

胆甾相液晶螺旋方向的光调控

刘晓珺¹ 秦朗^{1*} 俞燕蕾^{1,2}

(1. 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; 2. 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)

摘要 光响应胆甾相液晶是一类在光刺激下通过改变液晶分子排列调控光学特性的智能“软”光子晶体材料,其分子自组装形成周期性螺旋结构,选择性地反射与自身螺旋方向相同的圆偏振光。近年来,利用光刺激诱导胆甾相液晶在左手螺旋和右手螺旋之间发生螺旋翻转的研究引起了广泛关注。胆甾相液晶的螺旋翻转能够改变反射光的圆偏振特性,有望拓展光子晶体材料在可调节滤光器、防伪与加密技术、圆偏振激光器、三维显示等领域的潜在应用。本综述重点关注光响应胆甾相液晶螺旋翻转的研究进展;总结了调控胆甾相液晶螺旋方向的两种主要策略:(1)直接引入螺旋性可逆转变的光响应手性分子开关,(2)利用光响应手性分子开关和与之螺旋性相反的手性掺杂剂之间的手性竞争;分析了分子空间构型转变对调控螺旋翻转程度的影响;并讨论了不同材料体系面临的挑战以及未来的发展方向。

关键词 胆甾相液晶 螺旋翻转 光响应手性分子开关 螺旋结构 光开关

中图分类号: O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2023)02-0247-16

Light-Driven Handedness Inversion of Cholesteric Liquid Crystals

Xiaojun Liu¹, Lang Qin^{1*}, Yanlei Yu^{1,2}

(1. Department of Materials Science, State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. South China Academy of Advanced Optoelectronics, SCNU-TUE Joint Lab of Device Integrated Responsive Materials (DIRM), South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract Light-driven cholesteric liquid crystals are soft intelligent photonic crystal materials, which change their optical properties upon irradiation of light. The molecules are organized into helical superstructures to selectively reflect the circularly polarized light with the same handedness as the light-driven cholesteric liquid crystals. By modulating the helical superstructures with light stimuli, the wavelength or polarization of the



秦朗 复旦大学材料科学系青年副研究员。2018年获复旦大学博士学位,主要从事液晶光子晶体图案化的研究工作。主持国家自然科学基金面上项目、青年科学基金项目等国家和省部级科研项目5项,荣获上海市“青年科技启明星计划”(2022年)和上海市“超级博士后”激励计划(2018年)。共发表论文20余篇,近5年作为(共同)第一/通讯作者在*Adv. Mater.*, *Nat. Commun.* 等期刊上发表论文11篇,申请中国发明专利5项,已获授权3件。

收稿: 2022年8月15日, 收修改稿: 2022年10月23日, 网络出版: 2023年2月15日

国家自然科学基金项目(No. 52173110, 51903053)资助

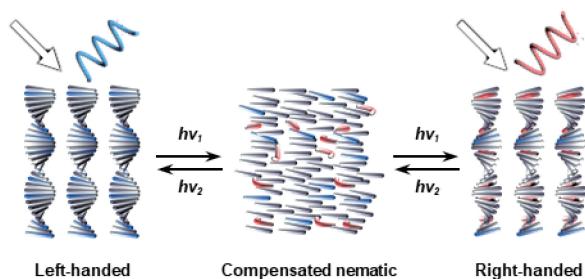
The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52173110, 51903053).

* Corresponding author e-mail: qinlang@fudan.edu.cn

selective reflection is tuned. Light-driven handedness inversion of helical superstructures in cholesteric liquid crystals is currently in the limelight. The inversion of handedness alters the chirality of the circularly polarized light, which has wide potential for applications in tunable filters, anti-counterfeiting technologies, circularly polarized lasers, and 3D displays. However, inducing the handedness inversion of cholesteric liquid crystal still remains a challenge because the energy barrier between the opposite twist sense is difficult to overcome. It is necessary to figure out the universal strategies for designing light-driven cholesteric liquid crystal systems with reversible handedness inversion. This review mainly focuses on the development of the light-driven cholesteric liquid crystals with handedness inversion. The reported strategies for controlling the handedness are summarized, including the handedness inversion induced by reverse molecular chirality upon photoirradiation and introduction of chiral conflict. The reverse molecular chirality in different chiral molecular switches with tetrahedral, planar, or axial chirality induced by azobenzene, dithienylethene, overcrowded alkene, or cyano-functionalized diarylethene is concluded. During the photoisomerization process, the changes of conjugation, geometry, and dipole moment are analyzed. The strategies to introduce chiral conflict in cholesteric liquid crystals are demonstrated, and the mechanism of chiral conflict to facilitate handedness inversion is explained. Most importantly, the existing challenges and opportunities toward the systems are discussed.

Key words cholesteric liquid crystals; handedness inversion; light-driven chiral switches; helical superstructures; photoswitches

Handedness inversion of light-driven cholesteric liquid crystals



Contents

- 1 Introduction
 - 2 Handedness inversion in light-driven cholesteric liquid crystals
 - 3 Handedness inversion induced by helicity change of light-driven chiral switches
 - 4 Handedness inversion controlled by chiral conflict of light-driven chiral switches and chiral dopants
 - 5 Conclusion and outlook

1 引言

螺旋结构普遍存在于自然界中,是构成生命体并赋予其特殊功能的重要基础,例如遗传生命信息的DNA、RNA,以及组成人体器官的胶原蛋白等^[1, 2]。其中,一些动、植物中的螺旋结构能够与光相互作用而呈现独特的光学现象,该现象引起了研究者们的广泛关注^[3~6]。例如,宝石甲虫(*Chrysina*

gloriosa, *Plusiotis boucardi*) 外骨骼内具有由几丁质纳米纤维层沿法线方向旋转形成的周期性螺旋结构, 仅当入射光中存在左旋偏振光时发生反射, 呈现绿色金属光泽, 以此实现同伴间的交流^[7~9]。一种生长在非洲雨林杜若属植物 (*Pollia condensata*) 的果实也具有类似螺旋结构, 依据果实内螺旋结构的旋向分别反射左旋或右旋的圆偏振光, 呈现绚丽的色彩吸引传播者繁衍生息^[10, 11]。受自然界启发, 研究者们开发了折射率周期性变化的人工微结构材料, 并将其命名为光子晶体^[12, 13]。光子晶体具有光子禁带 (Photonic bandgap), 使特定波长的光无法通过而被选择性地反射。在众多光子晶体中, 具有周期性螺旋结构的材料最为独特, 因其反射波长具有圆偏振选择性, 有望拓展光子晶体材料在偏振类光学器件领域的应用^[14~16]。

采取“自下而上”方法构筑的胆甾相液晶(Cholesteric liquid crystal)具有周期性螺旋结构,是实现上述目标的理想材料^[17~19]。胆甾相液晶中分子自组装成层状,层内分子沿一定方向平行排列,相邻两层之间的分子沿层法线方向旋转一定的角度(约为15°)形成周期性螺旋结构^[20]。螺距(Pitch, p)和螺旋方向(Handedness)是表征胆甾相液晶螺旋结构的两个重要参数,分别决定了反射光的波长和圆偏振性。其中,螺距为分子取向沿着螺旋轴旋转360°的层间距,依据布拉格反射定律 $\lambda = np$ (n 为液晶基体的平均折射率),改变螺距可以调节胆甾相

液晶选择性反射的波长。螺旋方向为层间分子旋转的方向,分为左手螺旋和右手螺旋,决定了反射光的圆偏振性。即右手螺旋的胆甾相液晶仅反射右旋圆偏振光,反之亦然。

迄今为止,利用外界刺激调节胆甾相液晶螺距的研究已被广泛报道^[21~25],然而调控螺旋结构发生翻转仍存在巨大挑战。这是因为胆甾相液晶发生螺旋翻转的过程要求分子排列发生显著变化,不仅需要改变分子的空间构型甚至需要调控胆甾相液晶的相态。若能动态调控胆甾相液晶的螺旋方向,则有望改变反射光的圆偏振性,拓展该类材料在可调节滤光器、防伪与加密技术、圆偏振激光器、圆偏振光探测、光学数据存储、三维显示等领域的应用^[26~33]。相较于利用电、热、磁和湿度等外界刺激调控胆甾相液晶的螺旋结构,光具有远程无接触、空间局部精确操控等优势^[34]。因此,利用光调控胆甾相液晶螺旋结构的螺旋方向并改变反射光圆偏振性的研究成为该领域的前沿热点^[35]。本综述主要关注光响应胆甾相液晶发生螺旋翻转的研究工作,总结调控胆甾相液晶螺旋结构的策略,分析分子结构对调控螺旋翻转程度的影响,并讨论材料体系面临的挑战以及可能的发展方向。

2 光响应胆甾相液晶的螺旋翻转

在向列相液晶中引入手性分子开关(Chiral switch)是制备光响应胆甾相液晶的常用方法^[36, 37]。一方面手性分子开关的手性中心能够诱导液晶分子排列形成螺旋结构,另一方面在光照下光开关发生异构化反应能够调控螺距甚至螺旋方向。手性分子开关诱导向列相液晶形成螺旋结构的能力被称为螺旋扭曲力(Helical twisting power, β),其与螺距的关系遵循公式 $\beta = 1/pc$ (c 为手性分子开关的掺杂浓度)。此外,螺旋扭曲力的正、负号分别代表右手、左手螺旋。光调控胆甾相液晶发生螺旋翻转主要包括两个过程(图 1a):首先,光照引起手性分子开关发生异构化反应,螺旋扭曲力降低,胆甾相液晶的螺距增大。当螺旋扭曲力趋近 0 时,螺距趋近于无穷大,此时液晶混合物中左手螺旋和右手螺旋的个数相等,宏观上表现出向列相液晶的性质,称之为“补偿向列相”(Compensated nematic phase)。随后,螺旋扭曲力跨越 0 朝着相反的方向增大,螺距逐渐减小,液晶又从向列相转变为与之前螺旋方向相反的胆甾相。

利用光刺激诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转的策

略主要包括两种(图 1b):(1)手性分子开关在光照下发生异构化反应逆转其固有的“分子螺旋性”,改变与液晶基体分子的相互作用,使胆甾相液晶的螺旋结构发生螺旋翻转;(2)在向列相基体中同时引入螺旋性相反的手性分子开关与非响应的手性掺杂剂,在光照过程中两种螺旋性相互竞争“此消彼长”,实现螺旋方向的调控。

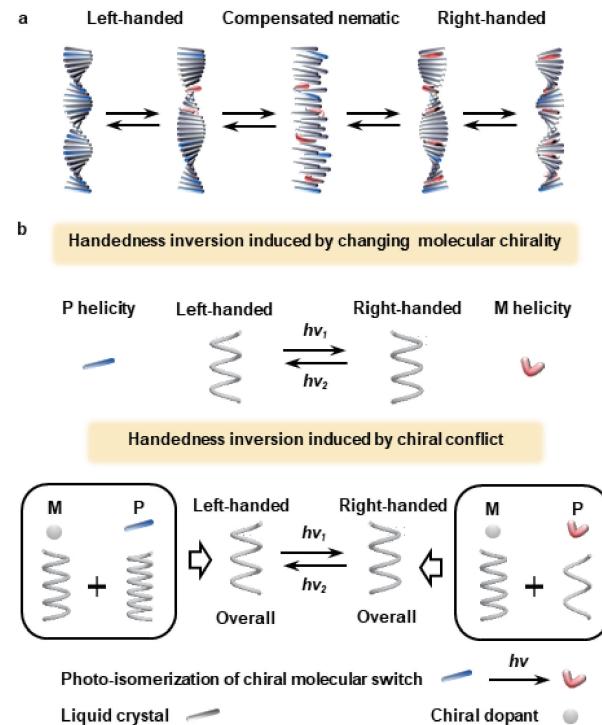


图 1 手性分子开关调控光驱动胆甾相液晶螺旋方向的转变过程(a)及调控原理示意图(b),其中 P 和 M 分别代表手性分子的 P 螺旋性和 M 螺旋性

Fig. 1 Schematic illustration showing (a) the process and (b) the mechanism of handedness inversion in cholesteric liquid crystals (CLCs) induced by light-driven chiral switches. P or M represents the P-helicity or M-helicity of the chiral molecules

在上述策略中,手性分子开关应具备以下两个特点:首先,手性分子开关在光照前后应呈现显著的空间构型变化;其次,手性分子开关在液晶基体中要有良好的溶解性。迄今为止,用于调控胆甾相液晶螺旋超结构的光开关包括偶氮苯、二芳基乙烯、分子马达、氰基乙烯基、螺吡喃等^[38~42],其中已经实现调控胆甾相液晶发生螺旋翻转的光响应手性分子开关主要包括偶氮苯、二芳基乙烯以及分子马达三大类(图 2)^[43]。通常,偶氮苯类手性分子在紫外光作用下由棒状的 *trans* 异构体发生 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 的电子跃迁变成激发态,随后通过倒置或旋转异构化为弯

曲状的 *cis* 异构体,使得手性分子开关的空间构型发生变化,调控胆甾相液晶的螺旋结构^[44~46]。所生成的 *cis* 异构体能够在可见光或者加热作用下可逆地转变回 *trans* 异构体。由于偶氮苯类手性分子开关合成简单,与液晶基体相容性良好,且其 *trans* 和 *cis* 异构体间的分子构型变化大,有利于诱导胆甾相液晶螺旋结构发生较大的改变实现螺旋翻转,因此偶氮苯类手性分子开关仍是迄今为止用于调控胆甾相液晶螺旋结构最广泛的光响应基团。二芳基乙烯类化合物有开环和闭环两种构型,其中开环异构体在短波有吸收带,经紫外光照射后发生闭环反应转变为闭环异构体,由于闭环异构体具有共轭结构,使其在长波范围出现了新的吸收带,因此能够在可见光的照射下重新变为开环构型。由于二芳基乙烯的开环反应只能由可见光驱动,该类手性分子开关具有良好的热稳定性^[47~49]。相较于以上两种光响应基团,分子马达类手性分子开关(双键烯烃化合物)在光照下的异构化反应更为复杂,分子空间构型变化的差异更显著^[50, 51]。分子马达主要由“定子”和“转子”两部分构成,并以烯键为转动轴连接两个部分。光照下,“转子”相对于“定子”发生单向旋转,发生光诱导的顺反异构化反应和不可逆的热致异构

化过程,形成不同的异构体。利用这些光响应基团,研究者们设计了能够诱导胆甾相液晶螺旋结构发生螺旋翻转的手性分子开关。下面主要依据引发胆甾相液晶发生螺旋翻转的两种机理展开相关研究工作的介绍。

3 手性分子开关螺旋性变化诱导螺旋翻转

诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转的手性分子开关主要包括四面体手性、轴手性和分子马达三大类。其中,四面体手性分子开关的空间构型变化有限,主要依赖于手性分子与液晶基体分子间的相互作用调控螺旋发生翻转,分子结构的设计及液晶基体的选择要求较为苛刻;轴手性分子开关的空间变化较大,依据一定的分子设计原则能够改变自身的手性诱导螺旋翻转;分子马达的空间构型变化程度最大,几乎所有分子马达均可诱导螺旋翻转。

1998年,Feringa等首次将具有四面体手性的二芳基乙烯分子 **1** ($\beta_{\text{initial}} = 13 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: ZLI-389)掺杂到向列相液晶基体 ZLI-389 中调控螺旋结构(图 3a)^[52]。由于手性分子开关 **1** 的闭环结构螺旋扭曲力几乎为 0,无法维持胆甾相,因此该工作仅能够调控液晶在胆甾相和向列相之间可逆变化。随后,Li 等尝试将胆甾醇基团通过柔性间隔基连接到二芳基乙烯上,制备了手性分子开关 **2a~2c** (图 3b)^[53]。这些手性分子开关均具有液晶性,可自组织形成胆甾相,利用其扭曲向列相液晶基体 5CB 形成的螺旋结构在 310 nm 紫外光和 670 nm 可见光的照射下能够可逆地在胆甾相和向列相之间转变(图 3c)。

从上述工作中可发现二芳基乙烯两种构型空间结构变化较小,难以引起手性分子开关螺旋扭曲力发生明显变化,诱导胆甾相液晶的螺旋结构发生翻转。Ichimura 等利用偶氮苯基团代替二芳基乙烯,实现了利用四面体手性分子开关 **3** ($\beta_{\text{initial}} = 0.81 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = -4.3 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{vis}} = 0.47 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: MLA-2039, 图 4a) 异构化诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转^[54]。他们利用偏光显微镜观察并证明了胆甾相液晶发生螺旋翻转的过程(图 4b)。在紫外光的持续照射下,液晶混合物发生了由胆甾相到向列相,再到胆甾相的光化学相转变,整个过程是动态可逆的。值得一提的是,他们发现这种螺旋翻转现象主要依赖于液晶基体与手性分子开关之间的相互作用。当向列相液晶基体分子末端含有乙烯基时,手性分子开关 **3** 才引发螺旋翻转。这是由于分

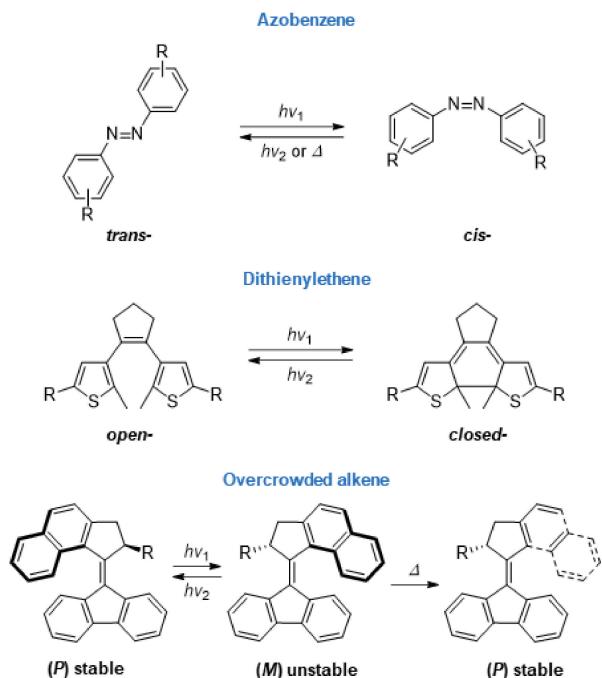


图 2 偶氮苯、二芳基乙烯和分子马达类手性分子开关的化学结构及其光致异构化过程

Fig. 2 Typical chemical structures and photoisomerization of chiral switches, including azobenzene, dithienylthene, and overcrowded alkene

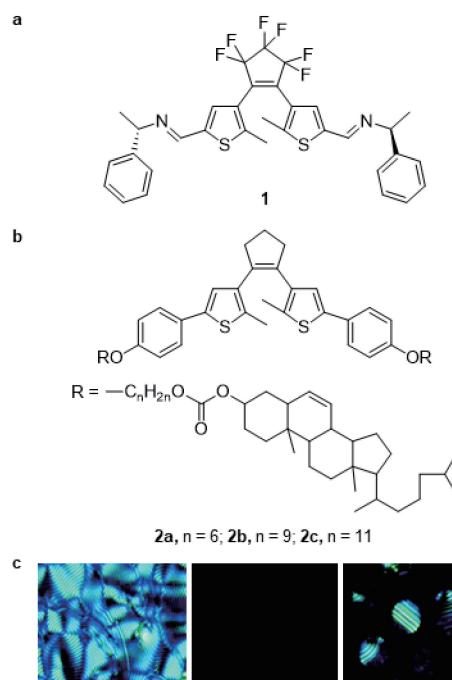


图 3 (a) 手性分子开关 1 的化学结构。(b) 手性分子开关 2a~2c 的化学结构。(c) 掺杂 10 wt% 手性分子开关 2a 于 5CB 中制得的胆甾相液晶, 及其在 310 nm 紫外光照 30 s 和 670 nm 可见光照射 60 s 后的偏光照片^[53]

Fig. 3 (a) Chemical structure of chiral switches 1. (b) Chemical structures of chiral switches 2a ~ 2c. (c) POM images of 10 wt% 2a in 5CB (left), after 310 nm UV irradiation for 30 s (middle), and followed by 670 nm irradiation for 60 s (right)^[53]. Copyright 2011, American Chemical Society

子开关 3 中偶氮苯邻位上连接的甲基具有较大的空间位阻, 在特殊液晶基体分子的影响下, 分子开关的末端更容易旋转, 形成的异构体具有不同的螺旋扭曲力。邻位无甲基取代的偶氮苯无法引起螺旋翻转也验证了手性分子开关与液晶基体相互作用的重要性。

由于四面体手性分子开关发生异构化反应前后的空间构型变化差异较小, 鲜少存在能够诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转的体系。相较而言, 轴手性分子开关具有较高的螺旋扭曲力和较大的空间构型变化程度, 更容易诱导螺旋翻转。典型的轴手性分子结构为联萘及其衍生物, 其手性构型 (R 或 S) 和二面角构型 ($\theta = 90^\circ$ 为 *transoid*, $\theta < 90^\circ$ 为 *cisoid*) 是决定胆甾相液晶螺旋方向的两个重要参数。如图 5 所示, 当手性构型为 R, 二面角 $\theta < 90^\circ$ 时, 联萘表现出 M 螺旋性, 诱导液晶排列形成左手螺旋方向的胆甾相液晶; 二面角 $\theta = 90^\circ$ 时, 联萘表现出 P 螺旋

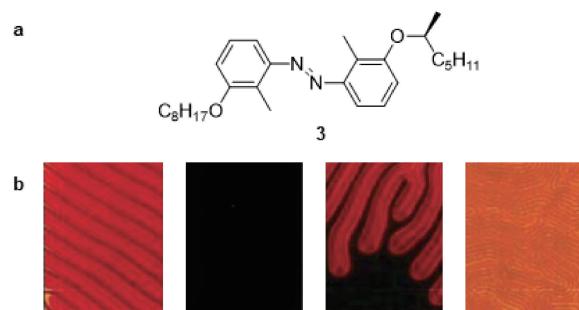


图 4 (a) 手性分子开关 3 的化学结构。(b) 偏光照片呈现了胆甾相液晶从右手螺旋到补偿向列相再到左手螺旋的转变行为, 其中胆甾相液晶是在向列相液晶 MLC-2039 中掺杂 6 wt% 手性分子开关 3 制得, 从左到右分别为利用紫外光照射 0、4、5 min 和照射至光稳态的偏光照片^[54]

Fig. 4 (a) Chemical structure of the chiral switch 3. (b) POM images showing the switching behavior of the cholesteric phase, which is right-handed at initial state, changes to compensated nematic phase and finally becomes left-handed. The CLC is induced by dissolving 6 wt% of 3 in nematic MLC-2039 upon irradiation with UV light for different time. From left to right, 0, 4, 5 min, and the photostationary state^[54]. Copyright 2002, The Royal Society of Chemistry

性, 诱导形成右手螺旋方向的胆甾相液晶; 若手性构型为 S, 则产生与上述情况相反的结果^[55]。

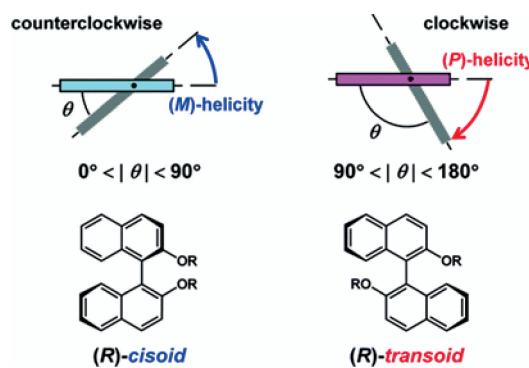


图 5 轴手性联萘分子不同构型的示意图^[56]

Fig. 5 Illustration to show different conformations of binaphthyl^[56]. Copyright 2012, American Chemical Society

基于该分子设计原则, Akagi 等设计合成了一系列连接 R 构型非桥连联萘的二芳基乙烯手性分子开关 4a~4e (图 6a)^[56]。通过改变联萘基团末端烷基链的长度, 实现了胆甾相液晶螺旋结构的调控, 首次报道了利用二芳基乙烯手性分子开关诱导光驱动胆甾相液晶发生螺旋翻转的现象 (图 6b)。手性分子开关 4a ($\beta_{\text{initial}} = 6.6 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = -8.3 \mu\text{m}^{-1}$,

mol%, LC: PCH) 经 254 nm 紫外光照发生闭环反应后, 联萘二面角由 90° 以上转变为 90° 以下, 螺旋性特征发生变化, 引起胆甾相液晶由右旋翻转为左旋。随着烷基链的延长, 手性分子开关 **4c** ($\beta_{\text{initial}} = 12.7 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = \pm 1.0 \mu\text{m}^{-1}$, mol%, LC: PCH) 的螺旋扭曲力在紫外光照射下降低, 但无法反向增大, 仅能够诱导液晶由胆甾相转变为向列相。手性分子开关 **4e** ($\beta_{\text{initial}} = 24.3 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = 21.9 \mu\text{m}^{-1}$, mol%, LC: PCH) 在紫外光的照射下仅能使胆甾相液晶螺距增大, 无法观察到液晶相态的变化。

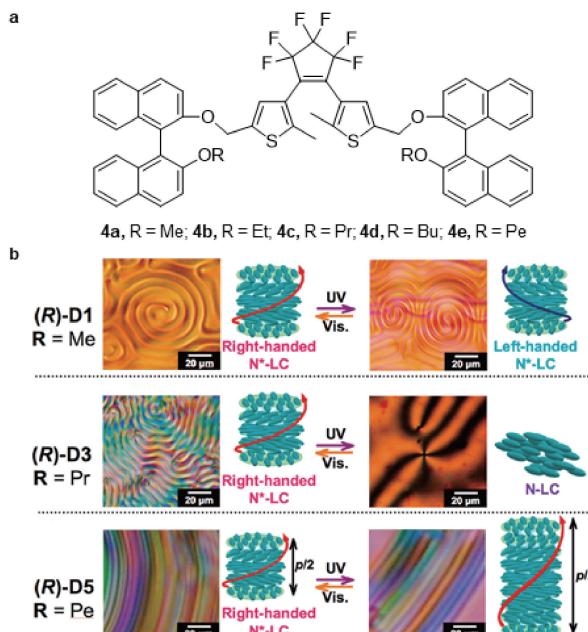


图 6 (a) 手性分子开关 **4a**~**4e** 的化学结构。(b) 光驱动胆甾相液晶在光照后的偏光照片及其对应螺旋结构变化的示意图, 左边和右边分别为开环和闭环状态^[56]

Fig. 6 (a) Chemical structures of chiral switches **4a**~**4e**. (b) POM images of light-driven CLCs between the open form (left) and closed form (right) by light irradiation. Along the corresponding POM images are described schematic illustrations^[56]. Copyright 2012, American Chemical Society

Li 等在 *S* 构型联萘分子的两端连接偶氮苯基团制备了诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转的分子开关 **5a** 和 **5b** (图 7a)^[57]。由于该分子末端的卤素原子能够与商业向列相液晶 5CB 末端的氰基形成卤键, 增强了该分子的溶解性。进一步, 通过在偶氮苯的邻位引入具有强吸电子效应的氟原子, 降低了 *cis* 异构体 *n* 轨道能量, 使 *cis* 异构体的 *n*- π^* 吸收峰和 *trans* 异构体的 *n*- π^* 吸收峰分离, 从而可以利用可见光诱导偶氮苯发生 *trans-cis* 异构化反应^[58]。初

始状态下, 由于分子开关 **5a** 和 **5b** 的二面角大于 90°, 诱导胆甾相液晶形成左旋螺旋结构。在 530 nm 绿光照射下, 分子开关的螺旋扭曲力逐渐降低, 其中 **5a** ($\beta_{\text{initial}} = -26.9 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{440 \text{ nm}} = -12.8 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{530 \text{ nm}} \approx 0 \mu\text{m}^{-1}$, mol%, LC: 5CB) 的异构化转变程度较低, 仅能诱导胆甾相转变为向列相, 而 **5b** ($\beta_{\text{initial}} = -23.2 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{440 \text{ nm}} = -7.3 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{530 \text{ nm}} = 13.4 \mu\text{m}^{-1}$, mol%, LC: 5CB) 能够诱导胆甾相液晶的螺旋结构发生翻转。440 nm (2.5 mW·cm⁻²) 蓝光照射下发生相反的过程。进一步, 他们利用手性分子开关 **5b** 构筑了可见光驱动的光栅, 并展示了红色激光 (632.8 nm) 分别穿过左手螺旋和右手螺旋胆甾相液晶光栅形成的衍射图案 (图 7b)。

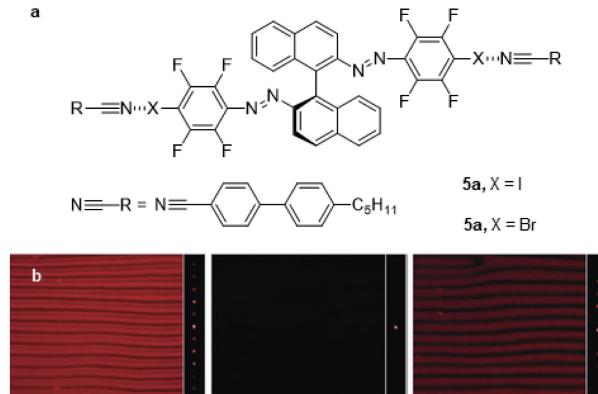


图 7 (a) 手性分子开关 **5a** 和 **5b** 的化学结构。(b) 掺杂 1.0 mol% 手性分子开关 **5b** 的胆甾相液晶在 2.2 V 交流电场作用下形成的光栅图案, 及其在可见光照射下随螺旋翻转的变化。从左到右依次为 440 nm 照射下的光稳态, 瞬态向列相和 530 nm 照射下的光稳态^[57]

Fig. 7 (a) Chemical structures of chiral switches **5a** and **5b**. (b) POM images and corresponding diffraction patterns of CLC containing 1.0 mol% **5b** under 2.2 V AC electric field. The handedness inversion of the CLCs is triggered upon visible light irradiation, inducing the change of the diffraction patterns change PSS440nm (left), transient nematic phase (middle), and PSS530nm (right)^[57]. Copyright 2020, Wiley-VCH

相较于上述非桥连的结构, 桥连的联萘二面角通常小于 90°, 螺旋扭曲力更高, 且适当增加桥连烷基链的长度有助于提高分子异构化程度^[59]。Li 等将桥连的 *S* 构型轴手性中心联萘基团直接与二芳基乙烯相连, 设计并合成了一系列 *P* 螺旋性分子开关, 诱导形成的胆甾相液晶初始状态为右手螺旋^[48, 60]。其中, 手性分子开关 **6** (图 8a) 能诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转^[60]。将 0.8 mol 的 **6** 掺杂到液

晶基体 5CB 中 ($\beta_{\text{initial}} = 54 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = -75 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$, mol%, LC: 5CB), 并分别灌入楔形盒和垂直取向的液晶盒中, 利用偏光显微镜观察变化过程(图 8b)。在紫外光的照射下, 楔形盒内相邻相错线之间的距离逐渐变大, 垂直取向液晶盒中指纹织构逐渐变稀疏, 这都表明胆甾相液晶中的螺距正在变大; 当螺距无穷大时, 液晶变为向列相, 此时相错线和指纹织构均消失, 显微镜锥光模式下观察到十字消光现象; 继续照射使液晶转变为螺旋方向相反的胆甾相, 相错线和指纹织构又重新生成。经过分子模拟后发现, 手性分子开关 6 中联萘基团的二面角在闭环反应后由 76° 变为 93° , 使联萘基团的螺旋性特征发生变化, 胆甾相液晶由右手螺旋转变为左手螺旋。此外, 将手性分子开关 6 和荧光染料共同掺杂在向列相基体 E7 中, 可以构筑在电和光双重刺激下驱动的可逆调谐激光发射器。该激光发射器的发射波长可在约 120 nm 宽范围内调控, 且偏振状态在左、右旋圆偏振之间可逆地切换^[61]。

随后, Sun、Yan 和 Li 等在体系中加入上转换纳米粒子, 开发出能够在近红外照射下发生螺旋翻转的胆甾相液晶材料, 避免了使用对生物有害、穿透能力弱的高能量紫外光^[62]。上转换纳米粒子在 808 nm 和 980 nm 近红外光的激发下分别发射出紫外光

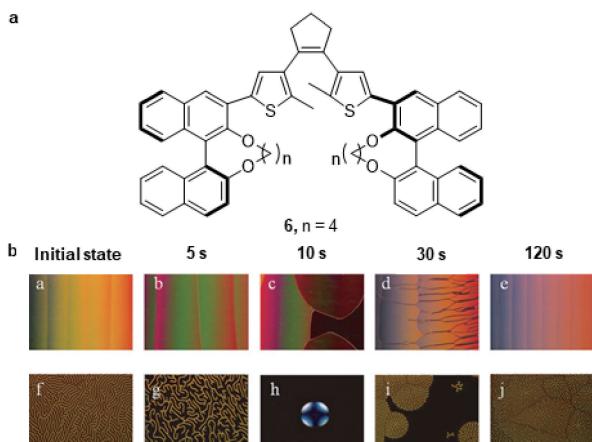


图8 (a) 手性分子开关6的化学结构。(b) 含有0.8 mol% 手性分子开关6的5CB制得的胆甾相液晶在楔形盒和垂直取向液晶盒中随紫外光照下螺旋结构的变化, 以及相应的液晶相示意图^[60]

Fig. 8 (a) Chemical structures of chiral switches **6**. (b) POM images to show handedness inversion of **6** (0.8 mol%) in 5CB upon UV irradiation in a wedge cell (a-e) and in a homeotropic cell (f-j; conoscopic observation for (h)); illustrations of the corresponding liquid crystal phases (bottom) [60]. Copyright 2013 Wiley-VCH

和可见光,诱导手性分子开关 **6** 发生闭环和开环反应,可逆地调控胆甾相液晶的螺旋方向。

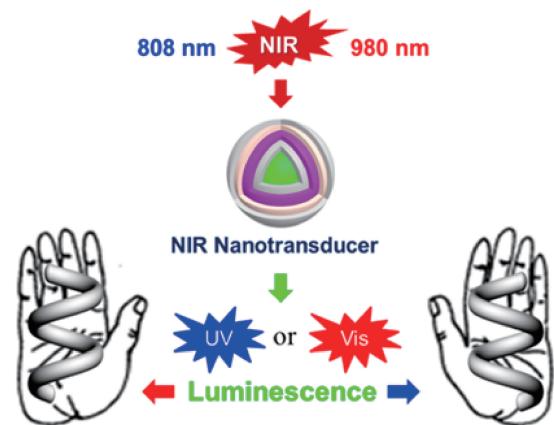


图9 由手性分子开关6和核-壳结构纳米转换器构筑的螺旋结构在不同波长近红外光刺激下发生螺旋翻转的示意图^[62]

Fig. 9 Schematic illustration of wavelength-selective NIR light triggered reversible handedness inversion of the self-organized helical superstructure incorporated with chiral switch **6** and core-multishell nanotransducers^[62]. Copyright 2015, Wiley-VCH

进一步,利用含有手性分子开关 **6** 能够实现胆甾相液晶螺旋轴的三维光调控^[63]。将 1.2 mol% 的手性分子开关 **6** 掺杂到液晶基体 E7 中,灌入 3.7 μm 厚的平行取向液晶盒。当 **6** 为闭环结构时,胆甾相液晶为左手螺旋,螺旋轴平躺于液晶盒内;在可见光的照射下,螺旋轴开始顺时针转动,随后螺旋轴站立于液晶盒中;当开环构型的含量增加到一定程度时,胆甾相转变为向列相,螺旋结构消失;可见光的继续照射使液晶转变为螺旋方向相反的胆甾相,之后螺旋轴又由站立变成平躺于液晶盒内,并继续顺时针旋转;最终,胆甾相液晶回到螺旋轴平躺于液晶盒内的状态,但是螺旋方向却和初始状态不同。该三维调控的相反过程也可在紫外光的照射下完成。他们详细探究了实现三维调控胆甾相液晶螺旋结构的条件,发现该过程取决于液晶盒的厚度、表面锚泊力、螺距和外界刺激等多种因素的相互作用。其中,液晶盒的厚度与螺距的比值决定是螺旋轴平躺排列的关键参数,代表了表面锚泊力和液晶扭曲弹性能的耦合结果。当比值接近 0.5 的整数倍时,螺旋轴平行于液晶盒表面规则排列,随比值增大,排列规整性降低。光照下手性分子开关发生异构化反应,其与液晶基体的分子间相互作用和液晶本身的弹性能协同调控液晶分子倾斜排列。倾斜角度由中

间层液晶分子指向矢的方位角决定, 改变方位角诱导螺旋轴在平面内旋转。利用三维光调控螺旋轴的性质, 研究者们展示了双层胆甾相液晶在二维尺度上的衍射图案变化。这种独特的胆甾相液晶螺旋轴和螺旋方向的控制方法在自下而上的微纳尺度自组装系统中具有广泛的应用前景。

此外, 环状轴手性分子开关 **7a** 和 **7b** 也被用于调控胆甾相液晶超结构发生螺旋翻转^[64]。手性分子开关 **7a** 和 **7b** 在液晶基体 E7、K15 和 ZLI-1132 中均具有较好的溶解性, 不仅具有较高的螺旋扭曲力, 且光照射后螺旋扭曲力的变化大。与四面体手性分子开关类似, 胆甾相液晶螺旋结构的调控过程与液晶基体的选择密切相关。当 10 wt% 的手性分子开关 **7a** 摻杂到液晶基体 E7 中时, 紫外光仅调控胆甾相液晶的反射波长。当 10 wt% 的手性分子开关 **7a** ($\beta_{\text{initial}} = 8 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = -26 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{vis}} = 6 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: ZLI-1132) 摻杂到液晶基体 ZLI-1132 中时, 螺旋结构会在光照射下发生螺旋翻转(图 10)。将胆甾相液晶灌入平行取向液晶盒中, 初始状态下可以观察到油状条纹织构; 经过紫外光照射 5 s 后, 油状条纹织构消失, 液晶盒在偏光显微镜下旋转时观察到明显的明暗变化, 说明液晶转变为向列相液晶。紫外光继续照射 10 s 后, 油状条纹织构又重新出现, 液晶发生螺旋翻转, 形成螺旋方向相反的胆甾相。手性分子开关 **7b** ($\beta_{\text{initial}} = 32 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = -10 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{vis}} = 26 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: E7; $\beta_{\text{initial}} = 32 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = -16 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{vis}} = 24 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: ZLI-1132) 摻杂到液晶基体 E7 和 ZLI-1132 中时, 螺旋结构均会在光照射下发生螺旋翻转。

除了结合光响应基团与常用的轴手性联萘结构设计光响应手性分子开关, 还有一类独特的轴手性分子开关——分子马达。这类手性分子开关本身具有光响应性, 同时较高的螺旋扭曲力和较大的空间构型变化程度保证了其在光照射下诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转^[65~69]。例如, Feringa 等设计了分子马达 **8** ($\beta_{\text{initial}} = 90 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = -59 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: E7, 图 11a), 该分子马达中碳碳双键下端的结构与液晶分子的刚性基元类似, 极大地增强了分子马达与液晶基体的相容性; 碳碳双键的上端含有一个右手方向的螺旋结构和一个空间立构中心^[66]。将 1 wt% 的分子马达 **8** 摻杂到液晶基体 MDA-1444 中能够观察到形成胆甾相液晶的特征指纹织构, 不仅如此, 在紫外光的照射下, 胆甾相液晶螺旋结构的旋转还能带动微米级的小棒一起运动(图 11b), 这是

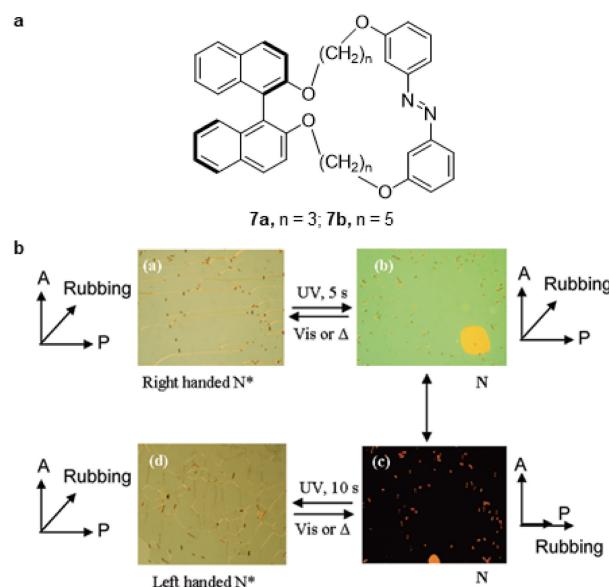


图 10 (a) 手性分子开关 **7a** 和 **7b** 的化学结构。(b) 含有 10 wt% 手性分子开关 **7a** 的 ZLI-1132 制得的胆甾相液晶在 5 μm 平行取向液晶盒中的偏光照片, 光照下胆甾相液晶呈现出可逆的相转变过程^[64]

Fig. 10 (a) Chemical structures of chiral switches **7a** and **7b**. (b) POM images of a planar aligned cholesteric film containing 10 wt % **7a** in ZLI-1132 at room temperature, showing reversible phase transitions occurring by light irradiation of the sample inside a 5 μm cell^[64]. Copyright 2010, American Chemical Society

经典的利用纳米尺度分子马达将光能转化为机械能做功的案例。White 和 Bunning 等详细研究了胆甾相液晶螺旋结构的变化^[69]。初始状态下胆甾相液晶为右手螺旋, 紫外光照射下胆甾相液晶首先转变为向列相, 随后又转变为螺旋方向相反的胆甾相。撤去紫外光后, 分子马达 **8** 发生热回复, 胆甾相液晶重新转变为右手螺旋。

随后, Lacaze、Katsonis 和 Pablo 等将分子马达 **9** ($\beta_{\text{initial}} = 44.3 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = -17.3 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: E7) 摻杂到液晶基体 E7 中制备了胆甾相液晶, 并将其构筑成液晶分子沿表面平行排列的乳液微球, 探究了光照射下微球内拓扑缺陷结构随胆甾相液晶发生螺旋翻转的变化^[70]。研究表明分子马达含量较高时, 螺旋翻转引起的拓扑缺陷结构变化越明显。当胆甾相液晶的初始螺距为 1.95 μm 时, 微球(直径 $R = 13.0 \mu\text{m}$)的拓扑结构由胆甾相的径向球面结构(Radial spherical structure)转变为补偿向列相的双极结构(Bipolar structure), 最终发生螺旋翻转为旋向相反的径向球面结构。最近, Yang 等利用分子

马达异构化改变胆甾相液晶螺旋方向的性质实现了圆偏振发光的偏振性调节^[71]。将分子马达 **10** ($\beta_{\text{initial}} = -20.73 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = 12.29 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: SLC1717) 和荧光分子掺杂在液晶基体 SLC1717 中制得圆偏振发光材料。发光的圆偏振性由胆甾相液晶的螺旋方向决定, 初始状态下分子马达诱导胆甾相液晶形成右手螺旋。当荧光分子的发光波长落在光子禁带内时, 右旋圆偏振光在胆甾相液晶内部被反射, 因而整体发射出左旋圆偏振光。紫外光照后分子马达的螺旋性改变使得圆偏振发光的偏振性由左旋变为右旋。

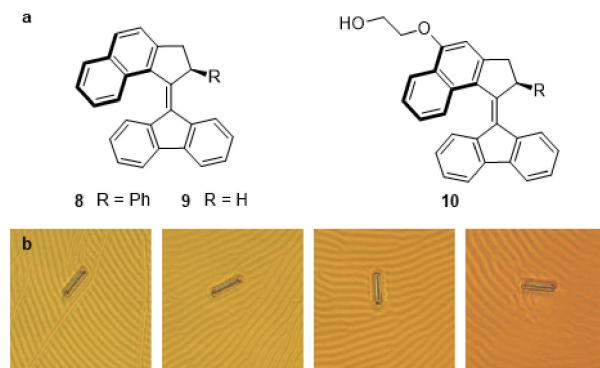


图 11 (a) 分子马达 **8**、**9** 和 **10** 的化学结构。(b) 紫外光照下玻璃棒在液晶中转动^[66]

Fig. 11 (a) Chemical structures of chiral motor **8**, **9** and **10**. (b) Glass rod rotating on the CLC during irradiation with UV light^[66]. Copyright 2006, American Chemical Society

Katsonis、Feringa 和 Chen 等设计并制备了在光照下呈现三种稳定分子构型的分子马达 **11a**~**11c**, 各分子构型的形状具有较大差异(如图 12a 所示), 因此分子马达不仅能够诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转甚至其反射的左、右旋圆偏振光均为可见光, 是迄今为止能够发生螺旋翻转且左、右旋反射波长均在可见光范围内的胆甾相液晶体系^[72]。其中, 分子马达 (*R*, *P*)-*trans* 异构体为长棒状, (*R*, *M*)-*cis*-unstable 和 (*R*, *P*)-*cis*-stable 异构体表现为螺旋性相反的“V”形。在 312 nm 紫外光照下, 分子马达 **11a**~**11c** (*R*, *P*)-*trans* 异构体发生异构化反应转变为 (*R*, *M*)-*cis*-unstable 异构体, 随后发生热螺旋翻转变为 (*R*, *P*)-*cis*-stable 异构体。由于热螺旋翻转过程不可逆, 因此分子马达的旋转为单向性的。当用 312 nm 紫外光照射 *cis* 异构体时, 分子马达转变为不稳定的 *trans* 异构体, 并经由热回复至初始状态。相较于 **11a** 和 **11c**, 分子马达 **11b** 在 3 和 3' 位置的

取代基延长了刚性结构有利于增强螺旋形状, 得到的 *cis* 异构体具有更高的螺旋扭曲力 ($\beta_{\text{initial}} = 4.8 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{cis-unstable}} = -88.9 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{cis-stable}} = 75.5 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: ZLI1132), 螺旋扭曲变化范围超过 $160 \mu\text{m}^{-1}$, 是迄今为止螺旋性改变的同时正、负螺旋扭曲力均较高的分子开关。将 4 wt% 分子马达 **11b** 掺杂到液晶基体 ZLI1132 中制得胆甾相液晶。初始状态下该胆甾相液晶选择性反射绿色的

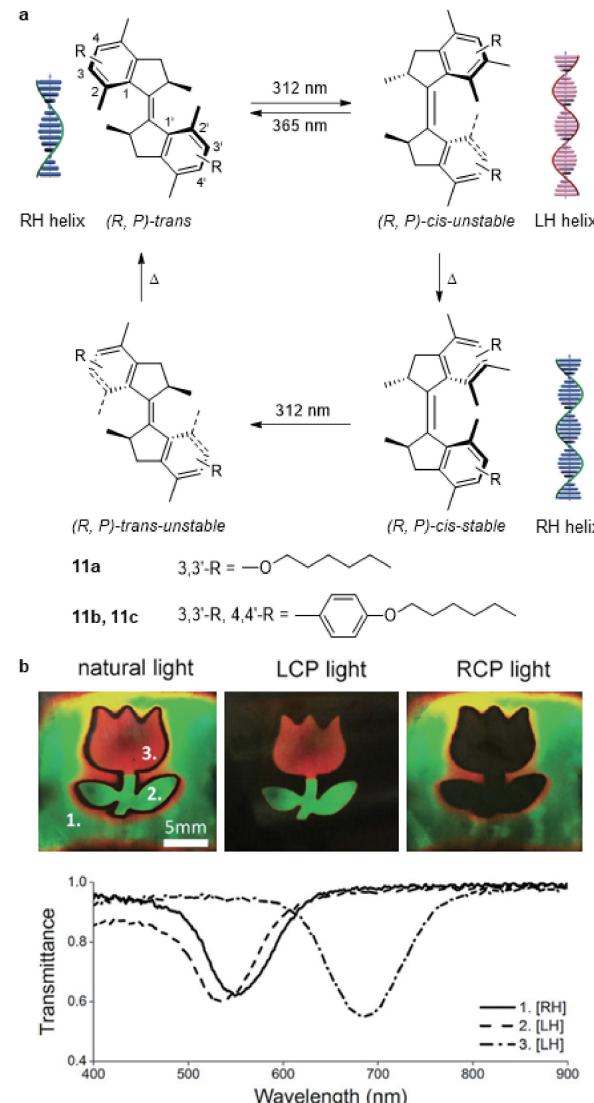


图 12 (a) 分子马达 **11a**~**11c** 的化学结构及光驱动转变过程。(b) 非偏振光、左旋和右旋圆偏振光照射下胆甾相液晶显示图案的照片, 不同区域反射颜色对应的透射光谱^[72]

Fig. 12 (a) Chemical structures and light-driven rotation process of chiral motor **11a**~**11c**. (b) Photographs and the transmission spectra of the CLCs with recorded patterns under nonpolarized light, left-, and right-circular polarized light^[72]. Copyright 2020, Wiley-VCH

右旋圆偏振光,在300 nm紫外光照射下螺旋逐渐展开反射波长红移,螺旋发生翻转后反射波长又随光照延长而逐渐蓝移。利用这一性质,借助光掩膜版制备了与背景反射不同旋向圆偏振光的光学图案(图12b),在左旋圆偏振光的照射下仅能看到彩色的花卉图案,相反在右旋圆偏振光的照射下仅能看到彩色背景。

4 手性(螺旋性)竞争诱导螺旋翻转

利用手性分子开关空间构型变化诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转的策略要求手性分子开关不同构型间具有较大差异,甚至能够在光驱动下逆转自身的螺旋性。虽然已有利用轴手性类手性分子开关调控螺旋结构旋向的成功案例,然而分子构型转变的程度仍难以预测,限制了胆甾相液晶发生螺旋翻转前后反射波长的调控范围。此外,液晶基体对分子构型转变的影响难以控制,无法确保某一种手性分子开关诱导多种胆甾相液晶发生螺旋翻转。

为了解决上述问题,Li等提出了利用手性竞争诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转的新策略(图13a)^[73]。顾名思义,手性竞争就是利用螺旋性相反的两种结构共同调控胆甾相液晶的螺旋方向,主要包括光响应手性分子开关及与其螺旋性相反的非响应性手性掺杂剂。初始状态下分子开关诱导的螺旋方向占主导;光照下手性分子开关发生异构化反应螺旋扭曲力下降,最终螺旋方向由手性掺杂剂主导。基于该原理,他们在每一个手性分子开关中引入多个螺旋性相反的轴手性中心,设计了一系列(S,R,S)型手性分子开关12a~12c($\beta_{\text{initial}} = 111, 39, 57 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = -33, -33, -26 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{vis}} = 55, 36, 44 \mu\text{m}^{-1}$, mol%, LC: E7, 图13b)^[73]。手性分子开关12a~12c左右两端S手性的联萘基团螺旋扭曲力为固定值,中间R手性的联萘基团初始状态下螺旋扭曲力高,处于主导地位,胆甾相液晶整体上表现为右手螺旋。在紫外光的照射下,中间R手性的联萘手性中心螺旋扭曲力下降,两端S手性的联萘基团螺旋扭曲力占据主导地位,因此胆甾相液晶整体上表现为左手螺旋。

与之类似,Guo等报道了利用氢键连接不同手性中心分子设计了(R,S,R)型分子开关13a~13d,其中S手性的联萘偶氮苯分子作为质子受体,两端R手性的联萘酸为给体^[74]。进一步,他们探究了联萘酸分子末端烷基链长度对于调控胆甾相液晶螺距和螺旋方向的影响。随联萘酸烷基链长

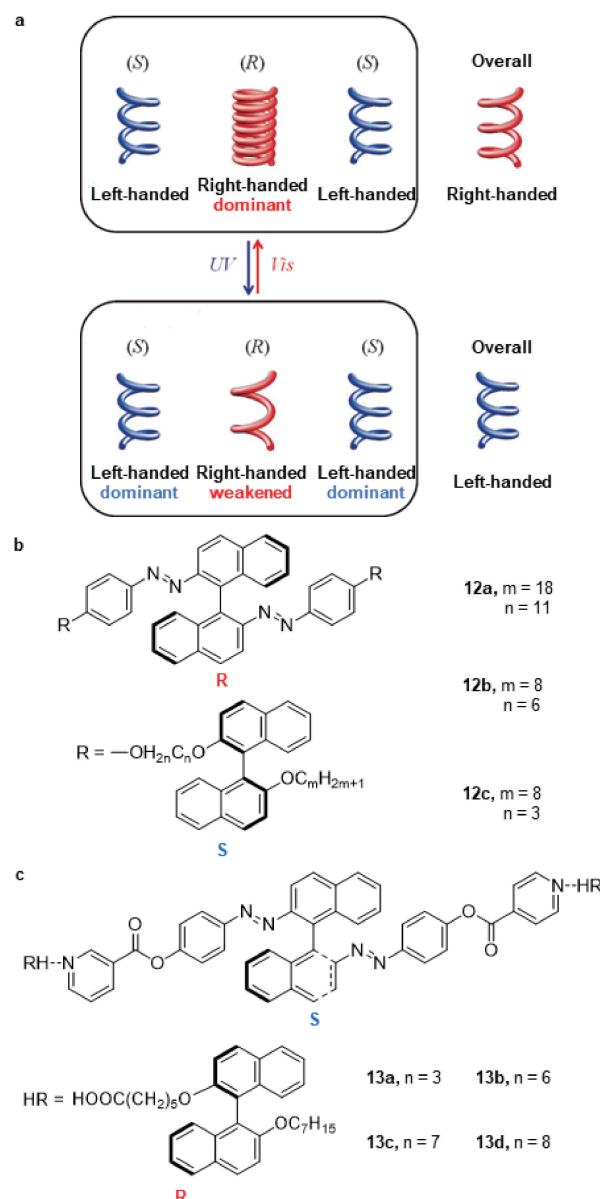


图13 (a) 利用螺旋性竞争策略诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转的机理示意图^[73]。(b) 手性分子开关12a~12c的化学结构。(c) 手性分子开关13a~13d的化学结构

Fig. 13 (a) Schematic illustration of the mechanism of handedness inversion in self-organized helical superstructures induced by chiral conflict^[73]. Copyright 2013, Wiley-VCH. (b) Chemical structures of chiral switches 12a~12c. (c) Chemical structures of chiral switches 13a~13d

度的增加,质子给体的螺旋扭曲力增加。紫外光照射下,中间S手性的联萘偶氮苯发生异构化反应,螺旋扭曲力减小,此时烷基链越长的R手性联萘酸起的主导作用增大,引起胆甾相液晶逐渐由左手螺旋向相反的旋向转变。其中,手性分子开关13b(β_{initial}

$= -2.78 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} \approx 0 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: SLC1717) 能够使胆甾相转变为向列相, 而 **13c** ($\beta_{\text{initial}} = -0.89 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = 2.89 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: SLC1717) 则可以使胆甾相液晶的螺旋结构发生翻转。

最近, Li 和 Guo 等同样利用氢键设计了在光照射下改变自身螺旋性的荧光手性分子开关 **14a** 和 **14b** (图 14a), 基于其构筑的胆甾相液晶具有圆偏振发光特性, 且在光照射下能够可逆地调控圆偏振发光的旋向^[75]。与偶氮苯、二芳基乙烯等光响应基团类似, 具有荧光性质的氰基乙烯基团在光照射下发生异构化反应^[71~73]。将其用作光开关与 S 手性联萘中心相连共同构成氢键的受体, 两端 R 手性的分子作为氢键的给体, 制备 (R, S, R) 型手性分子开关。其中 **14a** ($\beta_{\text{initial}} = 9.35 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{365} \approx 0 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{450} = -7.59 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: SLC1717) 在光照射下不仅可以诱导液晶相转变为向列相, 还可以进一步使螺旋结构发生翻转, 相反 **14b** 发生异构化反应后仅改变胆甾相液晶的螺距。此外, 与以往手性分子开关不同, 分子开关 **14a** 在 365 nm 紫外光或 450 nm 的蓝光照射下螺旋扭曲力增大。初始状态下, R 手性为主导, 诱导胆甾相液晶形成右手螺旋, 受激发射左旋圆偏振光。365 nm 紫外光照射至光稳态后, 手性分子开关 **14a** 中 S 手性光响应部分的螺旋扭曲力增加, 两种手性相互抵消诱导液晶形成向列相, 此时发射的荧光不具有偏振选择性。在 450 nm 蓝光照射下, S 手性部分的螺旋扭曲力进一步增加, 胆甾相液晶发生螺旋翻转变为左手螺旋, 受激发射右旋圆偏振光。利用光照射调节胆甾相液晶发射圆偏振光 on/off 以及偏振方向可调的性质, 他们结合光掩膜版技术设计了“圆偏振发光二进制代码”。365 nm 照射的地方发射明亮的非偏振性荧光, 记为“0”; 450 nm 蓝光照射的地方发射右旋圆偏振光, 由于发光强度较低呈现黑色, 记为“1”; 其余未被光照射的地方发射左旋圆偏振光。读取由不同发光状态组成二进制代码即可解读编码的信息(图 14b, c)。

相较于将螺旋性相反的结构连接在同一个分子开关上, 同时掺杂分子开关手性和相反螺旋性的非响应手性掺杂剂诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转的方法更简单, 通常可以依据两种手性分子开关的螺旋扭曲力调控掺杂比例预测胆甾相液晶螺旋结构的变化趋势及波长变化范围。各手性分子及其浓度遵循以下关系式 $p = 1/(c_1 \cdot \beta_1 + c_2 \cdot \beta_2)$, 其中 c_1 和 c_2 分别为两种手性分子的浓度^[76~78]。

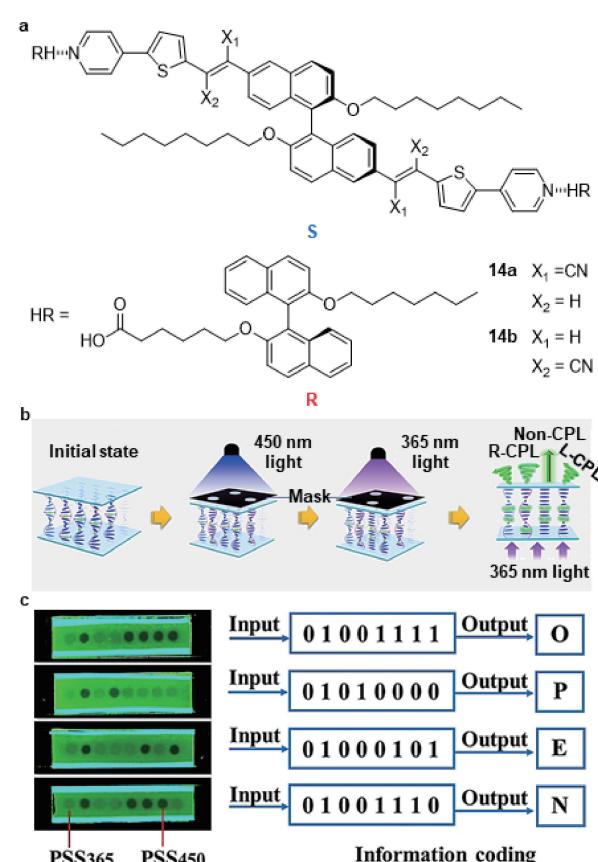


图 14 (a) 手性分子开关 **14a** 和 **14b** 的化学结构。(b) 借助光掩膜版编码信息的过程示意图。(c) 365 nm 紫外灯激发下显示的荧光二进制代码照片及其对应的单词。在 365 nm 紫外光激发下达到光稳态的圆圈不发光, 将其记为数字“0”; 450 nm 光照下达到光稳态的部分发射右旋圆偏振光, 记为数字“1”; 整体背景发射左旋圆偏振光^[75]

Fig. 14 (a) Chemical structures of chiral switches **14a** and **14b**. (b) Schematic illustration of preparation process of information coding by using photomasks. (c) The photographs of fluorescent binary code under UV light (365 nm) and the encode word “OPEN”. The circles in PSS365 without circularly polarized luminescence represent the number “0”, the circles in PSS450 with right circularly polarized luminescence represent the number “1”, and the background emits left circularly polarized luminescence^[75].

Copyright 2021, Wiley-VCH

Kurihara 等将左旋的光响应手性分子开关 **15** (图 15a) 和非响应手性掺杂剂 R811 掺杂到向列相液晶基体 E44 中, 观察到液晶相态能够由胆甾相转变为补偿向列相^[79]。进一步, 他们提高光响应手性分子开关 **15** 的含量, 实现了利用光照射调节胆甾相液晶螺旋结构由左手螺旋变成右手螺旋的转变^[80]。

Ryabchun 等制备了扭曲液晶分子形成右旋螺旋结构的手性分子开关 **16** ($\beta_{\text{initial}} = 61.5 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = -46.7 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{vis}} = 27.1 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: ZLI1132, 图 15b), 调节其和左旋手性掺杂剂 LM36 ($\beta = -10.3 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: ZLI1132) 的掺杂比例能够得到紫外光照下发生螺旋翻转的胆甾相液晶^[81]。值得注意的是, 该手性分子开关的 *Z* 异构体热稳定性良好, 其在 29 °C 的避光条件下放置 100 h 后回复至 *E* 异构体。利用该性质, 实现了局部螺旋结构翻转的调控。

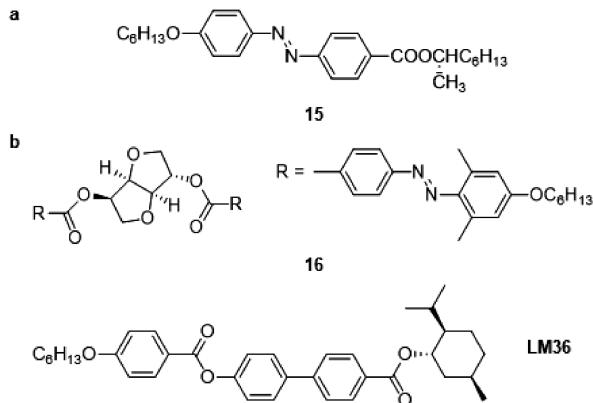


图 15 (a) 手性分子开关 **15** 的化学结构。(b) 手性分子开关 **16** 和手性掺杂剂 LM36 的化学结构

Fig. 15 (a) Chemical structure of the chiral switch **15**. (b) Chemical structure of the chiral switch **16** and the chiral dopant LM36

Li 和 Hu 等在向列相液晶基体中掺杂左旋的商用偶氮苯手性分子开关和右旋的手性掺杂剂 R5011 制得了初始状态下为左手螺旋的胆甾相液晶^[82]。在 405 nm 紫光的照射下, 胆甾相液晶能够从反射左旋橙色圆偏振光 (618 nm) 转变至反射右旋绿色圆偏振光 (555 nm) (图 16a)。绿光照射下发生相反的过程。利用该材料能够在较广的波长范围内调控胆甾相液晶反射不同旋向圆偏振光的优势, 他们借助光取向技术编程螺旋结构的排列方式, 构筑了偏转器、透镜、艾里光束(图 16b)和轨道角动量发生器等光驱动几何相位元件, 极大地拓展了胆甾相液晶螺旋结构翻转在光学器件领域的应用。

最近, Lu、Hu 和 Chen 等将相同的材料体系拓展到动态复用全息技术中^[83]。他们利用光取向技术结合光掩膜版, 使得液晶盒上、下表面在光照下呈现出两种不同的中心对称结构色全息图案。初始状态下, 胆甾相液晶为左手螺旋, 仅反射左旋圆偏振光显示全息图像。在 405 nm 光 ($8.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 照射

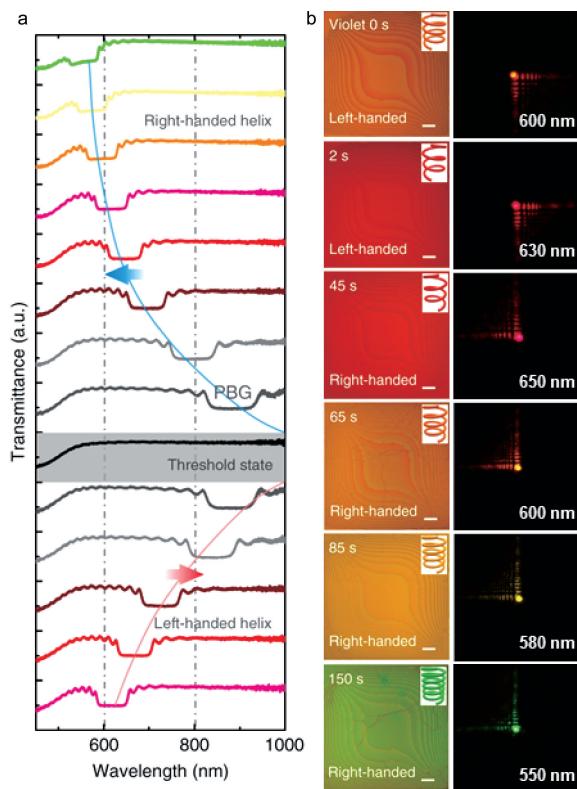


图 16 (a) 光驱动胆甾相液晶在 405 nm 紫光照射下的透射光谱 ($8.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)。(b) 光驱动光谱可调艾里光束, 紫光照射 0, 2, 45, 65, 85 和 150 s 后的显微照片和反射衍射图。比例尺为 100 μm ^[82]

Fig. 16 (a) The transmission spectra of the light-driven CLC under 405 nm violet light irradiation ($8.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). (b) The light-driven spectrum tunable Airy beams. Micrographs and reflected diffraction patterns under 0, 2, 45, 65, 85, and 150 s violet light irradiation, respectively. The scale bars are 100 μm ^[82]. Copyright 2019, Springer Nature

下胆甾相液晶逐渐转变为右手螺旋, 相对的仅反射右旋圆偏振光显示全息图像。绿光照射下发生相反的变化过程。值得注意的是, 在左、右旋圆偏振光下呈现的图像彼此镜像对称, 例如左旋圆偏振光下图案“2018”在右旋圆偏振光下变为“8102”。这是全息成像过程中左、右旋圆偏振光间的共轭相位引起的。这种光可调、螺旋方向可选择的新型全息技术为发展高容量、高安全性的信息技术提供了设计策略。

除了利用手性竞争的策略实现二维平面内胆甾相液晶的螺旋翻转, 研究者们也尝试利用该策略调控三维空间中的螺旋结构。Li 等设计了螺旋扭曲力较高的左手螺旋手性分子开关 **17** ($\beta_{\text{initial}} = 64.0 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{UV}} = 18.6 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta_{\text{vis}} = 52.1 \mu\text{m}^{-1}$, wt%,

LC: SLC1717, 图 17a), 将其与右手螺旋的 R5011 ($\beta = 106.6 \mu\text{m}^{-1}$, wt%, LC: SLC1717) 同时掺杂在液晶基体中, 借助毛细管微流控技术制备了分子规则取向的单分散乳液微球, 观察了微球内部光学现象随螺旋发生翻转的变化^[84]。微球内液晶分子沿表面平行排列, 即胆甾相液晶的螺旋轴呈径向排列。初始状态下, 利用偏光显微镜可以看到微球内的双螺旋图案(图 17b)。逆时针旋转的螺旋线验证了该胆甾相液晶为左手螺旋。紫外光照射下, 手性

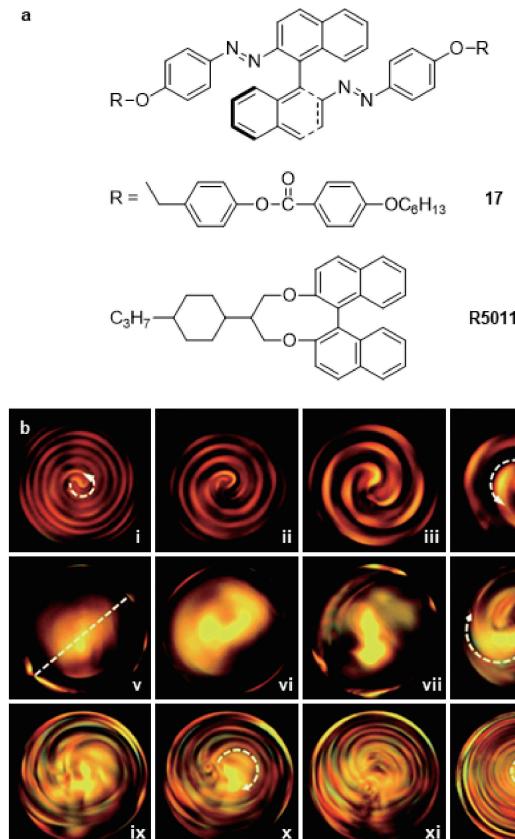


图 17 (a) 手性分子开关 17 和手性掺杂剂 R5011 的化学结构。(b) 365 nm 紫外光照射下(15 mW cm^{-2})胆甾相液晶微球内微观光学织构变化的偏光显微镜照片。图 i 和 iv 中的逆时针箭头和图 viii 和 x 中的顺时针箭头代表了相反的螺旋方向; 图 v 中虚线连接了微球两端的点缺陷, 图 ix 中的虚线环代表了环缺陷^[84]

Fig. 17 (a) Chemical structures of the chiral switch 17 and the chiral dopant R5011. (b) POM images to show changes of microscopic optical textures in cholesteric microdroplets under 365 nm UV irradiation (15 mW cm^{-2}). Anti-clockwise (i and iv) and clockwise (viii and x) arrows indicate the opposite spirals; the dashed line (v) connects two point defects at the poles of the droplets and the dashed ring (ix) indicates a ring defect^[84]. Copyright 2017, The Royal Society of Chemistry

分子开关 17 发生异构化反应, 螺旋扭曲力下降, 诱导胆甾相液晶螺旋结构的周期逐渐增加, 在微球两端形成点缺陷呈现出双极向列相构象 (Bipolar nematic configuration)。随着紫外光的持续照射, 微球内形成顺时针旋转螺旋, 表明胆甾相液晶转变为右手螺旋, 进一步螺旋结构的周期逐渐增加呈现出同心圆图案。达到光稳态时微球内构象转变为具有环缺陷的径向构象 (Diametrical configuration)。可见光照射下发生相反的过程。增大两种手性分子开关在液晶基体中的掺杂量, 最终实现了由初始状态选择性反射红光 (700 nm) 左旋胆甾相液晶到反射近红外光 (750 nm) 右旋胆甾相液晶的转变。

5 结论与展望

光响应胆甾相液晶的螺旋翻转是指利用外界光刺激调控胆甾相液晶的螺旋方向, 使其在左、右手螺旋之间可逆变化。螺旋方向的变化引起反射光圆偏振性的改变, 这种独特的光学性质引起了研究者们的关注。本文总结了光响应胆甾相液晶发生螺旋翻转的研究进展, 讨论了调控螺旋翻转的两种主要策略: 直接引入螺旋性可逆转变的光响应手性分子开关, 以及利用螺旋性相反的分子开关和手性掺杂剂之间的手性竞争。运用何种调控策略的关键在于分子开关的空间构型变化程度。在光致异构化的过程中, 空间构型的变化程度足以诱导手性开关自身螺旋性的改变时优选第一种策略, 即利用单一分子实现胆甾相液晶螺旋方向的调控。然而, 这种策略往往分子设计难度较大, 因为大多数分子开关在发生异构化反应后难以引起螺旋性的改变。第二种策略通过引入与分子开关螺旋性相反的手性掺杂剂, 调控二元掺杂体系中两种螺旋性的比例诱导胆甾相液晶发生螺旋翻转。这种策略的材料体系选择范围更广, 为调控胆甾相液晶发生螺旋翻转提供了更灵活的设计思路。此外, 可以依据数学关系预测左、右旋圆偏振反射光的波长变化范围。

已被报道的用于调控胆甾相液晶发生螺旋翻转的光响应手性分子开关主要包括偶氮苯、二芳基乙烯以及分子马达三大类, 总结于表 1。通常, 将光开关与轴手性相连设计的分子开关的空间构型变化较大, 更易实现胆甾相液晶螺旋方向的调控。特别的是, 分子马达类手性分子能够在光刺激下发生分子内旋转, 形成多种异构体, 提高空间构型变化。利用分子马达类手性分子开关的异构化反应已构筑了螺旋性改变的同时左、右旋圆偏振光波长变化范围最

广的胆甾相液晶材料体系^[72]。

虽然,胆甾相液晶螺旋翻转特性有望应用于圆偏振发光、防伪与信息存储、光驱动几何相位元件等领域,然而绝大部分材料体系受限于手性分子开关的异构化程度,螺旋结构的调控还无法满足实际应用。这不仅要求研究者们不断地创新分子设计和调控策略,还应辅以分子结构变化与性能调控间关系的深刻理解。此外,为了赋予胆甾相液晶更丰富的功能,仍迫切需要发展并开发新型光开关,例如具有独特发光特性的氰基乙烯基类光开关也将在构筑螺旋结构可调的胆甾相液晶材料中绽放异彩^[85]。进一步,为了拓

展该类材料的光学应用,螺旋结构的调控应满足更高的要求——在螺旋方向跨越左、右手螺旋的同时,螺距的调控应能够使得反射光在两个方向均覆盖甚至超过可见光范围。除了上述调控胆甾相液晶混合物的螺旋超结构外,最近控制胆甾相液晶聚合物体系中的螺旋结构也为拓展光学应用提供了新的思路^[86]。未来,胆甾相液晶螺旋方向的调控甚至将不再局限于二维平面内,在三维空间内实现螺旋结构的调控将为该类材料带来新的机遇。与胆甾相液晶具有类似螺旋结构的手性近晶相和蓝相等光子晶体材料体系也将成为蓬勃发展的研究领域。

表 1 手性分子开关在不同液晶基体中的螺旋扭曲力及其变化值

Table 1 HTPs of the chiral molecular switches in LC hosts and the changes between different states

Mechanisms	Chiral molecular switches	LC host	$\beta_{initial}$ (μm^{-1} , wt%)	β_{hv} (μm^{-1} , wt%)	$\Delta\beta_{max}^a$ (μm^{-1} , wt%)	ref
Changing molecular chirality	Dithienylethene	ZLI-389	13	~0	13	52
		PCH	6.6 ^b	-8.3 ^c	14.9	56
		5CB	54 ^b	-75	129	60
		E7/CB7CB	8	-16	24	61
	Azobenzene	MLC-2039	0.81	-4.3	5.1	54
		5CB	23.2 ^b	-7.3	30.5	57
		ZLI1132	32	-16	48	64
	Overcrowded alkene	E7	90	-59	149	66
		E7	44.3	-17.3	61.6	70
		SLC1717	-20.7	12.3	33	71
		ZLI1132	75.5	-88.9	164.4	72
Chiral conflict	Azobenzene	E7	111 ^b	-33	144	73
		SLC1717	-0.89	2.9	3.8	74
	Cyanostilbene	SLC1717	9.4	-7.6	17	75

^a $\Delta\beta_{max}$ is the absolute value of the change in HTP value between the initial and the photostationary states. ^b The HTP is calculated by molar concentration. ^c Positive and negative signs represent right- and left-handed twists, respectively.

参 考 文 献

- [1] Ren J, Wang Y, Yao Y, Wang Y, Fei X, Qi P, Lin S H, Kaplan D L, Buehler M J, Ling S J. *Chem. Rev.*, **2019**, 119(24): 12279.
- [2] Wang L, Urbas A M, Li Q. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(41): 1801335.
- [3] Dumanli A G, Savin T. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45(24): 6698.
- [4] Bisoyi H K, Bunning T J, Li Q. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(25): 1706512.
- [5] Nguyen T D, Peres B U, Carvalho R M, MacLachlan M J. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(17): 2875.
- [6] Zhao Y J, Xie Z Y, Gu H C, Zhu C, Gu Z Z. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(8): 3297.
- [7] Sharma V, Crne M, Park J O, Srinivasarao M. *Science*, **2009**, 325(5939): 449.
- [8] Jewell S A, Vukusic P, Roberts N W. *New J. Phys.*, **2007**, 9(4): 99.
- [9] Lv J W, Ding D F, Yang X K, Hou K, Miao X, Wang D W, Kou B C, Huang L, Tang Z Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(23): 7783.
- [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(39): 15712.
- [11] Dumanli A G, Kamita G, Landman J, van der Kooij H, Glover B J, Baumberg J J, Steiner U, Vignolini S. *Adv. Opt. Mater.*, **2014**, 2(7): 646.
- [12] Yablonovitch E. *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 58(20): 2059.
- [13] John S. *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 58(23): 2486.
- [14] Zheng Z G, Lu Y Q, Li Q. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(41): 1905318.
- [15] Dai L L, Li W, Cao J, Li J, Liu S X. *Progress in Chemistry*, **2015**, 27(7): 861. (代林林, 李伟, 曹军, 李坚, 刘守新. 化学进展, **2015**, 27(7): 861.).
- [16] He Y R, Lin S Y, Guo J B, Li Q. *Aggregate*, **2021**, 2(6): e141.
- [17] Bisoyi H K, Li Q. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(24): 15089.
- [18] Mitov M. *Adv. Mater.*, **2012**, 24(47): 6260.
- [19] Guo Q Y, Wu S B, Qian Y, Hu W. *Acta Polym. Sin.*, **2020**, 41(1): 100-106.

- 51(5): 484. (郭清仪, 吴赛博, 钱妍, 胡伟. 高分子学报, 2020, 51(5): 484.).
- [20] Shopowitz K E, Qi H, Hamad W Y, MacLachlan M J. *Nature*, 2010, 468(7322): 422.
- [21] Ge J P, Yin Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(7): 1492.
- [22] Liu X J, Qin L, Zhan Y Y, Chen M, Yu Y L. *Acta Chim. Sinica*, 2020, 78(6): 478. (刘晓珺, 秦朗, 詹媛媛, 陈萌, 俞燕蕾. 化学学报, 2020, 78(6): 478.).
- [23] Qin L, Gu W, Wei J, Yu Y L. *Adv. Mater.*, 2018, 30(8): 1704941.
- [24] Bisoyi H K, Li Q. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47(10): 3184.
- [25] Zhao D X, Jiang Q, Wang J, Qiu Y, Liao Y G, Xie X L. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2021, 39(12): 1617.
- [26] Tamaoki N. *Adv. Mater.*, 2001, 13(15): 1135.
- [27] Zhan X Q, Xu F F, Zhou Z H, Yan Y L, Yao J N, Zhao Y S. *Adv. Mater.*, 2021, 33(37): 2104418.
- [28] Hong W, Yuan Z K, Chen X D. *Small*, 2020, 16(16): 1907626.
- [29] Chen P, Wei B Y, Hu W, Lu Y Q. *Adv. Mater.*, 2020, 32(27): 1903665.
- [30] Cui S Z, Qin L, Liu X J, Yu Y L. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(5): 2102108.
- [31] Zola R S, Bisoyi H K, Wang H, Urbas A M, Bunning T J, Li Q. *Adv. Mater.*, 2019, 31(7): 1806172.
- [32] Ryabchun A, Bobrovsky A. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(15): 1800335.
- [33] Ma L L, Hu W, Zheng Z G, Wu S B, Chen P, Li Q, Lu Y Q. *Adv. Optical Mater.*, 2019, 7(16): 1900393.
- [34] McConney M E, Rumi M, Godman N P, Tohgha U N, Bunning T J. *Adv. Optical Mater.*, 2019, 7(16): 1900429.
- [35] Bisoyi H K, Li Q. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2016, 55(9): 2994.
- [36] Wang Y, Li Q. *Adv. Mater.*, 2012, 24(15): 1926.
- [37] Wang L, Li Q. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47(3): 1044.
- [38] Klajn R. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(1): 148.
- [39] Shi Y H, Han J L, Jin X, Miao W G, Zhang Y, Duan P F. *Adv. Sci.*, 2022, 9(20): 2201565.
- [40] Yoshioka T, Ogata T, Nonaka T, Moritsugu M, Kim S N, Kurihara S. *Adv. Mater.*, 2005, 17(10): 1226.
- [41] Hou J X, Toyoda R, Meskers S C J, Feringa B L. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2022, 61(41): e202206310.
- [42] Hu H L, Liu B H, Li M Q, Zheng Z G, Zhu W H. *Adv. Mater.*, 2022, 34(15): 2110170.
- [43] Lin S Y, Gutierrez-Cuevas K G, Zhang X F, Guo J B, Li Q. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(7): 2007957.
- [44] Yu H T, Tang J W, Feng Y Y, Feng W. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2019, 37(12): 1183.
- [45] Qin L, Wei J, Yu Y L. *Adv. Optical Mater.*, 2019, 7(18): 1900430.
- [46] Qin L, Gu W, Chen Y Y, Wei J, Yu Y L. *RSC Adv.*, 2018, 8(68): 38935.
- [47] Zou Q, Zhang J J, Tian H. *Progress in Chemistry*, 2012, 24(9): 1632. (邹祺, 张隽佶, 田禾. 化学进展, 2012, 24(9): 1632.).
- [48] Li Y N, Urbas A, Li Q. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(23): 9573.
- [49] Zheng Z G, Hu H L, Zhang Z P, Liu B H, Li M Q, Qu D H, Tian H, Zhu W H, Feringa B L. *Nat. Photon.*, 2022, 16(3): 226.
- [50] Elkema R, Feringa B L. *Org. Biomol. Chem.*, 2006, 4(20): 3729.
- [51] Štacko P, Kistemaker J C M, van Leeuwen T, Chang M C, Otten E, Feringa B L. *Science*, 2017, 356(6341): 964.
- [52] Denekamp C, Feringa B L. *Adv. Mater.*, 1998, 10(14): 1080.
- [53] Rameshbabu K, Urbas A, Li Q. *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115(13): 3409.
- [54] Ruslim C, Ichimura K. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12(12): 3377.
- [55] Proni G, Spada G P, Lustenberger P, Welti R, Diederich F. *J. Org. Chem.*, 2000, 65(18): 5522.
- [56] Hayasaka H, Miyashita T, Nakayama M, Kuwada K, Akagi K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(8): 3758.
- [57] Wang H, Bisoyi H K, Li B X, McConney M E, Bunning T J, Li Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(7): 2684.
- [58] Bléger D, Schwarz J, Brouwer A M, Hecht S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(51): 20597.
- [59] Goh M, Akagi K. *Liq. Cryst.*, 2008, 35(8): 953.
- [60] Li Y N, Xue C M, Wang M F, Urbas A, Li Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(51): 13703.
- [61] Yuan C L, Huang W B, Zheng Z G, Liu B H, Bisoyi H K, Li Y N, Shen D, Lu Y Q, Li Q. *Sci. Adv.*, 2019, 5(10): eaax9501.
- [62] Wang L, Dong H, Li Y N, Liu R, Wang Y F, Bisoyi H K, Sun L D, Yan C H, Li Q. *Adv. Mater.*, 2015, 27(12): 2065.
- [63] Zheng Z G, Li Y N, Bisoyi H K, Wang L, Bunning T J, Li Q. *Nature*, 2016, 531(7594): 352.
- [64] Mathews M, Zola R S, Hurley S, Yang D K, White T J, Bunning T J, Li Q. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(51): 18361.
- [65] van Delden R A, Koumura N, Harada N, Feringa B L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, 99(8): 4945.
- [66] Elkema R, Pollard M M, Katsonis N, Vicario J, Broer D J, Feringa B L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(44): 14397.
- [67] Feringa B L, Huck N P M, van Doren H A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(39): 9929.
- [68] van Delden R A, van Gelder M B, Huck N P M, Feringa B L. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13(4): 319.
- [69] White T J, Cazzell S A, Freer A S, Yang D K, Sukhomlinova L, Su L L, Kosa T, Taheri B, Bunning T J. *Adv. Mater.*, 2011, 23(11): 1389.
- [70] Slezczkowski P, Zhou Y, Iamsaard S, de Pablo J J, Katsonis N, Lacaze E. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2018, 115(17):

4334.

- [71] Bao J Y, Lan R C, Shen C, Huang R, Wang Z Z, Hu W, Zhang L Y, Yang H. *Adv. Opt. Mater.*, **2022**, 10(3): 2101910.
- [72] Ryabchun A, Lancia F, Chen J W, Morozov D, Feringa B L, Katsonis N. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(47): 2004420.
- [73] Li Y N, Wang M F, White T J, Bunning T J, Li Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(34): 8925.
- [74] Fu D W, Li J T, Wei J, Guo J B. *Soft Matter*, **2015**, 11(15): 3034.
- [75] He Y R, Zhang S, Bisoyi H K, Qiao J H, Chen H, Gao J J, Guo J B, Li Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(52): 27158.
- [76] Li J T, Zhang Z W, Tian J J, Li G Q, Wei J, Guo J B. *Adv. Opt. Mater.*, **2017**, 5(8): 1700014.
- [77] Li J T, Bisoyi H K, Lin S Y, Guo J B, Li Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(45): 16052.
- [78] Li J T, Bisoyi H K, Tian J J, Guo J B, Li Q. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(10): 1807751.
- [79] Kurihara S, Nomiya S, Nonaka T. *Chem. Mater.*, **2000**, 12(1): 9.
- [80] Kurihara S, Nomiya S, Nonaka T. *Chem. Mater.*, **2001**, 13(6): 1992.
- [81] Ryabchun A, Yakovlev D, Bobrovsky A, Katsonis N. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(11): 10895.
- [82] 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.
- [83] Chen P, Shen Z X, Xu C T, Zhang Y H, Ge S J, Ma L L, Hu W, Lu Y Q. *Laser Photonics Rev.*, **2022**, 16(5): 2270024.
- [84] Wang L, Chen D, Gutierrez-Cuevas K G, Krishna Bisoyi H, Fan J, Zola R S, Li G Q, Urbas A M, Bunning T J, Weitz D A, Li Q. *Mater. Horiz.*, **2017**, 4(6): 1190.
- [85] Qiao J H, He Y R, Lin S Y, Fan Q Y, Guo J B. *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10(18): 7311.
- [86] Zhu L, Xu C T, Chen P, Zhang Y H, Liu S J, Chen Q M, Ge S J, Hu W, Lu Y Q. *Light. Sci. Appl.*, **2022**, 11: 135.