

A projekt során három elektro ill. fotomechanikai jelenség témakörében terveztünk kutatásokat: 1. hajlott törzsű molekulákból álló folyadékkristályokban fellépő flexoelektromos effektus tanulmányozása 2. nematikus polimerek és elasztomerek szintetizálása és optikai vizsgálata 3. felületi mintázat keltése azo-festéket tartalmazó polimerekben. A kutatás során e témák kiegészültek még a fénnel indukált instabilitások vizsgálatával fotoérzékeny folyadékkristály cellákban. Az alábbiakban külön-külön ismertetjük az egyes területeken elért eredményeket.

1. Flexoelektromosság vizsgálata

A hajlott törzsű (banán alakú) molekulákból álló folyadékkristályok flexoelektromos együtthatói korábbi mérések szerint a hagyományos, rúd alakú molekulákból felépülő nematikusoknál nagyságrendekkel nagyobb értéket vehetnek fel. Ez hatással lehet egyéb fizikai tulajdonságokra is, ezért megvizsgáltuk a hajlott törzsű és a rúd alakú molekulákból álló nematikus folyadékkristályok néhány fizikai paraméterét.

Dielektromos spektroszkópiai méréseink szerint a rúd alakú folyadékkristályoknál szokásos három relaxációval szemben hajlott törzsű folyadékkristály nematikus fázisában öt dielektromos relaxáció mérhető, melyek közül az egyik szokatlanul alacsony frekvencián jelentkezik. E relaxációk hajlott törzsű (CIPbis10BB) és rúd alakú (6OO8) folyadékkristályok elegyeiben is megfigyelhetők. Az elegyekben található relaxációkat szétválasztottuk és az összetevők relaxációihoz társítottuk. Az eredményeket a különböző konformációk statisztikai eloszlását is figyelembe vevő kvantumkémiai számításokkal értelmeztük. A szokatlan dielektromos viselkedést a hajlott törzsű molekulák eltérő szimmetriáinak, illetve a más módszerekkel már közvetlenül megfigyelt poláros klaszterek hatásának tulajdonítottuk, hasonlóan a nagy flexoelektromos effektus interpretációjához.

A nematikus folyadékkristályok rugalmas tulajdonságait külső elektromos és mágneses terek segítségével vizsgáltuk, dielektromos és optikai módszerekkel. A csavarási rugalmas állandó mérésére új dielektromos technikát fejlesztettünk ki, melyet összehasonlítottunk a korábban használt optikai módszerrel. A mérések lehetővé tették számos anyagi paraméter (3 rugalmas állandó, a dielektromos permittivitások, a mágneses szuszceptibilitás anizotrópiája) meghatározását. A hajlott törzsű molekulák alkotta folyadékkristály K_2 csavarási és K_3 hajlítási rugalmas állandói a megszokotthoz képest egy nagyságrenddel kisebbnek bizonyultak. Ezt a tényt szintén a hajlott molekula-alak és poláros klaszterek jelenlétével magyaráztuk. Ugyanakkor találtunk olyan oldalláncokkal dekorált, hajlott törzsű nematikus folyadékkristályt (DT6PY6E6), melynek rugalmas állandói a hagyományos nematikusokéhoz hasonlóak.

Foglalkoztunk a flexoelektromosság szerepével a folyadékkristályokban elektromos térrel keltett mintázatok kialakulásánál. Ez a jelenség egyrészt módosíthatja a standard (Carr-Helfrich) mechanizmussal létrejövő mintázatok egyes jellemzőit (küszöbfeszültség és kritikus hullámvektor), másrészt közvetlenül felelős más mintázatok (flexoelektromos domének, illetve nemstandard elektrokonvekció longitudinális csíkjai) megjelenéséért. Bayreuth-i elméleti kutatókkal együttműködve továbbfejlesztettük az elektrokonvekció standard modelljét, beépítve a flexoelektromos kölcsönhatást. E kiterjesztett elmélet

lehetővé teszi a standard elektrokonvekció küszöbparamétereinek pontosabb meghatározását, magyarázza egyes nemstandard elektrokonvekciós mintázatok megjelenését és egyúttal pontos leírását adja a flexoelektromos doméneknek váltófeszültségű gerjesztés esetén is. A mintázatképződéshez kapcsolódó kísérleti vizsgálataink részben motivációul szolgáltak ezen elmélet fejlesztéséhez, részben pedig hozzájárultak annak igazolásához.

Megvizsgálatuk a mintázatnak a gerjesztő váltófeszültség periódusidején belüli változásait. A hangfrekvenciás tartományban a térben periodikus mintázaton diffraktálódó fény intenzitásának változását hasonlítottuk össze különböző morfológiájú mintázatokra. A várakozásoknak megfelelően a standard elektrokonvekció konduktív tartományában a moduláció kicsi, míg a dielektromos tartományban eléri a 100 %-ot. Nemstandard longitudinális csíkok esetén a dielektromosra emlékeztető viselkedést tapasztaltunk. A vizsgálatokat kiterjesztettük extrém alacsony (< 1 Hz) frekvenciákra is ahol olyan feszültségtartományt találtunk, ahol két, eltérő morfológiájú mintázat (elektrokonvekció és flexoelektromos domének), is megfigyelhető ugyanazon félperióduson belül. Árammérések megmutatták, hogy az extrém alacsony frekvenciákon a folyadékkristály ionos vezetése fontos szerepet játszik az elektrokonvekció kialakulásában. A mérési eredmények jó egyezést mutattak az elektrokonvekció flexoelektromossággal kibővített modelljével.

A flexoelektromos domének vizsgálatával meghatároztuk egy rúd-alakú (1008) és egy hajlott törzsű (C1Pbis10BB) nematikus folyadékkristály két flexoelektromos együtthatójának $|e_1-e_3|$ különbségét. A hajlott törzsű anyag esetén nagyobb értéket kaptunk, de nem több nagyságrenddel nagyobbat, mint ahogy azt más módszerekkel korábban kapták. A hagyományos anyag (1008) esetén megmértük az $|e_1-e_3|$ flexoelektromos paraméter hőmérsékletfüggését, melyet a flexoelektromosság molekuláris elméletével jól egyezőnek találtunk. Megvizsgáltuk a flexoelektromos domének képződését különböző irányú és nagyságú mágneses terekben is. Mágneses terek alkalmazásával a flexoelektromos domének olyan anyagokon is megfigyelhetővé válhatnak, melyek mágneses tér nélkül nem mutatnak flexoelektromos doméneket. Ezáltal az eddiginél több anyag esetén válhat pontosan meghatározhatóvá a releváns $|e_1-e_3|$ flexoelektromos paraméter.

A vizsgálatokat kiterjesztettük szuperponált egyen- és váltófeszültségű gerjesztés esetére is. Az elméleti várakozások szerint szuperponálásakor a mintázatban morfológiai átalakulások következhetnek be. A méréseket Phase 5 (elektrokonvekció egyenfeszültségnél) és 1008 (flexoelektromos domének egyenfeszültségnél) nematikus folyadékkristályokon végeztük el. A váltófeszültség hozzáadásakor bekövetkező egyenfeszültségű küszöbváltozásra vonatkozó elméleti jóslat lényegében teljesült, a fordított esetben viszont csak nagyon alacsony frekvenciánál találtunk egyezést. Nagyobb frekvenciáknál az egyen-, illetve váltófeszültségű küszöböket többszörösen meghaladó feszültségek szuperponálása esetén sem volt megfigyelhető mintázat, ellentmondásban az elméleti várakozásokkal. Az eltérés valószínű oka az, hogy az egyenfeszültség hozzáadása lényegesen megváltoztatja (csökkenti) a folyadékkristály vezetőképességét. A vezetőképesség csökkenése alacsonyabb frekvenciák felé tolja az elektrokonvekció

konduktív és dielektromos tartománya közötti átmenet kritikus frekvenciáját és egyúttal növeli a konduktív elektrokonvekció küszöbfeszültségét.

Végeztünk méréseket olyan folyadékkristályokon is, melyekben csak nemstandard elektrokonvekció volt megfigyelhető. A kínai együttműködésben szintetizált, hajlott törzsű nematikusban (8P-CF2OODBP) három különböző nemstandard mintázat fordult elő. Morfológiai átalakulásokat a hőmérséklet, a meghajtó feszültség frekvenciájának és amplitúdójának változtatásával lehetett előidézni. A másik nematikus (5CB) annak ellenére mutatott kétféle mintázatot mind planáris, mind homeotróp cellákban, hogy igen nagy dielektromos anizotrópiával rendelkezik. Ezen anyagon szintén vizsgáltuk az egyen- és váltófeszültség szuperpozíciójának hatását, és a küszöbfeszültségek változása mellett új mintázat morfológia megjelenését detektáltuk. E nemstandard mintázatok kialakulásának és a köztük bekövetkező átalakulásoknak az értelmezése egyelőre még komoly elméleti kihívást jelent a jövő számára.

Az itt vázolt eredmények 11 Physical Review E, 1 Soft Matter, 1 Liquid Crystals és 1 Phase Transitions cikkben, valamint 3 konferencia proceedingsben jelentek meg, valamint bemutatásra kerültek számos nemzetközi konferencián meghívott, szóbeli vagy poszter előadás formájában. A projekt két résztvevőjének szerkesztésében, az Imperial College Press kiadásában 2012 decemberében megjelent a "Flexoelectricity in liquid crystals. Theory, experiments and applications." című könyv, ami az első összefoglaló mű e témakörben. A könyv két fejezete (Flexoelektromosság hajlott törzsű molekulákban, illetve A flexoelektromosság szerepe a mintázatképződésben) valamint a függelék (Nematikus folyadékkristályok flexoelektromos együttthatói) a kutatócsoportunk munkája. A projekt fiatal kutatója (Salamon Péter) elkészítette és 2014. januárban az ELTE-n sikeresen megvédte az OTKA projekt keretében végzett kutatásain alapuló PhD disszertációját 'Extraordinary properties of bent-core and rod-like nematic liquid crystals' címmel.

2. Reaktív monomerek, folyadékkristály polimerek és elasztomerek.

Folyadékkristály fázissal (ill. fázisokkal) rendelkező különböző bifenil és fenil-benzoát alapú reaktív monomereket szintetizáltunk. Polarizációs mikroszkópia és differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) módszereivel meghatároztuk a monomerek fázisdiagrammait. A monomerekből hidroszililezési reakcióval folyadékkristály fázisú fésűs polimereket készítettünk $M=2500\text{g/mol}$ átlagos móltömegű poli(metil-hidrogén-sziloxán) vázon. Térhálósítóként a szintén általunk szintetizált, reaktív, UV érzékeny benzofenon származékot adalékoltunk az oldatba a hidroszililezési reakció megkezdése előtt. Új, hatékony módszert dolgoztunk ki a hidroszililezési reakcióval előállított polimerek tisztítására. A fésűs polimerek térhálósítását UV fényben végeztük az irodalomból ismert "térfogati-módszer" (bulk method) alapján. Vizsgáltuk a térhálósítás hatékonyságát az UV besugárzás idejének függvényében. A fenil-benzoát alapú polimerek optikai tulajdonságainak változását detektáltuk a térhálósítás folyamán, demonstrálva ezen anyagok érzékenységét UV fényre. Jelenleg öt különböző monomerből előállított folyadékkristály elasztomerrel rendelkezünk, melyek röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatát nemzetközi együttműködésben végezzük.

Ezek az anyagokon végzett méréseink szerint, a hidroszililezési polimerizációs

folyamat a folyadékkristály fázis(ok) hőmérséklet tartományának nagymértékű kiszélesedését eredményezte (megszilárdulási hőmérséklet csökkent, a feltisztulási hőmérséklet viszont emelkedett – mindkettő jelentős mértékben), míg az UV fény által történt térhálósítás kevésbé befolyásolta a mezogén fázisok hőmérséklettartományát.

A rendelkezésre álló hajlott törzsű molekulák alkotta folyadékkristály monomerek nematikus fázisának viszonylag magas (100°C-hoz közeli) hőmérséklet-tartománya és a hőmérséklettartomány fenn említett jelentős kiszélesedése a polimerizációs folyamat során együttesen meggátolták, hogy ezekből a monomerekből termikus degradáció nélkül vizsgálható polimerek készüljenek. A probléma áthidalása céljából, központi egységként piridint tartalmazó hajlott törzsű monomerek három sorozatát szintetizáltuk (különböző hosszúságú telített alkil-végláncokkal), azonban ezek a monomerek az elvárt nematikus fázis helyett B1, B2 vagy B7 folyadékkristály fázissal rendelkeznek, úgyszintén magas hőmérséklet-tartományban (>100°C).

Cseh együttműködés keretében (Fizikai Intézet, Prága) azobenzol csoportot tartalmazó, új, reaktív folyadékkristály monomerből fésűs polimereket készítettünk és jellemeztünk két eltérő polimerizációs fokú poli(metil-hidrogén-sziloxán) főláncon, fényérzékeny benzofenon származék jelenlétében, illetve annak hiányában. A monomer széles hőmérséklettartományban nematikus fázissal rendelkezik (beleértve a szobahőmérsékletet is). Irányrendezett mintákon meghatároztuk az anyagok optikai tulajdonságait az abszorpciós spektrum, a kettőtörés és a fény által indukált kettőtörés mérésével. Az eredmények az anyagok jelentős dikroizmusát mutatják és ezáltal azok potenciális felhasználási lehetőségére utalnak optikai tárolóként szobahőmérsékleten (üvegállapotban), különös tekintettel, hogy a *cisz-transz* fotokémiai izomerizáció relaxációs ideje rendkívül hosszú (~hónapok).

Az azobenzol csoportok nagy UV abszorpciója megakadályozta az általunk alkalmazott optikai térhálósítási módszer sikerességét. Közvetlenül a projekt lezárása előtt nemzetközi együttműködés keretében (Jozef Stefan Institute, Ljubljana) sikeres térhálósítást valósítottunk meg az ún. két-lépcsős módszerrel. Az így előállított elasztomer filmek vizsgálatát a közeljövőben tervezzük elvégezni.

A témakörben elért eredményeink két referált nemzetközi folyóiratban (Macromolecular Chemistry and Physics, New Journal of Chemistry) jelentek meg, valamint nemzetközi konferenciákon két előadás és három poszter keretében kerültek bemutatásra.

3. Felületi mintázat keltése azo-festéket tartalmazó polimerekben

A projekt keretében terveztük, hogy azo-vegyületeket oldalláncként tartalmazó polimerekben tanulmányozzuk a fénnel keltett felületi mintázatok jelenségét.

A kísérleti vizsgálatokat poli-metil-metakrilát főláncú, Disperse Red 1 festéket oldalláncként tartalmazó polimeren végeztük, amelyet az ohio-i AlphaMicron cégnél (USA) szintetizáltak. Forgótárcsás (spin-coating) eljárással polimer filmet készítettünk, amelybe térben periódikus intenzitáseloszlású 457 nm-es lézernyaláb segítségével permanens optikai rácsot írtunk. Ez a struktúra azonban várakozásunkkal ellentétben nem tűnt el, amikor a filmet az anyag üvegesedési hőmérséklete fölé melegítettük. Ebből a tényből arra következtettünk, hogy az általunk vizsgált rendszerben az optikai

moduláció nem a felületi domborzat kialakulásával függ össze, hanem irreverzibilis változások (mint pl. foto-oxidáció) eredménye. A folyamatot optikai spektrumok felvételével is követtük.

Modellt dolgoztunk ki a felületi struktúrák kialakulásának mechanizmusára. A modell lényege az, hogy az azo festékek *trans-cis* izomerizációjakor a gerjesztett molekula környékén a polimer anyagában elmozdulás következik be, ezáltal az egész filmre kiható deformáció alakul ki. Ez a folyamat térben inhomogén megvilágítás esetén anyagáramláshoz vezet az intenzitás-gradiens irányában, ami végső soron a filmfelület deformációját eredményezi. Az elmélet kidolgozása közben hasonló gondolaton alapuló cikk jelent meg az irodalomban [Light-induced spiral mass transport in azo-polymer films under vortex-beam illumination A. Ambrosio, L. Marrucci, F. Borbone, A. Roviello, P. Maddalena, *Nature Communications* **3**, 989 (2012)]. A modell jelenleg továbbfejlesztés alatt áll: elsősorban a deformációk nagyságának a gerjesztő fény polarizációs irányától való függését próbáljuk meg értelmezni, amire sem eredeti modellünk, sem az irodalomban megjelent meggondolás nem ad kielégítő magyarázatot.

4. Fénnyel indukált instabilitások fotoérzékeny folyadékkristály cellákban

E vizsgálatok során – az irodalomban leírt eljárást követve – azo-festékből molekuláris monoréteget kötöttünk kémiaiag üvegfelületre. Az így kapott réteg és egy hagyományos (referencia) szubsztrát közé folyadékkristályt helyeztünk, amelynek orientációja poláros fény alkalmazásával szabályozható volt. Kétféle geometriát tanulmányoztunk: az u.n. direkt elrendezést, ahol a fény a fotoérzékeny szubsztrát felől világítja meg a cellát és a fordított elrendezést, amikor a besugárzás a referencia oldal felől történik. Legfontosabb eredményeink ez utóbbi, az irodalomban még nem vizsgált geometriához kapcsolódnak. Fényforrásnak egy polarizációs mikroszkóp lámpáját ill. monokromatikus lézersugárzást használva az eredetileg homogén folyadékkristály elrendezésben sztatikus és dinamikus instabilitásokat észleltünk. Mikroszkóp-megvilágítás esetén a minta nagyrészt sztatikus mintázat alakult ki, dinamikus, káosz jellegű viselkedést többnyire csak a cella széleihez közel találtunk. Lézer besugárzás esetén az instabilitás természete a referencia lemezen beállított direktor-orientáció és a fénypolarizáció közötti szögtől függött: 90 foknál a direktor elrendeződés stabil maradt, 0 foknál sztatikus mintázat alakult ki, a köztes szögtartományban pedig dinamikus instabilitás jött létre. Ez utóbbi esetet fényszórás segítségével külön is vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy a szórt fény ingadozásait a káoszelméletben gyakran használt általánosított Fisher-Tippett-Gumbel eloszlásfüggvénnyel lehet leírni.

A lézeres megfigyeléseket egy egyszerű meggondolás segítségével értelmeztük, amely a mintán belüli direktoreloszlás és a fénypolarizáció változásának kölcsönhatásán alapul. A modellből következik, hogy dinamikus instabilitás nem jöhet létre ha a gerjesztő fény ordinárius és extraordinárius komponense között a mintán áthaladva $\pi/2$ a fáziskülönbség. Ezt a várakozást ékalakú mintán végzett megfigyelésekkel igazoltuk.

Az eredményeket az *Appl. Phys. Lett.*, a *Phys. Rev. E* valamint a *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* c. folyóiratokban továbbá egy konferenciakötetben jelentettük meg. A témakörből a 2013-ban rendezett *Optics of Liquid Crystals* c. konferencián meghívott előadást tartottunk.

A kutatásokat negatívan befolyásolta, hogy a projekt futamideje alatt, annak indulásakor előre nem látható módon, 3 kutatót, köztük a projekt vezetőjét, nyugdíjazták. E kutatók azonban vállalták, hogy a projekt befejezéséig elvégzik a szükséges munkákat.