

A pályázat keretében folytatott kutatómunka az áramlási jelenségek egy csoportja, az elektromos térrel keltett áramlási mintázatok (elektrokonvekció), köré csoportosult. A kutatás szoros nemzetközi együttműködésben folyt, elsősorban német (Bayreuth és Halle) és amerikai (Kent és Santa Barbara) kutatócsoportok közreműködésével. A kooperáció kiterjedt folyadékkristály anyagok és cellák cseréjére, közös mérések elvégzésére és az eredmények közös értelmezésére.

A vizsgálatok egy részében célunk az elektrokonvekció jelenségének pontosabb megértése, részleteinek (feszültség- és frekvenciafüggés, a határoló felületek szerepe, szuperponált mágneses tér vagy nyíróáramlás hatása, a mintázat lebomlási mechanizmusa) feltárása volt. Ezen mérésekhez mindig ugyanazt a jól ismert anyagi paraméterekkel rendelkező nematikus folyadékkristályt (Phase 5/5A, Merck) használtuk, hogy a kísérleti eredményeket könnyen összevethessük az elméleti leírással. A mérések másik felében eltérő kémiai szerkezetű folyadékkristályokat tanulmányoztunk, hogy felderíthessük, hogyan befolyásolja az anyagi paraméterek megváltozása a mintázatképződés folyamatát és a kialakuló mintázatok jellemzőit. A kutatást kiterjesztettük egy új anyagsaládra, a hajlott törzsű (banán alakú) molekulákból álló nematikus folyadékkristályokra, ami egyben egy másik fizikai jelenség, a flexoelektromosság tanulmányozásának megkezdését igényelte.

Az elért eredmények (nem időrendi sorrendben) az alábbiakban foglalhatók össze.

A: Homeotróp nematikus folyadékkristályokban (MBBA, Phase 5A) feltérképeztük az elektrokonvekciós mintázatok jellemzőit a küszöbfeszültség környezetében. A minta vezetőképességétől függően stacionárius mintázatot vagy haladó hullámokat figyeltünk meg. Meghatároztuk a mintázat küszöbfeszültségét, hullámvektorának nagyságát és irányát, a haladó hullámok Hopf frekvenciáját, valamint ezek frekvenciafüggését. Az adatok összevetése az elméleti modellel általában jó egyezést eredményezett. [27]

B: Homeotróp nematikus folyadékkristály elegyben (Phase 5A) tanulmányoztuk szuperponált (az elektromos térre merőleges irányú) mágneses tér ($B = 0.03 - 1.0$ T) hatását az elektrokonvekciós mintázat jellemzőire és azok frekvenciafüggésére.

Alacsony ($50 < f < 150$ Hz) frekvenciákon a szokásos, térben kiterjedt, periodikus áramlási hengerekből álló mintázat helyett lokalizált, haladó mintázatot figyeltünk meg. Megállapítottuk, hogy nagy frekvenciáknál ($800 \text{ Hz} < f < 1600 \text{ Hz}$) az elektrokonvekció küszöbfeszültsége a várakozásoknak megfelelően a mágneses térrel monoton növekszik. A közbülső ($150 \text{ Hz} < f < 800 \text{ Hz}$) frekvenciatartományban viszont azt találtuk, hogy a küszöbfeszültség a mágneses térrel nem monoton módon változik, hanem minimummal rendelkezik. Értelmezésünk szerint e jelenség annak köszönhető, hogy a mágneses tér növeli a direktornak a homogén Freedericksz deformációból adódó dőlésszögét, ami kis mágneses tereknél elősegíti a konvekció kialakulását, de nagy tereknél már gátolja a dőlésszög periodikus modulációját. A jelenség numerikus szimulációja a kísérlettel megegyező eredményre vezetett.

Megmutattuk, hogy a vizsgált folyadékkristályban kis mágneses tereknél a mintázat hullámvektorának iránya sem változik monoton módon a frekvencia növelésekor. Először sikerült egyértelműen bizonyítanunk, hogy az elméleti jóslatnak megfelelően merőleges áramlási hengerek alacsony frekvenciáknál is kialakulhatnak.

Meghatároztuk egy másodlagos instabilitás, a merőleges hengerek - abnormális hengerek átalakulás, mágneses térfüggését. Bebizonyítottuk, hogy ezen átalakulás küszöbe az elméleti várakozásoknak megfelelően, kis tereknél a mágneses tér négyzetével arányosan növekszik. [1, 13, 28]

C: Homeotróp nematikus folyadékkristály elegyben (Phase 5A) tanulmányoztuk az elektrokonvekciót nyíróáramlás jelenlétében. A méréshez olyan berendezést építettünk, melyben a folyadékkristály két kör alakú síküveg-elektroda között található, melyek egyikét

elektromotorral forgattuk. A kialakuló mintázatokat nagy munkatávolságú mikroszkóppal figyeltük meg.

E geometriában a nyíróáramlás hasonló szerepet játszik, mint a határoló lapokkal párhuzamos mágneses tér az A esetben. Egyrészt a nyíróáramlás is előidézi a Freedericksz átmenethez hasonló direktor deformációt, azaz kváziplanáris direktoreloszláshoz vezet, ami lehetővé teszi a mintázatképződést. Másrészt e deformáció révén megtöri a homeotróp orientáció forgásszimmetriáját és így rendezett elektrokonvekciós mintázat kialakulását teszi lehetővé.

A kísérlet során a határoló lap forgását és ezáltal a nyírási sebességgradienst egyrészt fogaskerék áttétel segítségével fokozatosan változtattuk, másrészt a cella különböző pontjainak megfigyelésével kihasználhattuk, hogy a forgásközépponttól radiálisan távolodva a sebességgradiens a távolsággal arányosan növekszik. Így a sebességgradiens széles tartományában vizsgálhattuk a mintában kialakuló homogén (Freedericksz-szerű) és periodikus (elektrokonvekciós mintázat) deformációt. Megmértük

az elektromos térrel indukált Freedericksz átmenet, valamint az ezt követő elektronkonvekció küszöbfeszültségeinek a nyíróáramlás sebességgradiensétől való függését. Kvalitatívan ugyanolyan függést találtunk, mint a mágneses tér esetében, beleértve a nem monoton kisfrekvenciás küszöbváltozást is. A mérések még épp csak lezárultak, az eredmények feldolgozása, értelmezése folyamatban van, publikálásuk 2007 folyamán várható.

D: Összeállítottunk egy új mérőberendezést az elektrokonvekciós mintázatok lézerdiffrakciós vizsgálatára. Segítségével meghatározhattuk a mintázat küszöbfeszültségét és hullámszámát a mikroszkópos vizsgálatoktól független módszerrel. A berendezés továbbá lehetővé tette a diffraktált fényintenzitás időfüggésének regisztrálásával a mintázat dinamikájának (a gerjesztő feszültség kikapcsolását követő lebomlásának) tanulmányozását.

A méréseket ismert anyagi paraméterekkel rendelkező, planárisan orientált nematikus folyadékkristályon (Phase 5/5A, Merck) végeztük el. A mérések során a folyamat végső szakaszára (kis deformációk) koncentráltunk, ahol az esetleges nemlinearitások szerepe elhanyagolhatóvá válik, és így exponenciális lecsengés várható. A mintázat hullámhosszát a gerjesztő feszültség frekvenciájának változtatásával széles (a vezetési és a dielektromos mintázatokat egyaránt lefedő) tartományban hangoltuk és így meghatároztuk a relaxációs idő és a mintázat hullámszáma közötti összefüggést (diszperziós relációt).

A mérések eredményeit nemzetközi együttműködés keretében bayreuth-i elméleti fizikus kollégáinkkal közösen igyekeztünk értelmezni. Megállapítottuk, hogy a kísérleti adatok a már régebben ismert közelítő (a határfeltételeket nem kielégítő) elméleti model jóslatától szignifikánsan eltérnek. Ezért kidolgoztuk a probléma egzakt, analitikus, megoldását, mely szerint a diszperziós reláció numerikusan kiszámolható görbék sokaságából áll, vagyis a mintázat lebomlása adott hullámhossz esetén több, eltérő relaxációs idejű, módussal írható le.

A mérési eredmények megmutatták, hogy a lecsengést egy domináns módus jellemzi, mely a hullámhossz csökkenésekor a diszperziós reláció rövidebb relaxációs idejű ágaira tolódik. Ez a trend a teljes vizsgált hullámhossz tartományban (a vezetési és dielektromos mintázatokra egyaránt) érvényes.

E megfigyelés értelmezése további elméleti vizsgálatokat tett szükségessé. Ezek megmutatták, hogy a domináns módushoz tartozó térbeli direktoreloszlás jól közelíti a feszültség lekapcsolását megelőző állapothoz tartozót, azaz a módus-kiválasztódásban a kezdeti feltételeknek van meghatározó szerepe. Kiszámoltuk az egyes lecsengési módusok diffrakciós hatásfokát, mely megmutatta, hogy a diffrakciós optika tovább erősíti az előbbi módus-kiválasztódási mechanizmust. A kezdeti feltételek szerepét kísérlettel is bizonyítottuk. A kiindulási elektrokonvekciós mintázat direktoreloszlását nagyobb feszültség és más jelalak használatával megváltoztatva, sikerült a domináns relaxációs időt a nagyobb értékek (lassabb lebomlás) felé eltolni.

Az elméleti számítások és a kísérleti adatok közötti kíváló kvantitatív egyezés elvben lehetővé teszi, hogy más nematikus folyadékkristályok esetében a mintázat relaxációs idejének méréséből következtessünk egyelőre még ismeretlen anyagi paramétereikre (pl. viszkozitási együtthatóikra). A módszer mindenesetre hosszadalmas numerikus számításokra épülő, több paraméteres illesztést kíván, így tényleges alkalmazhatósága kérdéses. [4, 12, 23, 28]

E: Tanulmányoztuk egy szmektikus fázissal is rendelkező nematikus folyadékkristály homológ sor tagjaiban az elektrokonvekciós mintázatok morfológiáját a frekvencia és a hőmérséklet függvényében. A homológ sor különböző tagjaiban a dielektromos permittivitás ϵ_a anizotrópiája mindvégig negatív, viszont az elektromos vezetőképesség σ_a anizotrópiája vagy végig pozitív, vagy végig negatív, vagy pedig a hőmérséklet függvényében előjelet vált. Ezen utóbbi kategóriába tartozó anyagokat (10/6 és 8/7) részletesen tanulmányoztuk.

A klasszikus, direktorra merőleges csíkokat eredményező, Carr-Helfrich elektrokonvekciós mechanizmus csak $\sigma_a > 0$ esetén működhet. Megmutattuk, hogy valójában a klasszikus elektrokonvekciós mintázat már σ_a véges (kis) pozitív értékénél (az annak megfelelő hőmérsékleten) eltűnik, ez azonban összhangban van a pontosabb elméleti megfontolásokkal.

A $\sigma_a < 0$ tartományban is találtunk konvekcióval kísért, térben periodikus csíkszerű mintázatot (nemstandard elektrokonvekció), de ezek kialakulása nyilvánvalóan más mechanizmusnak köszönhető. Polarizációs mikroszkópia révén azt tapasztaltuk, hogy a nemstandard mintázatok jellemzői eltérőek: pl. csak keresztezett polarizátorokkal láthatók, a csíkok a direktorral közel párhuzamosak (párhuzamos hengerek), a küszöb feszültség egyenesen arányos a cellavastagsággal és lineárisan növekszik a frekvenciával. Diffrakciós mérések révén megállapítottuk, hogy a nemstandard mintázatban a direktor a gerjesztő frekvenciával oszcillál, kivéve ha a mintázat haladó hullámokkal jellemzett.

A nemstandard mintázat kialakulási mechanizmusa még nem teljesen tisztázott. Egyes jellemzők alapján feltételezzük, hogy benne fontos szerep juthat a folyadékkristály flexoelektromos jellemzőinek, de ennek bizonyítása még további elméleti megfontolásokat, szimulációkat és kísérleti vizsgálatokat igényel. [5, 24, 28, 30]

F: Tanulmányoztuk az elektrokonvekciós mintázatok morfológiáját egy olyan folyadékkristályban is, amelyben mind a dielektromos permittivitás, mind az elektromos vezetőképesség anizotrópiája fordított előjelű ($\epsilon_a > 0$, $\sigma_a < 0$) a relaxációméréseknél használt nematikushoz ($\epsilon_a < 0$, $\sigma_a > 0$) képest. Ez esetben az elméleti várakozásoknak megfelelően homeotróp orientáció esetén lép fel az elektrokonvekció. Feltérképeztük a mintázatok frekvenciafüggő morfológiáját. A frekvencia növelésével a csíkokból álló mintázatot előbb kevésbé, majd erősen rendezett rácsszerű mintázat váltotta fel. Az autokorrelációs függvény meghatározásával vizsgáltuk a mintázat dinamikáját a küszöb feszültség környezetében. Megállapítottuk, hogy alacsony frekvenciáknál (csíkok) a korreláció rövid időn belül megszűnik, a mintázat már a küszöbnél kaotikus, míg nagyobb frekvenciáknál (rendezett rácscok) stacionárius mintázat alakul ki. A rendezett rácscok tartományában a mintázat feldurvul, a küszöbnél megjelenő, eltérő orientációjú rácscokból álló domének száma folyamatosan csökken és egyúttal méretük növekszik.

A hasonló anyagi paraméterekkel (anizotrópia előjelekkel) rendelkező anyagok azért is érdekesek, mert esetükben a kezdeti homeotróp állapot forgásszimmetrikus (azaz a minta síkjában izotróp), míg a mintázat maga már rendelkezik kitüntetett iránnyal (a hullámvektor). A szimmetriasértés ezen anyagoknál a mintázatképződés során történik, annak integráns része (szemben az A-C pontokban tárgyalt esettel, ahol a szimmetriasértés a Freedericksz átmenet során következik be és utána a mintázat már egy anizotróp kezdeti állapotból fejlődik ki). [10, 15, 28]

G: Nematikus folyadékkristály fázist nem csak hagyományos, rúd alakú molekulákból álló vegyületek, hanem hajlott molekulatörzsszel rendelkező anyagok (banán alakú molekulák) is létrehozhatnak. Vegyész munkatársunknak laboratóriumunkban sikerült ilyen anyagot (CIPbis10BB) előállítania.

Az elektrooptikai vizsgálatok megmutatták, hogy elektromos tér hatására ezen banán-nematikus folyadékkristályban is fellép mintázatképződés, a klasszikustól eltérő elektrokonvekció, amit amerikai kollégákkal együttműködve tanulmányoztunk. Megállapítottuk, hogy a CIPbis10BB egyes fizikai paraméterei (pl. a rugalmas állandók) hasonlóak, mások (pl. rotációs viszkozitás) lényegesen különböznek a közönséges nematikusokétól. Szokatlan módon az elektromos vezetőképesség anizotrópiája a frekvencia függvényében kétszer vált előjelet, ami egy alacsony frekvenciás dielektromos relaxáció jelentétére utal.

A mintázatképződés szempontjából a kísérleteinkkel lefedett 0-100 kHz frekvenciatartomány négy elkülönülő részre volt osztható. A legalacsonyabb frekvenciákat (kb. 25 Hz alatt) az E pontban már említett nemstandard párhuzamos hengerek jellemzik. E felett kb. 1 kHz-ig, valamint 5 kHz felett a korábban más nematikusoknál megfigyelt, lényegesen nagyobb hullámhosszú, 'prewavy' instabilitásra emlékeztető mintázat látható. A köztes frekvenciatartományban nincs mintázatképződés. Jelenleg a megfigyelt mintázatok egyike sem írható le a klasszikus elmélettel, így a jelenség értelmezése további elméleti és kísérleti vizsgálatokat igényel. [11, 14, 18, 19, 28, 29, 30]

H: A különböző kémiai szerkezetű nematikus folyadékkristályokon végzett megfigyeléseink megmutatták, hogy a mintázatok egzisztenciája és morfológiája nagy mértékben függ a folyadékkristály anyagi paramétereitől (különösen a dielektromos permittivitás és az elektromos vezetőképesség anizotrópiájától), valamint a cella orientációjától. Az elektrokonvekció standard elméleti leírása alapján ugyanezre a következtetésre jutottunk. Az elmélet alacsony frekvenciás, lineáris közelítésében kiszámítottuk a mintázatok küszöb feszültségét és hullámhosszát, hogy megállapíthassuk, milyen típusú mintázatra számíthatunk a fenti paraméterek különböző kombinációi esetében. A számítások szerint 4 különböző hullámhossztartományban lehetséges mintázat, melyek közül 2 létezik még nics kísérleti bizonyíték. Nagyobb frekvenciáknál még egy hullámhossztartomány lehetséges (a jól ismert dielektromos hengerek). A kísérletek szerint további két hullámhossztartományban is léteznek mintázatok, ezeket azonban az elméleti leírás egyelőre nem tudja reprodukálni. [10, 17, 28]

I: A flexoelektromosság (deformáció által indukált polarizáció) a folyadékkristályok régóta ismert, de viszonylag kevésbé tanulmányozott jelensége. A G pontban taglalt banán-nematikus folyadékkristály (CIPbis10BB) esetében a molekulák hajlott alakja következtében várható, hogy az egyik flexoelektromos együttható nagysága lényegesen meghaladja a közönséges nematikusokra jellemző értékeket.

Amerikai kutatókkal együttműködve kidolgoztunk egy új, a flexoelektromosság definícióján alapuló, mérési eljárást. A módszert először a banán-nematikusra, majd referenciaként egy közönséges nematikus folyadékkristályra (5CB) alkalmaztuk. Az oszcilláló mechanikai deformációval indukált polarizációs áram méréseivel sikerült az e_3 flexoelektromos együttható nagyságát kimérni, ami a CIPbis10BB anyagban három nagyságrenddel nagyobbak adódott, mint az 5CB-ben (vagy más ismert nematikus folyadékkristályban). A mérőberendezés továbbfejlesztése jelenleg is folyamatban van. Az érzékenység növelése mellett célunk az, hogy a másik (e_1) flexoelektromos együttható nagyságát és mindkettő előjelét is mérni tudjuk.

A flexoelektromosság tanulmányozása több ponton is kapcsolódik az áramlási jelenségekhez. Egyfelől a mérések azt mutatták, hogy nagyobb (néhány mm) amplitúdójú celladeformációk a minta esetleges kezdeti rendezetlenségét csökkentik, ami az áramlással indukált orientációra emlékeztet és cellán belüli áramlás jelenlétére utalhat. Másfelől az E pontban már említettük, hogy a flexoelektromosságnak az elektrokonvekcióban is lehet szerepe.

Ennek tisztázását egyebek mellett a flexoelektromos együtthatókról rendelkezésre álló eddig igencsak hiányos adatok is hátráltatják. [14, 18, 19, 20, 29]

J: Annak érdekében, hogy a vizsgálatainkat később újabb (esetleg más fázisú) anyagokra is kiterjeszthessük, elegyedési vizsgálatokat is végeztünk. Ennek során nematikus, koleszterikus, szmektikus és banán fázisokkal rendelkező, nemkirális ill. királis vegyületekből készített kétkomponensű elegyek fázisdiagramjait vettük fel. [2, 3, 6, 7, 8, 21, 22, 25, 26]

A fent felsorolt eredmények közlésre kerültek 14 megjelent és 3 elbírálás alatt álló folyóiratcikkben, 1 könyvrészletben, 6 elektronikus preprintben, 14 nemzetközi konferencián 1 plenáris, 6 meghívott, 6 szóbeli előadásban és 8 poszteren, valamint partnerintézetekben tartott 7 szemináriumon.