

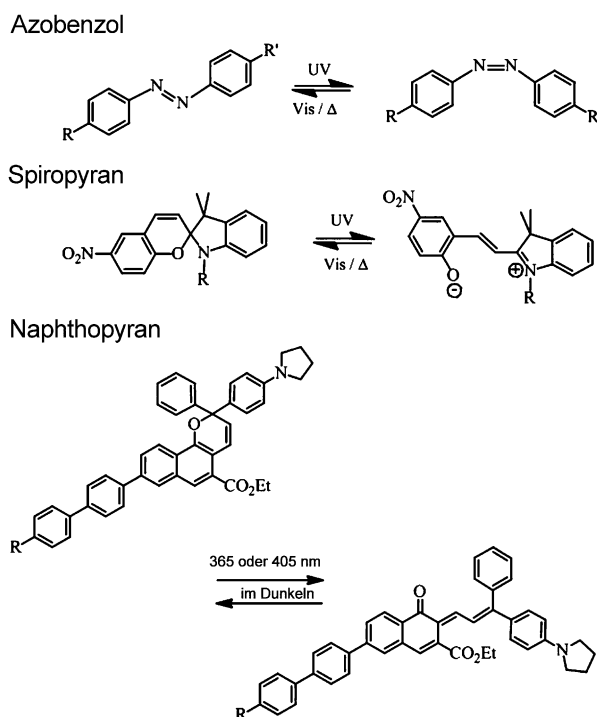
Photoinduzierte Stimulierung und Unterdrückung von Phasenübergängen in Flüssigkristallen

S. Krishna Prasad*

Flüssigkristalle · Isomerisierungen · Materialwissenschaften · Phasenübergänge · Photochemie

Die Temperatur und die Konzentration in Lösung gelten als die klassischen Parameter, mit denen Phasenübergänge in Flüssigkristallen (LCs) induziert werden. Auf die Temperatur reagierende LCs werden hierbei als thermotrop und konzentrationsempfindliche als lyotrop bezeichnet.^[1] Vor einiger Zeit kam als neuer Parameter das Licht hinzu,^[2] und LC-Phasen, die durch Licht induziert werden, werden phototrop genannt.^[3] Die Möglichkeit, durch Licht die konstituierenden Moleküle zu isomerisieren und somit die thermodynamische Phase entweder zu verändern oder zu stabilisieren, stellt für die Festkörperforschung eine interessante neue Dimension dar. In der Natur gibt es das Phänomen der Photoinduktion unter anderem beim photochromen Bakteriorhodopsin des Auges.^[4] Zahlreiche isotherme Phasenübergänge, die durch aktinisches Licht verursacht werden, wurden in den letzten Jahrzehnten beschrieben und auf die reversible Änderung der Anisotropie der photoresponsiven Molekülkomponente(n) hin untersucht. In Schema 1 sind einige der hierbei verwendeten photoaktiven Moleküle dargestellt.^[5] Am häufigsten werden Azobenzole eingesetzt. Sie isomerisieren durch die Photoinduktion nicht nur extrem schnell, effizient und vollkommen reversibel, sie verfügen auch über eine der glattesten bekannten Photoreaktionen, und selbst nach unzähligen Isomerisierungszyklen werden keine Nebenprodukte beobachtet.^[6] Obwohl ein durchgehend photoaktives Material in der Regel auch einen großen Photoisomerisierungseffekt aufweist, ist es in der Praxis meist deutlich besser, ein bereits auf den Temperaturbereich, die Viskosität und andere Parameter optimiertes LC-Wirtssystem mit nur kleinen Mengen eines photoaktiven Gastmaterials zu dotieren.

In Abbildung 1 ist für ein Azobenzol-dotiertes LC-System mit nichtphotoaktiven Wirtmolekülen die photoinduzierte Umwandlung von der nematischen (N-)Phase – ein gerichtet geordnetes Fluid – zu einem isotropen (Iso-)Fluid dargestellt. Wird ein dünner Film dieser Wirt-Gast-Mischung bestrahlt, isomerisiert das Azobenzol von seiner stäbchenförmigen *trans*- in seine gebogene *cis*-Form. Die Unähnlichkeit der Formen von Wirt- und Gastmolekülen destabilisiert das Gleichgewicht der N-Phase so stark, dass ein isothermer Phasenübergang zur eigentlich bei höheren Temperaturen stabilen Iso-Phase möglich ist. Durch den Wechsel der



Schema 1. Repräsentative Strukturen von wichtigen photoresponsiven molekularen Verbindungen in ihrer Gleichgewichtsform und unter Bestrahlung.

Struktur kommt es zu spektakulären Änderungen von vielen physikalischen Eigenschaften wie etwa der optischen Anisotropie des Mediums.

Eine Reihe von photoinduzierten Phasenübergängen von LC-Systemen, an denen um die vierzig achirale und auch chirale LC-Strukturen, nematische, smektische, kolumnare und „Blue“-Phasen beteiligt waren, wurden über die Jahre beschrieben (siehe die Übersicht in Lit. [2b]). Normalerweise führt die Photoisomerisierung eines photoaktiven Materials zum Schmelzen der Phase oder, in anderen Worten, zum Übergang in einen weniger geordneten Zustand. Über eine Photoinduktion, die zu mehr Ordnung führt, wurde zum ersten Mal für ein System mit Azobenzolderivaten berichtet. Der Übergang von einer nematischen in eine geordnetere smektische Phase^[7] wurde über das Modell von segregierenden Nanophasen erklärt.^[8] Noch exotischer verlief die dynamische Selbstorganisation eines Komposits, der unter Normalbedingungen ohne UV-Licht keine smektische Phase

[*] Dr. S. K. Prasad
Centre for Soft Matter Research, Jalahalli (Indien)
E-Mail: skpras@gmail.com

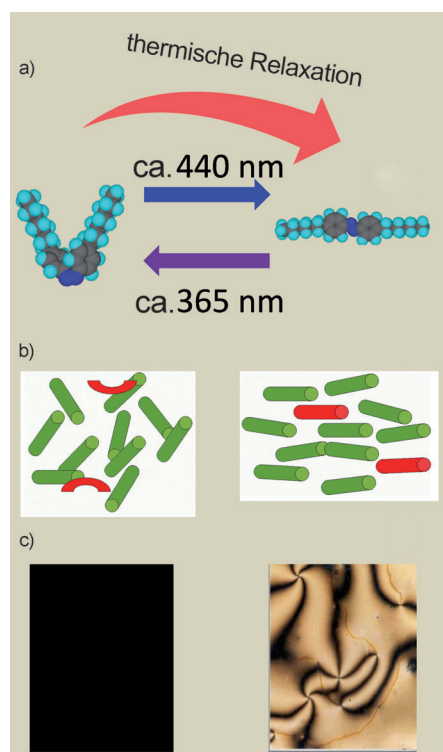


Abbildung 1. Der Effekt der Photoisomerisierung mit Licht der Wellenlänge 365 nm a) auf die Form des photoresponsiven Azobenzolmoleküls, das von der geraden in die gebogene Form übergeht, bei Umkehr des Vorgangs mit Licht der Wellenlänge 440 nm oder thermisch, b) auf die Struktur der flüssigkristallinen Phase, die von der N-Phase (rechts) in die Iso-Phase (links) übergeht, und c) auf die Sichtbarkeit unter dem Mikroskop, von doppelbrechend (rechts) nach dunkel (links).

aufwies, bei Bestrahlung mit UV-Licht jedoch eine geschichtete Phase bildete. Diese Phase existierte so lange, wie die Wirkung der Strahlung andauerte. Unlängst wurden auch zwei Wege gefunden, wie der Photoisomerisierungseffekt unterdrückt werden kann, zum einen durch Druck,^[2a] zum anderen durch ein elektrisches Feld.^[9]

Kosa et al.^[10] beschrieben vor kurzem in einer sehr interessanten Arbeit eine umgekehrte Transformation, nämlich die lichtinduzierte Umwandlung der Iso- in die N-Phase, für ein System mit Naphthopyran-Gastmolekülen. Der Mechanismus der Reaktion folgt einem für Verbindungsklassen wie Spiropyrane und Naphthopyrane bekannten Mechanismus. Bei UV-Bestrahlung gehen die Moleküle aus einer farblosen geschlossenen in eine farbige offene Form über und nehmen bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ihre ursprüngliche Form wieder ein. Der Vorteil dieser Moleküle ist ihre stärker stäbchenförmige UV-Form gegenüber der Gleichgewichtsform, sodass anders als bei den Azobenzolssystemen die LC-Phase unter Bestrahlung stabiler ist. Tatsächlich zeigten Kurihara et al.^[11] schon früher, dass ein Spiropyran-dotierter LC durch UV-Bestrahlung aus der Iso-Phase in die N-Phase übergehen kann. Laut Kosa et al.^[10] könnte nun der zugrunde liegende Mechanismus für eine Reihe von Anwendungen wie Telekommunikation, Energieumwandlung und Strahlenschutz interessant sein. Zum Beispiel könnte eine solche photoschaltbare Chromatik für ein System verwendet wer-

den, das aus einem transparenten Gleichgewichtszustand und einem dunklen photoinduzierten Zustand besteht. Man erinnere sich in dem Zusammenhang an photoschaltbare Displays, die unter Verwendung von in elektrogessponnene Polymermikrofasern eingebetteten photochromen Spiropyranmolekülen realisiert wurden.^[12] In diesem System verschiebt sich unter Bestrahlung mit UV-Licht die selektive Reflexionswellenlänge der cholesterischen Phase hypsochrom, was zur Herstellung eines wiederbeschreibbaren Vollfarb-Bildrecorders verwendet wurde.^[13] Ein besonders attraktives Merkmal der Arbeiten von Kosa et al.^[10] ist indes die extrem schnelle Relaxation, das heißt die Rückkehr des photoangeregten in den Ursprungszustand, die Azobenzolssysteme so normalerweise nicht aufweisen. Dies vermeidet die sonst notwendige Bestrahlung des Materials mit Licht von unterschiedlicher Wellenlänge oder die Anwendung von elektrischen Feldern und vereinfacht die Herstellung von Bauelementen und den Einsatz von Naphthopyran-Materialien in Photoausrichtungsschichten.^[14]

Die Arbeiten von Kosa et al.^[10] sind vor allem deshalb wichtig, weil hier verschiedene Photoeffekte, die schon seit einiger Zeit bekannt sind, in einer Einheit zusammengefasst werden. Außerdem wird herausgestellt, dass solche lichtgesteuerten Übergänge nicht nur aus akademischer Sicht interessant sind, sondern auch für technische Anwendungen in holographischen Recordern und für weiche Aktuatoren,^[6,15] die Form- und Chromatikwechsel nutzen, infrage kommen. Die Arbeiten von Kosa et al. gewinnen noch weiter an Bedeutung, wenn man zusätzlich den sehr großen Ordnungsparameter eines der verwendeten Naphthopyranderivate in Betracht zieht.

Eingegangen am 13. Juni 2012

Online veröffentlicht am 7. September 2012

- [1] Siehe zum Beispiel: S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 1. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.
- [2] a) S. Krishna Prasad, G. G. Nair, D. S. Shankar Rao, *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 705–716; b) C. V. Yelamaggad, S. Krishna Prasad, Q. Li, *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications* (Hrsg.: Q. Li), Wiley, Hoboken, Kap. 5, **2012**; c) T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2037–2057; d) S. Das, R. Davis, *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.* **2003**, *69A*, 109–122; e) R. P. Lemieux, *Soft Matter* **2005**, *1*, 348–354; f) C. Cojocariu, P. Rochon, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1479–1497; g) N. Katsonis, M. Lubomska, M. M. Pollard, B. L. Feringa, P. Rudolf, *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 407–434; h) L. M. Blinov, M. V. Kozlovsky, M. Ozaki, K. Yoshino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. C, Mol. Mater.* **1996**, *6*, 6235–6252.
- [3] B. Taheri, *Physics World*, Oktober **2011**, S. 42.
- [4] J.-A. He, L. Samuelson, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 435–446; J. Topolancik, F. Vollmer, *Biophys. J.* **2007**, *92*, 2223–2229; D. Polli, P. Altoè, O. Weingart, K. M. Spillane, C. Manzoni, D. Brida, G. Tomasello, G. Orlandi, P. Kukura, R. A. Mathies, M. Garavelli, G. Cerullo, *Nature* **2010**, *467*, 440–443.
- [5] Siehe zum Beispiel: M. L. Bossi, P. F. Aramendía, *J. Photochem. Photobiol. C* **2011**, *12*, 154–166.
- [6] Siehe zum Beispiel: K. G. Yager, C. J. Barrett, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *182*, 250–261, zit. Lit.
- [7] S. K. Prasad, G. G. Nair, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 40–43.

- [8] Y. Lansac, M. A. Glaser, N. A. Clark, O. D. Lavrentovich, *Nature* **1999**, 398, 54–57.
- [9] a) M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K. Rieder, F. Moresco, L. Grill, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14446–14447; b) S. Krishna Prasad, G. G. Nair, V. Jayalakshmi, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1363–1367; c) X. Tong, M. Pelletier, A. Lasia, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3652–3655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3596–3599.
- [10] T. Kosa, L. Sukhomlinova, L. Su, B. Taheri, T. J. White, T. J. Bunning, *Nature* **2012**, 485, 347–349.
- [11] S. Kurihara, T. Ikeda, S. Tazuke, J. Seto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 3251–3254.
- [12] J. Lee, C. Lee, J. Kim, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 1010–1014.
- [13] a) N. Tamaoki, Y. Aoki, M. Moriyama, M. Kidowaki, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 719–726; b) T. Yoshioka, T. Ogata, T. Nonaka, N. Moritsugu, S. Kim, S. Kurihara, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1226–1229.
- [14] W. M. Gibbons, T. Kosa, P. Palfy-Muhoray, P. J. Shannon, S. T. Sun, *Nature* **1995**, 377, 43–46.
- [15] a) M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, 8, 59–63; b) C. Ruslim, K. Ichimura, *Chem. Lett.* **1998**, 789–790; c) Y. Yu, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5542–5544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5416–5418; d) M.-H. Li, P. Keller, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2006**, 364, 2763–2777; e) D. K. Shenoy, D. L. Thomsen, A. Srinivasan, P. Keller, B. R. Ratna, *Sens. Actuators A* **2002**, 96, 184–188; f) M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palfy-Muhoray, M. Shelley, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 307–310; g) C. L. van Oosten, D. Corbett, D. Davies, M. Warner, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Macromolecules* **2008**, 41, 8592–8596; h) P. Beyer, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 874–879.