Письма в ЖЭТФ, том 91, вып. 5, с. 259 – 262 © 2010 г. 10 марта

Кластерная самоорганизация нанотрубок в нематике: перколяционное поведение и возникновение оптических сингулярностей

В. В. Поневчинский, А. И. Гончарук+, В. И. Васильев, Н. И. Лебовка+, М. С. Соскин[1)]

Институт физики НАН Украины, 03650 Киев, Украина

+Институт биоколлоидной химии им. Ф. Овчаренко НАН Украины, 03142 Киев, Украина

Поступила в редакцию 11 января 2010 г.

Исследованы структурные особенности, оптические и электрофизические свойства нематика 5CB с добавками многослойных углеродных нанотрубок (НТ) в интервале концентраций $C = 0.0025-0.1$ вес.%. В ЖК происходит самоагрегация НТ в кластеры, обладающие фрактальной структурой. При 0.025 вес.% кластеры смыкаются, что инициирует перколяционный переход композита в состояние с высокой электрической проводимостью. Сильное взаимодействие молекул 5CB с поверхностью НТ кластеров приводит к образованию микронных приповерхностных ЖК слоев с нерегулярным полем упругих напряжений и сложной структурой двупреломления. Они легко наблюдаются в поляризационном микроскопе и визуализируют невидимые непосредственно субмикронные агрегаты НТ. Их поперечная протяженность возрастает при приложении к ЖК ячейке электрического поля. Обнаружены два механизма генерации оптических сингулярностей в проходящем лазерном пучке. Оптические вихри возникают в спекл-полях лазерного излучения, рассеянного на изрезанных границах НТ кластеров, а поляризационные C точки – при двулучепреломлении пучка в приповерхностных ЖК слоях.

Нанофизика и нанотехнологии актуальны с фундаментальной и прикладной точек зрения [1]. Особое внимание привлекают композиты углеродных нанотрубок (НТ) в дисперсионных средах различной природы, в особенности в жидких кристаллах (ЖК) [2 – 4]. Многослойные нанотрубки (МСНТ) диаметром в десятки нанометров и длиной в десятки микрон обладают рядом уникальных свойств, актуальных для создания новых электронных и сенсорных устройств [1]. Эффекты самоагрегации НТ в кластеры и ориентационной самоорганизации ЖК слоев на их границах могут приводить к новым физическим свойствам композитов [2]. Поэтому нанокомпозиты НТ/ЖК особенно привлекательны в качестве объектов комплексных исследований. В настоящей работе методами сингулярной оптики [5] и исследования электропроводности [6] изучены эффекты самоагрегации НТ в кластеры с фрактальной структурой, образования на их границах приповерхностных слоев ЖК со сложной двулучепреломляющей структурой, которые приводят к возникновению оптических сингулярностей.

Использовались многослойные углеродные НТ (SpecMash Ltd., Ukraine) со средним диаметром 20 нм и длиной 5–10 мкм, полученные методом осаждения из газовой фазы [7]. Молекулы 5CB (Merck, Germany) с химическим строением C_5H_{11}-⊘-⊘-C≡N образуют нематическую фазу в интервале от 295.5 до 308.5 K. Использованные нанотрубки достаточно хорошо диспергируют в нематике 5CB. Структура молекул 5CB подобна геометрии ароматических ячеек в НТ, что способствует их планарной ориентации на боковой поверхности НТ [4] и, как показано ниже, решающим образом влияет на физические свойства НТ-5CB композитов.

Композиты МСНТ/5CB с концентрацией НТ в интервале $C = 0.0025-0.1$ вес.% готовились методом тщательной ультразвуковой гомогенизации. Затем смеси заливались в стандартные электропроводящие сэндвич-ячейки толщиной 20/500 мкм для оптических и электрофизических исследований. ЖК ячейки для оптических измерений ориентировались планарно с помощью стандартной процедуры натирки подложек, покрытых полиимидным ориентантом SE150 (Nissan, Japan). Электропроводность измерялась на неориентированных образцах прибором LCR819 (Instek, 12 Гц-100 кГц) при напряжении $U = 1$ В и частоте $f = 10$ кГц. В электрооптических исследованиях к токопроводящим подложкам прикладывалось напряжение $U =$ 1-11 В при $f = 10$ кГц. Поляризационная структура композита исследовалась на поляризационном микроскопе Olympus BX51 с комбинированными микрообъективами для измерений внутри ЖК ячейки. Индуцированные оптичес-

[1)]e-mail: marat.soskin@gmail.com

кие сингулярности исследовались известными методами [8].

Возникновение кластеров нанотрубок обусловлено ван-дер-ваальсовым притяжением. Окружающие молекулы 5CB также испытывают притяжение к нанотрубкам, образуя приграничный поверхностный слой с переходными характеристиками от планарной ориентации на боковой поверхности НТ до невозмущенной ЖК фазы. Микрофотографии кластеров для различных концентраций (C) МСНТ при выключенном ($U = 0$) и включенном ($U = 3.5$ В) поле показаны на рис.1. Как видно, ширина переходного слоя Λ зави-

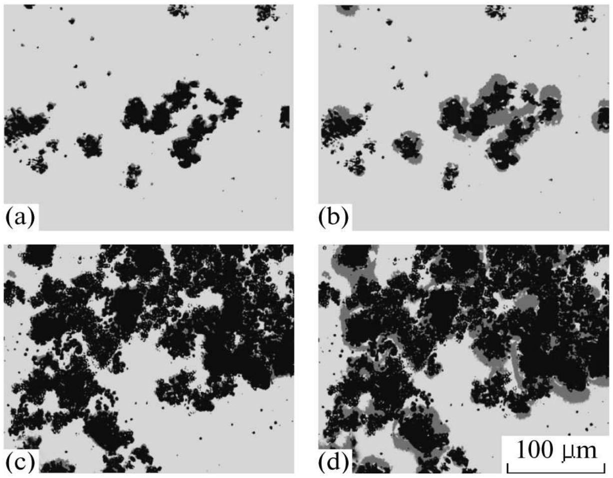

Рис.1. Микрофотографии кластеров нанотрубок в нематике 5CB для концентраций НТ 0.0025 вес.% (a), (b) и 0.025 вес.% (c), (d). (a), (c) – без поля, (b), (d) – в поле $U = 5$ В ($T = 298$ K). Азимут поляризатора ориентирован вдоль направления натирки (P0°) при скрещенном анализаторе (A90°). Контуры кластеров показаны черным цветом, а приграничные переходные слои нематика серым цветом

сит от величины приложенного поля и может сильно возрастать (рис.1). На рис.2 показано изменение Λ при приложении электрического поля к ячейке. В качестве внешней границы слоя принимались координаты точек, в которых интенсивность прошедшего света сравнивалась с интенсивностью в чистом ЖК. В качестве ширины слоя бралось отношение площади слоя к длине границы кластера. Данное поведение можно объяснить переходом Фредерикса от планарной к гомеотропной ориентации [11]. При этом молекулы 5CB стремятся повернуться вдоль направления поля, в том числе и в пределах приповерхностных областей вблизи агрегатов НТ, где они находятся под действием неоднородных упругих сил.

Рост концентрации нанотрубок приводит к увеличению размеров их кластеров. При критической кон-

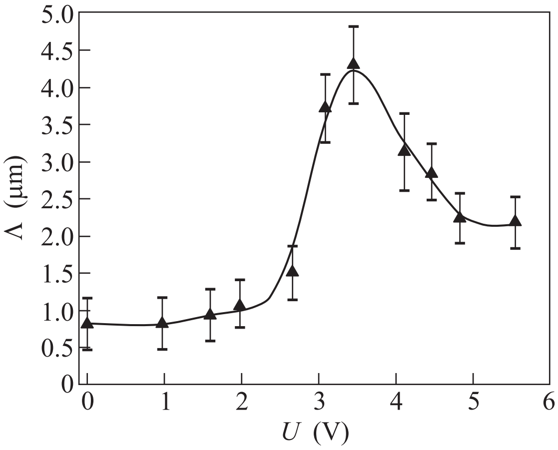

Рис.2. Зависимость ширины переходного слоя Λ от приложенного поля при $C = 0.0025$ вес.%. Оценка проведена для кластеров площадью ~ 1500 мкм^2

центрации $C \approx 0.025$ вес.% многие соседние кластеры и приповерхностные слои смыкаются (рис.1c) и возникает нерегулярная сетка НТ. В этот момент происходит перколяционный переход в проводимости композита (рис.3). При дальнейшем увеличении C сет-

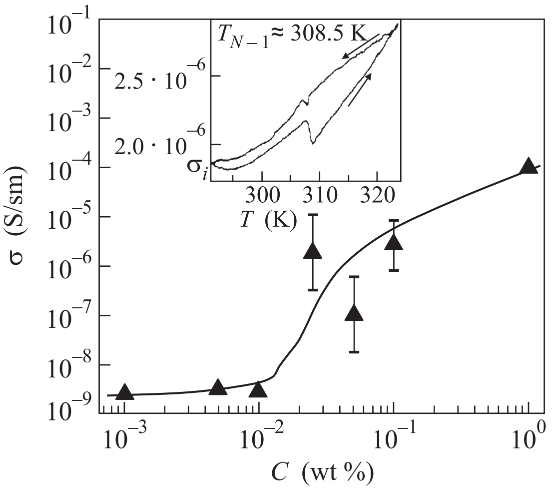

Рис.3. Электропроводность σ нанокомпозитов НТ в нематике 5CB. На вставке показана температурная зависимость приведенной электропроводности при нагревании и охлаждении композита с концентрацией НТ $C = 0.025$ вес.%. Здесь σ_i – начальная электропроводность при $T = 298$ K перед нагревом композита

ка НТ уплотняется, а нематик разбивается на малые "озера". Кластеры обладают сложной структурой, которая была изучена методами фрактального анализа двумерных изображений [9]. Оказалось, что фрактальная размерность агрегатов d_f при перколяционной концентрации нанотрубок равна $d_f \approx 1.70 \pm 0.05$ ($C = 0.025$ вес.%) и уменьшается при меньших C:

$d_f \approx 1.57 \pm 0.05$ ($C = 0.01$ вес.%) и $d_f \approx 1.42 \pm 0.05$ ($C = 0.005$ вес.%).

Наблюдаемый структурный перколяционный переход подтверждается резким ростом электропроводности композита МСНТ/5СВ при концентрациях выше $C = 0.025$ вес.% (рис.3). Более того, вблизи и выше точки перколяционного перехода в цикле нагрева и охлаждения композита наблюдается значительный температурный гистерезис электропроводности, а также скачок (повышение) электропроводности при переходе из изотропной фазы в нематическую. Он возникает вследствие реструктуризации перколяционной сетки нанотрубок при смене агрегатного состояния растворителя и отражает существование сильного взаимодействия между упорядоченными подсистемами НТ и ЖК.

Сложные фрактальные границы кластеров инициируют интенсивное рассеяние падающего лазерного пучка со структурой нерегулярного спекл-поля. Нерегулярная структура приповерхностных ЖК слоев порождает в них неоднородное двупреломление (рис.1a-d), определяемое их упругими деформациями [10, 11]. Наличие сложной поляризационной пространственной структуры светового поля обычно приводит к рождению поляризационных оптических сингулярностей (так называемых C точек и L линий) [8, 12]. Их возникновения следовало ожидать в пределах приповерхностных областей ЖК вблизи НТ кластеров. Для проверки этого предположения методами сингулярной оптики [8] была исследована структура прошедшего пучка He-Ne-лазера ($\lambda = 632.8$ нм). Было зафиксировано рождение C точек при поляризации входного луча под углом 45° к направлению натирки (рис.4a) и оптических вихрей (рис.4b-d) при поляризации, параллельной натирке. Анализ распределения интенсивности в скалярном поле (рис.4b-d) показывает, что с ростом концентрации композита прошедший пучок приобретает все более нерегулярную структуру, и число сингулярностей возрастает.

На рис.5 приведены микрофотографии кластеров НТ, образующихся в перколяционной точке в трех агрегатных состояниях композита: твердом (a), нематическом (b) и жидком (d). Как видно, приповерхностные ЖК слои с измененной структурой существуют в твердой и ЖК фазах. Однако они исчезают при переходе в изотропную фазу (d), в которой отсутствуют упругие приграничные напряжения. Примечательно, что при этом становятся невидимыми небольшие скопления нанотрубок микронных размеров. Таким образом, приграничный слой нематической фазы 5СВ визуализирует субмикронные кластеры нанотрубок, которые находятся ниже порога разрешения обычного микроскопа.

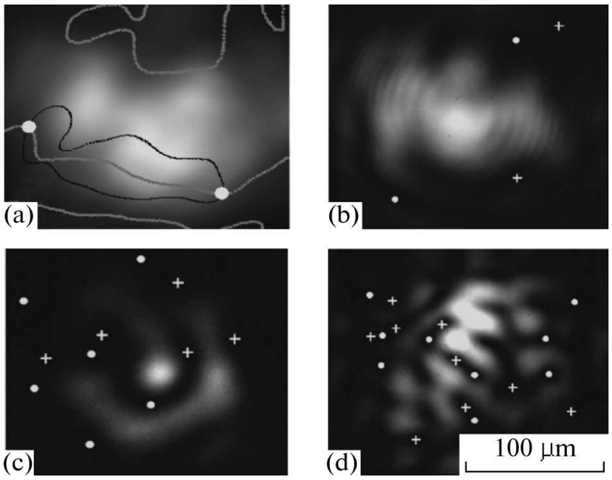

Рис.4. Оптические сингулярности, инициированные приграничным слоем нематика 5СВ вблизи кластеров нанотрубок: (a) – пара сингулярных C точек с ортогональной круговой поляризацией (0.01 вес.%); (b)–(d) – пары компонентных вихрей с зарядом ±1: (b) – 0,001; (c) – 0.01, (d) – 0.1 вес.%

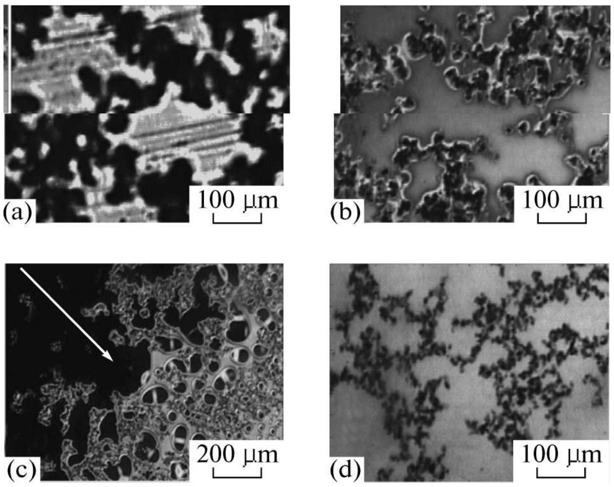

Рис.5. Микрофотографии различных фрагментов МСНТ/5СВ ($C = 0.025$ вес.%) в трех агрегатных состояниях: твердом (a), 290 K) нематическом (b), 304 K, в процессе перехода нематик-жидкость (c), 307 K, где стрелкой показано направление движения фронта раздела ЖК и жидкой фаз, жидком (d), 308 K. (a), (d) – (P0°, A0°), (b) – (P0°, A90°), (c) – (P45°, A135°). (c) наглядно демонстрирует эффект задержки плавления деформированных приповерхностных ЖК слоев вследствие увеличения энергии их связи с кластерами

В заключение суммируем основные новые результаты, полученные в работе. Наблюдалась агрегация нанотрубок в кластеры с фрактальной структурой, которая инициирует сильное рассеяние падающего лазерного пучка с образованием спекл-поля, содержащего оптические вихри. Начиная с $C = 0.025$ вес.%, в композите МСНТ/5СВ реализуется перколяционная электропроводность. Сильное взаимодействие молекул 5СВ с поверхностью нанотрубок формирует вокруг кластеров приграничные слои со сложной двулучепреломляющей структурой, инициированной возникающими в ЖК пространственно-неоднородными упругими напряжениями. Они, в свою очередь, инициируют возникновение поляризационных сингулярностей и оптических вихрей в проходящем лазерном пучке. Приграничный слой исчезает в жидкой фазе вследствие снятия упругих напряжений.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов НАН Украины (2.16.1.4, 2.16.1.7), проектов Министерства образования и науки Украины (Ф28.2/058, Ф28.2/106) и проекта STCU 4687.

---

1. R. Saito, G. Dresselhaus, and M S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 2001.
2. C. Zakri, Liq. Cryst. Today **16**, 1 (2007).
3. J-Ch. Charlier, X. Biase, and S. Roche, Rev. Mod. Phys. **79**, 677 (2007).
4. M. Rahman and W. Lee, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 063001(2009).
5. В. Г. Денисенко, Р. И. Егоров, М. С. Соскин, Письма в ЖЭТФ **80**, 21 (2004).
6. N. Lebovka et al., J. Mol. Struct. **888**, 135 (2008).
7. A. V. Melezhyk, Yu. I. Sementsov, and V. V. Yanchenko, Appl. Chem. **78**, 938 (2005).
8. M. S. Soskin and M. V. Vasnetsov, Progr. Opt. **42**, 219 (2001).
9. J. Feder, *Fractals*, Plenum, New York, 1988.
10. P. G. de Genne and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystalls*, 2^{nd} edn., Oxford University press, Oxford, 1995.
11. L. M. Blinov and V. G. Chigrinov, *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*, Springer, Singapore, 1994.
12. J. F. Nye, *Natural Focusing and Fine Structure of Light* Institute of Physics Publishing, Bristol, 1999.