, 可分别在 440、450、550 nm 波长光的照射下呈现红色、绿色和蓝色, 实现了利用不同波长的光稳态精确控制显示 RGB 三原色. 这是因为紫外光预处理后, 手性分子 **6b** 转变为 *cis*-异构体, 不同波长的可见光诱导 *cis-trans* 异构化的转化率不同, 使得手性分子在不同波长的光稳态下具有各不相同的螺旋扭曲力, 所以可以挑选出相应波长的可见光调控反射颜色为 RGB 三原色. 进一步, Li 等<sup>[56]</sup> 运用毛细管微流控技术, 将掺杂手性分子 **6d** 和有机荧光染料的液晶混合物制备成胆甾相液晶-聚乙烯醇的双乳液液晶微球(图 3c). 由于有机荧光染料的激发波长也是诱导手性分子发生

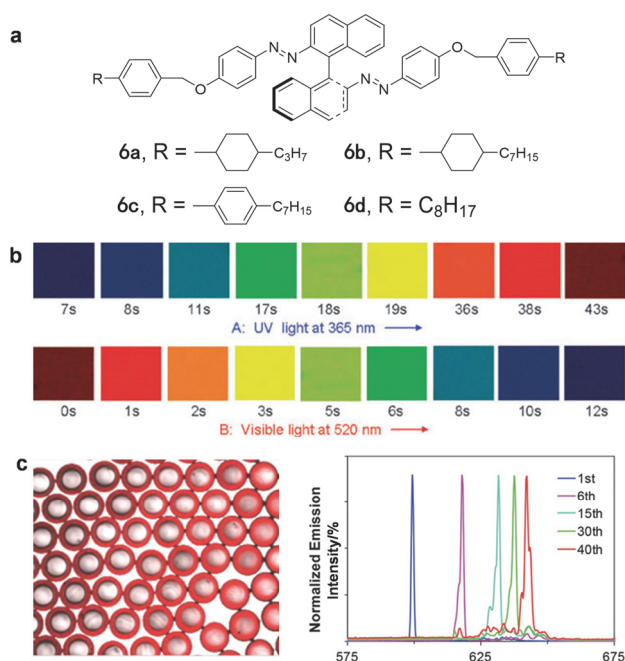
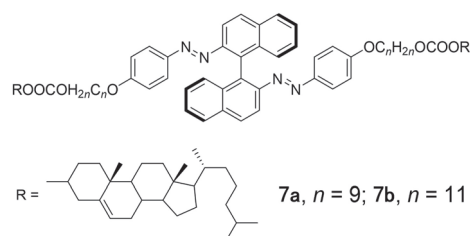


图3 (a)手性分子 **6a**~**6d** 的化学结构. (b) 将掺杂 6.5 wt% **6a** 的商用液晶主体 E7 灌入 5 μm 厚液晶盒, 利用反射式偏光显微镜观察其在 365 nm 紫外光和 520 nm 可见光照射不同时间后反射颜色的变化. (c) 光响应胆甾相液晶双乳液微球在共聚焦显微镜下的实物图(左图), 以及其在光照下激光发射波长的变化(右图)

**Figure 3** (a) Chemical structures of chiral switches **6a**~**6d**. (b) Reflection color images of 6.5 wt% chiral switch **6a** in commercially available achiral LC host E7 in a 5 μm thick planar cell upon 365 nm UV light (5.0 mW·cm<sup>-2</sup>) and 520 nm visible light (1.5 mW·cm<sup>-2</sup>) with different times. The colors were taken from a polarized reflective mode microscope. (c) Confocal images of the light-driven monodisperse CLC microshells (left) and variation of laser emission of the CLC microshells after pumping different times by light (right)

异构化的波长, 在 532 nm 的光照下, 有机荧光染料发射荧光, 同时手性分子 **6d** 发生光致异构化, 引起胆甾相液晶螺距变化, 因此双乳液液晶微球的激光发射波长从 590 nm 红移至 640 nm. 这项研究为设计可控液晶激光器提供了新思路.

除了含有单一手性中心的手性分子, Li 等<sup>[57]</sup> 首次设计了同时含有轴手性和四面体手性两种手性中心的分子 **7a** 和 **7b**. 手性分子中轴手性和四面体手性同时存在, 扩大了分子的手性范围, 使 **7a** 和 **7b** 在向列相液晶 E7 中具有高螺旋扭曲力, 而且所形成的胆甾相液晶在光照下响应速度快. 15 wt% 的手性分子 **7a** 掺杂到液晶基体后, 紫外光照射 70 s 即可完成反射波长在可见光区域的调控, 在白光照射下, 1 min 后反射波长就能恢复到初始状态. 然而, 该体系也存在不足之处, 由于掺杂浓度较高, 几次循环光照后胆甾相液晶出现相分离的现象.



此外, Li 等<sup>[58]</sup> 通过将卤素键引入手性分子的结构中, 设计并合成了手性分子 **8**. 由于卤素键延长了手性分子的结构, 手性分子 **8** 的螺旋扭曲力有明显提高. 且由于引入了与液晶基元相似的结构, 使得手性分子的溶解性能大大提升. 紫外光照射下, 手性分子 **8** 发生 *trans-cis* 异构化反应, 螺旋扭曲力降低, 反射波长红移(图 4b); 而在可见光的照射下发生相反过程. 除此之外, 结合掩膜版技术可呈现具有多种颜色的图案. 该研究首次将卤素键应用到手性分子的结构中, 提供了设计新型手性分子的方法.

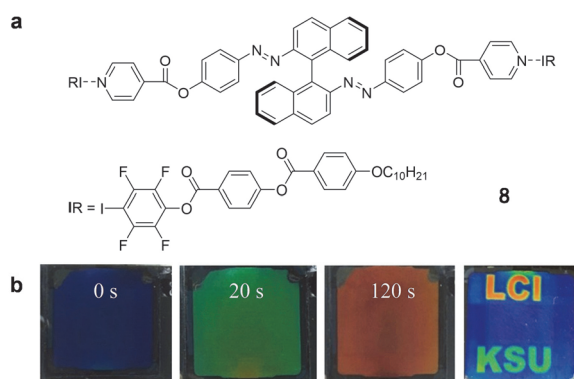
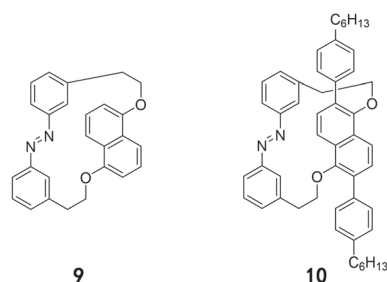


图4 (a)手性分子 **8** 的化学结构. (b) 将掺杂 2.8 mol% **8** 的液晶主体 E7 形成的胆甾相液晶灌入 5 μm 厚液晶盒中, 观察其在 365 nm 紫外光和 520 nm 可见光照射不同时间后反射颜色的变化

**Figure 4** (a) Chemical structures of chiral switches **8**. (b) Real cell images of a 5 μm thick planar cell (1.8 cm × 1.9 cm) filled with 2.8 mol% halogen-bonded light-driven chiral switch **8** in an achiral LC host E7 upon 365 nm UV irradiation for different times

除了四面体和轴手性分子之外,面手性分子也被用于调控胆甾相液晶的螺旋超结构. Tamaoki 等<sup>[59,60]</sup>报道了多种具有平面手性的环状分子. 面手性分子 **9** 和 **10** 具有高螺旋扭曲力和较大的螺旋扭曲力变化, 其中, 掺杂 12 wt% 手性分子 **9** 的胆甾相液晶在紫外光和可见光的照射下就能实现反射颜色在 RGB 三原色之间的可逆调控. 而只需 2.4 wt% 手性分子 **10** 掺杂到液晶基体 5CB 中, 就能实现反射颜色在整个可见光范围内的可逆变化.



上述基于偶氮苯基团制备的手性分子调控胆甾相的螺距时, 必须使用紫外光. 而紫外光对生物体有害, 限制了光响应胆甾相液晶的实际应用, 尤其是在生物和生物医药领域的应用. 因此急需开发由可见光, 甚至是长波长光激发的胆甾相液晶体系. 通过延长偶氮苯的共轭结构, Li 等<sup>[61]</sup>在偶氮的两侧连接联萘基团, 获得了由可见光驱动的手性分子 **11**. 与以往的偶氮苯类手性分子不同, 手性分子 **11** 的 *cis*-异构体具有更高的螺旋扭曲力, 在 440 nm 可见光的照射下, *cis*-异构体的含量增加, 反射颜色由红色变成蓝色; 而在 550 nm 可见光的照射下, *cis*-异构体含量减少, 反射颜色又由蓝色回复到红色 (图 5b).

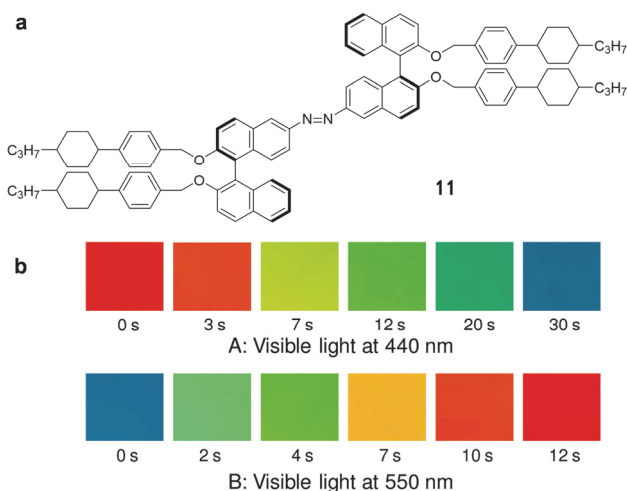
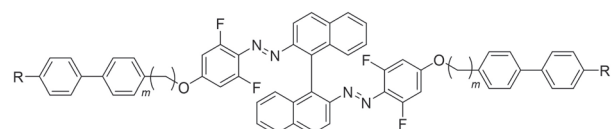


图 5 (a) 手性分子 **11** 的化学结构. (b) 将掺杂 22.7 wt% **11** 的液晶主体 E7 灌入 5  $\mu\text{m}$  厚液晶盒中, 观察其在 440 和 550 nm 光照射不同时间后反射颜色的变化

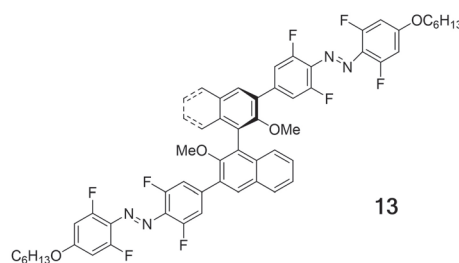
Figure 5 (a) Chemical structures of chiral switches **11**. (b) Reflection color of 22.7 wt% chiral switches **11** in LC E7 in a 5  $\mu\text{m}$  thick planar cell upon 440 nm (top) and 550 nm (bottom) visible-light irradiation at different times, respectively

在偶氮苯的邻位引入氟原子是制备可见光响应手性分子的有效方法. 这是因为氟原子具有强吸电子效应, 使得偶氮苯 *trans*-和 *cis*-异构体的  $n-\pi^*$  吸收峰分离, 从而可以用可见光代替紫外光实现可逆的光致异构. Wei 等<sup>[62]</sup>设计了一系列邻位氟取代的偶氮苯手性分子 **12a**~**12c**, 这些手性分子在商用液晶中均具有较高的螺旋扭曲力 ( $>100 \mu\text{m}^{-1}$ , mol%). 掺杂 15.8 wt% **12c** 的胆甾相液晶在 530 nm 光照下, 其反射波长可从 400 nm 红移至 800 nm, 覆盖整个可见光范围; 在 445 nm 光照下基本回复至初始反射波长. 此外, 在偶氮苯的邻位引入氟原子有利于提高 *cis*-异构体的热稳定性. 相较于普通偶氮苯类手性分子易发生热回复的特性, 手性分子 **12c** 热稳定性高, 该胆甾相液晶的反射波长在 50 h 后才热松弛回复至初始状态.

此外, Li 等<sup>[63]</sup>借助 C—C 键直接将氟取代偶氮苯基团连接在轴手性联萘基团上, 制备了手性分子开关 **13**. 由于联萘基的 3,3'-位被取代, 该手性分子在 E7 中具有较高的螺旋扭曲力  $168.5 \mu\text{m}^{-1}$  (mol%). 掺杂 2.2 mol% 手性分子 **13** 的 E7, 在 530 nm 光照下逐渐从蓝色变为红色, 在 450 nm 光照下重新变回深蓝色.



**12a**,  $m = 3$ ,  $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ; **12b**,  $m = 1$ ,  $R = \text{C}_3\text{H}_7$ ; **12c**,  $m = 1$ ,  $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$



以往报道的光响应胆甾相液晶体系选择性反射调控范围普遍受限于较窄的波段 ( $\Delta\lambda < 500 \text{ nm}$ )<sup>[48,54]</sup>, 使得胆甾相液晶所展示的图案需要牺牲一种可见光范围内的颜色作为背景, 无法在黑色背景上同时显示 RGB 三原色, 不能真正做到“全彩”, 严重制约了该材料的应用与发展. 其根本原因在于光响应手性分子在光照前后的空间构型变化小, 导致螺旋扭曲力的变化值不够大. 针对这一问题, Yu 等<sup>[64]</sup>在同一个联萘轴手性中心上连接偶氮苯和氟取代偶氮苯两种不同的光响应基团, 首次制备出三稳态光响应手性分子 **14**. 其中偶氮苯为靠近联萘手性中心的光响应基团; 邻位氟取代偶氮苯作为远离手性中心的另一种光响应基团. 由于手性分子 **14** 含有四个可控的“关节”, 在光照下其空间结构发生明显变化. 初始状态下, 手性分子 **14** 的空间构象为伸展的 X 型 (*trans, trans, trans, trans*); 在 365 nm 紫外光照射下,

所有偶氮苯均发生 *trans-cis* 异构化, 呈现扭曲的锯齿型 (*cis, cis, cis, cis*); 特别的, 在 530 nm 绿光照射下, 氟取代偶氮苯发生 *trans-cis* 异构化的同时普通偶氮苯发生 *cis-trans* 的异构化, 空间构象变为折叠的 W 型 (*cis, trans, cis, trans*); 在 470 nm 蓝光照射下最终回复至初始构型(图 6b). 由于手性分子 **14** 不仅具有很高的螺旋扭曲力  $271 \mu\text{m}^{-1}$  (mol%), 同时其显著的空间结构变化导致了很高的螺旋扭曲力变化值 ( $\Delta\text{HTP}=87\%$ ). 利用此手性分子制备的胆甾相液晶具有超过 2000 nm 的反射波长调节范围. 不仅覆盖了整个可见光区域, 还包括近红外甚至部分中红外区域. 在此基础上, Yu 等<sup>[64]</sup>提出了反射波长分段调控的新策略(图 6c). 首先, 在 530 和 470 nm 光照射下, 将含有 2.0 mol% 手性分子 **14** 的液晶主体为 E7 形成的胆甾相液晶, 在可见光范围内调控至所需的蓝、绿和红三种反射颜色; 接着结合不同的掩模版, 利用 365 nm 紫外光使曝光的地方反射颜色进一步红移至人

眼无法感知的近红外区域, 创造出黑色背景, 最终得到具有黑色背景的彩色“麻将”图案(图 6d). 进一步利用光刺激源独有的、可局部精确控制的特点, 可在黑色背景上显示同时具有 RGB 三种颜色的图案(图 6e). 上述全新的分子设计和独特的分段调控策略, 突破了无法利用光响应胆甾相液晶制备“黑底彩图”的技术瓶颈, 为光控反射式全彩显示技术提供了新思路.

利用上述光响应手性分子能够实现胆甾相液晶的反射波长在可见光范围内可逆地调控, 但是这些体系都依赖于手性分子本身螺旋扭曲力的大小及其变化, 无法完成显示图案的连续变化. 其根本原因在于: 光稳态下手性分子的螺旋扭曲力难以满足精确控制 RGB 颜色的要求. 最近, Yu 等<sup>[65]</sup>创造性地提出利用局部光化学相转变原理调控胆甾相液晶反射颜色的新策略, 摆脱了手性分子的束缚(图 7b). 为此, 光响应手性分子被拆分为手性掺杂剂和光开关两个简单、独立的部分. 其中手性掺

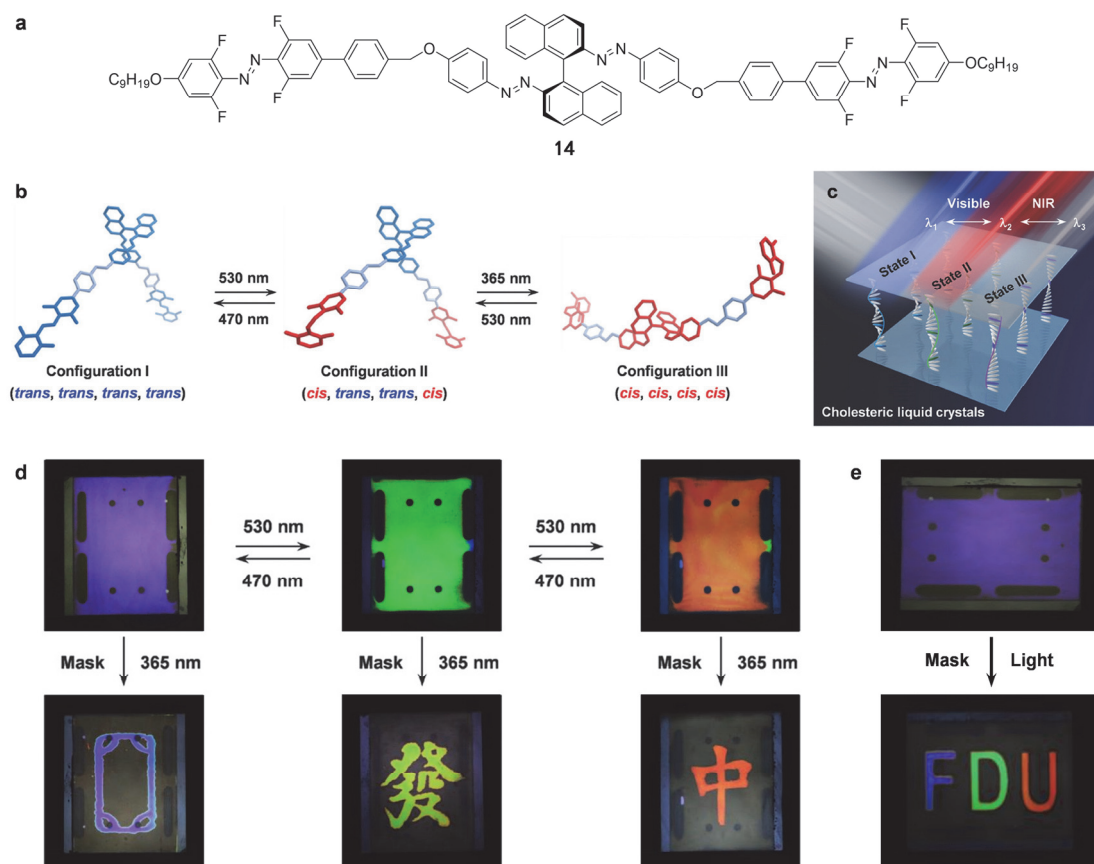
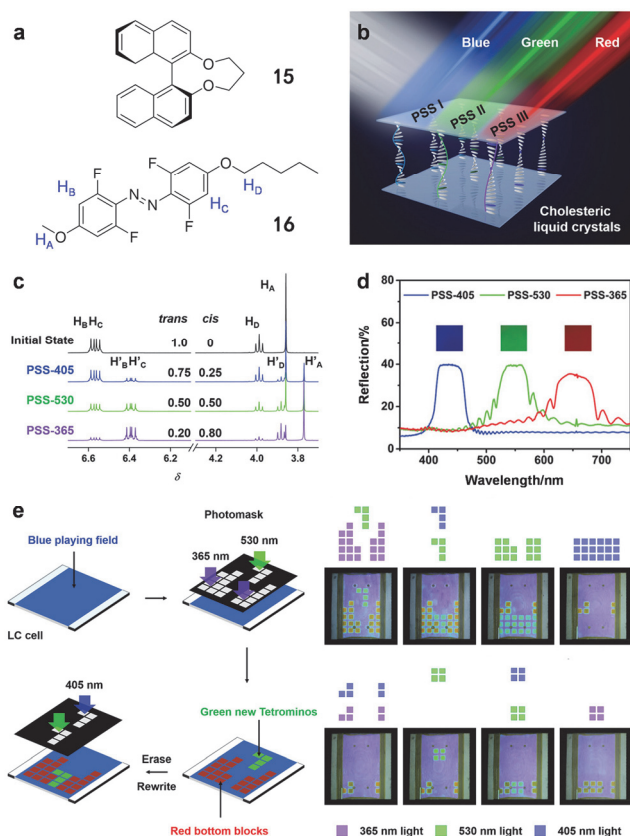


图 6 (a)手性分子 **14** 的化学结构. (b)三稳态手性分子开关 **14** 分别在 365, 470 和 530 nm 光照下的构型转变示意图. 红色和蓝色部分分别代表偶氮苯的 *trans*-和 *cis*-异构体. (c)胆甾相液晶反射波长分段调控策略示意图, 包含可见光调控区域和近红外区域两个调控区间. (d)将掺有 2.0 mol% **14** 的 E7 灌入  $5 \mu\text{m}$  厚液晶盒中 ( $2.0 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ ), 首先利用 470 和 530 nm 可见光照射调控液晶盒显示 RGB 三种颜色, 然后利用掩模版技术, 在 365 nm 光的局部照射下显示具有黑色背景的麻将图案. (e)结合掩模版技术胆甾相液晶在黑色背景上同时显示 RGB 三种颜色的图案

Figure 6 (a) Chemical structures of chiral switches **14**. (b) Schematic illustration showing the optimized molecular structures of three configurations of the chiral switch **14** upon 365, 470 and 530 nm irradiation, respectively. *Trans*- and *cis*- isomers are in blue and red. (c) Schematic showing the piecewise control of self-organized helical superstructures in the CLC that exhibits two tuning periods of the selective reflection, including visible spectrum and near-infrared region. (d) Real cell images of 2.0 mol% tristable chiral switch in LC host E7 in  $5 \mu\text{m}$  thick antiparallel aligned cells ( $2.0 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ ) showing primary RGB colors under 470 and 530 nm light (top), and patterns of Chinese mahjong in the black background upon UV irradiation with masks (bottom). (e) Real cell images created by piecewise control of the helices in the CLC showing primary RGB colors with a black background in  $5 \mu\text{m}$  thick antiparallel aligned cells ( $2.0 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ )



**图 7** (a) 手性掺杂剂 **15** 和光开关 **16** 的化学结构。(b) 利用光稳态调控胆甾相液晶反射颜色的原理示意图。(c) 光开关 **16** 的部分核磁氢谱图, 分别标出了其在不同光稳态下 *trans*-和 *cis*-异构体氢原子的化学位移。将 H<sub>B</sub>H<sub>C</sub> (*trans*-) 和 H'<sub>B</sub>H'<sub>C</sub> (*cis*-) 的峰积分后计算 *trans/cis* 异构体比例, 其中 PSS-405, PSS-530 和 PSS-365 分别为光开关 **16** 在 405, 530 和 365 nm 光照下的光稳态。(d) 胆甾相液晶在不同光稳态下反射光谱测试。(e) 光控“俄罗斯方块”游戏的示意图(左图)。不同光照下液晶盒中显示的“俄罗斯方块”游戏实物(右图)。上方为不同区域曝光在各波长光下的示意图, 下方为光照后显示图案的实物图。各颜色的方块分别对应照射光的波长

**Figure 7** (a) Chemical structures of chiral dopant **15** and photo switch **16**. (b) Schematic representation showing the programmable modulation of the selective reflection from self-organized helical superstructures based on the photostationary states (PSSs). (c) Partial <sup>1</sup>H NMR spectra of **16** showing the changes in the intensities of the H chemical shifts in the initial state and different PSSs. The H chemical shifts of the *trans*- and *cis*- isomers in the conjugated system are separate and labeled. The ratio of the *trans*- and *cis*- isomers was calculated from the integrals of the H<sub>B</sub>H<sub>C</sub> (*trans*-) and H'<sub>B</sub>H'<sub>C</sub> (*cis*-) peaks. PSS-405, PSS-530 and PSS-365 represent the PSSs of **16** upon irradiation of 405, 530 and 365 nm light, respectively. (d) Reflective spectra of the CLC mixture at different PSSs. (e) Schematic illustration to show the process of photocontrollable 'Tetris' game (left). And real images of a single cell (2.0 cm × 2.5 cm) in sequence showing 'Tetris' game programmed by different light irradiation. Top panels: schematic illustration showing the areas exposed to different light; bottom panels: resultant patterns after light irradiation (right)

杂剂将向列相液晶扭曲形成胆甾相, 光开关发生 *trans-cis* 异构化反应诱导胆甾相液晶发生局部光化学相转变, 从而改变其螺距和反射颜色。值得一提的是, 光开关 **16** 在不同光稳态下具有明显的 *trans/cis* 异构体比例差异。如图 7c 所示, 在 405 nm 蓝光、530 nm 绿光和 365 nm 紫外光的照射下, *trans*-和 *cis*-异构体的比例分别为 75/25、50/50 和 20/80。不同光稳态下确定的 *trans/cis* 异

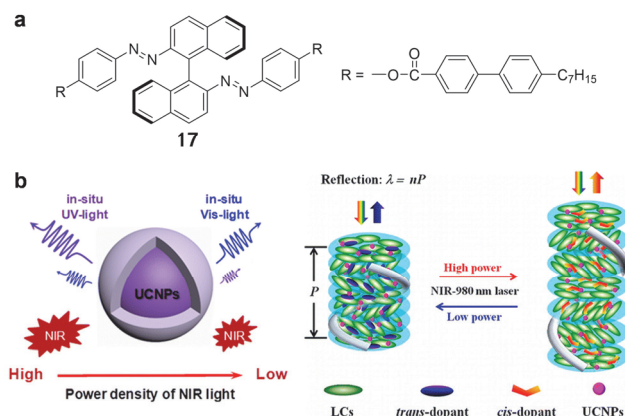
构体比例为精确控制 RGB 反射颜色奠定了基础。将 10.7 wt% 手性掺杂剂 **15** 和 6.2 wt% 光开关 **16** 加入 E7 中, 胆甾相液晶初始状态下反射颜色为蓝色。当利用 530 nm 绿光照射至光稳态 PSS-530 时, 光开关 **16** 发生 *trans-cis* 异构化反应, *trans/cis* 异构体比例变化为 50/50, 弯曲状的 *cis*-异构体扰乱液晶分子排列, 诱导胆甾相液晶发生部分光化学相转变, 使得液晶分子排列有序度降低, 螺距增大, 反射颜色固定为绿色; 随后利用 365 nm 紫外光继续照射至稳定状态 PSS-365 后, 更多的 *trans*-异构体转变为 *cis*-异构体, *trans/cis* 异构体比例变化为 20/80, 光化学相转变程度进一步增加, 螺距继续增大, 反射颜色固定为红色; 在 405 nm 蓝光照下, *cis*-异构体重新变回 *trans*-异构体, *trans/cis* 异构体比例变化为 75/25, 棒状的 *trans*-异构体稳定液晶分子排列, 液晶分子恢复有序排列, 螺距减小, 达到光稳态 PSS-405 时反射颜色又变回蓝色(图 7d)。根据此特点, Yu 等<sup>[65]</sup>建立了 RGB 三原色与刺激光源一一对应的关系, 实现了胆甾相液晶反射颜色的精确、连续调控及光控图案的连续变化, 并结合掩膜版技术展示了光控版“俄罗斯方块”(图 7e)。这种基于局部光化学相转变原理调控胆甾相液晶反射颜色的策略, 不仅解决了需要精心设计光响应手性分子的难题, 简化了光响应胆甾相液晶的制备, 同时实现了胆甾相液晶反射颜色精确、连续的调控, 向光控动态显示技术的实际运用迈进了一步。

此外, Sun、Yan 和 Li 等<sup>[66]</sup>将上转换纳米粒子与手性分子 **17** 相结合, 开发出近红外光响应的胆甾相液晶材料, 使激发波长进一步红移。上转换纳米粒子在高功率 980 nm 近红外光的激发下发出紫外光(290~400 nm), 而在低功率 980 nm 近红外光的激发下发出蓝光(450~550 nm), 这两个波段的光分别对应偶氮苯 *trans-cis* 异构化及其相反过程。基于此, 他们将 3 wt% 的手性分子 **17**, 1.5 wt% 的上转换纳米粒子和 15 wt% 的 S811 掺杂到液晶基体 E7 中, 在高功率 980 nm 近红外光的照射下, 手性分子 **17** 发生 *trans-cis* 异构化, 螺旋扭曲力降低, 胆甾相液晶的反射波长红移; 在低功率 980 nm 近红外光的照射下, *cis*-异构体重新转变为 *trans*-异构体, 引起相反反射颜色变化过程(图 8b)。因此利用不同功率 980 nm 的近红外光即可实现反射波长的可逆调控。该研究将刺激光源的波长拓展至近红外区域, 在生物材料领域有潜在的应用前景。

## 4 其他类型光响应胆甾相液晶

### 4.1 二芳基乙烯类

二芳基乙烯具有开环和闭环两种构型, 在紫外光照射下, 二芳基乙烯发生闭环反应; 而在可见光的照射下重新回到开环构型。与偶氮苯相比, 二芳基乙烯具有良好的热稳定性, 即开环反应只能由可见光驱动, 极大程度上避免了热回复的弊端。但是, 二芳基乙烯的两种构

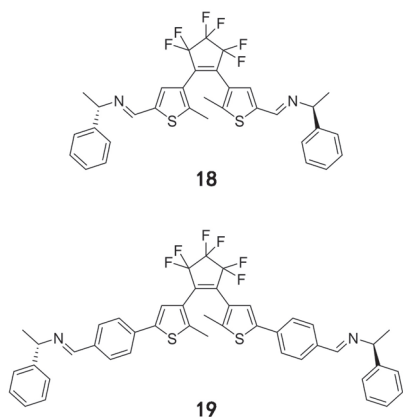


**图 8** (a) 手性分子 **17** 的化学结构. (b) 上转换纳米粒子在 980 nm 近红外光照射下发射波长的原理示意图, 在高功率近红外光照射下发射紫外光, 在低功率近红外光照射下发射可见光(左). 含有上转换纳米粒子的胆甾相液晶在近红外光照射下螺距变化示意图(右)

**Figure 8** (a) Chemical structures of chiral switch **17**. (b) Schematic illustration showing the *in situ* UV light generated under the NIR light with a high excitation power density and the *in situ* visible light generated under the same wavelength NIR light but with low excitation power density when the upconversion nanoparticles (UCNPs) are irradiated by 980 nm NIR laser (left), and the reversibly tuning of self-organized helical superstructures of CLC upon irradiation of NIR laser (right)

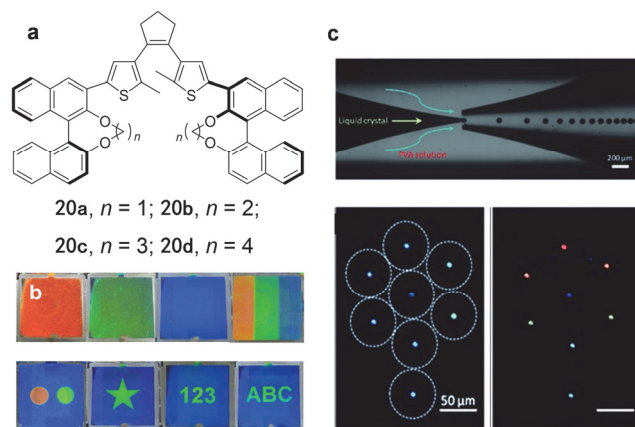
型空间结构差异较小, 因而此类手性分子螺旋扭曲力的变化程度受限. 针对这一问题, 研究者们展开了一系列工作.

Feringa 等<sup>[67]</sup>首先报道了含有二芳基乙烯结构的手性分子 **18**. 将 1.4 wt% 的手性分子 **18** 掺杂到液晶基体 ZLI-389 中形成的胆甾相液晶在紫外光照射下转变为向列相. 这是由于手性分子 **18** 的闭环构型螺旋扭曲力几乎为 0. 在此基础上, Feringa、Browne 和 Katsonis 等<sup>[68]</sup>设计并合成了手性分子 **19**. 与手性分子 **18** 不同, 手性分子 **19** 的开环和闭环两种构型均具有螺旋扭曲力, 在紫外光和可见光的照射下, 可实现胆甾相液晶螺距的可逆调控. 除此之外, Irie 等<sup>[69,70]</sup>也设计了一系列含有二芳基乙烯结构的手性分子, 报道了相似的研究结果. 然而, 上述手性分子的螺旋扭曲力不高且螺旋扭曲力的变化不大, 调控胆甾相液晶螺旋超结构的能力有限.



Li 等<sup>[71]</sup>将桥连的轴手性中心联萘基团直接与二芳基乙烯相连, 合成了一系列手性分子 **20a~20d**, 有效增强了螺旋扭曲力. 当桥连部分为一个亚甲基时, 所得的手性分子 **20a** 在液晶基体 E7 中初始螺旋扭曲力高达  $104 \mu\text{m}^{-1}$  (mol%)<sup>[71]</sup>. 不仅如此, 与之前报道的手性分子螺旋扭曲力的变化趋势不同, 手性分子 **20a** 在紫外光的照射下螺旋扭曲力逐渐增大, 达到稳定状态时为  $153 \mu\text{m}^{-1}$  (mol%); 而在可见光的照射下螺旋扭曲力几乎回复至初始状态. 这是闭环反应使联萘结构的二面角以及整个分子空间结构产生变化所引起的. 将 7.7 wt% 的 **20a** 掺杂到 E7 中形成胆甾相液晶并灌入  $8 \mu\text{m}$  厚平行取向的液晶盒中, 初始状态下反射红色, 紫外光照射 10 s 后变成绿色, 并在 25 s 时呈现蓝色, 结合掩膜版可以在液晶盒上显示不同颜色的图案(图 9b). 得益于二芳基乙烯良好的热稳定性, 反射图案甚至在一个星期后保持不变. 利用微流体技术, Li 等<sup>[72]</sup>还将含有 **20a** 的胆甾相液晶制备成单分散的微球. 微球内液晶分子沿球面平行排列, 即胆甾相液晶的螺旋轴沿径向排列, 因而微球向各个方向反射相同波长的光. 利用光刺激能局部精确控制的特点, 研究者分别控制对每个微球的照射时间, 展现颜色不同的花瓣和根茎(图 9c).

与 **20a** 不同, 手性分子 **20b** 在紫外光照射下发生闭环反应后, 螺旋扭曲力由  $166 \mu\text{m}^{-1}$  (mol%) 降低为  $128 \mu\text{m}^{-1}$  (mol%)<sup>[73]</sup>. 将 2.0 mol% 手性分子掺杂到液晶基体 E7 中并灌入  $5 \mu\text{m}$  厚平行取向液晶盒中, 反射颜色呈蓝色, 在 310 nm 光的照射下, 反射颜色从蓝色变成绿色再变成红色; 而在 550 nm 光的照射下, 反射颜色又能由红色回复到初始状态下的蓝色. 桥连单元为三个亚甲基的 **20c** 引起的螺旋结构变化与 **20b** 类似.



**图 9** (a) 手性分子 **20a~20d** 的化学结构. (b) 掺有 7.7 wt% 手性分子 **20a** 的胆甾相液晶在  $8 \mu\text{m}$  厚平行取向液晶盒中显示的反射图案. (c) 3D 胆甾相液晶微球的制备及在不同时间紫外光照后形成的彩色花瓣图案

**Figure 9** (a) Chemical structures of chiral switches **20a~20d**. (b) Real cell images of an  $8 \mu\text{m}$  thick planar cell ( $2.1 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ ) filled with 7.7 wt% chiral switch **20a** in E7. (c) Fabrication of monodisperse 3D cholesteric microdroplets and 'flower-opening' patterns of microdroplets with light-driven iridescent colors



## 4.2 分子马达类

具有螺旋分子构型的双键烯烃化合物也被用于胆甾相液晶螺旋超结构的调控, 这些分子马达通常具有较高的螺旋扭曲力, 且光照前后螺旋扭曲力变化显著<sup>[74~78]</sup>. Feringa 等<sup>[74]</sup>设计合成了分子马达 **21**, 并研究了其光致异构化过程. 分子马达 **21** 在光照下发生分子内旋转, 即双键一端的部分以碳碳双键为轴相对于另一端旋转 360°. 该分子马达掺杂到液晶基体 E7 中的初始螺旋扭曲力为  $69 \mu\text{m}^{-1}$  (wt%), 构型(*P,P*)-*cis* 的螺旋扭曲力为  $12 \mu\text{m}^{-1}$  (wt%), 构型(*M,M*)-*trans* 的螺旋扭曲力为  $-5 \mu\text{m}^{-1}$  (wt%). 光照下分子马达 **21** 的构型改变引起胆甾相液晶螺距变化, 实现胆甾相液晶反射颜色在可见光范围内的调控(图 10b).

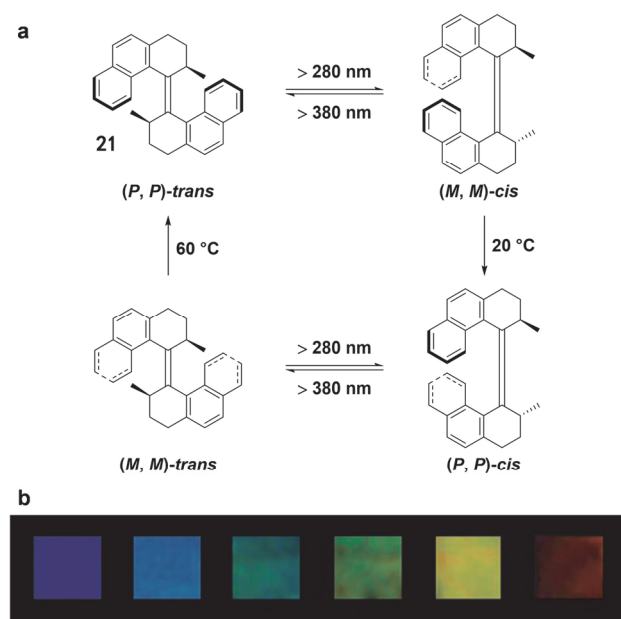


图 10 (a) 分子马达 **21** 的化学结构及其在光驱动过程中的旋转变化. (b) 室温下, 掺杂分子 **21** 的胆甾相液晶在  $> 280 \text{ nm}$  光照下, 反射颜色随照射时间变化的实物图. 从左到右光照时间分别为 0, 10, 20, 30, 40 和 80 s

Figure 10 (a) Chemical structure and light-driven rotation process of chiral motor **21**. (b) Colors of chiral motor **21** doped LC phase (6.16 wt% in E7) in time upon irradiation with  $> 280 \text{ nm}$  light at room temperature, as taken from actual photographs of the sample. The colors shown from left to right correspond to 0, 10, 20, 30, 40, and 80 s of irradiation time, respectively

## 4.3 乙烯腈类

由于胆甾相液晶需要反射外界的光才能显示图案, 在光线较暗或者没有光线的地方无法显示图案, 近年来开发具有发光性质的液晶得到了研究者的广泛关注<sup>[79]</sup>. 基于胆甾相液晶特殊的自组装性质, 一般的荧光分子在其中会因为聚集而发生猝灭, 因而需要设计并制备具有聚集诱导发光(Aggregation-induced emission)性质的手性分子以保证其在液晶主体中随液晶分子自组装时仍具有优异的发光强度<sup>[80,81]</sup>. 乙烯腈基团是一种发光性质可调的 $\pi$ 共轭基团, 具有聚集诱导发光增强性质

(Aggregate-induced enhanced emission), 在手性分子中引入乙烯腈结构, 可以制备具有荧光性质的胆甾相液晶. 在外界光源的刺激下, 乙烯腈发生异构化反应, 手性分子的螺旋扭曲力改变, 与此同时分子结构的变化引起荧光强度的变化. 因而利用乙烯腈类手性分子制备的胆甾相液晶不仅可以在外界光源的刺激下实现反射颜色的调控, 同时可以实现荧光性质的调控.

Guo 等<sup>[82]</sup>基于芳基乙烯腈结构制备了具有荧光性质的手性分子 **22**. 其在  $365 \text{ nm}$  紫外光照射下发生不可逆的光致异构, 由于此过程中无热松弛, 避光条件下异构化结构保持稳定不变. 通过与轴手性联萘结构相结合, 手性分子具有高的螺旋扭曲力, 且光照前后螺旋扭曲力变化大. 手性分子 **22** 掺杂在液晶主体 SLC-1717 中的螺旋扭曲力为  $68.5 \mu\text{m}^{-1}$  (wt%), 制备的胆甾相液晶反射波长调控范围超过  $1500 \text{ nm}$ . 手性分子光致异构化反应不仅引起胆甾相液晶的螺距的改变, 同时荧光性质发生变化, 随着紫外光的照射时间增加, 荧光强度先减弱后显著增强, 且荧光发射波长轻微红移. 将制备好的胆甾相液晶封装在平行取向的液晶盒中, 结合掩膜版可显示与背景颜色不同的图案, 随着紫外灯照射时间的增加, 图案颜色发生变化, 同时对应图案的荧光强度发生变化.

随后 Li 和 Guo 等<sup>[83]</sup>改变氰基及联萘分子的取代位置, 重新设计并制备了手性分子 **23a** 和 **23b**. 这两种手性分子在光照下荧光强度发生变化的同时, 且由其制备的胆甾相液晶反射波长在可见光及近红外区域可以实现可逆的调控. 手性分子 **23a** 和 **23b** 在液晶主体 SLC1717 中的初始螺旋扭曲力分别为  $22.89$  和  $38.48 \mu\text{m}^{-1}$  (wt%), 其中 **23a** 的螺旋扭曲力在光照前后的变化值更大. 进一步作者利用 **23a** 制备了具有反射显示和荧光显示两种模式, 且可重复擦写的透明显示板(图 11c). 在  $450 \text{ nm}$  蓝光照射下, 胆甾相液晶反射波长逐渐红移至近红外区域,  $365 \text{ nm}$  紫外光照射发生相反过程. 与此同时, 胆甾相液晶的荧光强度在  $450 \text{ nm}$  蓝光照射下逐渐降低至初始值的一半, 紫外光照射下荧光强度基本回复. 因此, 当蓝光照射手性分子 **23a** 至稳态时, 显示板在反射模式和荧光模式下均为无色透明状态, 结合掩膜版可用紫外光和蓝光分别实现信息的“写入”和局部或者全部的“擦除”. 进一步, Li 和 Guo 等<sup>[84]</sup>设计了手性分子 **24**, 制备了利用可见光调控反射颜色及荧光强度的胆甾相液晶. 与前述基于二氰基二苯乙烯基苯和氰基二苯乙烯基苯设计的手性分子不同, 1,2-二氰基乙烯结构中两个氰基的强吸电子作用, 使得手性分子 **24** 的 *trans*-和 *cis*-异构体吸收光谱最大吸收峰发生分离  $> 50 \text{ nm}$ , 因此可以用可见光代替紫外光调控异构化反应.

## 5 总结和展望

光响应胆甾相液晶因其独特的性质受到研究者们

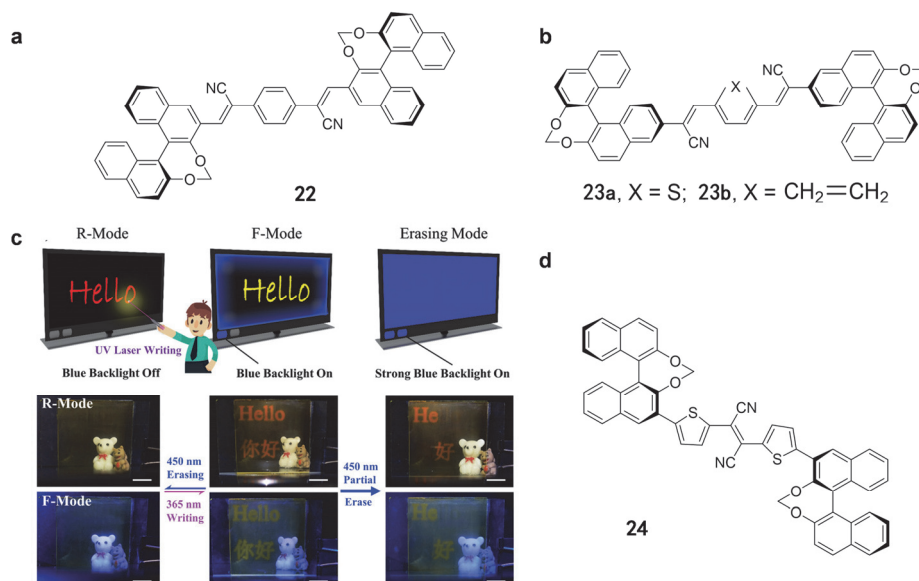


图 11 (a)手性分子 **22** 的化学结构. (b)手性分子 **23a** 和 **23b** 的化学结构. (c)液晶器件的信息写入及擦除过程示意图(上图)及实物图(下图). 在微弱 450 nm 蓝光 LED 灯 ( $5.0 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 照射下液晶器件显示荧光信息, 365 nm 紫外光 ( $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 用于写入信息, 较强的 450 nm 蓝光 ( $50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 用于擦除信息(上图). 将掺杂 13.8 wt% **23a** 的液晶 SLC1717 灌入液晶盒, 分别在白光和蓝光 LED 灯照射下显示反射和荧光信息(下图). (d)手性分子开关 **24** 的化学结构

**Figure 11** (a) Chemical structures of chiral switches **22**. (b) Chemical structures of chiral switches **23a** and **23b**. (c) Schematic illustration showing the process of writing and erasing on a LC device. Weak 450 nm blue LED light ( $5.0 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) serves to display F-Mode information, while 365 nm ( $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) is used to write information and strong 450 nm LED light ( $50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) is used to erase information (top). Real cell images of transparent LC device with 13.8 wt% **23a** in SLC1717 under ambient white light (middle row: R-Mode) and blue LED backlight (bottom row: F-Mode). (d) Chemical structures of chiral switches **24**

的广泛关注. 液晶分子自发扭曲形成周期性螺旋超结构产生结构色, 其结构色还能利用光刺激进行调控. 在向列相液晶主体中加入光响应手性分子是目前制备光响应胆甾相液晶体系较为理想的方法. 现有的光响应手性分子各有特点: 偶氮苯类手性分子螺旋扭曲力变化较大, 但是偶氮苯 *cis*-异构体热稳定性较差, 易发生热松弛回复; 二芳基乙烯类手性分子具有良好的热稳定性, 但是二芳基乙烯在异构化反应前后的空间构型变化不大, 所以一般情况下, 该类手性分子的螺旋扭曲力变化较小; 分子马达类手性分子的螺旋扭曲力可发生较大变化, 但是其光调控过程往往不可逆, 只能通过热弛豫回复; 乙烯腈类手性分子具有荧光性质, 但是其螺旋扭曲力的变化小, 基于其制备的胆甾相液晶反射波长调控范围较为有限.

目前, 研究者们已经成功地制备了螺旋扭曲力高且螺旋扭曲力变化大的光响应手性分子, 不仅实现了胆甾相液晶选择性反射在可见光范围的可逆调控, 甚至将反射波长的调控范围扩展到近红外区域. 在合理地设计分子结构和巧妙地结合其他材料的基础上, 研究者们利用可见光, 甚至是长波长光可逆地调控胆甾相液晶的结构色, 使得胆甾相液晶在生物材料领域的应用成为可能. 除了利用螺旋扭曲力变化调控结构色的传统原理外, 研究者们还提出了通过局部光化学相转变调控结构色的全新原理, 实现了反射颜色精确的调控和光控图案的连续变化, 为探索光响应胆甾相液晶结构色调控原理开拓了思路. 此外, 具有发光性质的光响应胆甾相液晶初露

头角. 上述光响应胆甾相液晶已在发射波长可调的全向激光器、透明激光写字板、以及非电子驱动的动态 RGB 光寻址显示器件等领域展现了潜在的应用.

经过一百多年的研究, 胆甾相液晶仍然是引人入胜的研究领域之一. 光响应胆甾相液晶是其中一个正在蓬勃发展的新兴领域, 为自下而上(bottom-up)制备动态可控的分子纳米装置提供了思路. 研究者们不断地设计并研究高效的光响应手性分子, 不仅更充分地理解分子结构与性能间的关系, 同时开发了多种性能优异的液晶材料. 目前仍迫切需要开发功能丰富的新型手性分子, 满足日益增长的多学科领域交叉的需求. 未来, 诸如蓝相、手性近晶相和手性胶束等手性液晶体系仍有待探索<sup>[85]</sup>. 结合诸如纳米颗粒等材料通过协同作用提高液晶性能也将成为活跃的研究领域.

## 作者简介



刘晓璐, 复旦大学材料科学系在读硕士生. 2017年毕业于华南理工大学材料科学与工程系获学士学位. 同年9月进入

复旦大学材料科学系攻读硕士研究生, 师从俞燕蕾教授. 研究方向主要为功能性胆甾相液晶的构筑及其应用.



俞燕蕾, 复旦大学材料科学系教授, 博士生导师. 1993年毕业于安徽大学, 1996年获中国科技大学硕士学位, 同年进入复旦大学工作. 2004年获得日本东京工业大学博士学位. 2012年获得国家杰出青年科学基金. 2016年受聘教育部“长江学者”特聘教授. 2017年入选国家“万人计划”科技创新领军人才. 2018年荣获中国化学会-赢创化学创新奖-杰出科学家奖. 2019年荣获上海市自然科学奖一等奖(第一完成人). 主要从事液晶高分子和光响应性材料的研究, 利用其构筑光致形变材料、光致变色材料和光响应功能界面材料.

## References

- [1] Vukusic, P.; Sambles, J. R. *Nature* **2003**, *424*, 852.
- [2] Graham-Rowe, D. *Nat. Photon.* **2009**, *3*, 551.
- [3] Dumanli, A. G.; Savin, T. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6698.
- [4] Pris, A. D.; Utturkar, Y.; Surman, C.; Morris, M. G.; Vert, A.; Zalyubovskiy, S.; Deng, T.; Ghiradella, H. T.; Potyrailo, R. A. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 195.
- [5] Zhang, F.; Shen, Q.; Shi, X.; Li, S.; Wang, W.; Luo, Z.; He, G.; Zhang, P.; Tao, P.; Song, C.; Zhang, W.; Zhang, D.; Deng, T.; Shang, W. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1077.
- [6] Lee, G. H.; Choi, T. M.; Kim, B.; Han, S. H.; Lee, J. M.; Kim, S. *ACS Nano* **2017**, *11*, 11350.
- [7] Chou, H.; Nguyen, A.; Chortos, A.; To, J. W. F.; Lu, C.; Kurosawa, T.; Bae, W.; Tok, J. B. H.; Bao, Z. A. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1.
- [8] Lv, J.; Ding, D.; Yang, X.; Ke, H.; Miao, X.; Wang, D.; Kou, B.; Huang, L.; Tang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7783.
- [9] Ren, J.; Wang, Y.; Yao, Y.; Wang, Y.; Fei, X.; Qi, P.; Lin, S.; Kaplan, D. L.; Buehler, M. J.; Ling, S. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 12279.
- [10] Vignolini, S.; Rudall, P. J.; Rowland, A. V.; Reed, A.; Moyroud, E.; Faden, R. B.; Baumberg, J. J.; Glover, B. J.; Steiner, U. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 15712.
- [11] Teyssier, J.; Saenko, S. V.; Van Der Marel, D.; Milinkovitch, M. C. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1.
- [12] Yablonovitch, E. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059.
- [13] John, S. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486.
- [14] Ye, C.; Chen, S.; Li, F.; Ge, J.; Yong, P.; Qin, M.; Song, Y. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 237 (in Chinese). (叶常青, 陈硕然, 李凤煜, 葛婕, 勇沛怡, 秦萌, 宋延林, 化学学报, **2018**, *76*, 237.)
- [15] Wan, L.; Zhang, M.; Wang, J.; Jiang, L. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 639 (in Chinese). (万伦, 张漫波, 王京霞, 江蕾, 化学学报, **2016**, *74*, 639.)
- [16] Zeng, M.; King, D.; Huang, D.; Do, C.; Wang, L.; Chen, M.; Lei, S.; Lin, P.; Chen, Y.; Cheng, Z. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116*, 18322.
- [17] Wang, Y.; Aurelio, D.; Li, W.; Tseng, P.; Zheng, Z.; Li, M.; Kaplan, D. L.; Liscidini, M.; Omenetto, F. G. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702769.
- [18] Tokunaga, S.; Itoh, Y.; Yaguchi, Y.; Tanaka, H.; Araoka, F.; Takezoe, H.; Aida, T. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4077.
- [19] Lee, S. Y.; Choi, J.; Jeong, J.; Shin, J. H.; Kim, S. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605450.
- [20] Stumpel, J. E.; Gil, E. R.; Spoelstra, A. B.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J.; Schenning, A. P. H. J. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3314.
- [21] Szendrei, K.; Granter, P.; Sánchez-Sobrado, O.; Eger, R.; Kuhn, A.; Lotsch, B. V. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6341.
- [22] Shang, L.; Zhang, W.; Xu, K.; Zhao, Y. *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 945.
- [23] Ge, J.; Yin, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1492.
- [24] Yu, H.-T.; Tang, J.-W.; Feng, Y.-Y.; Feng, W. *Chin. J. Polym. Sci.* **2019**, *37*, 1183.
- [25] Chen, J.; Leung, F. K.; Stuart, M. C. A.; Kajitani, T.; Fukushima, T.; Van Der Giessen, E.; Feringa, B. L. *Nat. Chem.* **2017**, *10*, 132.
- [26] Wang, L.; Urbas, A. M.; Li, Q. *Adv. Mater.* **2018**, *27*, 1801335.
- [27] Xiang, J.; Li, Y.; Li, Q. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3014.
- [28] Wang, L.; Li, Q. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1044.
- [29] Wu, P.; Wang, J.; Jiang, L. *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 338.
- [30] Hu, W.; Chen, M.; Wang, Q.; Zhang, L.; Yuan, X.; Chen, F.; Yang, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 6698.
- [31] Broer, D. J.; Mol, G. N.; Lub, J. *Nature* **1995**, *378*, 467.
- [32] Mitov, M. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6260.
- [33] Bisoyi, H. K.; Li, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 2994.
- [34] Zola, R. S.; Bisoyi, H. K.; Wang, H.; Urbas, A. M.; Bunning, T. J.; Li, Q. *Adv. Mater.* **2018**, *31*, 1806172.
- [35] Bisoyi, H. K.; Bunning, T. J.; Li, Q. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706512.
- [36] Wang, L.; Li, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 10.
- [37] Bisoyi, H. K.; Li, Q. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 15089.
- [38] Bisoyi, H. K.; Li, Q. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3184.
- [39] White, T. J.; McConney, N. E.; Bunning, T. J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9832.
- [40] McConney, M. E.; Rumi, M.; Godman, N. P.; Tohgha, U. N.; Bunning, T. J. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900429.
- [41] Che, K.-J.; Yang, Y.-J.; Lin, Y.-L.; Shan, Y.-W.; Ge, Y.-H.; Li, S.-S.; Chen, L.-J.; Yang, C. J. *Lab. Chip.* **2019**, *19*, 3116.
- [42] Chen, P.; Ma, L.-L.; Hu, W.; Shen, Z.-X.; Bisoyi, H. K.; Wu, S.-B.; Ge, S.-J.; Li, Q.; Lu, Y.-Q. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2518.
- [43] Furumi, S.; Tamaoki, N. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 886.
- [44] Chen, P.; Wei, B.-Y.; Hu, W.; Lu, Y.-Q. *Adv. Mater.* **2019**, 1903665.
- [45] Zheng, Z.; Li, Y.; Bisoyi, H. K.; Wang, L.; Bunning, T. J.; Li, Q. *Nature* **2016**, *531*, 352.
- [46] Zola, R. S.; Bisoyi, H. K.; Wang, H.; Urbas, A. M.; Bunning, T. J.; Li, Q. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806172.
- [47] Wang, Y.; Li, Q. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1926.
- [48] Sackmann, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7088.
- [49] Ruslim, C.; Ichimura, K. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6529.
- [50] Kurihara, S.; Nomiyama, S.; Nonaka, T. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1992.
- [51] Yoshioka, T.; Ogata, T.; Nonaka, T.; Moritsugu, M.; Kim, S.-N.; Kurihara, S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1226.
- [52] Li, Q.; Green, L.; Venkataraman, N.; Shiyonovskaya, I.; Khan, A.; Urbas, A.; Doane, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12908.
- [53] White, T. J.; Bricker, R. L.; Natarajan, L. V.; Tabiryan, N. V.; Green, L.; Li, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3484.
- [54] Ma, J.; Li, Y.; White, T. J.; Urbas, A.; Li, Q. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3463.
- [55] Li, Q.; Li, Y.; Yang, D.; White, T. J.; Bunning, T. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5069.
- [56] Chen, L.; Li, Y.; Fan, J.; Bisoyi, H. K.; Weitz, D. A.; Li, Q. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 845.
- [57] Green, L.; Li, Y.; White, T. J.; Urbas, A.; Bunning, T.; Li, Q. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3930.
- [58] Wang, H.; Bisoyi, H. K.; Wang, L.; Urbas, A. M.; Bunning, T. J.; Li, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 1627.
- [59] Kim, Y.; Tamaoki, N. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9258.
- [60] Mathews, M.; Tamaoki, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11409.
- [61] Wang, Y.; Urbas, A.; Li, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3342.
- [62] Qin, L.; Gu, W.; Chen, Y.; Wei, J.; Yu, Y. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 38935.
- [63] Wang, H.; Bisoyi, H. K.; Urbas, A. M.; Bunning, T. J.; Li, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8078.
- [64] Qin, L.; Gu, W.; Wei, J.; Yu, Y. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704941.
- [65] Qin, L.; Wei, J.; Yu, Y. *Adv. Optical Mater.* **2019**, *7*, 1900430.
- [66] Wang, L.; Dong, H.; Li, Y.; Xue, C.; Sun, L.; Yan, C.; Li, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4480.
- [67] Denekamp, C.; Feringa, B. L. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1080.
- [68] Leeuwen, T.; Pijper, T. C.; Areephong, J.; Feringa, B. L.; Browne, W. R.; Katsonis, N. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3142.
- [69] Yamaguchi, T.; Inagawa, T.; Nakazumi, H.; Irie, R.; Irie, M. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 869.
- [70] Yamaguchi, T.; Inagawa, T.; Nakazumi, H.; Irie, R.; Irie, M. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2453.
- [71] Li, Y.; Urbas, A.; Li, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9573.
- [72] Fan, J.; Li, Y.; Bisoyi, H. K.; Zola, R. S.; Yang, D.; Bunning, T.; Weitz, D. A.; Li, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2160.
- [73] Li, Y.; Xue, C.; Wang, M.; Urbas, A.; Li, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.*

- 2013, 52, 13703.
- [74] Van Delden, R. A.; Koumura, N.; Harada, N.; Feringa, B. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, 99, 4945.
- [75] Eelkema, R.; Pollard, M. M.; Vicario, J.; Katsonis, N.; Ramon, B. S.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14397.
- [76] Feringa, B. L.; Huck, N. P. M.; Van Doren, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9929.
- [77] Van Delden, R. A.; Van Gelder, M. B.; Huck, N. P. M.; Feringa, B. L. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 319.
- [78] White, T. J.; Cazzell, S. A.; Freer, A. S.; Yang, D.; Sukhomlinova, L.; Su, L.; Kosa, T.; Taheri, B.; Bunning, T. J. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1389.
- [79] Wang, Y.; Shi, J.; Chen, J.; Zhu, W.; Baranoff, E. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 7993.
- [80] Mei, J.; Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Tang, Y.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5429.
- [81] Zhao, D.; Fan, F.; Cheng, J.; Zhang, Y.; Wong, K. S.; Chigrinov, V. G.; Kwok, H. S.; Guo, L.; Tang, B. Z. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, 3, 199.
- [82] Li, J.; Zhang, Z.; Tian, J.; Li, G.; Wei, J.; Guo, J. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, 5, 1700014.
- [83] Li, J.; Bisoyi, H. K.; Tian, J.; Guo, J.; Li, Q. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1807751.
- [84] Li, J.; Bisoyi, H. K.; Lin, S.; Guo, J.; Li, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 16052.
- [85] Yang, J.; Liu, J.; Guan, B.; He, W.; Yang, Z.; Wang, J.; Ikeda, T.; Jiang, L. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 9460.

(Cheng, F.)