

OTKA zárójelentés

A projekt fontosabb adatai:

- 1) OTKA téma címe: Komplex folyadékok elméleti és szimulációs vizsgálata
- 2) Költségvetése: 1.718 millió forint 4 évre
- 3) Beszerzett eszközök: Compaq nc6220 laptop, HP Laserjet 1012 nyomtató, Samsung LC monitor
- 4) Külföldi utazások: Két konferencia-részvétel költségeinek részbeni fedezése sikerült.
- 5) Kutatásban ösztöndíj-kiegészítéssel támogatott résztvevők: Dobra Szabolcs egyetemi hallgató, Palásti Gábor egyetemi hallgató
- 6) Eredmények: 7 referált angol nyelvű publikáció, 15 konferencián bemutatott eredmény, 2 tudományos diákköri munka, 1 diplomadolgozat.
- 7) A kutatásban résztvevő külföldi partnerek: Prof. George Jackson (Imperial College London) és Prof. Seth Fraden (Brandeis University, Waltham)

Eredmények

A kutatási eredmények nemzetközi együttműködésben születtek. Prof. George Jackson-nal a királitás és polidiszperzitás fázisegyensúlyokra gyakorolt hatásait vizsgáltuk, míg Prof. Seth Fraden-nel a biner rúd-elegyek fázisegyensúlya mellett, a kolloid részecskék nehézségi erőterben kialakuló sűrűségeloszlását és diblokk, triblokk kopolimerek szmektikus rendeződésének tulajdonságait határoztuk meg. A munkába két intézeti munkatársat (Szalai István, Gábor András) és 2 egyetemi hallgatót (Dobra Szabolcs, Palásti Gábor) vontam be.

A kutatási eredményeinket két nagy csoportba lehet besorolni. Az első csoportba az egykomponensű rendszerek tömbfázis-tulajdonságaival és az azonos és különböző szimmetriájú fázisok közötti fázisegyensúllyal foglalkozó kutatási eredmények tartoznak. A második csoportban a két- és többkomponensű elegyekre vonatkozó eredmények találhatók.

Egykomponensű rendszerek fázistulajdonságai és fázisátalakulásai

a) Molekuláris- és makroszkopikus kiralitás közötti kapcsolat vizsgálata koleszterikus fázisban

Vizsgálatainkat két eltérő tulajdonságú királis folyadékkristályra szűkítettük. Az első rendszerben a kiralitás a molekulák közti királis diszperziós kölcsönhatásból származik (diszperziós kiralitás). A második rendszerben csak merev taszító erők lépnek fel a részecskék között és a kiralitás a molekula királis szerkezetének köszönhető (sztérikus kiralitás). A fenti két eltérő tulajdonságú rendszerrel az alábbi vizsgálatokat végeztük el.

NVT sokaságú Monte Carlo szimulációs vizsgálatokat hajtottunk végre a királis diszperziós kölcsönhatással felruházott szférikus hengerek rendszerében. A szokványos periodikus határfeltétel helyett, párhuzamos falakkal határolt térben vizsgáltuk a rendszer viselkedését, hogy a periodikus határral járó nemkívánatos hatásokat kiszűrjük. A falak alkalmazása elősegítette, hogy a koleszterikus fázis csavarodási tengelye a falak normálisának irányába mutasson. Nagyobb méretű rendszerek vizsgálata kimutatta, hogy a falak alkalmazása elhanyagolható mértékben befolyásolja a koleszterikus fázis csavartságát (angolul pitch). Sikerült kimutatnunk, hogy egy adott sűrűségnél a koleszterikus fázis csavartságára jellemző pitch hossza széles tartományban lineáris függ a molekuláris kiralitás erősségét jellemző paramétertől. Érdekes eredményt kaptunk a sűrűség-pitch kapcsolat vizsgálata révén, mert a várt pitch-hossz növekedés helyett csökkenést tapasztaltunk. A szimulációs eredményeket elméleti számolásokkal is alátámasztottuk. A planáris elrendeződésre felírt Onsager-elméletet sikerült analitikusan megoldanunk. Az új analitikus egyenlet megadja a csavart szerkezet térbeli periódusát a kiralitás erősségének, a sűrűség nagyságának és a részecske nyújtottságának függvényében. Az új egyenlet görbéi nagyon jól illeszkednek a több évig tartó szimulációs futtatások adataihoz. Az egyenletnek mindössze egy hátránya van, hogy a levezetés során a részecskék orientációs szabadságát nem vettük figyelembe. Ennek következtében az egyenlet nem ad információt a koleszterikus fázis rendezettségének mértékéről (rendparaméter nagysága). E hiányosságot próbafüggvényes módszerrel kiküszöböltük és egy numerikusan megoldható egyenletrendszerrel sikerült származtatnunk.

A sztérikus kiralitás vizsgálatára felállítottunk egy két-centrumú merev-test modellt, amelyben két rúd alakú szegmenset a rövid szimmetriatengelyek mentén egymáshoz rögzítettük. A kiralitás mértéke a hossz tengelyek közötti szög, a két centrum közötti távolság és a szegmensek alakjának módosításával változtatható. A merevtest-rendszerek egyik legsikeresebb elméletét az ún. Parsons-Lee elméletet alkalmaztuk planáris elrendezésben. Erre a rendszerre is sikerült analitikus egyenletet származtatnunk a makroszkopikus csavarodásra (pitch). Az egyenlet érdekessége, hogy helyesen nem ad koleszterikus fázist a következő molekulák (akirális) rendszerére: 1) egyik szegmens rúd, míg a másik gömb, 2) a két szegmens középpontja egy pontban van, 3) hossz tengelyek közötti szög nulla). Az eredmények azt mutatják, hogy minél inkább királis a molekula annál jobban csavart a koleszterikus fázis. A rendszernek csak egy hibája van, hogy nem lehet bevezetni egyetlen mennyiséget a molekuláris kiralitás jellemzésére, azaz több kiralitási paraméterünk van.

A mikroszkopikus kiralitás és a folyadékkristályok nematikus rendeződésében fellépő csavart szerkezet közti kapcsolathoz kötődő kutatási eredményeinket egy folyóiratcikkben, egy beküldés előtt álló kéziratban (kétcentrumú merevtestek rendszere) és négy konferencián mutattuk be.

b) Folyadékkristályok nematikus fázisának próbafüggvényes vizsgálata

A folyadékkristályokra felállított szabadenergia-funkcionálokra próbafüggvényekkel történő minimalizálása sok esetben nagyon hasznos módszer, mivel számos esetben a szabadenergia-funkcionálból minimalizálással származtatott integrálegyenleteknek nagyon nagy a számolási igénye. Számos próbafüggvényt összehasonlítva azt találtuk, hogy az L. Onsager által javasolt próbafüggvény nagyon jól leírja a folyadékkristályok orientációs rendeződését. E próbafüggvénynek további előnye az, hogy alkalmazásával analitikus elméletet is kaphatunk az erősen rendezett nematikus fázisokra néhány közelítő feltevés használatával. A próbafüggvényes eljárást több elméleten is teszteltük. A folyadékkristályok Maier-Saupe elméletét sikerült analitikusan megoldanunk és megmutatni, hogy a próbafüggvényes megoldás és a teljesen numerikus megoldások között nagyon kicsi az eltérés, ha a nematikus fázis rendparamétere 0.8 fölötti. Vírus-elegyek nematikus-nematikus fázisegyensúlyára vonatkozó Onsager- és Parsons-Lee elméleteket is sikerült analitikusan megoldanunk és a kísérleti eredményeket közelítőleg reprodukáltuk. Végül a folyadékkristályok van der Waals elméletét is megoldottuk próbafüggvényes módszerrel.

Ez irányú munkánk eredményeit eddig 2 konferencián mutattuk be és egyik cikkünknek részét alkotja.

c) Diblokk- és Triblokk-kopolimerek szmektikus A, szmektikus C és oszlopos rendeződése

A felületaktív anyagok legegyszerűbb merevtest modelljében a részecskék szög alakú testeknek tekinthetők. A szög feje a felületaktív molekula poláros részét, míg a hosszú henger része az apoláros részt reprezentálja. Az ilyen diblokk részecskékből felépülő rendszerben megvizsgáltuk az izotróp, nematikus és szmektikus fázisok stabilitását a molekula fej és farok részének méretének függvényében. Megállapítottuk, hogy a farok hosszának növelésével a nematikus fázis stabilizálódik, míg az izotróp fázis destabilizálódik. A fej méretének növelése viszont ellentétes hatást vált ki az izotróp és nematikus fázis stabilitásában. A szmektikus fázisok stabilitási vizsgálata során viszont azt kaptuk, hogy a fej méretétől függően kétrétegű szmektikus A és szmektikus C fázisok versengenek egymással. Elegendően nagy fejmérettől kezdve csak a szmektikus C fázis marad stabilis.

Egy másik rendszerben a rúd alakú részecskék egy központi henger alakú szegmensből és két lezáró végtelen vékony farok-szegmensből áll. A központi henger átmérőjének és hosszának változtatásával Onsager-elmélet segítségével megvizsgáltuk a szmektikus A, szmektikus C és az oszlopos fázisok stabilitását. Azt kaptuk, hogy az átmérő változtatása nem befolyásolja a rendszer viselkedését, míg a henger hosszának növelése stabilizálja a döntött szmektikus rendeződést. Minél hosszabb a központi henger annál döntöttebbé válik a szmektikus fázis. Stabil oszlopos fázist nem sikerült kapunk. A

modell egy újabb verziójában már két henger van felfűzve egy végtelen vékony szátra (súlyzó-modell). A számolásaink egyik érdekes eredménye, hogy a két henger távolságának növelése a döntött szmektikus fázis stabilitása ellenében hat.

Az eredményeinket egy folyóiratcikkben és három konferencián mutattuk be.

d) SAFT-VRE elmélet kiterjesztése hosszú hatótávolságú négyszög alakú potenciál gödörrel kölcsönható folyadékokra.

A SAFT-VRE elmélet hátránya, hogy az eddigi alkalmazásokban a hosszútávú-párpotenciállal kölcsönható rendszerekre nem lehetett megbízhatóan alkalmazni. Az eredeti 3x3-as energia-mátrixot 3x4-esre cserélve sikerült kiterjesztenünk a párpotenciál tartományát $\lambda=1.8$ -ról $\lambda=3$ -ra. Az új kiterjesztett elmélettől azt várjuk, hogy sikeresen alkalmazható lesz vizes oldatok (biner, terner rendszerek) fázisegyensúlyi vizsgálatára. A terner rendszerek vizsgálata megkezdődött, de sajnos meg is akadt az elmúlt két évben. A témához kapcsolódóan egy közleményünk jelent meg a Molecular Physics szaklapban.

e) Vírus-szuszpenziók koncentráció-profiljai izotróp és nematikus fázisban

Az *fd* vírusok szuszpenziójának izotróp-nematikus fázisátalakulását számos tényező befolyásolhatja. A flexibilitás és a vírusok felületi töltöttségének hatását már megfelelően lehet figyelembe venni, de a nehézségi erőternek az I-N fázisegyensúlyra gyakorolt hatásának felderítésére eddig alig szenteltek figyelmet. Beláttuk, hogy az *fd*-vírusok potenciális energiája nem elhanyagolható, mivel a felhajtóerővel módosított részecske-potenciális energia közel 20%-a is lehet a termikus energiának. Az Onsager-elmélet nehézségi erőterre történő kiterjesztésével meghatároztuk a vírus-koncentráció magasság szerinti eloszlását egy 1 cm magasságú tartályban. Beláttuk, hogy az *fd* vírusok I-N fázisátalakulása pár százalékkal kisebb koncentrációnál megy végbe a gravitáció nélküli értékhez képest. Nagyobb nehézségi állandójú térben, ami pl. nagy fordulatszámú centrifugával valósítható meg, a rudak sokkal jobban kiülednek és az I-N átalakulást jellemző mennyiségekben is jelentősebb változás figyelhető meg. Az eredményeinket egy konferencián mutattuk be.

Többkomponensű rendszerek fázistulajdonságai és fázisátalakulásai

a) Atermikus kolloid-polymer elegyek fázisegyensúlya

A kolloid-polimer elegyek egyik fő jellegzetessége, hogy mind a kolloid részecskék méretében mind pedig a polimerek hosszában fellép bizonyos mértékű polidiszperzitás. Mind a két polidiszperzitás jelentős mértékben befolyásolja a kolloid-polimer elegy fázistulajdonságait és fázisegyensúlyait.

Először megvizsgáltuk a polimer-hosszban fellépő polidiszperzitásnak az eltérő összetételű folyadékok közti fázisegyensúlyra gyakorolt hatását, míg a kolloid komponensről feltettük, hogy monodiszperz. A polimer-komponens lánchosszának

jellemzésére az általánosan használt Shultz-féle eloszlásfüggvényt használtuk. Ez az eloszlás-függvény csak két paramétertől függ: egyik a polimerek átlagos lánchosszúsága, míg a másik a polidiszperzitási paraméter. A polidiszperzitási paramétert változtatva egy adott átlagos polimer-méretnél azt kaptuk, hogy minél inkább polidiszperzebb egy rendszer annál inkább hajlamos a szételegyedésre. Továbbá azt is sikerült kimutatnunk, hogy a növekvő szételegyedési hajlamért eredendően az átlagosnál hosszabb polimerláncok a felelősek. Eredményeinket az ún. „cloud” és „shadow” görbék és a kritikus pont meghatározásával sikerült alátámasztanunk. Számolásainkhoz az ún. Wertheim-féle elsőrendű perturbáció-elméletet használtuk. A fázisegyensúlyi számolást két eloszlásfüggvénnyel képzett momentum segítségével sikerült elvégezni.

A következő munkánkban a polimer-komponenst egy átlagos hosszal rendelkező flexibilis merev-lánccal modelleztük, míg a kolloid-átmérőben fellépő polidiszperzitást egy kétparaméteres folytonos eloszlásfüggvénnyel (Shultz- és Log-normál eloszlásokkal) írtuk le. Beláttuk, hogy az így modellezett kolloid-polimer elegy fázisegyensúlya a kolloidátmérővel képzett véges számú momentummal egyértelműen meghatározható (4 momentumos rendszer) a Wertheim-elmélet keretein belül. A fázisegyensúly burkoló görbéit (cloud és shadow görbék) meghatározva azt kaptuk, hogy a szélesedő átmérő-eloszlás elősegíti a polimerek és a kolloidok szételegyedését. Továbbá a polimerben gazdag fázisban csak az átlagosnál kis méretű kolloid maradnak, míg az átlagosnál nagyobb méretű kolloidok a polimerben szegény kolloid fázisban dúsulnak fel.

A polimer-hosszban fellépő polidiszperzitásra vonatkozó eredményeinkből egy folyóirat cikk készült. Viszont a kolloid-polidiszperzitásra számolt eredményeinket csak egy konferencián tudtuk bemutatni, mivel új eredményeink jelentős része egy másik csoport publikációjában jelent meg.

b) Biner kolloid-folyadékkristályok fázisegyensúlya

Az fd vírusok és a polimerrel bevont fd vírusok (fd -PEG) elegyének fázisegyensúlyát vizsgáltuk mind elméleti- mind kísérleti módszerekkel. E biner rendszernek az a fő előnye, hogy a részecskék között ható bonyolult kölcsönhatások gyakorlatilag merev taszítónak tekinthetők a diszperziós kölcsönhatások járulékának egy effektív átmérőbe történő beolvasztásával. Emiatt az fd vírusok és az fd -PEG részecskék elegye vékony és vastag merev rudak elegyének tekinthető. Először a kísérletek majd az elméleti számolások is azt mutatták, hogy a rendszer nematikus-nematikus (N-N) szételegyedést szenvedhet sűrű nematikus fázisban. Új eredmény, hogy a N-N egyensúlyt nem a régebbi elméletek által jósolt felső kritikus pont, hanem egy alsó kritikus pont zárja le. Kísérletekkel összhangban sikerült elméletileg is igazolni az alsó kritikus pont létezését. Az elméleti eredményeket Onsager- és Parsons-Lee elméletek alkalmazásával kaptuk. Számolások révén azt is beláttuk, hogy mind a párhuzamos rudak, mind pedig a szabadon forgó rudak elegye alsó kritikus ponttal végződő nematikus-nematikus egyensúllyal rendelkezik. Munkánk további eredménye, hogy az elméletet egyszerűsítő közelítések révén analitikus egyenleteket (pl. a rendszer állapotegyenletére) sikerült felállítanunk a rendszer leírására. Továbbá elméletileg megjósoltuk, hogy bizonyos körülmények között az fd - és az fd -PEG-ben gazdag izotrop fázisok között is létrejöhet szételegyedés.

Eredményeket két cikk ismerteti, és három konferencián mutattuk be.

d) Fázisátalakulások külső térben

Vékony és vastag rudak biner elegyét vizsgáltuk az ún. Parsons-Lee (PL) elmélet segítségével külső elektromos (mágneses) tér jelenlétében. Megmutattuk, hogy már a 4. rendű Legendre-polinomos sorfejtési eljárás is alkalmazható a biner rendszer izotróp-nematikus, izotróp-izotróp és nematikus-nematikus szételegyedésének kiszámítására. A módszer külső tér jelenléte esetén is alkalmazható. Megmutattuk, hogy a külső tér jelenlétében mind a vékony, mind a vastag részecskék a tér irányában rendeződnek. Ezt a jelenséget akkor is megfigyeltük, amikor feltettük, hogy csak a vékony részecskék hatnak kölcsön a külső térrel. Nagyon kicsi terek esetén sikerült analitikus egyenleteket felállítanunk elektromos (mágneses) kettőtörés törésmutató-különbségére, és a vékony és a vastag részecskék rendparaméterére. Beláttuk, hogy a külső tér a rendszeren homogenizáló hatást fejt ki, azaz bizonyos térerősség felett megszűnik a paranematikus-nematikus fázisegyensúly, és destabilizálódnak a paranematikus-paranematikus és nematikus-nematikus szételegyedések is. A homogenizálódás következményeként bizonyos erősségű terekben akár 4 kritikus pontja is lehet a rendszernek.

A külső teres kutatásokhoz kapcsolódik, de nem elegyekre vonatkozik a goethite nanorudak rendszerére vonatkozó eredményeink. A goethite nanorudak rendelkeznek mind állandó, mind pedig indukált mágneses momentummal. Külső mágneses térben kicsi tereknél az állandó momentum a domináns és a részecskék hossz tengelyei a mágneses tér irányába állnak be. Nagy mágneses térben viszont az indukált mágneses momentum a domináns és a rudak hossz tengelye kidől a külső tér irányára merőlegesen. Onsager elmélet segítségével sikerült a kidőlési jelenséget kvalitatív módon leírunk.

Az eredményeinkből egy referált cikk, egy diplomamunka, két tdk dolgozat és egy konferencia-poszter készült.