



Българска академия на науките
Институт по физика на
твърдото тяло
„Академик Георги Наджаков“



Йордан Георгиев Маринов

Флексоелектричество на нематични течнокристални системи

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на
научната степен „Доктор на науките“

професионално направление 4.1 Физически науки
специалност: Физика на кондензираната материя

Рецензенти:

Проф. дфн Минко Първанов Петров

Проф. дфн Недко Борисов Иванов

Проф. дфн Вера Маринова Господинова

София, 2020

Данни за дисертационния труд:

Дисертацията се състои от 252 страници, 142 фигури, 9 таблици и 316 броя цитирана литература. Дисертационният труд е написан върху основата от 25 броя оригинални публикации. Дисертацията съдържа увод, 6 глави, изводи, научни приноси, списък на авторските публикации и списък на използваната литература.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита на общоинститутски семинар на Института по Физика на Твърдото Тяло „Акад. Георги Наджакow” – (ИФТТ) към Българска Академия на Науките, състоял се на 07.07.2020г.

<http://www.issp.bas.bg>

ISSP-BAS-2020-DSci005

Защитата на дисертацията ще се състои на 04.11.2020г. от 11.00 ч. в залата 300 на Институт по Физика на Твърдото Тяло „Акад. Г. Наджакow” – БАН, бул. „Цариградско шосе” 72 пред научно жури в състав:

Вътрешни членове:

Проф. дфн Недко Борисов Иванов, ИФТТ-БАН

Проф. д-р Виктория Виткова Виткова, ИФТТ-БАН

Доц. д-р Юлия Любомирова Генова, ИФТТ-БАН

Външни членове:

Проф. дфн Минко Първанов Петров – пенсионер

Проф. дфн Вера Маринова Господинова – ИОМТ-БАН

Акад. дфн Петър Атанасов Кралчевски – ФХФ - СУ

Доц. д-р Кръстанка Георгиева Маринова – ФХФ - СУ

Авторът е служител в Институт по Физика на Твърдото Тяло „Акад. Георги Наджаков“ (БАН). Изследванията в дисертацията са извършени в ИФТТ - БАН, част от експерименталните резултати са получени в сътрудничество с:

- Department of Physics, University of Patras, Greece;
- Dipartimento di Fisica, Università della Calabria, Rende (CS), Italy;
- CNR-IPCF UoS di Cosenza, Licryl Laboratory, and Centro di Eccellenza; CEMIF.CAL, Università della Calabria, Rende (CS), Italy;
- Centre for Nano and Soft Matter Sciences, Jalahalli, Bengaluru, 560 013, India.

Благодарностите са за направление „Физика на меката материя“, ИФТТ- БАН, в неговия пълен състав.

Резюме

В настоящата дисертация, експериментално и теоретично е изследвана връзката между молекулната структура, модифицирана с помощта на примеси, и флексоелектричните свойства на нематични течни кристали подложени на въздействието на електрични полета и пространствени ограничения. Проведени са изследвания върху различни прояви на флексоэффекта, включващи флексоелектро-оптични ефекти, флексоелектрични домени и др., както и оптимизиране на флексоелектричните коефициенти в наноструктурирани течнокристални материали, претежаващи флексоелектрични свойства. Целта на тези изследвания е постигането на по-пълно разбиране на молекулното подреждане, водещо до специалните флексоелектро-оптични свойства на течните кристали, дължащи се на комплицираното взаимодействие на тяхната електрична и стерична асиметрия. Специално внимание е отделено на един нов ефект: Фотофлексоелектричество в смеси от типа гост-домакин. Изтъкната е ролята на флексоелектричния ефект за създаването на функционални течнокристални структури за електрооптиката. Базирайки се на получените специфични познания върху флексоелектричеството, в представения труд са посочени възможностите за създаване на уникални, настройваеми светлинни модулатори и превключватели.

Съдържание

Обем и структура на дисертацията.....	8
Актуалност и значимост на научната проблематика.....	11
Цел и задачи на дисертацията.....	12
Увод.....	13

Глава 1

Материали и методи

1.1. Мезогенни и немезогенни съединения. Експериментална техника и установка.....	22
1.2. Оптична Микроскопия: поляризационна, коноскопична, тъмнополева.....	36
1.3. Флексоелектрично огъване на изправен нематичен слой. Метод на флексоелектричната спектроскопия.....	39

Глава 2

Хомеотропни нематични филми ориентирани с помощта на повърхностни слоеве, пораждащи слабо закотвяне на течните кристали. Изследване на флексодеформации индуцирани от външни електрични полета в банано-подобни нематичи.

2.1. Изследване на обратния флексоелектричен ефект в хомеотропни нематични течни кристали от типа “bent-core” (огъната сърцевина) по метода на Хелфрих. Експериментално наблюдение на флексо-диелектрични стени в нематичен слой, при прилагане на напречно електрично поле към слоя.....	43
2.2. Изследване на повърхностната дисипация на енергията и повърхностния вискозитет на слабо-закотвени хомеотропни нематични слоеве от MBVA по метода на флексоелектричната спектроскопия. Изследване на интерфейсни слоеве от СТАВ и DLPC, проявяващи десорбция в обема.....	48

- 2.3. Ролята на флексоелектричеството и десорбцията на повърхностно активно вещество върху повърхностната дисипация на енергията в хомеотропни нематични слоеве със слабо закотвяне.....54
- 2.4. Изследване на приповърхностни слоеве от десорбиран сърфактант (ориентант) от DLPC и Chromolan чрез анализ на вискоеластичните спектри получени по метода на флексоелектричната спектроскопия. Определяне на дебелината на слоевете и техния флексоелектричен коефициент на огъване.....62

Глава 3

Флексоелектрични и електро-оптични свойства на полимерно-диспергирани течнокристални филми, получени по метода на фотоиндуцираното фазово разделяне.

- 3.1. Изследване на линейния електро-оптичен отклик на полимернодиспергирани течнокристални филми с различно разпределение на размера на нематичните капки. Характеристични минимума в спектралните криви на температурните и амплитудните зависимости на 1-ва и 2-ра хармонична на електрооптичните спектри...66
- 3.2. Статични и динамични изследвания на електро-оптичния отклик на полимерно-диспергирани филми модифицирани посредством нанослоеви от Тефлон.....72

Глава 4

Влияние на мезогенни и немезогенни примеси върху флексоелектрични и електро-оптични ефекти в тънки нематични филми на смеси от типа гост-домакин. Наноструктурирани нематици, подложени на пространствени ограничения. Нематични течнокристални системи от инверсен тип (гелоподобни) със смутено подреждане на молекулния директор.

- 4.1. Изследване на флексоелектричните свойства на молекули от типа „лястовича-опашка“, разтворени в

нематика ВМАОВ. Приносът на клиновидната асиметрия към флексоелектричеството в нематични смеси.....	78
4.2. Усилване на флексоелектричния отклик в смес от нематичен течен кристал E7 и еднослойни въглеродни нанотръбички. Измерване на флексокоэффициентите.....	82
4.3. Изследване на електро-оптични свойства на нематичен течнокристален нанокомпозит, получен от нематика 5СВ с добавка на златни наночастици, покрити с полимер.....	83
4.4. Наноструктурирани нематични течни кристали, съдържащи силикатни наночастици от Аеросил. Нова макроскопична методика за охарактеризиране на наноструктурирани нематичи, използваща флексо-диелектро-оптична спектроскопия.....	87

Глава 5

Надлъжни флексоелектрични домени в легнал нематичен слой при едновременно прилагане на постоянно и променливо външни електрични полета. Електро-оптично поведение на домените и прагови характеристики.

5.1. Надлъжни флексоелектрични домени в нематични слоеве от ВМАОВ при едновременно прилагане на постоянно и променливо електрични полета. Изследване на праговите характеристики. Оптимизиране на параметрите на домените при използването им в режим на променлива дифракционна решетка.....	91
5.2. Опростен метод за определяне на съществени материални константи на нематичи при едновременно прилагане на постоянно и променливо електрични полета. Разглеждане на случая за анизотропна еластичност.....	97
5.3. Изследване на праговите характеристики на надлъжни флексоелектрични домени в хомогенно постоянно електрично поле за случая на анизотропна еластичност. Сравняване на теоретични и експериментални резултати получени за пръчковидни и банановидни нематичи.....	101

Глава 6

Фотофлексоелектричество на нематични смеси от типа гост-домакин, характеризиращи се с оптична степен на свобода. Електро-оптични свойства на наноструктурирани фотоактивни нематични слоеве.

6.1. Фотофлексоелектрични ефекти в изправен нематичен слой на смес от типа гост-домакин.....	105
6.2. Коноскопични изследвания потвърждаващи фотоиндуцирания флексоелектричен ефект в хомеотропни нематични слоеве с добавка на азо-съединения под въздействие на UV светлина.....	110
6.3. Нови фотоактивни нематичи от типа гост-домакин проявяващи фотофлексоелектричество.....	115
Изводи и заключения.....	121
Научни приноси.....	125
Списък на публикациите по дисертацията.....	127
Справка за научната дейност.....	131
Литература.....	132

Обем и структура на дисертацията

Дисертацията се състои от Увод и 6 глави. В първа глава са представени използваните материали и методи. Всяка от останалите глави съдържа оригинални резултати, придружени от дискусия, изводи и заключения. Накрая са дадени обобщените приноси. Публикациите по дисертацията са представени в приложен списък.

Глава 1 разглежда материалите и методите използвани в изследванията по дисертацията. Включени са пръчковидни и банановидни течни кристали с различна диелектрична анизотропия. Използвани са добавки от молекули с изразена асиметрия на формата, азо-съединения за индуциране на конформации на молекулната форма, както и мезогенни и немезогенни наночастици (въглеродни нанотръбички, метални сфери). Описани са различни микроскопски методи: поляризационен, тъмнополеви и коноскопия. Специално внимание е отделено на метода на флексоелектричната спектроскопия.

Глава 2 е посветена на изследването на повърхностната дисипация на енергията и измерването на повърхностния вискозитет на слабозакотвени хомеотропни нематични слоеве от МВВА към интерфейси, проявяващи различна степен на десорбция. Изследвана е структурата на приповърхностни слоеве от десорбиран сърфактант (ориентант) от DLPC и Chromolan чрез анализ на флексоелектрични-вискоеластични спектри. Измерени са дебелината и флексокоэффициентите на приповърхностните слоеве. Изследван е обратният флексоелектричен ефект в нематични течни кристали от типа бананоподобни (“bent-core”). Направено е обобщение на модела на Хелфрих отчитащо анизотропията на еластичните и флексоелектричните параметри. Обобщеният модел е приложен за изследване на флексоелектрични деформации на огъване в банановидни нематичи, имащи противоположна диелектрична анизотропия.

Глава 3 е посветена на получаването на диспергирани нематични течни кристали в полимерна матрица и изследването на линейния (флексоелектричен) електро-оптичен отклик в тях. Изследвани са електро-оптичните свойства на PDLC, образувани от нематични капки с градиент на размера им. Проведени са статични и динамични изследвания на електро-оптичния отклик на полимерно-диспергирани филми модифицирани посредством ориентиращи нанослоеви от Тефлон. Обърнато е внимание на възможностите за използване на получените PDLC материали за фотонни приложения.

Глава 4 е посветена на изследването на флексоелектричните свойства на нематични смеси от типа гост-домакин и нанокompозити за определяне на приноса на стеричната асиметрия на примесите към флексоелектричеството в нематични смеси. Изследвани са примеси от типа: „лястовича-опашка“, златни наносфери, въглеродни нанотръбчици, и силикатни наносфери. В резултат на добавките, са получени ефекти на усилване на флексоелектричеството в нематичните смеси. Развита е нова макроскопична методика за охарактеризиране на наноструктурирани нематичи използваща флексо-диелектро-оптична спектроскопия.

Глава 5 е посветена на изследването на праговите характеристики на надлъжните флексоелектрични домени на Вистин-Бобилев-Пикин в силно закотвени нематични филми при едновременно прилагане на постоянно и променливо електрични полета. Предложен е метод за определяне на съществени материални константи (флексоелектрични и еластични) на нематика, използващ по-точно решение за праговите характеристики. С този метод, могат допълнително да бъдат оптимизирани физичните параметри на домените при използването им в режим на пренастройваема дифракционна решетка. Извършено е сравнение на теоретичните и експерименталните резултати получени за пръчковидни и банановидни нематичи.

Глава 6 е посветена на изследването на флексоелектрични ефекти в нематични смеси от типа гост-домакин, притежаваща оптична степен на свобода. Изследвани са нови фотоактивни нематици от типа гост-домакин проявяващи фото-флексоелектричество, получени с добавки от подбрани фотоизомеризиращи азо-съединения, с и без надлъжни диполни моменти. Потвърдена е предложената от нас хипотеза за молекулната природа на фотофлексоелектричеството в хомеотропни нематици. Получени са резултати, които могат да намерят приложение в конструирането на нови опто-оптични и електро-оптични превключватели.

Актуалност и значимост на научната проблематика

Фундаменталните изследвания в дисертацията са свързани със създаването на нови течнокристални композитни материали за ефективен електро-оптичен контрол във фотониката. Меката материя и течните кристали се характеризира с по-слаби взаимодействия в сравнение с твърдите тела, които обуславят по-ниски прагови напрежения на превключване в оптичните комуникационни системи и дисплеи. През последните години тази проблематика е силно застъпен в изследванията с течни кристали. Сега усилията са насочени към комбиниране на течнокристални среди с наночастици, включително и функционализирани, за допълнително управление на силите на взаимодействие и модифициране на оптичния отклик. Въпросите по тематиката са на предния фронт на нанознаецията, преобразуването на енергия и електро-оптиката. Тематиката е в съответствие с националните и европейските приоритети в областта на научните знания, в частта за създаване на нови научни знания и върхови научни постижения. Това са насочени фундаментални изследвания, които съответстват на общественото предизвикателство за повишаване на конкурентноспособността, чрез постигане на нови знания в областта на материалознанието и технологиите.

Цел и задачи на дисертацията

Общата цел, която си поставихме, е разширяване и задълбочаване на научните знания в областта на флексо-електричеството и разкриване на нови флексо-електро-оптични прояви в термотропни нематични течни кристали, посредством изследване на комплексни среди с нематична течнокристална организация.

За изпълнението на тази цел формулирахме следните задачи: а) изследване на динамиката на флексоелектрични осцилации в изправени образци, генерирани от променливи електрични полета и определяне на: ефективния флексоелектричен коефициент на огъване и повърхностния вискозитет; б) изследване на смеси от типа гост-домакин от новосинтезирани мезогенни молекули с изявена флексоелектрична анизотропия на молекулната форма, включително “bent-core” (банановидни) мезогени; в) изследване на флексоелектричното поведение и електро-оптичните свойства на нематици при наложени пространствени ограничения в композитни материали; г) оптично охарактеризиране на обратния флексоелектричен ефект в течни кристали при различни условия на прилагане на управляващите електрични полета; изследване на конкуренцията между различните полево индуцирани нестабилности; д) количествена оценка на флексоелектричния отклик на материалите посредством измерването на ефективните флексоелектрични коефициенти; е) изследване на температурните зависимости на ефективните флексоелектрични коефициенти; ж) изготвяне и изследване на предварително набелязани флексоелектрични течнокристални системи (включително фото-активни); з) изследване на фотофлексоелектричество в смеси гост-хазяин от новосинтезирани фотоактивни молекули с и без осветяване с UV светлина; и) изследване на възможностите на нематични композитни филми за приложение в електро-оптични устройства, като пренастройваеми модулатори на лазерна светлина.

У В О Д

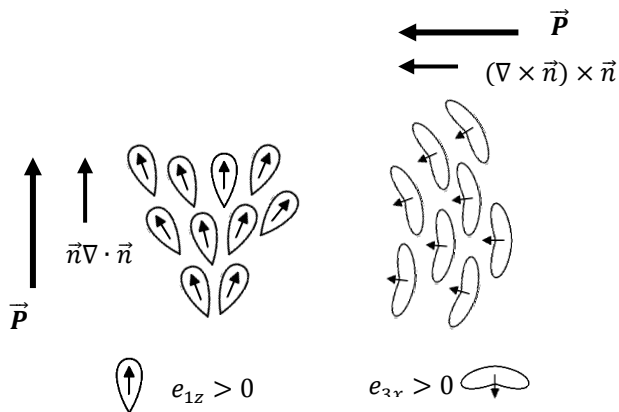
Флексоелектричество (ФЕ) е нов термин във физичния речник на кондензираното състояние на материята, който се появява за първи път в книгата на де Жен [1]. По своята същност, флексоелектричеството е спонтанна макроскопична поляризация, проявяваща се в течни кристали подложени на нехомогенна еластична деформация. От съображения за симетрия се допуска, че електричното поле може да се куплира с градиентите на полето на директора (имащи симетрия на полярни вектори) в нематични течни кристали (ТК) ако те имат изразена полярност на формата, например ако са банановидни или клиновидни [2]. За първи път това е постулирано през 1969 [3] за течнокристални нематичи, състоящи се от клиновидни (или банановидни) молекули притежаващи електричен дипол, които в деформирано състояние на скосяване (или огъване) са ориентирани нецентросиметрично. Отбелязвайки аналогията с ефекта на поляризация наблюдаван в твърдите кристали, първоначално явлението е наречено „течнокристално пиезоелектричество“. В последствие обаче е възприет по-точния термин *флексоелектричество* [1].

Оказва се, че явлението флексоелектричество може да се проявява и в редица други кондензирани диелектрични среди, включително в: кристали [4], [5] полимери [6], биомембрани [7], [8], кости [9], течни кристали [10], полупроводници [11] и други. ФЕ свързва градиента на дадена деформация и електрическата поляризация. Когато един диелектрик бъде деформиран нехомогенно, без значение на неговата първоначална кристална симетрия, градиента на деформацията ще елиминира или ще промени пространствената симетрия на инверсия и съответно ще индуцира промяна в поляризацията му [12]–[14]. За материалите проявяващи флексоелектрични свойства, отношението на промяната в поляризацията спрямо градиента на деформация се дефинира като флексоелектричен коефициент.

В първоначалният модел, ФЕ в нематичи е свързано с молекулната асиметрия (стерична и електрична [15]). Както по-

късно се установява, наличието на стерична и електрична асиметрия от диполен тип не е задължително условие за появата на флексоелектричество [16]. Квадруполната асиметрия на мезогенните молекули също води до флексополяризация при деформации на скосяване и огъване, понеже съответните градиенти на тензора на квадруполната плътност са вектори. Това прави флексоэффекта универсален за течните кристали. По този начин, дори и при неполярни молекули, характеризиращи се с неполярно подреждане спрямо локалния директор, може да възникне спонтанна поляризация в резултат на електрична нехомогенност в мезофазата, свързана с промени в ориентацията на директора. Нематичната фаза има симетрия $D_{\infty h}$ и съответно е несъвместима с наличието на спонтанна електрична поляризация. Въпреки това, при наличие на деформация, нарушаваща огледалната или ротационна симетрия, може да бъде създаден диполен момент. Следвайки съображения за симетрия, от трите базови деформации само тези на скосяване и огъване могат да бъдат свързани с пространствена поляризация.

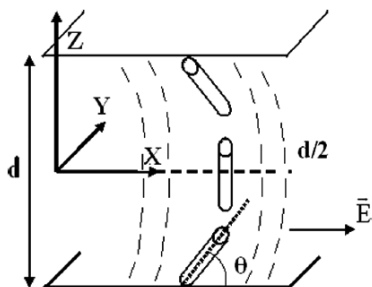
Поляризацията P , създадена в нематичен течен кристал чрез деформации на директора n , следва линейната зависимост $P = e_{1z} (\nabla \cdot n) n + e_{3x} (\nabla \times n) \times n$, където e_{1z} и e_{3x} представляват флексоелектричните коефициенти на скосяване и огъване, и са въведени по аналогия на съответните константи на еластичност k_{11} и k_{33} . Това е правият флексоэффект. Нейните компоненти, както на скосяване така и на огъване са обединени в една и съща посока. При обратният флексоэффект (ОФ) деформациите на огъване се създават или модифицират чрез външно електрично поле. Механизмът на ОФ може да бъде разбран лесно за случаите на клиновидни (крушовидни) или банановидни (сърповидни) молекули с надлъжен или напречен дипол, изобразени на Фигура 1. Когато са налице деформации на скосяване или огъване, подреждането на ТК молекули паралелно и напречно на директора не са еквивалентни. Поради проявите на взаимодействия от близък порядък, в ориентациите на молекулите преобладават онези, които са съвместими с формата на молекулите [17], [18].



Фигура 1. Флексоелектрична поляризация (големите стрелки) според модела на Майер (диполен принос). Деформацията на огъване (частта отдясно) предизвиква характерна молекулна ориентация и индуцира спонтанна поляризация поради наличието на съответни молекулни диполи (малките стрелки). Същото важи за деформацията на скосяване (частта отляво)

Измежду множеството открити флексоелектрични ефекти в нематичи [2], [19] като най-характерен се отличава флексоелектричният ефект на огъване (или скосяване) в слабо закотвен нематик под въздействието на напречно електрично поле (Фигура 2). Ранните наблюдения на деформациите в хомеотропни филми от нематика МВВА (*p*-methoxy benzylidene *p*'-butyl aniline), поставен в напречно постоянно електрично поле, са извършени от Хаас, Адамс и Фланъри [20] и интерпретирани като дължащи се на флексоелектричеството от Хелфрих [21], който за първи път доказва флексоелектричната същност на това огъване, разработвайки проста теория, основана на минимизиране на електричната енталпия включваща еластичната, флексоелектричната и диелектричната енергии. По-късно, Шмит, Шадт и Хелфрих [22] потвърдиха експериментално

огъването в нематика MBVA и изчислиха стойността на флексоелектричния коефициент на огъване e_{3x} (понякога обознача-



Фигура 2. Схема на течнокристална клетка състояща се от две стъклени плочки поставени на разстояние d . Изобразено е флексо-електричното огъване на първоначално изправен нематичен слой в напречно електрично поле E .

чаван с e_3 или e_{33}): $|e_{3x}| = 1.23 \text{ pC/m}$. Важно е да отбележим, че този флексоелектричен ефект може да бъде получен само в слабо закотвен нематик (с максимална флексоелектрична деформация проявяваща се при интерфейса). Друго важно условие, което трябва да бъде отчетено, е повърхностната поляризация (когато болшинството от нематичните молекули са ориентирани полярно при граничния интерфейс) [23]. Пълнен анализ на линейните флексоелектрични ефекти в тази и още 3 основни геометрии е направен от Петров-Держански-Митов (включително: в планарни, хомеотропни, симетрично и несиметрично закотвени нематичи [24]). Измерването на флексоелектричния коефициент на скосяване e_{1z} (обозначаван също с e_1 или e_{11}) може да бъде осъществено с подобен метод, ако е налице симетричен слабо-слабо закотвен легнал (или наклонен) нематичен слой [25]. Със същата методика е изследвано и флексоелектричното поведение на смеси от два нематика с различна молекулна анизотропия на формата [26]–[28].

Хронологично, последващите експериментални изследвания на явлението флексоелектричество минават през следните етапи: (а) откриване на градиентния флексоелектричен ефект [29], на

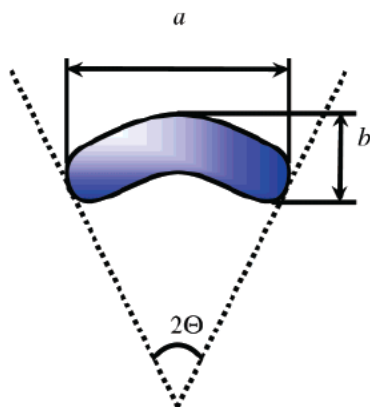
флексоелектричните осцилации [30], [31] и развитието на флексоспектроскопията [32] /Софийската група/, (b) детекция на директна флексополяризация чрез налягане и термоимпулси, и наблюдаване и интерпретация на периодични флексодомени /Московската група/ и (c) разработване на техниката, използваща хибридни клетки.

Електрооптичните ефекти в ТК са или линейни или квадратични по отношение на приложеното външно електрично поле. Нематичните ТК, които намират широка употреба в дисплеите, проявяват квадратичния ефект. Конвенционално, техните оптични свойства могат да бъдат превключвани, като се подаде напрежение. В същото време, тяхната релаксация в обратното състояние - изключен режим, става с изключване на електричното поле. Подобна релаксация е относително бавна. Голямо предимство на флексоелектричните материали, които са чувствителни към поляриността на полето, е възможността активното им състояние да бъде управлявано без да се разчита на процеса на свободна релаксация. Когато двете състояния (вкл. – изкл.) се контролират посредством прилагане на външно електрично поле времето за отклик намалява драстично. В този контекст, наличието на флексоелектричния поляризационен ефект е от особено значение за превключването на устройства имащи две състояния [33], [34].

През последните години, в процес на разработка са набор от течнокристални дисплеи (ТКД), прилагачи флексоелектричния ефект в хирални нематичи [35], [36] и нематични ТК [37], [38], с време на реакция по-малко от милисекунда. ТКД, базирани на флексоелектрични нематични ТК, имат потенциала да удовлетворят средносрочните изисквания на индустрията за плоски екрани по отношение на работоспособност, ефективност на производство и цена. Съответно, точното определяне на експерименталните стойности на флексоелектричните коефициенти се явява от особено значение за практиката. В литературата се съобщава за приложението на димезогенни (Dimesogenic) ТК (симетрични димери) в хирални нематични течнокристални дисплеи, базирани на флексоелектричния ефект [39]. Посредством използването на банановидни молекулярни

добавки е постигнато увеличение с 40% на флексоелектричния ефект в комерсиалната нематична смес E7 на Мерк [40]. Съществуват доказателства, че и в нематичната фаза на определени течни кристали в чисто състояние, притежаващи по-къса пръчковидна структура, се проявяват относително високи флексоелектрични коефициенти при стайна температура [41].

Съществуват редица теории и модели, които се опитват да корелират молекулната структура и флексоелектричния ефект [16]–[18], [42]–[47]. Те всички, обаче, поставят различна важност на анизотропията на формата и на диполните и квадруполните ефекти и се нуждаят от допълнително потвърждение. Така например Хелфрих използва диполния модел на Майер, за да изведе теоретични изрази за флексоелектричните коефициенти. Той установява, че при банановидни молекули $\epsilon_{3x} \propto \Theta(b/a)^{2/3}\mu$, където μ е напречния диполен момент, а молекулните параметри: дължина a , ширина b и ъгъл на огъване Θ са дефинирани на Фигура 3 [17]. Изследването в [18] е проведено независимо и



Фигура 3. Геометричен модел, използван от Хелфрих за идентифициране на дължината a , ширината b и ъгъла на огъване Θ на банановидната форма [17].

едновременно с това на Хелфрих. Важно е да се отбележи, че то има едно съществено нетривиално обобщение, разгледано в статията [48]. Тази статия показва, че не само клиновидната но и

банановидната асиметрия участват в двата израза за флексокоэффициентите. Всъщност специалният случай, разгледан от Хелфрих, е валиден за идеално ориентиран нематик ($S=1$).

Разбирането на връзката между молекулярната структура на нематичните ТК и флексоелектричните коефициенти представлява интерес, както за науката, така и за потенциално високия комерсиален интерес към ТК-ли. Усилването на оптичният контраст, наблюдаван от Хайлмайер и Занони [49] през 1968г., постави началото на нов подход за подобряване на свойствата на течнокристалните материали посредством прилагане на методика за диспергиране на гост-добавки. Този метод беше възприет като много по-лесен начин да бъдат подобрени свойствата на ТК-ли, спрямо тенденцията за синтез на нови ТК материали. Систематично, променяйки формата и напречния диполен момент на добавките и изучавайки съответните промени във флексоелектричния ефект на смесите, бяха открити много големи вариации в неговите прояви: добавка с концентрация от само 10 wt % може да увеличи флексоелектричния ефект, стимулиран от домакина, с 6-7 пъти [50]. Въпреки, че в данните се наблюдава силно разминаване, ясно се очертават две основни тенденции. Флексоелектричният ефект е относително нечувствителен към големината на диполния момент на добавката, но корелира с молекулната дължина и ъгъла на огъване на молекулната форма.

През последните няколко десетилетия, диспергираните съставки включват: полимери [51], [52], наночастици [53], [54], фероелектрични наночастици [55], [56], квантови точки [57], [58], нанотръбички [59], [60], както и добавки на багрила [61]–[63]. Измежду тях, въглеродните нанотръбички (ВНТ), диспергирани в ТК, се оказаха универсална система с много широко приложение в подобряването на механичните, електричните и електрооптичните свойства на ТК-ли, както и в изследването на ориентацията на течнокристалните молекули върху повърхността на ВНТ. Анизотропията на формата на ТК и ВНТ молекули (и двете имат пръчковидна структура) ги прави съвместими. Това води до една нова, интересна за науката и притежаваща значителен потенциал за приложение, анизотропна

композитна система с подобрени физични свойства спрямо чистите ТК-ли, а именно: с ниско работно напрежение и по-бърз електрооптичен отклик. Оказва се, че дори ниска концентрация на нанотръбички в ТК, води до подобряване на електрооптичните ефекти [64], [65], както и до подобряване на техните диелектрични и електрични свойства [66], [67]. Въз основа на всичко това може да се заключи, че ВНТ спомагат за подобряването на свойствата на ТК-ли.

Понастоящем, липсват изследвания на флексоелектричното поведение на подобни нанокompозитни смеси, въпреки че много автори са изследвали взаимодействията между ТК, основно нематичи, и ВНТ [68], [69], включително прехода на Фредерикс, електрохидродинамиката и т.н. През последните години болшинството от изследванията върху приложения на флексоелектричество се провеждат във Великобритания. Активността е насочена към подобряване на новите технологии за дисплеи: като ZBD (Zenithal Bistable Device), PABN (Post Aligned Bistable Nematics) и флексоелектрооптични устройства. Обръща се внимание и на възможностите за потенциалното приложение на флексоелектричния ефект за добиването на енергия. Друга проява на флексоелектричеството е фотофлексоелектричеството. Като специално явление, то е разглеждано в посока на оптичен контрол и модификация на флексоелектричния отклик. Значимо постижение е описването на хиралния флексоелектричен ефект, интензивно изследван от групата в Чалмърс.

Струва си да споменем, че така наречените “bent-core” (огънатата сърцевина) нематични кристали демонстрират потенциал за технологичен пробив, ако се изследват в посока на механоелектричното преобразуване на енергия. Очакванията са флексоелектричеството да се прояви по-силно в системите от “bent-core” молекули, поради неговата силна съвместимост с молекулната форма. Това бе доказано с открития гигантски флексокоэффициент на огъване в банановидните системи, тройно по-голям в сравнение със стандартните пръчковидни нематичи [10]. В следствие този резултат бе потвърден експериментално и чрез обратен флексоелектричен ефект посредством индуциране

на значителни деформации на изкривяване в образци от банановидни ТК, поставени между гъвкави електроди [70].

Към приносите в изследването на флексоэффекта, трябва да се отбележи и дейността на Центъра за изследване на меката материя в Бангалор (Индия), който е допринесъл съществено за изучаването на дизайна и синтеза на нови мезогени, ефекта на фотоактивни добавки върху фазовото поведение на ТК и ефекта на електричните полета върху нематизи.

Понастоящем, може да се твърди, че основните свойства на флексоелектричеството вече са разбрани, както и че могат да бъдат изведени приблизителни оценки на коефициентите e_s и e_b за обекти на прототипи с идеализирани форми на конуси и огънати пръчки, имащи диполни моменти, паралелни и перпендикулярни спрямо оста на тяхното подреждане. От друга страна, може да се каже, че наличните теории не успяват да направят точни предвиждания относно знаците на флексокоефициентите, важни за флексоелектричното поведение на реални молекули. Предлагат се само размити съображения, които могат да се извлекат от големината и посоката на диполните моменти и от сходството между структурите и съответни прости геометрични обекти. Единодушие има само относно порядъка на флексоелектричните коефициенти, които варират от няколко pC/m до десетки pC/m. Това ги прави ценни за анализ на свързаните с тях електроструктурни и електрооптични ефекти. Допълнителен интерес има и към специфични линейни електрооптични ефекти, които експлоатират флексоелектричеството [71], [72]. Всичко изложено до тук, ни насочва към нуждата от по-добро разбиране на корелацията между молекулната структура и флексоелектричеството. Тази корелация всъщност е сложна и на настоящия етап изисква вече прилагането на компютърно моделиране [73].

Глава 1

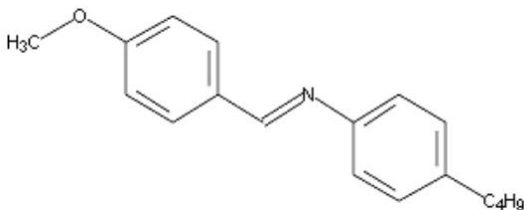
Материали и методи

За обектите на изследване в настоящата дисертаци са използвани материали проявяващи течнокристални свойства (мезогени), както и такива, които не формират течни кристали (немезогени). Немезогените са използвани като добавки или като ориентиращи слоеве в течнокристалните системи.

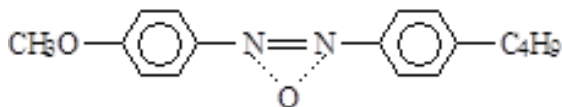
1.1. Материали. Мезогенни и немезогенни съединения. Експериментална техника и установка.

Пръчковидни ТК молекули [към глави 2 и 5]

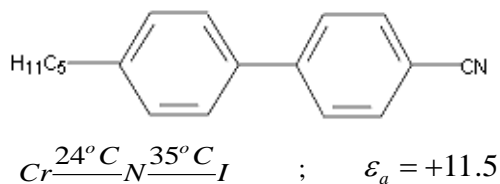
Изследвани са нематични слоеве от термотропни течни кристали с ниска проводимост, притежаващи следните химични и структурни формули, като допълнително са отбелязани и температурите на съответните течнокристални фазови преходи:



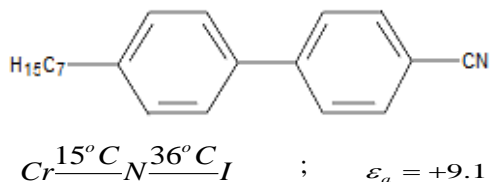
MBBA (Reachim, Russia)
p-methoxy benzylidene p'-butyl aniline



BMAOB (NIOPIC, Russia)
p-n-butyl-p-methoxyazoxybenzene



5CB (MERCCK)
Pentylcyanoterphenyl

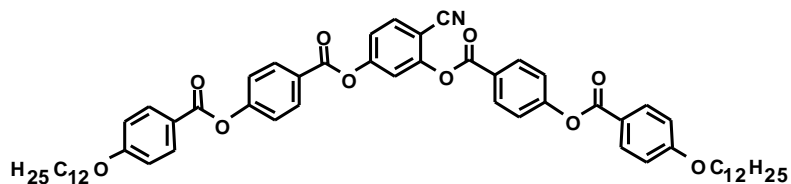


7CB (MERCCK)
n-heptylcyanobiphenyl

Фигура 4. Химични формули и температури на фазовите преходи на течните кристали: MBVA, BMAOB, 5CB и 7CB.

Банановидни молекули [към глава 2]

Едно от банано-подобните съединения, наричани също така bent-core (или с огънато ядро), което бе изследвано от нас: 4-суаноресорцинол бис[4-(4-n-додесилоксибензоилокси) бензоате], (**CNRbis12OBB**), е мезоген [74] притежаващ следната химична структура:

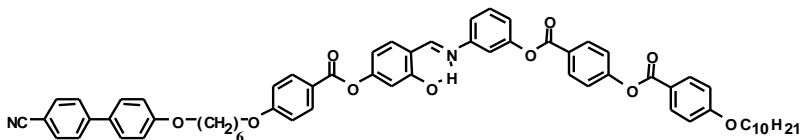


Фигура 5. Структурна формула на bent-core съединението CNRbis12OBB.

Фазите, които показва това съединение [74] that phase sequence is Cr 103 °C SmC 109 °C N 129 °C I, с Cr, SmC, N и I са означени съответно фазите: кристал, смектик С, нематик и изотропна фаза. **CNRbis120BB** е анизотропен материал с отрицателен диелектрична анизотропия. Неговата еластична константа K_{33} беше определена от данните за електричния преход на Фредерикс за хомеотропни образци. За тези измервания сме използвали сандвич-клетки от стъклени ITO плочки, покрити със силан. С помощта на капацитивни измервания е определена диелектричната константа, успоредна на молекуления директор ϵ_{\parallel} . Съответната диелектрична константа ϵ_{\perp} , която е перпендикулярна на директора, бе определена от капацитета C_{\perp} съответстващ на безкрайна стойност на полето чрез подходяща екстраполация на кривата $C(V^{-1})$.

За измерване на двойнотолъчепречупване (Δn) е използван образец от легнал слой с дебелина 5 μm , затворен между покрити с полиимид и еднопосочно натрити стъклени плочки и компенсатор на Берек.

Друго течнокристално съединение, изследвано от нас, 4-((3-(4-(4-(decyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy) phenylimino)methyl)-3-hydroxyphenyl 4-(6-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy) hexyloxy) benzoate (**BCCB**), съставено от salicyladimine-based bent-core мезоген, ковалентно свързан чрез hexamethylene spacer към пръчковидна цианобифенилна част. Този течен кристал е монотропен: при нагриване той има само нематична фаза, а при охлаждане има допълнително две смектични фази. Химическата му структура е:



Фигура 6. Структурна формула на bent-core-calamitic съединението BCCB.

Фазовите преходи на **ВССВ** при охлаждане са [75]: to be I 162 °C N_b 135.6 °C SmA_b 119.2 °C M 105.5 °C Cr, където с I, N_b, SmA_b, и Cr са означени съответно, изотропна, биаксиален нематик, биаксиален смектик и кристална фаза. С M е означена неиндентифицирана фаза. Измерванията бяха извършвани при 140 °C в нематичната фаза. В нашите флексоелектрични експерименти, отнасящи се до N фазата, не се натъкнахме на нито една характеристика, която би могла да се припише на предполагаемата двуосност. Хомеотропните проби, при изключено поле, винаги показваха едноосен кръст в конвергентна светлина. По този начин, ние третирахме изследваната N фаза като такава с едноосна симетрия.

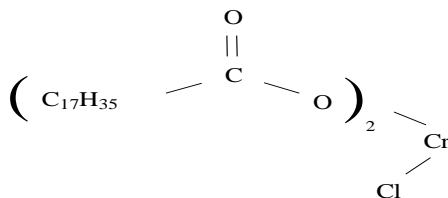
В съединението **ВССВ** с форма на сърп, надлъжният дипол на CN прави материала диелектрично положителен. Измерената диелектрична анизотропия $\Delta\epsilon = +5.9$ ($\epsilon_{\parallel} = 11.7$, $\epsilon_{\perp} = 5.8$) at $T = 135$ °C [частно съобщение]. По-важно за изследваното явление е, че надлъжният дипол води до повърхностна поляризация m_p , която заедно с поляризацията, предизвикана от кривина, води до явния флексокоэффициент, $(e_{3x} + m_p)$ [2]. Ние определихме $(e_{3x} + m_p)$ по метода на Хелфрих, използвайки интерференционно- поляризационен микроскоп MPI-5 (PZO Poland) в диференциалния режим на измерване на разликата в оптичния път. Резултатите потвърдиха за порядък на величината (\sim pC m⁻¹), че той не се отличава от класическия, както е при обикновените каламитни материали (виж глава 2).

Приготвяне на течнокристални клетки [към глава 2]

Нематичният материал беше поставян между две пластинки, изрязани от предметни стъкла. Стъклените повърхности бяха предварително обработени за осигуряване на хомеотропна (изправена) ориентация на ТК молекули. За ориентант бе използван монослой от повърхностно-активното съединение СТАВ (Cetyltrimethylammonium bromide). Монослойни филми от СТАВ бяха самоасемблирани чрез потапяне на предварително почистени подложки във воден разтвор на СТАВ (Merck, Germany 99 % p.a.) при концентрация 1.6×10^{-5} M в двойно дестилирана вода за период от 10 min., след

което пластинките бяха изтегляни с помощта на лабораторно приготвено устройство, осигуряващо две различни скорости от 0.6 см/мин и 2 см/мин, за да бъдат получени плътно опакован или рехаво опакован ориентиращи филми за хомеотропно закотвяне на MBVA [76]. Специално внимание е обърнато пластинките да излизат от повърхността на разтвора напълно сухи.

Също така са използвани самоасемблирани ориентиращи слоеве от синтетичен лецитин, Dilauroyl Phosphatidyl Choline (DLPC), (Fluka, Germany), разтворен в хлороформ. Обемната концентрация на липида беше фиксирана в интервала 1-100 μM с оглед да бъде подбрана дебелината на многослойния филм [77]. Стъклените подложки бяха потапяни в разтвор от хлороформ за 20 мин., след което са изсушени на въздух при температура 50 $^{\circ}\text{C}$. За сравнителни експерименти, бяха приготвяни самоасемблирани слоеве от chromolan (NIOPIK, виж Фигура 7) посредством потапяне на стъклени пластинки в разтвор на chromolan и изопропилов алкохол с концентрация 0.4 wt% за 20 min, след което бяха изсушени на въздух при 120 $^{\circ}\text{C}$ за 120 min.



Фигура 7. Химическа формула на Chromolan.

За сравнение, бяха изследвани и омрежени ориентиращи слоеве от силан, 0.1 об. % на ODS-E (CHISSO, Japan), който беше разтворен в изопропилов разтвор от алкохол/вода в отношение 9:1. Стъклените пластини бяха потапяни в разтвора за няколко часа при непрекъснато разбъркване. След това те бяха изплаквани в дестилирана вода и полимеризирани (омрежвани) при 110 $^{\circ}\text{C}$ в продължение на 1 час. Течнокристалните клетки бяха окомплектовани със 100 μm дебели разделители от медно фолио, служещи и за електроди. Образците бяха фиксирани с помощта на Araldite (епоксидно лепило). Вътрешното

междуелектродно разстояние беше 2mm. Клетките бяха напълвани при стайна температура посредством капилярни сили и бяха поставяни в термостатираща масичка модел Mettler FP82, за регулиране на работната температура.

Хомеотропната ориентация на образците беше проверявана посредством коноскопични наблюдения. За провеждане на ЕО (електро-оптични) измервания хомеотропните нематични клетки бяха поставяни между кръстосани поляризатори. С помощта на медните спейсери беше прилагано към нематичния слой хоризонтално електрично поле, ориентирано на 45° спрямо кръстосаните поляризатори.

PDLC. Материали и получаване [към глава 3]

Използвана е евтектична смес от цианобифенили Е7 (BDH Limited Pool, England) съставена от 51% n-pentylcyanobiphenyl (5CB), 25% n-heptylcyanobiphenyl (7CB), 16% octyloxycyanobiphenyl (8OCB) и 8% pentylcyanoterphenyl (5CT). Е7 има температура на прехода N-I, 59-60°C, а за прехода смектик-нематик, тя е под -20°C.

Полимернодиспергираните (PDLC) образци бяха приготвени чрез техника за фото-индуцирана фазова сепарация (ПИФС). Предварително приготвената смес от NOA65 (Norland Optical Adhesive 65, Norland Products Inc., New Brunswick, N.J.), безцветен, течен фотополимер photopolymer и нематика Е7 в съотношение 50:50 wt% беше загрята до 60 °C в изотропна фаза за постигане на хомогенно смесване. Размесените съставки бяха поставени между две стъклени пластинки, покрити с индиево-калаен окис (ITO), като дебелината на слоя е фиксирана с помощта на полимерни разделители с дебелина 25 μm или 5 μm. UV (at the wavelength of 365 nm) полимеризацията беше изпълнена чрез хомогенно осветяване на цялата площ на образца или чрез надлъжен градиент на UV интензитета, получавайки по този начин градиент в размера на капките. Произволната ТК ориентация в капчиците при липса на приложено поле създава контраст в показателя на пречупване, което води до интензивно разсейване на светлината. Това разсейване обаче се редуцира от електричното поле, а когато

променливото поле е с достатъчно ниска честота, то също се модулира и във времето (виж по-долу).

ТК клетки бяха конструирани от две стъклени пластини с дебелина 1 mm, всяко покрито отвътре с тънък прозрачен проводящ слой от индиев калаен оксид (ITO). Използван е Mylar за разделител с дебелина 6 μm . Размерът на пробите е 1×1 cm. За да се модифицира морфологията на образувания слой, двете ITO стъкълца бяха покрити с тефлон. Наноразмерен слой от тефлон бе отложен по метода на натриване на предварително загрятото стъкълце с парче тефлон [78].

Морфологията на слоя от PDLC композит бе характеризирана с оптична микроскопия на пропускане (Zeiss NU-2 Universal Research Microscope). Пропускливостта на светлина от електрически управлявано PDLC бе изследвана с He-Ne лазер. За изследване на статичния ЕО отклик на PDLC композитите, към тях бе приложено променливо напрежение с честота 300 Hz, а лазерният лъч бе нахъсан с честота 90 Hz. Честотната зависимост на модулацията на светлината (динамични ЕО характеристики) на PDLC е измервана в диапазона от 1 Hz до 3 kHz. За да се характеризират поляризационните свойства на PDLC-тата, пропускането им бе измервано при паралелни или кръстосани поляризатори (анализатора се поставя зад клетката, пред фотодетектора). Температурата на PDLC, в диапазона от 18°C – 45°C се поддържа от термостат Mettler FP82 и се контролира с точност от 0.1°C .

Въглеродни нанотръбички (CNT). Експериментална процедура: Материали, техника и изпълнение [към глава 4]

Ние използвахме HiPco SWCNTs (едностранни въглеродни нанотръбички) [69]. SWCNT са със среден диаметър около 1 nm и дължина 1 mm. Използваният нематик е E7 с положителна диелектрична анизотропия. Началната концентрация на SWCNT, с която бяха правени измерванията, беше приблизително 0,01 тегл.%. Други автори са използвали концентрации между 10^{-4} to $5 \cdot 10^{-3}$ wt% [79]–[83]. LC клетки са конструирани от две стъклени плочи, покрити с малко количество синтетичен лецитин (DLPC)

за да се постигне хомеотропна ориентация на нематика (20 μM разтвор на лецитин в хлороформ) и две медни фолия с дебелина 75 μm , поставени върху стъклените плочи, които служат както за разделители, така и за електроди. Оптичните наблюдения и измерванията бяха извършени с поляризационен микроскоп MPI5.

Течнокристални композити с златни наночастици [към глава 4]

Получаването на използваните тук полимерни златни наночастици (AuNP) е описано подробно в [84]. Непокритите AuNP са силно монодисперсни и квазасферични със среден диаметър от около 12 nm. Диаметърът на частиците с полимерно покритие е около 25 nm. Смес от AuNP с концентрация 0,5 тегл.% в ТК 5CB е приготвена, както е описано в [85]. Формирането на нематичната ТК фаза бе изследвано с поляризационен микроскоп (Zeiss Axioskop polarizing microscope), чрез наблюдаване на двойното лъчепречупване в режим на кръстосани поляризатори. Зависимостта на оптичното пропускане на филмите от приложеното напрежение бе измервано с помощта на линейно поляризиран He-Ne лазер Melles Griot 05-LHP-201 (10 mW)). Електрическото поле беше приложено върху две ITO пластинки, както бе описано по-горе, т.е. посоката на електрическото поле съвпада с посоката на лазерния лъч. Преминалата светлина през LC клетки се регистрира от фотодиод. Пропускливостта на клетките като функция съответно от постояннотоково и променливо напрежение се записва на стъпки от 0,1V и 0,01V. За измерване на времето за реакция е използван цифров запамятаващ осцилоскоп Agilent Infiniium 54832D MSO. Променливотоковите измервания бяха провеждани по описаната по-горе процедура с lock-in усилвател в диапазона от 1 Hz до 30 kHz.

Нанокompозити ТК / аеросил [към глава 4]

За провеждане на изследванията при пространствени ограничения, бяха използвани хидрофилни силикатни частици от Degussa Corporation, Aerosil 300 с диаметър ~ 7 nm и специфична

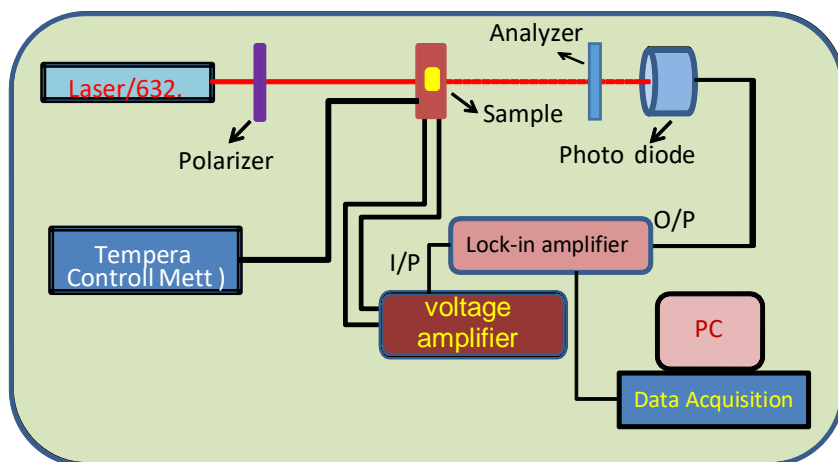
повърхност $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Повърхностите на частиците са покрити със силианови групи, които са отговорни за крехката мрежа от водородни връзки, която се образува от частиците при обезгасяване и сушене при 300°C за около 15 ч. В изследването е използван течен кристал 7CB, тъй като той проявява нематична фаза в широк температурен интервал около стайна температура. Смеси от аерозил в 7CB се получават по два различни метода, (а) просто физическо смесване и (б) стандартен метод на разтваряне. Аеросилните смеси обикновено се характеризират по отношение на плътността на аеросила, която се определя като $\rho_a = m_a/V_{LC}$, където m_a е масата на аеросила, а V_{LC} е обема на течния кристал (тъй като плътността на ТК е $\sim 1 \text{ g cm}^{-3}$, за ρ_a може да се вземе m_a/m_{LC}). Проведени са изследвания на смеси с $\rho_a = 0.03 \text{ g cm}^{-3}$, както и на чист 7CB.

Експериментална установка за ЕО измервания

[към глави 2-4, 6]

Принципна схема на експерименталната установка, използвана за ЕО експерименти, е показана на Фигура 8. Лазерният лъч на He-Ne лазер е поляризиран (линейна или кръгова поляризация), като интензитета на преминалата през пробата светлина се регистрира с помощта на фотодиод. Обикновено кръговата поляризация се използва при наноапълнените образци, за да се постигне ефект на осредняване, поради съществуващото случайно локално разпределение на оптичните оси в композита. Компютърно управляван селективен фазочувствителен усилвател SR830 осигурява едновременно възбуждане на променлив сигнал с регулиране на честота и регистриране на 1-ва или 2-ра хармоника на модулираната преминала светлина, както по амплитуда, така и по фаза. Управляващото електрическо поле се получава от изхода на широкочестотен цифров вграден функционален генератор, което е допълнително усилено с помощта на усилвател за високо напрежение. Изходите на генератора, както и на фотодиода, са свързани с компютър, който управлява експеримента и обработва резултатите. Компютърният контрол на амплитудата на

променливия сигнал позволява също така и прилагането на импулси (вълнови пакети с избрана честота).



Фигура 8. Принципна схема на експерименталната установка за ЕО измервания.

Фотоактивни материали [към глава 6]

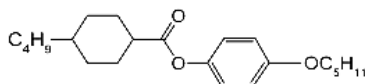
Багрилото D1 (*p*-nitro-*p*'-diethylamino-azobenzene) [86], използвано като фотодобавка, е търговски продукт, произведен от НИОРИК (Moscow). На Фигура 9 са показани молекулните структури на материалите, използвани при изследванията на фотофлексоелектричеството. За нематична ТК матрица-домакин е използвано веществото CM80, тъй като то не е UV чувствително. Действително циклохексановият пръстен осигурява значителна UV стабилност. Също трябва да се отбележи, че CM 80 има отрицателна диелектрична анизотропия, което е важно са флексоелектричните ефекти, тъй като хомеотропните слоеве при хоризонтално електрично поле са диелектрически стабилни. Като фотохромни гост-добавки бяха използвани азо-бензенови съединения с различна структура: EPH, UI-147 и UI-34, притежаващи нематична мезофаза.

HOST

CM80

4-butyl-cyclohexanecarboxylic acid 4-pentyloxy-phenyl ester

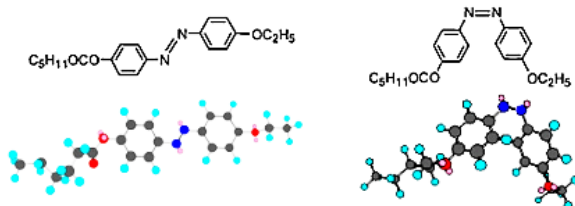
N 65.5°C Iso

**GUESTS**

EPH

4-(4'-ethoxyphenylazo)phenyl hexanoate

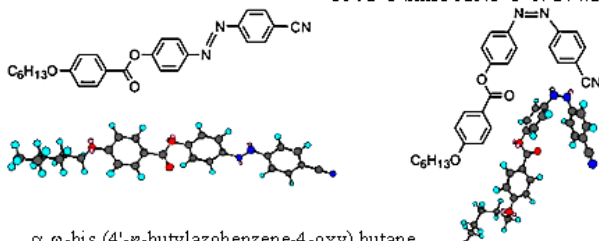
Cr 74.4°C N 215°C Iso



UI-147

4-hexyloxybenzoyloxy-4'-cyano azobenzene

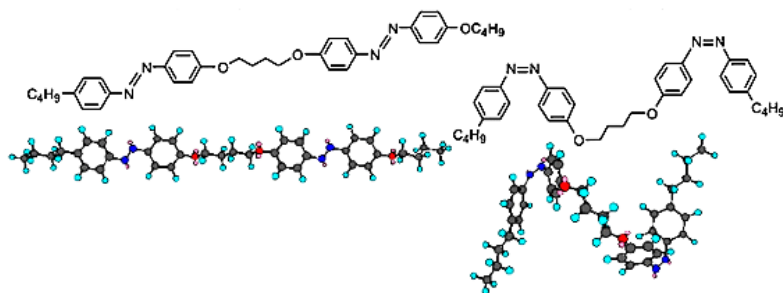
Cr 92°C SmA 125.3°C N 274.2°C Iso



UII-34

 α, ω -bis (4'-*n*-butylazobenzene-4-oxy) butane

Cr 128°C SmA 207°C N 215°C Iso



Фигура 9. Молекулните структури и температурите на фазовите преходи на нематогена-домакин и на три фотоактивни гост-мезогени. За отбелязване е, че в молекулата UII-34, двойната азо-връзка е напълно симетрична без надлъжна компонента на диполния момент.

Фотохромните азобензенови ТК съединения са избрани предвид на тяхната надлъжна молекулна асиметрия. Както е отбелязано в [47], тази характеристика е от съществено значение за флексоелектрическите свойства на системите гост-домакин изследвани тук. И трите азобензенови багрила (гости) имаха добра разтворимост в матрицата на домакина СМ80. Трябва да се отбележи, че всяко едно от тези багрила е също течен кристал, обстоятелство, което осигурява равномерното смесване на материалите. Концентрацията на тези съединения беше избрана 1% за да се избегне влошаването на оптичната пропускливост, като в същото време е достатъчна за осигуряване на светлинно модулиране на обемните и повърхностни свойства на нематичния слой.

Приготвяне на течнокристални клетки [към глава 6]

Използваните в настоящото изследване клетки-тип сандвич са приготвяни по малко модифициран начин в сравнение с този, който е описан в [87]. Клетките бяха сглобени от две успоредни стъклени пластинки с дебелина 0,7 мм, отделени с разделители от неръждаема стомана с дебелина 100 μm , които също служат и като електроди. Разстоянието между електродите е 2 mm. Малко количество епоксидно лепило фиксира положението на разделителите и държи клетката стабилна. По този начин позиционираните електроди позволяват прилагането на поле в равнината на пробата, намираща се в клетката. За да се осигури хомеотропната нематична ориентация на молекулите, вътрешната страна на стъклените пластинки е силанизира с воден разтвор на 0,08 ml ODS-E силан (Aldrich), разтворен в 250 ml дестилирана вода. Почистените стъклени пластинки бяха потапяни в силиановия разтвор и след което бързо изтегляни. Броят на циклите на потапяне и вадене беше променен в интервала от 1 до 6, като в хода на експериментите установихме, че необходимото ниво за слабо закрепване се постига за 6 цикъла. Така отложеният силианов слой се стабилизира чрез изпичане на стъклените плочи за 3 часа при 150 $^{\circ}\text{C}$. След това клетките се пълнят със смеси гост-домакин в изотропна фаза, след което пробите се охлаждат бавно до нематична фаза, за да се постигне

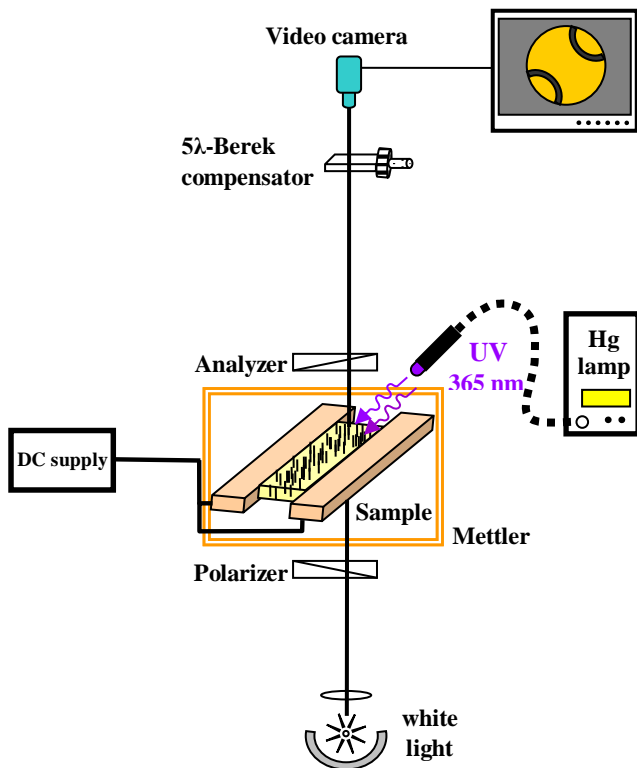
добра хомеотропна ориентация. Качеството на получената ориентация се проверява с помощта на поляризиращ микроскоп (Leica DMRXP).

Експериментално оборудване [към глава 6]

UV уред, използван за индуциране на фотоизомеризация, се състои от стабилизиран по интензитет UV източник с оптично влакно (Hamamatsu LC5, Japan, максимална UV мощност 3.5 W/cm^2). За да се избегне разграждането на пробите от дълбокото UV-лъчение, присъстващо в източника, пред пробата беше поставен UG-1 Schott филтър (Newport, с пикова дължина на вълната 365 nm).

Бяха измерени абсорбционните спектри на нематичната мезофаза на смесите, като пробите бяха поставяни между две кварцови пластинки. Спектърът на чист CM80 не показва осезаема абсорбция в обхвата на дължините на вълните отнасящи се до ивиците на абсорбция на транс и цис конформациите на азо групата, докато смесите с 1% UI-147 или 1% EPH се отличиха със силен пик на абсорбция при около 360 nm и рамо при около 420 nm преди осветяване с UV, както и с намалена пикова интензивност при 360 nm и поява на пик на абсорбция при 420 nm след осветяване с UV. Също така бе наблюдавано и възстановяване на първоначалния профил на абсорбционния спектър след осветяване с бяла светлина.

Фотофлексоелектричните изследвания на образците включваха измервания на разликата в оптичните пътища с помощта на оптичен поляризационен микроскоп (Leica DMRXP). Хомеотропните нематични образци бяха поставени между кръстосани поляризатори и подложени на действието на хоризонтално електрично поле, ориентирано на 45^0 спрямо поляризаторите (Фигура 10). Деформацията беше измервана с помощта на 5λ наклонящ се компенсатор на Berek от Leica, който е прикрепен към поляризационния микроскоп. Фазова разлика от 0 до около 5λ може да бъде настроена непрекъснато чрез наклоняне на компенсиращата пластинка до около 32^0 .



Experimental set-up

Фигура 10. Експериментална установка, използвана за фотофлекселектрични и коноскопични измервания: Стабилизиран по интензивност източник на UV с оптичен вълновод (Hamamatsu LC5, Japan, maximum UV power 3.5 W/cm^2). Стъклен филтър UG-1 Schott (Newport, peak wavelength 365 nm). UV измервател на мощност (Hamamatsu C6080-03). Поляризационен оптичен микроскоп (Leica DMRXP) и цифрова камера (Optronics). 5λ компенсатор на Berek (Leica), прикрепен към поляризационния микроскоп. Хомеотропни нематични образци, поставени между кръстосани поляризатори, и подложени на хоризонтално електрическо поле, насочено на 45° спрямо поляризаторите. Постоянно напрежение е осигурено от захранване Keithley (модел 6517A).

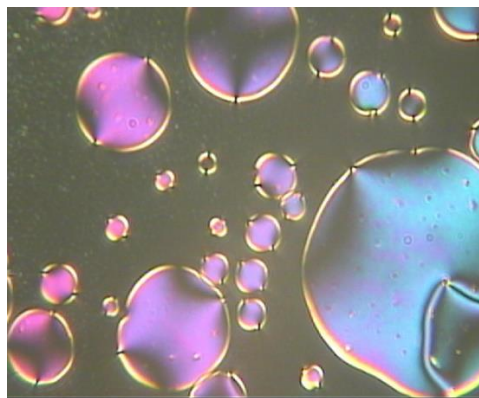
При статичните флексоелектрични измервания, приложеното постоянно напрежение от захранващ блок на Keithley (модел 6517A) създава статична деформация на огъване (полево-индуцирано двойнолъчепречупване), която допълнително се влияе от UV осветяване. Коноскопичните изображения на ТК азо-багрилни смеси са заснети с цифрова камера Optronics и, където е необходимо, от изображенията са свалени профилите на интензивността. Експериментите са провеждани при стайна температура (25 °C). Принципна схема на експерименталната установка за коноскопични измервания е показана на Фигура 10. За фото-флексоелектричните измервания бе използвана дигитализирана версия на стандартна коноскопична методика. Коноскопичните изображения на ТК азо-багрилни смеси са получени с цифрова CCD камера (Optronics DEI-750D CE Digital Output Model S60675 PAL) с резолюция 752 (H) x 582 (V) пиксела на изображението. Снимките са направени с различно напрежение в диапазона 20 V - 80 V и интензит на UV светлина от 1,5 mW/cm² до 2,25 mW/cm². С помоща на графичен софтуер (Image Tool for Windows, University of Texas Health Center) бяха получени профилите на интензитета на изображенията в направление, перпендикулярно спрямо приложеното електрично поле.

1.2. Оптична Микроскопия: поляризационна, коноскопична, тъмнополева.

Поляризационна микроскопия

Поляризационната микроскопия (ПМ) е метод за визуализация, при който се използва поляризирана светлина. Тя обикновено се използва за изобразяване на оптично активни материали и такива притежаващи двойнолъчепречупване, като течните кристали [88]. Обикновено осветяването е с линейно поляризирана светлина, получена с помоща на „поляризатор“, като след преминаване през пробата светлината преминава през друг поляризатор (наречен „анализатор“). Обикновено анализаторът се ориентира паралелно или ортогонално на

поляризатора. Едно примерно изображение, получено с ПМ и кръстосани поляризатори на Фигура 11, показва текстура на тънък филм от нематичен течен кристал. Контрастът и цветът на изображението са резултат от фазовата разлика между двете моди разпространение на светлинните лъчи. Тъмните участъци в изображението съответстват на местата, където локалната ориентация на оптичната ос в пробата съвпада с ориентацията на на поляризатора или анализатора. Ярките цветове се получават в резултат на интерференция, когато забавянето на фазите е от порядъка на 2λ . Цветовата структура може да се използва, за да се определят стойностите на оптичната анизотропия, ориентацията на оптичната ос и дебелината на филма [89].

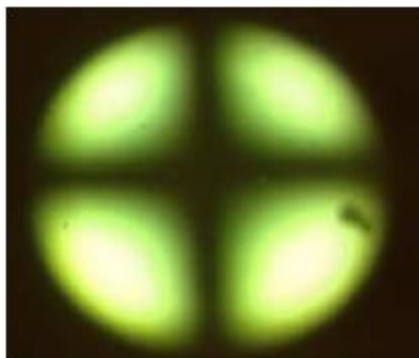


Фигура 11. Микроскопска снимка на тънък нематичен филм от E7, направена при стайна температура и кръстосани поляризатори. Виждат се цветни нематични капки. Размерът на фоторамката съответства на $260 \mu\text{m}$.

Коноскопия

Оптичната коноскопия [90], [91] се използва като подходящ инструмент за разграничаване на едноосната и двуосната течнокристални фази [92]. Коноскопичното изображение, получено с тази оптична техника при хомеотропна ориентация на мезофазата, е известно като малтийския кръст, а раменете на кръста се наричат изогоири (Фигура). В този случай,

когато пробата се върти между кръстосани поляризатори, вида на коноскопичното изображение не се променя, което се явява оптическа характеристика на едноосната N фаза [92].



Фигура 12. Представително коноскопично изображение, получено за една от ТК нематични смеси при стайна температура. Вижда се малтийския кръст, какъвто се предполага да бъде наблюдаван при едноосен нематик.

Тъмнополева микроскопия

Тъмнополевата микроскопия (ТМ) е алтернатива на микроскопията с фазов контраст. Контрастът и разделителната способност, получени с оборудване за тъмно поле могат да бъдат превъзходни. За да се наблюдава образец в тъмно поле, под лещата на кондензатора се поставя непрозрачен диск, така че само светлината, която се разсейва от обекта да може да достигне до окото [93]. Вместо да премине през образца, светлината се отразява от наблюдаваната частица. С изключение на цвета, всичко останало се вижда, обикновено в ярко бяло на тъмен фон. ТМ е ефективен метод за регистриране на разсейване от единични наночастици. С тази техника е възможно да се надхвърли ограничението обикновените оптични микроскопи с резолюция от 200 nm. Възможно е с нея да бъдат наблюдавани субмикронни частици от 20–200 nm [94], [95].

1.3 Флексоелектрично огъване на изправен нематичен слой. Метод на флексоелектричната спектроскопия.

Флексоелектрично огъване на изправен нематичен слой.

Флексоелектричното огъване е ефект, който се наблюдава, когато хомеотропен слой е подложен на електрическо поле E , ориентирано напречно на молекулния директор. За първи път то е наблюдавано в хомеотропен слой от МВВА [20], но остава необяснено до разработването на теория базирана на флексоелектричеството, която успешно го анализира [21]. Впоследствие са проведени подробни експерименти с нематика МВВА [22], потвърждаващи повечето резултати, които теорията предсказва. Експерименталният резултат обаче, който е получен в [20] за стойността на e_{3z} за МВВА, се различава от стойността дадена в [22]. По-късно това разминаване е взето под внимание [23], [24], като е отчетен ефекта от повърхностната поляризация m_p . За ТК молекула с асиметрични групи в двата си края (хидрофилна/хидрофобна асиметрия), m_p може да има противоположен знак за случая на хомеотропно ориентирани стъклени подложки, които са хидрофилни [20] или хидрофобни [22]. По-късно е разработена цялостна теория за едномерни диелектро-флексо-електрични деформации на нематични слоеве [23]. Заключение на тази теория е, че флексоелектричното огъване не се определя само и изключително от флексокоэффициента на огъване e_{3x} , а от явния флексокоэффициент $e_{3x}^* = e_{3x} + m_p$.

Решението, което рутинно се използва за интерпретиране на експериментални данни за флексоелектрично огъване в хомеотропен слой, е [22] :

$$\Delta l = n_o \left(1 - \frac{n_o^2}{n_e^2} \right) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \frac{d^3}{24}, \text{ with } d\theta/dz = e_{3x}^* E / K_{33}, \quad (1)$$

където Δl е разликата в оптичните пътища, d е дебелината на пробата, θ е отклонението на директора от първоначалната му ориентация z , E е приложеното поле и K_{33} е еластичната

константа на огъване; n_o and n_e са обикновенния и необикновенния показатели на пречупване. Когато двойното-лъчепречупване $\Delta n = (n_e - n_o)$ е много малко, у-е (1) се опростява до $\Delta l = \Delta n (d\theta/dz)^2 (d^3/12)$. Това уравнение обаче е валидно при направено предположение за разглеждане на малки деформации (линейно приближение), пренебрежима енергия на заковъване W и нулева стойност на диелектричната анизотропия $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp}$. В случай че последните две предположения не са изпълнени, може да се ползва следващото приблизително решение [21], в което те са отчетени:

$$\Delta l = \Delta n \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \frac{d^3}{12} = \Delta n \left(\frac{e_{33}^*}{K_{33}} \right)^2 E_{eff}^2 \frac{d^3}{12}, \quad (2)$$

където

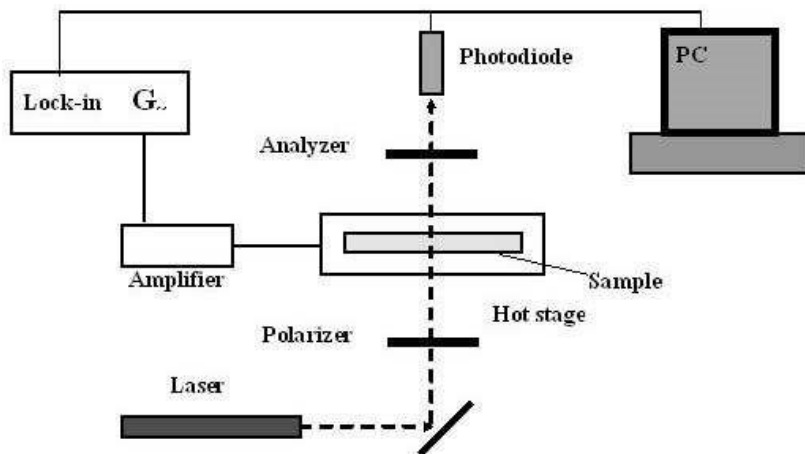
$$E_{eff}^2 = \frac{E^2}{\left(1 + \frac{d}{2b} - \frac{\Delta \varepsilon \varepsilon_0 E^2 d^2}{12 K_{33}} \right)^2}, \quad (3)$$

където $b = K_{33} / W$ е дължината на екстраполяция, а ε_0 е диелектричната константа на вакуума.

Метод на флексоелектричната спектроскопия.

Методът на флексоелектричната спектроскопия (ФС) се състои в едновременното прилагане на променливо електрично поле E към хомеотропен образец с дебелина d и постоянно електрично поле на отместване E_0 , което създава статична деформация на огъване, около която породените от повърхностните въртящи моменти флексоелектрични осцилации се наслаждат [32], [96]. Постоянното електрично поле отстранява състоянието на електро-оптичната система, състояща се от два кръстосани поляризатора и хомеотропен слой, поставен между тях, заедно с електрично поле, което е приложено на 45° спрямо плоскостта на поляризация, от състояние на минимално пропускане към появата на първа хармонична в интензитета на модулираната светлина. Теоретично проблемът, третиращ тези осцилации е описан най-общо в [97].

Методът включва регистриране на нискочестотния спектър на флексоелектрооптичните осцилации на лазерна светлина, преминала през нематичен течнокристален слой, поставен между прозрачни прозрачни, проводящи електроди в равнината на слоя и кръстосани поляризатор и анализатор.



Фигура 13. Схематично представяне на флексоелектричен спектрометър. Образец от изправен нематичен слой е поставен между кръстосани поляризатори, като е приложено електрично поле, насочено на 45° спрямо кръстосани поляризатори.

Осцилациите се възбужда от променливо електрично поле с ниска честота и подходяща амплитуда (от 10 до 100 V). Честотната зависимост на интензитета на преминалата модулирана светлина се регистрира посредством флексоелектричен спектрометър (Фигура 13), състоящ се от универсален поляризационен микроскоп (NU-2, Zeiss), 1 mW лазерен диод, излъчващ червена светлина, служещ за източник на светлина, компютърно управляван усилвател lock-in amplifier model SR830 DSP и фотодиод. Скоростта на изменение и честотния обхват на подавания сигнал се задават от компютър с логаритмична стъпка. Впоследствие сигнала е усилян от външен лабораторен усилвател, след което се подава към образца. Постоянното

отместващо напрежение се осигурява от същия усилвател. С помощта на тази система са възможни измервания на динамиката на нематичния директор в нискочестотния обхват (0.1 Hz – 3000 Hz). Електричният сигнал може да съдържа първа, втора и по-високи хармоници по отношение на честотата на приложеното поле, като флексоелектричният ефект е отговорен за 1-вата хармонична. Зависимостта на първата хармонична спрямо честотния спектър разкрива важна информация за повърхностните вискоеластични свойства на нематика.

Глава 2

Хомеотропни нематични филми ориентирани с помощта на повърхностни слоеве, пораждащи слабо закотвяне на течните кристали. Изследване на флексодеформации индуцирани от външни електрични полета в бананоподобни нематици.

2.1. Изследване на обратния флексоелектричен ефект в хомеотропни нематични течни кристали от типа “bent-core” (огъната сърцевина) по метода на Хелфрих. Експериментално наблюдение на флексо-диелектрични стени в нематичен слой, при прилагане на напречно електрично поле към слоя [87], [98].

В тази част от главата са представени резултати от изследването на обратния флексоелектричен ефект в два бананоподобни нематични течни кристала с противоположни диелектрични анизотропии. Резултатите са базирани на електрооптични изследвания на електрически управлявани деформации в плоскостта на слоя за хомеотропни образци (метод на Хелфрих). Те бяха интерпретирани с разширена теория на Хелфрих, която отчита деформации от по-висок порядък. Получените стойности на флексокоэффициентите и за двете съединения са от порядъка, типичен за каламитните течни кристали, което се различава от резултатите, получени от по-ранно изследване на бананоподобните нематици, които съобщават за гигантски стойности на коефициента на огъване [10]. С цел разрешаване на това противоречие е предложен молекулен модел с неполярни кластери, демонстриращ квадруполно флексоелектричество. Това изследване, също така, включва измервания на повърхностни полярни нестабилности в материали с положителна диелектрична анизотропия. Намереният като следствие на това флексокоэффициент на скосяване също така показва стойности от порядъка на конвенционалните.

Ние определихме ϵ_{3x+m_p} посредством обобщен метод на Хелфрих [87]. Обобщаването на модела на Хелфрих (у-е (2)), при

което са взети под внимание анизотропията на еластичните и флексоелектричните параметри, както и ограничението за слаби електрични полета, води до включването на два малки коригиращи члена Δ_1 и Δ_2 в уравнение (2) [87]:

$$\Delta l = \Delta n \left(\frac{e_{3x}^*}{K_{33}} \right)^2 E_{eff}^2 \frac{d^3}{12} \left[l - (\Delta_1 + \Delta_2) E_{eff}^2 \right]^2, \quad (4)$$

където

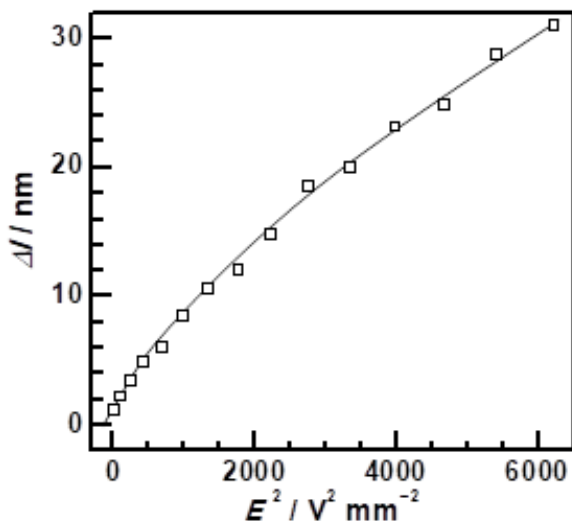
$$\Delta_1 = \frac{l}{4} \frac{e_+ e_{3x}^*}{K_{33}^2} d^2, \text{ and } \Delta_2 = \frac{l}{3} \frac{\Delta K}{K_{33}} \left(\frac{e_{3x}^*}{K_{33}} \right)^2 \frac{d^2}{1 + d/2b}, \quad (5)$$

където Δl е разликата в оптичните пътища, d е дебелината на образеца, θ е отклонението на директора от началната ориентация z , E е приложеното поле, K_{33} е еластичната константа на огъване. $\Delta n = (n_e - n_o)$ е двойното лъчепречупване, $e_{3x}^* = e_{3x} + m_p$ е ефективният флексокоэффициент, $e_+ = e_{1z} + e_{3x}$, $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ е диелектричната анизотропия, $b = K_{33}/W$ е дължината на екстраполация, а ε_0 е диелектричната проницаемост на вакуума.

Флексоелектрични коефициенти на CNRbis12OBB

$$(\Delta \varepsilon = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) < 0)$$

Очаква се графиката на измерената разлика на оптичния път Δl спрямо квадрата на приложеното електрическо поле E^2 за слаба енергия на закотвяне да бъде права линия, минаваща през началото на координатната система [21], [22]. Нашите измервания с CNRbis12OBB обаче не съответстват на такава линейна зависимост; съществува отклонение на експерименталните точки надолу, което се забелязва, особено при високи напрежения (Фигура 14). Това се обяснява главно със стабилизиращото действие на отрицателната диелектрична анизотропия ($\Delta \varepsilon = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) < 0$) на материала, което се усилва посредством израза за енергията на закотвяне [21]. По този начин, като се вземат предвид участието на диелектричния въртящ момент и енергията на закотвяне, е възможно да се получи добро линейно приближение между Δl и квадрата на ефективното поле E_{eff}^2 , дадено с уравнение (3).



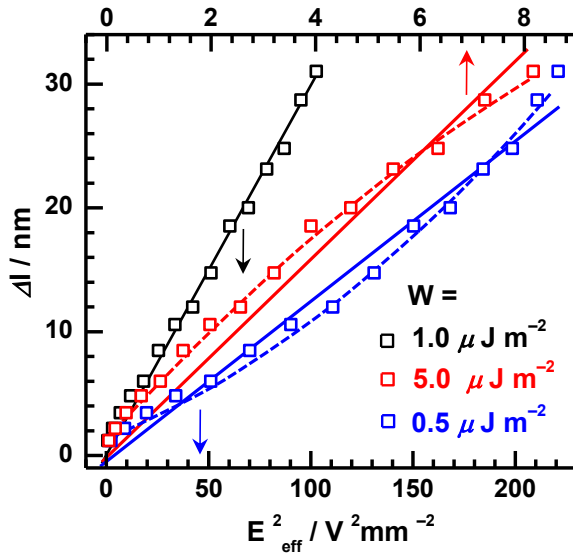
Фигура 14. Разликата в оптичния път като функция от квадрат на приложеното електрическо поле, демонстрираща нелинейно изменение при CNRbis12OBB.

Фигура 15 показва графика на флексоелектрично индуцираната разлика в оптичните пътища Δl като функция на E_{eff}^2 при различни предположения за стойността на W , направени за сравнение. Най-добра апроксимация беше получена за $W = 1.0 \mu \text{ J m}^{-2}$, типична стойност за стъклени подложки покрити със силиан [99]. Базирайки се на най-доброто приближение за експерименталните данни ние получихме за флексокоэффициента $e_{3x}^* = 3.94 \pm 0.98 \text{ pC m}^{-1}$. Имайки предвид молекулната симетрия в двата края на CNRbis12OBB, най-вероятно повърхностната поляризация е пренебрежима, което означава $e_{3x}^* = e_{3x}$.

Флексоелектрични коефициенти на ВССВ

$$(\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) > 0)$$

В съединението със сърповидна форма, ВССВ, надлъжният дипол С-N прави така, че материала да проявява

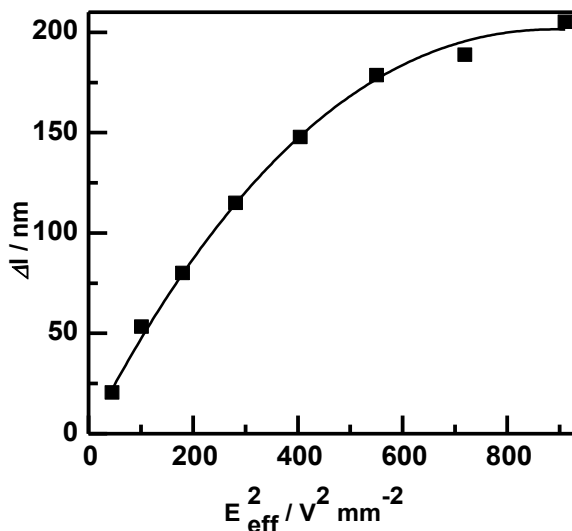


Фигура 15. Разликата в оптичните пътища като функция на квадрата на интензитета на ефективното електрично поле за различни предполагаеми стойности на енергията на закотвяне W на CNRbis120BV. Непрекъснатите линии през експерименталните точки са експериментални апроксимации, минаващи през нулата. Прекъснатите линии отговарят на апроксимация с полином от втори порядък. Долната скала по оста X отговаря за сините и черните квадратчета, горната скала по X отговаря за червените квадратчета.

положителна диелектрична анизотропия. Нещо по-важно за изследваното явление е, че този дипол предизвиква повърхностна поляризация m_p , която заедно с поляризацията, индуцирана от огъването води до ефективния флексокоэффициент ($e_{3x} + m_p$).

Сега може да разгледаме определянето на флексокоэффициента e_{3x}^* . Фигура 16 представя графика на флексоелектрично индуцираната Δl като функция на E_{eff}^2 ; E_{eff} е пресметнато за $d = 6 \mu\text{m}$, $L = 0.95 \times 10^{-3} \text{m}$; $\Delta n = 0.16658$, $\Delta \epsilon = 5.744$ (at 1kHz), $K_{33} = 3.956 \text{ pN}$, $K_{11} = 12.54 \text{ pN}$ (всички параметри на

материала са измерени [100] при 140° C). Апроксимирайки експерименталните данни с уравнение (4) за стойност на $b = 1,4 \mu\text{m}$, ние получаваме $|e_{3x}^*| = (51.56 \pm 0.63) \text{ pC m}^{-1}$, $e_{\pm} = \pm (34.83 \pm 0.39) \text{ pC m}^{-1}$, знакът „+“ е меродавен когато e_{3x}^* е „-“ и обратно.



Фигура 16. Разликата в оптичния път спрямо ефективно електрическо поле за ВССВ ($b = 1.4 \mu\text{m}$ ($b = 1,4 \mu\text{m}$ е от Фигура 27 - виж дисертацията).

Така за положително e_{3x}^* или, съответно отрицателно e_{\pm} , получаваме следните набори от стойности:

(Първи набор) $m_p = +0.83 \text{ pC m}^{-1}$, $e_{3x} = +50.8 \text{ pC m}^{-1}$ and $e_{1z} = -85.6 \text{ pC m}^{-1}$,

а за отрицателно e_{3x}^* или, съответно положително e_{\pm} ,

(Втори набор) $m_p = -68.8 \text{ pC m}^{-1}$, $e_{3x} = +17.2 \text{ pC m}^{-1}$ and $e_{1z} = +17.6 \text{ pC m}^{-1}$

Можем да разгледаме двете възможни ситуации $m_p > 0$ и $m_p < 0$. Първият избор предполага, че фрагментът с огънатото ядро взаимодейства със субстрата с алкилния си край, докато каламитният фрагмент, съдържащ цианогрупата, е ориентиран далеч от повърхността; това съответства на хипотезата в [20], че

бифилните нематични молекули взаимодействат със силанизирана (хидрофобна) повърхност с техните хидрофобни краища. Обратно, отрицателно m_p съответства на контакт на цианогрупата със стъклото, т.е. бифилните молекули, се наместват в молекулните ваканции (дупки) на силиановото покритие и са ориентирани по отношение на стъклото по същия начин като бифилния силиан (алтернативна хипотеза, използвана в [101]). Добре известно е, че молекулните ваканции са задължително условие за добра хомеотропна ориентация. Плътно опакованият повърхностноактивен слой изобщо не ориентира нематик. Сега можем да разгледаме аргумент в полза на знака „-“ за m_p . Когато всички цианодиполи са изцяло насочени по нормалата към слоя, повърхностната поляризация, съответстваща на напречното сечение на ВССВ молекулите, се оказва $\sim 170 \text{ pC m}^{-1}$. За първия набор от решения, m_p е практически нула и изобщо не съвпада с тази оценка, докато за втория набор то е в добро съответствие с прогнозната стойност, съответстваща на около 40% едноосна ориентация.

2.2. Изследване на повърхностната дисипация на енергията и повърхностния вискозитет на слабо-закотвени хомеотропни нематични слоеве от MBVA по метода на флексоелектричната спектроскопия. Изследване на интерфейси от СТАВ и DLPC, проявяващи десорбция в обема [96], [102].

Методът на флексоелектрична спектроскопия, описан в глава Първа, позволява експериментално да бъде определен повърхностния вискозитет на нематика. Знанията за този параметър могат да разкрият важни аспекти от динамиката на ориентационните взаимодействия при интерфейса нематик-подложка и на повърхностната дисипация на енергията, които са от значителна важност както за тънките слоеве, така и за нематичи, поставени при ограничаващи геометрии [103], [104]. Повърхностната дисипация на енергията е изследвана в [105]. Някои теоретични аспекти на повърхностния вискозитет и

неговата връзка с обемния ориентационен вискозитет са изследвани в [106], [107]. В тази подглава е изследвана систематично температурната зависимост на повърхностния вискозитет на интерфейса МВВА/СТАВ. Изследвани са още хомеотропни нематични слоеве от МВВА, ориентирани посредством самоасемблирани слоеве (върху стъклени подложки) от DLPC, СТАВ и силан (ODS-E), като е използван методът на фазово-чувствителната ФС. Подробности за материалите са дадени в Първа глава.

Теоретично, проблемът за описанието на флексоелектричните осцилации, получени по метода на флексоелектричната спектроскопия, са описани в [31], [96], като е отбелязано, че високочестотната част от вискоеластичните спектри (честотната зависимост на амплитудата на първата хармонична) дава информация за повърхностната дисипация на ориентационната енергия. Следвайки общата теоретична схема, оригиналното решение е разширено в [96] за честотния спектър), валиден за измерванията от 0.1 до 3 kHz) и включва приноса на повърхностното закотвяне (b), обемния вискозитет (γ_1^*) и повърхностния вискозитет (k).

$$I(\omega) = \frac{A}{\omega} \frac{1 - \frac{B}{d} \frac{1}{\sqrt{\omega}}}{\sqrt{\left(1 + \frac{B}{b} \frac{1}{\sqrt{\omega}}\right)^2 + (1 - D\sqrt{\omega})^2}}, \quad (6)$$

където

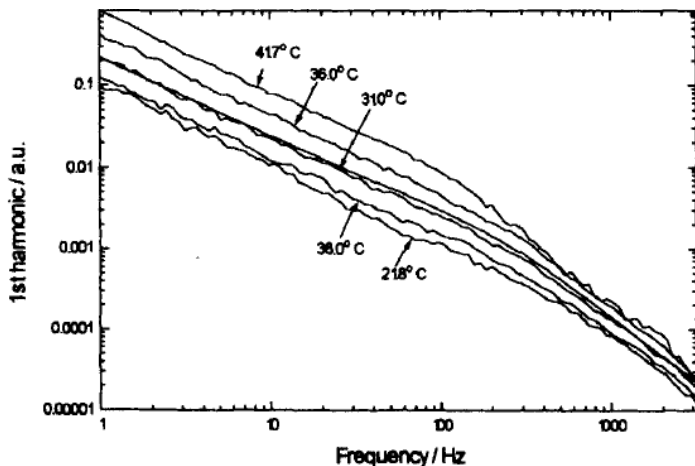
$$A \propto \frac{2e_{3x}^* E_1 E_0^3 d^3}{3K_{33}^3 \gamma_1^* (1 + d/2b)^3}; \quad B = \sqrt{\frac{2K_{33}}{\gamma_1^*}}; \quad D = \kappa \sqrt{\frac{2}{K_{33}\gamma_1^*}}; \quad b = \frac{K_{33}}{C}.$$

$e_{3x}^* = e_{3x} + m_p$ е флексокоефициента на огъване плюс повърхностната поляризация, K_{33} е еластичната константа на огъване, γ_1^* е ротационният вискозитет на нематика, коригиран за случая на обратния поток, k е повърхностният вискозитет, а C е енергията на закотвяне. Чрез прилагане на апроксимиращо

приближение от горния израз към експериментално получените флексоелектрични спектри ние можем да получим параметъра D и повърхностния вискозитет k , в случай че K_{33} и γ_1^* са известни [108]. В допълнение, това предполага възможността да бъде намерена температурната зависимост на повърхностния вискозитет k .

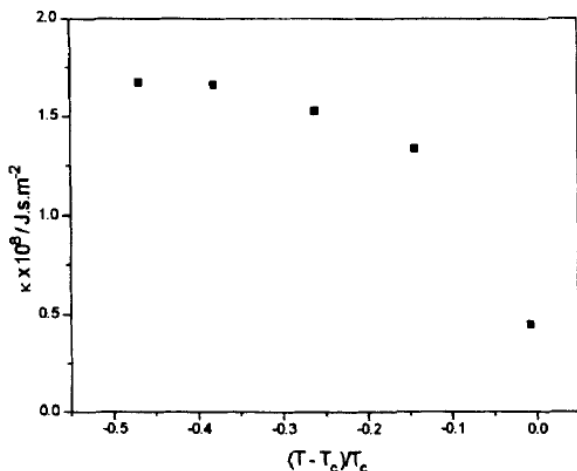
В това изследване са използвани нематичен филм от МВВА и ориентационен монослой на СТАВ. Изследвани са плътни и неплътни самоасемблирани ориентиращи филми за хомеотропно закотвяне на МВВА [76]. Използвани са плоско паралелни ТК клетки с дебелина 100 микрона, като за разделител е използвано медно фолио, служещо едновременно и за електроди. На Фигура 17 са представени флексоелектричните спектри на Първа хармонична за МВВА, закотвен към неплътен монослой от СТАВ (отнасящ се до скорост на изтегляне 2 cm/min) при различни температури в температурната област на нематичната фаза. Формата на спектрите следва близко теоретичните предвиждания : при нискочестотния край $I_\omega \propto \omega^{-1}$, и във височестотния край $I_\omega \propto \omega^{-1.5}$. Това се вижда много добре от кривата за направеното приближение при 31 °C. В честотния обхват над 1 Hz, в който е направено изследването, двата члена в уравнение (6), съдържащи параметъра B са пренебрежими. Затова е направено двупараметрично приближение с параметри A и D . Вижда се, че честотата, в която кривата се пречупва, намалява с увеличаването на температурата. Посредством извършване на апроксимация по описаната процедура, бяха получени стойностите на параметъра D и беше пресметнат повърхностния вискозитет. За тази цел стойностите за γ_1^* и K_{33} за съответните температури на МВВА бяха интерполирани от фигури 9 и 10 в [108]. На Фигура 18 са показани пресметнатите стойности за k .

При по-малка скорост на изтегляне на подложките (0.6 cm/min) се получава също добра хомеотропна ориентация с монослоеве от СТАВ. В сравнение обаче с неплътни покритите подложки, в спектралните криви се наблюдава плато в средночестотния диапазон. Това плато не можеше да бъде



Фигура 17. Честотна зависимост на първата хармонична на флексоелектрично модулирана светлина на преминаване през хомеотропен нематичен слой от МВВА при различни температури. Слой е ориентиран посредством неплътен монослой от СТАВ (обемна концентрация 1.6×10^{-5} М, скорост на изтегляне на стъклената подложка 2 см/мин). Вижда се температурното отместване на честотата на точката на пречупване на кривата. Дебелината на слоя е 100 μm , разстоянието между електродите е 2mm, приложеното променливо напрежение е 30 V_{pp}, постоянното напрежение на отместване е 30 V. За по-голяма прегледност е представено само приближението за спектъра при 31 °C.

обяснено с наличната теория. Същото явление беше наблюдавано при използване на ориентиращи многослойни филми от lecithin, самоасемблирани чрез потапяне в разтвор на хлороформ (Фигура 19). Ние предположихме, че платото в средночестотния спектър може да се дължи на формирането на градиент от десорбция на излишък от повърхностно активно вещество близо до субстрата. За да докажем това бяха извършени експерименти с ориентиращи слоеве от омрежен силан ODS-E, където се предполага, че полимеризирането на мономерите на силана би възпрепятствало

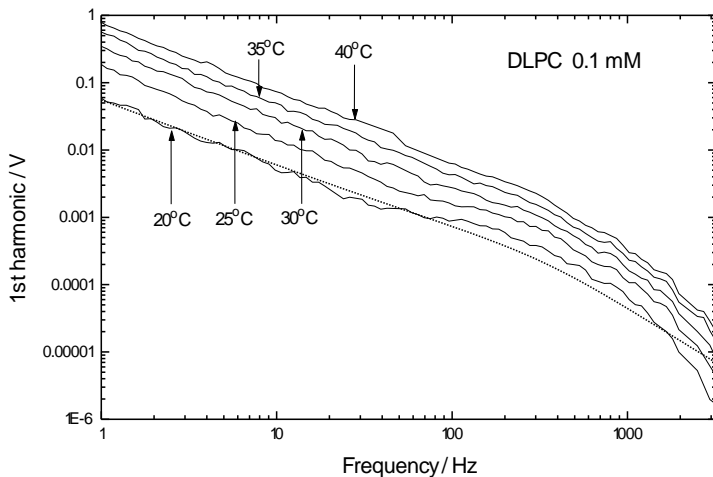


Фигура 18. Температурна зависимост на повърхностния вискозитет на хомеотропен нематичен слой от MBVA за случая на неплътно самоасемблиран филм от СТАВ (обем на концентрация 1.6×10^{-5} M, скорост на изтегляне на стъклената подложка 2 см/мин, дебелина на течнокристалния слой 100 μm).

десорбцията на ориентанта. Получените резултати потвърдиха тази идея (Фигура 20). Формата на спектъра е напълно различна, липсва плато в средночестотния спектър, налице е линейната форма (в двойно логаритмичен мащаб), която е със само една чупка (честота на пречупване) и е напълно обяснима с термините на повърхностния вискозитет. Същият тип спектри със само една чупка са били наблюдавани по-рано за интерфейса MBVA/DMOAP [32].

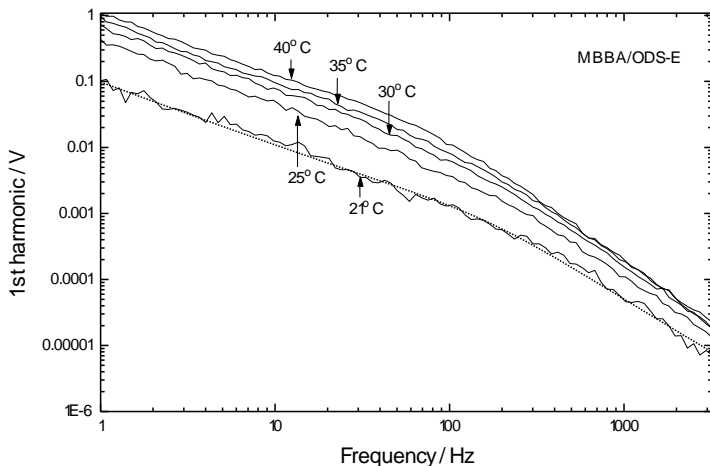
Изводи и заключения

За първи път е разкрита температурната зависимост на повърхностния вискозитет. Експерименталните резултати върху повърхностната дисипация на ориентационната енергия в хомеотропни нематичи показват добро съгласие с теорията за случаите на минимално количество от ориентиращата субстанция върху подложките, но дават несъответствие при



Фигура 19. Честотна зависимост на първата хармонична на флексоелектрично-модулираната светлина, преминаваща през хомеотропен нематичен слой от МВВА при различни температури. Хомеотропната ориентация е постигната чрез самоасемблирани DLPC слоеве (обемна концентрация 0.1 М). Дебелината на слоя е 100 μm , разстоянието между електродите е 2 mm, променливото напрежение е 30 V_{pp} , отгнетващото постоянно напрежение е 15 V. За повече яснота е представен само един опит (неуспешен) за апроксимация на спектъра с помощта на теорията (уравнение (6)) при температура 20 $^{\circ}\text{C}$.

случаите на излишък от мономерни на ориентанта. Направено бе заключение, че несъответствието може да се дължи на десорбцията на мономерни и образуването на градиент на съфактанта близо до повърхността. Това е потвърдено с последващите измервания с полимеризирани ориентиращи слоеве, с които е постигнато отново съгласие с теорията.



Фигура 20. Честотна зависимост на първата хармонична на флексоелектрично-модулираната, преминала светлина през хомеотропен нематичен слой от MBBA при различни температури. Хомеотропната ориентация е постигната чрез покритие от омрежен ODS-E. Дебелината на слоя е 100 μm , разстоянието между електродите е 2 mm, променливото напрежение е 20 V_{pp}, отместващото постоянно напрежение е 10 V. С цел яснота е представен само една апроксимация на спектъра при температура 21 °C.

2.3. Ролята на флексоелектричеството и десорбцията на повърхностно активно вещество върху повърхностната дисипация на енергията в хомеотропни нематични слоеве със слабо закотвяне [97].

В тази подглава са изследвани хомеотропни нематични слоеве от MBBA по метода на флексоелектричната спектроскопия. Слойовете са ориентирани посредством само-асемблирани филми от DLPPC и СТАВ. Спектралните криви на преминалата светлина спрямо възбуждащата честота бяха анализирани с теория [97], която описва спектрите с термините на пространствена вариация на нематичните параметри (еластична константа, флексоелектрична константа, ротационен вискозитет и двойно льчепречупване). Приложен е случая на

стъпаловидно разпределение на сърфактанта. Тези вискоеластични спектри съдържат информация за повърхностната дисипация на ориентационната енергия за различни ориентиращи филми, които частично се десорбират от повърхността и се разтварят в нематика, образувайки градиент на сърфактанта. Получените спектри от теоретичните приближения бяха успешно потвърдени експериментално, давайки информация за градиента на сърфактанта. Тези резултати откриват нов поглед върху физиката на интерфейса на нематични течни кристали и твърди повърхности, където флексоелектричеството и десорбцията играят фундаментална роля.

Както беше отбелязано в предишния параграф, теорията на флексоелектричната спектроскопия за повърхностен слой без десорбция [31], [96] е в пълно съгласие с експеримента за случаите на използване на омрежени сърфактанти и липса на десорбция. Въпреки това тя съществено се отклонява от експеримента [102] в случаите на излишък на сърфактант в ориентирация слой, който се десорбира от повърхността на подложката. Ето защо ние анализирахме ефекта от десорбцията на сърфактанта с теоретично приближение за стъпаловидно разпределение [97] и получените спектри бяха сравнени с експерименталните спектри.

Изобщо казано, десорбцията на сърфактанта изглежда на проблем, който по-скоро трябва да бъде избягван, отколкото да бъде обект на изследване. Въпреки това в повечето ситуации от практиката изглежда, че този проблем не може да бъде избегнат. Дори и в случаите на полимеризирани сърфактанти, известен процент на неполимеризирани мономерни могат да се разтворят от повърхността в обема на нематика. Този процес е от още по-голяма важност за обикновените сърфактанти, където степента на десорбция просто се контролира от големината на абсорбционната енергия. Нещо повече, десорбираните молекули на сърфактанта могат по-скоро да се концентрират близо до повърхността (задържани на това място от повърхностното електрично поле), отколкото да дифундират свободно в обема, създавайки по този начин приповърхностен нематичен слой с модифицирани материални параметри вследствие присъствието

на нежеланата добавка. Да си припомним, че повечето от експериментите върху хомеотропни слоеве, извършени в миналото, са използвали сърфактанти (като например лецитин), които се десорбират охотно обратно в нематика (което се изразява в частност в рязко понижаване на точката на избистряне на нематика веднага след асемблирането на клетките). Въпреки това тези експерименти са били анализирани с модели за закотвяне, в които не е обръщано внимание на десорбцията. Тук ние показваме, че това е важен недостатък и че такива експерименти се нуждаят от внимателно преосмисляне, водещо до преоценка на повечето от получените параметри на закотвяне.

Използваните материали и подготовката на образците е описана в първа глава. Беше установено, че един ден след напълването на клетките точката на избистряне на МВВА спада до 40 °C: това е доказателство за десорбцията на сърфактанта DLPC.

Сърфактантът съдържа силно асиметрични молекули: по този начин той взема участие в ефективните свойства (еластични, вискозни, флексоелектрични и оптични) на получената течнокристална фаза. Ние приемаме, че материалните свойства имат различни стойности в повърхностния слой в обема, които обаче са константни. Ние обозначаваме с долни индекси S и B физичните параметри на течния кристал в повърхностния слой и обема, съответно. Тъй като се интересуваме от флексоелектричния отклик на системата, нашата експериментална установка е чувствителна към първата хармонична. В крайна сметка, амплитудата на първата хармонична на интензитета на светлината може да бъде записана така [97]:

$$R(\omega) = \frac{1}{\omega} \sqrt{P_1^2 + 2P_2 \frac{P_2 + P_1(2 - P_3\sqrt{\omega})}{1 + (1 - P_3\sqrt{\omega})^2}} \quad (7)$$

където $P_{1,2,3}$ са материалните параметри, дефинирани както следва

$$P_1 = 2 \left(1 - \frac{e_S}{e_B} \right) \frac{k_B}{\gamma_B} C,$$

$$P_2 = 2 \frac{\Delta n_S}{\Delta n_B} \left[\frac{e_S k_B}{e_B k_S} \right]^2 \left(\frac{1}{1 + (1 - e_S / e_B) d / 2b} \right) \frac{k_S}{\gamma_S} C, \quad (8)$$

$$P_3 = \chi \sqrt{\frac{2}{k_S \gamma_S}}$$

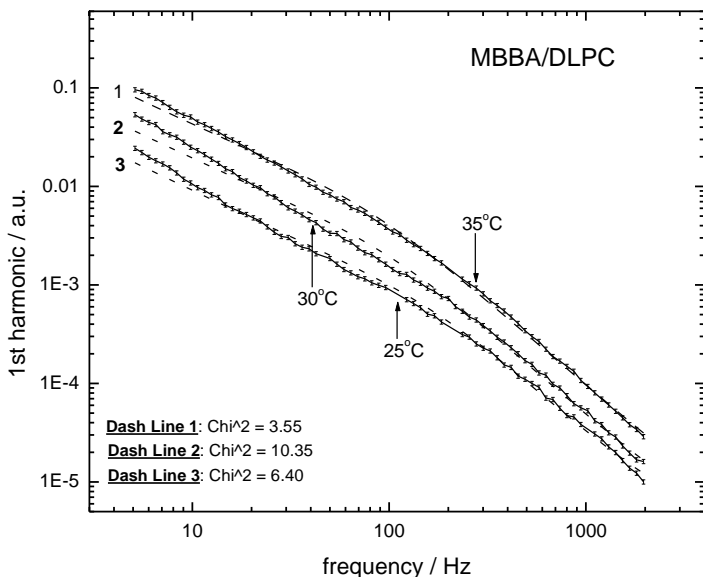
където $b = k_S / W$ и

$$C = \frac{1}{6} \left(\frac{\pi}{\lambda_0} \right)^2 \Delta n_B^2 \left(\frac{e_B}{k_B} \right)^4 E_0^4 d^4 \left[\frac{1 + (1 - e_S / e_B) d / 2b}{1 + d / 2b} \right]^3. \quad (9)$$

P_1 , P_2 и P_3 имат размерност s^{-1} , s^{-1} и \sqrt{S} , респективно, тъй като $R(\omega)$ е безразмерна величина.

На Фигура 21 са представени експерименталните данни, отнасящи се до спектъра на модулация на първа хармонична за клетка от МВВА с ориентиращ филм от DLPC за три различни температури (25 °C, 30 °C и 35 °C). На фигурата са представени още три параметрични апроксимации с най-добро приближение, отговарящи на теорията. На фиг. 2 е представена функцията $\omega R(\omega)$ за $T=25^\circ\text{C}$ (Фигура 22a), $T=30^\circ\text{C}$ (Фигура 22b) и $T=35^\circ\text{C}$ (Фигура 22c), заедно с кривите, даващи най-добро приближение, съгласно теорията за десорбцията: трипараметрична апроксимация (крива 2) и петпараметрична апроксимация (крива 3).

Систематични апроксимации на спектрите, получени с МВВА/DLPC при различни температури бяха извършени на базата на трипараметричния израз, уравнение (7). Фигура 21 демонстрира, че апроксимацията отчита съществените особености на кривите. Апроксимиращите параметри при $T=25^\circ\text{C}$ са $P_1=0.159$, $P_2=0.355$ и $P_3=0.041$; при $T=30^\circ\text{C}$ те са $P_1=0.194$, $P_2=0.842$ и $P_3=0.054$; а при $T=35^\circ\text{C}$ те са $P_1=0.283$, $P_2=1.942$ и $P_3=0.061$.



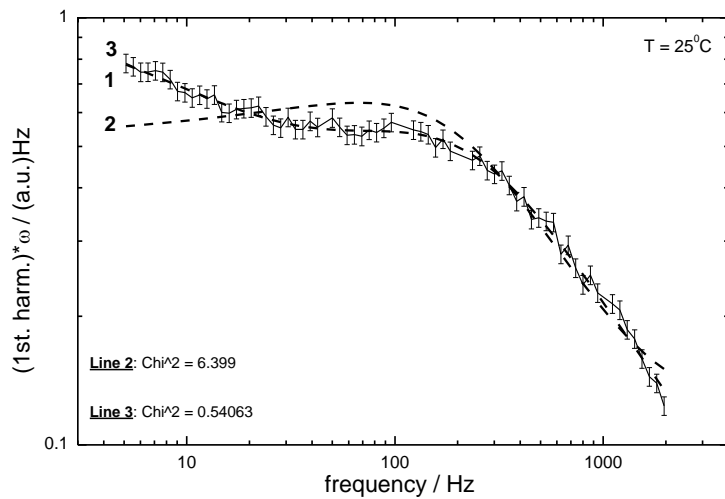
Фигура 21. Честотна зависимост на първата хармонична $R(\omega)$ на флексоелектрично модулираната преминала светлина през хомеотропен нематичен слой от MBVA при различни температури. Хомеотропната ориентация е постигната чрез самоасемблиран слой от DLPC (чрез потапяне на подложката в разтвор на хлороформ от DLPC, обемна концентрация 0.3mM). Дебелината на слоя е 100 μm , разстоянието между електродите е 2 mm, променливото напрежение е 40 V_{pp} , отместващото постоянно напрежение е 20 V. Експерименталните резултати и съответните апроксимации (плътна и прекъсната линии, съответно) са представени за $T=25^{\circ}\text{C}$, $T=30^{\circ}\text{C}$ и $T=35^{\circ}\text{C}$. Стойностите на параметрите са за $T=25^{\circ}\text{C}$, $P_1=0.159$, $P_2=0.355$ и $P_3=0.041$; за $T=30^{\circ}\text{C}$, $P_1=0.194$, $P_2=0.842$ и $P_3=0.054$; $T=35^{\circ}\text{C}$, $P_1=0.283$, $P_2=0.942$ и $P_3=0.061$.

Нека сравним тези резултати с получените в [96], които се отнасят за флексоелектричните спектри на първа хармонична за MBVA, закотвен върху непътен монослой от СТАВ при различни температури в интервала на нематичната фаза. Тъй като молекулите на СТАВ имат много висока енергия на абсорбция по отношение на хидрофилните стъклени подложки, явлението десорбция практически отсъства. В този случай формата на $R(\omega)$ плътно следва теоретичните предвиждания: в областта на

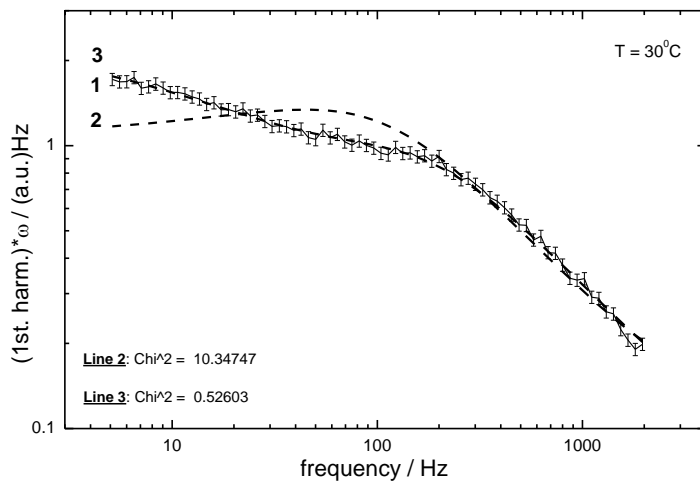
ниските честоти $R \propto \omega^{-1}$, а в областта на високите честоти $R \propto \omega^{-1.5}$. Това може да бъде описано с уравнения (7) за случая $P_1 \equiv 0$, което означава $e_B = e_S$ (виж уравнение (8)) по същия начин, както при липса на десорбция. С други думи, уравнение (7) се редуцира за случая $P_1 = 0$ до това, изведено от Петров и съавтори [32] и Маринов [96], където явлението десорбция не е взето под внимание. Беше тествана стабилността и чувствителността на най-добрата апроксимираща процедура. Фигура 22, която е получена посредством ренормализация на спектъра по отношение на целия наклон ω^{-1} , ясно показва, че предишната теория (крива 2) е способна да апроксимира само областта с най-високи честоти от спектъра, отчитайки повърхностния вискозитет, но тя съществено се отклонява от експеримента в централната и нискочестотна област. От друга страна, разширената теория (крива три) дава разумно приближение за целия честотен обхват. Сравнението на тестовите Chi^2 за трипараметричния и петпараметричния фитове показва превъзходството на разширената теория (тоест $\text{Chi}^2 < 1$; виж Фигура 22). Съгласно получените експериментални данни $P > 0$. Вземайки предвид първото уравнение от системата уравнения (8), това означава, че двете $(1 - e_S/e_B) > 0$ и $C > 0$ са изпълнени. Съответно, $e_S < e_B$, което би могло да се обясни с размиването на квадруполната електрична анизотропия на нематика при наличието на лецитин [97].

Изводи и заключения

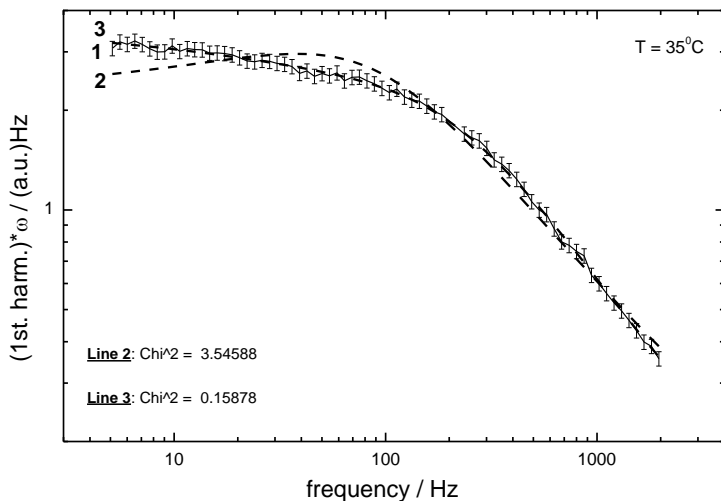
Експерименталните резултати за повърхностната дисипация на енергията в хомеотропни нематичи демонстрираха съгласие с опростената теория в случаите на минимално количество на сърфактанта или при омрежване на ориентирания слой върху стъклени подложки. В същото време те показваха несъответствие за случаите на излишък от мономерен сърфактант (DLPC). Беше тествана идеята, че това несъответствие може да се дължи на десорбция на мономерни и до създаване на приповърхностен градиент близо до стените на клетката. Съпоставянето на теорията с експериментите разкри важноста



Фигура 22(a).



Фигура 22(b).



Фигура 22(с).

Фигура 22. Най-добра апроксимация на ренормализирания спектър $\omega R(\omega)$. Фигура 22(a) отговаря на $T=25^{\circ}\text{C}$, (b) $T=30^{\circ}\text{C}$ и (c) $T=35^{\circ}\text{C}$. (1) Експериментална крива с неопределеност от порядъка на 5% дължаща се на точността на уреда. (2) 3-параметрична апроксимация за случая на градиент на сърфактанта (разширената теория). Най-добрите апроксимиращи параметри са същите като на Фигура 21. (3) Най-добра апроксимация (прекъснатата линия) на ренормализирания спектър $\omega R(\omega)$, взимайки предвид за $R(\omega)$ експоненциалния принос на $P_4 \exp(-P_5 \sqrt{\omega})$. P_4 е сложна функция на материалните параметри, а P_5 се изразява с простия израз $\lambda \sqrt{2\gamma_S/k_S}$. Най-добрите апроксимиращи параметри са: Фигура 22(a) за $T=25^{\circ}\text{C}$, $P_4=1.338$, а $P_5=0.209$; (b) за $T=30^{\circ}\text{C}$, $P_4=6.276$, а $P_5=0.166$; (c) $T=35^{\circ}\text{C}$, $P_4=11.259$, а $P_5=0.061$. При предположение $\gamma_S/k_S \sim \gamma_B/k_B$ за съответната дебелина на повърхностния слой получаваме: $\lambda = 1.4\mu\text{m}(25^{\circ}\text{C})$, $\lambda = 1.3\mu\text{m}(30^{\circ}\text{C})$ и $\lambda = 0.5\mu\text{m}(35^{\circ}\text{C})$.

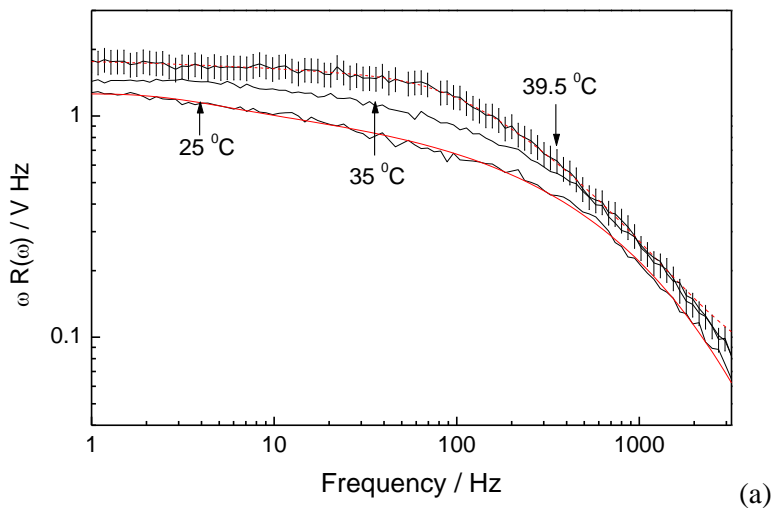
има този градиент. Обърнато е специално внимание на това, че десорбцията на сърфактанти е често срещана ситуация в практиката при случаите на изследване на хомеотропни слоеве и

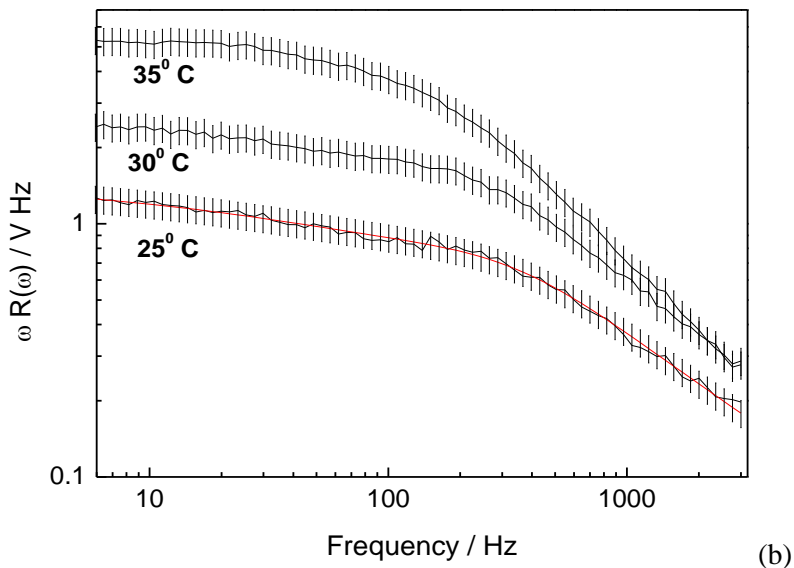
е от изключителна важност тя да бъде разглеждана, когато се търсят достоверни стойности на повърхностните параметри.

2.4. Изследване на приповърхностни слоеве от десорбиран сърфактант (ориентант) от DLPC и Chromolan чрез анализ на вискоеластичните спектри получени по метода на флексоелектричната спектроскопия. Определяне на дебелината на слоевете и техния флексоелектричен коефициент на огъване [109], [110].

С метода на фазово-чувствителната флексоелектрична спектроскопия са изследвани вискоеластичните спектри на хомеотропни нематични слоеве от MBVA, ориентирани посредством самоасемблирани филми с различна степен на десорбция: висока (DLPC) и ниска (Хромолан). Ориентантите се десорбират от повърхността и се разтварят в нематика, създавайки повърхностен градиент на концентрацията на йоните на ориентанта. Приложено е разширеното теоретично приближение (виж подглава 2.3), с което са получени спектрални криви. Спектрите бяха сравнени с експериментално получените криви и беше извлечена информация за градиента на сърфактанта. Получените резултати позволиха да бъде разкрита структурата на десорбирания слой от ориентант в хомеотропно ориентираните нематичи. Направена е дискусия върху някои от параметрите на слоя, като дебелина и флексокоефициента на огъване. Проведено е измерване на първата хармонична на флексоелектрично-модулираната светлина, преминаваща през хомеотропен нематичен слой, подложен на $dc+ac$ електрично поле, успоредно на плоскостта на слоя при монотонно нарастване на честотата. С двата сърфактанта беше получено слабо хомеотропно закотвяне. С флексоелектричната спектроскопия бяха получени спектрални криви (Фигура 23), които бяха апроксимирани с 5 параметъра (виж подглава 2.3 и дисертацията). За по-доброто разкриване на характеристиките на спектралната форма, спектърът беше нормализиран спрямо

общия наклон ω^{-1} . Графиките ясно показват, че разширената теория дава разумно приближение за целия честотен диапазон. В сравнение с ориентанта DLPC, при ориентанта chromolan не се наблюдава “плато“, ситуирано в средночестотния интервал от 20Hz до 200 Hz. Това е изразено по-добре в спектрите при пониска температура, Фигура 23a и Фигура 23b съответно. Посредством параметъра P_5 (виж подглава 2.3), ние можем да оценим дебелината на десорбиращия слой. На Фигура 24 дебелината на десорбиращия слой е пресметната като функция на температурата. При нарастване на температурата се вижда, че дебелината на десорбиращия слой от DLPC нараства, докато дебелината на chromolan е почти константа. Съгласно получените данни (таблицы 2, 3 и 4 от дисертацията), $P_1 > 0$. В този случай, уравнение (8) ни дава, че обемния флексокоэффициент е по-голям от флексокоэффициента на повърхностния слой; $e_B > e_S$. Този факт е много важен и може значително да промени актуалните стойности на флексокоэффициентите на огъване, които са получени с различни методи без да се отчита повърхностната десорбция.

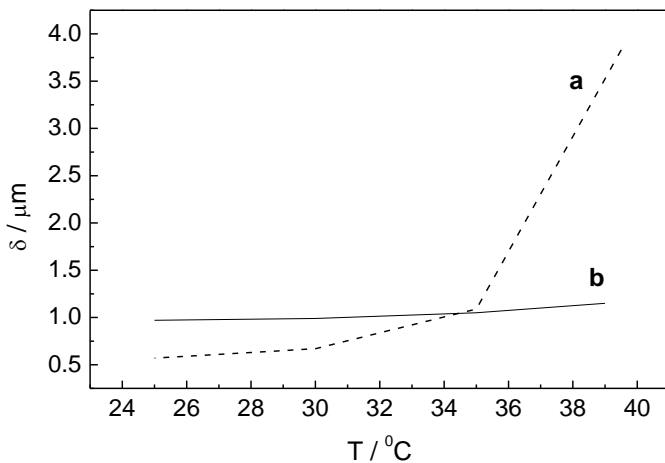




Фигура 23. Честотна зависимост (умножена по ω) на първата хармонична на флексоелектрично модулираната светлина, преминаваща през хомеотропен нематичен слой от MBVA при различни температури (log-log представяне). Дебелината на слоя е $100\mu\text{m}$, дистанцията между електродите е 2mm : а) хомеотропна ориентация със самоасемблирани слоеве от DLPC (обемна концентрация 0.15 mM), постоянно напрежение $50V_{pp}$; б) хомеотропна ориентация със самоасемблирани слоеве от хромолан (обемна концентрация 1mM), постоянно напрежение $30 V_{pp}$. Показана е апроксимация за спектъра при 25°C (гладки непрекъснати линии).

Изводи и заключения

Използваната от нас разширена теория позволява да бъде разкрита структурата на десорбиран слой от ориентант в хомеотропни нематичи. Дебелината на този слой зависи от типа на ориентанта и може да нараства с температурата (DLPC) или да остава по същество константа (chromolan). Положителният знак на параметъра P_1 , разкрива, че и за двата ориентанта флексокоэффициентът на повърхностния слой е по-малък от стойността му за несмутения обмен нематик.



Фигура 24. Температурна зависимост на дебелината на десорбиращия слой δ , формиран при частично разтваряне на DLPC (a) и chromolan (b) в хомеотропен слой от MBBA.

Глава 3

Флексоелектрични и електро-оптични свойства на полимерно-диспергирани течнокристални филми, получени по метода на фотоиндуцираното фазово разделяне.

3.1. Изследване на линейния електро-оптичен отклик на полимернодиспергирани течнокристални филми, имащи различно разпределение на размера на нематичните капки. Характеристични минимума в спектралните криви на температурните и амплитудните зависимости на 1-ва и 2-ра хармонична на електрооптичните спектри [111], [112].

Полимерно диспергираните течни кристални (ПДТК или PDLC) филми, състоящи се от микроразмерни капки от нематичен течен кристал, диспергирани в свързващ полимер, понастоящем са от особен интерес за приложения за визуализация в телевизията, директно наблюдение с гъвкави дисплеи и превключващи прозорци [113]. Разбирането на механизма на оптичния отклик на такива интелигентни оптични материали при високи честоти е важно както от фундаментална, така и от приложна гледна точка.

Нематични капки от E7 с различен размер бяха диспергирани във фотополимерна матрица по метода на UV фото-индуцираната фазова сепарация при фотополимеризация. Посредством прилагане на променливи напрежения в честотния обхват от 1 Hz до 3 kHz бяха възбуждани диелектрични и флексоелектрични осцилации на ориентацията на директора в капките. И двата електрооптични отклика на PDLC филмите, линеен и квадратичен, бяха изследвани с метода на флексоелектричната спектроскопия и дифракция на лазерна светлина. Бяха получени температурната и амплитудната зависимост на първата и втората хармонична на електрооптичния спектър (амплитудата и фазата на преминалата честота) и бяха намерени строги дълбоки минимума във всички спектри. Тези минимума бяха

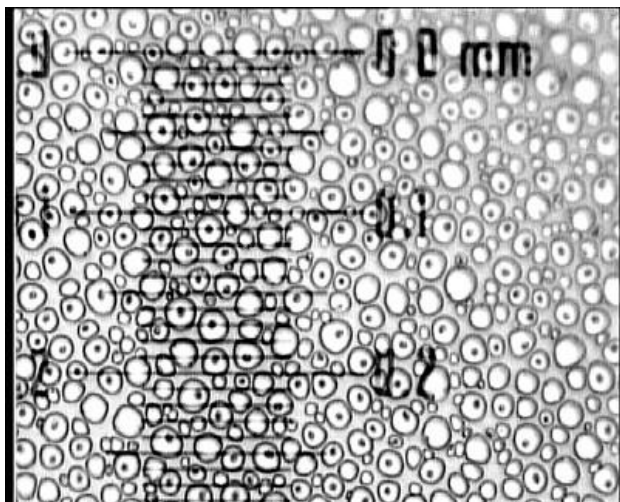
интерпретирани като резултат на пространствена филтрация (тоест селективна дифракция) на времево-модулираните компоненти на преминалата светлина.

Техниката ни за възбуждане и запис на електрооптичния и флексоелектрооптичния отклик в PDLC използва флексоелектричния спектрометър, описан в Главата “Материали и методи”. Записвани са първа и втора хармонични на времево-модулираната лазерна светлина, преминаваща нормално към плоскостта на филма. Възбуждащото напрежение се прилага към ИТО електродите на нематичната клетка. С помощта на He-Ne лазер (Mells-Griot) 628 nm бяха получени дифракционни картини върху черен екран. Пространственото разпределение на първа и втора хармонична беше регистрирано посредством сканиране на екваториалния разрез на дифракционната картина с помощта на фотодиод, монтиран към транслираща масичка.

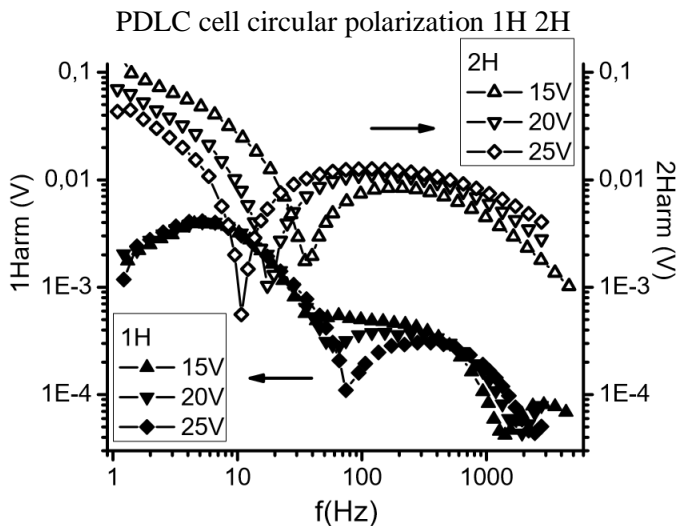
Микроскопското изображение на PDLC филм в неполяризирана светлина е показан на Фигура 25. Вградената в обектива скала позволява определянето на типичния размер на капките, 10 и 20 μm .

Беше регистрирана компонента на първата хармонична в модулирания интензитет на светлината, което доказва съществуването на линейна, флексоелектрична зависимост между електрическо поле и нематична ориентация. Честотният спектър на амплитудата и фазата на първа и втора хармонични на времево модулираната преминаваща светлина е показан на Фигура 26 и Фигура 27. Диелектричните осцилации (2-ра хармонична) показват единичен дълбок минимум, който зависи от амплитудата на управляващото напрежение и се отмества към по-ниските честоти от приблизително 40 Hz до приблизително 10 Hz, при увеличаване на напрежението от 15 до 25 V_{rms} . Той, също така, се отмества и с температурата. В точката на минимума фазата търпи скок с почти 180° .

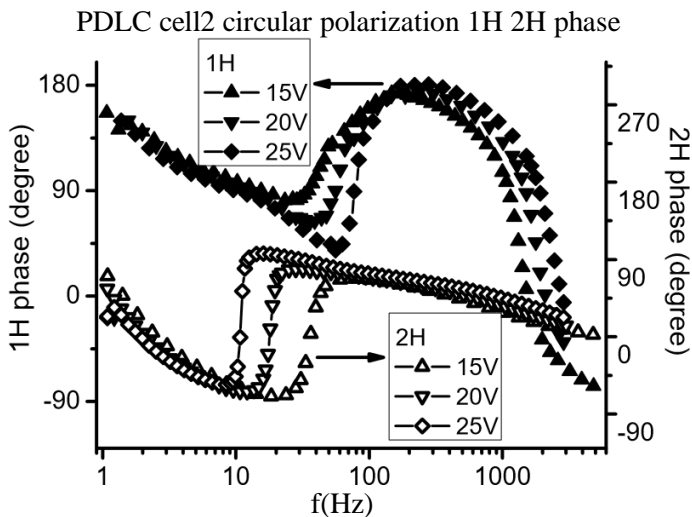
За разлика от тях, флексоелектричните осцилации (1-ва хармонична) показват два минимума в областта на 100 и на 1000Hz. Тези минимума се отместват към високите честоти с увеличаване на управляващото напрежение. В тези случаи



Фигура 25. Микроскопско изображение на PDLC с типични размери на капките между 10 и 20 μm .



Фигура 26. Честотен спектър на амплитудата на първа (пълни символи) и втора (кухи символи) хармонични на кръговополяризирана светлина, преминаваща през PDLC образци при различни приложени напрежения.

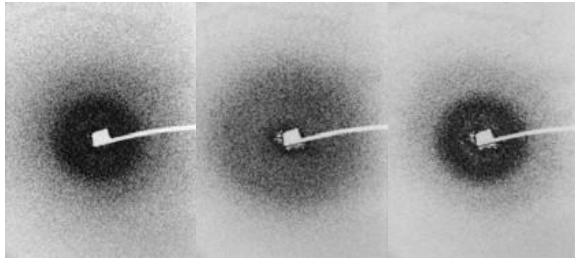


Фигура 27. Честотен спектър на фазата на първа (пълните символи) и втора (кухите символи) хармонични на кръговополяризирана светлина, преминаваща през PDLC образец при различни приложени напрежения.

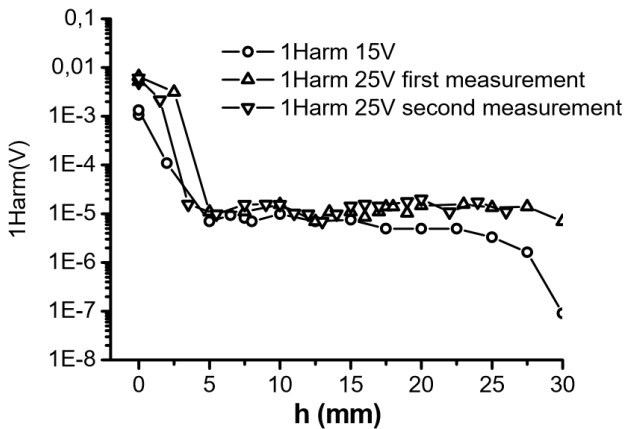
скоковете на фазата бяха по-малки от 180^0 и по-малко стръмни, когато минимумът е по-плитък.

Някои представителни дифракционни картини са показани на Фигура 28. При нулево напрежение дифракционната картина показва само един дифракционен максимум, докато с увеличаване на напрежението структурата се разстила до по-големи ъгли. В много от случаите ясно се откроява втори дифракционен кръг (сравни с Фигура 30). При още по-високи напрежения дифракционната структура отново търпи колапс до единичен кръг. Тази времево-осреднена картина на разсейването беше допълнена с детайлно изследване на пространственото разпределение на първа и на втора хармонични, направено надлъжно на дифракционната картина, използвайки фотодиод, фиксиран върху транслираща масичка (Фигура 29 и Фигура 30). Две последователни изследвания бяха направени с $25 V_{rms}$ след изчакване от няколко дена. Честотите, при които lock-in усилвателя беше фиксиран бяха избрани да съвпадат с минимума

в амплитудния спектър на втора хармонична, тоест 29.4Hz при 15 V_{rms} и 8.8 Hz при 25 V_{rms} за този конкретен образец. Формирането



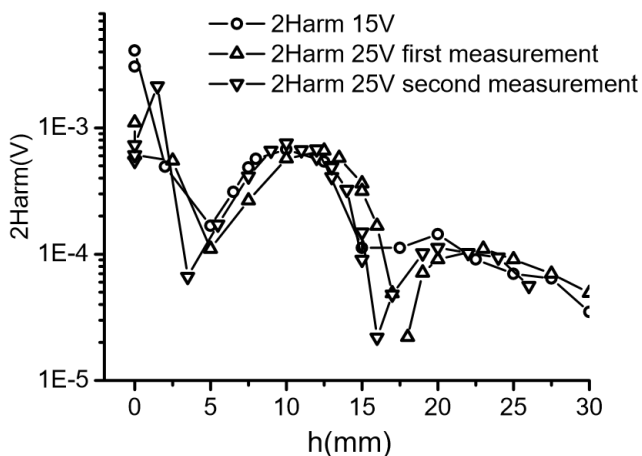
Фигура 28. Дифракционни картини при различни приложени напрежения, от ляво на дясно: 0 V_{rms} , 3.4 V_{rms} и 50 V_{rms} . Управляващата честота е 75 Hz, при която се получава минимума на първа хармонична за 15 V_{rms} .



Фигура 29. Пространствено разпределение на дифракционната структура на първа хармонична, възбудена с 15 V_{rms} , и $f_{min(2harm)} = 29.4$ Hz, и с 25 V_{rms} и $f_{min(2harm)} = 8.8$ Hz спрямо позицията на транслация на фотодиода, $h(mm)$.

на структура от два пръстена ясно се вижда в пространственото разпределение на втора хармонична (Фигура 30) и не се вижда за първа хармонична (Фигура 29). Така този вид измервания ни

дават допълнителна динамична информация за нашата система, която е важна за разбирането на цялостната картина на разсейването.



Фигура 30. Пространствено разпределение на дифракционната картина на втората хармонична, възбудена с 15 и 25 V_{rms} спрямо позицията на транслиране на фотодиода h .

Нашите капки са преобладаващо радиални, както може да се заключи от централния дефект, наблюдаван в много от тях (Фигура 25). В този случай поради диелектричните въртящи моменти централната част на капката заема ориентация, която е приблизително ортогонална на останалата сферична обвивка. По този начин се формира нов контраст на коефициента на пречупване и два пъти по-малка централна област ще породи втори два пъти по-широк дифракционен максимум. Когато цялата капка се ориентира едноосно, този втори максимум ще изчезна във съгласие с нашите наблюдения. Също така, времево-зависимото решение на проблема на Фредерикс [10] показва, че над прага на Фредерикс малките пертурбации нарастват експоненциално, като в същото време вибрират с удвоената честота на електричното поле. По този начин разсеяната светлина ще бъде времево модулирана от вибриращата сфера и по този

начин ще разсейва светлината при първия и втория дифракционни максимуми. Това е в пълно съгласие с нашето наблюдение (Фигура 30).

Изводи и заключения

Получено е първото експериментално доказателство за съществуването на линейна флексоелектрична зависимост в нематици, капсулирани в PDLC. В това изследване ние за първи път докладваме за дълбок минимум (повече от 10dB) във втората хармонична (диелектричен случай), заедно с новото наблюдение, че честотата на минимумите за двете хармонични зависи от амплитудата на управляващото поле. Електрически пренастройваеми ивични филтри са някои от възможностите на ТК-те PDLC системи, които могат да намерят някои интересни приложения в съвременните оптоелектронни устройства, работещи в честотния диапазон на инфразвуковите честоти, където реализирането на такива филтри представлява трудност при използване на стандартни електронни компоненти.

3.2. Статични и динамични изследвания на електрооптичния отклик на полимерно-диспергирани филми модифицирани посредством нанослоеви от Тефлон [114], [115].

Обектът на изследванията ни с флексоелектрична спектроскопия, които представяме в този раздел, е микроразмерен композитен слой от ТК и полимер, формиран между стъклени подложки, които предварително са третираны с тефлон. Нашата цел бе да изследваме ефекта от отложените тефлонови нанослоеви върху морфологията на композитния слой за конфигурация на усукана ТК клетка, както и ефекта от разпределението както на ТК капките, така и на нематичния директор върху ЕО отклик на слоя.

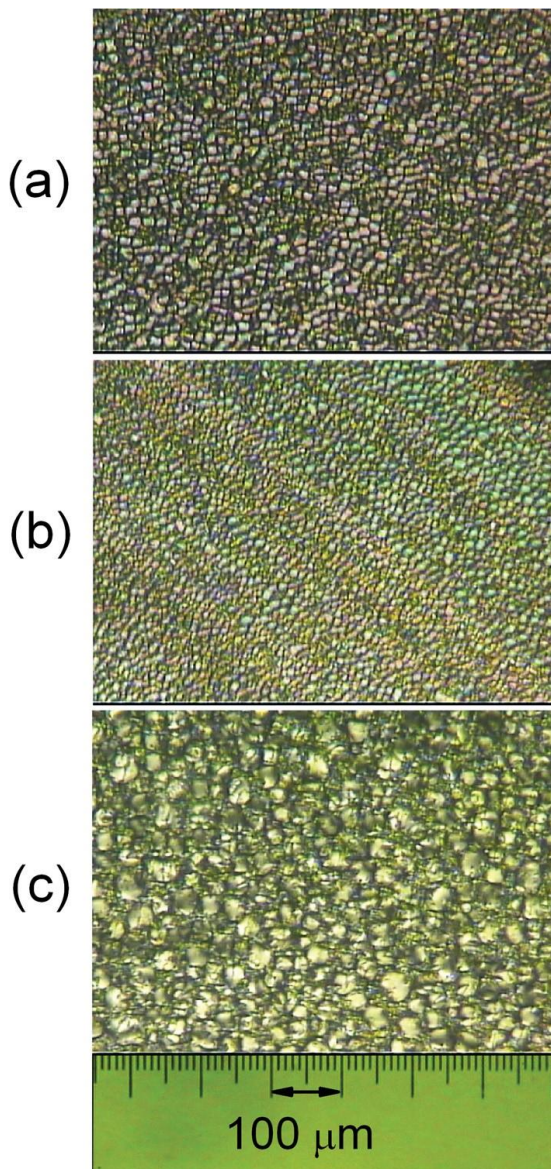
Притежавайки уникална структура и ЕО свойства, които дават редица предимства, едноредовите PDLC филми от ТК

капки и тяхното използване за активен контрол на светлината са обект на редица съобщения [116], [117]. Освен хомогеност и малка дисперсия на разпределение по размер на ТК капки, модерните приложения на тези интелигентни, меки, хибридни материали се нуждаят и от добре подредени и ориентирани структури. Една от многото съществуващи техники за получаване на желано закотвяне за повърхността, което да осигурява ориентацията на ТК в капките на PDLC, е тази на повърхностно-индуцираното закотвяне [118]–[120]. Известно е, че нанослоевете от тефлон (политетрафлуоретилен, PTFE) са били използвани като натрити повърхности за ориентирване на ТК [121]–[125]. За да модифицираме повърхностното закрепване, ние използвахме същото третиране върху прозрачни стъклени плочки покрити с ИТО, при което повърхностите са натривани с PTFE [78]. PDLC-то беше оформено в слой от ТК капки, подредени в една равнина.

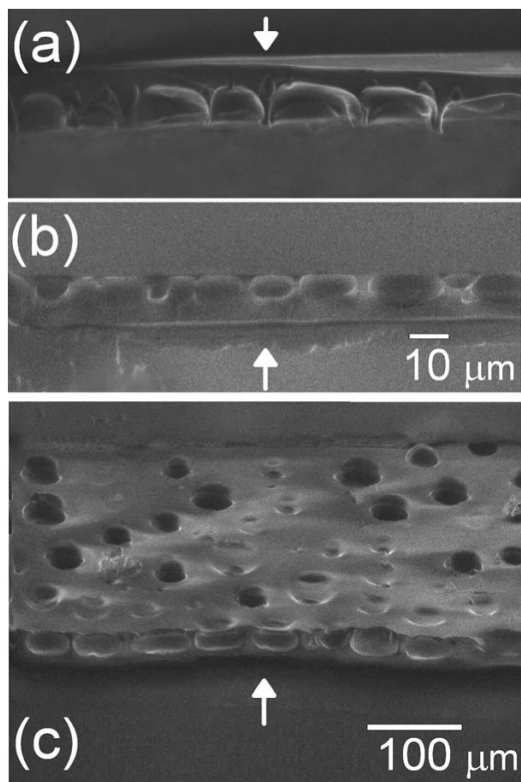
На Фигура 31 са показани микрофотографии на структурата на плосък слой от PDLC-та в три типа клетки с дебелина 10 μm . В P-PDLC (паралелна конфигурация на натритите подложки) клетката (Фигура 31(b)) капките са подредени в редове, следващи посоката, зададена от хребетите на ориентиращите ресни на слоевете от PTFE. Морфологията на тези PDLC се характеризира с добре оформени капковидни ТК домени, подобни на LC домени, подредени в една равнина, както се потвърждава и от SEM. Разликата, наблюдавана в PDLC структурите, може да се обясни с термините на ориентационното омокряне [126]. В нашия случай този процес се определя от натритите подложки. Известно е, че в изотропната фаза ТК молекулите са частично подредени в резултат от контакта с подложката.

Информация за формата на капките и полимерните слоеве, образувани близо до двата интерфейса, беше получена от SEM. Микрофотографиите от Фигура 32 (a) и (б) сравняват морфологията на T-PDLC (усукана конфигурация на натритите подложки) и ИТО-PDLC (подложките не са третирани), като и двете са с дебелина 10 μm , приготвени при идентични условия. Както се вижда, единичните слоеве от капки са разположени в областта близо до задната стъклена подложка. Поради градиента

в интензитета на UV в резултат на поглъщането, полимерният



Фигура 31. Микрофотографии (увеличение $\times 10$) на единичните слоеве от PDLC с дебелина $10\ \mu\text{m}$; кръстосани поляризатори; стайна температура: (а) ITO-PDLC; (б) P-PDLC, натриването е на 45° спрямо осите на поляризаторите; в) T-PDLC.

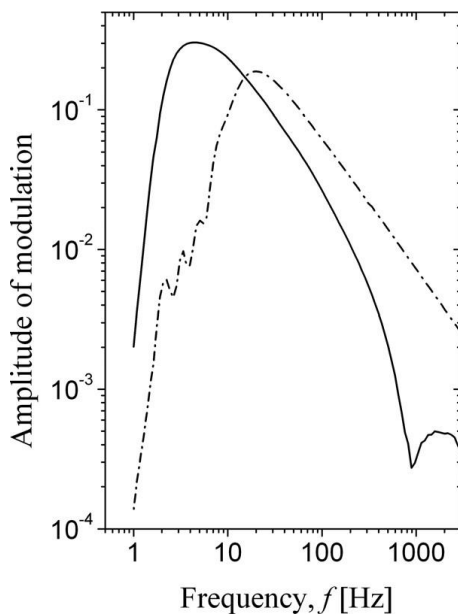


Фигура 32. SEM изображения на морфологията на PDLC текстура, за напречен срез на (а) T-PDLC; (б) ITO-PDLC, и двете с дебелина $10\ \mu\text{m}$; в) PDLC (дебелина $25\ \mu\text{m}$) (наклонен изглед). Стрелките показват посоката на осветяване на PDLC-то с UV светлина.

слой при предната пластинка изглежда по-дебел от този при задната пластинка.

Динамичният ЕО отклик на T-PDLC се различава от отклика на другите две PDLC клетки. T-PDLC проявява специфично

поведение в нискочестотния обхват, като показва амплитудно-честотна модулация с формата на ивица. Такава особеност би могла да има потенциал за някои ЕО приложения. Фигура 33 показва ЕО отклик на Т-PDLC в логаритмична скала при напрежения с амплитуди от 10 V и 25 V и при фиксирана температура, еднаква и за двата случая. Вижда се, че може да бъде достигнат голям динамичен диапазон от три порядъка и повече (~60 dB) за амплитудно-честотната модулация на преминаващата светлина, а честотният интервал е селективен (стръмни криви).



Фигура 33. ЕО отклик (амплитудно-честотна модулация) на Т-PDLC (дебелина 10 μm) при напрежения 10 Vrms (пунктирани) и 25 Vrms в логаритмична скала. И в двата случая температурата се поддържа фиксирана на 35 ° C; без поляризатори, $\lambda = 633 \text{ nm}$.

Изводи и заключения

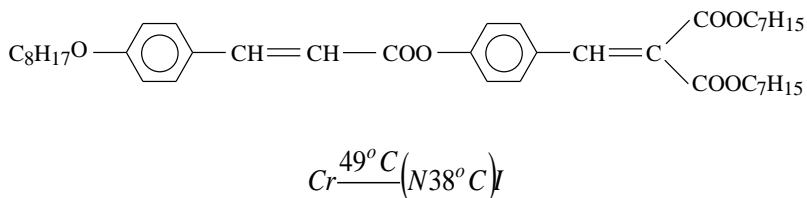
Получено е ефективно преконфигуриране на нематичния директор в едноредови PDLC филми от големи ТК капки като е използвана смес от E7/NOA65 смес и ITO стъклени плочки с допълнително нанесени тефлонови нанослоеви. Функционирайки като електромеханичен трансдюсер, един едноредов слой PDLC може селективно да генерира оптични трептения, да модулира оптични сигнали или да пропуска честотно модулирана светлина, преимуществено в честотния диапазон на инфразвук. Ефектът от селективната ЕО модулация в диапазона 0,01Hz - 20Hz би могъл да намери приложение в оптично-оптични устройства за военен, гео-акустичен и биомедицински мониторинг.

Глава 4

Влияние на мезогенни и немезогенни примеси върху флексоелектрични и електро-оптични ефекти в тънки нематични филми на смеси от типа гост-домакин. Наноструктурирани нематици, подложени на пространствени ограничения. Нематични течнокристални системи от инверсен тип (гелоподобни) със смутено подреждане на молекуления директор.

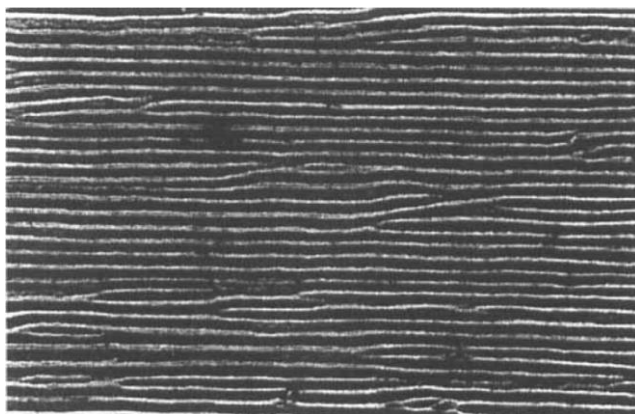
4.1. Изследване на флексоелектричните свойства на вещества от типа „лястовича-опашка“, разтворени в нематика ВМАОВ. Приносът на клиновидната асиметрия към флексоелектричеството в нематични смеси [26], [27].

В тази подглава е разгледано флексоелектричеството на асиметрични съединения от типа “лястовича опашка”, разтворени в нематична матрица. Изследвана е зависимостта на периода на надлъжните флексоелектрични домени от дебелината на слоя в планарни слоеве при възбуждане с постоянно електрично поле. От експерименталните данни и теорията на Бобильов-Пикин е получена стойността на разликата на флексокоэффициентите $|e^*| = |e_{1z} - e_{3x}|$ като функция на очакваната концентрация и чрез екстраполиране тази разлика е оценена за веществото “лястовича опашка”.



Фигура 34. Типичен представител на мезогените “лястовича опашка”

Молекулите на мезогените с клиновидна симетрия и по-специално мезогените ”лястовича опашка“ (Фигура 34) са от съществен интерес за флексоелектричеството поради теоретично очакваните силни флексоелектрични свойства, свързани с тяхната стерична асиметрия [127]. За съжаление, тези мезогени обикновено са високотемпературни нематичи и не могат да бъдат лесно ориентирани. За да се преодолеят тези трудности, ние разтворихме малко количество от ”лястовича опашка” в стаино температурна нематична матрица. Приемайки че еластичните коефициенти на Франк не се изменят съществено, ние можем да свържем флексоелектричните коефициенти e_{3x} , e_{3x} на сместа с тези на нематичната матрица, които e_{1z}^0 , e_{3x}^0 и на добавката ”лястовича опашка” e_{1z}^1 , e_{3x}^1 така [27]:



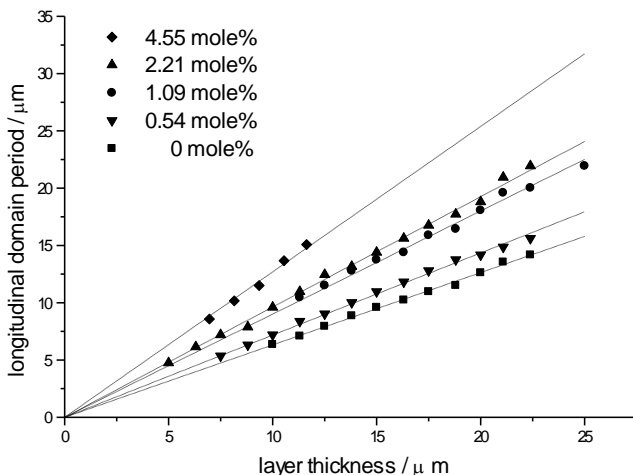
Фигура 35. Надлъжни домени в планарен слой от смес на съединението ”лястовича опашка” в ВМАОВ (0.54 mole%): при праговото напрежение 11.3V. Домените са паралелни на посоката на натриване. Наблюдението е в поляризирана светлина, анализаторът е перпендикулярен на ориентацията на домените, поляризаторът е слабо разкръстен. Дебелината на слоя е 10µm. Периодът на домените е 7 µm. Дължината на тясната страна на рамката е 180 µm.

$$\begin{aligned} e_{1z} &\approx (1-\nu)e_{1z}^0 + \nu e_{1z}^1 \\ e_{3x} &\approx (1-\nu)e_{3x}^0 + \nu e_{3x}^1 \end{aligned} \quad (10)$$

където ν е концентрацията на добавката.

Разликата на флексоелектричните коефициенти на скосяване и огъване беше измервана чрез експериментално наблюдение на появата на флексоелектрични домени от втори порядък в смесите (Фигура 35). Тези домени, открити от Вистин [128] и интерпретирани теоретично като флексоелектричество от Бобильов-Пикин [129], могат да бъдат добре изследвани с дифракция на лазерна светлина.

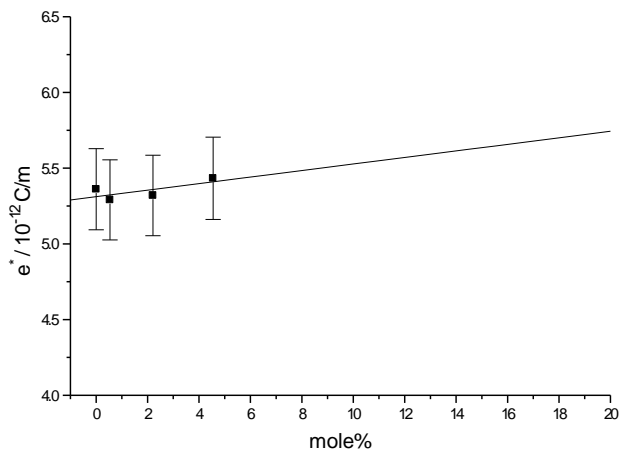
Измерванията на периода на домовете като функция на дебелината на клетката за различни концентрации на сместа са показани на Фигура 36. Измерванията при 4.55 mole% бяха ограничени до дебелини под 12 μm , поради това че над тази дебелина настъпва преход в закотвянето от планарно към



Фигура 36. Периодът на надлъжните домени от втори род при праговото напрежение като функция на дебелината на слоя. $T=29^{\circ}\text{C}$. Линейните апроксимации преминават през началото на координатната система. Наклонът на апроксимиращите криви следва моларната концентрация на “лястовича опашка” в ТК ВМАОВ.

хомеотропно подреждане. От Фигура 36 се вижда, че наклонът на кривите расте с концентрацията на молекулите “лястовича опашка”.

На Фигура 37 са представени резултатите за e^* , получени след апроксимиране на експерименталните резултати с теоретични криви от Фигура 36. Екстраполирането на линията, която апроксимира точките, до 100 mole% от “лястовича опашка” води до стойности за флексокоэффициента, които са 40 пъти по-големи от стойността за чистия ВМАОВ, $5.3 \times 10^{-12} \text{C/m}$. Това нарастване демонстрира ролята на стеричната асиметрия на молекулите “лястовича опашка”.



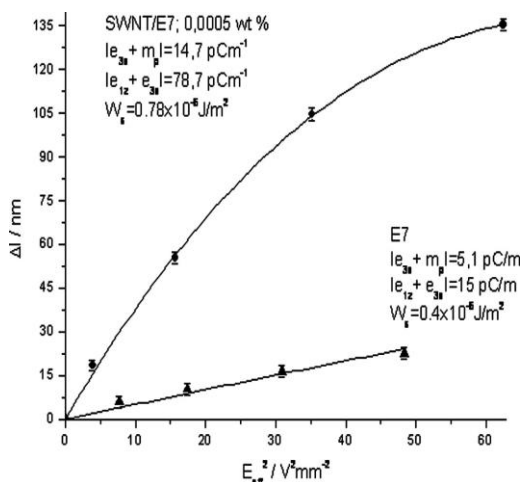
Фигура 37. Разликата на флексоелектричните коефициенти $|e^*|$ като функция на концентрацията на “лястовичите опашки” в ВМАОВ. $T = 29^\circ\text{C}$.

Изводи и заключения

Разликата на флексоелектричните коефициенти $|e^*|$ за смес на вещество от типа “лястовича опашка” и ТК ВМАОВ показва забележимо нарастване дори при относително малки стойности на концентрацията на “лястовичата опашка”. Това нарастване е приписано на силната стерична асиметрия на молекулите “лястовича опашка”.

4.2. Усилване на флексоелектричния отклик в смес от нематичен течен кристал E7 и еднослойни въглеродни нанотръбички. Измерване на флексокоэффициентите [130].

Изследвано е флексоелектричеството на смеси от нематичен течен кристал с еднослойни въглеродни нанотръбички. Целта на това изследване е с помощта на метода на Хелфрих [21] да бъде получен флексоелектричния коефициент ($e_{3x} + m_p$), където m_p е повърхностната поляризация, както и да



Фигура 38. Апроксимиращи криви за стойностите на Δl (разликата в оптичните пътища) спрямо E_{eff}^2 за: а) чист нематик E7 (триъгълници) при стойности на материалните параметри: $\Delta n=0,20$, $(d/2b)=0,798$, $K_{33}=19,13 \times 10^{-12} \text{ N}$ и б) смест SWCNT/E7 0.0005 wt% (кръгчета) при стойности на материалните параметри: $\Delta n=0,20$, $(d/2b)=1,5$, $K_{33}=19,13 \times 10^{-12} \text{ N}$ ($T=21^\circ\text{C}$).

определим сумата на флексоелектричните коефициенти на скосяване и огъване ($e_{1z} + e_{3x}$) в смеси от нематика E7 и много малко количество от едностенни въглеродни нанотръбички. Използвани са концентрации в интервала $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3} \text{ wt}\%$. Ние

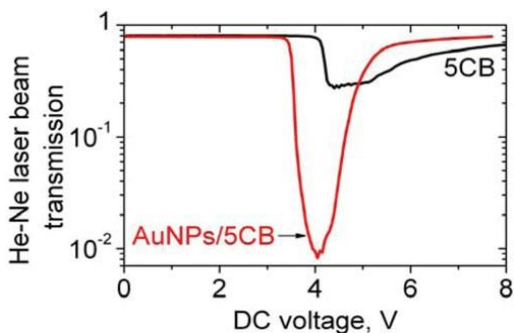
измерихме модула $|e_{3x} + m_p| = 5.1$ pC/m за слой от нематика E7. Разширената теория на Хелфрих [87], описваща флексоелектрично огъване на нематичен слой, позволи да бъде измерен, също така и модула на флексоелектричната сума $|e_{1z} + e_{3x}| = 15$ pC/m. Добавката на минимално количество от SWCNT с концентрация под 10^{-3} wt.% води до нарастване на стойностите на двете величини, съответно: 14.7 pC/m и 78.7 pC/m.

На Фигура 38 са представени получените експериментални резултати и техните апроксимации.

4.3. Изследване на електро-оптични свойства на нематичен течнокристален нанокomпозит, получен от нематика 5CB с добавка на златни наночастици, покрити с полимер.

Наноструктурираните материали съдържащи златни наночастици (AuNP) диспергирани в ТК-и придобиват все по-голяма важност в редица области на изследване поради уникалната комбинация от течен кристал и наночастици, и възможността да бъдат контролирани с електрични полета [53], [131]–[137]. По-специално, ТК нанокomпозити на покрити с полимер AuNP са изследвани за реализиране на енергонезависима памет в електронни устройства за съхранение [84]. Следвайки тези тенденции, ние проведохме изследвания върху електрооптичните свойства на стаино температурния нематик 5CB, когато този ТК е смесен с малко количество (~0.5wt.%) от златни наночастици (AuNPs) покрити с полимер. AuNPs частици са със сферична форма и диаметър около 12 nm, дебелината на полимерното покритие е ~25nm. За разлика от стационарните надлъжни домени, които могат да бъдат получени в планарни слоеве от чист нематик 5CB в постоянно електрично поле, при композита от 5CB, наноструктуриран с AuNPs, се наблюдават хибридни надлъжни структури, ориентирани по направление на натриването на клетките. Микромодулираната периодична морфология оказва влияние върху електрооптичния отклик на нанокomпозита AuNPs/5CB. Ефектът от нанодобавката

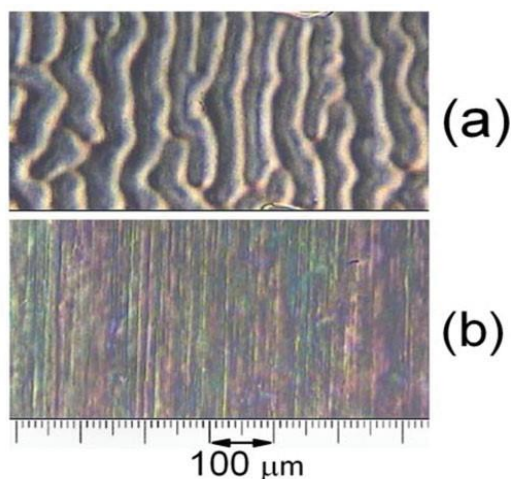
е оценен чрез детайлно изследване на оптичните, електричните и електрооптичните свойства на наноматериала. Планарните клетки, напълнени със AuNPs/5CB показваха силно редуциране на преминаващата кохерентна светлина при прилагане на слабо постоянно електрично поле (Фигура 39). В този случай електрооптичният отклик на композитния филм беше изследван с лазерен лъч ($\lambda=632.8\text{nm}$), чиято поляризация беше паралелна на натриването на клетката. След прага за формиране на домените, при постоянно напрежение от 3.3V , се наблюдава рязко намаляване на интензитета на преминалата светлина. Както беше установено, това се дължи на разсейване на светлината от стационарните пространствено-модулирани квази периодични надлъжни домени [85]. Този процес на редуциране на пропускливостта на светлината се допълва с процес на дифракция. В резултат на тези механизми нематичният слой AuNPs/ 5CB проявява характеристична V-образна крива на пропускане на кохерентната светлина, която е рязка и тясна.



Фигура 39. Сравнение на зависимостта на преминалата светлина от приложеното постоянно напрежение за нанокмпозита AuNPs/ 5CB и тази за чисто 5CB при идентични планарни клетки (с дебелина $25\mu\text{m}$). Поляризацията на преминаващия He-Ne лазерен лъч е паралелна на натриването на клетките. $T=28^{\circ}\text{C}$.

Оптичната микроскопия ясно показва разликата в морфологиите на текстурата за двата нематични материала, 5CB и 5CB с примес, при прилагане на постоянно напрежение в

интервала от 0 до 10V. За нанокomпозита на 5CB (Фигура 40b) се вижда отсъствието на широки формиранни надлъжни домени, които се наблюдават при планарните слоеве от чист нематик 5CB при едно и също подадено постоянно напрежение. Формираните широки домени по направление на натриването имат флексоелектрична природа, подобно на наблюдаваните в други нематизи при прилагане на постоянно напрежение[19], [138]–[141].

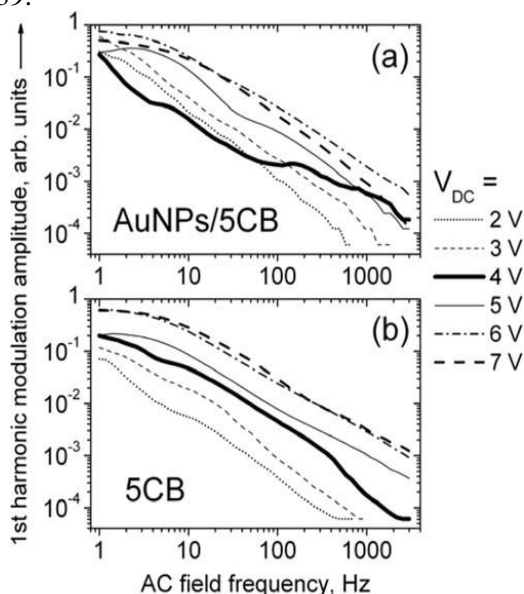


Фигура 40. Поляризационни микроскопски снимки на чист 5CB (a) и 5CB с примес на AuNPs наночастици (b), дебелина на клетките 25μm. Микрофотографиите са направени при слабо разкръстени поляризатори, поляризацията на преминаващата светлина е успоредна на натриването на клетките. Приложеното напрежение е 4.5V_{dc}, T=29⁰C.

На

Фигура 41 са сравнени честотно модулираният електрооптичен отклик (честотният спектър на първата хармонична на преминалата лазерна светлина, измерен с помощта на lock-in усилвател) на нематизите 5CB и AuNPs/5CB при приложени различни напрежения. От фигурата се вижда, че кривата на динамичния отклик на нанокomпозита има аномално

поведение при 4V, което кореспондира с минимума, наблюдаван на Фигура 39.



Фигура 41. Амплитудата на първата хармонична на преминалата модулирана He-Ne лазерна светлина спрямо честотата на приложеното електрично поле за AuNPs/ 5CB (a) и 5CB (b) при прилагане на различни dc напрежения към клетките. Амплитудата на ac напрежението е $1 V_{rms}$, поляризацията на лазерния лъч е паралелна на натриването на клетките, $T=23^{\circ}C$.

Изводи и заключения

Изяснена е ролята на покритите с полимер златни наносфери (AuNPs), диспергирани в нематика 5CB, които усилват многократно разсейването на кохерентна светлина и по този начин проявяват силен ефект на редуциране на интензитета на преминалата светлина при прилагане на малко постоянно напрежение към нематичен слой на смес от 5CB с 0.5wt.% AuNPs частици. Нашите експериментални доказателства ясно показват, че AuNPs внасят разбъркване в нематичното подреждане на 5CB

и възпрепятстват формирането на стационарни флексодомени поради редуциране на йонната проводимост.

4.4. Наноструктурирани течни кристали, съдържащи силикатни наночастици от Aerosil. Нова макроскопична методика за охарактеризиране на наноструктурирани нематичи, използваща флексо-диелектро-оптична спектроскопия [142].

Електричните свойства на нанокомпозици от нематични течни кристали, съдържащи наночастици привличат научния интерес още от 1991г. [143], [144], когато е демонстрирано, че смеси, съдържащи цианобифенилни съставки, могат да бъдат използвани за бистабилни електрооптични дисплеи на базата на разсейването на светлина без необходимостта от поляризатори. За предизвикването на безпорядък в ТК подреждане, което се реализира при такива ситуации, може да се ползва и диспергиране на определени частици като аеросил в ТК среда.

В тази подглава е проведено изследване с метода на флексо-диелектро-оптичната спектроскопия на нематична система съдържаща нематика 7CB и хидрофилни силикатни наночастици (Aerosil 300) при наложени пространствени нанограничения. Предимството на аеросилните частици е, че само с изменение на концентрацията на частиците може да се постигне контрол и фина настройка на произволния безпорядък в мезофазата. При нашите изследвания бяха проведени измервания на линейния флексоелектричен и нелинейния отклик на системата при прилагане на електрично поле. Честотно-зависимите измервания бяха проведени върху чист 7CB и наносмутен нематичен мек гел от 5CB с наносфери от aerosil.

От направените DSC измервания, бяха намерени два фазови температурни прехода (Таблица 1), които ни мотивираха да предложим модел на две подсистеми за да интерпретираме електрооптиката на напълнените с наночастици нематичи, и това е: съвместно съществуване на обемно-подобни домени (със среден размер d_B) и нано-смутени домени (със среден размер d_N).

Както може да се предположи, хидрофилните наносфери на aerosil-a са концентрирани в нано-смутените домени, провокирайки локален градиент на нематичния директор, който се разпростира, също така и в обемната област, поради колективните свойства на нематика. Размерът на обемните домени би могъл да бъде оценен, базирайки се на сравнителен анализ на прага на Фредерикс за чисти и нано-напълнени образци (Фигура 42). При условие, че предположим, че еластичните константи на скосяване и диелектричната анизотропия на чистия нематик и на обемните домени са еднакви, и разглеждайки обемните домени като слоеве с дебелина d_B , които търпят подобен на Freedericksz преход при праговото напрежение U_F^B , ние бихме могли да напишем:

$$U_F^B / U_F = d / d_B. \quad (11)$$

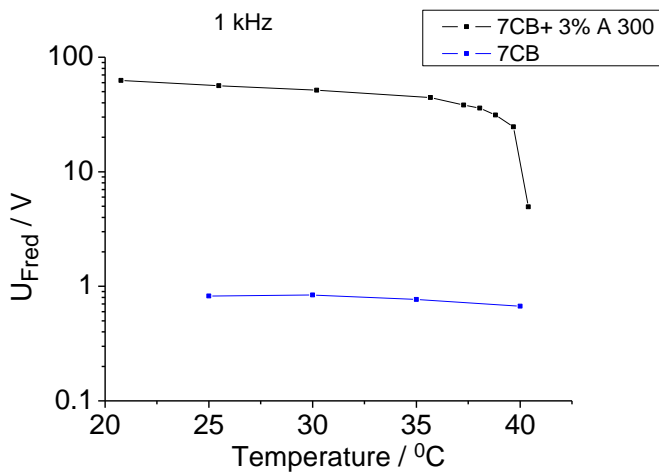
Заместването на величините с получените експериментални данни дава $d_B = 567 \text{ nm}$ за $29.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Нещо повече, данните от Фигура 42 показват, че размера на домовете бързо расте с приближаване на прехода N-I фаза, достигайки $d_B = 3.4 \text{ }\mu\text{m}$.

По подобен начин намерените две релаксационни времена при изключване на полето в нано-напълнените слоеве, които са получени от апроксимацията на кривите на затихване от Фигура 43: едно късо (около 12 ms) и едно по-дълго (около 200 ms) ни подтикна да припишем късото време на релаксация на нано-смутените домени (τ_N), а по-дългото време на обемно-

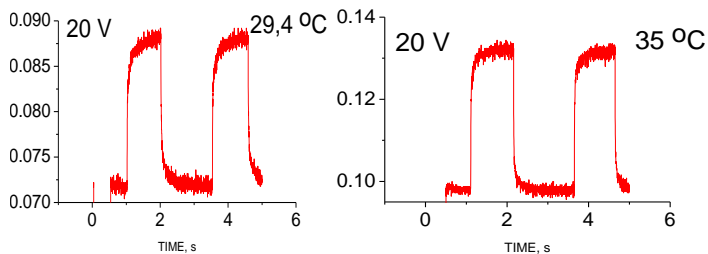
Таблица 1. Температури на фазов преход и топлинния параметър за чист и нано-напълнен ТК 7CB, определени с DSC.

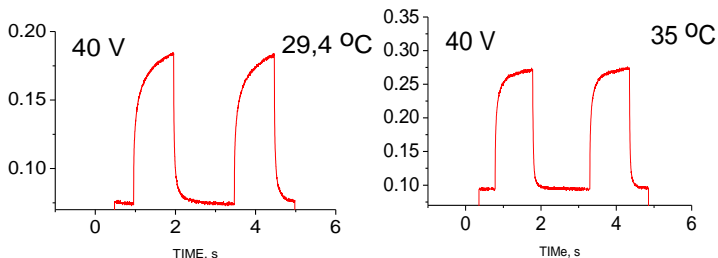
		7CB		7CB + 3% A300	
		Heating	Cooling	Heating	Cooling
Transition temperature ($^\circ\text{C}$)	Main peak	42.47	42.35	42.05	41.9
	Additional peak	--	--	41.98	41.84

ΔH (J/g) for main peak		1.87	1.95	1.61	1.66
--------------------------------------	--	------	------	------	------



Фигура 42. Сравняване на праговете на Фредерикс за чисто и нано-напълнено 7CB спрямо температурата.





Фигура 43. Преходни характеристики на оптичната пропускливост на нано-напълнени клетки при прилагане на електрически импулси (пакети с честота 1kHz) за различни амплитуди на напрежението и за различни температури.

подобните домени (τ_B). По принцип големината на времената на релаксация на тънки слоеве е от мащаба на квадрата от дебелината на слоя. Следователно, при още по-грубо предположение от горното, че еластичната константа и ротационният вискозитет на двете области не се различават, можем да напишем:

$$d_N/d_B = \sqrt{\tau_N/\tau_B} \quad (12)$$

Съответно, за 29.5 °C, ние бихме имали:

$$d_N = 567 \text{ nm} \cdot \sqrt{9.2 \text{ ms}/110 \text{ ms}} = 164 \text{ nm} . \quad (13)$$

Изводи и заключения

Флексо-диелектро-оптичната спектроскопия се проявява като мощен метод за охарактеризиране на нанопараметрите на напълнени с наночастици нематични системи, с макроскопични измервания. Допълнително, системата нематик-aerosil, която е подложена на пространствени нано-ограничения, показва интересни електрооптични свойства, като например, разширяване на честотния диапазон на втората хармонична на модулираната светлина.

Глава 5

Надлъжни флексоелектрични домени в легнал нематичен слой при едновременно прилагане на постоянно и променливо външни електрични полета. Електрооптично поведение на домовете и прагови характеристики.

5.1. Надлъжни флексоелектрични домени в нематични слоеве от ВМАОВ при едновременно прилагане на постоянно и променливо електрични полета. Изследване на праговите характеристики. Оптимизиране на параметрите на домовете при използването им в режим на променлива дифракционна решетка [145]–[147].

В тази част от научния труд са представени резултати от експериментално изследване върху прага и вълновото число на флексоелектричните домени на Вистин-Пикин-Бобилев [148], [129], [149] в слоеве от ВМАОВ със силно-силно закотвяне при едновременното действие на постоянно и променливо електрични напрежения. Сравняването на експерименталните данни и теоретичните криви (за хомогенно електрично поле и изотропна еластичност) показват много добро съвпадение за кривите на праговото напрежение и добро съвпадение за кривите на вълновото число на домовете като функция на напрежението. Ние установихме, че качеството на дифракционните решетки, получено на базата на тези домени може значително да бъде подобро при едновременното прилагане на ас и dс напрежения с подходяща големина. За апроксимиране на експерименталните данни са използвани следните решения (изотропен случай) за прага на формиране на надлъжните домени и техния период [145]:

$$d_c^2 = \left(\frac{\pi}{d}\right)^2 \frac{1}{1-|\mu|} \left[|\mu| + \sqrt{1 + (1-|\mu|) \left[\frac{e_{1z} + e_{3x}}{K} \left(\frac{d}{\pi}\right)^2 \frac{dE}{dz} + \left(\frac{U_{\sim}}{U_0}\right)^2 \right]} \right] \quad (14)$$

където $|\mu| = \frac{|\Delta\varepsilon|K}{4\pi(e_{1z} - e_{3x})^2}$ and $U_0 = \pi \sqrt{\frac{4\pi K}{|\Delta\varepsilon|}}$ [150] и

$$U_c^2 = \frac{1}{P} \left(\frac{K\pi}{e_{1z} - e_{3x}} \right)^2 \left[\left[\frac{1}{1-|\mu|} \right] (1+P) + \frac{e_{1z} + e_{3x}}{2K} \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 \frac{dE}{dz} + \frac{1}{2} \left(\frac{U_{\sim}}{U_0} \right)^2 \right]^2 - \left[\frac{e_{1z} + e_{3x}}{2K} \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 \frac{dE}{dz} + \frac{1}{2} \left(\frac{U_{\sim}}{U_0} \right)^2 \right]^2, \quad (15)$$

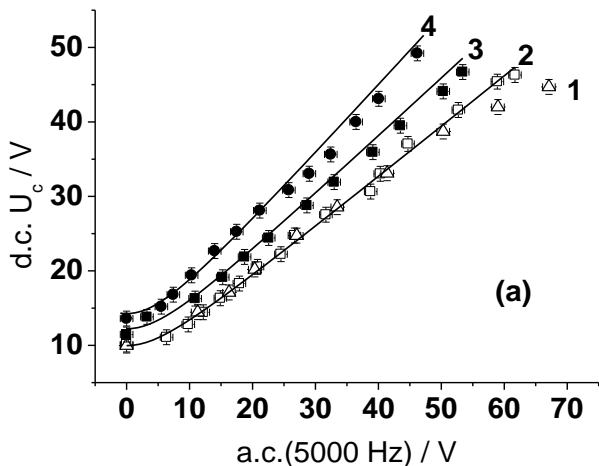
където $P = \sqrt{1 + (1-|\mu|) \left[\frac{e_{1z} + e_{3x}}{K} \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 \frac{dE}{dz} + \left(\frac{U_{\sim}}{U_0} \right)^2 \right]}$,

K е осреднената еластична константа (изотропен случай), e_{1z} и e_{3x} са флексоелектричните коефициенти на скосяване и огъване, $\Delta\varepsilon$ е стойността на диелектричната анизотропия, в нашият случай - отрицателна, E е интензитета на постоянното електрично поле и U_{\sim} е променливото напрежение. Уравнения (14) and (15) показват, че градиентният флексоелектричен член усложнява значително проблема, тъй като dE/dz зависи от конкретната стойност на U_c [138]. Ето защо ние пренебрегнахме този член и сведохме случая до разглеждане на хомогенно електрично поле.

На Фигура 44 са показани експерименталните данни и теоретичните криви съгласно уравнение (15). Стойностите са получени при последователно подаване на dc напрежение до формиране на флексоелектрични домени с последващо прилагане на променливо напрежение до тяхното изчезване. Тази процедура е повторена последователно за всички показани точки на Фигура 44.

Режим на променлива решетка

Барник и съавтори са извършили подробно експериментално изследване на надлъжните флексоелектрични домени [151], [152]. Тези домени, известни като режим на



Фигура 44. Праговото напрежение U_c на флексоелектричните домени като функция на ас напрежението за силно-силно закотвен нематичен слой при стайна температура. Експерименталните точки за кривите 1 и 2, отговарящи на „+“ полярност или „-“ полярност на подаденото dс напрежение върху горната проводяща стъклена пластинка, са получени в началото на експеримента, когато съпротивлението на течния кристал е високо. Кривите 3 и 4, получени четири дни по-късно, когато съпротивлението на клетката спада, показват наличието на инжекционен ток в клетката.

променлива решетка (РПР), са използвани в ТК устройства, състоящи се от фотопроводящ слой и филм от течен кристал [153], [154]. Често в РПР присъстват дефекти, които влошават качеството на изображенията. Тук ние предлагаме опростен начин за подобряване на структурата на РПР с помоща на едновременно прилагане на ориентиращо високочестотно (над 5 kHz) променливо напрежение и флексоелектрично деформиращо постоянно напрежение, което поражда домовете. С помоща на числено пресметнати криви с компютър ние получихме оптималните стойности на физичните параметри на течния кристал, които отговарят на зададен режим на РПР. По този начин могат да бъдат предложени стойности на физичните параметри, водещи до подобряване на работата на устройствата ползващи РПР.

Разглеждайки случая на анизотропна еластичност, бяха използвани следните изрази за прага на формиране на домените U_c и тяхното вълново число q_c [146], [147]:

$$U_c^2 = \frac{\pi^2 K_{11} K_{22}}{(e_{1z} - e_{3x})^2} \times \frac{\left[1 + b_1 \left(\frac{\mu}{1 - b_1 \mu} + \frac{1}{1 - b_1 \mu} P_{SQR} \right) \right] \left[1 + a_1 \left(\frac{\mu}{1 - b_1 \mu} + \frac{1}{1 - b_1 \mu} P_{SQR} \right) + \left(\frac{U_{ac}}{U_0} \right)^2 \right]}{P_{SQR}}$$

където
$$P_{SQR} = \sqrt{\frac{(1 - b_1 \mu) \left(1 + \left(\frac{U_{ac}}{U_0} \right)^2 \right) + a_1 \mu}{a_1 b_1}} \quad (16)$$

и
$$q_c^2 = \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \left(\frac{\mu}{1 - b_1 \mu} + \frac{1}{1 - b_1 \mu} P_{SQR} \right), \quad (17)$$

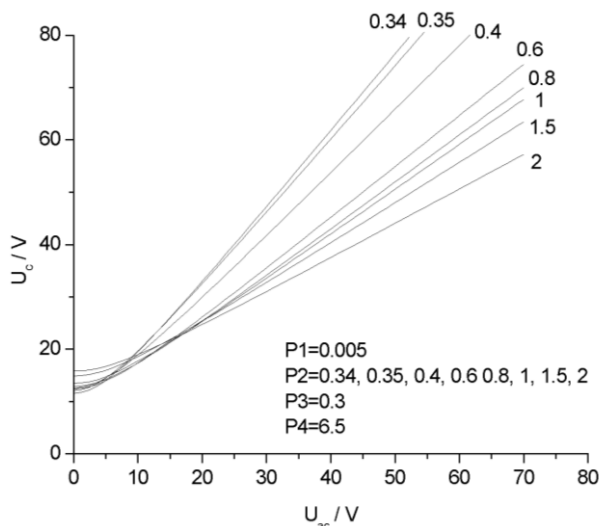
$$\mu = (|\Delta \epsilon| K_{22}) / 4\pi (e_{1z} - e_{3x})^2,$$

$$a_1 = \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \frac{K_{22}}{K_{11}} - \frac{1}{4} \frac{K_{11}}{K_{22}}, \quad b_1 = \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \frac{K_{11}}{K_{22}} - \frac{1}{4} \frac{K_{22}}{K_{11}}, \quad U_0 = \pi \sqrt{\frac{4\pi K_{11}}{|\Delta \epsilon|}},$$

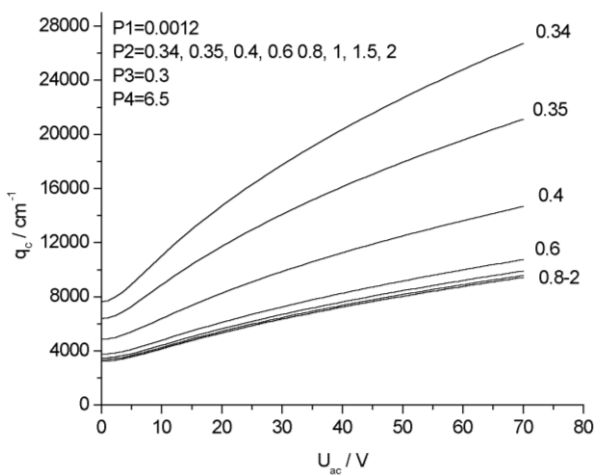
K_{11} и K_{22} са еластичните константи на скосяване и усукване, e_{1z} и e_{3x} са флексоелектричните коефициенти на скосяване и огъване, $\Delta \epsilon$ е диелектричната анизотропия, E е постоянно електрично поле, E_{ac} е ориентиращото високочестотно електрично поле. Изключвайки U_{ac} от изразите (16) and (17), получаваме връзката между U_c и q_c [146], [147]:

$$U_c = \frac{\pi K_{11}}{(e_{1z} - e_{3x})} \left(1 + b_1 \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 q_c^2 \right) \sqrt{\frac{K_{22}}{K_{11}}} a_1 \quad (18)$$

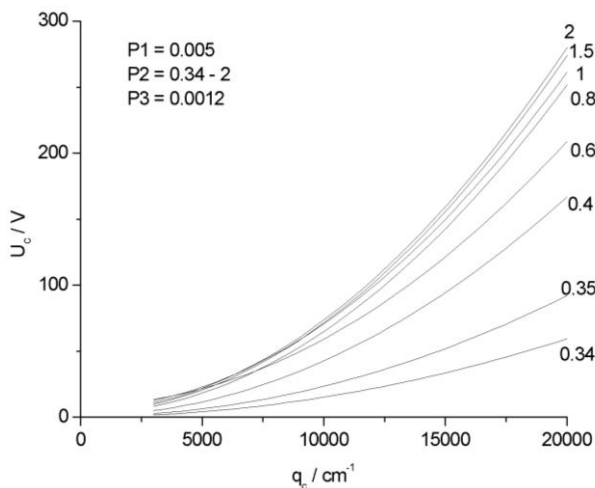
Следвайки процедурата за числено пресмятане, на Фигура 45 са показани, като пример, изчислените криви на функциите $U_c(U_{ac})$, $q_c(U_{ac})$ и $U_{ac}(q_c)$, при вариране на параметъра $P2=K_{22}/K_{11}$ в интервала между 0,34 и 2.



Фигура 45а



Фигура 45b



Фигура 45с

Фигура 45. Прагови характеристики на флексоелектричните домени при вариране на стойностите на параметъра K_{22}/K_{11} : а) $U_c(U_{ac})$: $P1 = K_{11}/(e_{1z} - e_{3x})$, $P2 = K_{22}/K_{11}$, $P3 = \mu$, $P4 = U_0$. б) $q_c(U_{ac})$: $P1 = d$, $P2 = K_{22}/K_{11}$, $P3 = \mu$, $P4 = U_0$. в) $U_c(q_c)$: $P1 = K_{11}/(e_{1z} - e_{3x})$, $P2 = K_{22}/K_{11}$, $P3 = d$. Стойностите на K_{22}/K_{11} са отбелязани на кривите.

Изводи и заключения

Съвместното действие на ориентиращо високочестотно напрежение и флексоелектрично деформиращо постоянно напрежение, приложени едновременно върху плосък нематичен слой с отрицателна диелектрична анизотропия, може да управлява появата и изчезването на флексоелектричните домени и може да променя праговите стойности на напрежението и вълновото число в широк диапазон. Въз основа на числените резултати могат да бъдат определяни стойности на параметри, които са важни за практически приложения.

5.2. Метод за определяне на съществени материални константи на нематици използващ едновременното действие на постоянно и променливо електрични полета при отчитане на анизотропна еластичност [139], [155].

Познаването на материалните константи на течните кристали като еластични константи, вискозитет, флексоелектрични коефициенти и др., както и тяхната температурна зависимост е важно както за научните изследвания, така и за разработването на течнокристални устройства [2], [156], [157]. Съществуват редица добре известни методи за измерване на параметрите на ТК материали като тези на прехода на Freedericksz, термични колебания, гранични ефекти и в частност измерването на еластичните константи в нематици [158]. В последно време се появиха различни методи за едновременно измерване на материалните параметри [159]–[161].

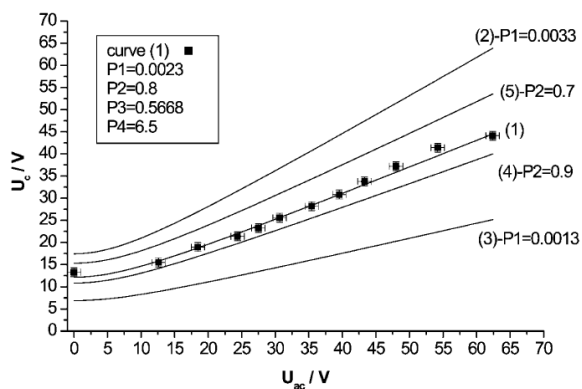
В тази част от нашите изследвания, ние представяме нов метод за определяне на еластичните константи на скосяване K_{11} и усукване K_{22} , както и на модула на разликата на флексоелектричните коефициенти на скосяване e_{1z} и огъване e_{3x} : $|e_{1z} - e_{3x}|$ при зададени стойности за $\Delta\varepsilon$. Методът се състои в прилагането на теоретичните формули (16) и (17), като техните приближения са сравнени с експерименталните данни за нематици формиращи надлъжни флексоелектрични домени. По този начин ние получихме числени стойности за четири параметъра, съдържащи четири физически константи: модульът на диелектричната анизотропия, еластичните константи на скосяване и усукване и модульът на разликата между флексоелектричните коефициенти на скосяване и огъване:

$$P1=K_{11}/|e_{1z}-e_{3x}|, P2=K_{22}/K_{11}, P3=\mu=(|\Delta\varepsilon|K_{22})/4\pi(e_{1z}-e_{3x})^2, \\ P4=U_0=\pi\sqrt{\frac{4\pi K_{11}}{|\Delta\varepsilon|}}. \quad (19)$$

Тъй като диелектричната анизотропия може да бъде определена много точно с други методи, тя бе приета за известна. Това

намали броя на търсените константи до три, което повиши точността на метода за тяхното определяне.

Методът за измерване на материалните параметри се базира на флексоелектричното поведение на нематика при съвместно действие на постоянно и височестотно (5 kHz) ориентиращо напрежения. В началото се прилага постоянно напрежение до появата на флексоелектричните домени. След това прилагаме променливо напрежение, поддържайки постоянното напрежение константа, до изчезването на домените. Като следваща стъпка, запазвайки големината на променливото напрежение, ние допълнително увеличаваме постоянното напрежение до повторното появяване на домените. Методът бе приложен на практика върху експериментално получени надлъжни флексоелектрични домени в нематика ВМАОВ. Апроксимирането на експерименталните данни с теоретичните криви позволи определянето на константите на скосяване K_{11} и на усукване K_{22} , както и модула $|e_{1z} - e_{3x}|$, за случая на $\Delta\varepsilon$, изменящо се в интервала между -0.20 и -0.25 (валидно за



Фигура 46. Праговото напрежение U_c на появата на флексоелектрични домени като функция на ас напрежението за силно закотвен нематичен слой от ВМАОВ при стайна температура. Показани са теоретичните криви при различни стойности на апроксимиращите параметри $P_1 = K_{11}/|e_{1z} - e_{3x}|$, $P_2 = K_{22}/K_{11}$.

ВМАОВ).

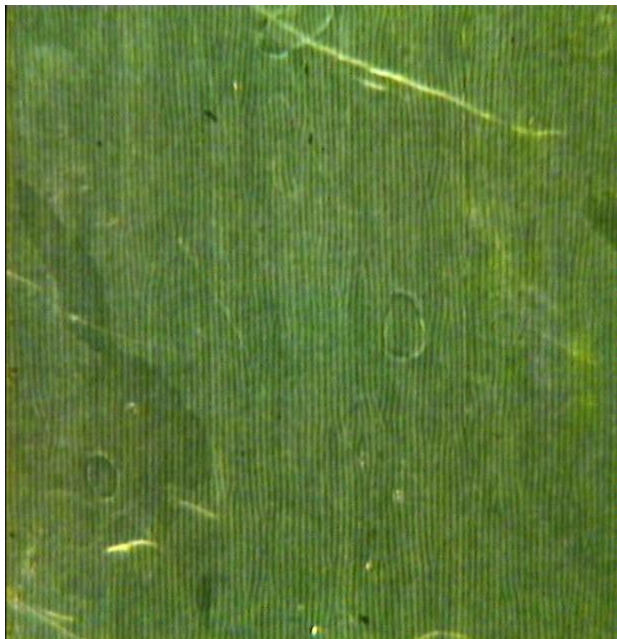
Чувствителността на предложения нов метод е илюстрирана на Фигура 46. Беше определена стойността на отношението $K_{22}/K_{11} = 0.8$, която е в съгласие с измереното от Блинов [162], [163].



Фигура 47. Флексоелектрични домени получени при възбуждане с постоянно напрежение в поляризирана светлина, при леко разкръстени поляризатори: $U_c = 20 V_{dc}$. Виждат се много дефекти.

Ефекта от ориентиращото влияние на променливото електрично поле води до допълнително подравняване на надлъжните домени, отстраняване на дефекти и намаляване на периода (сравни домениите, показани на Фигура 47 и Фигура 48). Както се вижда, дори напрежение от $15 V_{ac}$ е достатъчно, за да

промени значително подравняването на флексоелектричните домени.



Фигура 48. Същите флексоелектрични домени при едновременно действие на постоянно напрежение $U_c = 20$ V и променливо напрежение $U_{ac} = 15$ V. Повечето дефекти изчезват. Дългата страна на снимката съответства на 1057 μm .

Изводи и заключения

Предложен е нов метод за измерване на важни материални константи на нематични течни кристали, формиращи надлъжни флексоелектрични домени. Получен е режим на променлива решетка без дефекти, който би могъл да се ползва за ЕО приложения.

5.3. Изследване на праговете характеристики на надлъжни флексоелектрични домени в хомогенно електрично поле за случая на анизотропна еластичност. Сравняване на теоретични и експериментални резултати получени за пръчковидни и банановидни нематичи [164].

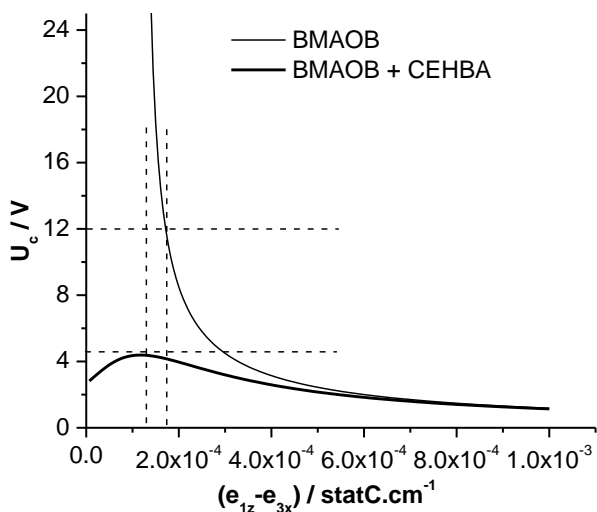
Използвайки изразите (16) и (17), ние разширихме изследването с числено моделиране на плоски нематични слоеве подложени на действието на хомогенно флексоелектрично деформиращо постоянно електрично поле за случая на анизотропна еластичност ($K_{11} \neq K_{22}$) с разглеждане на отрицателна и положителна диелектрична анизотропия. Получените графични корелации позволяват да бъдат подбирани стойности на физични параметри, които могат да подобрят работата на устройства, експлоатиращи флексоелектричество в нематичи.

Изследвани са праговете характеристики U_c и q_c , като функции на параметъра μ и $(e_{1z}-e_{3x})$. Получените числени резултати бяха приложени към флексоелектрични домени, образувани в каламитния нематик ВМАОВ с цел да се определи модулът от разликата на флексоелектричните коефициенти на скосяване и огъване: $|e_{1z}-e_{3x}|$. Сравняването на получените стойности от кривите за U_c и q_c , показва много висока точност, а големината им е близка до стойностите получени от Varnik et al. [151]. Допълнително са анализирани два други експериментални резултата: за каламитен нематик с положителна диелектрична анизотропия и нематик от типа „bent-core“ с голяма отрицателна диелектрична анизотропия.

Появата на флексоелектричните домени в нематика ВМАОВ настъпва при прагово напрежение $U_c \sim 12V$. Използвана е клиновидна клетка, а наблюдения на флексоелектрични домени извършени при дебелини между 8 и 10 μm . Експерименталните данни за нематика ВМАОВ: $K_{11}=6.9 \times 10^{-7} dyn$, $K_{22}= 5.5 \times 10^{-7} dyn$, $\Delta\epsilon=-0.25$ са взети от [162], [163]. Сравняването на теоретичните прагови стойности (плътната крива на Фигура 49 за U_c) с експерименталните резултати ($U_c=12V$) дава стойност за $(e_{1z}-e_{3x}) \cong 1.75 \times 10^{-4} statC/cm$ при дебелина 8 μm . Получената стойност

за $(e_{1z}-e_{3x})$ почти съвпада с получената от Varnik et al. [151]: 1.8×10^{-4} statC/cm. Разликата се дължи на малката разлика в анизотропията на еластичните константи спрямо средната стойност $\bar{K} : 6.5 \times 10^{-7}$ dyn [151].

Като втори пример, беше изследван каламитен нематик с положителна диелектрична анизотропия (виж [151]). Използвана е смес от ВМАОВ с добавка на няколко тегловни процента от СЕНВА (p-цианофенил естер на p-хептилбензоена киселина с $\Delta\varepsilon=+29$ at 25°C). Използвайки Фигура 3 от [151], вземем стойностите $\Delta\varepsilon=+0.4$, $d=11.7 \mu\text{m}$, $(\lambda_c/2)=20.5 \mu\text{m}$, $U_c=4.8\text{V}$, които са съществени за сместа. Ние приемаме, че малкото количество СЕНВА не може да промени значително стойността на еластичните константи и флексоелектричните коефициенти. То обаче променя знака на диелектричната анизотропия $\Delta\varepsilon$, което води до драстична промяна в кривата, показана на Фигура 49. По

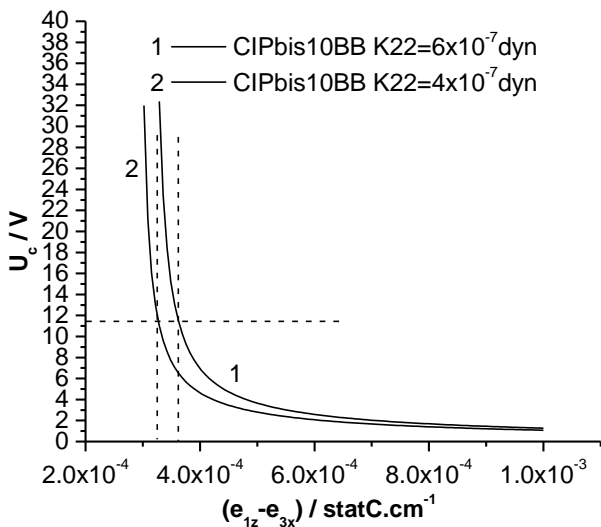


Фигура 49. Определяне на $(e_{1z}-e_{3x})$ за каламитните нематици ВМАОВ и ВМАОВ + СЕНВА (виж [151], [162], [163]) чрез сравняване на праговото напрежение U_c ($U_c=12\text{V}$ за ВМАОВ и $U_c=4.8\text{V}$ за ВМАОВ+СЕНВА) с теоретичните стойности на праговото напрежение, изобразени с плътни криви.

същество, се наблюдава малка промяна в стойността на $(e_{1z}-e_{3x})$ след сравняване на данните за чист ВМАОВ и сместа от ВМАОВ и СЕНВА.

Като друга илюстрация на нашия анализ, ние взехме данни за формиране на флексоелектрични домени в „bent-core“ нематика: CIPbis10BB (виж в [165] фигура 5a ($d = 15 \mu\text{m}$, $T = 75^\circ\text{C}$) и фигура 6a (екстраполирахме средната крива за $T = 75^\circ\text{C}$ до началото ($f = 0$), като по този начин бе изчислен $U_c=11.5\text{V}$)). Резултатите са показани на Фигура 50 за две стойности на $K_{22}=6 \times 10^{-7}\text{dyn}$ and $K_{22}=4 \times 10^{-7}\text{dyn}$ and $K_{11}=2.23 \times 10^{-7}\text{dyn}$, $\Delta\varepsilon=-1.65$. За нематика CIPbis10BB бе намерено, че:

$$3.1 \times 10^{-4} \text{statC/cm} \leq |e_{1z}-e_{3x}| \leq 3.6 \times 10^{-4} \text{statC/cm} \quad (20)$$



Фигура 50. Определяне на големината на $(e_{1z}-e_{3x})$ за „bent core нематика“ CIPbis10BB при две стойности на K_{22} : $6 \times 10^{-7}\text{dyn}$ and $4 \times 10^{-7}\text{dyn}$ (виж [165]). Сравнени са експериментално определената стойност на $U_c=11.5\text{V}$ за флексоелектричните домени ($d=15 \times 10^{-4}\text{cm}$) с теоретичните стойности на праговото напрежение, представени чрез пълтна крива, $T = 75^\circ\text{C}$.

Сравняването на средната стойност за $(\epsilon_{1z}-\epsilon_{3x})$ (виж (20)) с тази, измерена от Van Le $1.8 \times 10^{-4} \text{ statC/cm}$ [166] показва, че разликата е по-малка от два пъти.

Изводи и заключения

Развита е нова методика за характеризирание на нематици, формиращи флексоелектрични домени. Методиката е ефективна както за пръчковидни, така и за банановидни течни кристали в широк обхват от стойности на диелектричната анизотропия.

Глава 6

Фотофлексоелектричество на нематични смеси гост-домакин, характеризиращи се с оптична степен на свобода. Електро-оптични свойства на наноструктурирани фотоактивни нематични слоеве.

6.1. Фотофлексоелектрични ефекти в изправен нематичен слой на смес от типа гост-домакин [167].

Флексоелектричестото в течните кристали свързва техните механични и електрически степени на свобода. Във фотоактивните течнокристални материали съществува и трета, оптична степен на свобода. Комбинираният ефект на тези три степени на свобода е демонстриран в нематик от типа гост-домакин в [168]. В нематична смес на багрило в режим на флексоелектрично усукване на хибридно ориентиран нематичен слой е намерена зависимост на флексоелектричната поляризация от осветяването с UV светлина. По този начин бе установено влиянието на светлината върху обратния флексоелектричен ефект в хибридни течнокристални материали. Разликата между тъмния и светлия флексоелектричен отклик (т.е. деформацията на кривината, предизвикана от електрично поле) в такива материали позволява този ефект да се разглежда като проява на явлението фотофлексоелектричество, т.е. като обратен фотофлексоелектричен ефект в ТК система с 3 обобщени степени на свобода [47].

Ние изследвахме фотофлексоелектричен ефект в хомеотропни нематични слоеве от смес от MBVA с азо-багрило D1 при приложено хоризонтално електрично поле и осветяване с UV светлина. Получено е 10% обратимо нарастване на флексоелектричния отклик (т.е. нарастването на интензитета на преминалата светлина при кръстосани поляризатори в резултат на електрично поле в плоскостта на слоя). При еpi-осветяване с UV, ефектът има времена на релаксация от порядъка на 15s. Зависимостта на флексоелектричния отклик от постоянното напрежение следва зависимостта, предсказана от теорията, както

за случая с осветяване, така и за случая без осветяване. Регистрирано е също така и усилване на амплитудата на флексоосцилациите (възбудени с променливо напрежение) при осветяване с UV светлина.

В изследването е приложена класическа флексоелектрична геометрия, т.е. огъване на хомеотропен нематичен слой чрез хоризонтално електрично поле, постоянно [22] или променливо [31]. Разтвореното фотохромно багрило в нематика ни дава възможност да моделираме светлинно както обемните, така и повърхностните флексоелектрични свойства на слоеве. 1%wt смес на MBVA с азо-багрилото D1 беше използвана, за да изследваме фото-флексоелектричното поведение при осветяване с UV светлина. Абсорбцията на светлината от азо-багрилото D1 се дължи на азо-връзка, представляваща фоточувствителен хромофор. При UV осветяване молекулите на D1 изомеризират от транс- до цис-изомери, имащи изразена банановидна форма. Тази промяна на формата по принцип би могла да промени флексоелектричния коефициент на огъване e_{3x} на сместа MBVA/D1, също така и надлъжният диполен момент на повърхностно адсорбираните D1 молекули, т.е. стойността на повърхностната поляризация m_p . Съгласно теорията [24], [31]] алгебричната сума на тези два коефициента управлява големината на флексоелектричното огъване. Нещо повече, силата на закотвяне също би могла да бъде повлияна от осветяването с UV.

За статичните флексоелектрични измервания ние прилагаме постоянно електрично поле, създаващо статична деформация на огъване. Интензитета на преминалата светлина може да бъде пресметнат от: $I=I_0 \sin^2(\delta/2)$ чрез използване на израз за разликата в оптичните пътища δ спрямо електричното поле (y -е (36) в [24]). За малки стойности на δ интензитета е пропорционален на четвъртата степен на E_0 и на четвъртата степен на сумата ($e_{3x} + m_p$):

$$I = \frac{I_0}{4} \left[\frac{2\pi n_o}{\lambda} \left(1 - \frac{n_o^2}{n_e^2} \right) \right]^2 \left(\frac{e_{3x} + m_p}{K_{33}} \right)^4 E_0^4 \frac{d^6}{(1+d/2b)^4}, \quad (21)$$

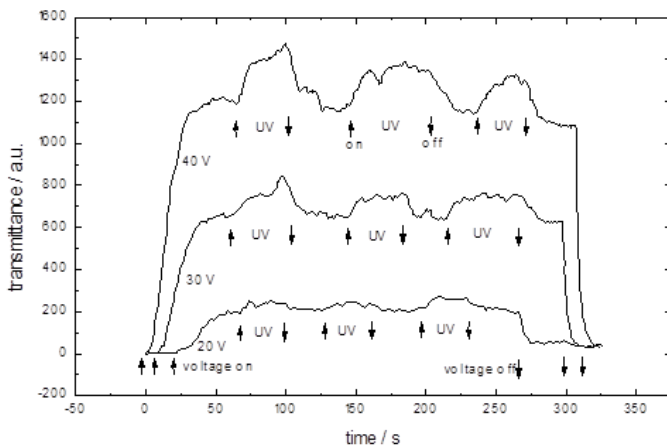
където I_o е интензитета на падащата светлина с дължина на вълната λ , n_o и n_e са обикновения и необикновения коефициент на пречупване, K_{33} е еластичната константа на огъване, d е дебелината на слоя, а $b = K_{33}/W_s$ е екстраполационната дължина на повърхностното закотвяне.

Динамичната проява на фотофлексоелектричеството в сместа MBVA/D1 беше изследвана с метода на флексоелектричната спектроскопия [31]. Изразът за първата хармонична на интензитета на модулираната светлина е [32] (за $b \rightarrow \infty$):

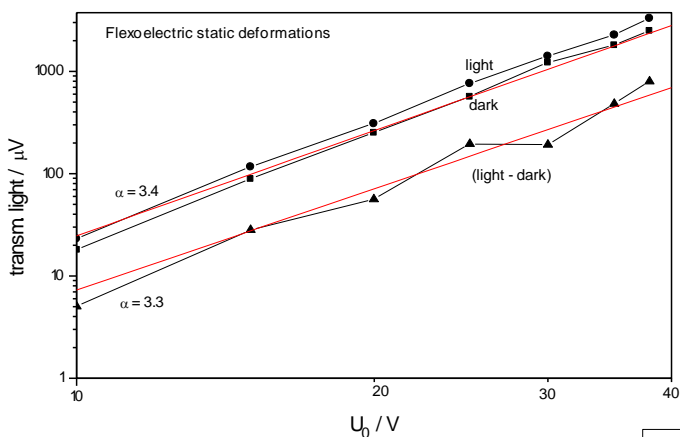
$$I_{\omega} = \frac{I_0}{4} \left[\frac{2\pi n_o}{\lambda} \left(\frac{n_o^2}{n_e^2} \right) \right]^2 \frac{(e_{3x} + m_p)^4 d^4 E_0^3}{6K_{33}^3 \gamma_1^* \omega} E_1 \sin \omega t, \quad (22)$$

където γ_1^* е ротационният вискозитет на нематика коригиран за обратен поток, E_1 и ω са амплитудата и ъгловата честота на променливото поле. I_{ω} е пропорционален на третата степен на отместващото постоянно поле E_0 и може по този начин да бъде многократно усилен. Той отново зависи от 4-тата степен на $(e_{3x} + m_p)$.

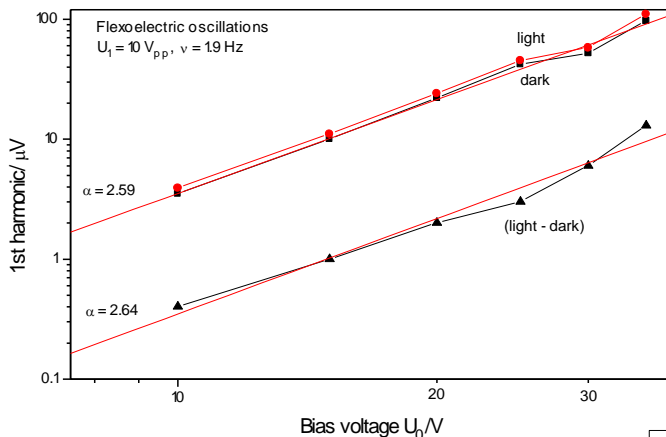
Фигура 51 показва времевата зависимост на фотофлексоотклика при включване и изключване на UV светлината за напреженията 20V, 30V и 40V. Регистриран е от 14 до 18% обратимо нарастване при включване и изключване на UV –то по отношение на нивото на тъмно. Времената на релаксация са от порядъка на 15 секунди. Измерванията на флексоотклика, когато се е наситил, е показано на Фигура 52 преди и след осветяването с UV. Наклоните на кривите показаха явна линейна зависимост. Стойността на наклона на кривите както с осветяване и без осветяване, така и за тяхната разлика показаха стойности, близки до теоретично очакваната стойност 4 (уравнение (21)), което е доказателство, че полученият отклик има флексоелектричен произход. Фигура 53 показва зависимостта на амплитудата на флексоосцилациите, възбудени с много ниско честотно променливо поле (1.9 Hz, 10V_{pp}) спрямо постоянното



Фигура 51. Интензитетът на преминалата светлина през хомеотропен слой от MBVA/D1 за 1%D1, дебелина 100 μ m, при различни електрични полета в плоскостта на слоя ($E=U/l$, където U е приложеното напрежение, а l е междуелектродното разстояние, 2mm) и при фокусирано ери-осветяване със UV (140 μ W). Със стрелки са отбелязани моментите на включване и изключване на UV-то.



Фигура 52. Графика на интензитета на преминалата светлината спрямо постоянното напрежение при непрекъснато UV осветяване (светло) и без него (тъмно) в двойнологаритмичен мащаб. Другите условия са както на Фигура 51. Посочени са също наклоните на явните линейни приближения.



Фигура 53. Графика на амплитудата на интензитета на 1-вата хармонична на преминалата светлина през осцилиращ хомеотропен слой спрямо отместващото постоянно напрежение при непрекъснато UV осветяване (светло) и без него (тъмно) в двойнологаритмичен мащаб. Посочени са и наклоните на явните линейни приближения. Флексоосцилациите бяха възбудени с 1.9 Hz, 10 V_{pp} променливо напрежение, също използвано за синхронизация на lock-in усилвателя.

поле на отместване с и без UV осветяване. И в този случай стойностите на наклоните бяха близки до теоретично очакваната стойност 3 (уравнение (21)). Тъй като молекулите на D1 са бифилни, те реагират по специфичен начин със стъклената повърхност, което води до появата на повърхностна поляризация. Имайки предвид това, транс-цис изомеризацията би могла да промени (намали) надлъжния диполен момент на повърхностно абсорбираното багрило. Това ни дава възможност да обясним произходът на относително силния (~10%) фотофлексоефект, въпреки ниската концентрация на багрилото (1%): повърхностните слоеве вероятно са обогатени с интеркалирани D1 молекули до много по-голяма степен, отколкото е обема в резултат на силната тенденция на багрилото да се адсорбира върху стъклото (формирайки смесени монослое D1/СТАВ, които имат значителна конформационна свобода).

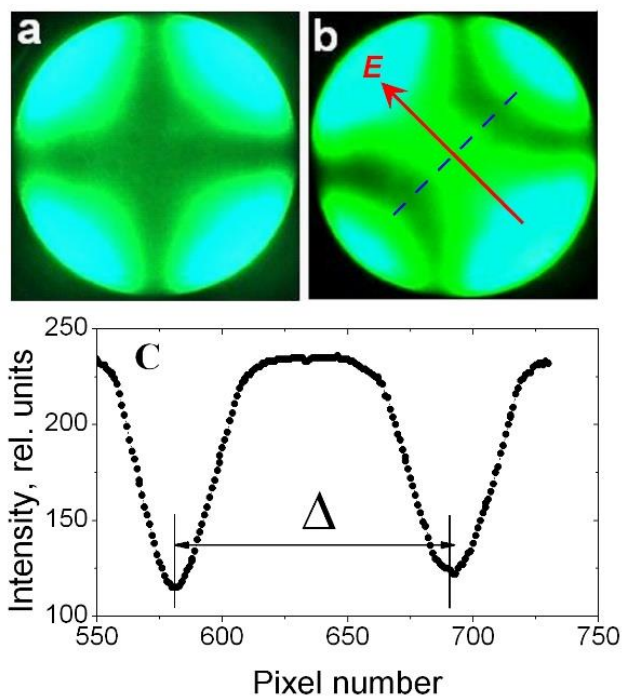
Изводи и заключения

Намерено е около 10%, обратимо нарастване на флексоотклика (т.е. нарастване на интензитета на преминалата светлина през кръстосани поляризатори, дължащо се на електрично поле в плоскостта на слоя) при еrі-UV-осветление, с времена на релаксация от порядъка на 15 s. Зависимостите както на тъмния, така и на светлия флексоотклик от постоянното напрежение следваха предвижданията на теорията.

6.2. Коноскопични изследвания потвърждаващи фото-индуцирания флексоелектричен ефект в хомеотропни нематични слоеве с добавка на азо-съединения под въздействие на UV светлина [169].

Коноскопията е удобна и мощна оптична техника за проверка на хомеотропното закотвяне и за определяне на огъването на полето на директора в хомеотропни нематични ТК структури. Напоследък този метод успешно се използва при изучаване на смеси от азо- багрила и ТК-ли [170, Ch. 4.5], [171], [172]. В този раздел, ние представяме експериментални резултати за фотофлексоелектричен ефект, предизвикан от UV светлина, в хомеотропен нематичен слой, подложен на електрично поле ортогонално на директора. Ефектът се индуцира от осветяване с UV светлина при 365 nm и е изследван чрез коноскопия. Изследвано е влиянието както на големината на електричното поле, приложеното в равнината на слоя, така и на интензитета на облъчването с UV светлина върху фотофлексоелектричния отклик на две смеси гост-домакин. Бяха изследвани две системи гост-домакин, приготвени чрез смесване на нематичен течен кристал SM80 и фотохромни ТК-ни материали, съдържащи азобензен: EPH и UI-147, характеризиращи се с надлъжна молекулна асиметрия. ТК SM80 се използва като матрица-домакин, тъй като това съединение не е UV чувствително и има отрицателна диелектрична анизотропия. Двете фотохромни

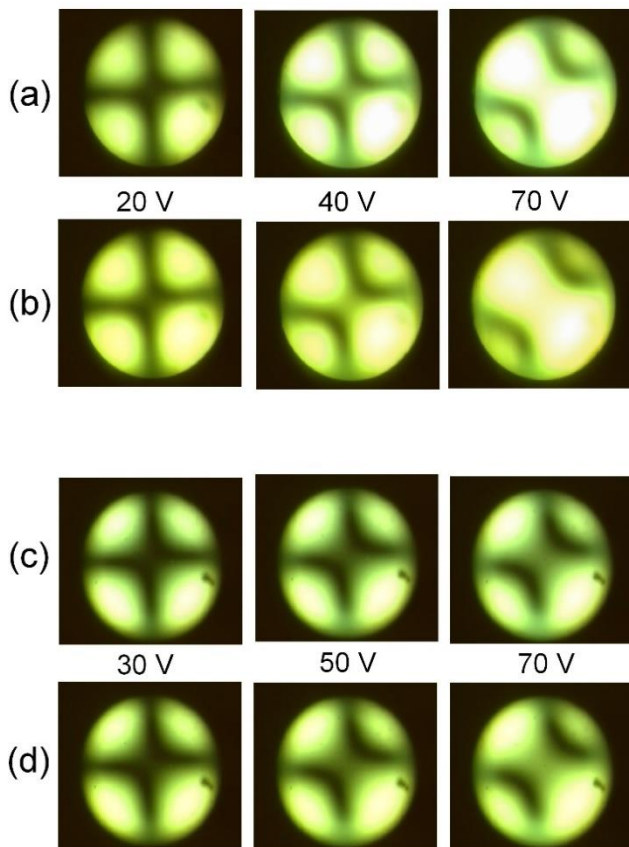
азобензолни течнокристални съединения бяха избрани, вземайки в предвид тяхната надлъжна молекулна асиметрия.



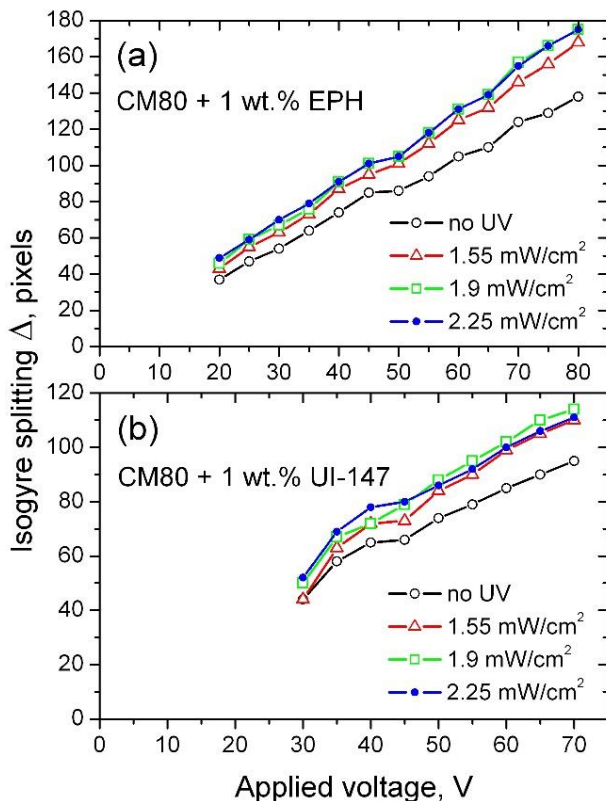
Фигура 54. Коноскопични изображения, илюстриращи ефекта на флексоелектричното огъване в хомеотропен слой: (а) без електрическо поле; б) слой е подложен на електрично поле E , насочено ортогонално спрямо директора; в) профилът на интензитета, измерен по пунктираната линия от снимка (б).

При ортоскопично осветление (успореден сноп) и кръстосани поляризатори $P \perp A$, в началното състояние на изключено поле, светлината се гаси при всички ъгли на въртене на пробите, а коноскопията на конвергиран оптичен сноп показва „едноосен“ кръст (Фигура 54 (а)). Прилагайки малко постоянно електрично поле E в плоскостта на слоя, поставен между диагонално кръстосани поляризатори $P(45^\circ)/A(135^\circ)$, се наблюдава

хомогенно двойно лъчепречупване с максимално пропускане. В съответствие, коноскопичните наблюдения (Фигура 54 (b)) показва разцепване на изогирите (Δ), което е мярка за ефекта на флексоелектричното огъване. Като пример, на Фигура 54 (c) е представена графика на профила на интензитета, измерен в този



Фигура 55. Коноскопични изображения на смеси от SM80 с 1 тегловен % EPH (a, b) и SM80 с 1 тегловен % UI-147 (c, d) при увеличаване на електричното поле: (a, c) без осветяване с UV светлина; (b, d) при UV светлина ($\lambda = 365 \text{ nm}$) с интензитет $1,9 \text{ mW} / \text{cm}^2$.



Фигура 56. Разделянето на изогирите (Δ) за смеси от CM80 с 1 тегл.% EPH (a) и CM80 с 1 тегл.% UI-147 (b) като функция на приложеното постоянно напрежение, при осветяване с UV светлина ($\lambda = 365$ nm), за три стойности на интензитета на светлината.

случай. Фигура 55 показва изображения на коноскопична интерференция от хомеотропни нематични слоеве на двете изследвани смеси, подложени на постоянно електрично поле и UV-осветление. На снимките ясно се вижда разцепването на кръстовете на гасене в резултат на флексоелектричното огъване на нематичния слой при приложено електрично поле.

Фигура 56 показва разделянето Δ между двете изогири за двете смеси. То е получено от профилите на интензитета, който е

измерен от микрографиите, направени последователно, променяйки големината на приложеното електрично поле. Вижда се, че Δ нараства (прогресивно разделяне на кръста на гасене) при увеличаване на напрежението. Това е в съответствие с теорията за флексоелектричния ефект [24]. Според [21], при слабо закотвяне се получава кривина (първата производна на зависимия от електричното поле ъгъл, θ на нематичния директор спрямо Z) се описва от:

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{(e_{3x} + m_p)E}{K_{33}}, \quad (23)$$

където e_{3x} е флексоелектричния коефициент на огъване, m_p е повърхностната поляризация и K_{33} е еластичната константа на огъване на нематика. За случай, при който имаме еднакво закотвяне при двете граници на нематичния слой, този израз означава, че кривината представлява еднородна деформация на огъване, пропорционална на E . В резултат на това получената деформация на огъване на полето на молекулния директор създава макроскопична оптична ос в образците по направление на E . Колкото по-силно е полето, толкова по-изразена ще бъде оптичната ос. По този начин, нашите наблюдения са в съответствие с аналогично изследване на коноскопия в набор от натрупани пластинки от едноосен кристал [173], [174].

Разгледано в ъглови единици, разделянето Δ би трябвало да се доближава до (да бъде по-малко или равно на) разликата на двата гранични ъгъла, т.е. стойността, получена от уравнение (23) умножена по дебелината на слоя. Тази разлика е мярка за индуцираното от полето двойнолъчепречупване на слоя. Ако си представим слоя разделен на две хоризонтални части, които са хомогенно наклонени в различни посоки, горепосочената разлика е равна на ъгъла между оптичните оси на двете части. По този начин, разделянето на изогирите Δ би трябвало да бъде свързано линейно с E . Действително такова поведение се наблюдава за експерименталните данни от Фигура 56. Също така двете зависимости трябва да включват и нулевата точка (по-ясно това се вижда на Фигура 56 (а)).

Вземайки предвид уравнение (23), усилването на кривината на фотоиндуцираната нематична деформация на огъване може да бъде свързано с изменение или на флексокоэффициента на огъване e_{3x} , или на повърхностната поляризация m_p . При осветяване с UV светлина, фотохромната подсистема в изследваните смеси гост-домакин претърпява трансформация от транс-конформери (с пръчковидни форми) в цис форми, които имат ясно изразена банановидна форма. Благодарение на тази промяна в геометрията, и следващата от това промяна в ориентацията на гостуващите молекули в матрицата на домакина CM80, флексокоэффициентът на огъване e_{3x} на смесите гост-домакин също се променя. Тази фото-модификация се отразява пряко в коноскопичния отклик на образците.

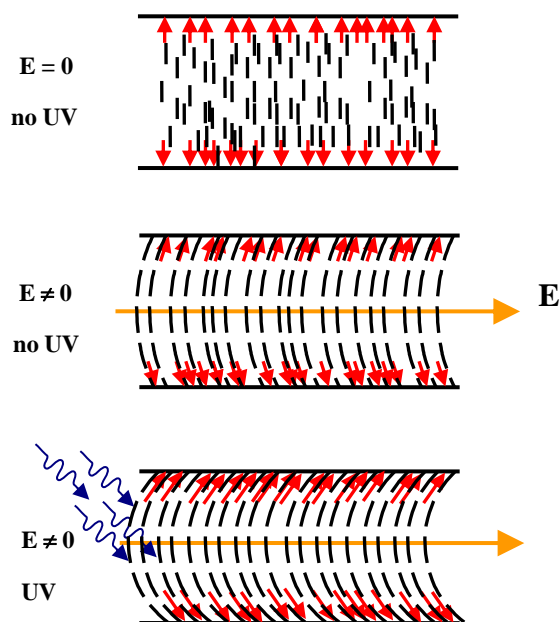
Изводи и заключения

Резултатите, получени чрез дигитална оптична техника за коноскопия, свидетелстват за флексоелектрически ефект индуциран от UV светлина в смеси, управлявани чрез фотоизомеризация *trans-cis* на азобензоновата добавка, притежаваща асиметрична молекулна структура. При непрекъснато UV облъчване се получава фотоизомеризация на фотохромните молекули, което води до усилване на флексоелектричния отклик в смесите гост-домакин.

6.3. Нови фотоактивни нематици от типа гост-домакин проявяващи фотофлексоелектричество [175], [176].

В този раздел са представени нови резултати от изследването на нематични системи от типа гост-домакин, притежаващи оптична степен на свобода, произтичаща от *trans-cis* фотоизомеризация на единична или двойна азо-връзки на гост мезогените, за които е характерно наличие или отсъствие на надлъжен диполен момент. Изследвани са хомеотропни нематични слоеве в хоризонтално електрично поле, подложени

на осветяване с UV или бяла светлина. Намерено е значително нарастване на флексо-електрооптичния ефект, за случая на гост молекули с надлъжен диполен момент. Този ефект е напълно обратим. Разликата във флексоелектричния отклик (тоест електрически индуцираната деформация) при фоточувствителните течнокристални материали, когато са и когато не са облъчени с UV светлина, ни позволява да разглеждаме този ефект като друга проява на флексоелектричеството, т.е. като обратен



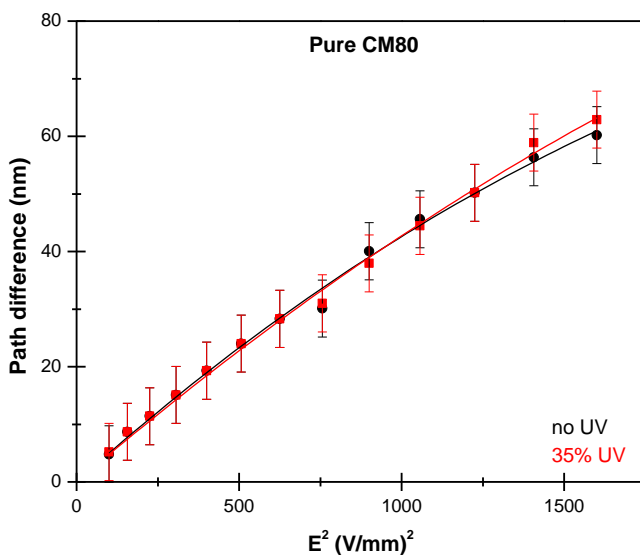
фотофлексоелектричен ефект в течнокристална система с три генерализирани степени на свобода [47].

Фигура 57. Флексоелектрични деформации на хомеотропен нематичен слой ($E=0$ без UV) при действие на електрично поле в плоскостта на слоя и осветяване с UV. Отбелязано е изменението на повърхностната поляризация при осветяване с UV (червените стрелки).

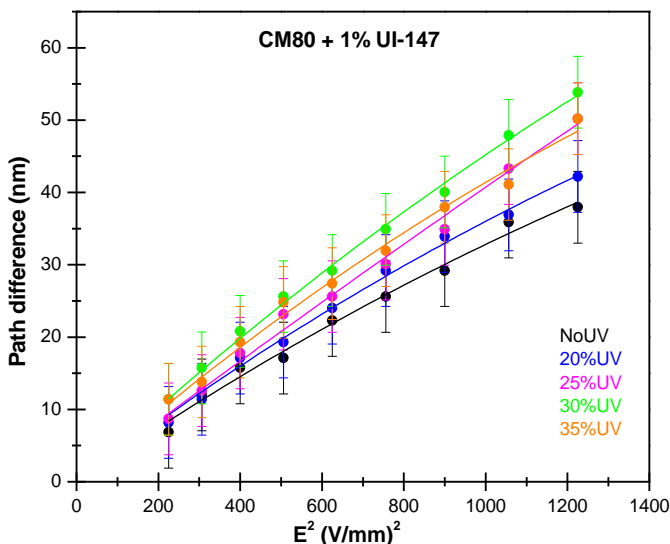
На Фигура 57 е представено огъване на хомеотропен слой при прилагане на dc електрично поле E перпендикулярно на

нематичния директор. Както беше отбелязано по-горе, това огъване поражда разлика в оптичните пътища на преминаващата през слоя светлина, като Δl е пропорционално на втората степен на E и на втората степен на сумата $(e_{3x} + m_p)/K_{33}$, където e_{3x} е флексокоэффициента на огъване, m_p е повърхностната поляризация и K_{33} еластичната константа на огъване (виж уравнение (4)).

Нечувствителната към UV нематична фаза на CM80 беше използвана като матрица-домакин. Три различни съединения на базата на азобензена, обозначени ЕРН, UI-147 и UI-34 и проявяващи нематична мезофаза, бяха използвани като фотохромни гост системи Фигура 9. Концентрацията на гост-съединенията се поддържа ниска, 1 тегл.%, за да се избегне нежелано поглъщане на светлина, като в същото време тя е достатъчна за да позволи модулиране, както на обемните, така и на повърхностните флексоелектрични свойства на нематичния слой. Флексоелектричното огъване на пробите беше изследвано в преминала светлина чрез измерване на разликата в оптичния път с помощта на поляризационен оптичен микроскоп и 5λ компенсатор на Берек (виж глава 1).



Фигура 58. Зависимостта на флексоелектрично-индуцираното двойно лъчепречупване от квадрата на електричното поле не показва разлика между случаите с UV и без UV, за домакина CM80.

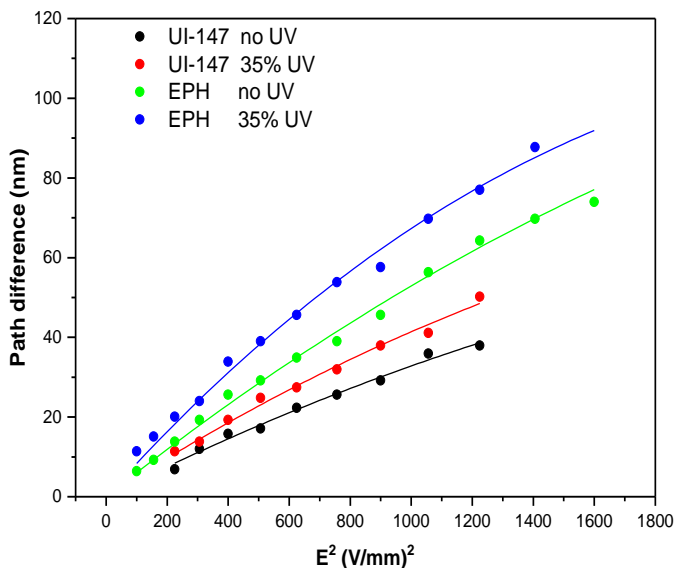


Фигура 59. Флексоелектрично индуцирано двойно лъчепречупване за CM80 +1%UI-147 спрямо квадрата на електричното поле при нарастваща мощност на осветяването с UV.

На Фигура 58 е представена флексоелектричната разлика в оптичните пътища спрямо квадрата на електричното поле за чисто CM 80. Видът на кривите се отклонява от правата линия, съгласно теорията за отрицателна диелектрична анизотропия (уравнения (2) и (3)). Не се наблюдава никакво влияние от осветяването с UV. Фигура 59 показва влиянието на осветяването с UV върху фотофлексоэффекта при нарастваща мощност на осветяване за UI-147. За двете гост-вещества се наблюдава насищане при около 30% UV. Фотоелектричният ефект в двете смеси UI-147 и EPH е сравнен на

Фигура 60 и показва 40% фотоиндуцирано нарастване спрямо отклика на тъмно за 34 V/mm. В същото време, Фигура 61

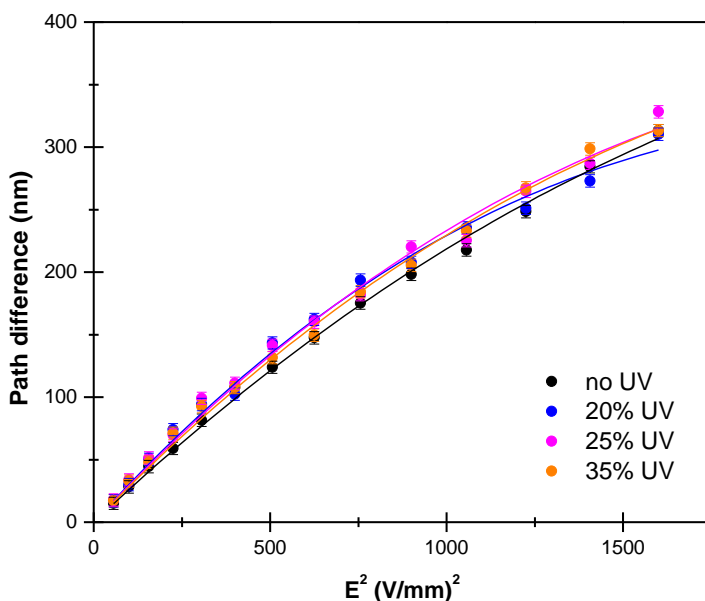
показва много малък UV ефект при симетричното съединение с две азо-връзки UI-34. При UV осветяване гост-молекулите изомеризират от транс в цис конформери, като последните отново има изразена банановидна форма. Тази промяна във формата би могла да промени флексо-



Фигура 60. Сравнение на флексоелектрично-индуцираното двойно лъчепречупване за две смеси при една и съща UV мощност.

електричния коефициент на огъване e_{3x} на сместа, както и надлъжния диполен момент на повърхностно адсорбираните гост молекули (Фигура 9 и Фигура 57) и на свой ред да промени стойността на повърхностната поляризация m_p . Както бе отбелязано по-горе, съгласно теорията, алгебричната сума на тези два коефициента определя големината на флексоелектричното огъване. За случая на симетричната молекула UI-34, ясно се вижда отсъствие на повърхностна поляризация. Ето защо изключително слабият ефект, който се наблюдава на Фигура 61 може да се дължи на вариации единствено в обема.

Противно на това, наличието на полярна-неполярна асиметрия при молекулните краища, както е при ЕРН и UI-147, лесно би провокирало повече от 1000 пъти нарастване на повърхностната концентрация на униполярно ориентирани молекули-гост (в сравнение с тяхната малка обемна концентрация), правейки члена m_p сравним с e_{3x} . Ето защо, даже при малко намаляване на надлъжния дипол при преминаване от trans към cis конформер[167], то ще бъде усилено и ще създаде наблюдаваното нарастване на флексоелектричното огъване, при условие че и двата члена са с обратни знаци.



Фигура 61. Флексоелектрично-индуцирано двойно лъчепречупване за CM 80 +1% UI-34 спрямо квадрата на електричното поле при нарастваща мощност на осветяването с UV.

Изводи и заключения

Получените резултати потвърждават експериментално хипотезата за молекулната природа на фотофлексоэффекта в хомеотропни нематози, предложена по-рано раздел 6.1 [167].

Направено е заключение за решаващата роля на повърхностно адсорбирания слой от полярни азосъединения за фотоиндуцираното обратимо усилване на флексоелектричния ефект. На базата на тези нови нематичи от типа гост-домакин могат да бъдат конструирани нови типове опто-оптични и електро-оптични превключватели, използващи фотофлексоелектричния ефект.

Изводи и заключения (по дисертацията)

Посредством изследване на комплексни среди с нематична течнокристална организация бяха задълбочени знанията по флексоелектричество в термотропни нематични течни кристали и бяха разкрити нови флексо-електро-оптични ефекти:

1. Експерименталните резултати за повърхностната дисипация на енергията в хомеотропни нематичи демонстрираха съгласие с опростената теория в случаите на минимално количество на сърфактанта или при омреждане на ориентирация слой върху стъклени подложки. В същото време те показаха несъответствие за случаите на излишък от мономерен сърфактант (DLPC). Беше тествана идеята, че това несъответствие може да се дължи на десорбция на мономер и до създаване на приповърхностен градиент близо до стените на клетката. Вземайки предвид пространствения градиент на концентрацията на сърфактанта, беше приложена разширена теория, включваща пространствени вариации на материалните параметри близо до повърхността. Съпоставянето на теорията с експериментите разкри важността на приноса, който има този градиент, както и съществуването на един нов тип на обемния флексоелектричен въртящ момент, който се дължи на пространствената вариация на флексоелектричния коефициент. Обърнато е специално внимание на това, че десорбцията на сърфактанти е често срещана ситуация в практиката при случаите на изследване на хомеотропни слоеве и е от изключителна важност тя да бъде разглеждана, когато се търсят достоверни стойности на

повърхностните параметри. Използването на разширена теория позволява да бъде разкрита структурата на десорбиран слой от ориентант в хомеотропни немативи. Дебелината на този слой зависи от типа на ориентанта и може да нараства с температурата (DLPC) или да остава по същество константа (chromolan). Флексокоэффициентът на повърхностния слой е по-малък от стойността му за несмутения обемен нематик за изследваните ориентанти. За първи път е разкрита температурната зависимост на повърхностния вискозитет.

2. Наблюдавано е флексоелектричество във вещество от типа “лястовича опашка”, разтворено в ВМАОВ. Измерена е разликата във флексоелектричните коефициенти по метода на формирането на надлъжни домени. Разликата $|e^*|$ показва забележимо нарастване дори при относително малки стойности на концентрацията на “лястовича опашка”. Това нарастване е приписано на голямата стерична асиметрия на молекулите “лястовича опашка”.

3. Анализирани са деформациите на флексоелектричното огъване на хомеотропен слой в резултат на прилагане на електрично поле в плоскостта на слоя за два банановидни нематика с противоположен знак за диелектричната анизотропия. Чрез едновременно прилагане на постоянно и променливо електрични полета, е постигнато диелектрично потискане на флексоелектричното огъване в мезоген с $\Delta\epsilon < 0$ и гасене на повърхностната полярна нестабилност в мезоген с $\Delta\epsilon > 0$; по този начин беше получена стойността на енергията на закотвяне, необходима за изчисляването на флексокоэффициентите. От страна на теорията, за да бъдат анализирани резултатите от деформациите, получени при значителни диелектрични ефекти и ефекти на закотвяне беше направено разширение на теорията на Хелфрив, вземайки предвид ефекта от деформации от по-висок порядък. Това даде възможност да бъде определен също така и коефициента на скосяване e_{1z} . Беше намерено, че двете флексоелектрични константи имат стойности от порядъка на класическите. Тези резултати са от важно значение, имайки предвид резултатите, съобщени от други автори за наличието на гигантско флексоелектрично огъване, намерено при подобен тип

bent-core мезогени. Направен е опит да бъде обяснено това противоречие с помощта на модел от неполярни клъстери с квадруполно флексоелектричество

4. Изяснена е ролята на покритите с полимер златни наносфери (AuNPs), диспергирани в нематика 5CB, които усилват многократно разсейването на кохерентна светлина и по този начин проявяват силен ефект на редуциране на интензитета на преминалата светлина при прилагане на постоянно напрежение към смес от 5CB с 0.5wt.% AuNPs частици. Нашите експериментални доказателства ясно показват, че AuNPs внасят нано-смушаване в нематичното подреждане на 5CB и възпрепятстват формирането на стационарни флексодомени поради обирането на свободните йони. Последното отслабва флексодеформациите, с което не могат да бъдат получени стационарни надлъжни флексодомени в AuNPs/5CB нано-композита при прилагане на постоянно електрично поле.

5. При едновременно прилагане на постоянно и променливо електрични полета върху надлъжни флексоелектрични домени в нематични слоеве от ВМАОВ, значително се подобрява подреждането на домените и се премахват дефектите. Сравняването на експерименталните данни с теоретичните криви, ясно показва, че кривите за праговото напрежение като функция на променливото напрежение и техния период като функция на постоянното напрежение са линейни, когато електричното поле е хомогенно, и са не линейни, когато то е нехомогенно.

6. Предложен е нов метод за измерване на важни материални константи на нематични течни кристали, проявяващи надлъжни флексоелектрични домени на Вистин-Пикин-Бобильов. От сравняването на теоретичните и експерименталните резултати беше получено, че флексо-електричният коефициент $|e_{1z} - e_{3x}|$ за течния кристал ВМАОВ е по-голям от досега приемания при стайна температура.

7. Развит е нов метод на Флексо-диелектро-оптичната спектроскопия, който се проявява като мощно средство за охарактеризиране на нанопараметри на напълнени с наночастици нематични системи чрез макроскопични измервания. Системата

нематик-аеросил, която е подложена на пространствени нанограничения показва интересни електрооптични свойства, като например, разширяване на честотния диапазон на втората хармонична на модулираната светлина.

8. Получени са резултати, които експериментално потвърждават хипотезата за молекулната природа на фотофлексоефекта в хомеотропни нематици. На базата на тези нови нематици от типа гост-домакин могат да бъдат конструирани нови типове опто-оптични и електро-оптични превключватели, използващи фотофлексоелектричния ефект.

9. Създадено е ново направление във физиката на течните кристали: Фотофлексоелектричество. Неговото досегашно и последващо развитие ще даде възможност за получаването на нови ефекти и създаването на нови модели в хетерогенни и фотоактивни наноструктурирани течнокристални системи. Това ще разшири нашите познания за влиянието на същинската повърхност на наноструктурите върху оптичните и електро-оптичните свойства на ТК системи. Очакваните резултати от тези изследвания могат да бъдат полезни за практически приложения, като материали за фото-електро-оптиката и фотоника (фотоконтролируеми ЕО превключватели, атенюатори и др.).

Научни приноси

*(цитатите са от „Списък на публикациите по дисертацията“)

1. Развита е експериментална методика на флексоелектричната спектроскопия за изследване повърхностната дисипация на ориентационната енергия. Методиката е обоснована теоретично за случаите с и без молекулна десорбция на ориентиращите гранични слоеве [2, 3, 6, 7, 9].
2. Получено е първото експериментално доказателство за наличието на линеен флексоелектричен отклик в ограничени полимерно-диспергирани нематични течни кристали (PDLC) получени по метода на фазовото разделяне, чрез фотополимеризация. Наблюдавано е възникването на дълбоки минимума в интензитета на разсеяната напред светлина, които са обяснени с полуколичествен модел [5, 13].
3. Развита е нова методика за получаване на PDLC филми от еднослойно подредени нематични капки с контролирана структура и градиент в размера на течнокристалните капки, използваща гранични ориентиращи повърхности от Тефлон. Направено е охарактеризиране на микроразмерни PDLC филми с линеен градиент, които могат да намерят приложение като селективни филтри на инфразвукови честоти [21, 22].
4. Изучени са експериментално и са обосновани теоретично диелектричните, флексоелектричните и повърхностните свойства на нематични течнокристални системи с молекулни асиметрии от двата типа: „лястовича опашка” и бананоподобни, както и на наноструктурирани нематичи с добавки на наночастици от въглеродни нанотръбички, силикатни и златни наносфери [4, 8, 14, 16, 20, 25].
5. Предложена е нова методика за определяне на повърхностната енергия на закрепване на нематични

течни кристали, чрез прилагане на променливо електрично поле към статични флексоелектрични деформации [16].

6. Предложена е нова макроскопична методика за охарактеризиране на наноструктурирани нематичи използваща флексо-диелектро-оптична спектроскопия. Методиката позволява да бъдат получени характерни наноразмери на смутената и несмутената подсистеми, образувани поради наличието на наночастици. Това допринася за прилагането на течнокристални наноматериали в електро-оптиката и светлинната модулация [24].
7. Предложена е и е развита, експериментално и теоретично, нова методика за пресмятане на флексоелектричните коефициенти и еластичните константи на нематични течни кристали, базирана на решение за праговите параметри на надлъжни флексоелектрични домени, формирани при едновременно действие на постоянно и променливо електрични полета [9, 10, 12, 15, 18].
8. Експериментално са получени периодични надлъжни флексодомени с бездефектна ориентация и поледи контрол на периода им, при едновременно прилагане на постоянно (деформиращо) и променливо (стабилизиращо) електрични полета. Тези структури могат да намерят приложение в изготвянето на пренастройваеми фазови дифракционни решетки [9, 10, 12, 15, 18].
9. Наблюдаван е нов повърхнинен ефект в тънки нематични слоеве “гост-домакин” с добавка на фотоизомеризиращо азосъединение, което се само-организира под формата на адсорбционни нанослоеви върху граничните повърхности на слоя. Ефекта е наречен „фотофлексоелектричество”. Потвърдена е предложената от нас хипотеза за молекулната природа на фотофлексоелектричеството в хомеотропни нематичи [1, 17, 19, 23].

Списък на публикациите по дисертацията

1. **Y. Marinov**, N. Shonova, L. M. Blinov, and A. G. Petrov, *Photoflexoelectric Effects in a Homeotropic Guest-host Nematic*, Europhys. Lett. **41**, 513 – 518 (1998) ISSN: 0295-5075, 1286-4854, IF = 2.162, Q1, 3 цитирания (от които 1 индексирано в Scopus).
2. **Y. Marinov**, N. Shonova, C. Versace, and A. G. Petrov, *Flexoelectric Spectroscopy Measurements of Surface Dissipation of Energy and Surface Viscosity of Weakly Anchored Homeotropic Nematics*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **329**, 533 – 538 (1999) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.531, Q3, 9 цитирания (от които 6 индексирани в Scopus).
3. **Y. Marinov**, N. Shonova, S. Naydenova, and A. G. Petrov, *Surface Dissipation of Energy in Homeotropic Nematic Layers, Weakly Anchored on Various Self-Assembled Substrates*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **351**, 411 – 417 (2000) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.885, Q3, 9 цитирания (от които 6 индексирани в Scopus).
4. **Y. Marinov**, J. Kosmopoulos, W. Weissflog, A. G. Petrov, and D. J. Photinos, *Flexoelectricity of Wedge-Like Molecules in Nematic Mixtures*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **357**, 221 – 228 (2001) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.457, Q3, 7 цитирания (от които 5 индексирани в Scopus).
5. L. Todorova, T. Angelov, **Y. Marinov**, and A. G. Petrov, *Evidence of flexoelectricity in polymer dispersed liquid crystals*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **14** (10), 817 – 818 (2003) ISSN: 0957-4522, 1573-482X, IF = 0.635, Q3, 5 цитирания (от които 4 индексирани в Scopus).
6. S. Ponti, G. Barbero, A. Strigazzi, **Y. Marinov**, and A. G. Petrov, *Surface Energy Dissipation in Homeotropic Nematic Layers: the Role of Flexoelectricity and Surfactant Desorption*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **420**, 55 – 72 (2004) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.529, Q3, 1 цитиране.
7. L. Todorova, **Y. Marinov**, I. Maslyanitsyin, S. Torgova, A. G. Petrov, *Surface Dissipation in Homeotropic Nematic*

- Layers Characterized by Orientant Desorption*, Bulg. J. Phys. **31**, 49 – 54 (2004) ISSN: 1314-2666, 1 цитиране.
8. **Y. Marinov**, S. Naydenova, and A.G. Petrov, *Wedge-Like Asymmetry Contribution to Flexoelectricity in Nematic Mixtures*, Bulg. J. Phys. **31**, 28 – 32 (2004) ISSN: 1314-2666, 2 цитирания (от които 1 индексирано в Scopus).
 9. **Y. Marinov**, H. P. Hinov, and A. G. Petrov, *Longitudinal Flexoelectric Domains in BMAOB Nematic Layers under the Joint Action of DC and AC Voltages*, J. Opt. Adv. Mat. **7**, 277 – 280 (2005) ISSN: 1454-4164, IF = 1.138, Q3, 8 цитирания (от които 4 индексирани в Scopus).
 10. **Й. Г. Маринов**, Хр. П. Хинов, *Оптимизация физических параметров продольных флексоэлектрических доменов (устройства переменной решетки) при одновременном действии переменного и постоянного напряжений*, Оптический журнал **72** (5), 70 – 78, (2005) ----- J. Opt. Technol. (A Translation of Opticheskii Zhurnal) (Russian) **72** (12), 944 – 50 (2005) ISSN:1091-0786, 1070-9762, IF = 0.252, Q3, 1 цитиране.
 11. L. Todorova, **Y. Marinov**, I. Maslyanitsyn, S. Torgova, and A. G. Petrov, *Surfactant desorption in homeotropic nematic layers studied by flexoelectric spectroscopy*, J. Opt. Adv. Mat. **7**, 269 – 272 (2005) ISSN: 1454-4164, IF = 1.138, Q3.
 12. **Y. Marinov**, A. G. Petrov, and H. P. Hinov, *On a simple way for obtaining important material constants of a nematic liquid crystal: longitudinal flexoelectric domains under the joint action of dc and ac voltages*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **449** (1), 33 – 45 (2006) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.478, Q3, 8 цитирания (от които 5 индексирани в Scopus).
 13. A. G. Petrov, **Y. Marinov**, S. D’Elia, S. Marino, C. Versace, and N. Scaramuzza, *Dielectric and flexoelectric oscillations in PDLC studied by flexoelectric spectroscopy and laser light diffraction*, J. Opt. Adv. Mat. **9** (2), 420 – 423 (2007) ISSN: 1454-4164, IF = 0.827, Q3, 7 цитирания (от които 6 индексирани в Scopus).
 14. H. P. Hinov, **Y. G. Marinov**, A. G. Petrov, U. S. Hiremath, and C. V. Yelamaggad, *Observations of flexo-dielectric walls*

- in bent-core-calamitic nematic liquid crystal*, J. Opt. Adv. Mat. **11**, 1194 – 1197 (2009) ISSN: 1454-4164, IF = 0.433, Q3, 1 цитиране, индексирано в Scopus.
15. Hinov H. P. and **Marinov Y. G.**, *Theoretical Considerations and Experimental Illustration of the Electro-optic Behaviour of Longitudinal Flexoelectric domains under the joint action of d.c. and a.c. voltages: The Case of Strong Anchoring*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **503**, 45 – 68 (2009) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.451, Q3, 3 цитирания (от които 2 индексирани в Scopus).
 16. Pramoda Kumar, **Y. G. Marinov**, H. P. Hinov, Uma S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, K. S. Krishnamurthy, and A. G. Petrov, *Converse Flexoelectric Effect in Bent-Core Nematic Liquid Crystals*, J. Phys. Chem. B **113**, 9168 – 9174 (2009) ISSN: 1520-5207, 1520-6106, IF = 3.471, Q1, 37 цитирания (от които 29 индексирани в Scopus).
 17. **Y. G. Marinov**, G. B. Hadjichristov, A. G. Petrov, S. Sridevi, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, and S. K. Prasad, *Conoscopic evidence of the UV light-induced flexoelectric effect in homeotropic layers of nematic liquid crystal doped with azobenzene derivatives*, J. Phys.: Conf. Ser. **253**, 012060 (2010) ISSN: 1742-6588, 1742-6596, SJR = 0.288, Q3, 2 цитирания, индексирани в Scopus.
 18. **Marinov Y. G.** and Hinov H. P., *On the threshold characteristics of the flexoelectric domains arising in a homogeneous electric field: The case of anisotropic elasticity*, Eur. Phys. J. E **31**, 179 – 89 (2010) ISSN: 1292-8941, 1292-895X, IF = 2.096, Q1, 2 цитирания (от които 1 индексирано в Scopus).
 19. A. G. Petrov, **Y. G. Marinov**, G. B. Hadjichristov, S. Sridevi, Uma S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, and S. Krishna Prasad, *New Photoactive Guest-Host Nematics Showing Photoflexoelectricity*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **544** (1), 3/[991] – 13/[1001] (2011) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.58, Q3.
 20. A. G. Petrov, **Y. G. Marinov**, H. P. Hinov, L. Todorova, M. Dencheva-Zarkova, S. Sridevi, P. M. Rafailov, and U.

- Dettlaff-Weglikowska, *Observation of Flexoelectricity in a Mixture of Carbon Single Walled Nanotubes with a Nematic Liquid Crystal*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **545** (1), 58/[1282] – 66/[1290] (2011) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.58, Q3, 1 цитиране в Scopus.
21. **Y. G. Marinov**, G. B. Hadjichristov, S. Marino, L. Todorova, S. D'Elia, C. Versace, N. Scaramuzza, and A. G. Petrov, *Flexoelectro-Optical Behaviour of Layers Formed by Polymer-Liquid Crystal Phase-Separated Composites*, *Bulg. J. Phys.* **39**, 92 – 99 (2012) ISSN: 1314-2666, 2 цитирания (от които 1 индексирано в Scopus).
 22. **Y. G. Marinov**, G. B. Hadjichristov, A. G. Petrov, S. Marino, C. Versace, and N. Scaramuzza, *Electro-optical response of polymer-dispersed liquid crystal single layers of large nematic droplets oriented by rubbed teflon nanolayers*, *J. Appl. Phys.* **113** (6), 064301 (1 – 11) (2013) ISSN: 0021-8979, IF = 2.21, Q1, 11 цитирания, индексирани в Scopus.
 23. A. G. Petrov, **Y. G. Marinov**, G. B. Hadjichristov, S. Sridevi, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, and S. K. Prasad, *Photosensitive Soft Matter: Mixtures of Nematic Liquid Crystal with Azo Molecules*, *Bulg. J. Phys.* **40**, 294 – 300 (2013) ISSN: 1314-2666, 1 цитиране, индексирано в Scopus.
 24. M. Vijay Kumar, S. Krishna Prasad, **Y. Marinov**, L. Todorova, and A. G. Petrov, *Flexo-Dielectro-Optical Spectroscopy as a Method of Studying Nanostructured Nematic Liquid Crystals*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **610**, 51 – 62 (2015) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, DOI: 10.1080/15421406.2015.1025205, IF = 0.532, Q4, 1 цитиране.
 25. Georgi B. Hadjichristov, **Yordan G. Marinov**, Alexander G. Petrov, Emanuela Bruno, Lucia Marino, and Nicola Scaramuzza, *Electro-optics of nematic/gold nanoparticles composites: the effect from dopants*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **610** (1), 135 – 148 (2015) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, DOI: 10.1080/15421406.2015.1025619, IF = 0.532, Q4, 1 цитиране, индексирано в Scopus.

**Справка за научната дейност на Йордан Маринов
(до 2020г.)**

Общ брой публикации	130 бр.
Публикации с импакт фактор или ранг	99 бр. (Scopus)
Специализирани научни списания, в които е публикувано	Composites Part B: Engineering, Current Applied Physics, Org. Electronics, J. Phys. Chem. B, Eur. Phys. J. E, Materials Chemistry and Physics, Liq. Cryst., MCLC, Ionics.
Глави от книги	2 бр. (Nova Science)
Общ брой индексирани цитати	266 бр. (без самоцитати, Scopus)
Цитати по дисертацията (без самоцитати)	123 бр. (от които 89 индексирани в Scopus)
Участия в конференции	>30 бр. (>10бр. устни, >50бр. постерни доклада, Sonix)
Патенти	2 бр. (национални)
Консултант и ръководител на постдокторанти, докторанти и дипломанти	2 постдокторанта, 1 докторант, 1 дипломант
Участие в организиране на научен форум	2бр. (MELINA2016 workshop, INERA Conference Velingrad 2016)
Ръководител на научни проекти	1 международен (Индия), 1 ФНИ и 1 ЕБР (Русия)
Участник в научни проекти	4 международни, 5 ФНИ и 2 ЕБР
Награди	2 бр. конкурси на ИФТТ, 1 бр. лаб. Юбилей

Литература

- [1] Pierre-Gilles de Gennes, “The Physics of Liquid Crystals,” Clarendon Press, p. 333.
- [2] A. G. Petrov, “Chapter 5, Section 5: Measurements and Interpretation of Flexoelectricity,” in *Physical properties of liquid crystals: nematics*, D. A. Dunmur, A. Fukuda, and G. R. Luckhurst, Eds. INSPEC-IEE: London, 2001, pp. 251–264.
- [3] R. B. Meyer, “Piezoelectric Effects in Liquid Crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 22, no. 18, pp. 918–921, May 1969, doi: 10.1103/physrevlett.22.918.
- [4] P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P. R. L. Welche, and J. F. Scott, “Strain-Gradient-Induced Polarization in SrTiO₃ Single Crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 16, Oct. 2007, doi: 10.1103/physrevlett.99.167601.
- [5] J. Narvaez, S. Saremi, J. Hong, M. Stengel, and G. Catalan, “Large Flexoelectric Anisotropy in Paraelectric Barium Titanate,” *Physical Review Letters*, vol. 115, no. 3, Jul. 2015, doi: 10.1103/physrevlett.115.037601.
- [6] B. Chu and D. R. Salem, “Flexoelectricity in several thermoplastic and thermosetting polymers,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 10, p. 103905, Sep. 2012, doi: 10.1063/1.4750064.
- [7] A. G. Petrov, “Electricity and mechanics of biomembrane systems: Flexoelectricity in living membranes,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 568, no. 1–2, pp. 70–83, May 2006, doi: 10.1016/j.aca.2006.01.108.
- [8] F. Ahmadpoor and P. Sharma, “Flexoelectricity in two-dimensional crystalline and biological membranes,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 40, pp. 16555–16570, 2015, doi: 10.1039/c5nr04722f.
- [9] F. Vasquez-Sancho, A. Abdollahi, D. Damjanovic, and G. Catalan, “Flexoelectricity in Bones,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 9, p. 1705316, Jan. 2018, doi: 10.1002/adma.201705316.

- [10] J. Harden *et al.*, “Giant Flexoelectricity of Bent-Core Nematic Liquid Crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 15, p. 157802, Oct. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.157802.
- [11] J. Narvaez, F. Vasquez-Sancho, and G. Catalan, “Enhanced flexoelectric-like response in oxide semiconductors,” *Nature*, vol. 538, no. 7624, pp. 219–221, Sep. 2016, doi: 10.1038/nature19761.
- [12] A. K. Tagantsev, “Piezoelectricity and flexoelectricity in crystalline dielectrics,” *Physical Review B*, vol. 34, no. 8, pp. 5883–5889, Oct. 1986, doi: 10.1103/physrevb.34.5883.
- [13] P. Zubko, G. Catalan, and A. K. Tagantsev, “Flexoelectric Effect in Solids,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 43, no. 1, pp. 387–421, Jul. 2013, doi: 10.1146/annurev-matsci-071312-121634.
- [14] S. Krichen and P. Sharma, “Flexoelectricity: A Perspective on an Unusual Electromechanical Coupling,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 83, no. 3, p. 030801, Jan. 2016, doi: 10.1115/1.4032378.
- [15] A. Derzhanski and A. G. Petrov, “Multipole Model of the Molecular Asymmetry in Thermotropic and Lyotropic Liquid Crystals. Volume and Surface Effects,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 89, no. 1–4, pp. 339–358, Oct. 1982, doi: 10.1080/00268948208074489.
- [16] J. Prost and J. P. Marcerou, “On the microscopic interpretation of flexoelectricity,” *Journal de Physique*, vol. 38, no. 3, pp. 315–324, 1977, doi: 10.1051/jphys:01977003803031500.
- [17] W. Helfreich, “The Strength of Piezoelectricity in Liquid Crystals,” *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 26, no. 5, pp. 833–835, 1971, doi: 10.1515/zna-1971-0510.
- [18] A. Derzhanski and A. G. Petrov, “A molecular-statistical approach to the piezoelectric properties of nematic liquid crystals,” *Physics Letters A*, vol. 36, no. 6, pp. 483–484, Oct. 1971, doi: 10.1016/0375-9601(71)90657-8.
- [19] S. A. Pikin, *Structural Transformations in Liquid Crystals*. New York: Gordon & Breach Science Publishers Ltd, 1991.
- [20] W. Haas, J. Adams, and J. B. Flannery, “New Electro-Optic Effect in a Room-Temperature Nematic Liquid Crystal,”

- Physical Review Letters*, vol. 25, no. 19, pp. 1326–1327, Nov. 1970, doi: 10.1103/physrevlett.25.1326.
- [21] W. Helfrich, “A simple method to observe the piezoelectricity of liquid crystals,” *Physics Letters A*, vol. 35, no. 6, pp. 393–394, Jul. 1971, doi: 10.1016/0375-9601(71)90160-5.
- [22] D. Schmidt, M. Schadt, and W. Helfrich, “Liquid-Crystalline Curvature Electricity: The Bending Mode of MBBA,” *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 27, no. 2, p. 277, Jan. 1972, doi: 10.1515/zna-1972-0213.
- [23] A. G. Petrov and A. Derzhanski, “Flexoelectricity and Surface Polarization,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 41, no. 2, pp. 41–46, Sep. 1977, doi: 10.1080/01406567708071951.
- [24] A. Derzhanski, A. G. Petrov, and M. D. Mitov, “One-dimensional dielectric-flexoelectric deformations in nematic layers,” *Journal de Physique*, vol. 39, no. 3, pp. 273–285, 1978, doi: 10.1051/jphys:01978003903027300.
- [25] H. P. Hinov and A. I. Derzhanski, “Electrooptical Behaviour of a Novel Strong-Weak Anchored Nematic Layer: First Measurements of MBBA Flexoelectric Coefficient of Splay elz,” *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, pp. 1103–1122, 1984, doi: 10.1007/978-1-4613-2661-8_69.
- [26] Y. Marinov, J. Kosmopoulos, W. Weissflog, A. G. Petrov, and D. J. Photinos, “Flexoelectricity of Wedge-Like Molecules in Nematic Mixtures,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 357, no. 1, pp. 221–228, Mar. 2001, doi: 10.1080/10587250108028255.
- [27] Y. Marinov, S. Naydenova, and A. G. Petrov, “Wedge-Like Asymmetry Contribution to Flexoelectricity in Nematic Mixtures,” *Bulgarian Journal of Physics*, vol. 31, no. 1–2, pp. 28–32, 2004.
- [28] Y. G. Marinov, H. P. Hinov, G. B. Hadjichristov, A. G. Petrov, U. S. Hiremath, and C. V. Yelamaggad, “Observation of Flexoelectricity in Mixtures of Calamitic and Bent-Core Liquid Crystals,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1203, no. 1, pp. 329–334, Jan. 2010, doi: 10.1063/1.3322460.

- [29] A. Derzhanski, A. G. Petrov, Chr. P. Khinov, and B. L. Markovski, "Piezoelectric deformations of nematic liquid crystals in nonhomogeneous d.c. electric field," *Bulgarian Journal of Physics*, vol. 1, p. 165, 1974.
- [30] A. G. Petrov, "Electric polarization of nematic liquid crystals - dielectric and piezoelectric properties," Ph. D., Institute of Solid State Physics, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1974.
- [31] A. Derzhanski and A. G. Petrov, "Flexoelectricity in nematic liquid crystals," *Acta Phys. Polonica*, vol. A55, p. 747, 1979.
- [32] A. G. Petrov, A. Th. Ionescu, C. Versace, and N. Scaramuzza, "Investigation of flexoelectric properties of a palladium-containing nematic liquid crystal, Azpac, and its mixtures with MBBA," *Liquid Crystals*, vol. 19, no. 2, pp. 169–178, Aug. 1995, doi: 10.1080/02678299508031966.
- [33] A. J. Davidson and N. J. Mottram, "Flexoelectric switching in a bistable nematic device," *Physical Review E*, vol. 65, no. 5, May 2002, doi: 10.1103/physreve.65.051710.
- [34] C. Denniston and J. M. Yeomans, "Flexoelectric Surface Switching of Bistable Nematic Devices," *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 27, Dec. 2001, doi: 10.1103/physrevlett.87.275505.
- [35] P. Rudquist, L. Komitov, and S. T. Lagerwall, "Linear electro-optic effect in a cholesteric liquid crystal," *Physical Review E*, vol. 50, no. 6, pp. 4735–4743, Dec. 1994, doi: 10.1103/physreve.50.4735.
- [36] H. J. Coles, B. Musgrave, M. J. Coles, and J. Willmott, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 11, pp. 2709–2716, Oct. 2001, doi: 10.1039/b105647f.
- [37] R. Barberi, M. Giocondo, and G. Durand, "Flexoelectrically controlled surface bistable switching in nematic liquid crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 9, pp. 1085–1086, Mar. 1992, doi: 10.1063/1.106452.
- [38] I. Dozov, M. Nobili, and G. Durand, "Fast bistable nematic display using monostable surface switching," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 9, pp. 1179–1181, Mar. 1997, doi: 10.1063/1.118479.

- [39] B. Musgrave, P. Lehmann, and H. J. Coles, "A new series of chiral nematic bimesogens for the flexoelectro-optic effect," *Liquid Crystals*, vol. 26, no. 8, pp. 1235–1249, Aug. 1999, doi: 10.1080/026782999204255.
- [40] D. S. Hermann, L. Komitov, S. T. Lagerwall, G. Heppke, and S. Rauch, "Synthesis and Investigation of Nematic Liquid Crystals with Flexoelectric Properties," presented at the Proceedings of the 27th Freiburg Liquid Crystal Conference, 1998, p. 57.
- [41] N. L. Campbell *et al.*, "Nematic 2,5-disubstituted thiophenes," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 9, pp. 2706–2721, Jul. 2002, doi: 10.1039/b202073b.
- [42] S. Ponti, P. Zihlerl, C. Ferrero, and S. Zumer, "Flexoelectro-optic effect in a hybrid nematic liquid crystal cell," *Liquid Crystals*, vol. 26, no. 8, pp. 1171–1177, Aug. 1999, doi: 10.1080/026782999204192.
- [43] M. A. Osipov, "Molecular theory of flexoelectric effect in nematic liquid crystals," *JETP*, vol. 58, no. 6, p. 1167, Dec. 1983.
- [44] Y. Singh and U. P. Singh, "Density-functional theory of the flexoelectric effect in nematic liquids," *Physical Review A*, vol. 39, no. 8, pp. 4254–4262, Apr. 1989, doi: 10.1103/physreva.39.4254.
- [45] C. V. Brown and N. J. Mottram, "Influence of flexoelectricity above the nematic Fréedericksz transition," *Phys. Rev. E*, vol. 68, no. 3, p. 031702, Sep. 2003, doi: 10.1103/PhysRevE.68.031702.
- [46] A. Ferrarini, "Shape model for the molecular interpretation of the flexoelectric effect," *Phys. Rev. E*, vol. 64, no. 2, p. 021710, Jul. 2001, doi: 10.1103/PhysRevE.64.021710.
- [47] A. G. Petrov, *The Lyotropic State of Matter: Molecular Physics and Living Matter Physics*. CRC Press, 1999.
- [48] A. Derzhanski, A. G. Petrov, and I. Bivas, "Molecular asymmetry, flexoelectricity and elasticity of nematics," in *Advances in Liquid Crystal Research and Applications*, Pergamon Press, London - Acad. Kiado, Budapest, 1980, pp. 505–513.

- [49] G. H. Heilmeier and L. A. Zanoni, "GUEST-HOST INTERACTIONS IN NEMATIC LIQUID CRYSTALS. A NEW ELECTRO-OPTIC EFFECT," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 13, no. 3, pp. 91–92, Aug. 1968, doi: 10.1063/1.1652529.
- [50] J. H. Wild *et al.*, "Synthesis and Investigation of Nematic Liquid Crystals with Flexoelectric Properties," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 25, pp. 6354–6360, Dec. 2005, doi: 10.1021/cm051682y.
- [51] E. P. Pozhidaev, D. Ganzke, V. Ya. Zyryanov, S. L. Smorgon, and W. Haase, "Comparative analysis of basic physical properties of a ferroelectric liquid crystal and a polymer dispersed ferroelectric liquid crystal," *Liquid Crystals*, vol. 29, no. 10, pp. 1305–1310, Oct. 2002, doi: 10.1080/713935618.
- [52] R. Manohar, A. K. Misra, and A. K. Srivastava, "Polymer-induced improvements in ferroelectric liquid crystal," *Polym Compos*, vol. 31, no. 10, pp. 1776–1781, Oct. 2010, doi: 10.1002/pc.20969.
- [53] S. Krishna Prasad, K. L. Sandhya, G. G. Nair, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, and S. Sampath, "Electrical conductivity and dielectric constant measurements of liquid crystal–gold nanoparticle composites," *Liquid Crystals*, vol. 33, no. 10, pp. 1121–1125, Oct. 2006, doi: 10.1080/02678290600930980.
- [54] R. Manohar *et al.*, "Zinc Oxide (1% Cu) Nanoparticle in Nematic Liquid Crystal: Dielectric and Electro-Optical Study," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 10, p. 101501, Oct. 2009, doi: 10.1143/JJAP.48.101501.
- [55] E. Ouskova, O. Buchnev, V. Reshetnyak, Yu. Reznikov, and H. Kresse, "Dielectric relaxation spectroscopy of a nematic liquid crystal doped with ferroelectric Sn₂P₂S₆ nanoparticles," *Liquid Crystals*, vol. 30, no. 10, pp. 1235–1239, Oct. 2003, doi: 10.1080/02678290310001601996.
- [56] Y. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko, and J. West, "Ferroelectric nematic suspension," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 12, pp. 1917–1919, Mar. 2003, doi: 10.1063/1.1560871.
- [57] W.-K. Lee *et al.*, "CIS–ZnS quantum dots for self-aligned liquid crystal molecules with superior electro-optic properties,"

- Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 193–199, Dec. 2012, doi: 10.1039/C2NR32458J.
- [58] X. Tong and Y. Zhao, “Liquid-Crystal Gel-Dispersed Quantum Dots: Reversible Modulation of Photoluminescence Intensity Using an Electric Field,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 20, pp. 6372–6373, May 2007, doi: 10.1021/ja0711720.
- [59] I. Dierking, G. Scalia, and P. Morales, “Liquid crystal–carbon nanotube dispersions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 4, p. 044309, Feb. 2005, doi: 10.1063/1.1850606.
- [60] F. Roussel, J.-F. Brun, A. Allart, L. Huang, and S. O’Brien, “Horizontally-aligned carbon nanotubes arrays and their interactions with liquid crystal molecules: Physical characteristics and display applications,” *AIP Advances*, vol. 2, no. 1, p. 012110, Mar. 2012, doi: 10.1063/1.3679155.
- [61] R. Manohar, K. K. Pandey, A. K. Srivastava, A. K. Misra, and S. P. Yadav, “Sign inversion of dielectric anisotropy in nematic liquid crystal by dye doping,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, no. 9, pp. 1311–1315, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.jpcs.2010.05.011.
- [62] S. Prakash Yadav, K. K. Pandey, A. Kumar Misra, P. Kumar Tripathi, and R. Manohar, “The molecular ordering phenomenon in dye-doped nematic liquid crystals,” *Phys. Scr.*, vol. 83, no. 3, p. 035704, Mar. 2011, doi: 10.1088/0031-8949/83/03/035704.
- [63] S. P. Yadav, M. Pande, R. Manohar, and S. Singh, “Effect of dye dispersion on the relaxation modes of smectic C* phase,” *Liquid Crystals*, vol. 40, no. 11, pp. 1503–1511, Nov. 2013, doi: 10.1080/02678292.2013.824120.
- [64] F. M. Ion, C. Berezovski, R. Berezovski, G. Heimann, and M. Moisesescu, “Effects of carbon nanotubes on the electro-optical properties of nematic liquid-crystal cells,” *Romanian Rep. Phys.*, vol. 64, no. 4, pp. 1011–1018, 2012.
- [65] H.-Y. Chen and W. Lee, “Electro-Optical Characteristics of a Twisted Nematic Liquid-Crystal Cell Doped with Carbon Nanotubes in a DC Electric Field,” *OPT REV*, vol. 12, no. 3, pp. 223–225, May 2005, doi: 10.1007/s10043-005-0223-7.

- [66] A. Koval'chuk, L. Dolgov, and O. Yaroshchuk, "Dielectric studies of dispersions of carbon nanotubes in liquid crystals 5CB," *Semiconduct Phys Quant Electron Optoelectron*, vol. 11, no. 4, pp. 337–341, Jan. 2008.
- [67] L. N. Lisetski, S. S. Minenko, V. V. Ponevchinsky, M. S. Soskin, A. I. Goncharuk, and N. I. Lebovka, "Microstructure and incubation processes in composite liquid crystalline material (5CB) filled with multi walled carbon nanotubes," *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, vol. 42, no. 1, pp. 5–14, Jan. 2011, doi: 10.1002/mawe.201100721.
- [68] C. Zakri, "Carbon nanotubes and liquid crystalline phases," *Liquid Crystals Today*, vol. 16, no. 1, pp. 1–11, Jun. 2007, doi: 10.1080/14645180701514426.
- [69] M. Rahman and W. Lee, "Scientific duo of carbon nanotubes and nematic liquid crystals," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, no. 6, p. 063001, Mar. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/6/063001.
- [70] J. Harden, R. Teeling, J. T. Gleeson, S. Sprunt, and A. Jákli, "Converse flexoelectric effect in a bent-core nematic liquid crystal," *Phys. Rev. E*, vol. 78, no. 3, p. 031702, Sep. 2008, doi: 10.1103/PhysRevE.78.031702.
- [71] J. S. Patel and R. B. Meyer, "Flexoelectric electro-optics of a cholesteric liquid crystal," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 15, pp. 1538–1540, Apr. 1987, doi: 10.1103/PhysRevLett.58.1538.
- [72] P. Rudquist, M. Buivydas, L. Komitov, and S. T. Lagerwall, "Linear electro-optic effect based on flexoelectricity in a cholesteric with sign change of dielectric anisotropy," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 12, pp. 7778–7783, Dec. 1994, doi: 10.1063/1.358523.
- [73] M. Cestari, E. Frezza, A. Ferrarini, and G. R. Luckhurst, "Crucial role of molecular curvature for the bend elastic and flexoelectric properties of liquid crystals: mesogenic dimers as a case study," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 33, p. 12303, 2011, doi: 10.1039/c1jm12233a.
- [74] L. Kovalenko, M. W. Schröder, R. Amaranatha Reddy, S. Diele, G. Pelzl, and W. Weissflog, "Unusual mesomorphic behaviour of new bent-core mesogens derived from 4-

- cyanoresorcinol,” *Liquid Crystals*, vol. 32, no. 7, pp. 857–865, Jul. 2005, doi: 10.1080/02678290500231687.
- [75] C. V. Yelamagad *et al.*, “A Low-Molar-Mass, Monodisperse, Bent-Rod Dimer Exhibiting Biaxial Nematic and Smectic A Phases,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, no. 26, pp. 3429–3432, Jun. 2004, doi: 10.1002/anie.200453908.
- [76] J. E. Proust, L. Ter-Minassian-Saraga, and E. Guyon, “Orientation of a nematic liquid crystal by suitable boundary surfaces,” *Solid State Communications*, vol. 11, no. 9, pp. 1227–1230, Nov. 1972, doi: 10.1016/0038-1098(72)90830-7.
- [77] S. Naydenova, A. G. Petrov, and J. Yarwood, “An FTIR-ATR Study of the Incorporation of the Peptide Gramicidin D into DPPA Self-Assembled Multilayers,” *Langmuir*, vol. 11, no. 9, pp. 3435–3437, Sep. 1995, doi: 10.1021/la00009a027.
- [78] J. C. Wittmann and P. Smith, “Highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene) as a substrate for oriented growth of materials,” *Nature*, vol. 352, no. 6334, pp. 414–417, Aug. 1991, doi: 10.1038/352414a0.
- [79] R. Basu and G. S. Iannacchione, “Nematic anchoring on carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 17, p. 173113, Oct. 2009, doi: 10.1063/1.3256013.
- [80] I.-S. Baik *et al.*, “Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 26, p. 263110, Dec. 2005, doi: 10.1063/1.2158509.
- [81] S.-Y. Lu and L.-C. Chien, “Carbon nanotube doped liquid crystal OCB cells: physical and electro-optical properties,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 17, p. 12777, Aug. 2008, doi: 10.1364/OE.16.012777.
- [82] S. Y. Jeon *et al.*, “Effects of carbon nanotubes on electro-optical characteristics of liquid crystal cell driven by in-plane field,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 12, p. 121901, Mar. 2007, doi: 10.1063/1.2714311.
- [83] A. K. Srivastava *et al.*, “The study of physical properties and their effect on electro-optical characteristics of nematic liquid crystal doped with carbon nano tubes,” presented at the NanoScience + Engineering, San Diego, California, USA, Aug. 2008, p. 70371F, doi: 10.1117/12.795624.

- [84] L. Marino, S. Marino, D. Wang, E. Bruno, and N. Scaramuzza, “Nonvolatile memory effects in an orthoconic smectic liquid crystal mixture doped with polymer-capped gold nanoparticles,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 21, p. 3842, 2014, doi: 10.1039/c4sm00377b.
- [85] G. B. Hadjichristov, Y. G. Marinov, A. G. Petrov, E. Bruno, L. Marino, and N. Scaramuzza, “Electro-optically responsive composites of gold nanospheres in 5CB liquid crystal under direct current and alternating current joint action,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 8, p. 083107, 2014, doi: 10.1063/1.4866594.
- [86] L. Blinov, M. Kozlovsky, M. Ozaki, and K. Yoshino, “Photochromism of azo-dyes and effect of liquid crystalline ordering on its efficiency and kinetics,” *MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS SCIENCE AND TECHNOLOGY SECTION C-MOLECULAR MATERIALS*, vol. 6, no. 4, pp. 235–252, 1996.
- [87] P. Kumar *et al.*, “Converse Flexoelectric Effect in Bent-Core Nematic Liquid Crystals,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 27, pp. 9168–9174, Jul. 2009, doi: 10.1021/jp903241z.
- [88] P. G. de Gennes and J. Prost, *The physics of liquid crystals*, 2. ed., Reprint. Oxford: Clarendon Press, 1998.
- [89] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, 7th expanded ed. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 1999.
- [90] R. E. Stoiber and S. A. Morse, *Crystal Identification with the Polarizing Microscope*. Boston, MA: Springer US, 1994.
- [91] “Interference of Light.”
https://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/interference_of_light.htm (accessed Apr. 01, 2020).
- [92] W. S. Braga, O. R. Santos, A. R. Sampaio, N. M. Kimura, M. Simões, and A. J. Palangana, “An optical conoscopy study of a reentrant discotic nematic—Biaxial nematic phase transition,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 170, pp. 72–75, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.molliq.2012.03.007.

- [93] “Dark Field Viewing.”
<https://www.ruf.rice.edu/~bioslabs/methods/microscopy/dfiel d.html>.
- [94] H. Wang, T. Zhang, and X. Zhou, “Dark-field spectroscopy: development, applications and perspectives in single nanoparticle catalysis,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 31, no. 47, p. 473001, Nov. 2019, doi: 10.1088/1361-648X/ab330a.
- [95] G. M. Koenig, J. J. de Pablo, and N. L. Abbott, “Characterization of the Reversible Interaction of Pairs of Nanoparticles Dispersed in Nematic Liquid Crystals,” *Langmuir*, vol. 25, no. 23, pp. 13318–13321, Dec. 2009, doi: 10.1021/la903464t.
- [96] Y. Marinov, N. Shonova, C. Versace, and A. G. Petrov, “Flexoelectric Spectroscopy Measurements of Surface Dissipation of Energy and Surface Viscosity of Weakly Anchored Homeotropic Nematics,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 329, no. 1, pp. 533–538, Aug. 1999, doi: 10.1080/10587259908025978.
- [97] S. Ponti, G. Barbero, A. Strigazzi, Y. Marinov, and A. Petrov, “Surface Energy Dissipation in Homeotropic Nematic Layers: The Role of Flexoelectricity and Surfactant Desorption,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 420, no. 1, pp. 55–72, Jan. 2004, doi: 10.1080/15421400490478164.
- [98] H. P. Hinov, Y. G. Marinov, A. G. Petrov, U. S. Hiremath, and C. V. Yelamaggad, “Observations of flexo-dielectric walls in a bent-core calamitic nematic liquid crystal,” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 11, no. 9, pp. 1194–1197, 2009.
- [99] L. M. Blinov, A. Yu. Kabayenkov, and A. A. Sonin, “Invited Lecture. Experimental studies of the anchoring energy of nematic liquid crystals,” *Liquid Crystals*, vol. 5, no. 2, pp. 645–661, Jan. 1989, doi: 10.1080/02678298908045415.
- [100] P. Kumar, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, A. G. Rossberg, and K. S. Krishnamurthy, “Electroconvection in a Homeotropic Bent-Rod Nematic Liquid Crystal Beyond the

- Dielectric Inversion Frequency,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 32, pp. 9753–9760, Aug. 2008, doi: 10.1021/jp803798g.
- [101] U. Kühnau, A. G. Petrov, G. Klose, and H. Schmiedel, “Measurements of anchoring energy of a nematic liquid crystal, 4-cyano-4'-n-pentylbiphenyl, on Langmuir-Blodgett films of dipalmitoyl phosphatidylcholine,” *Phys. Rev. E*, vol. 59, no. 1, pp. 578–585, Jan. 1999, doi: 10.1103/PhysRevE.59.578.
- [102] Y. Marinov, N. Shonova, S. Naydenova, and A. G. Petrov, “Surface Dissipation of Energy in Homeotropic Nematic Layers, Weakly Anchored on Various Self-Assembled Substrates,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 351, no. 1, pp. 411–417, Nov. 2000, doi: 10.1080/10587250008023292.
- [103] G. P. Crawford, D. W. Allender, and J. W. Doane, “Surface elastic and molecular-anchoring properties of nematic liquid crystals confined to cylindrical cavities,” *Phys. Rev. A*, vol. 45, no. 12, pp. 8693–8708, Jun. 1992, doi: 10.1103/PhysRevA.45.8693.
- [104] G. P. Crawford, R. Ondris-Crawford, S. Žumer, and J. W. Doane, “Anchoring and orientational wetting transitions of confined liquid crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 12, pp. 1838–1841, Mar. 1993, doi: 10.1103/PhysRevLett.70.1838.
- [105] M. Čopič and A. Mertelj, presented at the 17th Int. LC Conf.: Abstr. A3-II, Strasbourg, 1998.
- [106] G. E. Durand and E. G. Virga, “Hydrodynamic model for surface nematic viscosity,” *Phys. Rev. E*, vol. 59, no. 4, pp. 4137–4142, Apr. 1999, doi: 10.1103/PhysRevE.59.4137.
- [107] E. G. Virga, presented at the Proc. ICIAM99 Int. Conf. Ind. Appl. Math., Edinburgh, Jul. 1999.
- [108] L. Léger, “Walls in Nematics,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 24, no. 1–2, pp. 33–44, Jan. 1973, doi: 10.1080/15421407308083386.
- [109] L. Todorova, Y. Marinov, I. Maslyanitsyin, S. Torgova, and A. G. Petrov, “Surface Dissipation in Homeotropic Nematic

- Layers Characterized by Orientant Desorption,” *Bulg. J. Phys.*, vol. 31, pp. 49 – 54, 2004.
- [110] L. Todorova, Y. Marinov, I. Maslyanitsyn, S. Torgova, and A. Petrov, “Surfactant desorption in homeotropic nematic layers studied by flexoelectric spectroscopy,” in *J. Opt. Adv. Mat.*, 2005, pp. 269–272.
- [111] L. Todorova, T. Angelov, Y. Marinov, and A. G. Petrov, “Evidence of flexoelectricity in polymer dispersed liquid crystals,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 14, no. 10/12, pp. 817–818, 2003, doi: 10.1023/A:1026177826144.
- [112] A. Petrov, Y. Marinov, S. D’Elia, S. Marino, C. Versace, and N. Scaramuzza, “Dielectric and flexoelectric oscillations in PDLC studied by flexoelectric spectroscopy and laser light diffraction,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 9, pp. 420–423, 2007.
- [113] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*. WORLD SCIENTIFIC, 1995.
- [114] Y. G. Marinov *et al.*, “Flexoelectro-Optical Behaviour of Layers Formed by Polymer-Liquid Crystal Phase-Separated Composites,” *Bulg. J. Phys.*, vol. 39, pp. 92–99, 2012.
- [115] Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, A. G. Petrov, S. Marino, C. Versace, and N. Scaramuzza, “Electro-optical response of polymer-dispersed liquid crystal single layers of large nematic droplets oriented by rubbed teflon nanolayers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 6, p. 064301, Feb. 2013, doi: 10.1063/1.4789897.
- [116] G. B. Hadjichristov, Y. G. Marinov, and A. G. Petrov, “Gradient polymer-disposed liquid crystal single layer of large nematic droplets for modulation of laser light,” *Appl. Opt.*, vol. 50, no. 16, pp. 2326–2333, Jun. 2011, doi: 10.1364/AO.50.002326.
- [117] V. A. Loiko and A. A. Miskevich, “Light propagation through a monolayer of discrete scatterers: analysis of coherent transmission and reflection coefficients,” *Appl. Opt.*, vol. 44, no. 18, p. 3759, Jun. 2005, doi: 10.1364/AO.44.003759.

- [118] F. P. Nicoletta, G. De Filpo, F. Iemma, and G. Chidichimo, "OFF State Alignment In PDLCs by Polymerization of Monomer Additives," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 339, no. 1, pp. 159–166, Feb. 2000, doi: 10.1080/10587250008031040.
- [119] M. Y. Jin, Y.-J. Lee, K. Lee, S.-D. Lee, and J.-H. Kim, "Physical mechanism for in-plane molecular orientation in polymer-dispersed ferroelectric liquid crystals," *Phys. Rev. E*, vol. 73, no. 3, p. 031703, Mar. 2006, doi: 10.1103/PhysRevE.73.031703.
- [120] G. Liu, D. Xia, W. Yang, and Z. Huang, "The surface rubbing effect on morphologies of LC droplets and electro-optic properties of flexible PDLC films," *Sci. China Ser. B-Chem.*, vol. 52, no. 12, pp. 2329–2335, Dec. 2009, doi: 10.1007/s11426-009-0189-6.
- [121] P. Hubert, H. Dreyfus, D. Guillon, and Y. Galerne, "Anchoring Orientation of Nematic and Smectic A Liquid Crystals on PTFE Treated Plates," *J. Phys. II France*, vol. 5, no. 9, pp. 1371–1383, Sep. 1995, doi: 10.1051/jp2:1995188.
- [122] M.-P. Cuminal, F. Touhari, M. Brunet, and G. Cohen-Solal, "Topography of Thin Teflon Layers and Induced Orientation of Nematic Liquid Crystals," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 333, no. 1, pp. 181–191, Aug. 1999, doi: 10.1080/10587259908026004.
- [123] G. Padeletti, S. Pergolini, G. Montesperelli, A. D'Alessandro, F. Campoli, and P. Maltese, "Evaluation of structural and adhesive properties of nylon 6 and PTFE alignment films by means of atomic force microscopy," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 71, no. 5, pp. 571–576, Nov. 2000, doi: 10.1007/s003390000606.
- [124] E. Campanelli, S. Faetti, and M. Nobili, "Azimuthal anchoring energy at the interface between a nematic liquid crystal and a PTFE substrate," *The European Physical Journal E - Soft Matter*, vol. 11, no. 2, pp. 199–209, Jun. 2003, doi: 10.1140/epje/i2002-10156-3.

- [125] Y. Marinov, S. D'Elia, L. Todorova, A. G. Petrov, C. Versace, and N. Scaramuzza, "Orientation effects of PTFE nanolayers upon the nematic 5CB," *Liquid Crystals*, vol. 33, no. 10, pp. 1219–1225, Oct. 2006, doi: 10.1080/02678290601010923.
- [126] T. J. Sluckin and A. Poniewierski, "Orientational wetting and related phenomena in nematics," in *Fluid Interfacial Phenomena*, C. A. Croxton, Ed. New York: John Wiley, Chichester, 1986, pp. 215–253.
- [127] H. Kresse, P. Rabenstein, H. Stettin, S. Diele, D. Demus, and W. Weissflog, "Liquid crystalline swallow-tailed compounds (II) dielectric relaxation," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 23, no. 1, pp. 135–140, Jan. 1988, doi: 10.1002/crat.2170230119.
- [128] L. K. Vistin, "A new electrostructural phenomenon in liquid crystals of nematic type," *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 194, no. 6, pp. 1318–1321, 1970.
- [129] Ju. P. Bobylev and S. A. Pikin, "A threshold piezoelectric instability in liquid crystal," *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 72, p. 369, 1977.
- [130] A. G. Petrov *et al.*, "Observation of Flexoelectricity in a Mixture of Carbon Single Walled Nanotubes with a Nematic Liquid Crystal," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 545, no. 1, pp. 58/[1282]-66/[1290], Jun. 2011, doi: 10.1080/15421406.2011.571975.
- [131] R. Pratibha, K. Park, I. I. Smalyukh, and W. Park, "Tunable optical metamaterial based on liquid crystal-gold nanosphere composite," *Opt. Express*, vol. 17, no. 22, p. 19459, Oct. 2009, doi: 10.1364/OE.17.019459.
- [132] S. Khatua *et al.*, "Plasmonic Nanoparticles–Liquid Crystal Composites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 16, pp. 7251–7257, Apr. 2010, doi: 10.1021/jp907923v.
- [133] J. Milette, V. Toader, L. Reven, and R. B. Lennox, "Tuning the miscibility of gold nanoparticles dispersed in liquid crystals via the thiol-for-DMAP reaction," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 25, p. 9043, 2011, doi: 10.1039/c1jm10553a.
- [134] K. K. Vardanyan, R. D. Walton, and D. M. Bubb, "Liquid crystal composites with a high percentage of gold

- nanoparticles,” *Liquid Crystals*, vol. 38, no. 10, pp. 1279–1287, Oct. 2011, doi: 10.1080/02678292.2011.610469.
- [135] A. S. Pandey, R. Dhar, S. Kumar, and R. Dabrowski, “Enhancement of the display parameters of 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl due to the dispersion of functionalised gold nano particles,” *Liquid Crystals*, vol. 38, no. 1, pp. 115–120, Jan. 2011, doi: 10.1080/02678292.2010.530695.
- [136] K. K. Vardanyan, R. D. Walton, D. M. Sita, I. S. Gurfinkiel, and W. M. Saidel, “Study of pentyl-cyanobiphenyl nematic doped with gold nanoparticles,” *Liquid Crystals*, vol. 39, no. 5, pp. 595–605, May 2012, doi: 10.1080/02678292.2012.668567.
- [137] K. K. Vardanyan, D. M. Sita, R. D. Walton, W. M. Saidel, and K. M. Jones, “Cyanobiphenyl liquid crystal composites with gold nanoparticles,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 1, pp. 259–273, 2013, doi: 10.1039/C2RA21220J.
- [138] H. P. Hinov, I. Bivas, M. D. Mitov, K. Shoumarov, and Y. Marinov, “A further experimental study of parallel surface-induced flexoelectric domains (PSIFED) (flexo-dielectric walls),” *Liquid Crystals*, vol. 30, no. 11, pp. 1293–1317, 2003, doi: 10.1080/02678290310001607198.
- [139] Y. Marinov, A. G. Petrov, and H. P. Hinov, “On a simple way for obtaining important material constants of a nematic liquid crystal: Longitudinal flexoelectric domains under the joint action of DC and AC voltages,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 449, no. 1, pp. 33–45, 2006, doi: 10.1080/15421400600580188.
- [140] P. Kumar and K. S. Krishnamurthy, “Gradient flexoelectric switching response in a nematic phenyl benzoate,” *Liquid Crystals*, vol. 34, no. 2, pp. 257–266, Feb. 2007, doi: 10.1080/02678290601111192.
- [141] Á. Buka, T. Tóth-Katona, N. Éber, A. Krehhov, and W. Pesch, “The Role of Flexoelectricity in Pattern Formation,” in *Flexoelectricity in Liquid Crystals: Theory, Experiments and Applications*, London: IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2012, pp. 101–135.
- [142] M. V. Kumar, S. K. Prasad, Y. Marinov, L. Todorova, and A. G. Petrov, “Flexo-Dielectro-Optical Spectroscopy as a Method

- of Studying Nanostructured Nematic Liquid Crystals,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 610, no. 1, pp. 51–62, Mar. 2015, doi: 10.1080/15421406.2015.1025205.
- [143] R. Eidenschink and W. H. De Jeu, “Static scattering in filled nematic: new liquid crystal display technique,” *Electron. Lett.*, vol. 27, no. 13, p. 1195, 1991, doi: 10.1049/el:19910744.
- [144] G. A. Puchkovskaya, Yu. A. Reznikov, A. A. Yakubov, O. V. Yaroshchuk, and A. V. Glushchenko, “Transformation of hydrogen bonding of a liquid crystal-aerosol system under the influence of an electric field,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 381, no. 1–3, pp. 133–139, Jul. 1996, doi: 10.1016/0022-2860(96)09251-4.
- [145] Y. Marinov, H. P. Hinov, and A. G. Petrov, “Longitudinal flexoelectric domains in BMAOB nematic layers under the joint action of DC and AC voltages,” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 277–280, 2005.
- [146] Й. Г. Маринов and Хр. П. Хинов, “Оптимизация физических параметров продольных флексоэлектрических доменов (устройства переменной решетки) при одновременном действии переменного и постоянного напряжений,” *Оптический журнал*, vol. 72, no. 5, pp. 70–78, 2005.
- [147] Y. G. Marinov and H. P. Hinov, “Optimizing the physical parameters of longitudinal flexoelectric domains (variable-grating modes) on which ac and dc voltages act at the same time,” *Journal of Optical Technology (A Translation of Opticheskii Zhurnal)*, vol. 72, no. 12, pp. 944–950, 2005, doi: 10.1364/JOT.72.000944.
- [148] W. Greubel and U. Wolff, “Electrically Controllable Domains in Nematic Liquid Crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 19, no. 7, pp. 213–215, Oct. 1971, doi: 10.1063/1.1653890.
- [149] Y. P. Bobylev, V. G. Chigrinov, and S. A. Pikin, “THRESHOLD FLEXOELECTRIC EFFECT IN NEMATIC LIQUID CRYSTAL,” *J. Phys. Colloques*, vol. 40, no. C3, pp. C3-331-C3-333, Apr. 1979, doi: 10.1051/jphyscol:1979364.

- [150] S. A. Pikin, “Incommensurate Structures in Liquid Crystals,” in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, vol. 14, Elsevier, 1986, pp. 319–366.
- [151] M. I. Barnik, L. M. Blinov, A. N. Trufanov, and B. A. Umanski, “Flexo-electric domains in liquid crystals,” *J. Phys. France*, vol. 39, no. 4, pp. 417–422, 1978, doi: 10.1051/jphys:01978003904041700.
- [152] M. I. Barnik, L. M. Blinov, A. N. Trufanov, and B. A. Umanski, “Flexo-electric domains in nematic liquid crystals,” *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 73, pp. 1936–1943, 1977.
- [153] J. M. Pollack and J. B. Flannery, in *Digest of Technical papers*, N.Y., 1976, pp. 142–143.
- [154] J. M. Pollack and J. B. Flannery, “Domain Formation in Homogeneous Nematic Liquid Crystals,” in *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, J. F. Johnson and R. S. Porter, Eds. Boston, MA: Springer US, 1974, pp. 557–571.
- [155] H. P. Hinov and Y. Marinov, “Theoretical considerations and experimental illustration of the electro-optic behavior of longitudinal flexoelectric domains under the joint action of DC and AC voltages: The case of strong anchoring,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 503, no. 1, pp. 45–68, 2009, doi: 10.1080/15421400902841494.
- [156] Y. Takahashi, T. Uchida, and M. Wada, “The Effect of Various Parameters on TN-LCDs,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 66, no. 1, pp. 171–182, Apr. 1981, doi: 10.1080/00268948108072670.
- [157] M. Schadt, “Linear and non-linear liquid crystal materials, electro-optical effects and surface interactions. Their application in present and future devices,” *Liquid Crystals*, vol. 14, no. 1, pp. 73–104, Jan. 1993, doi: 10.1080/02678299308027305.
- [158] P. R. Gerber and M. Schadt, “On the Measurement of Elastic Constants in Nematic Liquid Crystals: Comparison of Different Methods,” *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 35, no. 10, pp. 1036–1044, Oct. 1980, doi: 10.1515/zna-1980-1007.

- [159] O. Nakagawa, M. Imai, H. Naito, and A. Sugimura, “Simultaneous Measurement of Rotational Viscosity, Pretilt Angle, and Dielectric Anisotropy from Transient Current in Nematic Liquid Crystal Cells,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. Part 1, No. 5A, pp. 2762–2763, May 1996, doi: 10.1143/JJAP.35.2762.
- [160] J. Kedzierski *et al.*, “Composite Method for Determination of Liquid Crystal Material Parameters,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 352, no. 1, pp. 77–84, Nov. 2000, doi: 10.1080/10587250008023163.
- [161] J. Kedzierski, M. A. Kojdecki, and Z. Raszewski, “Theoretical description of composite method for determination of liquid crystal material parameters,” presented at the XIII International Conference on Liquid Crystals: Chemistry, Physics, and Applications, Krynica Zdroj, Poland, May 2000, p. 196, doi: 10.1117/12.385682.
- [162] L. M. Blinov, *Electro-Optical and Magneto-Optical Properties of Liquid Crystals*. New York: JOHN WILEY & SONS, INC., 1983.
- [163] L. M. Blinov, *Electrooptics and magnetooptics of liquid crystals*. Moscow: Nauka, 1978.
- [164] Y. G. Marinov and H. P. Hinov, “On the threshold characteristics of the flexoelectric domains arising in a homogeneous electric field: The case of anisotropic elasticity,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 31, no. 2, pp. 179–189, Feb. 2010, doi: 10.1140/epje/i2010-10560-0.
- [165] D. Wiant, J. T. Gleeson, N. Éber, K. Fodor-Csorba, A. Jákli, and T. Tóth-Katona, “Nonstandard electroconvection in a bent-core nematic liquid crystal,” *Phys. Rev. E*, vol. 72, no. 4, p. 041712, Oct. 2005, doi: 10.1103/PhysRevE.72.041712.
- [166] K. Van Le, F. Araoka, K. Fodor-Csorba, K. Ishikawa, and H. Takezoe, “Flexoelectric effect in a bent-core mesogen,” *Liquid Crystals*, vol. 36, no. 10–11, pp. 1119–1124, Oct. 2009, doi: 10.1080/02678290902854086.
- [167] Y. Marinov, N. Shonova, L. M. Blinov, and A. G. Petrov, “Photoflexoelectric effects in a homeotropic guest-host

- nematic,” *Europhys. Lett.*, vol. 41, no. 5, pp. 513–518, Mar. 1998, doi: 10.1209/epl/i1998-00183-2.
- [168] D. S. Hermann, P. Rudquist, K. Ichimura, K. Kudo, L. Komitov, and S. T. Lagerwall, “Flexoelectric polarization changes induced by light in a nematic liquid crystal,” *Phys. Rev. E*, vol. 55, no. 3, pp. 2857–2860, Mar. 1997, doi: 10.1103/PhysRevE.55.2857.
- [169] Y. G. Marinov *et al.*, “Conoscopic evidence of the UV light-induced flexoelectric effect in homeotropic layers of nematic liquid crystal doped with azobenzene derivatives,” *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 253, p. 012060, Nov. 2010, doi: 10.1088/1742-6596/253/1/012060.
- [170] P. Yeh and C. Gu, *Optics of liquid crystal displays*. New York: Wiley, 1999.
- [171] Y. Kawata, K. Takatoh, M. Hasegawa, and M. Sakamoto, “The alignment of nematic liquid crystals on photolithographic micro-groove patterns,” *Liquid Crystals*, vol. 16, no. 6, pp. 1027–1036, Jun. 1994, doi: 10.1080/02678299408027872.
- [172] C. Ruslim, L. Komitov, Y. Matsuzawa, and K. Ichimura, “Effect of Conformations of Trans- and Cis-Azobenzenes on Photoinduced Anchoring Transitions in a Nematic Liquid Crystal,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. Part 2, No. 2A, pp. L104–L106, Feb. 2000, doi: 10.1143/JJAP.39.L104.
- [173] A. S. Vasilevskaya and A. S. Sonin, *Sov. Phys. Solid State*, vol. 21, p. 114, 1979.
- [174] A. R. MacGregor, “Method for computing homogeneous liquid-crystal conoscopic figures,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 7, no. 3, p. 337, Mar. 1990, doi: 10.1364/JOSAA.7.000337.
- [175] A. G. Petrov *et al.*, “New Photoactive Guest-Host Nematics Showing Photoflexoelectricity,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 544, no. 1, pp. 3/[991]-13/[1001], Jun. 2011, doi: 10.1080/15421406.2011.569221.
- [176] A. G. Petrov *et al.*, “Photosensitive Soft Matter: Mixtures of Nematic Liquid Crystal with Azo Molecules,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 40, pp. 294–300, 2013, doi: 10.1080/15421406.2011.569221.



**Acad. Georgi Nadjakov
Institute of Solid State Physics
Bulgarian Academy of Sciences**



Yordan Georgiev Marinov

Flexoelectricity of nematic liquid crystal systems

(Флексоелектричесво на нематични
течнокристални системи)

SYNOPSIS

of thesis for awarding the academic degree
“Doctor of Sciences”

Research domain: Physics
Branch: Condensed matter physics

Sofia, 2020

ABSTRACT

Present dissertation summarizes a study of the flexoelectric properties of nematic liquid crystals (LC) that can be enhanced in order to be implemented to many applied activities. Flexoelectricity of LC is a branch of soft matter dealing with a reciprocal relation between mechanical and electrical degrees of freedom of the LC matter state. The research include exploration of: flexoelectricity in nanodoped and nanostructured LCs; flexodomains; optimization of flexoelectric coefficients, the novel phenomenon Photoflexoelectricity when optical degree of freedom is included in the consideration, etc. The broader understanding of flexoelectricity will provide new opportunities for interpretation of the processes related to display technology, energy conversion etc. exploiting such types of mechanical deformations. The importance of the topic is proved by numerous publications produced on the subject that cover various aspects of the flexoeffect ranging from expert to applications level. This dissertation aims at presenting overview on series of author publications, focusing mainly on basic and fundamental studies as well as possible practical implementations, which could provoke a new look over the subject.

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my colleagues and great scientists in the field of soft matter: Acad. A. G. Petrov, DSc H. P. Hinov, Prof. Dr. G. B. Hadjichristov, Prof. N. Scaramuzza, Prof. K. S. Krishnamurthy, Prof. S. Krishna Prasad, Dr. I. Maslyanitsyn and Dr. S. Ponti for giving me an opportunity to share with a lot of valuable knowledge in the unique field of thermotropic liquid crystals and their flexoelectric properties.

I would like to extend my thanks to Dr. L. Popova and Chem. Eng. M. Dencheva-Zarkova for the assistance with the experimental work. My thanks are also to Prof. L. Blinov, Prof. S. Torgova and Dr. C. V. Yelamaggad for synthesizing and providing us with the compounds needed for the research and Dr. I. Starbova for the help in taking SEM.

My appreciation to all the colleagues at ISSP-BAS for their cooperation.

I thank my family (wife and kids) for the nontrivial support and utmost patience throughout my research in the soft matter physics focused on the nematic liquid crystals.

TABLE OF CONTENT

Introduction	6
Chapter 1	
Materials and Methods	
1.1. Mesogenic and non-mesogenic compounds. Experimental technique and setup.	13
1.2. Flexoelectric bending in a homeotropic layer. Flexoelectric spectroscopy method.	17
Chapter 2	
Homeotropic nematic films oriented by surface layers providing weak liquid crystal anchoring. Flexodeformations in banana-like nematics induced by electric field.	
2.1. Investigation of converse flexoelectric effect in homeotropic bent-core nematic liquid crystals by the method of Helfrich. Experimental observations of flexo-dielectric walls in nematic layers subjected to electric field perpendicular to the film plane.	20
2.2. Investigation of surface dissipation of energy and surface viscosity in weakly anchored homeotropic nematic layers of MBBA by the method of flexoelectric spectroscopy. Study of CTAB and DLPC interface layers that may desorb in the bulk.	22
2.3. The role of flexoelectricity and surfactant desorption on surface energy dissipation in weakly anchored homeotropic nematic layers.	27
2.4. Investigation of desorbed layers of DLPC and Chromolan surfactants by analysis of viscoelastic spectra obtained by the method of flexoelectric spectroscopy. Evaluation of layer thickness and their bent flexoelectric coefficient.	29
Chapter 3	
Flexoelectric and electrooptic properties of polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films obtained by the method of UV photopolymerization-induced phase separation.	
3.1. Study of linear electrooptic response of PDLC films having various average nematic droplet size. Peculiar deep minima in temperature and voltage dependence of 1 st and 2 nd harmonic electro-optic spectra.	30
3.2. Static and dynamic investigations of electro-optical response of PDLC films modified	

by nanostructured Teflon nanolayers.

34

Chapter 4

Influence of mesogenic and nonmesogenic dopants on flexoelectric and electro-optic effects in thin nematic films of “guest-host” type mixtures. Nanostructured nematics subjected to spatial constrains. Nematic liquid crystal systems of inverse type (gel-like) having disordered molecular director.

- 4.1. Investigation of flexoelectric properties of an asymmetric "swallow-tail" molecules by dissolving in a BMAOB nematic matrix. Wedge-like asymmetry contribution to flexoelectricity in nematic mixtures. 38
- 4.2. Flexoelectric response enhancement in a mixture of a nematic liquid crystal E7 doped with carbon single walled nanotubes. Measurement of the flexoelectric coefficients. 42
- 4.3. Electro-optical properties of nematic liquid crystal nanocomposites composed from 5CB nematic and polymer-capped gold nanoparticles. 43
- 4.4. Nanostructured nematic liquid crystals containing Aerosil silica nanoparticles. New microscopic method for characterization of nanostructured nematics using flexo-dielectro-optical spectroscopy. 45

Chapter 5

Longitudinal flexoelectric domains in planar nematic layer under joint action of DC and AC electric fields. Electro-optical behaviour and threshold parameters of the domains.

- 5.1. Longitudinal flexoelectric domains in BMAOB nematic layer under joint action of DC and AC electric fields. Investigation of the threshold parameters. Optimization of the domain performance when operating in variable diffraction grating mode. 49
- 5.2. A humble method for obtaining relevant material constants of nematics using joint action of DC and AC voltages: the case of anisotropic elasticity. 53
- 5.3. Investigation of the threshold characteristics of the flexoelectric domains arising in a homogeneous DC electric field: the case of anisotropic elasticity. Comparison of theoretical and experimental data obtained for rod-like and banana-like nematics. 54

Chapter 6

Photoflexoelectricity in guest-host nematic mixtures exhibiting optical degree of freedom.

Electro-optical properties of nanostructured photoactive nematic layers.

6.1. Photoflexoelectric effects in a homeotropic guest-host nematic.	55
6.2. Conoscopic evidence of the UV light-induced flexoelectric effect in homeotropic layers of nematic liquid crystal doped with azobenzene derivatives.	59
6.3. New photoactive guest-host nematics showing photoflexoelectricity.	61
List of DSc publications	64
References	68

INTRODUCTION

Flexoelectricity (FE) is a new term in the physical dictionary of condensed state of matter, first appeared in the de Gennes's book [1]. Inherently, flexoelectricity is a spontaneous macroscopic polarization arising in liquid crystals subjected to inhomogeneous elastic deformation. Due to symmetry reasons, it is assumed that the electric field can be coupled with the gradients of the director field (possessing symmetry of polar vectors) in nematic liquid crystals (NLC) if they exhibit strong shape polarity, e.g. banana or wedge-shaped [2]. For the first time it was postulated in 1969 [3] for the case of liquid crystal nematics formed of wedge-shaped (or banana-like) molecules having electric dipole, which in a deformed state of splay (or bend) are oriented non centrosymmetrically. Recognizing the analogy with the polarization effect occurring in solid crystals, the phenomenon was originally called "liquid crystal piezoelectricity". Subsequently however, the more precise term *flexoelectricity* was adopted [1].

It appears that the phenomenon of flexoelectricity can also occur in many other condensed dielectric media, including: crystals [4], [5] polymers [6], biomembranes [7], [8], bones [9], liquid crystals [10], semiconductors [11] etc. FE couples the strain gradient and the electric polarization. When a dielectric material is deformed nonuniformly, regardless of its initial crystalline symmetry, the strain gradient would break or change its spatial inversion symmetry and consequently induce a change of the polarization [12]–[14]. In materials showing flexoelectricity, the ratio of the change of polarization to the strain gradient is defined as the flexoelectric coefficient.

According to originally developed model, FE in nematics is related to the molecular asymmetry (steric and electric [15]). As later established, the presence of steric and electric dipole asymmetry is not a necessary requirement for occurrence of flexoelectricity [16]. The quadrupolar asymmetry of mesogenic molecules also leads to flexopolarization under splay and bend deformations, since the corresponding gradients of the quadrupolar density tensor are vectors. This makes the flexoeffect universal for liquid crystals. Thus, even in the case of nonpolar molecules characterized by nonpolar ordering with respect to the local director, spontaneous polarization can arise as a consequence of the mesophase inhomogeneity associated with director distortions. The nematic phase has $D_{\infty h}$ symmetry, and as such it is incompatible with the presence of spontaneous electric polarization. However, in the presence of deformation breaking the up-down symmetry, a dipole moment can be developed. For

symmetry reasons, among the three basic elementary deformations, only the splay and bend ones can be coupled with polarization.

The polarization \mathbf{P} generated in a nematic liquid crystal by curvature deformations of the director \mathbf{n} follows the linear relation $\mathbf{P} = e_{1z} (\nabla \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} + e_{3x} (\nabla \times \mathbf{n}) \times \mathbf{n}$, with e_{1z} and e_{3x} denoting the splay and bend flexoelectric coefficients, respectively, in analogy with the corresponding elastic constants, k_{11} and k_{33} . This signifies the direct flexoeffect. It has both the splay and bend contributions adding in the same direction. In the converse flexoeffect (CF), bending deformations are created or modified by an external electric field. The mechanism of CF can be easily grasped by considering the model cases of wedge-like (pear-shaped) and banana-like (crescent-shaped) molecules, respectively, with longitudinal and transversal dipoles, as sketched in Figure 1. In the presence of splay and bend distortions, respectively, the alignments parallel and antiparallel to the director are made inequivalent by short-range interactions, in such a way that the molecular orientations that fit to the molecular shape are favored [17], [18].

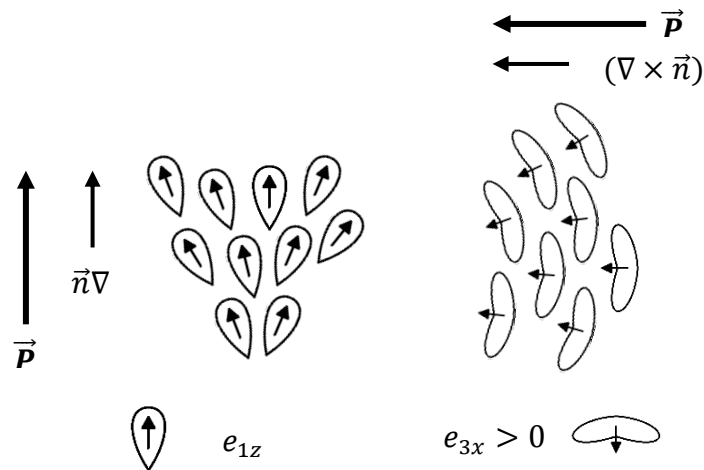


Figure 1. Flexoelectric polarization (big arrows) according to the Meyer model (dipolar contribution). A curvature strain, a bend deformation (on the left), gives a preferred molecular orientation and induces a spontaneous polarization because of the associated molecular dipole (small arrows). The same for a splay strain (on the right).

Among the many flexoelectric effects discovered in nematics [2], [19], a typical flexoelectric effect is the bending (splaying) of weakly anchored nematic in a transversal electric field (Figure 2). The early observation of the bending of homeotropic MBBA (p-methoxy benzylidene p'-butyl aniline) in a transversal DC electric field had been made by Haas, Adams and Flannery [20]. Helfrich first proved the flexoelectric nature of this bending

by developing a simple theory, based on minimization of the electric enthalpy including the elastic, flexoelectric and dielectric energies [21]. Later on, Schmidt, Schadt and Helfrich [22] reconsidered experimentally the bending of the nematic MBBA and estimated the value of the bend flexoelectric coefficient e_{3x} (sometimes it is noted as e_3 or e_{33}) that amounts $|e_{3x}| = 1.23$ pC/m. It is of importance to stress that this type of flexoelectric effect can be obtained only in weakly anchored nematic (with maximum flexoelectric deformation at the interfaces). The second remark concerns the surface polarization (when a large part of the nematic molecules are oriented at the interface in a polar manner) [23]. A complete analysis of the linear flexoelectric effects in this one and 3 other basic geometries was made by Petrov-Dzerzhanski-Mitov (including: in planar, homeotropic, symmetrically and asymmetrically anchored nematics [24]). The measurement of the splay flexoelectric coefficient e_{1z} (noted also e_1 or e_{11}) can be done with a similar method, but only in weak anchored planar (or tilted) nematic layer [25]. The flexoelectric behavior of mixtures of two nematics differing in molecular shape anisotropy have been also studied by the same method [26]–[28].

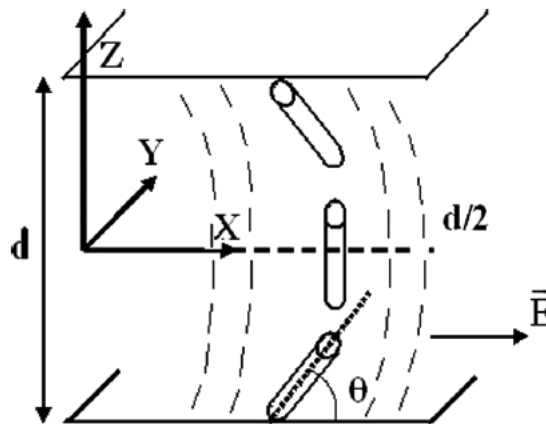


Figure 2. Schematic representation of the liquid crystal cell consisting of two glass plates with distance d between them. The flexoelectric bending of initially homeotropic nematic layer in a transversal electric field E is shown.

In chronological order, subsequent experimental studies of the flexoelectricity phenomenon proceeded the following stages: (a) discovery of the gradient flexo effect [29], flexoelectric oscillations [30], [31] and development of the flexospectroscopy [32] /Sofia group/, (b) detection of apparent flexopolarization by pressure and thermo-pulses, and observation and interpretation of periodic flexodomains /Moscow group/ and (c) developing a technique using hybrid cells.

Electro-optical effects in liquid crystals are either linear or quadratic with respect to the external electric field. Nematic liquid crystals widely used in the display technology operate the quadratic effect. Conventionally, they may be switched on by a voltage, but have to relax back to the off state without an applied field. Such a relaxation is rather slow. A significant advantage of any polarity sensitive material is the possibility to force it to switch between the two states and bypass a free-relaxation process. When one controls both the on and off states by an external electric field, the response time is considerably reduced. In this context, the presence of the flexoelectric polarization effect is crucial in governing the switching of a bistable device [33], [34].

A range of sub-millisecond displays based on the flexoelectric effect in chiral nematic [35], [36] and nematic liquid crystals [37], [38] are in the process of being developed. LC displays based on flexoelectric nematic liquid crystals have the potential to satisfy the future requirements over the medium term of the flat panel displays industry in terms of performance, manufacturability, and cost. Consequently, the correct determination of the experimental values of the flexoelectric coefficients is very important for practical applications. Dimesogenic liquid crystals (symmetrical dimers) have been reported for chiral nematic LCDs using the flexoelectric effect [39]. A banana-shaped molecular dopant was found to increase by 40% the flexoelectric effect in the commercial nematic mixture E7 from Merck [40]. The nematic phase of a short liquid crystal with a rodlike shape was reported to exhibit relatively large flexoelectric coefficients in the pure state at room temperature [41].

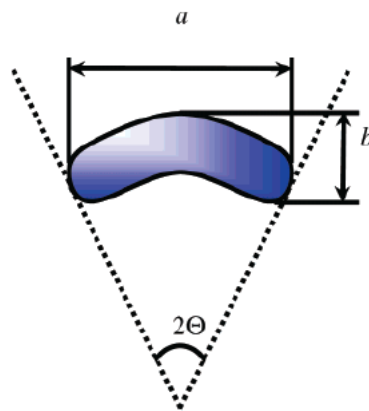


Figure 3. Geometrical model used by Helfrich to quantify the length a , breadth b , and bend angle Θ of the banana shape [17].

There are also a number of theories and models which attempt to correlate molecular structure to the flexoelectric effect [16]–[18], [42]–[47]. However, they all place a different emphasis on the importance of shape anisotropy as well as dipolar and quadrupolar effects and require verification. For example, Helfrich uses Meyer’s dipolar model to establish theoretical expressions for the flexoelectric coefficients. He found that $e_{3x} \propto \Theta(b/a)^{2/3}\mu$ for a

banana-shaped molecule, where the molecular parameters, length a , breadth b , and bend angle Θ are defined in Figure 3 and μ is the transverse dipole moment [17]. The study in [18] was carried out independently and simultaneously with that of Helfrich. It is important to note that there is a substantially non-trivial generalization discussed in the article [48]. This article shows that not only splay but also banana asymmetry contributes in both expressions of flexocoefficients. In fact, the special case considered by Helfrich is valid for a perfectly oriented nematic ($S=1$).

Understanding of the relationship between molecular structure of nematic liquid crystals and the flexoelectric coefficients would be both scientifically interesting and potentially of significant commercial interest. The improved optical contrast, observed by Heilmeyer and Zanoni [49] in 1968 laid the foundation for the enhancement of properties of liquid crystalline materials by the dispersion of guest entities. This method has been established as a much easier way to perk up the properties of liquid crystals than to synthesize a new liquid crystalline material. By systematically changing the shape and transverse dipole moment of the dopants and study the resulting changes in the flexoelectric effect of the mixtures, very large variations are found: a dopant concentration of only 10 wt % can increase the flexoelectric effect of the host by a factor of 6-7 [50]. Although the data has significant scatter, two general trends are clearly identified. The flexoelectric effect is relatively insensitive to the magnitude of the dipole moment of the dopant but is correlated with molecular length and bend angle.

In the last few decades the dispersants include polymers [51], [52], nanoparticles [53], [54], ferroelectric nanoparticles [55], [56], quantum dots [57], [58], and nanotubes [59], [60], along with dyes [61]–[63]. Among them, carbon nanotubes (CNT) dispersed in LC represents a very versatile system for the stepping up of mechanical, electrical and electro-optical properties of LCs and also the orientation of LC molecules on CNT surface. The shape anisotropy of the molecules of LC and CNTs (both having rod like structure) make them compatible. This leads to potentially applicable and an interesting anisotropic composite system with improved physical properties, having low operating voltage and faster electro-optical response than pristine LC. Even small concentration of nanotubes in LC has shown to lead to enhancement of electro-optical effects [64], [65], as well as enhancement of dielectric and electrical properties [66], [67]. It can be concluded that CNTs are cooperative in enhancing the properties of LCs.

At present, although many authors have examined the interactions between LC, mainly nematics, and CNTs [68], [69], including research on the Fredericks transition,

electrohydrodynamics, etc., studies on the flexoelectric behavior of such nanocomposite mixtures are lacking. Over the past years the majority of studies on the implementation of flexoelectricity has been taking part in Great Britain. The work is aimed at improving new display technologies such as: ZBD (Zenithal Bistable Device), PABN (Post Aligned Bistable Nematics) and flexo-electro-optical devices. Potential application in Energy harvesting is also addressed. Photoflexoelectricity as a special phenomenon is reviewed in the aspect of optical control and modification of flexoelectric response. Another relevant achievement is description of chiral flexoelectric effect put under intensive consideration by the group in Chalmers.

It is worth mentioning that so called “bent-core” nematic crystals show a potential of technological breakthrough if considered in the light of mechano electric energy conversion. Flexoelectricity is likely to be larger in systems of bent-core molecules, because it is highly compatible with the molecular shape. This was proved by the discovered giant bent flexoelectric coefficient in banana-like systems, which is higher by three orders of magnitude if compared to standard rod like nematics [10]. Consequently, this result was confirmed experimentally through converse flexoelectric effect after inducing of significant bend deformations in samples from banana like liquid crystals placed between flexible electrodes [70].

Among other LC groups the Centre for Nano and Soft Matter Sciences (CeNS), Bangalore, India has also a significant contribution in studying flexoelectricity especially with the molecular design elaboration and synthesis of new mesogens, the effect of photoactive additives on the phase behavior of LCs, and the influence of electric fields on nematics.

It can be stated that the general features of flexoelectricity are now understood, and estimates of the e_s and e_b coefficients for prototype objects with the idealized shapes of cones and bent rods, having dipole moments parallel and perpendicular to the axis of alignment, respectively, can be obtained. On the other hand, no predictions are provided by the available theories for the flexoelectric behavior of real molecules, and only rather vague considerations can be drawn from the magnitude and direction of the dipole moments and from the similarity between the structures and simple geometrical objects. General agreement only exists about the order of magnitude of the flexoelectric coefficients, which range from a few to tens of pC/m. This makes them worth being taken into account in the analysis of electrostructural and electro-optic effects. Another point of interest in flexoelectricity derives from not long ago discovered linear electro-optic effects that exploit it [71], [72]. All this points to the need for a better insight into the correlation between the molecular structure and the flexoelectric

behavior. In principle, this correlation is complex enough so that at current stage it requires the use of computer modeling [73].

Chapter 1

Materials and Methods

1.1. Mesogenic and non-mesogenic compounds. Experimental technique and setup.

Banana-like liquid crystals [used in chapter 2]

One of the banana-like called also bent-core (BC) compounds studied here, 4-cyanoresorcinol bis[4-(4-n-dodecyloxybenzoyloxy) benzoate], (**CNRbis12OBB**), is a mesogen first synthesized by Kovalenko et al. [74] and having the chemical structure:

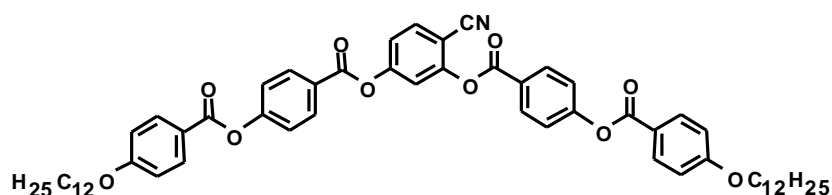


Figure 4. Structural formula of a bent-core compound CNRbis12OBB.

It's reported [74] that phase sequence is Cr 103 °C (SmCP_A" 68 °C SmCP_A' 75 °C SmCP_A 94 °C) SmC 109 °C N 129 °C I, with Cr, SmCP_A, SmC, N and I denoting respectively the crystal, antipolar smectic C, smectic C, nematic and isotropic phases. The compound synthesized by us showed a lower clearing temperature of 125 °C, while its nematic range remained the same as in ref. [74]. **CNRbis12OBB** is a negative dielectric anisotropy material. Its bend elastic constant K_{33} was determined from electric Fredericksz transition data on homeotropic samples. For these measurements, we have used sandwich cells of silane treated ITO-coated glass plates. An Agilent 4284A precision LCR meter was employed to monitor the cell capacitance. While the permittivity parallel to the nematic director ϵ_{\parallel} was calculated from the initial capacitance C_{\parallel} , that perpendicular to the director ϵ_{\perp} was determined from the capacitance C_{\perp} corresponding to infinite field, obtained by a suitable extrapolation of the $C(V^{-1})$ line.

For birefringence (Δn) measurements, a 5 μm thick planar sample, sandwiched between polyimide coated and unidirectionally buffed glass plates, was used; the optical retardation was measured with a Berek compensator.

Other liquid crystal compound studied here, 4-((3-(4-(4-(decyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy) phenylimino)methyl)-3-hydroxyphenyl 4-(6-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy) hexyloxy) benzoate (**BCCB**), consists of a salicyladimine-based bent-core (BC)

mesogen covalently linked, through a hexamethylene spacer, to a rod-like cyanobiphenyl (CB) unit. This liquid crystal is monotropic: upon heating, it has only a nematic phase and upon cooling it has additionally two smectic phases. Its chemical structure is:

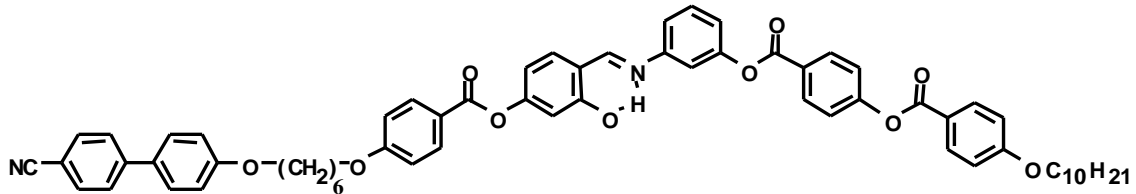


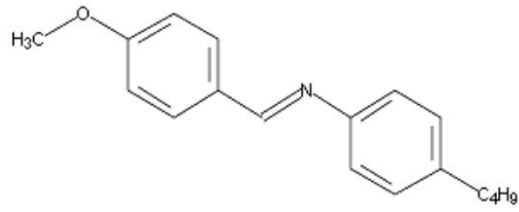
Figure 5. Structural formula of a bent-core-calamitic compound BCCB.

The phase sequence of **BCCB** on cooling is reported [75] to be I 162 °C N_b 135.6 °C SmA_b 119.2 °C M 105.5 °C Cr, with I, N_b, SmA_b, and Cr denoting isotropic, biaxial nematic, biaxial smectic and crystal phases, in that order; M stands for an unidentified layered structure. Measurements were performed at 140 °C in the nematic phase. In our flexoelectric experiments concerning the N phase, we did not come across any feature that could be ascribed to the conjectured biaxiality; and the homeotropic samples, in the field off state, always displayed a uniaxial cross in converging light. Thus, we treat the N phase examined as of uniaxial symmetry.

In **BCCB**, a sickle-shaped compound, the longitudinal CN dipole renders the material dielectrically positive. The dielectric anisotropy $\Delta\epsilon$ was measured to be + 5.9 ($\epsilon_{\parallel} = 11.7$, $\epsilon_{\perp} = 5.8$) at T = 135 °C [private communication]. More importantly to the phenomenon under study, it gives rise to a surface polarization m_p that, together with curvature induced polarization, leads to an apparent flexocoefficient, ($e_{3x} + m_p$) [2].

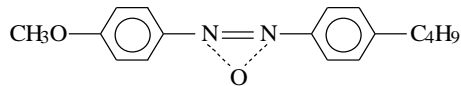
Rod-like (calamitic) LC [used in chapter 2 and 5]

Low conductivity nematic MBBA (p-methoxy benzylidene p'-butyl aniline) ($T_C = 43^\circ\text{C}$), BMAOB (p-n-butyl-p-methoxyazoxybenzene) obtained from Reachim and NIOPIC, Russia, pentylcyanoterphenyl (5CB) and n-heptylcyanobiphenyl (7CB) MERCK were studied (Figure 6).



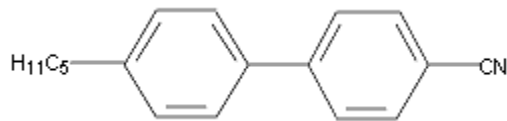
$$Cr \xrightarrow{20.9^\circ C} N \xrightarrow{43^\circ C} I \quad ; \quad \varepsilon_a = -0.7$$

MBBA



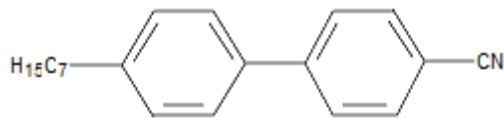
$$Cr \xrightarrow{21^\circ C} N \xrightarrow{72^\circ C} I \quad ; \quad \varepsilon_a = -0.27$$

BMAOB



$$Cr \xrightarrow{24^\circ C} N \xrightarrow{35^\circ C} I \quad ; \quad \varepsilon_a = +11.5$$

5CB



$$Cr \xrightarrow{15^\circ C} N \xrightarrow{36^\circ C} I \quad ; \quad \varepsilon_a = +9.1$$

7CB

Figure 6. The chemical formula and transition temperature of the liquid crystal MBBA, BMAOB) 5CB and 7CB.

Setup for EO measurements [used in chapters 2-4, 6]

A schematic diagram of the apparatus used for the EO experiments is shown in Figure 7. The laser beam from a HeNe laser was polarized (linear or circular polarization), and the intensity transmitted through the sample was collected using a high speed pin diode. Usually, circular polarization was implemented with nanofilled samples, in order to average effects due to random local optical axes distribution. A computer-driven SR830 lock-in amplifier provided simultaneously the AC excitation with variable (sweep) frequency and the registration of 1st or 2nd harmonic of the modulated transmitted light, both amplitude and phase. Computer control of the AC amplitude permitted the application of pulses (wave packets of desired frequency) as well.

Alternatively, the driving electric field was sourced from the oscillator output of a wide frequency digital built-in function generator (Picoscope 6242) amplified using a high-fidelity high voltage amplifier (TREK 50). The outputs of the oscillator as well as the photodiode were acquired through a 16-bit high sampling rate oscilloscope, the digital output of which was collected on a PC. The high bit resolution and the sampling rate enabled reliable Fast Fourier Transform operation to be performed on the data and extraction of the harmonic signals. At low driving frequencies, the FFT (Fast Fourier Transformation) operation permitted observation of a discernable signal even up to the 6th harmonic.

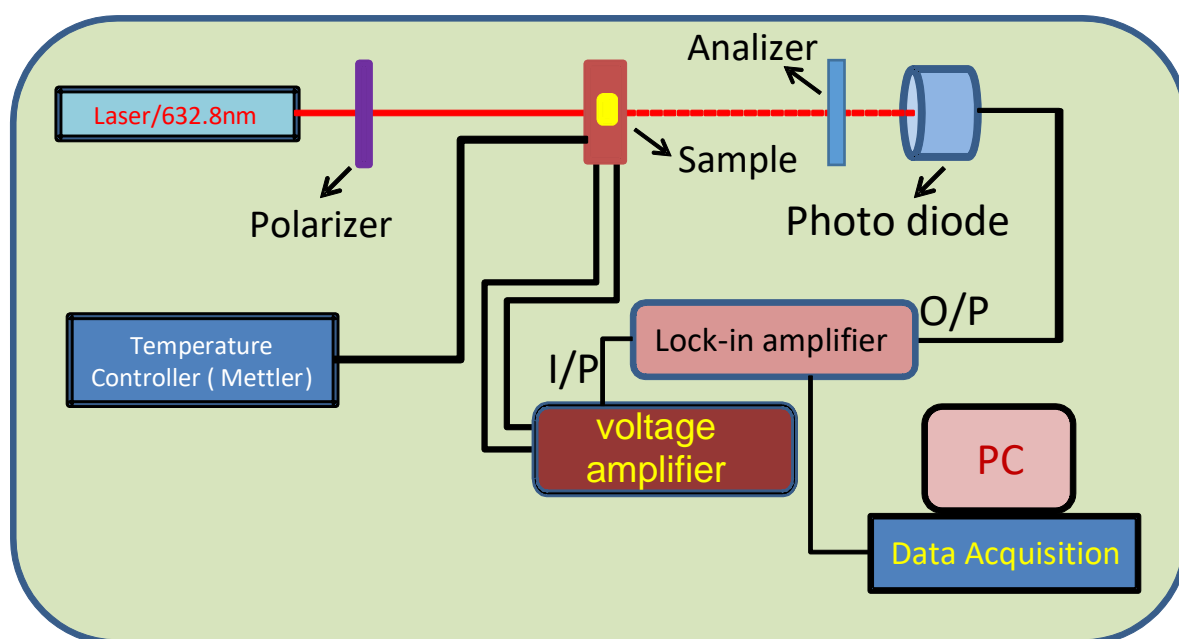


Figure 7. Schematic diagram of the EO experimental set-up.

1.2 Flexoelectric bending in a homeotropic layer. Flexoelectric spectroscopy method.

Flexoelectric Bending in a Homeotropic Layer.

This effect takes place when a homeotropic layer is subjected to an electric field E orthogonal to the director. Its first observation in homeotropic 4-methoxybenzylidene-4'-n-butylaniline (MBBA) layer [20] remained unexplained until a theory based on flexoelectricity was developed for its analysis [21]. Subsequently, detailed experiments were performed with nematic MBBA [22], confirming most of the theoretical predictions. However, the experimental results in ref. [20] produced a value of e_{3z} for MBBA that differed from the value in ref. [22]; this discrepancy was later accounted for [23], [24] by considering the effect of surface polarization m_p . With asymmetric end substituents of LC molecule (hydrophilic/hydrophobic asymmetry), m_p may have an opposite sign for homeotropically orienting glass plates that are hydrophilic [20] or hydrophobic [22]. A complete theory of one-dimensional dielectric-flexoelectric deformations of nematic layers was subsequently developed [23]. The conclusion of this theory was that the flexoelectric bending is not determined exclusively by the bend flexocoefficient e_{3x} , but by the apparent flexocoefficient $e_{3x}^* = e_{3x} + m_p$.

The solution routinely used for interpreting experimental data on flexoelectric bending in a homeotropic layer reads [22]:

$$\Delta l = n_o \left(1 - \frac{n_o^2}{n_e^2} \right) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \frac{d^3}{24}, \quad \text{with} \quad d\theta/dz = e_{3x}^* E / K_{33}, \quad (1)$$

where Δl is the optical path difference, d the sample thickness, θ the director deviation from its initial direction z , E the applied field, and K_{33} the bend elastic constant; n_o and n_e are the ordinary and extraordinary refractive indices. When the birefringence $\Delta n = (n_e - n_o)$ is very small, Eq. (1) simplifies to $\Delta l = \Delta n (d\theta/dz)^2 (d^3/12)$. However, this equation holds under the assumption of small deformations (linear approximation), vanishing anchoring strength W and zero dielectric anisotropy $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$. In the event of the last two assumptions not holding good, the following approximate solution [21] could account for them:

$$\Delta l = \Delta n \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \frac{d^3}{12} = \Delta n \left(\frac{e_{3x}^*}{K_{33}} \right)^2 E_{eff}^2 \frac{d^3}{12} \quad (2)$$

where

$$E_{eff}^2 = \frac{E^2}{\left(1 + \frac{d}{2b} - \frac{\Delta \varepsilon \varepsilon_0 E^2 d^2}{12 K_{33}} \right)^2}, \quad (3)$$

with $b = K_{33}/W$ as the extrapolation length and ε_0 , the free-space permittivity.

Flexoelectric spectroscopy method

Flexoelectric spectroscopy method is based on a device for generation and amplification of flexoelectrooptic oscillations of light passing through a homeotropic nematic layer [32], [76]. A horizontal electric field directed at 45° versus crossed polarizers was applied to the nematic layer by means of the copper spacers. The method essentially consists in the simultaneous application of an AC field $E \cos \omega t$ to a homeotropic sample of thickness d and a DC bias E_0 , creating a static bend deformation over which the surface-torque-driven flexooscillations are superimposed. The DC bias leads to a displacement of the electrooptic system (consisting of two crossed polarizers with the homeotropic layer between them, and with electric field applied at 45° to the polarization plane, see Figure 8) from the

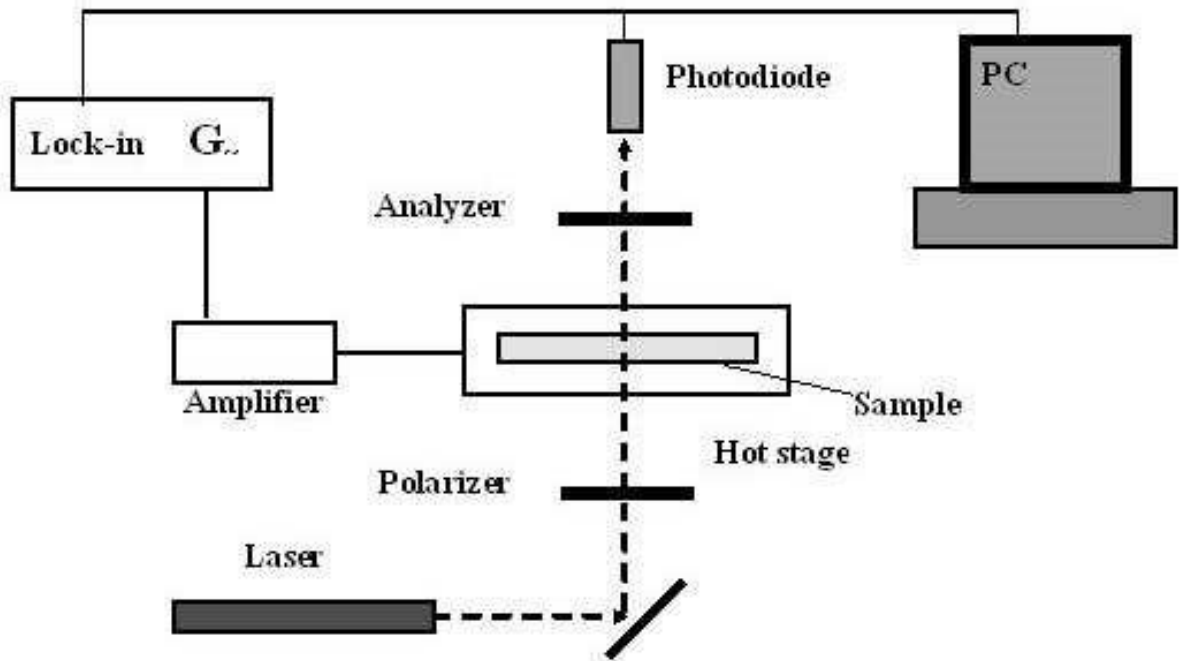


Figure 8. Schematic drawing of the flexoelectric spectrometer.

minimum transmittance and to the appearance of 1st harmonic in the modulated light intensity. Theoretically, the problem for the description of these oscillations is described elsewhere [31]. In particular, we have measured first harmonic of the intensity of flexoelectrically modulated of normal incidence light, transmitted by a homeotropic nematic layer between crossed nicols, subjected to a DC+AC electric field parallel to the layer substrates, following a slow frequency sweep, provided by a computer-interfaced lock-in amplifier (SR830 Stanford Research Systems). The frequency dependence of 1st and 2nd harmonic of time-modulated He-Ne laser light was registered by a photodiode and fed to a lock-in amplifier. The lock-in in-built function generator provided a frequency sweep of variable range and rate. The amplified generator output was applied to the sample by means of ITO electrodes. The frequency of the sinusoidal voltage applied to the ITO electrodes of the LC cell was in the range from 1 Hz to 3×10^3 Hz. The sample was heated by a hot stage (Mettler FP82). The temperature of the sample in the range 20÷40°C was controlled with an accuracy of 0.1°C. The photodiode detector was placed at a distance of 60 cm from the LC cell. A sinusoidal voltage from the lock-in in-built function generator was amplified ($\times 20$) and then applied to the electrodes (ITO glasses) of the LC cell.

Chapter 2

Homeotropic nematic films oriented by surface layers providing weak liquid crystal anchoring. Flexodeformations in banana-like nematics induced by electric field.

2.1. Investigation of converse flexoelectric effect in homeotropic bent-core nematic liquid crystals by the method of Helfrich. Experimental observations of flexo-dielectric walls in nematic layers subjected to electric field perpendicular to the film plane [77], [78].

In this subsection we report on the converse flexoelectric effect in two bent-core nematic liquid crystals with opposite dielectric anisotropies. The results are based on electro-optic investigations of inplane field driven distortions in homeotropic samples (the Helfrich method). They are interpreted by an extended Helfrich theory that takes into account the higher order distortions. The bend flexocoefficient for both the compounds is of the usual order of magnitude as in calamitics, unlike in a previously investigated bent-core nematic for which giant values of the bend flexocoefficient are reported. In order to resolve this discrepancy, we propose a cluster molecular model with nonpolar clusters showing quadrupolar flexoelectricity. The study also includes measurements on surface polarization instabilities in the dielectrically positive material; the splay flexocoefficient thereby deduced is also of the conventional order. For the first time are carried out experimental observations on the electrooptic behaviour of the bent-core-calamitic BCCB having a positive dielectric anisotropy in the nematic phase. Various flexo-dielectric domains, such as cross-like domains, π -walls, longitudinal flexo-dielectric walls, etc. were observed for voltages below 8 V. The cross-like domains were observed in initially homeotropic nematic regions. The π -walls were observed in highly tilted nematic regions. Both type of domains at the DC threshold can be erased by applying an additional high-frequency (5 kHz) voltage of 1-2 V_{rms}. These flexoelectric domains are considered as arising from the inhomogeneity of the electric field created by injection of ions from one of the electrodes [77], [78].

According to [79], [80] the first synthesis of banana-shaped liquid crystals happened in 1980. References concerning banana-shaped mesogens having both nematic only or nematic and smectic phases, synthesized in the period 1993-2002 can be found in the papers published by Pelzl et al. [81] and Jakli et al. [82]. Recently, a low-molar-mass, monodisperse, bent-rod dimer BCCB exhibiting biaxial nematic and smectic-A phases was synthesized and studied by Yelamaggad et al. [75]. Nowadays, there has been increasing interest in the

flexoelectricity in the banana-shaped nematics [10], [82], where the experiments showed a much stronger flexoelectricity.

While commonly measured flexocoefficients are in the range of a few pC m⁻¹ for calamitic nematic LCs, [2] recently a giant bend flexocoefficient e_{3x} of the order of tens of nC m⁻¹ has been measured in the bent-core nematic CIPbis10BB, by studying the direct flexoeffect of the material sandwiched between flexible electrodes [10]. Further, this giant value has been reconfirmed by the converse flexoeffect: appearance of a substantial electric-field-induced bending in a bent-core nematic sample confined between the same type of flexible electrodes [70]. On the other hand, a recent determination of e_{3x} by the Helfrich method [21], which involves electrically-induced bending of a homeotropic nematic layer, provides for the very same compound a value having just the usual order of magnitude [83]. In view of these conflicting results, we considered it important to examine the flexoelectric behavior of other bent-core (BC) nematics so as to arrive at a broader understanding of the experimental situation. Accordingly, we have measured e_{3x} , by the Helfrich method [21], [22], for two BC mesogens with opposite signs of dielectric anisotropy; we have also determined the total flexocoefficient ($e_{1z}+e_{3x}$) of these materials by extending the Helfrich theory to larger electric fields and by experiments on polar surface instability [84] in the dielectrically positive material. We find that, for both the compounds, e_{3x} is of conventional order. In order to resolve this discrepancy, we suggest a cluster molecular model, with the clusters exhibiting quadrupolar flexoelectricity.

In order to take into account the anisotropy of bend and splay flexoelectric coefficients ($e_+ = e_{1z} + e_{3x} \neq 0$) and the anisotropy of elastic constants ($\Delta K = K_{11} - K_{33} \neq 0$) we consider the generalized form of Helfrich model (see Eq. (2)) that is elaborated in ref. [78]. Two small correction terms Δ_1 and Δ_2 are introduced into Eq. (2) [78]. Thus, for $e_+ \neq 0$ and $\Delta K \neq 0$, in the limit of small E , we have

$$\Delta l = \Delta n \left(\frac{e_{3x}^*}{K_{33}} \right)^2 E_{eff}^2 \frac{d^3}{12} \left[1 - (\Delta_1 + \Delta_2) E_{eff}^2 \right]^2 \quad (4)$$

where

$$\Delta_1 = \frac{1}{4} \frac{e_+ e_{3x}^*}{K_{33}^2} d^2, \quad \text{and} \quad \Delta_2 = \frac{1}{3} \frac{\Delta K}{K_{33}} \left(\frac{e_{3x}^*}{K_{33}} \right)^2 \frac{d^2}{1 + d/2b} \quad (5)$$

2.2. Investigation of surface dissipation of energy and surface viscosity in weakly anchored homeotropic nematic layers of MBBA by the method of flexoelectric spectroscopy. Study of CTAB and DLPC interface layers that may desorb in the bulk [76], [86].

In this part temperature dependence of surface viscosity of MBBA/CTAB interface is systematically investigated. Homeotropic nematic layers with 100 μm thickness of MBBA oriented by self-assembled monolayers (on glass substrates) of CTAB, DLPC and silane orienting agent (ODS-E) were studied by phase-sensitive flexoelectric spectroscopy method. Higher frequency part of the viscoelastic spectra provided information about surface dissipation of orientational energy. Temperature dependence of surface viscosity was revealed for the first time. Influence of area density of CTAB monolayer was also investigated. DLPC solutions in chloroform provided multilayers with different thickness on dipped glass substrates, depending on bulk DLPC concentration. CTAB solutions in water provided, on the other hand, just monolayers, with surface density depending on pulling speed of substrates. Finally, ODS-E solutions provided orienting layers that can be cross-linked at elevated temperatures. The viscoelastic spectra of these layers contained information about surface dissipation of orientational energy under variable structure of orienting layers that may, or may not, dissolve partially in the nematic.

First experimental observation of nematic surface viscosity by the method of flexoelectric spectroscopy was reported in the paper [32]. Knowledge of this parameter can reveal important dynamic aspects of the orientational interaction nematic-substrate and of the surface dissipation of energy. This is important for nematic liquid crystals in thin layers, but also for nematics in confined geometries [87], [88]. Surface dissipation in confined geometries was investigated recently [89]. Some theoretical aspects of surface viscosity and its relation to bulk orientational viscosity were also explored [90], [91].

Flexoelectric spectroscopy was carried out by the method and device for generation and amplification of flexoelectrooptic oscillations of light passing through a homeotropic nematic layer (see chapter 1) [32]. Experimentally, we measured the 1st harmonic in the flexoelectrically modulated light intensity, passing through the homeotropic layer subjected to a horizontal DC+AC electric field following a slow frequency sweep, provided by a computer-interfaced lock-in amplifier (SR830). Theoretically, the problem for the description of these oscillations was solved earlier [31], [76]. The 1st harmonic amplitude vs.

frequency spectrum that is valid in the whole range of frequencies employed (0.1 - 3 kHz) includes surface anchoring (b), bulk viscosity (γ_1^*) and surface viscosity (κ) contributions:

$$I_\omega(\omega) = \frac{A}{\omega} \frac{1 - \frac{B}{d} \frac{1}{\sqrt{\omega}}}{\sqrt{\left(1 + \frac{B}{b} \frac{1}{\sqrt{\omega}}\right)^2 + (1 - D\sqrt{\omega})^2}} \quad (6)$$

$$\text{where } A \propto \frac{2e_{3x}^* E_1 E_0^3 d^3}{3K_{33}^3 \gamma_1^* (1 + d/2b)^3}; \quad B = \sqrt{\frac{2K_{33}}{\gamma_1^*}}; \quad D = \kappa \sqrt{\frac{2}{K_{33}\gamma_1^*}}; \quad b = \frac{K_{33}}{C}.$$

Here $e_{3x}^* = e_{3x} + m_p$ is the bend flexocoefficient *plus* surface polarization, K_{33} is the bend elastic constant, γ_1^* is the rotational viscosity of the nematic, corrected for the back-flow, κ is the surface viscosity and C is the anchoring energy. By fitting the above expression to the experimentally obtained flexoelectric spectra we can find the parameter D , i.e. surface viscosity κ , providing independent data about K_{33} and γ_1^* are available [92]. In the frequency range under study (above 1 Hz) the effect of terms containing the parameter B are negligible (including finite extrapolation length b effect in the denominator).

1st harmonic flexoelectric spectra of MBBA

In Figure 9, the 1st harmonic flexoelectric spectra of MBBA anchored on a loose CTAB monolayer (corresponding to 2 cm/min pulling velocity) at different temperatures in the nematic range are displayed. The shape of the spectra closely follows theoretical predictions: in the lower end $I_\omega \propto \omega^{-1}$ and in the higher end $I_\omega \propto \omega^{-1.5}$. This is well seen from the fit made for the 31.0 °C curve. In the studied frequency range above 1 Hz the two terms in Eq. (6) containing the parameter B are negligible. Therefore, a two-parametric fit with A and D as parameters was performed. It is seen that the cross-over frequency decreases with increasing the temperature. By means of the described fitting procedure, the values of parameter D were extracted and surface viscosity was calculated. To this aim data for γ_1^* ; and K_{33} for the corresponding relative temperatures of MBBA were interpolated from Figs. 9 and 10 in [92]. The calculated values of k are shown in Figure 10. At still higher velocity of pulling the substrates (more than 2 cm/min) no homeotropic ordering is achieved. At lower pulling velocity (0.6 cm/min) good homeotropic orientation is obtained. However, in

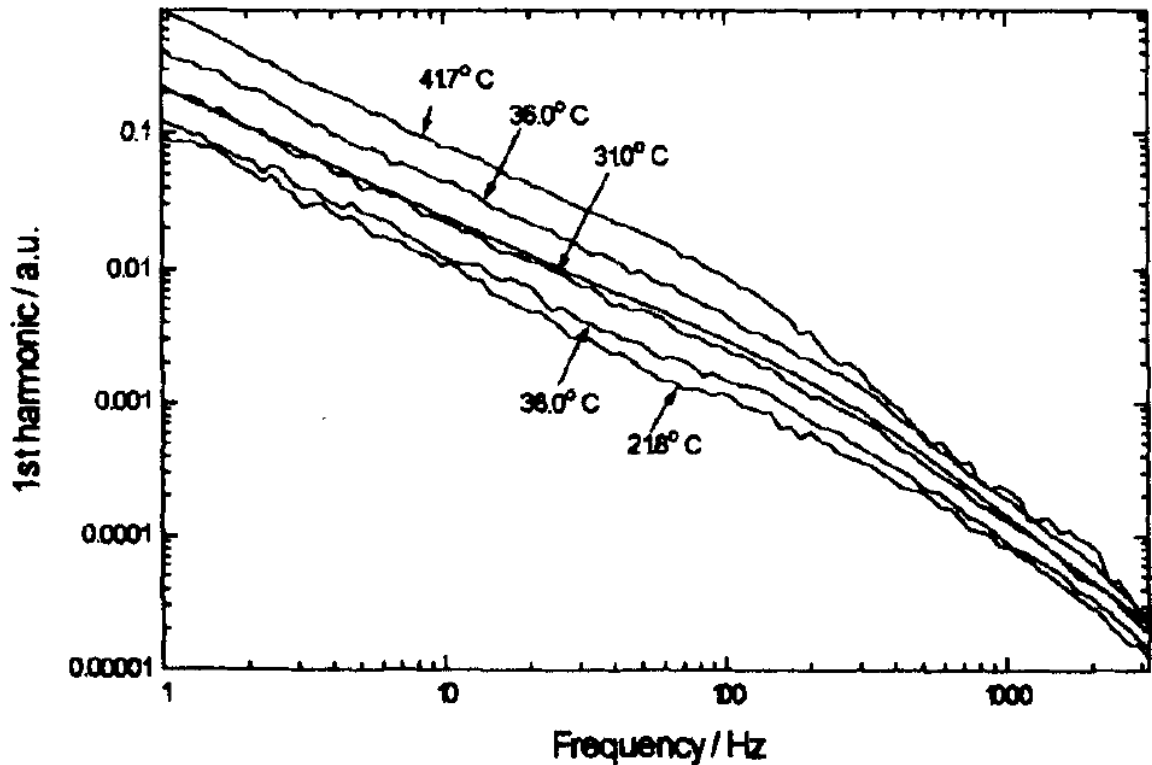


Figure 9. Frequency dependence of the 1st harmonic of flexo- electrically modulated transmitted light through a homeotropic nematic layer of MBBA at different temperatures. Homeotropic orientation by a loose CTAB monolayer (bulk concentration 1.6×10^{-5} M, 2 cm/min pulling velocity of the glass substrate). The temperature shift of the cross-over frequency is evident. Layer thickness is 100 μm electrode distance is 2mm, AC voltage is 30 V_{pp} DC bias is 30 V. For the sake of clarity only one fit of the spectrum at 31.0 $^{\circ}\text{C}$ is shown on the graph.

comparison with the loosely covered substrates at higher pulling speeds, a middle frequency plateau appears on the spectral curve, not explainable by the present theory. This interesting phenomenon is now observed also with orienting (multi)layers of lecithin, self-assembled by dipping in chloroform solution (Figure 11):

It was suggested that the middle frequency plateau may be due to the formation of a gradient of excess desorbed surfactant close to the substrate. In order to prove this, control experiments with cross-linked ODS-E silane orienting layers were performed, where polymerization of silane monomers would presumably preclude the desorption of orientants. Results obtained proved this idea. The shape of spectra is totally different, middle frequency plateau is absent, and the linear shape (in log-log coordinates) with just one break (cross-over frequency) is fully explainable in terms of surface viscosity. Same type of spectra with just one break were observed earlier with MBBA/DMOAP interfaces [32].

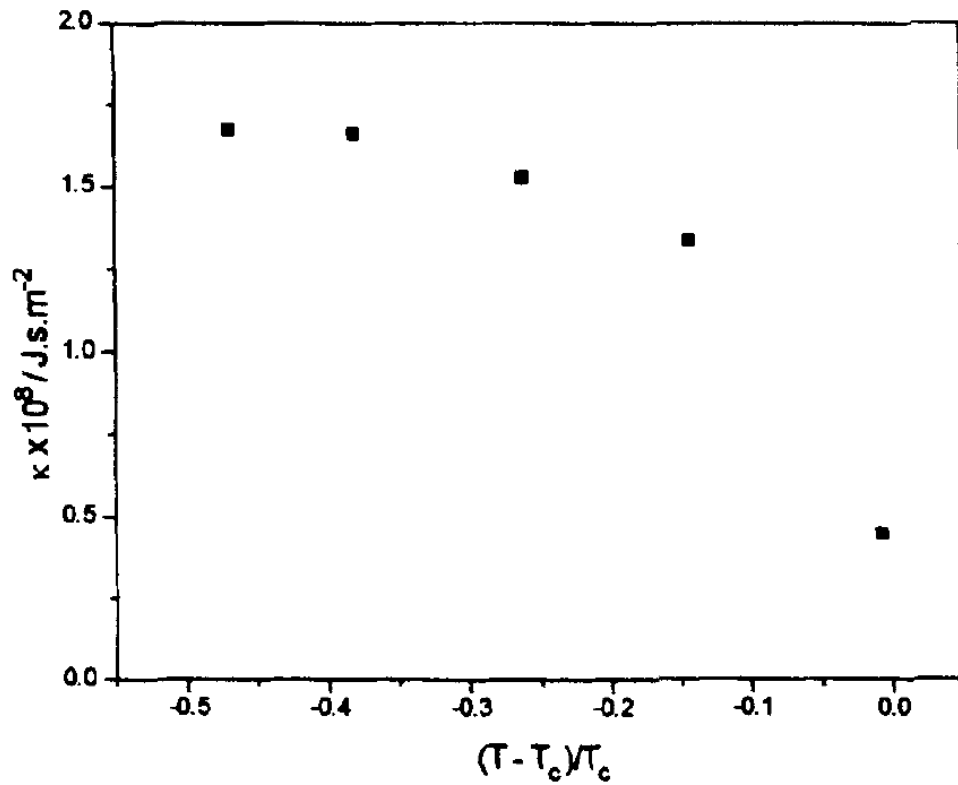


Figure 10. Temperature dependence of surface viscosity of MBBA homeotropic nematic layer in contact with loose self-organized films of CTAB (bulk concentration 1.6×10^{-5} M, 2 cm/min pulling velocity of the glass substrate, 100 μm thickness of LC layer).

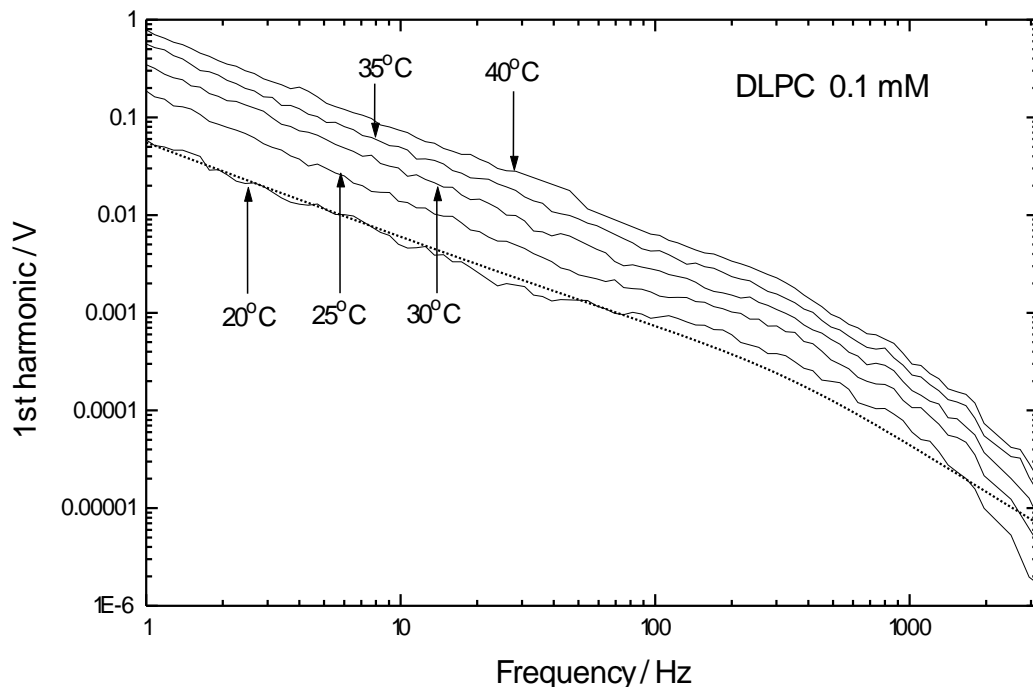


Figure 11. Frequency dependence of the 1st harmonic of flexo-electrically modulated transmitted light through a homeotropic nematic layer of MBBA at different temperatures. Homeotropic orientation by self-assembled DLPC layers (bulk concentration 0.1M). Layer thickness is 100 μm , electrode distance is 2mm, AC voltage is 30 V_{pp} , DC bias is 15 V. For clarity only one (unsuccessful) attempt to fit the spectrum by the theory (Eq. (6)) at 20°C is shown on the graph.

Conclusions

Temperature dependence of surface viscosity was revealed for the first time. The room temperature value of $k = 1.67 \times 10^{-8} \text{ Jsm}^{-2}$ for MBBA/CTAB interface is in a good correspondence with the value $k = 2.6 \times 10^{-8} \text{ Jsm}^{-2}$ for MBBA/DMOAP(polymerized) interface, reported by [32]. Experimental results on the surface dissipation of orientational energy in homeotropic nematics demonstrate a good agreement with the theory in the case of a minor amount of orienting substance on the substrates, but a disagreement in case of excess monomeric orientant. A conclusion is drawn that the disagreement may be due to the monomer desorption and built-up of a surfactant gradient near the substrate. This is confirmed by the subsequent finding that with polymerized orienting layers the agreement is again fulfilled. To further theoretically corroborate this conclusion a non-trivial extension of the existing theory by including order parameter gradients near the substrates (caused by the gradients in orientant concentration) has to be done.

2.3. The role of flexoelectricity and surfactant desorption on surface energy dissipation in weakly anchored homeotropic nematic layers [93].

Homeotropic nematic layers of MBBA have been studied by a phase-sensitive flexoelectric spectroscopy method. They have been oriented by films of dilauroyl phosphatidyl choline (DLPC) and cetyl trimethyl-ammonium bromide (CTAB), self-assembled onto the cell glass plates. The transmitted light vs. excitation frequency spectral shapes were described by using continuum theory [93] derived in terms of space variation of the nematic parameters (elastic constant, flexoelectric coefficient, rotational viscosity, birefringence). These viscoelastic spectra contain information about the surface dissipation of the orientational energy for different aligning films that partially desorb from the surface and dissolve in the nematic, producing a gradient of the surfactant. A new type of flexoelectric effect dependent on the space derivative of flexo-coefficients has been identified. This effect consists in a bulk flexo-torque source that substantially influences the apparent liquid crystal anchoring. The case for step-like surfactant distribution was considered [93]. Resulting spectra have been successfully compared with the experiment, yielding information about the surfactant gradient. These results provide new insights on the interfacial physics of nematic liquid crystals and solid surfaces where flexoelectricity and desorption play a fundamental role.

The analysis of orientational surface viscosity effect reveals important dynamic aspects of the interaction between a nematic liquid crystal and a solid surface where orientational energy dissipation is involved. However, as was noted in [86] that the earlier theory substantially deviates from the experiment in case of excess surfactant in the aligning layer which is then able to desorb away from the glass surface. Therefore, the aim of the present part is to analyse the effect of surfactant desorption and to compare the predicted spectra with the experimental ones by applying the extended theory [93].

Conclusions

Experimental results on the surface dissipation of orientational energy in homeotropic nematics demonstrated a good agreement with the simple theory only in the case of a minor amount of surfactant or a cross-linked orienting layer on the glass plates, but a disagreement in the case of excess of monomeric surfactant (DLPC). The idea that the disagreement can be due to the monomer desorption and to the built-up of a surfactant gradient near the cell walls is tested here. A non-trivial extension of the existing theory by including space variations of

material parameters close to the surface has been done taking into account the spatial gradients in the surfactant concentration. A comparison with the experiments reveals the importance of these gradient contributions and the existence of a new type of bulk flexoelectric torque due to the special variation of the flexoelectric coefficient. It is stressed that desorption of surfactants is a common situation in most practical cases of homeotropic layers and it is indispensable to consider it, if reliable data of surface parameters are looked for.

2.4. Investigation of desorbed layers of DLPC and Chromolan surfactants by analysis of viscoelastic spectra obtained by the method of flexoelectric spectroscopy. Evaluation of layer thickness and their bent flexoelectric coefficient [94], [95].

The aim of the next study is to implement the theory of surfactant desorption into liquid crystal [93] and to compare the predicted spectral shapes to the experimental ones taking into account space variation of the characterizing the nematic state parameters. Extended theoretical treatment yields information about the surfactant gradient. Some parameters of desorbed surface layer as the thickness and the bend flexocoefficient are revealed and discussed including temperature dependence of the thickness of desorbed subsurface layer of surfactant. Surface viscosity was also obtained from the theoretical fits of the spectra. These results are able to give new insights on the physics of nematic liquid crystals-solid surface interaction where flexoelectricity and surfactant desorption play a fundamental role.

Viscoelastic spectra of homeotropic nematic layers of MBBA and BMAOB oriented by self-assembled films with different degree of desorption: high (dilauroyl phosphatidyl choline, DLPC) and low (chromolan) deposited by substrate dipping method have been studied by a generalized theory [93].

Conclusions

The extension of the theory employed here permits us to reveal the existence and the structure of a desorbed layer of orientant in homeotropic nematics in some details. The thickness of this layer depends on the type of orientant and may increase with temperature (DLPC) or remains essentially constant (chromolan). The positive sign of parameter P_1 means that the flexocoefficient of the surface layer is less than that the undisturbed bulk value in the case of both orientants.

Chapter 3

Flexoelectric and electrooptic properties of polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films obtained by the method of UV photopolymerization-induced phase separation.

3.1. Study of linear electrooptic response of PDLC films having various average nematic droplet size. Peculiar deep minima in temperature and voltage dependence of 1st and 2nd harmonic electro-optic spectra [96], [97].

This study aimed at systematic investigation of the linear electrooptic response of polymer dispersed liquid crystals films with various droplet sizes and with various droplet distributions. Dielectric and flexoelectric oscillation of the director orientation in the droplets were excited by an AC driving voltage in the range 1Hz to 3 kHz. Both linear and quadratic electro-optical response of the PDLC films were studied by the flexoelectric spectroscopy method and by laser light diffraction. Temperature and voltage dependence of 1st and 2nd harmonic electro-optic spectra (amplitude and phase of transmitted light vs frequency) were obtained and strikingly deep minima in all spectra were found. These minima were interpreted as resulted from a spatial filtering (i.e. selective diffraction) of the time-modulated components of transmitted light.

PDLCs have been extensively studied in the last decades [98, p. 200], [99]–[103]. Understanding the optical response of these smart optical materials at higher frequencies is important from both fundamental and applied point of view. Such systems consisting of micrometer-sized liquid crystal droplets dispersed in an optically transparent polymer matrix can be used in a number of applications such as light shutters, projection television, direct view flexible displays and switchable windows applications [104] etc. The light scattering PDLC uses a dielectrically positive nematic liquid crystal with ordinary refractive index matched to the refractive index of the polymer matrix. In the field off state a PDLC film strongly scatters light because of the mismatch of the refractive indices of the matrix and the effective refractive indices of the randomly distributed droplets. Such a device can be electrically switched between an opaque light scattering and a fully transparent state. Electric field effects in PDLC have been studied by several authors [105]–[111] paying attention on the dielectric effect giving a quadratic coupling between the electric field and the nematic director orientation. On the other hand, flexoelectric effects providing linear coupling are not systematically investigated. If the nematic molecules are slightly pear shaped and exhibit a longitudinal permanent dipole (e.g., cyanobiphenyls employed here), an applied field not only

orients the nematic director along the field direction but also causes a slight fan-like distortion, a splay of the director field. The most important aspect of this effect, known as flexoelectricity [3] is that positive and negative voltages cause opposite splays, thus producing first harmonic electro-optic response. Flexoelectric deformations strongly depend on boundary conditions. Of great importance are weak anchoring and surface polarization in the few nanometers' range close to the LC-polymer interface.

The shapes of 1st harmonic amplitude spectra for narrow distribution of LC droplet size are shown in Figure 12 for several temperatures.

Peculiar double peaks have been observed in the low frequency part of the spectra. The temperature shift of double peaks is evident. Correlation between position of the peaks and the LC droplet size was found. Upon increasing the droplet size the double peak shifts to a higher frequency. Such peaks were never observed in non-confined nematic samples. 1st harmonic spectra for samples with broad distribution of LC droplet size were also recorded. Broad distribution smears the double peak shape characteristic for narrow distribution samples. Close to the N-I phase transition the spectrum changes its shape from a smooth to a broken curve.

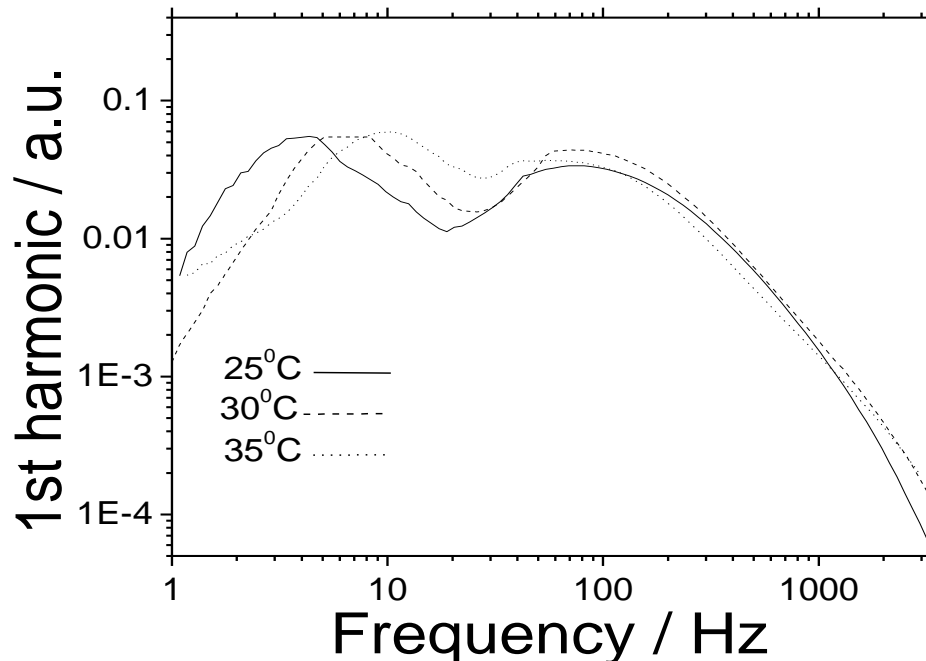


Figure 12. Frequency dependences of the 1st harmonic of flexoelectrically modulated transmitted LED laser light through a PDLC films (NOA65:E7; 50:50wt%) at different temperatures for 5 μ m LC droplets predominating in the film. The film thickness is 25 μ m. The applied voltage across the PDLC film is 15V_{rms}.

The rise in 1st harmonic amplitude at very low frequencies is easily explained by the screening of electric field inside a droplet due to the mobile charges. This screening becomes ineffective

above the charge relaxation frequency of a few Hz, thus the appearance of the first peak becomes clear.

The flexoelectric coupling can occur both at the nematic-polymer droplet interface and within the deformed director volume inside a droplet. The surface coupling is active at lower frequencies than the bulk one. This might explain the second peak onset. More detailed discussion of experimental findings is given below.

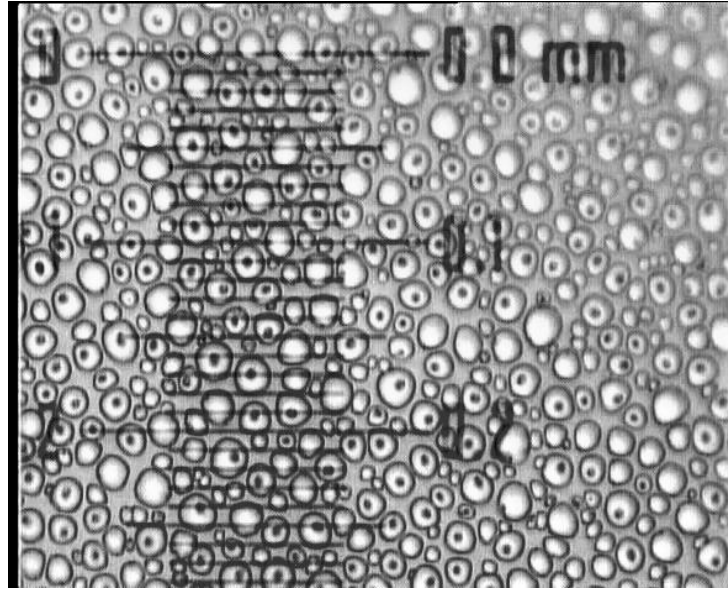


Figure 13. Microscopic picture of a PDLC with a typical droplet size between 10 and 20 μm .

Microscopic appearance of a PDLC film in non-polarized light is shown in Figure 13. The superimposed objective scale permits to determine a typical droplet size between 10 and 20 μm . The frequency spectrum of the amplitude and phase of the 1st and 2nd harmonic of time modulated transmitted light is recorded. The dielectric oscillations (2nd harmonic) display a single deep minimum which depends on the amplitude of driving voltage and shifts towards lower frequencies from roughly 40 Hz to roughly 10 Hz by increasing voltage from 15 to 25 V_{rms} . It also shifts with the temperature (not shown in here). At the minima points the phase jumps by almost 180° . In contrast, the flexoelectric oscillations (1st harmonic) display 2 minima in the vicinity of 100 Hz and 1000 Hz. These minima are shifted towards higher frequencies by increasing driving voltage. The jumps in phase are less than 180° in this case and are less steep when the minimum is shallower.

Conclusions

First experimental evidence for a linear, flexoelectric coupling in confined PDLC nematics was obtained. Both linear and quadratic electro-optical response of the PDLC films were studied by the flexoelectric spectroscopy method and by laser light diffraction. Its correlation to the nematic droplet size was investigated. For samples with narrow distribution of droplet size, peculiar double peaks in the spectral shape were found characteristic to the confined nematic system. Moreover in all temperature and voltage dependence of 1st and 2nd harmonic electro-optic spectra strikingly deep minima were found. These minima were interpreted as resulted from a spatial filtering (i.e. selective diffraction) of the time-modulated components of transmitted light. The electrically tunable notch filter performance of our PDLC system could find some interesting applications in modern optoelectronic devices operating in the infrasound frequency range, where the realization of such filters is notoriously difficult using standard electronic components.

3.2. Static and dynamic investigations of electro-optical response of PDLC films modified by nanostructured Teflon nanolayers [112], [113].

The subject of flexoelectric spectroscopy study presented here is a microscale LC-polymer composite layer prepared as sandwiched between glass substrates beforehand treated by Teflon. Our aim is to inspect the effect of the deposited Teflon nanolayers in the twisted cell configuration on the morphology of the composite layer, as well as the effect of the distribution of both LC droplets and the nematic director on the flexoelectro-optical response of the layer.

Sandwiched between two electrically-conductive and optically-transparent substrates, by applying an external electric field the composite LC-polymer dispersions can be switched electrically from a light scattering “OFF-state” to a highly transparent “ON-state”. The electro-optical properties of these smart materials are currently of growing interest for various new light-control applications [99], [114]–[121]. Having unique structure and EO properties with a number of advantages, single-layered PDLC films and their use for active light control have also been reported [121], [122]. Reasonably, besides homogeneous dispersion with a narrow size distribution of the LC droplets, the advanced applications of these hybrid soft-solid smart materials need also wellordered and well-aligned structures, as well as a LC alignment within the LC droplets. Especially, such properties are of paramount importance for electrically driven PDLC photonics by use of coherent light (including EO diffractive and nonlinear optical applications).

In recent years, material scientists have devoted substantial efforts to the development and improvement of the PDLC composites. Among the various surface anchoring techniques applied to achieve LC alignment within the LC droplets in PDLCs is the substrate-induced uniform anchoring [123]–[125]. As such, a well-established method for preparation of oriented LC layers is the use of rubbed surfaces, [126] applied also for LC alignment within the LC droplets in PDLCs. Nanolayers of teflon (polytetrafluoroethylene, PTFE) were employed as rubbed orienting surfaces for the LC orientation [127]–[131]. To modify the surface anchoring, we have used here the same treatment of the transparent ITO-coated glass plates of the PDLC cell by rubbed PTFE surfaces [132]. The PDLC was formed in a single layer, with LC droplets arranged in a single plane. For such PDLC, the manipulation with the polymer rubbed boundaries is very suitable for LC orientation. Furthermore, this technique has an advantage over the surfactant treatment where the resulting anchoring is not well defined.

PDLC composite layers with a thickness of 6 μm

Figure 14 shows micrographs of the sample placed between two crossed polarizers. As observed by optical microscopy, the obtained soft-solid composite material is a fine dispersion of the nematic E7 LC in an optically-transparent and isotropic solid polymer matrix. The layer contains LC droplets with spherical (slightly flattened) shapes, with a mean size of about 14 μm . It is also seen that the droplets are dispersed in a 2D layer. It is noteworthy to mention that the LC-polymer dispersion exhibits homogeneous droplets distribution.

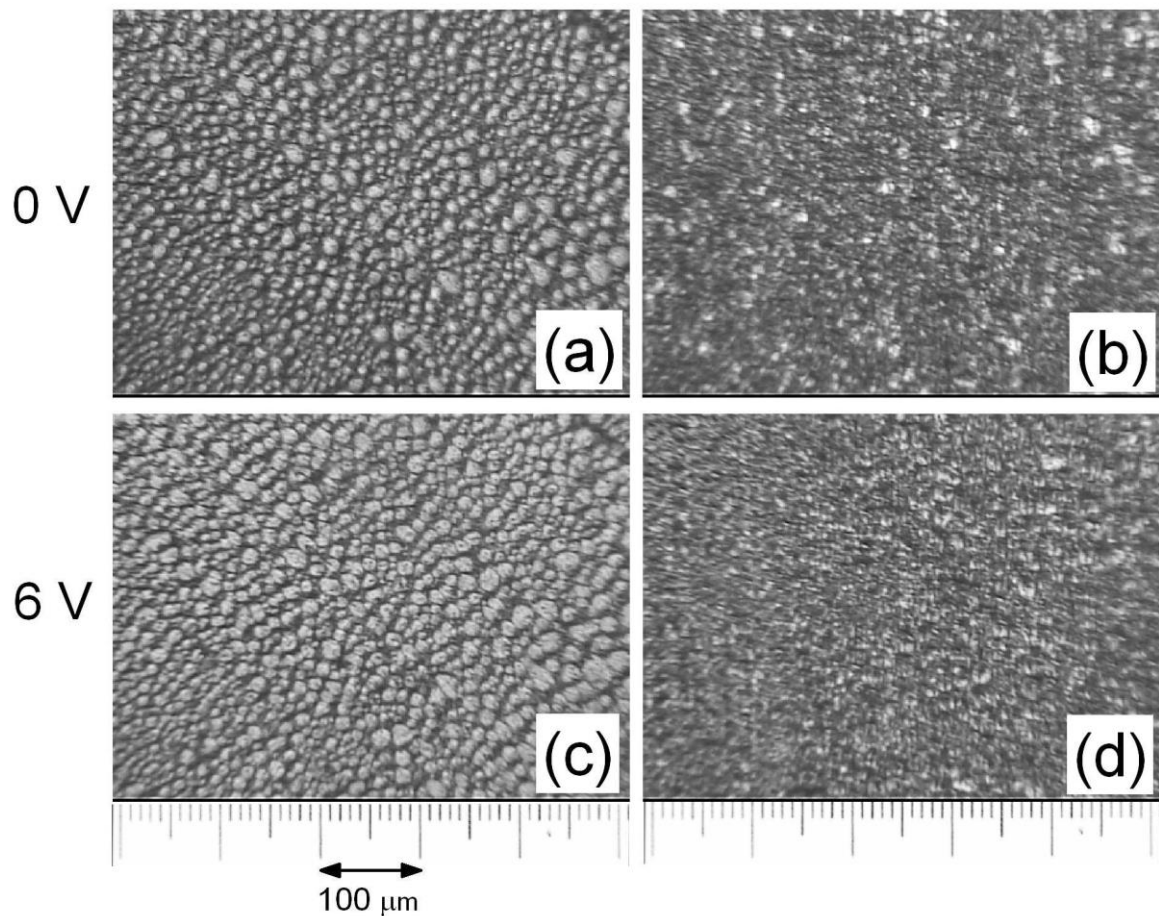


Figure 14. Optical polarizing microscopy images of the LC-polymer composite layer prepared in twisted cell. The pictures are taken when the cell is placed between two crossed polarizers: (b,d) the direction of the rubbed grooves coincide with one of the optical axes of the polarizers; (a,c) the cell is rotated at 45°. Applied voltage: 0 V (a,b); 6 V at frequency 25 Hz (c,d). The temperature of the sample was fixed at 20°C.

The pair (a,b) of the polarizing microscopy images in Figure 14 illustrates a quenching of the transmitted light. The light quenching is well observable for all LC droplets, thus the layer is characterized by uniform director along the rubbing direction. Rotating the cell, the maximum of the light transmission occurs at 45° for all LC droplets in the layer, *i.e.* a planar

nematic orientation is evident. Also in Figure 14 one can see that when an electric field with a sufficient strength is applied to the cell, the director configuration is altered from planar to homeotropic for all LC droplets. All the droplets are affected by the electric field in a similar manner, they have almost the same electro-optical behavior, and thereby their electro-optical response is matched.

Conclusions

An efficient re-configuration of the nematic director is achieved for single-layered PDLC of large nematic droplets formed by E7/NOA65 mixture in a usual planar cell constructed with two parallel ITO-coated glass plates, additionally manipulated by teflon nanolayers deposited on them. When the LC orientation is induced by cell configuration of parallel rubbing of both teflon-deposited cell plates, a PDLC single layer having unidirectionally ordered and aligned LC droplets is formed. In this case, the employed surface alignment of the cell through linearly rubbed nanostructured teflon produces droplets arrangement along the rubbing ridges, as well as a director alignment along the ridges. The static EO response of such layer is sensitive to the polarization of the light interacting with the PDLC composite. When the orienting boundaries of the PDLC cell have rubbing directions orthogonal each other, no ordering and no alignment of the LC droplets take place, and no pronounced polarization-dependent EO response, respectively. For PDLCs formed in this way, the structural changes induced by teflon nanolayers can lead to appearance of a band-like behavioral characteristic for the amplitude-frequency modulation of light, regardless of the polarization state of the incident light. This feature was attributed to both the effect of screening of the external electric field driving the PDLC and viscosity damping of the nematic director oscillations. For such PDLC, temperature changes or variation of the applied AC electric field produce a shift of the band of amplitude-frequency modulation. Thus, using AC voltage of 5–40 V or heating to a temperature in the range 18–45°C, by PDLC single layer with droplet size of about 20 μm the band of selective EO modulation can be continuously tuned within the range 2–60 Hz, or 6–35 Hz, respectively, that may be of interest for some applications based on PDLC electro-optics.

Working as an electro-mechanical transducer, by PDLC single layer considered here one can selectively produce optical oscillations, modulate optical signals or pass frequency-modulated light, exclusively within infrasound frequency range. The region of the narrowband modulation can be controlled by PDLC cell boundary anchoring conditions (unidirectional planar or arbitrary planar). The effect of selective EO modulation in the range

0.01 Hz–20 Hz is certainly interesting from the application point of view, e.g., when utilizing electrical signals in this frequency range for producing optical oscillations of importance for fiber-optics based applications for military, geo-acoustic, and biomedical monitoring.

Chapter 4

Influence of mesogenic and nonmesogenic dopants on flexoelectric and electro-optic effects in thin nematic films of “guest-host” type mixtures. Nanostructured nematics subjected to spatial constrains. Nematic liquid crystal systems of inverse type (gel-like) having disordered molecular director.

4.1. Investigation of flexoelectric properties of an asymmetric "swallow-tail" molecules by dissolving in a BMAOB nematic matrix. Wedge-like asymmetry contribution to flexoelectricity in nematic mixtures [26], [27].

Elastic splay and bend flexo-deformations as was described previously are connected with the appearance of a local polarization density in the liquid crystal. This phenomenon serves as a macroscopic manifestation of molecular asymmetry [3]. Accordingly, knowledge of the flexoelectric coefficients reveals important aspects of steric molecular interactions under external fields. In this respect, molecules of mesogens with wedge-like asymmetry and especially “swallow-tail” mesogens (Figure 15) are of substantial interest [133].

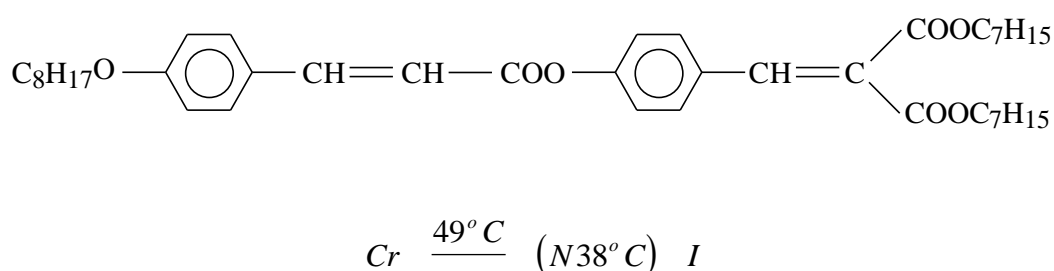


Figure 15. Typical representative of “swallow-tailed” mesogens.

We have chosen these molecules because of theoretically predicted strong flexoelectric properties related to their steric asymmetry. However, such mesogens are usually high temperature nematics, and not easy to orient. Therefore, asymmetric mesogens was studied by dissolving them in a well-defined, room temperature nematic matrix. In this manner problems with relatively narrow and high-temperature nematic range of asymmetric molecules was overcome, and their unknown mode of surface orientation was circumvented. For a weak solution, where the molar part of the solute is $\nu \ll 1$ and assuming that the Frank elastic coefficients do not change substantially in the mixture, we may relate the flexoelectric

coefficients e_{1z} , e_{3x} of the mixture to those of the nematic matrix e_{1z}^0 , e_{3x}^0 and of the swallow tail dopant e_{1z}^1 , e_{3x}^1 by means of the simple approximation:

$$\begin{aligned} e_{1z} &\approx (1 - \nu)e_{1z}^0 + \nu e_{1z}^1 \\ e_{3x} &\approx (1 - \nu)e_{3x}^0 + \nu e_{3x}^1, \end{aligned} \quad (7)$$

where ν is the dopant's concentration.

The "swallow-tail" substance (Figure 15) was obtained from the Halle group. The nematic BMAOB (obtained from NIOPIC, Russia, Figure 6) was used as the room temperature, low conductivity nematic matrix showing 2nd order domains. Compared to Schiff base MBBA, which has the same end substituents but a less stable central bond, (-CH=N-), BMAOB has an advantage of being more stable because of the azoxy group. As well as the size of swallow tail molecules is similar to that of matrix molecules. This fact suggest that swallow tail mesogens should be incorporate well in the matrix.

The asymmetric mezogen has been dissolved in increasing concentration in a well characterized nematic matrix and the evolution of the flexoelectricity of the mixture as a function of the concentration (e.g. 1%, 2%, 5% and 10%, by weight) was followed. The mixed material was placed between two conductive ITO coated glass substrates. Wedge-like cells (50mm long) with one 25 μm thick Mylar spacer were assembled in order to provide a varying layer thickness of the liquid crystal. The conductive surfaces were treated by rubbing for strong homogeneous planar anchoring of BMAOB. Diamond paste (DP - Paste, M, Sruers) was used as rubbing material. The cells were then filled by capillarity. Experiments were carried out at room temperature, 29°C in the nematic phase. The wedge cell thickness was calibrated interferometrically before every measurement at zero field by passing a laser beam through the liquid crystal cell between crossed polarizers directed at 45° to the rubbing direction. We assume that the refractive indices of the mixture do not differ substantially from those of the pure BMAOB [134].

As a method of measuring the difference of flexoelectric coefficients of splay end bend, we studied experimentally flexoelectric effect in planar oriented nematic layers subjected to DC excitation, consistent in the appearance of 2nd order flexoelectric domains in the mixtures. The difference of splay-bend flexoelectric coefficients was measured by observing experimentally the appearance of 2nd order flexoelectric domains in the mixtures in planar oriented nematic layers subjected to DC excitation. These domains, discovered by Vistin [135] and interpreted theoretically as due to flexoelectricity by Bobilev-Pikin [136], can be well studied by laser light diffraction methods. The longitudinal domain formation is a two-

dimensional flexoelectric instability with respect to director orientations and has no hydrodynamic nature. The second order longitudinal domains, which are directed parallel to the initial direction of the director, can be observed in thin films of some low conductivity liquid crystals. It seems that both small thickness and low conductivity suppress the hydrodynamic effects. The threshold voltage of the instability is independent of the electric conductivity and temperature and weakly depends on the thickness of the LC layer [137].

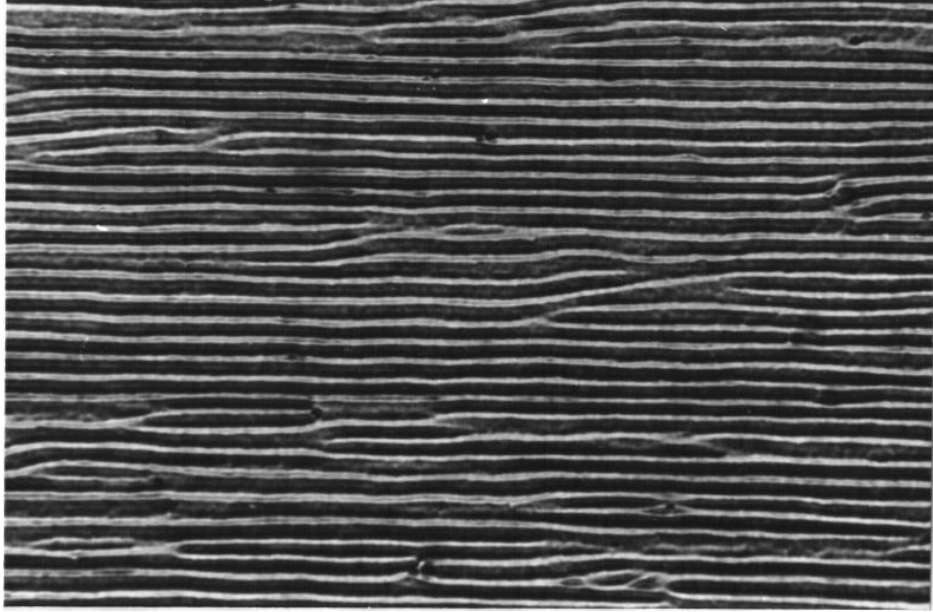


Figure 16. Longitudinal domains in a planar layer of “swallow-tail” compound (0.54 mole%) in BMAOB mixture; at the threshold voltage, 11.3V. Domains are parallel to the rubbing direction. Polarized light, analyzer normal to domain direction, polarizer slightly uncrossed. Layer thickness is 10 μ m. Longitudinal domain period is 7 μ m. Narrow side of the frame is 180 μ m.

According to the Bobilev - Pikin theory developed for the rigid boundary conditions, small deformations and one-constant approximation, the following solutions hold for the threshold voltage U_c and the domain period ω_c at the threshold [136]:

$$U_c = \frac{2\pi K}{|e^*|(1+\mu)}; \quad \omega_c = d \left(\frac{1+\mu}{1-\mu} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

where

$$\mu = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_a K}{e^{*2}}; \quad e^* = e_{1z} - e_{3x} \quad (9)$$

ε_a is the dielectric anisotropy, ε_o is the dielectric constant of free space, d is the layer thickness and K is average elastic modulus. The domain period changes linearly with respect to the layer thickness. From the above equations we can find ε_a and the parameter μ , i.e., e^* , provided that independent data about K are available.

Conclusions

The flexoelectric coefficient difference $|e^*|$ of a "swallow-tail" compound dissolved in BMAOB at room temperature is determined as a function of concentration by quantitative observations of the 2nd order longitudinal domain formation. The difference $|e^*|$ shows some increase with the concentration even in the relatively small range under investigation related to the strong steric asymmetry of "swallow tail" molecules. This relatively small increase of the flexocoefficients' difference is explained by a theory showing that the strong steric asymmetry of "swallow-tail" molecules gives a comparable contribution to *both* flexocoefficients.

4.2. Flexoelectric response enhancement in a mixture of a nematic liquid crystal E7 doped with carbon single walled nanotubes. Measurement of the flexoelectric coefficients [138].

Unique properties of CNTs make them intriguing for flexoelectric studies of nematic mixtures doped with carbon nanotubes. The carbon nanotubes occur in two general morphologies: single-walled (SWCNTs) and multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) [59]. They are normally produced by the techniques of arc-discharge [139], chemical vapor deposition [140], or laser ablation [141]. The mixtures of liquid crystals and carbon nanotubes have been examined for the first time by Lynch and Patrick [142]. We could suggest that according to our knowledge there are no studies on the flexoelectric behavior of such mixtures although many authors have studied the interactions between the liquid crystals, mainly the nematics, and the carbon nanotubes (see for instance the review papers [68] and [69]), including the Freedericksz transition, the electrohydrodynamics, etc. Among LC mixtures the E7/CNTs are the most intensively studied. The aim of this study is to obtain the flexoelectric coefficient ($e_{3x} + m_p$) by the well known method of Helfrich, where m_p is the surface polarization, and also to evaluate the sum of the flexoelectric coefficients of splay and bend ($e_{1z} + e_{3x}$) of a nematic mixture. The mixture contains nematic E7 and a very small quantity noted as “trace amounts” or “minute amounts” of the single-walled carbon nanotubes, which in our case varies from $5 \cdot 10^{-4}$ to $5 \cdot 10^{-3}$ wt%.

Conclusions

Our conclusion for the interactions between the nematic and the isolated SWCNT's is that the carbon nanotubes follow the orientation of the nematic director. Accepting that the SWCNTs also affect the nematic we can conclude that the carbon nanotubes modify the orientation of the liquid crystal which diminishes its large anchoring energy. This influence is more pronounced with larger lengths of the carbon nanotubes. In this manner the minute amounts of the nanotubes enhance the flexoelectric response of the E7/SWCNTs mixture as is clearly shown by the experimental results.

4.3. Electro-optical properties of nematic liquid crystal nanocomposites composed from 5CB nematic and polymer-capped gold nanoparticles [149].

In the context of scientific and technological interest [150]–[160], the nanoparticle (NP) doping of LCs has been actively studied for enhancing LC properties for advanced applications, since this process is easier than other methods and is conventionally applicable. Nanostructured materials from gold NPs (AuNPs) dispersed in proper LCs have found an increasingly important area of research because of the unique combination of LCs and NPs that can be controlled by electric fields [53], [161]–[167]. In particular, LC nanocomposites with polymer-capped AuNPs have been investigated toward the realization of nonvolatile memory for electronic storage devices [168]. Very recently, we have reported on the scatter-based electro-optical (EO) response of thin films composed of room-temperature nematic LC 4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) doped with 0.5 wt.% polymer-capped AuNPs [169]. The electro-optics of AuNPs/5CB nanocomposite in planar cells was linked to the corresponding electric field-induced textural changes. This study aims to clarify the effect of the AuNPs dopants, how they actually change the host nematic 5CB resulting in a strong reduction of coherent light transmittance of initially planar AuNPs/5CB nanocomposite films under low-voltage static electric field.

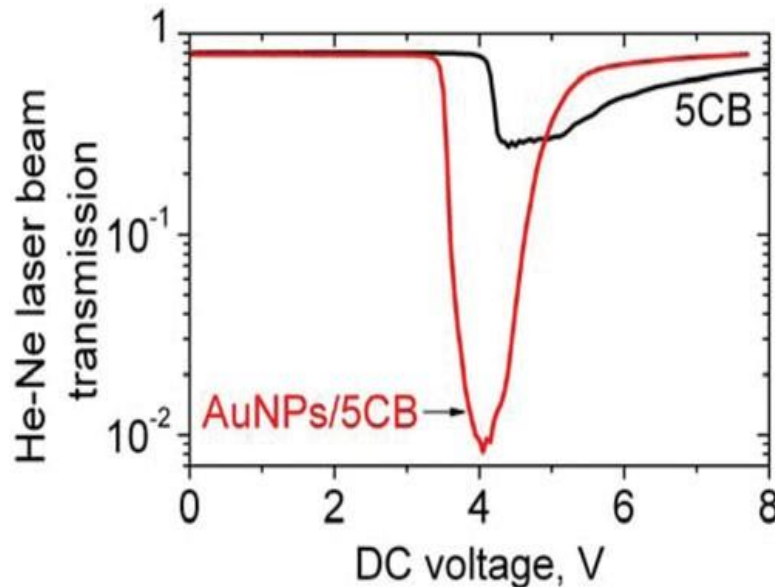


Figure 17. Comparison of the DC voltage-dependent light transmittance of AuNPs/5CB composite and that of pure 5CB in identical planar cells (25 μm -thick). Both transmittance curves were measured under identical experimental conditions. Far-field laser beam intensity change was detected. The polarization of the probe He-Ne laser beam was parallel to the rubbing of the cells. The temperature of the cells was 28°C.

Conclusions

The role of the polymer-capped gold spherical nanoparticles (AuNPs) dispersed in the nematic LC 5CB for the extremely enhanced coherent light scattering and thereby, the strong reducing effect observed for the DC voltage-dependent laser beam transmittance of 5CB doped with 0.5 wt.% AuNPs, is clarified. Our experimental evidences clearly indicate that the AuNPs introduce a nano-disorder in 5CB nematic and prohibit the formation of stationary flexodomains due to ion depletion. The latter weakens the flexo-deformations, and thereby stationary flexodomains LDs cannot be developed in AuNPs/5CB nanocomposite planar cells under static electric field.

The different EO response of identical planar cells with both nematic materials considered here (5CB and 0.5 wt.% AuNPs/5CB nanocomposite) is based on their different texture and its electrically-induced change. Thus, regular wide LDs along the rubbing of the cells are formed in the cells with 5CB above a threshold voltage, whereas in the cells with the AuNPs/5CB composite were observed much narrower longitudinal texture stripes that determine the electro-optics of the LC nanocomposite material. Nano-doped nematics with hybrid textures like the one observed here (forming a set of two simultaneous diffraction gratings of wide LDs and narrow longitudinal stripes) can be considered as prospective materials for electrically-switchable/controllable diffractive and adaptive optics.

Similar electro-optical effects based on NP-doping will allow to adopt the nematic nanocomposites for various kinds of photonic applications. Reasonably, for the appearance of strong and electrically-controllable effect (as the EO scattering by AuNPs/5CB nematic nanocomposites in planar cells considered here) of great importance is the structure and the properties of the host LC, as well as the complex balance between hydrodynamic, dielectric and elastic torques. Measurements with other nematic nanocomposites by varying the NP-doping should be made to search and assess similar efficient scatter-based effects.

4.4. Nanostructured nematic liquid crystals containing Aerosil silica nanoparticles. New microscopic method for characterization of nanostructured nematics using flexo-dielectro-optical spectroscopy [170].

Here we present study of a nanoconfined nematic system of 4-*n*-heptyl cyanobiphenyl liquid crystal (7CB) containing hydrophilic silica nanoparticles (Aerosil 300). The data obtained by the flexo-dielectro-optical spectroscopy method [76] contain information about liquid crystal disorder induced by the nanoparticles both in the bulk and in the nanoscale vicinity of each particle or network of particles. They are interpreted in terms of two subsystems model, and dimensions of bulk and nanostructured domains evaluated.

Studies on the influence of externally imposed geometrical restrictions on liquid crystalline properties have been attracting significant attention in recent times [171]. The geometrical restrictions could be imposed by confining liquid crystals in membranes such as Anopore, Nuclepore, etc. having a regular matrix or in an irregular network like in the case of aerogels. The ensuing disorder realized in these situations can also be obtained by dispersing certain particles like aerosil in the LC medium. The reason for this choice being that aerosil particles, having ~ 7 nm diameter, have their surfaces decorated to achieve hydrophilic or hydrophobic interactions. The advantage of these particles is that mere variation of the particle concentration allows control and fine tuning of the random disorder. Calorimetric and Xray scattering measurements have been extensively used to investigate LC-aerosil systems, particularly employing the homologues of the alkyl cyano biphenyl family [172]–[182], and show that for low concentration or density of aerosil (denoted ρ_a) the system behaves as a soft gel with sharp phase transitions whereas at higher concentrations the transitions are smeared out.

Electric properties of nanocomposites of nematic liquid crystals containing nanoparticles have attracted much interest ever since 1991 [183], [184], when it was demonstrated by employing mixtures containing cyanobiphenyl compounds that these systems can provide bistable electrooptical displays based on light scattering and without the need for polarizers. In this work we look at both the linear flexo and non-linear response of the system to an applied electric field. The frequency-dependent measurements have been performed on both pure and the nano (aerosil)-filled heptyl cyanobiphenyl compound, which was chosen as the host since comparisons can be made with the literature available on this substance.

Polarizing and dark field microscopy

Images of nanodoped 7CB in crossed polars are obtained with NU-2 universal microscope (Zeiss Jena), using pancratic condenser. Dark field images (Figure 18) are obtained by cardioid oil immersion condenser. Interestingly, dark field images are visible not only in nematic, but also in isotropic phase. In the last case these are very fine clouds on a dark background, presumably due to the faint scattered light from the hydrogen bonded network of nanoparticles.

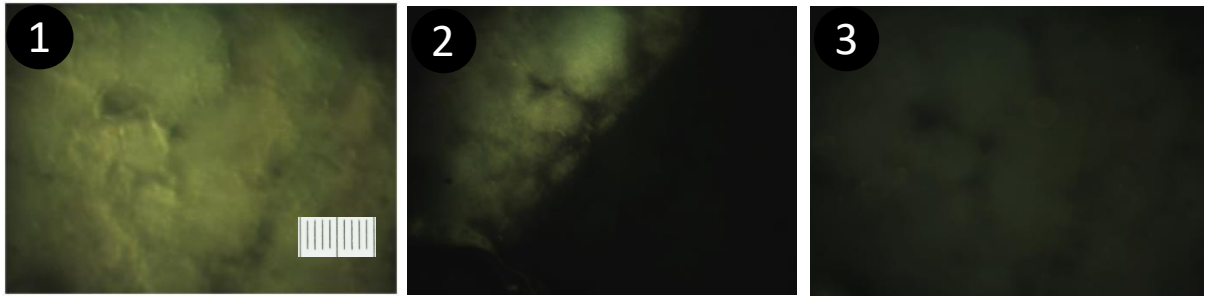


Figure 18: Dark field images of 25 μm thick nanofilled nematic layer (7CB+ 3%A300); from left to right: liquid crystal (plate 1) and isotropic (plate 3) phase, plate 2 showing phase transition between the two. Objective 25x. Size of images is 530 x 400 μm .

Pure 7CB: Freedericksz transition

First electro-optical studies of filled nematics and of hydrogen-bonded aerosil systems were reported in [183] and [184] by employing cyano based compounds. Our electro-optical curves of the Freedericksz transition in planar 7CB layers at several temperatures in the nematic phase are given in Figure 19. The transition was driven by 1 kHz AC voltage, with variable amplitude. For convenience, transmitted laser light through the LC cell between crossed polarizers was chopped at 404 Hz, and its amplitude was recorded from the lock-in amplifier.

The size of bulk domains could be evaluated based upon comparison of Freedericksz thresholds in pure and nanofilled samples. Under a provisional assumption that splay elastic constants and dielectric anisotropy of pure nematic and bulk domains are the same, and considering bulk domains as layers of thickness d_B , undergoing a Freedericksz-like transition at threshold voltage U_F^B , we could write:

$$U_F^B / U_F = d / d_B. \quad (10)$$

Consequently, at 29.5 $^{\circ}\text{C}$ and $d = 25 \mu\text{m}$, with $U_F = 0.9 \text{ V}$ and $U_F^B = 39.7 \text{ V}$ we obtain $d_B = 567 \text{ nm}$. Data also tell us that this bulk domain size grows steeply by approaching N-I

phase transition temperature; e.g. at 40.4 °C, with $U_F = 0.67$ V and $U_F^B = 4.93$ V we obtain $d_B = 3.4$ μm .

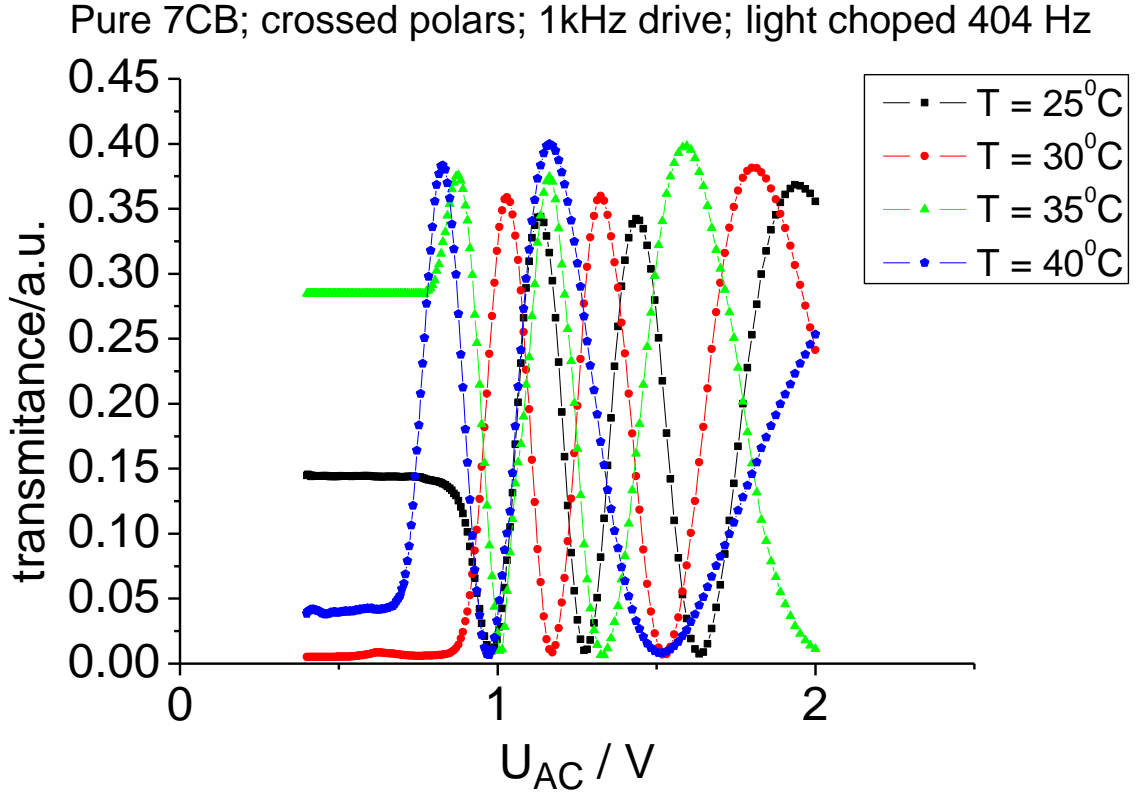


Figure 19. Transmittance vs. voltage curves of pure 7CB in the nematic phase, demonstrating the temperature dependence of the Freedericksz threshold (as shown on Figure 7). AC driving voltage of 1kHz. Crossed polars.

Similarly, the finding of two field-off relaxation times in nanofilled nematic layers, inferred from fitting field-off decay curves, one short (about 12 ms) and one longer (about 200 ms), prompted us to ascribe the short relaxation time to nano-disordered domains (τ_N), and the longer one to the bulk-like domains (τ_B). In general, field-off relaxation times of thin nematic layers scale like square of the layer thickness. Therefore, in even more rough assumption than above, i.e. that splay elastic constant and rotational viscosity of both regions do not differ, we could write:

$$d_N/d_B = \sqrt{\tau_N/\tau_B} \quad (11)$$

Consequently, at 29.5 °C, we would have:

$$d_N = 567 \text{ nm} \sqrt{9.2 \text{ ms}/110 \text{ ms}} = 164 \text{ nm} \quad (12)$$

Incidentally, two frequency ranges of first harmonic spectrum could also be identified: a lower frequency ($1/\tau_B = 9$ Hz) and higher frequency ($1/\tau_N = 110$ Hz) range. In general, the

observation of a first harmonic in the nanostructured nematic (unlike in the pure one) can only be due to a gradient flexoelectric effect induced by gradient in the director orientation [2]. The identification of two ranges in the 1st harmonic amplitude spectrum points to a difference in the director gradients in the bulk and nanostructured regions. The phase spectrum is very unstable and noisy in the low frequency range, while becoming stabilized in the high frequency one.

Conclusions

Nanoconfined nematic/aerosil system displays interesting electrooptical properties, e.g. broad frequency range of 2nd harmonic light modulation. Flexo-dielectro-optical spectroscopy is demonstrated to be a powerful method to evaluate nanostructural parameters of filled nematics by macroscopic measurements.

Глава 5

Longitudinal flexoelectric domains in planar nematic layer under joint action of DC and AC electric fields. Electro-optical behaviour and characterization of the domains.

5.1. Longitudinal flexoelectric domains in BMAOB nematic layer under joint action of DC and AC electric fields. Investigation of the threshold parameters. Optimization of the domain performance when operating in variable diffraction grating mode [185]–[187].

The θ, φ -volume flexoelectric domains were observed by Vistin' in 1970 [188] and independently by Greubel and Wolff in 1971 [189]. Bobylev and Pikin [136], [190] have theoretically explained the flexoelectric nature of the domains discovered by Vistin' and displaying both θ -polar and φ -azimuthal volume flexoelectric deformations. These authors have calculated the period of the domains and the threshold for their appearance; two important quantities which connect the material parameters of the liquid crystal to the value of the applied electric field. The aim of the present study is the experimental and theoretical investigation of longitudinal volume flexoelectric domains under the joint action of d.c and AC voltages. The solution offers a number of advantages, as follows: first, a comparison of the experimental points and the theoretical curves can unambiguously show the degree of the inhomogeneity of the electric field; second, the anisotropy of the elasticity of the liquid crystal can be found [190], third, the kind of the anchoring, which can be strong or weak can be established, and so on. Also, comparison of the experimental points and the theoretical curves can give the range of values of important material parameters characterizing the liquid crystal under study, such as the dielectric anisotropy, the elastic and flexoelectric coefficients and the thickness of the liquid crystal layer.

We have experimentally studied the liquid crystal BMAOB placed in a wedge-shaped cell under the joint action of increasing DC and AC voltages. The glass plates were treated in such a way as to ensure strong-strong and strong-weak anchoring of the liquid crystal (see the description in [191], chapter 4.4). The experiment was performed with a liquid crystal film thickness of $d=12 \mu\text{m}$, at room temperature.

The problem for periodic flexoelectric deformation under joint action of DC and AC electric fields was theoretically solved in [185]. Under assumption that the DC electric field can be inhomogeneous, the corresponding relations for the threshold wave number q_c and voltage U_c read:

$$q_c^2 = \left(\frac{\pi}{d}\right)^2 \frac{1}{1-|\mu|} \left[|\mu| + \sqrt{1 + (1-|\mu|) \left[\frac{e_{1z} + e_{3x}}{K} \left(\frac{d}{\pi}\right)^2 \frac{dE}{dz} + \left(\frac{U_{\sim}}{U_0}\right)^2 \right]} \right] \quad (13)$$

where $|\mu| = \frac{|\Delta\varepsilon|K}{4\pi(e_{1z} - e_{3x})^2}$ and $U_0 = \pi \sqrt{\frac{4\pi K}{|\Delta\varepsilon|}}$ [192] and

$$U_c^2 = \frac{1}{P} \left(\frac{K\pi}{e_{1z} - e_{3x}} \right)^2 \left\{ \left[\frac{1}{1-|\mu|} \right] (1+P) + \frac{e_{1z} + e_{3x}}{2K} \left(\frac{d}{\pi}\right)^2 \frac{dE}{dz} + \frac{1}{2} \left(\frac{U_{\sim}}{U_0}\right)^2 \right\}^2 - \left[\frac{e_{1z} + e_{3x}}{2K} \left(\frac{d}{\pi}\right)^2 \frac{dE}{dz} + \frac{1}{2} \left(\frac{U_{\sim}}{U_0}\right)^2 \right]^2 \quad (14)$$

where $P = \sqrt{1 + (1-|\mu|) \left[\frac{e_{1z} + e_{3x}}{K} \left(\frac{d}{\pi}\right)^2 \frac{dE}{dz} + \left(\frac{U_{\sim}}{U_0}\right)^2 \right]}$

where K is the mean elastic coefficient (isotropic case), e_{1z} and e_{3x} are the flexoelectric coefficients of splay and bend, $\Delta\varepsilon$ is the value of the dielectric anisotropy, in our case negative, E is the value of DC electric field and U_{\sim} is the value of AC voltage .

Equations (13) and (14) clearly show that the gradient flexoelectric term complicates much the problem, since dE/dz depends on a specific value of U_c at each point (see the results obtained in [191]). Consequently, we decided to drop this term and to compare the experimental and theoretical results for the case of a homogeneous electric field.

The experimental points for the DC/AC case, together with the theoretical curves obtained according to Eq. (14) are shown in Figure 20. Initially we applied a DC voltage up to the appearance of the flexoelectric domains. Then we applied an AC voltage, keeping the DC voltage constant up to the disappearance of the domains. Next, keeping the same value of the AC voltage, we increased the DC voltage further, just to the re-appearance of the domains. This procedure was performed for all points shown in Figure 20. During the fitting process, the following ranges of the important parameters:

$$\begin{aligned} 0.01 \leq \mu \leq 0.3; \quad 5 \cdot 10^{-7} \text{ dyne} \leq K \leq 6.5 \cdot 10^{-7} \text{ dyne}; \\ 10^{-4} \text{ dyne}^{1/2} \leq (e_{1z} - e_{3x}) \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ dyne}^{1/2}; \\ 5V \leq U_0 \leq 6.5V \end{aligned} \quad (15)$$

were taken into account [190]. The best fits are presented in Figure 20 and fitting parameters are listed.

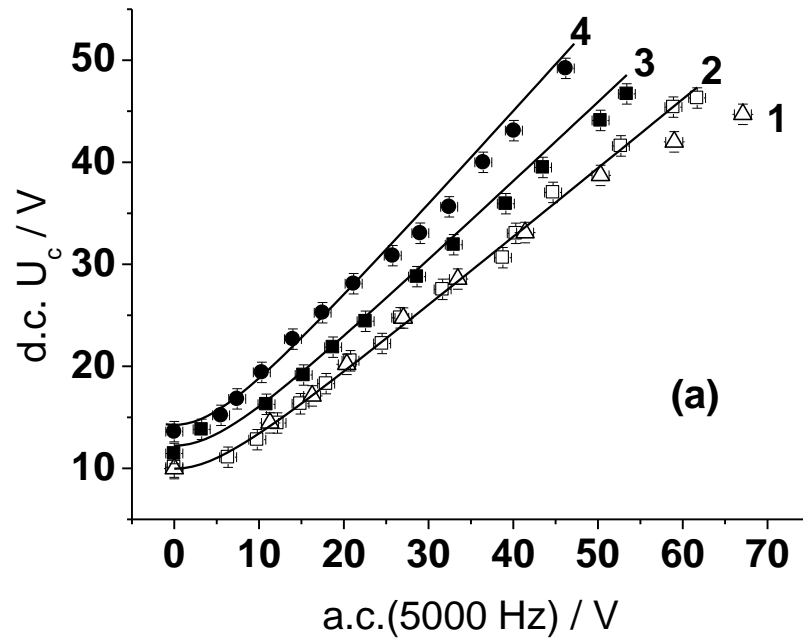


Figure 20. The threshold voltage U_c (a) of the flexoelectric domains, as a function of AC voltage in a strong-strong anchored nematic layer at room temperature.

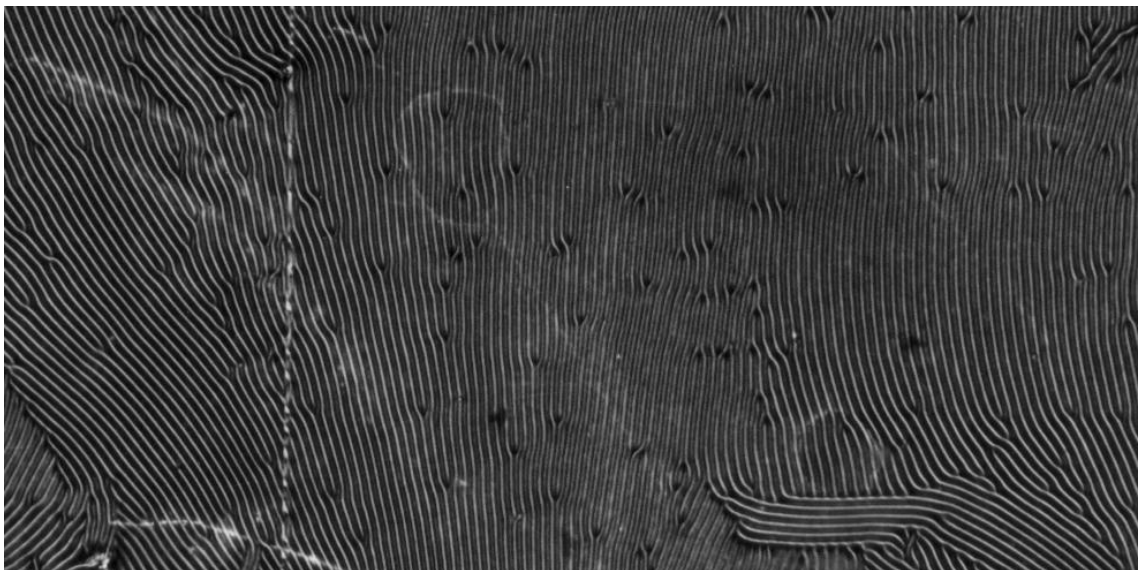


Figure 21. Flexoelectric domains in a BMAOB nematic layer with a thickness of $8\mu\text{m}$, under the joint action of 40 V DC and 20 V AC, observed with slightly uncrossed nicols. The long side of the photograph is $670\mu\text{m}$ in size.

Conclusions

The comparison of the experimental points and fitting curves clearly show linear behaviour when the electric field is homogeneous, and nonlinear when it is nonhomogeneous. Furthermore, the simultaneous application of low AC voltages (about 10-20 V) and a high DC voltage (40-50 V) considerably improves the domain arrangement and removes the defects (see Figure 21).

5.2. A humble method for obtaining relevant material constants of nematics using joint action of DC and AC voltages: The case of anisotropic elasticity [193], [194].

Barnik et al. [137], [195], [196] have performed a very precise experimental study on the flexoelectric domains. They showed the main domain features: that the flexoelectric domains appear only under the influence of a DC voltage or under a voltage with infra-low frequency; that there is a cut-off thickness of the liquid crystal layer (20 μm) above which the domains disappear; that the electrical history of the samples is very important, etc. Now it is well known that these flexoelectric domains appear only in relatively pure nematics with a low specific conductivity which should be in the range of $(10^{-13} - 10^{-11}) (\Omega\text{cm})^{-1}$. Further, the contamination of the liquid crystal with ions or the development of electrochemical effects can remove the flexoelectric domains replacing them with other electro-hydrodynamic domains such as the domains of Williams or the injection domains [191].

In this part, we present a simple method for determination of the elastic constants of splay K_{11} and twist K_{22} , and the modulus of the flexoelectric coefficients difference of splay e_{1z} and bend e_{3x} : $|e_{1z} - e_{3x}|$ for $\Delta\epsilon$, varying in the range -0.20 and -0.25 . The elaborated in [186], [187], [193] theoretical formulae and their computational fits have been compared with the experimental data. In this way, we have obtained numerically four parameters, containing four physical parameters: the modulus of the dielectric anisotropy, the elastic constants of splay and twist and the modulus of the difference between the flexoelectric coefficients of splay and bend. Here we chose the dielectric anisotropy as a predefined parameter. In this way, we have obtained the real values of the other three parameters: the elastic coefficients of splay K_{11} and twist K_{22} , and the flexoelectric coefficient $|e_{1z} - e_{3x}|$.

Conclusions

We have proposed a simple method for measuring important material constants of nematic liquid crystals displaying longitudinal flexoelectric domains of Vistin'-Pikin-Bobylev. Comparing elaborated theory (for the more complex case of simultaneous applied DC and AC voltages under strong anchoring) and experimental results for the nematic BMAOB we have obtained two times bigger value for the flexocoefficient $|e_{1z} - e_{3x}|$ at room temperature. In addition the temperature dependence of the considered material constants can be easily obtained in the range of temperature where the flexoelectric domains exist. We succeeded in demonstrating defect-free variable grating mode (VGM) appropriate for device applications.

5.3. Investigation of the threshold characteristics of the flexoelectric domains arising in a homogeneous DC electric field: the case of anisotropic elasticity. Comparison of theoretical and experimental data obtained for rod-like and banana-like nematics [197].

Conclusions.

We performed detailed calculations of threshold quantities: U_c and q_c for the flexoelectric domains arising in homogeneous electric field. Computational calculations for the most frequently employed material constants were compared with experimental data we got for the nematic BMAOB. Two other examples of nematics – one calamitic with positive dielectric anisotropy and other bent-core with large negative dielectric anisotropy, demonstrate the power of the method for characterization of nematics with either negative or positive dielectric anisotropy.

Глава 6

Photoflexoelectricity in guest-host nematic mixtures exhibiting optical degree of freedom.
Electro-optical properties of nanostructured photoactive nematic layers.

6.1. Photoflexoelectric effects in a homeotropic guest-host nematic [199].

Flexoelectricity of liquid crystals relates their mechanical and electrical degrees of freedom. In photoactive liquid crystal materials there exist a third, optical degree of freedom. The combined effect of these three degrees of freedom was first registered in liquid crystalline bilayer lipid membranes containing retinal acetate [200]: a reversible photoinduced enhancement of the direct flexoelectric response of such a membrane in the regime of curvature oscillations was found and it was related to the change of the dipole density by photoisomerization of retinal. This effect was then called photoflexoelectricity. Subsequently, photoflexoelectric effect was observed in photoactive bilayer lipid membranes containing *in-situ* generated CdS nanoparticles, under bangap illumination [47], [201]. Recently, UV-light-dependent changes of the flexoelectric polarization in a guest-host nematic-dye mixture were found [202] in the regime of flexoelectric twisting of a hybrid aligned nematic layer. In this way, the influence of light on the converse flexoelectric effect in bulk liquid crystal materials was also established. The difference between dark and light flexoresponse (i.e., the electric field-induced curvature deformation) in such materials permits to consider this effect as another manifestation of photoflexoelectric phenomenon, i.e. as a converse photoflexoelectric effect in a LC system with 3 generalized degrees of freedom [cf. [47]].

In the present study we apply a classical flexoelectric geometry, i.e. the bending of a homeotropic nematic layer by horizontal electric field, either DC [22] or AC [31]. A photochromic dye dissolved in the nematic permits us to light-modulate both bulk and surface flexoelectric properties of the layer.

A 1% wt mixture of MBBA with the azo-dye D1, i.e. *p*-nitro-*p'*-diethylamino-azobenzene [203] was used to investigate photoflexoelectric behaviour under UV illumination. The light absorption of the azo-dye D1 is due to the azo bridge as a photosensitive chromophore. Under UV illumination D1 molecules isomerize from *trans* to *cis* isomers having a pronounced banana shape. This shape change could, in principle, alter the bend flexocoefficient e_{3x} of MBBA/D1 mixture, and also the longitudinal dipole moment of the surface-adsorbed D1 molecules, i.e. the value of surface polarization m_p . According to the theory [24], [31] the algebraic sum of these two coefficients governs the amount of the

flexoelectric bending. Moreover, the anchoring strength could also be influenced by UV (see below).

The static and dynamic dependence of transmitted light was obtained by a universal microscope for transmitted and reflected light, and epi-fluorescence, NU2 (Zeiss). The microscope was equipped with two crossed polarisers and a homeotropic nematic cell was placed between them. A horizontal electric field directed at 45° versus crossed polarisers was applied to the nematic layer by means of in-plane brass block electrodes, 2 mm apart from each other (see [31] and chapter 1 for the nematic cell scheme). Field-induced biaxiality was measured by a 5λ tilting compensator (Zeiss) attached to an Axioskop Pol microscope (Zeiss).

For static flexoelectric measurements we apply a DC electric field E_0 creating a static bend deformation. Transmitted light intensity can be calculated from: $I = I_0 \sin^2(\delta/2)$, by using an expression for the optical path difference δ vs. electric field (Eq. (36) of Ref. [24]). For small δ it will be proportional to the 4th power of E_0 and to the 4th power of the sum ($e_{3x} + m_p$):

$$I = \frac{I_0}{4} \left[\frac{2\pi}{\lambda} \frac{n_o}{2} \left(1 - \frac{n_o^2}{n_e^2} \right) \right]^2 \left(\frac{e_{3x} + m_p}{K_{33}} \right)^4 E_0^4 \frac{d^6}{(1 + d/2b)^4}, \quad (16)$$

where I_0 is the incident light intensity of wavelength λ , n_o and n_e are the ordinary and extraordinary refractive index, K_{33} is the bend elastic constant, d is the LC layer thickness and $b = K_{33}/W_s$ is the extrapolation length of surface anchoring.

Nematic layers were supported by two parallel glass plates separated by 100 μm Teflon spacers. Both plates were dipped in $2 \cdot 10^{-4}$ M water solution of *N*-cetyl-*N,N,N*-trimethylammonium bromide (CTAB, Merck, 99% p.a.) and pulled slowly (1 cm/min) to emerge completely dry. Thus, boundary conditions for homeotropic MBBA anchoring on an expanded CTAB monolayer were created [204]. An assembled cell (see above concerning electrodes) was filled with the guest-host mixture in the isotropic phase and then cooled down. All measurements were performed at room temperature (ca. 20°C). The mixture was found to exhibit good homeotropic orientation, which was also proved by conoscopic images.

The liquid crystal orientation was studied in transmitted light. Simultaneously, the liquid crystal cell was epi-illuminated from above through the same objective (25×) with a filtered UV light from a Hg-lamp (see below). The transmitted light from a 100 W Xe lamp (XBO 101) had a spectral composition determined by the use an UV-rejecting filter G241(Zeiss) and an orange filter O261(Zeiss) transmitting above 546 nm. After polarizing

and before entering LC layer, the measuring beam was chopped at 260 Hz by a SR540 optical chopper (Stanford Res. Syst., CA), synchronising also the Lock-in amplifier. The experimental set-up was completed by a phototransistor and a PC-interfaced Lock-in Amplifier Model SR830 DSP (Stanford Res. Syst., CA). To avoid the influence of some reflected UV light on the detected signal a second, interference orange filter FI590 (PZO) (590nm) was placed in front of the photodetector.

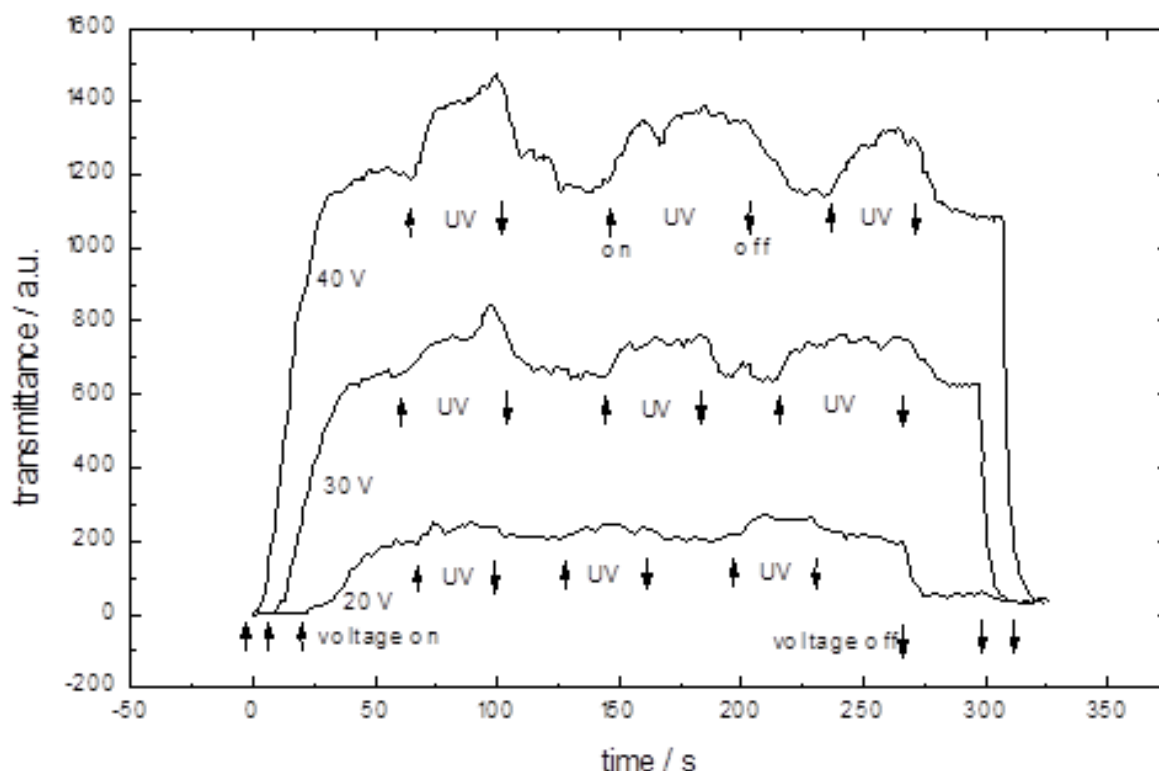


Figure 22. Transmitted light intensity through a 100 μm homeotropic MBBA/D1 layer with 1% D1 at various in-plane electric fields ($E = U/l$, where U is the indicated voltage and l , the interelectrode distance, is 2mm) and under UV focused epi-illumination (140 μW) on and off. Microscope NU2 (Zeiss). Crossed polarisers. Orange transmitted light (590 nm), epi-UV light (334 nm, nonpolarised). Lock-in registration of transmitted light (SR830 DSP Lock-in amplifier with SR540 optical chopper at 260 Hz). The moments of UV and voltage switching on and off are indicated by arrows.

To isomerize the azo bond of D1 the UV light from a 200 W high pressure Hg-lamp (HBO 200) with an U205 (Zeiss) UV filter (transmitting from 312 to 405 nm, with a maximum at 334 nm) was used. The intensity of the focused UV light was measured by a Liconix 35PM (Mountain View, CA) power meter, calibrated at 325 nm, to be 140 μW at a fully open diaphragm of the UV illuminator. Heating controls were accomplished by the use of a very narrow green interference filter FI546 (PZO) providing 335 μW , or a red filter R271 (Zeiss), transmitting above 615 nm and providing a maximum of 5.2 mW in the focus of the epi-beam.

Figure 22 shows the time dependence of the photoflexo-response under UV switching on and off, at DC voltages of 20V, 30V and 40V. The moments of DC voltage switching on and off are also indicated. A 14 to 18% reversible increase at UV on and off, with respect to the dark level is registered. Relaxation times are of the order of 15 s.

Conclusions

About 10 per cent, reversible increase of the flexoresponse (i.e., the increment of transmitted light intensity between crossed polarisers due to an in-plane electric field) was found under epi-UV-illumination, with relaxation times of the order of 15 s. The DC voltage dependencies of both dark and light flexoresponses followed the predictions of the theory.

6.2. Conoscopic evidence of the UV light-induced flexoelectric effect in homeotropic layers of nematic liquid crystal doped with azobenzene derivatives [205].

We studied two guest-host systems prepared by mixing of a nematic liquid crystal CM80 and an azobenzene-containing photochromic liquid crystalline materials EPH and UI-147 featuring a longitudinal molecular asymmetry. The LC CM80 was used as a host matrix since the compound is not UV sensitive, and exhibits negative dielectric anisotropy. The two photochromic azobenzene liquid crystalline compounds were selected considering their longitudinal molecular asymmetry. As it was discussed already and reported elsewhere [47], this feature is essential for the flexoelectric properties of the guest-host systems studied here. Both azobenzene dyes (guests) were well soluble in the CM80 matrix (host). The mixtures were prepared at a concentration of the azobenzene guest equal to 1 wt.% in the LC CM80.

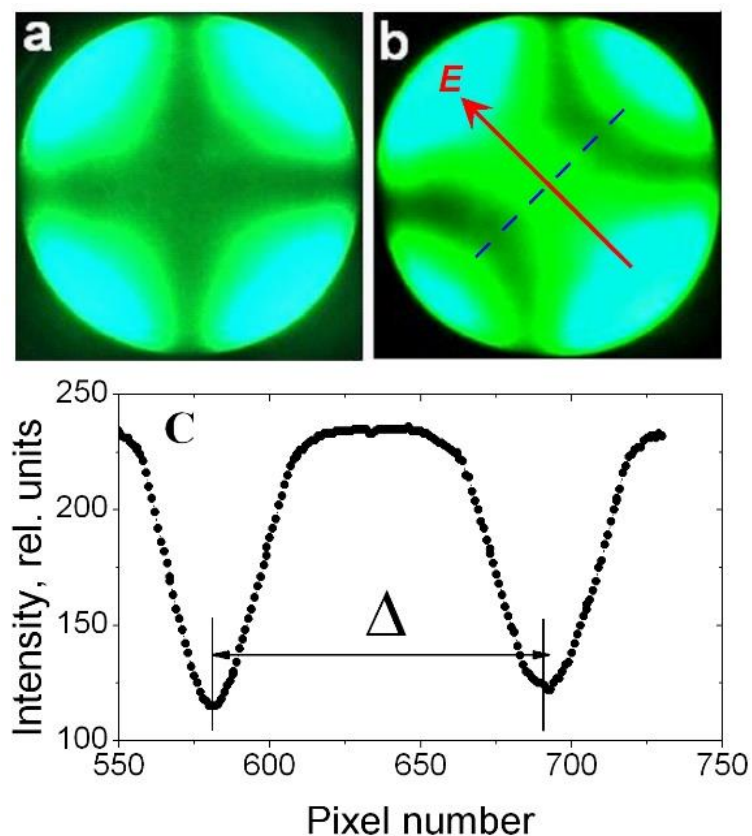


Figure 23. Conoscopy images illustrating the effect of flexoelectric bending in a homeotropic layer: (a) without electric field; (b) the layer is subjected to an electric field E orthogonal to the director; (c) the intensity profile measured along the dashed line in picture (b).

Conoscopy is essentially an optical method that maps various directions through the LC layer by corresponding points of the conoscopic image. It employs an observation in

strongly convergent light of the condenser, by using the microscopic objective lens, and a short focal length Bertrand lens. The conoscopic figure depends on the LC orientation with respect to the microscope stage. A Maltese extinction cross is commonly observed for uniaxial nematics oriented perpendicular to the stage. In such an orientation, a flexoelectric bend deformation [21] developed in the nematic layer under electric field applied in-plane to the layer, can induce a second macroscopic optical axis. As a result, a splitting of the extinction cross into two isogyres takes place. The changes in isogyres' separation induced by variation in director field bending owing to DC electric field applied can be measured as a function of the magnitude E of this electric field.

Conclusions

Homeotropically oriented samples of two guest-host liquid crystalline materials being mixtures of a small content of photochromic azobenzene dye in a photoinactive nematic were examined by digital conoscopy upon application of a DC electric field parallel to the layers in the absence of, and under UV light illumination conditions. The results obtained by this optical technique give evidence for a UV light-induced flexo-electrical effect in the mixtures driven by *trans*–*cis* photoisomerization of the azobenzene dopant possessing asymmetric molecular structure. Upon continuous UV irradiation, a photo-isomerization of the photochromic molecules occurs resulting in an enhanced flexoelectric response of the guest-host mixtures.

6.3. New photoactive guest-host nematics showing photoflexoelectricity [209], [210].

Here we present new results on guest-host nematic systems featuring an optical degree of freedom based on the trans-cis photoisomerization of a single azo-bond or two azo-bonds in guest mesogens, with or without a longitudinal dipole moment. The relative importance of the bulk and surface contributions to the photoflexoresponse (light and electric field induced curvature deformation) is discussed.

Flexoelectric bending of a 100 μm thick homeotropic layer is obtained by applying a DC electric field E normal to the director (Figure 24).

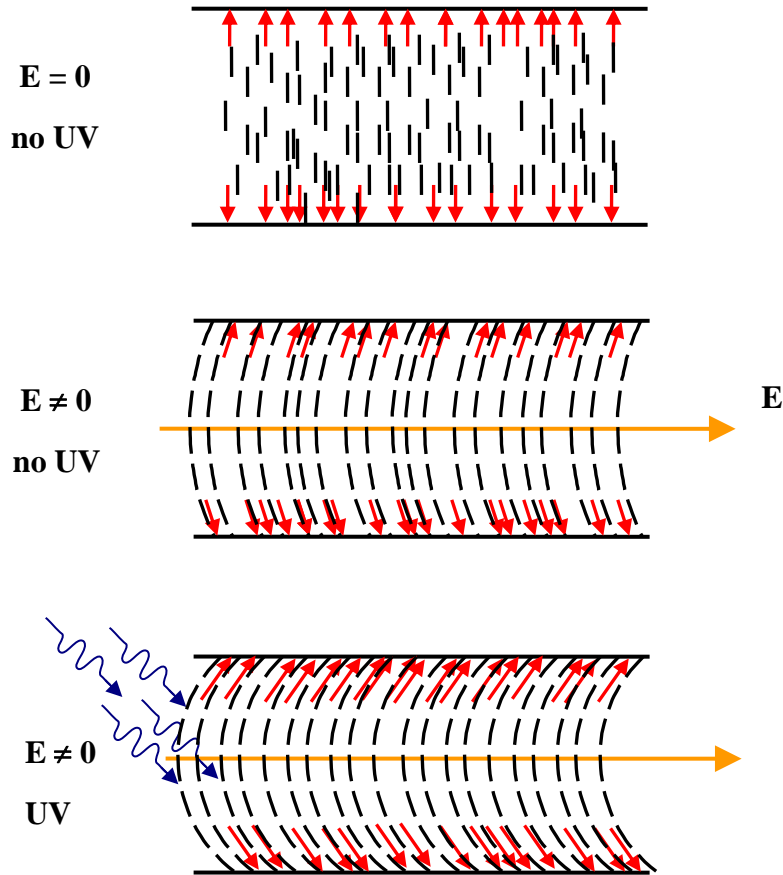


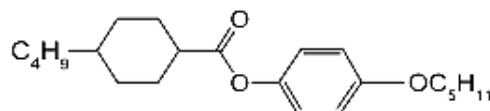
Figure 24. Flexoelectric deformations of homeotropic nematic layer (no E , no UV) under the action of an in-plane electric field and UV illumination. The change of surface polarization under UV is indicated (the red arrows).

HOST

CM80

4-butyl-cyclohexanecarboxylic acid 4-pentyloxy-phenyl ester

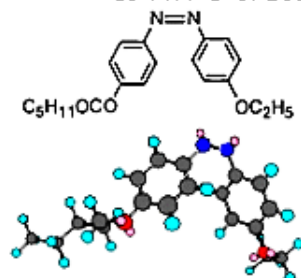
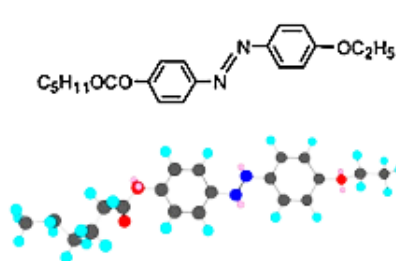
N 65.5°C Iso

**GUESTS**

EPH

4-(4'-ethoxyphenylazo)phenyl hexano ate

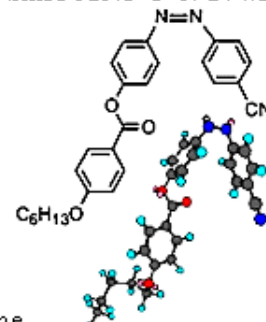
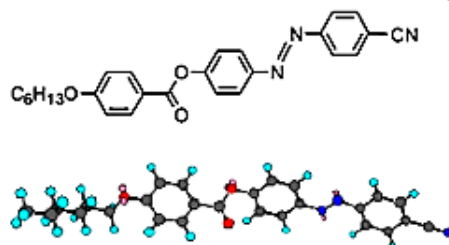
Cr 74.4°C N 215°C Iso



UI-147

4-hexyloxybenzoloxy-4'-cyano azobenzene

Cr 92°C SmA 125.3°C N 274.2°C Iso



UII-34

 α, ω -bis (4'-*n*-butylazobenzene-4-oxy) butane

Cr 128°C SmA 207°C N 215°C Iso

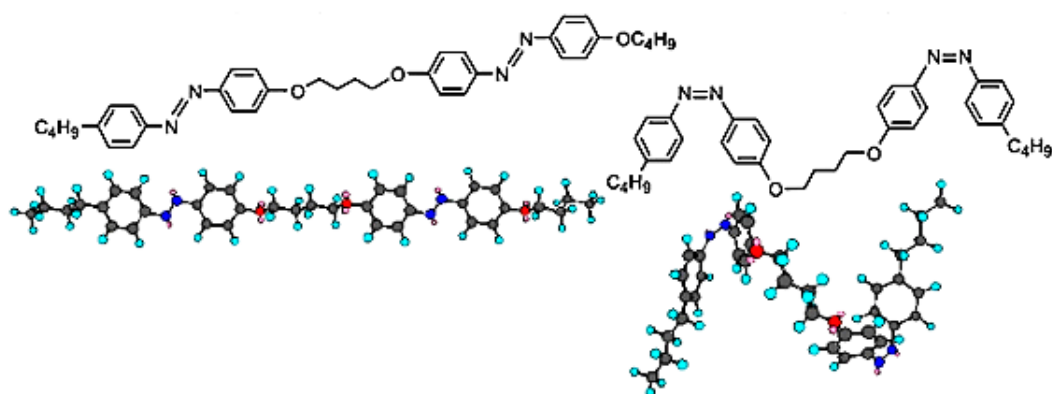


Figure 25. Molecular structures and phase transition temperatures of the host nematogen and the three guest photoactive mesogens: *trans* (shown in the left) and *cis* (in the right) conformers. To be noted, the molecule UII-34 is a double azo-bond, fully symmetric compound with no longitudinal component of the dipole moment.

Under UV illumination guest molecules isomerize from *trans* to *cis* form, the latter having a pronounced banana shape. This shape change could alter the bend flexocoefficient e_{3x} of the mixture, and also the longitudinal dipole moment of the surface-adsorbed guest molecules (Figure 25), and in turn the value of surface polarization m_p . According to the theory above, the algebraic sum of these two coefficients governs the amount of the flexoelectric bending. Moreover, the anchoring strength could also be, in principle, influenced by UV [199].

Conclusions and perspectives

Our findings confirm experimentally the hypothesis of the molecular nature of the photoflexoeffect in homeotropic nematics, advanced in Ch. 6.1 and [199] and a conclusion on the decisive role of surface adsorbed layer of polar azocompounds is drawn. A marked, reversible UV increase of the flexoelectrooptic effect (i.e. the electrically driven increment of the polarized light transmission as due to the modified birefringence of the flexoelectrically bent nematic structure) was found in case of guest molecules with a longitudinal dipole moment.

New types of opto-optic and electro-optic switches and displays could be constructed based on the photoflexoelectricity employing the newly reported guest-host nematics. It was also demonstrated that the optical transparency and dielectric properties of the mesogen guest-host mixtures can be controlled by both UV illumination and temperature.

List of DSc publications

1. **Y. Marinov**, N. Shonova, L. M. Blinov, and A. G. Petrov, *Photoflexoelectric Effects in a Homeotropic Guest-host Nematic*, Europhys. Lett. **41**, 513 – 518 (1998) ISSN: 0295-5075, 1286-4854, IF = 2.162, Q1, 3 цитирания (от които 1 индексирано в Scopus).
2. **Y. Marinov**, N. Shonova, C. Versace, and A. G. Petrov, *Flexoelectric Spectroscopy Measurements of Surface Dissipation of Energy and Surface Viscosity of Weakly Anchored Homeotropic Nematics*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **329**, 533 – 538 (1999) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.531, Q3, 9 цитирания (от които 6 индексирани в Scopus).
3. **Y. Marinov**, N. Shonova, S. Naydenova, and A. G. Petrov, *Surface Dissipation of Energy in Homeotropic Nematic Layers, Weakly Anchored on Various Self-Assembled Substrates*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **351**, 411 – 417 (2000) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.885, Q3, 9 цитирания (от които 6 индексирани в Scopus).
4. **Y. Marinov**, J. Kosmopoulos, W. Weissflog, A. G. Petrov, and D. J. Photinos, *Flexoelectricity of Wedge-Like Molecules in Nematic Mixtures*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **357**, 221 – 228 (2001) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.457, Q3, 7 цитирания (от които 5 индексирани в Scopus).
5. L. Todorova, T. Angelov, **Y. Marinov**, and A. G. Petrov, *Evidence of flexoelectricity in polymer dispersed liquid crystals*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **14** (10), 817 – 818 (2003) ISSN: 0957-4522, 1573-482X, IF = 0.635, Q3, 5 цитирания (от които 4 индексирани в Scopus).
6. S. Ponti, G. Barbero, A. Strigazzi, **Y. Marinov**, and A. G. Petrov, *Surface Energy Dissipation in Homeotropic Nematic Layers: the Role of Flexoelectricity and Surfactant Desorption*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **420**, 55 – 72 (2004) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.529, Q3, 1 цитиране.
7. L. Todorova, **Y. Marinov**, I. Maslyanitsyin, S. Torgova, A. G. Petrov, *Surface Dissipation in Homeotropic Nematic Layers Characterized by Orientant Desorption*, Bulg. J. Phys. **31**, 49 – 54 (2004) ISSN: 1314-2666, 1 цитиране.

8. **Y. Marinov**, S. Naydenova, and A.G. Petrov, *Wedge-Like Asymmetry Contribution to Flexoelectricity in Nematic Mixtures*, Bulg. J. Phys. **31**, 28 – 32 (2004) ISSN: 1314-2666, 2 цитирания (от които 1 индексирано в Scopus).
9. **Y. Marinov**, H. P. Hinov, and A. G. Petrov, *Longitudinal Flexoelectric Domains in ВМАОВ Nematic Layers under the Joint Action of DC and AC Voltages*, J. Opt. Adv. Mat. **7**, 277 – 280 (2005) ISSN: 1454-4164, IF = 1.138, Q3, 8 цитирания (от които 4 индексирани в Scopus).
10. **Й. Г. Маринов**, Хр. П. Хинов, *Оптимизация физических параметров продольных флексоэлектрических доменов (устройства переменной решетки) при одновременном действии переменного и постоянного напряжений*, Оптический журнал **72** (5), 70 – 78, (2005) ----- J. Opt. Technol. (A Translation of Opticheski Zhurnal) (Russian) **72** (12), 944 – 50 (2005) ISSN:1091-0786, 1070-9762, IF = 0.252, Q3, 1 цитиране.
11. L. Todorova, **Y. Marinov**, I. Maslyanitsyn, S. Torgova, and A. G. Petrov, *Surfactant desorption in homeotropic nematic layers studied by flexoelectric spectroscopy*, J. Opt. Adv. Mat. **7**, 269 – 272 (2005) ISSN: 1454-4164, IF = 1.138, Q3.
12. **Y. Marinov**, A. G. Petrov, and H. P. Hinov, *On a simple way for obtaining important material constants of a nematic liquid crystal: longitudinal flexoelectric domains under the joint action of dc and ac voltages*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **449** (1), 33 – 45 (2006) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.478, Q3, 8 цитирания (от които 5 индексирани в Scopus).
13. A. G. Petrov, **Y. Marinov**, S. D'Elia, S. Marino, C. Versace, and N. Scaramuzza, *Dielectric and flexoelectric oscillations in PDLC studied by flexoelectric spectroscopy and laser light diffraction*, J. Opt. Adv. Mat. **9** (2), 420 – 423 (2007) ISSN: 1454-4164, IF = 0.827, Q3, 7 цитирания (от които 6 индексирани в Scopus).
14. H. P. Hinov, **Y. G. Marinov**, A. G. Petrov, U. S. Hiremath, and C. V. Yelamaggad, *Observations of flexo-dielectric walls in bent-core-calamitic nematic liquid crystal*, J. Opt. Adv. Mat. **11**, 1194 – 1197 (2009) ISSN: 1454-4164, IF = 0.433, Q3, 1 цитиране, индексирано в Scopus.
15. Hinov H. P. and **Marinov Y. G.**, *Theoretical Considerations and Experimental Illustration of the Electro-optic Behaviour of Longitudinal Flexoelectric domains under*

- the joint action of d.c. and a.c. voltages: The Case of Strong Anchoring*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **503**, 45 – 68 (2009) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.451, Q3, 3 цитирания (от които 2 индексирани в Scopus).
16. Pramoda Kumar, **Y. G. Marinov**, H. P. Hinov, Uma S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, K. S. Krishnamurthy, and A. G. Petrov, *Converse Flexoelectric Effect in Bent-Core Nematic Liquid Crystals*, J. Phys. Chem. B **113**, 9168 – 9174 (2009) ISSN: 1520-5207, 1520-6106, IF = 3.471, Q1, 37 цитирания (от които 29 индексирани в Scopus).
17. **Y. G. Marinov**, G. B. Hadjichristov, A. G. Petrov, S. Sridevi, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, and S. K. Prasad, *Conoscopic evidence of the UV light-induced flexoelectric effect in homeotropic layers of nematic liquid crystal doped with azobenzene derivatives*, J. Phys.: Conf. Ser. **253**, 012060 (2010) ISSN: 1742-6588, 1742-6596, SJR = 0.288, Q3, 2 цитирания, индексирани в Scopus.
18. **Marinov Y. G.** and Hinov H. P., *On the threshold characteristics of the flexoelectric domains arising in a homogeneous electric field: The case of anisotropic elasticity*, Eur. Phys. J. E **31**, 179 – 89 (2010) ISSN: 1292-8941, 1292-895X, IF = 2.096, Q1, 2 цитирания (от които 1 индексирано в Scopus).
19. A. G. Petrov, **Y. G. Marinov**, G. B. Hadjichristov, S. Sridevi, Uma S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, and S. Krishna Prasad, *New Photoactive Guest-Host Nematics Showing Photoflexoelectricity*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **544** (1), 3/[991] – 13/[1001] (2011) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.58, Q3.
20. A. G. Petrov, **Y. G. Marinov**, H. P. Hinov, L. Todorova, M. Dencheva-Zarkova, S. Sridevi, P. M. Rafailov, and U. Dettlaff-Weglikowska, *Observation of Flexoelectricity in a Mixture of Carbon Single Walled Nanotubes with a Nematic Liquid Crystal*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **545** (1), 58/[1282] – 66/[1290] (2011) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, IF = 0.58, Q3, 1 цитиране в Scopus.
21. **Y. G. Marinov**, G. B. Hadjichristov, S. Marino, L. Todorova, S. D’Elia, C. Versace, N. Scaramuzza, and A. G. Petrov, *Flexoelectro-Optical Behaviour of Layers Formed by Polymer-Liquid Crystal Phase-Separated Composites*, Bulg. J. Phys. **39**, 92 – 99 (2012) ISSN: 1314-2666, 2 цитирания (от които 1 индексирано в Scopus).
22. **Y. G. Marinov**, G. B. Hadjichristov, A. G. Petrov, S. Marino, C. Versace, and N. Scaramuzza, *Electro-optical response of polymer-dispersed liquid crystal single layers of*

- large nematic droplets oriented by rubbed teflon nanolayers*, J. Appl. Phys. **113** (6), 064301 (1 – 11) (2013) ISSN: 0021-8979, IF = 2.21, Q1, 11 цитирания, индексирани в Scopus.
23. A. G. Petrov, **I. G. Marinov**, G. B. Hadjichristov, S. Sridevi, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, and S. K. Prasad, *Photosensitive Soft Matter: Mixtures of Nematic Liquid Crystal with Azo Molecules*, Bulg. J. Phys. **40**, 294 – 300 (2013) ISSN: 1314-2666, 1 цитиране, индексирано в Scopus.
24. M. Vijay Kumar, S. Krishna Prasad, **Y. Marinov**, L. Todorova, and A. G. Petrov, *Flexo-Dielectro-Optical Spectroscopy as a Method of Studying Nanostructured Nematic Liquid Crystals*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **610**, 51 – 62 (2015) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, DOI: 10.1080/15421406.2015.1025205, IF = 0.532, Q4, 1 цитиране.
25. Georgi B. Hadjichristov, **Yordan G. Marinov**, Alexander G. Petrov, Emanuela Bruno, Lucia Marino, and Nicola Scaramuzza, *Electro-optics of nematic/gold nanoparticles composites: the effect from dopants*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **610** (1), 135 – 148 (2015) ISSN: 1542-1406, 1563-5287, DOI: 10.1080/15421406.2015.1025619, IF = 0.532, Q4, 1 цитиране, индексирано в Scopus.

References

1. Pierre-Gilles de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals," Clarendon Press, p. 333.
2. A. G. Petrov, "Chapter 5, Section 5: Measurements and Interpretation of Flexoelectricity," in *Physical properties of liquid crystals: nematics*, D. A. Dunmur, A. Fukuda, and G. R. Luckhurst, Eds. INSPEC-IEE: London, 2001, pp. 251–264.
3. R. B. Meyer, *Piezoelectric Effects in Liquid Crystals*, Physical Review Letters, vol. 22, no. 18, pp. 918–921, May 1969.
4. P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P. R. L. Welche, and J. F. Scott, *Strain-Gradient-Induced Polarization in SrTiO₃ Single Crystals*, Physical Review Letters, vol. 99, no. 16, Oct. 2007.
5. J. Narvaez, S. Saremi, J. Hong, M. Stengel, and G. Catalan, *Large Flexoelectric Anisotropy in Paraelectric Barium Titanate*, Physical Review Letters, vol. 115, no. 3, Jul. 2015.
6. B. Chu and D. R. Salem, *Flexoelectricity in several thermoplastic and thermosetting polymers*, Applied Physics Letters, vol. 101, no. 10, p. 103905, Sep. 2012.
7. A. G. Petrov, *Electricity and mechanics of biomembrane systems: Flexoelectricity in living membranes*, Analytica Chimica Acta, vol. 568, no. 1–2, pp. 70–83, May 2006.
8. F. Ahmadpoor and P. Sharma, *Flexoelectricity in two-dimensional crystalline and biological membranes*, Nanoscale, vol. 7, no. 40, pp. 16555–16570, 2015.
9. F. Vasquez-Sancho, A. Abdollahi, D. Damjanovic, and G. Catalan, *Flexoelectricity in Bones*, Advanced Materials, vol. 30, no. 9, p. 1705316, Jan. 2018.
10. J. Harden, B. Mbanga, N. Éber, K. Fodor-Csorba, S. Sprunt, J. T. Gleeson, and A. Jákli, *Giant Flexoelectricity of Bent-Core Nematic Liquid Crystals*, Phys. Rev. Lett., vol. 97, no. 15, p. 157802, Oct. 2006.
11. J. Narvaez, F. Vasquez-Sancho, and G. Catalan, *Enhanced flexoelectric-like response in oxide semiconductors*, Nature, vol. 538, no. 7624, pp. 219–221, Sep. 2016.
12. A. K. Tagantsev, *Piezoelectricity and flexoelectricity in crystalline dielectrics*, Physical Review B, vol. 34, no. 8, pp. 5883–5889, Oct. 1986.
13. P. Zubko, G. Catalan, and A. K. Tagantsev, *Flexoelectric Effect in Solids*, Annual Review of Materials Research, vol. 43, no. 1, pp. 387–421, Jul. 2013.
14. S. Krichen and P. Sharma, *Flexoelectricity: A Perspective on an Unusual Electromechanical Coupling*, Journal of Applied Mechanics, vol. 83, no. 3, p. 030801, Jan. 2016.
15. A. Derzhanski and A. G. Petrov, *Multipole Model of the Molecular Asymmetry in Thermotropic and Lyotropic Liquid Crystals. Volume and Surface Effects*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 89, no. 1–4, pp. 339–358, Oct. 1982.
16. J. Prost and J. P. Marcerou, *On the microscopic interpretation of flexoelectricity*, Journal de Physique, vol. 38, no. 3, pp. 315–324, 1977.
17. W. Helfreich, *The Strength of Piezoelectricity in Liquid Crystals*, Zeitschrift für Naturforschung A, vol. 26, no. 5, pp. 833–835, 1971.
18. A. Derzhanski and A. G. Petrov, *A molecular-statistical approach to the piezoelectric properties of nematic liquid crystals*, Physics Letters A, vol. 36, no. 6, pp. 483–484, Oct. 1971.

19. S. A. Pikin, *Structural Transformations in Liquid Crystals*. New York: Gordon & Breach Science Publishers Ltd, 1991.
20. W. Haas, J. Adams, and J. B. Flannery, *New Electro-Optic Effect in a Room-Temperature Nematic Liquid Crystal*, *Physical Review Letters*, vol. 25, no. 19, pp. 1326–1327, Nov. 1970.
21. W. Helfrich, *A simple method to observe the piezoelectricity of liquid crystals*, *Physics Letters A*, vol. 35, no. 6, pp. 393–394, Jul. 1971.
22. D. Schmidt, M. Schadt, and W. Helfrich, *Liquid-Crystalline Curvature Electricity: The Bending Mode of MBBA*, *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 27, no. 2, p. 277, Jan. 1972.
23. A. G. Petrov and A. Derzhanski, *Flexoelectricity and Surface Polarization*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 41, no. 2, pp. 41–46, Sep. 1977.
24. A. Derzhanski, A. G. Petrov, and M. D. Mitov, *One-dimensional dielectric-flexoelectric deformations in nematic layers*, *Journal de Physique*, vol. 39, no. 3, pp. 273–285, 1978.
25. H. P. Hinov and A. I. Derzhanski, *Electrooptical Behaviour of a Novel Strong-Weak Anchored Nematic Layer: First Measurements of MBBA Flexoelectric Coefficient of Splay ϵ_{2z}* , *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, pp. 1103–1122, 1984.
26. Y. Marinov, J. Kosmopoulos, W. Weissflog, A. G. Petrov, and D. J. Photinos, *Flexoelectricity of Wedge-Like Molecules in Nematic Mixtures*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 357, no. 1, pp. 221–228, Mar. 2001.
27. Y. Marinov, S. Naydenova, and A. G. Petrov, *Wedge-Like Asymmetry Contribution to Flexoelectricity in Nematic Mixtures*, *Bulgarian Journal of Physics*, vol. 31, no. 1–2, pp. 28–32, 2004.
28. Y. G. Marinov, H. P. Hinov, G. B. Hadjichristov, A. G. Petrov, U. S. Hiremath, and C. V. Yelamaggad, *Observation of Flexoelectricity in Mixtures of Calamitic and Bent-Core Liquid Crystals*, *AIP Conference Proceedings*, vol. 1203, no. 1, pp. 329–334, Jan. 2010.
29. A. Derzhanski, A. G. Petrov, Chr. P. Khinov, and B. L. Markovski, *Piezoelectric deformations of nematic liquid crystals in nonhomogeneous d.c. electric field*, *Bulgarian Journal of Physics*, vol. 1, p. 165, 1974.
30. A. G. Petrov, “Electric polarization of nematic liquid crystals - dielectric and piezoelectric properties,” Ph. D., Institute of Solid State Physics, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1974.
31. A. Derzhanski and A. G. Petrov, *Flexoelectricity in nematic liquid crystals*, *Acta Phys. Polonica*, vol. A55, p. 747, 1979.
32. A. G. Petrov, A. Th. Ionescu, C. Versace, and N. Scaramuzza, *Investigation of flexoelectric properties of a palladium-containing nematic liquid crystal, Azpac, and its mixtures with MBBA*, *Liquid Crystals*, vol. 19, no. 2, pp. 169–178, Aug. 1995.
33. A. J. Davidson and N. J. Mottram, *Flexoelectric switching in a bistable nematic device*, *Physical Review E*, vol. 65, no. 5, May 2002.
34. C. Denniston and J. M. Yeomans, *Flexoelectric Surface Switching of Bistable Nematic Devices*, *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 27, Dec. 2001.
35. P. Rudquist, L. Komitov, and S. T. Lagerwall, *Linear electro-optic effect in a cholesteric liquid crystal*, *Physical Review E*, vol. 50, no. 6, pp. 4735–4743, Dec. 1994.
36. H. J. Coles, B. Musgrave, M. J. Coles, and J. Willmott, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 11, pp. 2709–2716, Oct. 2001.

37. R. Barberi, M. Giocondo, and G. Durand, *Flexoelectrically controlled surface bistable switching in nematic liquid crystals*, Applied Physics Letters, vol. 60, no. 9, pp. 1085–1086, Mar. 1992.
38. I. Dozov, M. Nobili, and G. Durand, *Fast bistable nematic display using monostable surface switching*, Applied Physics Letters, vol. 70, no. 9, pp. 1179–1181, Mar. 1997.
39. B. Musgrave, P. Lehmann, and H. J. Coles, *A new series of chiral nematic bimesogens for the flexoelectro-optic effect*, Liquid Crystals, vol. 26, no. 8, pp. 1235–1249, Aug. 1999.
40. D. S. Hermann, L. Komitov, S. T. Lagerwall, G. Heppke, and S. Rauch, “Synthesis and Investigation of Nematic Liquid Crystals with Flexoelectric Properties,” presented at the Proceedings of the 27th Freiburg Liquid Crystal Conference, 1998, p. 57.
41. N. L. Campbell, W. L. Duffy, G. I. Thomas, J. H. Wild, S. M. Kelly, K. Bartle, M. O’Neill, V. Minter, and R. P. Tuffin, *Nematic 2,5-disubstituted thiophenes*, Journal of Materials Chemistry, vol. 12, no. 9, pp. 2706–2721, Jul. 2002, Electronic supplementary information (ESI) available: extensive synthetic information. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b2/b202073b/>.
42. S. Ponti, P. Zihlerl, C. Ferrero, and S. Zumer, *Flexoelectro-optic effect in a hybrid nematic liquid crystal cell*, Liquid Crystals, vol. 26, no. 8, pp. 1171–1177, Aug. 1999.
43. M. A. Osipov, *Molecular theory of flexoelectric effect in nematic liquid crystals*, JETP, vol. 58, no. 6, p. 1167, Dec. 1983.
44. Y. Singh and U. P. Singh, *Density-functional theory of the flexoelectric effect in nematic liquids*, Physical Review A, vol. 39, no. 8, pp. 4254–4262, Apr. 1989.
45. C. V. Brown and N. J. Mottram, *Influence of flexoelectricity above the nematic Fréedericksz transition*, Phys. Rev. E, vol. 68, no. 3, p. 031702, Sep. 2003.
46. A. Ferrarini, *Shape model for the molecular interpretation of the flexoelectric effect*, Phys. Rev. E, vol. 64, no. 2, p. 021710, Jul. 2001.
47. A. G. Petrov, *The Lyotropic State of Matter: Molecular Physics and Living Matter Physics*. CRC Press, 1999.
48. A. Derzhanski, A. G. Petrov, and I. Bivas, “Molecular asymmetry, flexoelectricity and elasticity of nematics,” in *Advances in Liquid Crystal Research and Applications*, Pergamon Press, London - Acad. Kiado, Budapest, 1980, pp. 505–513.
49. G. H. Heilmeyer and L. A. Zanoni, *GUEST-HOST INTERACTIONS IN NEMATIC LIQUID CRYSTALS. A NEW ELECTRO-OPTIC EFFECT*, Appl. Phys. Lett., vol. 13, no. 3, pp. 91–92, Aug. 1968.
50. J. H. Wild, K. Bartle, N. T. Kirkman, S. M. Kelly, M. O’Neill, T. Stirner, and R. P. Tuffin, *Synthesis and Investigation of Nematic Liquid Crystals with Flexoelectric Properties*, Chem. Mater., vol. 17, no. 25, pp. 6354–6360, Dec. 2005.
51. E. P. Pozhidaev, D. Ganzke, V. Ya. Zyryanov, S. L. Smorgon, and W. Haase, *Comparative analysis of basic physical properties of a ferroelectric liquid crystal and a polymer dispersed ferroelectric liquid crystal*, Liquid Crystals, vol. 29, no. 10, pp. 1305–1310, Oct. 2002.
52. R. Manohar, A. K. Misra, and A. K. Srivastava, *Polymer-induced improvements in ferroelectric liquid crystal*, Polym Compos, vol. 31, no. 10, pp. 1776–1781, Oct. 2010.
53. S. Krishna Prasad, K. L. Sandhya, G. G. Nair, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, and S. Sampath, *Electrical conductivity and dielectric constant measurements of liquid crystal–gold nanoparticle composites*, Liquid Crystals, vol. 33, no. 10, pp. 1121–1125, Oct. 2006.

54. R. Manohar, S. P. Yadav, A. K. Srivastava, A. K. Misra, K. K. Pandey, P. K. Sharma, and A. C. Pandey, *Zinc Oxide (1% Cu) Nanoparticle in Nematic Liquid Crystal: Dielectric and Electro-Optical Study*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 48, no. 10, p. 101501, Oct. 2009.
55. E. Ouskova, O. Buchnev, V. Reshetnyak, Yu. Reznikov, and H. Kresse, *Dielectric relaxation spectroscopy of a nematic liquid crystal doped with ferroelectric Sn₂P₂S₆ nanoparticles*, Liquid Crystals, vol. 30, no. 10, pp. 1235–1239, Oct. 2003.
56. Y. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko, and J. West, *Ferroelectric nematic suspension*, Appl. Phys. Lett., vol. 82, no. 12, pp. 1917–1919, Mar. 2003.
57. W.-K. Lee, S. J. Hwang, M.-J. Cho, H.-G. Park, J.-W. Han, S. Song, J. H. Jang, and D.-S. Seo, *CIS–ZnS quantum dots for self-aligned liquid crystal molecules with superior electro-optic properties*, Nanoscale, vol. 5, no. 1, pp. 193–199, Dec. 2012.
58. X. Tong and Y. Zhao, *Liquid-Crystal Gel-Dispersed Quantum Dots: Reversible Modulation of Photoluminescence Intensity Using an Electric Field*, J. Am. Chem. Soc., vol. 129, no. 20, pp. 6372–6373, May 2007.
59. I. Dierking, G. Scalia, and P. Morales, *Liquid crystal–carbon nanotube dispersions*, Journal of Applied Physics, vol. 97, no. 4, p. 044309, Feb. 2005.
60. F. Roussel, J.-F. Brun, A. Allart, L. Huang, and S. O’Brien, *Horizontally-aligned carbon nanotubes arrays and their interactions with liquid crystal molecules: Physical characteristics and display applications*, AIP Advances, vol. 2, no. 1, p. 012110, Mar. 2012.
61. R. Manohar, K. K. Pandey, A. K. Srivastava, A. K. Misra, and S. P. Yadav, *Sign inversion of dielectric anisotropy in nematic liquid crystal by dye doping*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 71, no. 9, pp. 1311–1315, Sep. 2010.
62. S. Prakash Yadav, K. K. Pandey, A. Kumar Misra, P. Kumar Tripathi, and R. Manohar, *The molecular ordering phenomenon in dye-doped nematic liquid crystals*, Phys. Scr., vol. 83, no. 3, p. 035704, Mar. 2011.
63. S. P. Yadav, M. Pande, R. Manohar, and S. Singh, *Effect of dye dispersion on the relaxation modes of smectic C* phase*, Liquid Crystals, vol. 40, no. 11, pp. 1503–1511, Nov. 2013.
64. F. M. Ion, C. Berezovski, R. Berezovski, G. Heimann, and M. Moisescu, *Effects of carbon nanotubes on the electro-optical properties of nematic liquid-crystal cells*, Romanian Rep. Phys., vol. 64, no. 4, pp. 1011–1018, 2012.
65. H.-Y. Chen and W. Lee, *Electro-Optical Characteristics of a Twisted Nematic Liquid-Crystal Cell Doped with Carbon Nanotubes in a DC Electric Field*, OPT REV, vol. 12, no. 3, pp. 223–225, May 2005.
66. A. Koval’chuk, L. Dolgov, and O. Yaroshchuk, *Dielectric studies of dispersions of carbon nanotubes in liquid crystals 5CB*, Semiconduct Phys Quant Electron Optoelectron, vol. 11, no. 4, pp. 337–341, Jan. 2008.
67. L. N. Lisetski, S. S. Minenko, V. V. Ponevchinsky, M. S. Soskin, A. I. Goncharuk, and N. I. Lebovka, *Microstructure and incubation processes in composite liquid crystalline material (5CB) filled with multi walled carbon nanotubes*, Mat.-wiss. u. Werkstofftech., vol. 42, no. 1, pp. 5–14, Jan. 2011.
68. C. Zakri, *Carbon nanotubes and liquid crystalline phases*, Liquid Crystals Today, vol. 16, no. 1, pp. 1–11, Jun. 2007.

69. M. Rahman and W. Lee, *Scientific duo of carbon nanotubes and nematic liquid crystals*, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 42, no. 6, p. 063001, Mar. 2009.
70. J. Harden, R. Teeling, J. T. Gleeson, S. Sprunt, and A. Jákli, *Converse flexoelectric effect in a bent-core nematic liquid crystal*, Phys. Rev. E, vol. 78, no. 3, p. 031702, Sep. 2008.
71. J. S. Patel and R. B. Meyer, *Flexoelectric electro-optics of a cholesteric liquid crystal*, Phys. Rev. Lett., vol. 58, no. 15, pp. 1538–1540, Apr. 1987.
72. P. Rudquist, M. Buivydas, L. Komitov, and S. T. Lagerwall, *Linear electro-optic effect based on flexoelectricity in a cholesteric with sign change of dielectric anisotropy*, Journal of Applied Physics, vol. 76, no. 12, pp. 7778–7783, Dec. 1994.
73. M. Cestari, E. Frezza, A. Ferrarini, and G. R. Luckhurst, *Crucial role of molecular curvature for the bend elastic and flexoelectric properties of liquid crystals: mesogenic dimers as a case study*, J. Mater. Chem., vol. 21, no. 33, p. 12303, 2011.
74. L. Kovalenko, M. W. Schröder, R. Amaranatha Reddy, S. Diele, G. Pelzl, and W. Weissflog, *Unusual mesomorphic behaviour of new bent-core mesogens derived from 4-cyanoresorcinol*, Liquid Crystals, vol. 32, no. 7, pp. 857–865, Jul. 2005.
75. C. V. Yelamaggad, S. Krishna Prasad, G. G. Nair, I. S. Shashikala, D. S. Shankar Rao, C. V. Lobo, and S. Chandrasekhar, *A Low-Molar-Mass, Monodisperse, Bent-Rod Dimer Exhibiting Biaxial Nematic and Smectic A Phases*, Angew. Chem. Int. Ed., vol. 43, no. 26, pp. 3429–3432, Jun. 2004.
76. Y. Marinov, N. Shonova, C. Versace, and A. G. Petrov, *Flexoelectric Spectroscopy Measurements of Surface Dissipation of Energy and Surface Viscosity of Weakly Anchored Homeotropic Nematics*, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 329, no. 1, pp. 533–538, Aug. 1999.
77. H. P. Hinov, Y. G. Marinov, A. G. Petrov, U. S. Hiremath, and C. V. Yelamaggad, *Observations of flexo-dielectric walls in a bent-core calamitic nematic liquid crystal*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 11, no. 9, pp. 1194–1197, 2009.
78. P. Kumar, Y. G. Marinov, H. P. Hinov, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, K. S. Krishnamurthy, and A. G. Petrov, *Converse Flexoelectric Effect in Bent-Core Nematic Liquid Crystals*, J. Phys. Chem. B, vol. 113, no. 27, pp. 9168–9174, Jul. 2009.
79. E. F. Gramsbergen and W. H. de Jeu, Phys. Lett., vol. 97A, p. 199, 1983.
80. H. Zschke, Wiss. Z. Univ. Halle, vol. 29, p. 35, 1980.
81. G. Pelzl, A. Eremin, S. Diele, H. Kresse, and W. Weissflog, *Spontaneous chiral ordering in the nematic phase of an achiral banana-shaped compound*, J. Mater. Chem., vol. 12, no. 9, pp. 2591–2593, Aug. 2002.
82. A. Jákli, M. Chambers, J. Harden, M. Madhabi, R. Teeling, J. Kim, Q. Li, G. G. Nair, N. Éber, K. Fodor-Csorba, J. T. Gleeson, and S. Sprunt, “Extraordinary properties of nematic phases of bent-core liquid crystals,” presented at the Integrated Optoelectronic Devices 2008, San Jose, CA, 2008, p. 691105.
83. K. V. Le, F. Araoka, S. Dhara, B. K. Sadashiva, K. Ishikawa, and H. Takezoe, presented at the 22nd ILCC poster, Jeju, Korea, 2008.
84. O. D. Lavrentovich, V. G. Nazarenko, V. V. Sergan, and G. Durand, *Dielectric quenching of the electric polar surface instability in a nematic liquid crystal*, Phys. Rev. A, vol. 45, no. 10, pp. R6969–R6972, May 1992.

85. L. M. Blinov, A. Yu. Kabayenkov, and A. A. Sonin, *Invited Lecture. Experimental studies of the anchoring energy of nematic liquid crystals*, *Liquid Crystals*, vol. 5, no. 2, pp. 645–661, Jan. 1989.
86. Y. Marinov, N. Shonova, S. Naydenova, and A. G. Petrov, *Surface Dissipation of Energy in Homeotropic Nematic Layers, Weakly Anchored on Various Self-Assembled Substrates*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 351, no. 1, pp. 411–417, Nov. 2000.
87. G. P. Crawford, D. W. Allender, and J. W. Doane, *Surface elastic and molecular-anchoring properties of nematic liquid crystals confined to cylindrical cavities*, *Phys. Rev. A*, vol. 45, no. 12, pp. 8693–8708, Jun. 1992.
88. G. P. Crawford, R. Ondris-Crawford, S. Žumer, and J. W. Doane, *Anchoring and orientational wetting transitions of confined liquid crystals*, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 12, pp. 1838–1841, Mar. 1993.
89. M. Čopič and A. Mertelj, presented at the 17th Int. LC Conf.: Abstr. A3-I1, Strasbourg, 1998.
90. G. E. Durand and E. G. Virga, *Hydrodynamic model for surface nematic viscosity*, *Phys. Rev. E*, vol. 59, no. 4, pp. 4137–4142, Apr. 1999.
91. E. G. Virga, presented at the Proc. ICIAM99 Int. Conf. Ind. Appl. Math., Edinburgh, 1999.
92. L. Léger, *Walls in Nematics*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 24, no. 1–2, pp. 33–44, Jan. 1973.
93. S. Ponti, G. Barbero, A. Strigazzi, Y. Marinov, and A. Petrov, *Surface Energy Dissipation in Homeotropic Nematic Layers: The Role of Flexoelectricity and Surfactant Desorption*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 420, no. 1, pp. 55–72, Jan. 2004.
94. L. Todorova, Y. Marinov, I. Maslyanitsyn, S. Torgova, and A. G. Petrov, *Surface Dissipation in Homeotropic Nematic Layers Characterized by Orientant Desorption*, *Bulg. J. Phys.*, vol. 31, pp. 49 – 54, 2004.
95. L. Todorova, Y. Marinov, I. Maslyanitsyn, S. Torgova, and A. Petrov, “Surfactant desorption in homeotropic nematic layers studied by flexoelectric spectroscopy,” in *J. Opt. Adv. Mat.*, 2005, pp. 269–272.
96. L. Todorova, T. Angelov, Y. Marinov, and A. G. Petrov, *Evidence of flexoelectricity in polymer dispersed liquid crystals*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 14, no. 10/12, pp. 817–818, 2003.
97. A. Petrov, Y. Marinov, S. D’Elia, S. Marino, C. Versace, and N. Scaramuzza, *Dielectric and flexoelectric oscillations in PDLC studied by flexoelectric spectroscopy and laser light diffraction*, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 9, pp. 420–423, 2007.
98. S.-T. Wu and D.-K. Yang, *Reflective liquid crystal displays*. Chichester [Eng.] ; New York: Wiley, 2001.
99. F. Bloisi and L. Vicari, “Chap. 4, Polymer-dispersed liquid crystals,” in *Optical Applications of Liquid Crystals, Series in Optics and Optoelectronics*, L. Vicari, Ed. Bristol: Institute of Physics Publishing, pp. 148–200.
100. C. M. Lampert, *Optical switching technology for glazings*, *Thin Solid Films*, vol. 236, no. 1–2, pp. 6–13, Dec. 1993.
101. P. Drzaic and P. S. Drzaic, *Putting liquid crystal droplets to work: a short history of polymer dispersed liquid crystals*, *Liquid Crystals*, vol. 33, no. 11–12, pp. 1281–1296, Nov. 2006.

102. J. William Doane, B. Wu, J. H. Erdmann, and J. William Doane, *PDLC shutters: where has this technology gone?*, *Liquid Crystals*, vol. 33, no. 11–12, pp. 1313–1322, Nov. 2006.
103. S. Park and J. W. Hong, *Polymer dispersed liquid crystal film for variable-transparency glazing*, *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 10, pp. 3183–3186, Mar. 2009.
104. P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*. WORLD SCIENTIFIC, 1995.
105. S. Žumer and J. W. Doane, *Light scattering from a small nematic droplet*, *Phys. Rev. A*, vol. 34, no. 4, pp. 3373–3386, Oct. 1986.
106. P. S. Drzaic, *Reorientation Dynamics of Polymer Dispersed Nematic Liquid Crystal Films*, *Liquid Crystals*, vol. 3, no. 11, pp. 1543–1559, Nov. 1988.
107. J. Kelly, W. Wu, and P. Palffy-muhoray, *Wavelength Dependence of Scattering in PDLC Films: Droplet Size Effects*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 223, no. 1, pp. 251–261, Jan. 1992.
108. K. Lee, S. Suh, and S. Lee, *Fast linear electro-optical switching properties of polymer-dispersed ferroelectric liquid crystals*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 6, pp. 718–720, Feb. 1994.
109. J. R. Kelly and P. Palffy-muhoray, *The Optical Response of Polymer Dispersed Liquid Crystals*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 243, no. 1, pp. 11–29, Mar. 1994.
110. A. J. Lovinger, K. R. Amundson, and D. D. Davis, *Morphological Investigation of UV-Curable Polymer-Dispersed Liquid-Crystal (PDLC) Materials*, *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 10, pp. 1726–1736, Oct. 1994.
111. D. A. Higgins, *Probing the Mesoscopic Chemical and Physical Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystals*, *Advanced Materials*, vol. 12, no. 4, pp. 251–264, 2000.
112. Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, S. Marino, L. Todorova, S. D’Elia, C. Versace, N. Scaramuzza, and A. G. Petrov, *Flexoelectro-Optical Behaviour of Layers Formed by Polymer-Liquid Crystal Phase-Separated Composites*, *Bulg. J. Phys.*, vol. 39, pp. 92–99, 2012.
113. Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, A. G. Petrov, S. Marino, C. Versace, and N. Scaramuzza, *Electro-optical response of polymer-dispersed liquid crystal single layers of large nematic droplets oriented by rubbed teflon nanolayers*, *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 6, p. 064301, Feb. 2013.
114. H. Ramanitra, P. Chanclou, L. Dupont, and B. Vinouze, *Polymer-dispersed liquid crystal structure for variable optical attenuator application*, *Opt. Eng.*, vol. 43, no. 6, p. 1445, Jun. 2004.
115. V. V. Belyaev, “PDLC shutters for 3D imaging,” presented at the SPIE Russia Chapter, Russia, 2005, pp. 117–124.
116. M. Prez-Corts, G. H. Maury-Cuna, M. Ortiz-Gutierrez, and J. Becerra-Macas, *Proc. SPIE*, vol. 6422, pp. 642210–6, 2007.
117. G. B. Hadjichristov, Y. G. Marinov, and A. G. Petrov, *Linear size gradient single layers of polymer-dispersed liquid crystal micrometer-sized droplets for diffractive optics*, *Optical Materials*, vol. 31, no. 11, pp. 1578–1585, Sep. 2009.
118. Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, and A. G. Petrov, *Single-layered microscale linear-gradient PDLC material for electro-optics*, *Cryst. Res. Technol.*, vol. 44, no. 8, pp. 870–878, Aug. 2009.

119. G. B. Hadjichristov, Y. G. Marinov, and A. G. Petrov, *Single-Layered PDLC for Diffractive Optics*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 525, no. 1, pp. 128–139, Jul. 2010.
120. Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, and A. G. Petrov, *Single-layered PDLC films for electrically variable laser light reflection application*, *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 48, no. 12, pp. 1161–1165, Dec. 2010.
121. G. B. Hadjichristov, Y. G. Marinov, and A. G. Petrov, *Gradient polymer-disposed liquid crystal single layer of large nematic droplets for modulation of laser light*, *Appl. Opt.*, vol. 50, no. 16, pp. 2326–2333, Jun. 2011.
122. V. A. Loiko and A. A. Miskevich, *Light propagation through a monolayer of discrete scatterers: analysis of coherent transmission and reflection coefficients*, *Appl. Opt.*, vol. 44, no. 18, p. 3759, Jun. 2005.
123. F. P. Nicoletta, G. De Filpo, F. Iemma, and G. Chidichimo, *OFF State Alignment In PDLCs by Polymerization of Monomer Additives*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 339, no. 1, pp. 159–166, Feb. 2000.
124. M. Y. Jin, Y.-J. Lee, K. Lee, S.-D. Lee, and J.-H. Kim, *Physical mechanism for in-plane molecular orientation in polymer-dispersed ferroelectric liquid crystals*, *Phys. Rev. E*, vol. 73, no. 3, p. 031703, Mar. 2006.
125. G. Liu, D. Xia, W. Yang, and Z. Huang, *The surface rubbing effect on morphologies of LC droplets and electro-optic properties of flexible PDLC films*, *Sci. China Ser. B-Chem.*, vol. 52, no. 12, pp. 2329–2335, Dec. 2009.
126. P. G. de Gennes and J. Prost, *The physics of liquid crystals*, 2. ed., Reprint. Oxford: Clarendon Press, 1998.
127. P. Hubert, H. Dreyfus, D. Guillon, and Y. Galerne, *Anchoring Orientation of Nematic and Smectic A Liquid Crystals on PTFE Treated Plates*, *J. Phys. II France*, vol. 5, no. 9, pp. 1371–1383, Sep. 1995.
128. M.-P. Cuminal, F. Touhari, M. Brunet, and G. Cohen-Solal, *Topography of Thin Teflon Layers and Induced Orientation of Nematic Liquid Crystals*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 333, no. 1, pp. 181–191, Aug. 1999.
129. G. Padeletti, S. Pergolini, G. Montesperelli, A. D'Alessandro, F. Campoli, and P. Maltese, *Evaluation of structural and adhesive properties of nylon 6 and PTFE alignment films by means of atomic force microscopy*, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 71, no. 5, pp. 571–576, Nov. 2000.
130. E. Campanelli, S. Faetti, and M. Nobili, *Azimuthal anchoring energy at the interface between a nematic liquid crystal and a PTFE substrate*, *The European Physical Journal E - Soft Matter*, vol. 11, no. 2, pp. 199–209, Jun. 2003.
131. Y. Marinov, S. D'Elia, L. Todorova, A. G. Petrov, C. Versace, and N. Scaramuzza, *Orientation effects of PTFE nanolayers upon the nematic 5CB*, *Liquid Crystals*, vol. 33, no. 10, pp. 1219–1225, Oct. 2006.
132. J. C. Wittmann and P. Smith, *Highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene) as a substrate for oriented growth of materials*, *Nature*, vol. 352, no. 6334, pp. 414–417, Aug. 1991.

133. H. Kresse, P. Rabenstein, H. Stettin, S. Diele, D. Demus, and W. Weissflog, *Liquid crystalline swallow-tailed compounds (II) dielectric relaxation*, Cryst. Res. Technol., vol. 23, no. 1, pp. 135–140, Jan. 1988.
134. M. I. Barnik, S. V. Beljaev, M. F. Grebenkin, V. G. Rumjantsev, V. A. Seliverstov, V. A. Tsvetkov, and N. M. Stikov, *Kristallografiya*, vol. 23, p. 805, 1978.
135. L. K. Vistin, *A new electrostructural phenomenon in liquid crystals of nematic type*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, vol. 194, no. 6, pp. 1318–1321, 1970.
136. Ju. P. Bobylev and S. A. Pikin, *A threshold piezoelectric instability in liquid crystal*, Zh. Eksp. Teor. Fiz., vol. 72, p. 369, 1977.
137. M. I. Barnik, L. M. Blinov, A. N. Trufanov, and B. A. Umanski, *Flexo-electric domains in liquid crystals*, J. Phys. France, vol. 39, no. 4, pp. 417–422, 1978.
138. A. G. Petrov, Y. G. Marinov, H. P. Hinov, L. Todorova, M. Dencheva-Zarkova, S. Sridevi, P. M. Rafailov, and U. Dettlaff-Weglikowska, *Observation of Flexoelectricity in a Mixture of Carbon Single Walled Nanotubes with a Nematic Liquid Crystal*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 545, no. 1, pp. 58/[1282]-66/[1290], Jun. 2011.
139. S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
140. M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto, *The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs)*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 54, no. 12, pp. 1841–1848, Dec. 1993.
141. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*, Science, vol. 273, no. 5274, pp. 483–487, Jul. 1996.
142. M. D. Lynch and D. L. Patrick, *Organizing Carbon Nanotubes with Liquid Crystals*, Nano Lett., vol. 2, no. 11, pp. 1197–1201, Nov. 2002.
143. H. J. Shah, A. K. Fontecchio, M. P. Rossi, D. Mattia, and Y. Gogotsi, *Imaging of liquid crystals confined in carbon nanopipes*, Appl. Phys. Lett., vol. 89, no. 4, p. 043123, Jul. 2006.
144. G. Scalia, J. P. F. Lagerwall, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, F. Giesselmann, and S. Roth, *Effect of phenyl rings in liquid crystal molecules on SWCNTs studied by Raman spectroscopy*, phys. stat. sol. (b), vol. 243, no. 13, pp. 3238–3241, Nov. 2006.
145. I.-S. Baik, S. Y. Jeon, S. H. Lee, K. A. Park, S. H. Jeong, K. H. An, and Y. H. Lee, *Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell*, Appl. Phys. Lett., vol. 87, no. 26, p. 263110, Dec. 2005.
146. K. A. Park, S. M. Lee, S. H. Lee, and Y. H. Lee, *Anchoring a Liquid Crystal Molecule on a Single-Walled Carbon Nanotube*, J. Phys. Chem. C, vol. 111, no. 4, pp. 1620–1624, Feb. 2007.
147. L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, vol. 52, no. 11, pp. 8541–8549, Sep. 1995.
148. Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, and H. Dai, *Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes*, Appl. Phys. Lett., vol. 79, no. 19, pp. 3155–3157, Nov. 2001.
149. G. B. Hadjichristov, Y. G. Marinov, A. G. Petrov, E. Bruno, L. Marino, and N. Scaramuzza, *Electro-Optics of Nematic/Gold Nanoparticles Composites: The Effect from Dopants*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 610, no. 1, pp. 135–148, 2015.

150. Y. A. Garbovskiy and A. V. Glushchenko, "Liquid Crystalline Colloids of Nanoparticles," in *Solid State Physics*, vol. 62, Elsevier, 2010, pp. 1–74.
151. A. Hinojosa and S. C. Sharma, *Effects of gold nanoparticles on electro-optical properties of a polymer-dispersed liquid crystal*, Appl. Phys. Lett., vol. 97, no. 8, p. 081114, Aug. 2010.
152. H. Qi and T. Hegmann, *Liquid crystal–gold nanoparticle composites*, Liquid Crystals Today, vol. 20, no. 4, pp. 102–114, Oct. 2011.
153. M. Jamil, F. Ahmad, J. T. Rhee, and Y. J. Jeon, *Nanoparticle-doped polymer-dispersed liquid crystal display*, Current Science, vol. 101, no. 12, p. 1544, 2011.
154. J. Li, Y. Ma, Y. Gu, I.-C. Khoo, and Q. Gong, *Large spectral tunability of narrow geometric resonances of periodic arrays of metallic nanoparticles in a nematic liquid crystal*, Appl. Phys. Lett., vol. 98, no. 21, p. 213101, May 2011.
155. U. Shivakumar, J. Mirzaei, X. Feng, A. Sharma, P. Moreira, and T. Hegmann, *Nanoparticles: complex and multifaceted additives for liquid crystals*, Liquid Crystals, vol. 38, no. 11–12, pp. 1495–1514, Nov. 2011.
156. E. Ouskova, D. Lysenko, S. Ksondzyk, L. Cseh, G. H. Mehl, V. Reshetnyak, and Yu. Reznikov, *Strong Cubic Optical Nonlinearity of Gold Nanoparticles Suspension in Nematic Liquid Crystal*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 545, no. 1, pp. 123/[1347]-132/[1356], Jun. 2011.
157. A. Lapanik, A. Rudzki, B. Kinkead, H. Qi, T. Hegmann, and W. Haase, *Electrooptical and dielectric properties of alkylthiol-capped gold nanoparticle–ferroelectric liquid crystal nanocomposites: influence of chain length and tethered liquid crystal functional groups*, Soft Matter, vol. 8, no. 33, p. 8722, 2012.
158. Y.-S. Ha, H.-J. Kim, H.-G. Park, and D.-S. Seo, *Enhancement of electro-optic properties in liquid crystal devices via titanium nanoparticle doping*, Opt. Express, vol. 20, no. 6, p. 6448, Mar. 2012.
159. T. Hegmann, H. Qi, and V. M. Marx, *Nanoparticles in Liquid Crystals: Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications*, J Inorg Organomet Polym, vol. 17, no. 3, pp. 483–508, Jun. 2007.
160. C. Xue and Q. Li, "Liquid Crystal-Gold Nanoparticle Hybrid Materials," in *Nanoscience with Liquid Crystals*, Q. Li, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2014, pp. 101–134.
161. R. Pratibha, K. Park, I. I. Smalyukh, and W. Park, *Tunable optical metamaterial based on liquid crystal-gold nanosphere composite*, Opt. Express, vol. 17, no. 22, p. 19459, Oct. 2009.
162. S. Khatua, P. Manna, W.-S. Chang, A. Tcherniak, E. Friedlander, E. R. Zubarev, and S. Link, *Plasmonic Nanoparticles–Liquid Crystal Composites*, J. Phys. Chem. C, vol. 114, no. 16, pp. 7251–7257, Apr. 2010.
163. J. Milette, V. Toader, L. Reven, and R. B. Lennox, *Tuning the miscibility of gold nanoparticles dispersed in liquid crystals via the thiol-for-DMAP reaction*, J. Mater. Chem., vol. 21, no. 25, p. 9043, 2011.
164. K. K. Vardanyan, R. D. Walton, and D. M. Bubb, *Liquid crystal composites with a high percentage of gold nanoparticles*, Liquid Crystals, vol. 38, no. 10, pp. 1279–1287, Oct. 2011.

165. A. S. Pandey, R. Dhar, S. Kumar, and R. Dabrowski, *Enhancement of the display parameters of 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl due to the dispersion of functionalised gold nano particles*, *Liquid Crystals*, vol. 38, no. 1, pp. 115–120, Jan. 2011.
166. K. K. Vardanyan, R. D. Walton, D. M. Sita, I. S. Gurfinkiel, and W. M. Saidel, *Study of pentyl-cyanobiphenyl nematic doped with gold nanoparticles*, *Liquid Crystals*, vol. 39, no. 5, pp. 595–605, May 2012.
167. K. K. Vardanyan, D. M. Sita, R. D. Walton, W. M. Saidel, and K. M. Jones, *Cyanobiphenyl liquid crystal composites with gold nanoparticles*, *RSC Adv.*, vol. 3, no. 1, pp. 259–273, 2013.
168. L. Marino, S. Marino, D. Wang, E. Bruno, and N. Scaramuzza, *Nonvolatile memory effects in an orthoconic smectic liquid crystal mixture doped with polymer-capped gold nanoparticles*, *Soft Matter*, vol. 10, no. 21, p. 3842, 2014.
169. G. B. Hadjichristov, Y. G. Marinov, A. G. Petrov, E. Bruno, L. Marino, and N. Scaramuzza, *Electro-optically responsive composites of gold nanospheres in 5CB liquid crystal under direct current and alternating current joint action*, *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 8, p. 083107, 2014.
170. M. V. Kumar, S. K. Prasad, Y. Marinov, L. Todorova, and A. G. Petrov, *Flexo-Dielectro-Optical Spectroscopy as a Method of Studying Nanostructured Nematic Liquid Crystals*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 610, no. 1, pp. 51–62, Mar. 2015.
171. G. S. Iannacchione, *Review of liquid-crystal phase transitions with quenched random disorder*, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 222–223, pp. 177–187, Aug. 2004.
172. G. S. Iannacchione, C. W. Garland, J. T. Mang, and T. P. Rieker, *Calorimetric and small angle x-ray scattering study of phase transitions in octylcyanobiphenyl-aerosil dispersions*, *Phys. Rev. E*, vol. 58, no. 5, pp. 5966–5981, Nov. 1998.
173. P. N. Bapat, D. S. Shankar Rao, and S. Krishna Prasad, *Effect of high pressure on the nematic–isotropic transition in aerosil–liquid crystal composites*, *Thermochimica Acta*, vol. 495, no. 1–2, pp. 115–119, Nov. 2009.
174. M. Marinelli, A. K. Ghosh, and F. Mercuri, *Small quartz silica spheres induced disorder in octylcyanobiphenyl (8CB) liquid crystals: A thermal study*, *Phys. Rev. E*, vol. 63, no. 6, p. 061713, May 2001.
175. Z. Kutnjak, S. Kralj, and S. Žumer, *Effect of dispersed silica particles on the smectic- A –smectic- C * phase transition*, *Phys. Rev. E*, vol. 66, no. 4, p. 041702, Oct. 2002.
176. A. V. Zakharov and J. Thoen, *Effect of silica aerosils on the nematic to isotropic transition: A theoretical treatment*, *Phys. Rev. E*, vol. 69, no. 1, p. 011704, Jan. 2004.
177. A. Roshi, G. S. Iannacchione, P. S. Clegg, and R. J. Birgeneau, *Evolution of the isotropic-to-nematic phase transition in octyloxycyanobiphenyl+aerosil dispersions*, *Phys. Rev. E*, vol. 69, no. 3, p. 031703, Mar. 2004.
178. T. Bellini, N. A. Clark, V. Degiorgio, F. Mantegazza, and G. Natale, *Light-scattering measurement of the nematic correlation length in a liquid crystal with quenched disorder*, *Phys. Rev. E*, vol. 57, no. 3, pp. 2996–3006, Mar. 1998.
179. T. Jin and D. Finotello, *Aerosil Dispersed in a Liquid Crystal: Magnetic Order and Random Silica Disorder*, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 5, pp. 818–821, Jan. 2001.
180. C. V. Lobo, S. K. Prasad, and C. V. Yelamaggad, *Experimental investigations on weakly polar liquid crystal–aerosil composites*, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 18, no. 3, pp. 767–776, Jan. 2006.

181. R. Bandyopadhyay, D. Liang, R. H. Colby, J. L. Harden, and R. L. Leheny, *Enhanced Elasticity and Soft Glassy Rheology of a Smectic in a Random Porous Environment*, Phys. Rev. Lett., vol. 94, no. 10, p. 107801, Mar. 2005.
182. V. Jayalakshmi, G. G. Nair, and S. K. Prasad, *Effect of aerosil dispersions on the photoinduced nematic–isotropic transition*, J. Phys.: Condens. Matter, vol. 19, no. 22, p. 226213, Jun. 2007.
183. R. Eidenschink and W. H. De Jeu, *Static scattering in filled nematic: new liquid crystal display technique*, Electron. Lett., vol. 27, no. 13, p. 1195, 1991.
184. G. A. Puchkovskaya, Yu. A. Reznikov, A. A. Yakubov, O. V. Yaroshchuk, and A. V. Glushchenko, *Transformation of hydrogen bonding of a liquid crystal-aerosil system under the influence of an electric field*, Journal of Molecular Structure, vol. 381, no. 1–3, pp. 133–139, Jul. 1996.
185. Y. Marinov, H. P. Hinov, and A. G. Petrov, *Longitudinal flexoelectric domains in BMAOB nematic layers under the joint action of DC and AC voltages*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 7, no. 1, pp. 277–280, 2005.
186. Й. Г. Маринов and Хр. П. Хинов, *Оптимизация физических параметров продольных флексоэлектрических доменов (устройства переменной решетки) при одновременном действии переменного и постоянного напряжений*, Оптический журнал, vol. 72, no. 5, pp. 70–78, 2005.
187. Y. G. Marinov and H. P. Hinov, *Optimizing the physical parameters of longitudinal flexoelectric domains (variable-grating modes) on which ac and dc voltages act at the same time*, Journal of Optical Technology (A Translation of Opticheskii Zhurnal), vol. 72, no. 12, pp. 944–950, 2005.
188. L. K. Vistin, Kristallografiya, vol. 15, p. 594, 1970.
189. W. Greubel and U. Wolff, *Electrically Controllable Domains in Nematic Liquid Crystals*, Appl. Phys. Lett., vol. 19, no. 7, pp. 213–215, Oct. 1971.
190. Y. P. Bobylev, V. G. Chigrinov, and S. A. Pikin, *THRESHOLD FLEXOELECTRIC EFFECT IN NEMATIC LIQUID CRYSTAL*, J. Phys. Colloques, vol. 40, no. C3, pp. C3-331-C3-333, Apr. 1979.
191. H. P. Hinov, I. Bivas, M. D. Mitov, K. Shoumarov, and Y. Marinov, *A further experimental study of parallel surface-induced flexoelectric domains (PSIFED) (flexo-dielectric walls)*, Liquid Crystals, vol. 30, no. 11, pp. 1293–1317, 2003, IF 1.158, Q1 (scimagojr.com) – 25 т.
192. S. A. Pikin, “Incommensurate Structures in Liquid Crystals,” in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, vol. 14, Elsevier, 1986, pp. 319–366.
193. Y. Marinov, A. G. Petrov, and H. P. Hinov, *On a simple way for obtaining important material constants of a nematic liquid crystal: Longitudinal flexoelectric domains under the joint action of DC and AC voltages*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 449, no. 1, pp. 33–45, 2006.
194. H. P. Hinov and Y. Marinov, *Theoretical considerations and experimental illustration of the electro-optic behavior of longitudinal flexoelectric domains under the joint action of DC and AC voltages: The case of strong anchoring*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 503, no. 1, pp. 45–68, 2009.
195. M. I. Barnik, L. M. Blinov, A. N. Trufanov, and B. A. Umanski, *Flexo-electric domains in nematic liquid crystals*, Zh. Eksp. Teor. Fiz., vol. 73, pp. 1936–1943, 1977.

196. M. I. Barnik, L. M. Blinov, A. N. Trufanov, and B. A. Umanski, *Flexoelectric domains in nematic liquid crystals*, JETP, vol. 46, no. 5, p. 1016, Nov. 1977.
197. Y. G. Marinov and H. P. Hinov, *On the threshold characteristics of the flexoelectric domains arising in a homogeneous electric field: The case of anisotropic elasticity*, Eur. Phys. J. E, vol. 31, no. 2, pp. 179–189, Feb. 2010.
198. D. Wiant, J. T. Gleeson, N. Éber, K. Fodor-Csorba, A. Jákli, and T. Tóth-Katona, *Nonstandard electroconvection in a bent-core nematic liquid crystal*, Phys. Rev. E, vol. 72, no. 4, p. 041712, Oct. 2005.
199. Y. Marinov, N. Shonova, L. M. Blinov, and A. G. Petrov, *Photoflexoelectric effects in a homeotropic guest-host nematic*, Europhys. Lett., vol. 41, no. 5, pp. 513–518, Mar. 1998.
200. A. G. Petrov, N. Shonova, L. Komitov, S. Naydenova, J. Petkova, and M. Spassova, in *20 Years Jubilee Proceedings of Institute of Solid State Physics*, Sofia, Bulgaria, 1993.
201. M. Spassova, A. G. Petrov, and J. H. Fendler, *Photoflexoelectric effects in bilayer lipid membranes*, J. Phys. Chem., vol. 99, no. 23, pp. 9485–9490, Jun. 1995.
202. D. S. Hermann, P. Rudquist, K. Ichimura, K. Kudo, L. Komitov, and S. T. Lagerwall, *Flexoelectric polarization changes induced by light in a nematic liquid crystal*, Phys. Rev. E, vol. 55, no. 3, pp. 2857–2860, Mar. 1997.
203. L. Blinov, M. Kozlovsky, M. Ozaki, and K. Yoshino, *Photochromism of azo-dyes and effect of liquid crystalline ordering on its efficiency and kinetics*, MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS SCIENCE AND TECHNOLOGY SECTION C-MOLECULAR MATERIALS, vol. 6, no. 4, pp. 235–252, 1996.
204. J. E. Proust, L. Ter-Minassian-Saraga, and E. Guyon, *Orientation of a nematic liquid crystal by suitable boundary surfaces*, Solid State Communications, vol. 11, no. 9, pp. 1227–1230, Nov. 1972.
205. Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, A. G. Petrov, S. Sridevi, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, and S. K. Prasad, *Conoscopic evidence of the UV light-induced flexoelectric effect in homeotropic layers of nematic liquid crystal doped with azobenzene derivatives*, J. Phys.: Conf. Ser., vol. 253, p. 012060, Nov. 2010.
206. P. Yeh and C. Gu, *Optics of liquid crystal displays*. New York: Wiley, 1999.
207. Y. Kawata, K. Takatoh, M. Hasegawa, and M. Sakamoto, *The alignment of nematic liquid crystals on photolithographic micro-groove patterns*, Liquid Crystals, vol. 16, no. 6, pp. 1027–1036, Jun. 1994.
208. C. Ruslim, L. Komitov, Y. Matsuzawa, and K. Ichimura, *Effect of Conformations of Trans- and Cis-Azobenzenes on Photoinduced Anchoring Transitions in a Nematic Liquid Crystal*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 39, no. Part 2, No. 2A, pp. L104–L106, Feb. 2000.
209. A. G. Petrov, Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, S. Sridevi, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, and S. K. Prasad, *New Photoactive Guest-Host Nematics Showing Photoflexoelectricity*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 544, no. 1, pp. 3/[991]-13/[1001], Jun. 2011.
210. A. G. Petrov, Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, S. Sridevi, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, and S. K. Prasad, *Photosensitive Soft Matter: Mixtures of Nematic Liquid Crystal with Azo Molecules*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 40, pp. 294–300, 2013.