

一种改善胆固醇液晶排列的简易方法

罗吉祥 黄玉华 晋敏

浙江师范大学信息光学研究所, 浙江 金华 321004

摘要 胆固醇液晶在厚的液晶盒中会形成大量缺陷,以至于其光子晶体结构被破坏,透射率急剧降低,严重影响了晶体光学性质及其应用。针对此提出了一种能有效改善胆固醇液晶分子排列的简易方法,其过程为先通过给胆固醇液晶施加足以驱动胆固醇液晶分子的交流电压,并在该交流电压下开关数次后对其进行摩擦处理。结果表明经过摩擦处理后,胆固醇液晶样品的内部缺陷明显减少了,其平面结构相应得到了较大的改善,样品的透射率显著提高,由摩擦前的模糊变成摩擦后的透明。表明该方法可以用于制备高质量的厚胆固醇液晶样品,从而为胆固醇液晶在光学领域的应用提供了必要条件。

关键词 材料;胆固醇液晶;取向;摩擦;缺陷

中图分类号 O433.1 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/LOP51.121601

One Method for Improving the Alignment of Cholesteric Liquid Crystal

Luo Jixiang Huang Yuhua Jin Min

Institute of Information Optics, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China

Abstract Because a lot of defects will be formed in thick cholesteric liquid crystals (CLC), which destroys its photonic bandgap structure and dramatically reduces the transmissivity, its applications in photonics have been dramatically limited. In order to overcome this problem, we developed a method to improve the alignment of the liquid crystal (LC) molecules in the CLC sample. The procedure is as follows: firstly, high enough AC voltage with 1 kHz is applied to switch on the CLC sample. After switching on and off the sample at this voltage for several times, massage is done on the CLC surface for a while. The results show that after massage, the defects inside the CLC sample can be dramatically reduced, therefore the planar structure of CLC is greatly improved, and the transmission is drastically increased. It indicates that this method can be used for fabricating thicker CLC samples. Above all, it provides a useful fabrication basis for the CLC's applications in photonics.

Key words materials; cholesteric liquid crystal; alignment; massage; defect

OCIS codes 160.3710; 160.2220; 220.1140

1 引言

胆固醇液晶(CLC)是一种自组装螺旋结构的液晶相,在其内部,液晶分子沿着螺旋轴旋转排列。因为液晶分子具有较高的双折射率,这种液晶分子周期性排列使得液晶的有效折射率也呈周期性变化,从而形成光子带隙,相当于一维光子晶体^[1-3]。与常规的光子晶体相比,胆固醇液晶具有很多独特的特点,比如胆固醇液晶的光子反射带很容易受外加电场、磁场、光和热等外界因素的影响^[4-5],胆固醇液晶反射带只反射与其螺旋结构手性一致的圆偏振光,而与其螺旋结构手性相反的圆偏振光则会顺利通过,最重要的是胆固醇液晶制备非常简单,且成本很低,因此近年来得到了广泛的研究,如胆固醇液晶已被广泛研究用于微型激光^[6-10]、

收稿日期: 2014-06-09; 收到修改稿日期: 2014-06-24; 网络出版日期: 2014-11-12

基金项目: 国家自然科学基金(61275141)、浙江师范大学创新团队项目

作者简介: 罗吉祥(1989—),男,硕士研究生,主要从事液晶材料及特性的研究。E-mail: zero_degree@sina.cn

导师简介: 黄玉华(1971—),女,教授,硕士生导师,主要从事光学液晶材料及光学器件的研究。

E-mail: hyh@zjnu.cn(通信联系人)

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

光开关^[11-13]、可调滤波器^[14-15]等。

然而研究表明胆固醇液晶只能在有限的厚度内(小于 10 μm)保持较好的平面结构,一旦液晶盒厚度大于 10 μm ,胆固醇液晶样品里便会形成很多缺陷,且缺陷会随着厚度的增加而增多。当液晶盒厚度大于 25 μm 时,若不经任何处理,胆固醇液晶样品因其里面太多缺陷基本上呈现模糊状态,以至于透射率极低,这大大限制了胆固醇液晶在中红外和远红外的应用,因为中红外和远红外的波长都较长,需要较厚的胆固醇液晶。另外要想使得胆固醇液晶激光真正应用到实际中去,也需要较厚的胆固醇液晶以获得足够的激光效率。由此可见改善胆固醇液晶在厚的液晶盒中的排列使之形成完好的平面结构显得非常重要。科研工作者探索了不同方法改善厚的胆固醇液晶分子的排列,到目前为止,已有报道采用声流法^[16]和快速热处理方法^[17]对胆固醇液晶进行处理,使得液晶分子从焦锥结构向平面螺旋结构转变。虽然这两种方法在一定程度上能改善厚胆固醇液晶内部分子的排列,但是对厚的胆固醇液晶分子排列的改善是有限的,不能使胆固醇液晶形成完好的平面螺旋结构。

本文采用加电压摩擦法改善厚的胆固醇液晶的分子排列,具体过程为先给胆固醇液晶样品提供一个足以使液晶分子沿电场排列的交流电压,并开关胆固醇液晶样品数次,然后再对其施加一个切应力进行摩擦处理。实验结果表明该方法可以明显减少胆固醇液晶内的缺陷,使得胆固醇液晶分子由原来的焦锥结构变为平面结构,散射明显降低,其透射率由原来的几乎为 0 提高到 80%左右;且胆固醇液晶能长期稳定保持这种平面螺旋结构,不会自发破坏。这些结果表明该方法可以用于制备高质量的厚胆固醇液晶器件。

2 样品制备

实验中,以向列相液晶(E44)作为掺杂主体,在其中掺杂质量分数为 38%的手性分子 CB15。为了使手性分子与液晶分子均匀混合,将手性分子液晶混合物置于加热磁力搅拌器上并搅拌 4 h 左右,加热磁力搅拌器的温度设定为 65 $^{\circ}\text{C}$,然后利用毛细现象将液晶混合物缓慢注入到液晶盒当中。灌好的液晶样品温度以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢降至室温。因为自身实验条件限制不能制备液晶盒,所以实验中所使用的液晶盒从北方液晶工程研究开发中心购买。由于液晶研究中心仅能提供 25 μm 和 50 μm 这两种厚度的液晶盒,不能提供更厚的液晶盒,因此实验中,仅以 25 μm 和 50 μm 这两种厚度的液晶盒为例来验证所提出的摩擦法制备胆固醇液晶样品的可行性。实验中所使用的液晶盒均为反平行取向,液晶盒内部取向膜被取向成与玻璃基板成 3 $^{\circ}$ 倾斜角。没有经过任何处理前,胆固醇液晶样品非常模糊,且越厚的样品越模糊,因为样品中存在很多缺陷。

为了减少胆固醇液晶样品里的缺陷,采用摩擦的方法给样品施加一个切应力对样品进行处理。具体过程为:先对制备好的胆固醇液晶样品施加一个频率为 1 kHz、电场足够使平行于玻璃基板方向排列的胆固醇液晶分子完全旋转到沿电场方向排列的交流电压(约 8 V/ μm),然后反复开关数次,目的是充分驱动胆固醇液晶内部所有的液晶分子,使得所有的液晶分子处于非稳定状态,从而降低液晶分子之间的作用力以及外来的阻力。然后在胆固醇液晶盒表面上施加一定的压力并对其进行摩擦,摩擦一段时间后将样品静置于室内几小时便可。

3 结果与讨论

首先,将摩擦前后的胆固醇液晶样品放置于一张印有文字的纸上,对比摩擦前后样品的区别,图 1 为用照相机所拍摄的 25 μm 和 50 μm 胆固醇液晶样品摩擦前后的图片。其中图 1(a)和(b)分别为 25 μm 胆固醇液晶样品摩擦前后的图片,图 1(c)和(d)分别为 50 μm 胆固醇液晶样品摩擦前后的图片。可以看到摩擦处理前,无论是 25 μm 还是 50 μm 的胆固醇液晶样品都很模糊,很难看清其下面的文字,且样品越厚越模糊,越难看清其下面的文字,如图 1(a)和(c)所示。经过摩擦处理后,两种厚度的样品除了边缘处仍然模糊,中间大部分地方都变得很透明,能清晰地分辨其下面的文字,如图 1(b)和(d)所示。可见摩擦处理明显改善了胆固醇液晶样品内部分子的透明度。且在没有外力的破坏下,胆固醇液晶能长期稳定地保持这种透明的状态和结构。

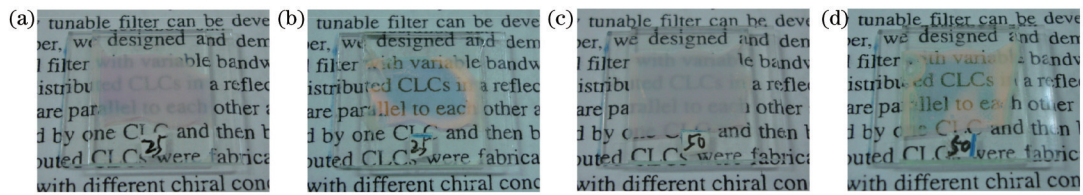


图1 胆固醇液晶样品摩擦前后图片。(a) 摩擦前 25 μm 样品;(b) 摩擦后 25 μm 样品;
(c) 摩擦前 50 μm 样品;(d) 摩擦后 50 μm 样品

Fig.1 Cholesteric liquid crystal sample before and after massage, respectively. (a) 25 μm thick sample before massage;
(b) 25 μm thick sample after massage; (c) 50 μm thick sample before massage; (d) 50 μm thick sample after massage

为了理解胆固醇液晶样品摩擦前后透明度变化的内在原因,采用偏光显微镜观察了其摩擦前后微观结构的变化,如图2所示。其中图2(a)和(b)为 25 μm 胆固醇液晶样品摩擦前后的偏光显微镜图,图2(c)和(d)为 50 μm 胆固醇液晶样品摩擦前后的显微图。从图中可以看到摩擦前,25 μm 和 50 μm 胆固醇液晶样品内液晶分子不是有序地朝一个方向排列形成平面结构,而是形成很多杂乱无章排列的小范畴,类似于焦锥结构。由于这些小范畴的尺寸在光波长范围,对可见光具有很强的散射,因此用肉眼观察显得很模糊。经过加电压摩擦处理后,胆固醇液晶内部杂乱无章排列的小范畴结构明显减少,而是在很大范围内形成排列有序的平面结构,如图2(b)和(d)所示,这种有序排列的平面结构对入射光的散射很小,因此经过加电压摩擦处理后的样品变得非常透明。

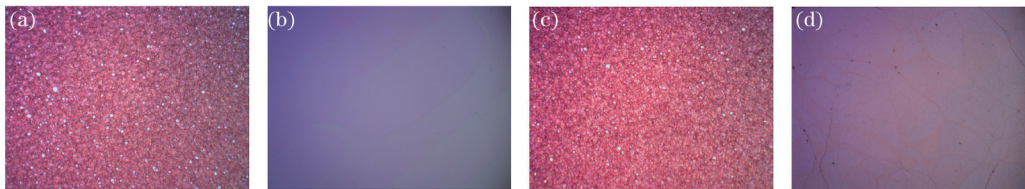


图2 胆固醇液晶样品摩擦前后显微图。(a) 25 μm 样品摩擦前显微图;(b) 25 μm 样品摩擦后显微图;
(c) 50 μm 样品摩擦前显微图;(d) 50 μm 样品摩擦后显微图

Fig.2 Microscopic images of CLC sample before and after massage treatment, respectively. (a) 25 μm thick sample before massage; (b) 25 μm thick sample after massage; (c) 50 μm thick sample before massage; (d) 50 μm thick sample after massage

为了定量掌握胆固醇液晶样品经过加电压摩擦处理后透射率的变化,用光谱仪测量了胆固醇液晶样品经加电压摩擦处理前后的透射率。所用的光谱仪为 Ocean Optics USB4000,其测量结果如图3所示。图3(a)是 25 μm 胆固醇样品在加电压摩擦处理前(黑色)后(红色)的透射光谱,图3(b)是 50 μm 胆固醇样品在加电压摩擦处理前(黑色)后(红色)的透射光谱。可以看到在摩擦处理前,25 μm 和 50 μm 的胆固醇液晶样品的透射率都很低,接近零,且都没有显示光子反射带。经过摩擦处理后,两种不同厚度的样品的透射率显著增加,高达 80%,且呈现出清晰的光子反射带。

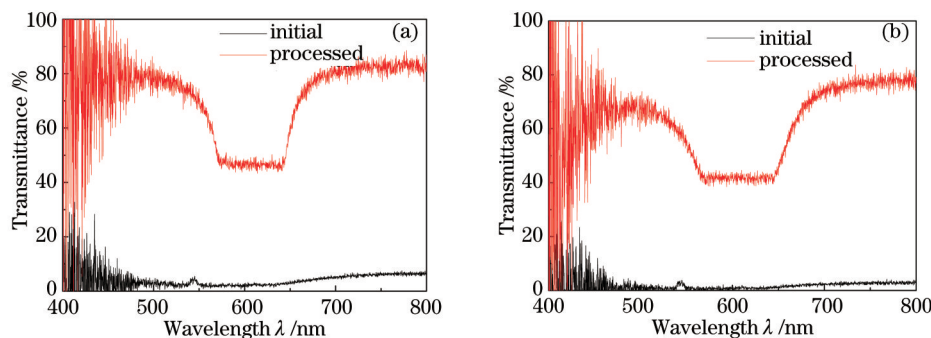


图3 CLC 样品摩擦处理前(黑色)后(红色)的透射光谱。(a) 25 μm 样品;(b) 50 μm 样品

Fig.3 Transmission spectra of CLC sample before (black line) and after (red line) massage treatment.
(a) 25 μm thick sample; (b) 50 μm thick sample

以上实验结果表明,当胆固醇液晶较厚时,采用普通的制备方法已无法使液晶分子沿螺旋轴旋转排列形成完好的平面螺旋结构,液晶分子只能在小范围形成螺旋排列,各个小区域的螺旋轴的方向各异,从而形成焦锥状结构^[18]。其原因是液晶分子在液晶盒中的排列主要依靠液晶盒两块玻璃基板的内表面所涂取向层分子形成的锚定能量的作用形成的^[19],而玻璃基板内表面取向层分子形成的锚定能量是有限的,只能影响其附近的液晶分子的排列,对远离它的液晶分子的影响则会急剧降低。因此胆固醇液晶厚度较小时,在取向层锚定能量的作用下能形成较好的平面螺旋结构,而随着胆固醇液晶厚度的增加,取向层锚定能量对距离其较远的液晶分子的作用急剧降低,很难使得所有液晶分子有序地沿螺旋轴旋转排列形成较好的平面螺旋结构,而只能在小范围内使液晶分子形成螺旋结构,但是不同小区间的螺旋轴的取向不一致,从而形成一些无序的焦锥状的结构。且随液晶厚度的增加,液晶内部这种焦锥状的结构越多,对光的散射也越大,透射率也相应越低,以至于破坏了其光子反射带。

当胆固醇液晶呈焦锥状结构时,其处于一个势能较低的状态,因此结构相对稳定,此时外力作用很难改变其结构。对其施加足够高的电压,将其内部的液晶分子扭转到沿电场方向排列,此时液晶分子处于极度非稳定状态,一旦撤掉电源,液晶分子便会在其弹性力作用下沿玻璃基板平行排列,此时液晶分子之间的相互作用较弱,当对其施加一定的压力进行单向的摩压时,相当于给液晶盒施加一个切应力。外部切应力传递到液晶中,使液晶分子发生流变,受剪切压力位置处的液晶分子的有序度增加,在流场中的平均取向变得有序,局部液晶分子完成向平面螺旋分布的转变。同理,对整个胆固醇液晶盒表面进行摩压,便会使得整个胆固醇液晶样品内的液晶分子都形成平面螺旋结构。因为这种有序排列的平面螺旋结构对光的散射很小,因此胆固醇液晶样品经过加电摩擦处理后的透明度显著提高,且透射率由未处理前的接近于0提高到80%左右。另外,经过摩擦处理后,胆固醇液晶能长期稳定保持平面螺旋结构。对于胆固醇液晶而言,平面螺旋结构的势能是最低的,因此一旦形成这种平面结构,在没有外力的破坏下便能长期稳定保持。

4 结 论

针对胆固醇液晶在厚的液晶盒中会形成很多缺陷,以至于其光子晶体结构被破坏,透射率极低,严重影响了其光学性质及其应用等问题,对胆固醇液晶采用加电压进行摩擦处理。其具体过程为先给胆固醇液晶施加足够高的交流电压,并在足够高的交流电压下开关数次后对其进行摩擦处理。实验结果表明经过加电压摩擦处理后胆固醇液晶内液晶分子由原来的无序焦锥状结构变为平面螺旋结构,散射极大降低,样品的透射率由未处理之前的几乎为0提高到80%左右。利用该方法制得的胆固醇液晶样品能够长期稳定保持其平面螺旋结构不变,可用于制备高质量的厚胆固醇液晶样品。

参 考 文 献

- 1 Song M H, Park B, Shin K C, *et al.*. Effect of phase retardation on defect-mode lasing in polymeric cholesteric liquid crystals[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(9-10): 779-783.
- 2 Song M H, Ha N Y, Amemiya K, *et al.*. Defect-mode lasing with lowered threshold in a three-layered hetero-cholesteric liquid-crystal structure[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(2): 193-197.
- 3 Kopp V I, Genack A Z. Twist defect in chiral photonic structures[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(3): 033901.
- 4 Xie Yuzhang. *The Physics of Liquid Crystals*[M]. Beijing: Science Press, 1998.
谢毓章. *液晶物理学*[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- 5 P G de Gennes, J Prost. *The Physics of Liquid Crystals*[M]. New York: Oxford University Press, 1995.
- 6 Zhou Y, Huang Y, Lin T-H, *et al.*. Direction controllable linearly polarized laser from a dye-doped cholesteric liquid crystal[J]. *Opt Express*, 2006, 14(12): 5571-5580.
- 7 Matsuhisa Y, Ozaki R, Ozaki M, *et al.*. Single-mode lasing in one-dimensional periodic structure containing helical structure as a defect[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(20-30): L629-L632.
- 8 Ozaki R, Matsuhisa Y, Ozaki M, *et al.*. Electrically tunable lasing based on defect mode in one-dimensional photonic crystal with conducting polymer and liquid crystal defect layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(11): 1844-1846.
- 9 Ozaki R, Shinpo T, Yoshino K, *et al.*. Tunable liquid crystal laser using distributed feedback cavity fabricated by nanoimprint lithography[J]. *Applied Physics Express*, 2008, 1(1): 012003.

- 10 Kopp V, Fan B, Vithana H *et al.*. Low-threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals [J]. *Optics Letters*, 1998, 23(21): 1707-1709.
- 11 Shankar N K, Morris J A, Pollock C R, *et al.*. Optical switches using cholesteric or chiral nematic liquid crystals and method of using same: US4991924A[P]. 1991-02-12.
- 12 van Delden R A, van Gelder M B, Huck N P, *et al.*. Controlling the color of cholesteric liquid-crystalline films by photoirradiation of a chiroptical molecular switch used as dopant[J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(4): 319-324.
- 13 Delden RA Van, Mecca T, Rosini C, *et al.*. A chiroptical molecular switch with distinct chiral and photochromic entities and its application in optical switching of a cholesteric liquid crystal[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2004, 10(1): 61-70.
- 14 Du F, Lu Y-q, Ren H-w, *et al.*. Polymer-stabilized cholesteric liquid crystal for polarization-independent variable optical attenuator[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(10): 7083-7086.
- 15 Huang Y. Polarization independent two-way variable optical attenuator based on polymer-stabilized cholesteric liquid crystal[J]. *Opt Express*, 2010, 18(10): 10289-10293.
- 16 Ozaki R, Shinpo T, Ozaki M, *et al.*. Reorientation of cholesteric liquid crystal molecules using acoustic streaming[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, 46(20-24): L489-L491.
- 17 Ozaki R, Shinpo T, Moritake H. Improvement of orientation of planar cholesteric liquid crystal by rapid thermal processing[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(16): 163304.
- 18 Wang Xinjiu. *Liquid Crystal Optics and Liquid Crystal Display*[M]. Beijing: Science Press, 2006.
王新久. *液晶光学与液晶显示*[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- 19 Liu Zhijie, Yu Fenfei, Wang Yinghan. The preparation and properties of liquid crystal vertical alignment films of polyimide[J]. *Liquid Crystals and Display*, 2007, 22(5): 524-528.
刘志杰, 于奋飞, 汪映寒. 聚酰亚胺液晶垂直取向膜的制备与性质[J]. *液晶与显示*, 2007, 22(5): 524-528.