

ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗИНА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Самойлов Олександр Миколайович

УДК 544.773.3:546.26–022.532


ДИСЕРТАЦІЯ
«ПРОЯВИ СТРУКТУРНИХ ФАКТОРІВ В ОПТИЧНИХ ТА
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ
ДИСПЕРСІЙ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК»

Спеціальність 01.04.05 – «Оптика, лазерна фізика»

(фізико–математичні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико–математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 О. М. Самойлов

Науковий керівник – Лисецький Лонгін Миколайович, доктор фіз.–мат. наук,
професор.

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Самойлов О. М. Прояви структурних факторів в оптичних та електрофізичних властивостях рідкокристалічних дисперсій вуглецевих нанотрубок. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика (Фізико-математичні науки). – Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню рідкокристалічних суспензій наночастинок різної анізотропії та визначенню їх структурних і функціональних особливостей.

Рідкокристалічні суспензії вуглецевих нанотрубок (ВНТ) є однією з композитних систем, які широко використовуються для створення нових наноматеріалів, перспективних для різноманітних застосувань від оптоелектроніки до біофізики. З іншого боку, такі суспензії є прикладом нових цікавих об'єктів досліджень в фізиці конденсованого стану, які визначаються такими вже досить усталеними термінами, як складні рідини, рідкокристалічні колоїди тощо, і за міжнародною термінологією можуть бути віднесені до фізики м'якої речовини. Внесення ВНТ та інших анізотричних наночастинок може суттєво поліпшувати характеристики рідкокристалічних композицій для електрооптики, оптоелектроніки, сенсорних пристроїв тощо.

Незважаючи на велику кількість робіт в цьому напрямку, що проводяться в багатьох країнах світу, значна кількість питань, пов'язаних з особливостями фізичних властивостей рідкокристалічних суспензій ВНТ при використанні рідкокристалічних матриць різного хімічного складу та нанотрубок різної будови, залишаються нез'ясованими. Зокрема, нема

чітких уявлень про умови, за яких поведінка одностінкових та багатостінкових нанотрубок може істотно відрізнятись. Також малодослідженими є дисперсії ВНТ в рідких кристалах холестеричного типу зі спіралью закрученою надмолекулярною структурою. Окрім цього, ВНТ можуть розрізнятися за їх геометричними параметрами, від яких значною мірою залежать властивості дисперсій. Саме ці особливості поєднані в назві дисертації як структурні фактори.

Оскільки основні потенційні застосування рідкокристалічних дисперсій ВНТ пов'язані з електрооптичними (зміна оптичних властивостей під дією електричного поля) та оптоелектронними (перетворення випромінювань оптичного діапазону в електричні сигнали) пристроями, принциповим для таких матеріалів є оптимальне поєднання оптичних та електрофізичних характеристик. Саме оптичні методи досліджень рідкокристалічних систем дають найбільш важливу інформацію, необхідну для оптимізації їх функціональних властивостей. Зокрема, бажаним є досягнення контрольованої зміни оптичного пропускання та селективного відбивання під дією певних чинників, яка повинна узгоджуватися з відповідними змінами діелектричної проникності, електропровідності тощо. Тому саме оптичні та діелектричні характеристики було обрано як об'єкт досліджень цієї дисертації.

В рамках даної роботи було заплановано вирішити такі завдання як: визначення особливостей оптичних та електрофізичних характеристик рідкокристалічних суспензій одностінкових, багатостінкових та інших типів вуглецевих нанотрубок (ВНТ), встановити особливості агрегації анізотричних наночастинок, зокрема ВНТ, в холестеричних рідких кристалах за наявності фотоактивних компонентів, з'ясувати подібності та відмінності в оптичних характеристиках рідкокристалічних суспензій вуглецевих нанотрубок та ексфоліюваних частинок модифікованих органоглин як наночастинок з іншою анізотриєю, дослідити можливість

реалізації переходу Фредерікса для рідкокристалічних систем на основі азокси нематиків, визначити вплив вуглецевих нанотрубок на мультидоменне розорієнтування рідкокристалічних матриць в зоні компенсації діелектричної анізотропії, а також встановити можливість реалізації нових електрооптичних та фотоіндукованих ефектів в досліджуваних рідкокристалічних оптичних наноматеріалах.

В роботі запропоновано модель для опису експериментально віднайденого аномального мінімуму оптичної густини в холестеричних рідких кристалах при додаванні анізометричних наночастинок вуглецевих нанотрубок та органомодифікованого лапоніту. Ця модель ґрунтується на тому, що при малих концентраціях допantu його частинки переважно локалізуються на вузлах маслянистих боріздох (дефектах холестеричної текстури), а подальше збільшення концентрації призводить до суттєвих змін розмірів агрегатів за рахунок структурного переходу від розгалужених агрегатів з високою анізотропією форми до компактних агрегатів з більшою щільністю пакування; це, в свою чергу, призводить до руйнування топологічних дефектів рідкокристалічної матриці та розподілення агрегатів по всьому об'єму системи.

Існує кілька методів внесення неорганічних наночастинок до рідкокристалічних систем, серед яких для виконання роботи було обрано диспергування. Цей метод має можливість регулювати частоту і потужність, завдяки чому можна підібрати для кожного виду зразків унікальні умови диспергування в залежності від виду рідкокристалічної матриці та концентрації і типу наночастинок в ній. Саме тому, суспензії, отримані в таких умовах, відрізняються більшою однорідністю, кращою відтворюваністю та часовою стабільністю у порівнянні з іншими методами.

Рідкокристалічні системи та суспензії з анізометричними наночастинками були досліджені методами оптичної спектрофотометрії

(температурні залежності оптичного пропускання, вплив допантів на спіральне закручування холестеричних рідких кристалів та положення максимумів селективного відбивання), диференціальної скануючої калориметрії (визначення параметрів фазових переходів), оптичної мікроскопії (дослідження рідкокристалічних дефектів, контроль рівномірного розподілу НЧ) та вимірюванням електрофізичних характеристик (електропровідності, діелектричної проникності досліджуваних суспензій).

В рамках даної роботи були отримані наступні наукові результати:

1. Вперше виявлено істотні відмінності між властивостями РК-дисперсій одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок (ОСВНТ та БСВНТ). Показано, що в нематичній фазі за однакової концентрації оптична густина дисперсій ОСВНТ значно (в ~ 3 рази) вища, причому в ізотропній фазі залежності оптичної густини від концентрації обох типів ВНТ близькі та описуються законом Бугера-Ламберта-Бера.

2. Вперше встановлено, що для дисперсій ВНТ в холестеричних рідких кристалах концентраційна залежність оптичної густини є істотно немонотонною, з екстремумами, які відповідають змінам агрегаційного стану ВНТ. За допомогою оптичної мікроскопії встановлено, що на малих концентраціях ВНТ зосереджуються на дефектах структури холестеричного РК, а при збільшенні концентрації відбувається утворення агрегатів ВНТ. При цьому дефекти (так звані «маслянисті боріздки») зникають, і текстура холестеричного РК стає більш однорідною.

3. Показано, що для РК-дисперсій модифікованих органоглин типу лапоніту в аналогічних умовах особливості, характерні для ВНТ, відсутні, оптичні властивості визначаються процесом ексfolіації, а додаткове внесення лапоніту в дисперсії ВНТ приводить до істотного покращення гомогенності та часової стабільності системи.

4. Для РК-систем, що містять компоненти різної діелектричної

анізотропії, встановлено аномальні концентраційні залежності оптичного пропускання в околі діелектричної компенсації та визначено умови реалізації нових фотоелектрооптичних ефектів на основі переходу Фредерікса в присутності диспергованих наночастинок.

Отриманні в дисертаційній роботі результати стосовно взаємодії РК з НЧ можуть бути використані при розробці нових композитних наноматеріалів, як багатофункціональної основи для електрооптичних та оптоелектронних пристроїв. Показана в дисертаційній роботі можливість реалізації нового фотоелектрооптичного переходу Фредерікса для систем 5СВ + ЖК440, відкриває широкі перспективи для використання азоксинематиків з від'ємною діелектричною проникністю в оптоелектроніці.

Ключові слова: рідкі кристали, нематика, холестеричні рідкі кристали, наночастинки, вуглецеві нанотрубки, лапоніт, перехід Фредерікса

ABSTRACT

Oleksandr M. Samoilo **Manifestations of structural factors in the optical and electrophysical properties of liquid crystal dispersions of carbon nanotubes** – Qualifying scientific work is as a manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Physical and Mathematical Sciences: Speciality 01.04.05 – optics and laser physics (Physical and Mathematical Sciences). — Institute for Scintillation Materials National Academy of Sciences of Ukraine; V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2021.

Thesis is devoted to the research of liquid crystal suspensions of nanoparticles of different anisotropy and determination of their structural and functional features.

Liquid crystal suspensions of carbon nanotubes (CNTs) are one of the composite systems that are widely used for creation of new nanomaterials, promising for a variety of applications from optoelectronics to biophysics. On the other hand, such suspensions are an example of new interesting objects of research in condensed matter physics, which are defined by such well-established terms as complex liquids, liquid crystal colloids, etc., and in international terminology can be referred to soft matter physics. The injection of CNTs and other anisometric nanoparticles can significantly improve the features of liquid crystal compositions for electro-optics, optoelectronics, sensor devices and the like.

Despite the large number of studies carried out in this direction worldwide, a significant number of issues related to the physical properties of liquid crystal suspensions of CNTs using liquid crystal matrices of different chemical composition and nanotubes of different structure remain unclear. In particular, there is no clear idea of the conditions under which the behavior of single-walled and multi-walled nanotubes can differ significantly. Also not well studied are the dispersions of CNTs in cholesteric-type liquid crystals with a helically twisted supramolecular structure. In addition, CNTs may differ in their geometric parameters, on which the properties of dispersions largely depend. These features are combined in the title of the dissertation as structural factors.

Since the main potential applications of liquid crystal dispersions of CNTs are related to electro-optical (change of optical properties under the action of an electric field) and optoelectronic (conversion of optical range radiation into electrical signals) devices, the optimal combination of optical and electrophysical characteristics is fundamental. Optical methods of research of liquid crystal systems give the most important information necessary for optimization of their functional properties. In particular, it is desirable to achieve a controlled change in optical transmission and selective reflection under the influence of certain factors, which should be consistent with the corresponding

changes in dielectric constant, conductivity and the like. Therefore, optical and dielectric characteristics was chosen as the research object of this thesis.

Within the framework of this work it was planned to solve such tasks as: determination of optical and electrophysical characteristics of liquid crystal suspensions of single-walled, multi-walled and other types of carbon nanotubes (CNTs), to establish features of aggregation of anisometric nanoparticles, in particular CNTs, in to clarify the similarities and differences in the optical characteristics of liquid crystal suspensions of carbon nanotubes and exfoliated particles of modified organoclays as nanoparticles with other anisometry, to investigate the possibility of implementing the Fredericks transition for liquid crystal , as well as to establish the possibility of implementing new electro-optical and photo-induced effects in the studied liquid-crystal optical nanomaterials.

The work proposed a model to describe the experimentally discovered anomalous minimum of optical density in the cholesteric liquid crystal when added anisometric carbon nanotubes and nanoparticles of organically modified laponite. This model is based on the fact that at low concentrations of dopant its particles are mainly localized at the nodes of oily grooves (cholesteric texture defects), and further increase in concentration leads to significant changes in aggregate size due to structural transition from branched aggregates with high anisotropy of aggregates to the aggregates with higher packing density; this, in turn, leads to the destruction of topological defects of the liquid crystal matrix and the distribution of aggregates throughout the system.

There are several methods of injecting inorganic nanoparticles into liquid crystal systems, among which dispersion was chosen to perform the work. This method has the ability to adjust the frequency and power, so you can choose unique dispersion conditions for each type of samples depending on the type of liquid crystal matrix and the concentration and type of nanoparticles in it. That is why the suspensions obtained in such conditions are more homogeneous, better

reproducibility and temporal stability compared to other methods.

Liquid crystal systems and suspensions with anisometric nanoparticles were studied by optical spectrophotometry (temperature dependences of optical transmission, the effect of dopants on the helical twisting of cholesteric liquid crystals (CLC) and the location of selective reflection maxima), differential scanning calorimetry (determination of the phase transition parameters, control of uniform distribution of the nanoparticles) and measurement of electrophysical characteristics (electrical conductivity, dielectric constants of the investigated suspensions).

In the framework of this work the following scientific results were obtained:

1. For the first time, significant differences between the properties of LCD dispersions of single-walled and multi-walled carbon nanotubes (SWCNT and MWCNT) were found. It is shown that in the nematic phase at the same concentration the optical density of SWCNT dispersions is much (~ 3 times) higher, and in the isotropic phase the dependences of the optical density on the concentration of both types of CNTs are essentially similar and described by Bouguer–Lambert–Ber law.

2. For the first time, it was revealed that for CNT dispersions in cholesteric liquid crystals the concentration dependence of the optical density is essentially nonmonotonic, with extrema corresponding to changes in the CNT aggregation state. Using optical microscopy, it was found that at low concentrations of CNTs focus on structural defects of cholesterol LC, and with concentration increasing, the formation of CNT aggregates occurs. In this case, the defects (so-called “oily grooves”) disappear, and the texture of cholesterol LC becomes more homogeneous.

3. It is shown that for LC dispersions of modified organoclays of laponite type in similar conditions the features characteristic of CNTs are absent, optical properties are determined by the exfoliation process, and additional injection of

laponite in CNT dispersion leads to significant improvement of system homogeneity and temporal stability.

4. For LC systems containing components of different dielectric anisotropy, anomalous concentration dependences of optical transmission in the vicinity of dielectric compensation are found out and conditions for the implementation of new photoelectrooptical effects based on the Fredericks transition in the presence of dispersed nanoparticles are determined.

The results obtained in this work on the interaction of LC with nanoparticles can be used in the development of new composite nanomaterials as a multifunctional basis for electro–optical and optoelectronic devices. The thesis shows the possibility of practical applications of the new photoelectrooptical transition of Fredericks for 5CB + ZhK440 systems, and opens wide prospects for the use of azoxynematics with negative dielectric constant in optoelectronics.

On the topic of the thesis the applicant co–authored 19 scientific papers; including 10 articles in international and domestic professional publications, 9 publications based on conference proceedings.

The thesis consists of an introduction, 5 chapters, conclusions, and a list of references. The total volume of the dissertation is 155 pages and contains 54 drawings and 1 table. The list of sources used consists of 196 references.

Keywords: liquid crystals, nematics, cholesterol liquid crystals, nanoparticles, carbon nanotubes, laponite, Fredericks transition

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці в фахових виданнях України, які індексуються в міжнародній наукометричній базі:

1. **A. N. Samoilo**v, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, L. N. Lisetski, N. I. Lebovka, and M. S. Soskin, “Multi–walled vs. single–walled carbon nanotube dispersions in nematic liquid crystals: comparative studies of

- optical transmission and dielectric properties,” *Funct. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 190–194, Jun. 2014. doi: 10.15407/fm21.02.190. (Scopus).(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
2. **A. N. Samoilo**v, S. S. Minenko, L. N. Lisetski, N. I. Lebovka, M. S. Soskin, and S. I. Torgova, “Dispersions of carbon nanotubes in cholesteric liquid crystals with photoactive components,” *Funct. Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 373–378, Dec. 2014. doi: 10.15407/fm21.04.373. (Scopus).(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
 3. **A. N. Samoilo**v, S. S. Minenko, L. N. Lisetski, E. A. Solovyova, N. I. Lebovka, and M. V. Vistak, “Liquid crystal dispersions containing nanoparticles of different anisometry: Carbon nanotubes and organomodified laponite,” *Funct. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 383–387, 2017. doi: 10.15407/fm24.03.383. (Scopus).(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
 4. L. N. Lisetski, **A. N. Samoilo**v, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, and T. V. Bidna, “A novel photoelectrooptical effect based on Freedericksz-type transition in nematic mixtures of azoxy compounds and cyanobiphenyls,” *Funct. Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 681–683, 2018. doi: 10.15407/fm25.04.681. (Scopus).(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та

- інтерпретації результатів, написанні статті).
5. **A. N. Samoilov**, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, L. N. Lisetski, and T. V. Bidna, “Mixtures of 4–pentyl–4’–cyanobiphenyl and photosensitive azoxy nematics as hosts for liquid crystal dispersions of carbon nanotubes,” *Funct. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 197–202, 2017. doi: 10.15407/fm24.02.197. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
 6. **A. N., Samoilov**, V. V. Nesterkina, L. V. Budianska, S. S. Minenko, L. N. Lisetski “Optical–Luminescent Properties of Liquid Crystal Systems with Dispersed Cerium Oxide Nanoparticles,” *Funct. Mater.*, vol. 27, pp. 675–680, 2020. doi: 10.15407/FM27.04.675. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

***Наукові праці в зарубіжних спеціалізованих виданнях, які
індексуються в міжнародній наукометричній базі:***

7. L. N. Lisetski, S. S. Minenko, **A. N. Samoilov**, and N. I. Lebovka, “Optical density and microstructure–related properties of photoactive nematic and cholesteric liquid crystal colloids with carbon nanotubes,” *J. Mol. Liq.*, vol. 235, pp. 90–97, Jun. 2017. doi: 10.1016/j.molliq.2016.11.125. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
8. **A. N. Samoilov**, S. S. Minenko, L. N. Lisetski, M. S. Soskin, S. I. Torgova, and N. I. Lebovka, “Anomalous optical properties of

- photoactive cholesteric liquid crystal doped with single-walled carbon nanotubes,” *Liq. Cryst.*, vol. 45, no. 2, pp. 250–261, Jan. 2018. doi: 10.1080/02678292.2017.1314560. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
9. L. N. Lisetski, A. P. Fedoryako, **A. N. Samoilov**, S. S. Minenko, M. S. Soskin, and N. I. Lebovka, “Optical transmission of nematic liquid crystal 5CB doped by single-walled and multi-walled carbon nanotubes,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 37, no. 8, p. 68, Aug. 2014. doi: 10.1140/epje/i2014-14068-3. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
10. L. A. Bulavin, L. N. Lisetski, S. S. Minenko, **A. N. Samoilov**, V. V. Klepko, S. I. Bohvan, N. I. Lebovka, “Microstructure and optical properties of nematic and cholesteric liquid crystals doped with organo-modified platelets,” *J. Mol. Liq.*, vol. 267, pp. 279–285, 2018. doi: 10.1016/j.molliq.2017.12.078. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації

11. S. S. Minenko, **A. N. Samoylov**, A. P. Fedoryako and L. N. Lisetski, “Optical transmission and dielectric permittivity in nematic LC dispersions of carbon nanotubes (CNT): effects of CNT type and concentration”, 3rd International Scientific-Technical Conference of

- Young Scientists (LUMCOS–2013), Kharkov, Ukraine, p. 80, Nov. 18–22, 2013. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
12. **A. N. Samoilov**, S. S. Minenko and L. N. Lisetski, “Mixtures of 5CB azoxy nematics as host for dispersion of carbon nanotubes”, XXII Galyna Puchkovska International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Chinadiyovo, Ukraine, p. 122, September 27 – October 4, 2015. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
13. **A. N. Samoilov**, S. S. Minenko and L. N. Lisetski, “Dispersions of carbon nanotubes in cholesteric liquid crystals with azoxy nematics as photoactive componens”, XXII Galyna Puchkovska International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Chinadiyovo, Ukraine, p. 124, September 27 – October 4, 2015. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
14. **A. N. Samoilov**, S. S. Minenko and L. N. Lisetski, “Dispersion of cholesteric liquid crystals with photoactive components doped by carbon nanotubes”, 4rd International Scientific-Technical Conference of Young Scientists (LUMCOS–2015), Kharkov, Ukraine, p. 20, Oct. 07-09, 2015. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
15. L. N. Lisetski, S. S. Minenko, **A. N. Samoilov**, N. I. Lebovka and M. S. Soskin, “Liquid crystal mixtures containing photoactive azoxy nematics and carbon nanotubes as complex molecular liquids”, 7th International Conference Physics of liquid matter: Modern problems, Kyiv, Ukraine, p. 108, May 27 – 30, 2016. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).

16. **А. Н. Самойлов,** Л. Н. Лисецкий та С. С. Миненко, “Жидкокристаллические дисперсии наноразмерных объектов”, Школа–семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», Харьковская обл., Печенезский р–н, с. Мартове, Украина, с. 15, 11-14 Сен. 2016. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
17. **A. N. Samoilo**v, S. S. Minenko, L. N. Lisetski and N. I. Lebovka, “Dispersions of anisometric nanoparticles in liquid crystals: comparison of carbon nanotubes and laponite platelets”, XXIII Galyna Puchkovska International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Kyiv, Ukraine, p. 88, Sep. 20-25, 2017. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
18. **A. N. Samoilo**v, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, L. N. Lisetski and T. V. Bidna, “Photoinduced Fredericks–type transition in carbon nanotube–doped nematic mixtures”, XXIII Galyna Puchkovska International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Kyiv, Ukraine, p. 89, Sep. 20-25, 2017. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
19. L. N. Lisetski, S. S. Minenko, **A. N. Samoilo**v and N. I. Lebovka, “Liquid crystal dispersions of anisotropic nanoparticles: spectrophotometry and differential scanning calorimetry studies”, Physics of Liquid Matter: Modern Problems (PLMMP), Kyiv, Ukraine, p. 101 May. 18 – 22, 2018. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1. РІДКОКРИСТАЛІЧНІ ДИСПЕРСІЇ АНІЗОМЕТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК (ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ).....	25
1.1 Рідкокристалічний стан речовини.....	25
1.2 Нематичні рідкі кристали.....	28
1.3 Холестеричні рідкі кристали.. ..	29
1.4Смектичні рідкі кристали.....	32
1.5 Структура і властивості вуглецевих нанотрубок.....	32
1.6 Органомодифіковані глини. Лапоніт.....	36
1.7 Рідкокристалічні дисперсії анізотричних наночастинок.....	39
1.8 Области застосування оптичних матеріалів на основі рідких кристалів і анізотричних нано– і мікрочастинок	43
Висновки до розділу 1	45
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ТЕХНІКА І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	47
2.1 Об’єкти дослідження	47
2.2 Методика диспергування анізотричних наночастинок в рідкокристалічних матрицях.....	51
2.3 Оптичний метод характеристики композитних матеріалів на основі РК систем з диспергованими наночастинками	53
2.4 Вивчення впливу вуглецевих нанотрубок на спіральне закручування в холестерических рідких кристалах	57
2.5 Електрофізичний метод характеристики гетероструктурірованих матеріалів на основі РК систем з диспергованими наночастинками.	59
2.6 Мікроскопія	61
2.7 ДСК вимірювання	61
Висновки до розділу 2	65

РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ОПТИЧНОГО ПРОПУСКАННЯ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ ДИСПЕРСІЙ 5СВ + ВНТ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТИПУ НАНОТРУБОК.....	66
3.1 Оптичні властивості рідкокристалічних дисперсій вуглецевих нанотрубок різної геометрії	66
3.2 Діелектричні властивості рідкокристалічних дисперсій одностінкових вуглецевих нанотрубок.....	81
Висновки до розділу 3	86
РОЗДІЛ 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОТОАКТИВНИХ ХОЛЕСТЕРИЧНИХ РК-СИСТЕМ ДОПОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ ТА ЛАПОНІТОМ.....	88
4.1 Вплив УФ–випромінювання на оптичне пропускання дисперсій ВНТ в нематичних і холестеричних РК–системах з фотоактивними компонентами.....	88
4.1 Оптичні властивості нематичних та холестеричних рідких кристалів, допованих органо–модифікованими дисками лапоніту	100
Висновки до розділу 4	110
РОЗДІЛ 5. ФОТОЕЛЕКТРООПТИЧНИЙ ПЕРЕХІД ФРЕДЕРІКСА В АЗОКСИНЕМАТИЧНИХ СИСТЕМАХ.....	111
Висновки до розділу 5	120
ВИСНОВКИ.....	123
ПРИМІТКИ	124
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	125

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

РК	рідкі кристали
ВНТ	вуглецеві нанотрубки
ХРК	холестеричні рідкі кристали
ЛПТ	лапоніт
НЧ	наночастинки
ОСВНТ	одностінкові вуглецеві нанотрубки
БСВНТ	багатостінкові вуглецеві нанотрубки
ХД	хіральної добавка
ЖК440	бутил-4-метоксиазоксибензол + бутил-4-гексаноїлоксиазоксибензол в співвідношенні 2:1
М5	суміш естерів холестерину: 65% холестерилпеларгонату, 30% холестерилоформіату та 5% холестерилбутирату
5СВ	4-аміл-4'-ціанобіфеніл
ДСК	диференціальна скануюча калориметрія
ХОК	холестерилолеїлкарбонат, хіральний допант
ХН	холестерил ноноат
МТ	монтморилоніт

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Останніми роками розвиток нанотехнологій та нанофізики був спрямований в бік отримання нових композитних матеріалів, допованих наночастинками різноманітної природи (нанотрубки, частинки графену, наночастинки оксидів металів, квантові та карбонові точки тощо) [20]–[22], розподілених певним чином в об'ємі матриці. Рідкі кристали (РК) вже досить давно зарекомендували себе як багатофункціональна основа для таких систем. На перший погляд може здаватися, що РК, які мають специфічні особливості розподілення та впорядкування молекул, не мають нічого спільного з вуглецевими нанотрубками (ВНТ), але завдяки своїм властивостям як анізотропних матеріалів вони можуть не лише забезпечувати орієнтацію наночастинок, а й надавати РК-фазі різних додаткових властивостей та стабілізувати їх стан [19].

Сфери застосування таких композитів фактично безмежні – від оптоелектроніки, різноманітних сенсорів та детекторів, до медицини. Один з головних критеріїв вибору саме рідкого кристалу в якості основної матриці полягає в одночасному поєднанні плинності, анізотропії фізичних властивостей та орієнтаційного порядку. Особливу зацікавленість викликають наночастинки анізометричної форми, такі як вуглецеві нанотрубки (ВНТ), насамперед завдяки об'єднанню оптичних, електрофізичних та механічних властивостей. РК матриці, доповані ВНТ, забезпечують керовані оптимальні властивості оптичного пропускання, швидкодії, електропровідності; вони можуть витримувати інтенсивне УФ опромінення і значний перепад температур. Серед рідкокристалічних матриць найбільшу увагу привернули до себе холестеричні рідкі кристали (ХРК). Це пов'язано з тим, що РК фази зі спіральним закручуванням надмолекулярної структури здатні до селективного відбивання поляризованого світла, що зумовлює можливість створення приладів для

індикації температури та візуалізації електромагнітного та УФ випромінювання.

Незважаючи на велику кількість робіт з досліджень структурних і функціональних особливостей рідкокристалічних суспензій наночастинок різної анізотропії, багато питань залишається відкритими. Це, перш за все, відмінності взаємодії різних типів ВНТ з РК матрицями (оскільки переважна більшість робіт присвячена тому чи іншому конкретному типу наночастинок без аргументації їх вибору), виявлення проявів агрегації ВНТ у спектрофотометричних та оптико-мікроскопічних властивостях їх суспензій в холестеричних рідких кристалах, порівняльний аналіз поведінки оптичних властивостей для суспензій наночастинок з різною мірою анізотропії та багато інших.

Враховуючи сукупність вищезгаданих факторів, можна стверджувати, що дослідження оптичних властивостей рідкокристалічних суспензій анізотропічних наночастинок *є актуальним науковим завданням*, яке визначило основні напрями досліджень цієї дисертаційної роботи.

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи було визначення структурних і функціональних, зокрема оптичних особливостей рідкокристалічних суспензій наночастинок різної анізотропії оптичними методами.

Для досягнення встановленої мети були поставлені та вирішені *такі основні завдання*:

- визначити особливості оптичних та електрофізичних характеристик рідкокристалічних суспензій одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок;
- виявити прояви агрегації вуглецевих нанотрубок в спектрофотометричних та оптико-мікроскопічних властивостях їх суспензій в холестеричних рідких кристалах;
- провести порівняльний аналіз оптичних властивостей

рідкокристалічних суспензій вуглецевих нанотрубок та ексфолійованих частинок модифікованих органоглин, а також визначення особливостей комбінованих систем, що містять наночастинки різної геометричної анізотропії;

- дослідити можливість реалізації нових електрооптичних та фотоіндукованих ефектів в рідкокристалічних композитних наноматеріалах.

Об’єкт дослідження – механізми взаємодії анізотропічних НЧ з органічними молекулами РК.

Предмет дослідження – суспензії холестеричних та нематичних РК з ВНТ та наночастинками лапоніту (ЛПТ) .

Методи дослідження. Як основні методи досліджень в роботі використовувалися: спектрофотометрія (вимірювання спектрів пропускання), диференціальна скануюча калориметрія (визначення параметрів фазових переходів), оптична мікроскопія (дослідження структурних дефектів в РК–фазі та утворення агрегатів НЧ), вимірювання електрофізичних характеристик (електропровідність та діелектрична проникність досліджуваних суспензій)

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше виявлено істотні відмінності між властивостями РК–суспензій одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок (ОСВНТ та БСВНТ). Показано, що в нематичній фазі за однакової концентрації оптична густина суспензій ОСВНТ значно (в ~ 3 рази) вища, причому в ізотропній фазі залежності оптичної густини від концентрації обох типів ВНТ близькі та описуються законом Бугера–Ламберта–Бера.

2. Вперше віднайдено, що для суспензій ВНТ в холестеричних рідких кристалах концентраційна залежність оптичної густини є істотно немонотонною, з екстремумами, які відповідають змінам агрегаційного стану ВНТ. За допомогою оптичної мікроскопії встановлено, що на малих

концентраціях ВНТ зосереджуються на дефектах структури холестеричного РК, а при збільшенні концентрації відбувається утворення агрегатів ВНТ. При цьому дефекти (так звані «маслянисті борізки») зникають, і текстура холестеричного РК стає більш однорідною.

3. Показано, що для РК–суспензій модифікованих органомінералів типу лапоніту в аналогічних умовах особливості, характерні для ВНТ, відсутні, оптичні властивості визначаються процесом ексфолюації, а додаткове внесення лапоніту в суспензії ВНТ призводить до істотного покращення гомогенності та часової стабільності системи.

4. Для РК–систем, що містять компоненти різної діелектричної анізотропії, встановлено аномальні концентраційні залежності оптичного пропускання в околі діелектричної компенсації та визначено умови реалізації нових фотоелектрооптичних ефектів на основі переходу Фредерікса в присутності диспергованих наночастинок.

Особистий внесок здобувача. Всі результати досліджень, які викладено у дисертаційній роботі, отримано за безпосередньої участі автора. Вибір об'єктів дослідження, постановка мети роботи та наукових задач було проведено спільно з науковим керівником д. ф.–м. н., проф. Лисецьким Л.М. Здобувач безпосередньо готував досліджувані зразки, проводив експерименти, брав участь в обробці та аналізі отриманих експериментальних даних та написанні статей. Аналіз гістограми розподілу сірих кольорів $F(g)$, отриманих за допомогою програми обробки зображень Java ImageJv1.50i та кластерний аналіз оптичних мікрофотографії за допомогою алгоритму Хошен–Копельмана були проведені спільно з д. ф.–м. н., проф Лебовкою М. І. Дослідження залежності оптичного пропускання від прикладеної напруги в електрооптичній комірниці для матриці для системи 20 % 5СВ + 80 % ЖК440 були проведені к.ф.–м. н. Бідною Т.В. Разом з науковим керівником та співавторами проводилися обговорення та інтерпретація отриманих

результатів. Написання статей та підготовка доповідей на наукових конференціях відбувалось за безпосередньої участі автора.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наступних міжнародних і вітчизняних наукових конференціях (тези доповідей опубліковані): 3rd International Scientific–Technical Conference of Young Scientists «LUMCOS–2013», 18–22 November 2013, Kharkov, Ukraine; XXI International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», September 27 – October 4, 2015, Chinadiyovo, Zakarpattia, Ukraine; IV International Scientific–Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter «LUMCOS – 2015», 07–09 October 2015, Kharkiv, Ukraine; 7th International Conference Physics of liquid matter: Modern problems, 27–30 May 2016, Kyiv, Ukraine; Школа–семинар для молодых ученых «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», 11–14 сентября 2016, пос. Мартовое, Украина; XXIII Galyna Puchkovska International School–Seminar “Spectroscopy of molecules and crystals”, 20–25 September 2017, Kyiv, Ukraine; Physics of Liquid Matter: Modern Problems (PLMMP), 18 – 22 May 2018, Kyiv, Ukraine, 2018.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась відповідно до планів науково–дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках НДР «Механізми надмолекулярного впорядкування та утворення нанорозмірних гетероструктур в багатокомпонентних рідкокристалічних системах і створення нових функціональних матеріалів на їх основі» (Шифр «Наноспіраль–2» № держреєстрації: 0112U001903, 2015 р.); НДР «Вивчення механізму взаємодії наноматеріалів на основі рідкокристалічних середовищ та вуглецевих нанотрубок з електромагнітним випромінюванням» (Шифр «Нанофрактал–5»,

госпдоговір № О/66–14 з Інститутом фізики НАНУ). Здобувач брав участь у виконанні зазначених НДР як виконавець.

Практичне значення одержаних результатів. Отриманні в дисертаційній роботі результати стосовно взаємодії РК з НЧ можуть бути використані при розробці нових композитних наноматеріалів як багатофункціональної основи для електрооптичних та оптоелектронних пристроях. Показана в дисертаційній роботі можливість реалізації нового фотоелектрооптичного переходу Фредерікса для систем 5СВ + ЖК440, відкриває широкі перспективи для використання фото чутливих нематичних РК з від'ємною діелектричною проникністю в оптоелектроніці.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 19 наукових працях; із них 10 статей (6 – у фахових виданнях України, які індексуються в міжнародній наукометричній базі Scopus, 4 – зарубіжних спеціалізованих виданнях, які індексуються в міжнародній наукометричній базі Scopus), 9 публікації за матеріалами конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, переліку використаних джерел. Загальний об'єм дисертації складає 155 сторінок. Робота ілюстрована 54 рисунками та 1 таблицею. Список використаних джерел містить 203 найменування.

РОЗДІЛ 1

РІДКОКРИСТАЛІЧНІ ДИСПЕРСІЇ АНІЗОМЕТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК (ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ)

1.1 Рідкокристалічний стан речовини

Термодинамічно стабільний фазовий стан, який є проміжним між кристалічним твердим та ізотропною рідиною і відокремлений від них фазовими переходами першого роду, називається рідкокристалічним (РК), або мезоморфним. В рідких кристалах одночасно поєднуються як властивості рідин (плинність, краплеутворення) так і твердих кристалів (анізотропія оптичних, механічних, електричних та магнітних властивостей), а самі РК підрозділяються за ступенем впорядкованості. Такий, проміжний стан речовини називають мезофазою (грец. “mesos” –проміжний), а речовини, що її утворюють – мезогенами [23], [24].

РК фаза характеризується певним орієнтаційний і трансляційним упорядкуванням, що обумовлює її властивості. Локальну орієнтацію довгих осей молекул описують за допомогою директора – одиничного вектора, що вказує переважну орієнтацію довгих осей молекул в кожній точці рідкого кристала. Направлення вектора \vec{n} або $-\vec{n}$ є тотожними. Для конкретного зразка рідкого кристала положення вектора визначається граничними умовами, а також зовнішніми полями, використовуючи які, можна отримати однорідну по кристалу орієнтацію директора.

В залежності від способу утворення мезофаз РК поділяються на ліотропні та термотропні. Ліотропні рідкі кристали проявляють властивості мезофаз при певних концентраціях мезогену у розчиннику, в той час як термотропні рідкі кристали утворюють мезофазу в певних температурних межах. Термотропні РК в свою чергу поділяються на енантіотропні, для яких мезофаза утворюється як при нагріванні, так і при

охолодженні, та монотропні які формуються лише при охолодженні мезогена з ізотропної рідини [25].

Термотропні рідкі кристали, в залежності від просторової впорядкованості молекул, поділяються на нематичні, смектичні та холестеричні, утворені стержнеподібними або дископодібними молекулами [26]–[28] (Рис. 1.1). Термотропні РК є найбільш дослідженими та мають широкі технічні застосування, в той час, як ліотропні РК досить поширені в живих організмах і вивчаються переважно в біофізиці та біології.

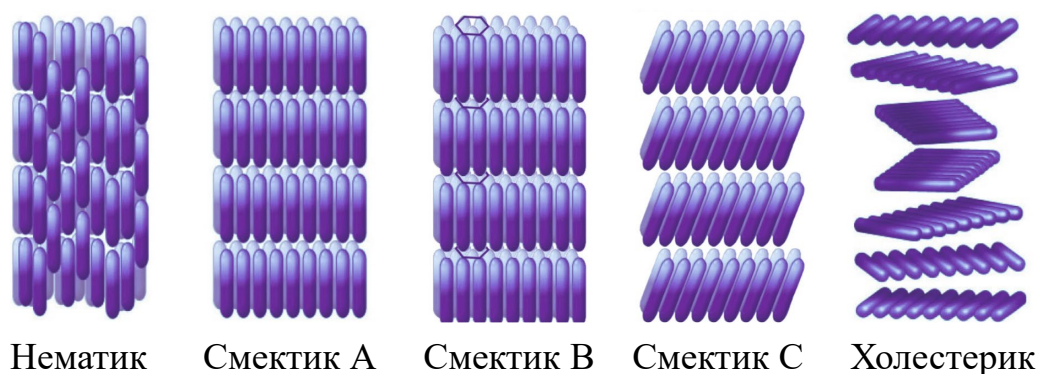


Рис. 1.1 Основні типи РК: а – нематик, б – смектик А, в – смектик В, г – смектик С, д – холестерична

Властивості та структура рідкокристалічних фаз описані в ряді монографій і оглядів [25], [29]–[32]. Як відомо, в кристалі центри мас молекул утворюють тривимірну періодичну ґратку. У рідинах подібна тривимірна трансляційна симетрія (дальній порядок) зникає і може залишатися лише деякий ближній порядок в розташуванні центрів мас молекул. Якщо молекули речовини анізотропні, то в кристалічному стані поряд з дальнім порядком в розташуванні центрів мас може існувати також і дальній порядок в орієнтації молекул. Зазвичай обидва типи впорядкування зникають в точці плавлення. Однак у випадку з РК це не так: хоча впорядкованість в розташуванні зникає (або сильно зменшується), деяка ступінь орієнтаційної упорядкування все ж зберігається. Молекули таких кристалів, як правило, сильно витягнуті, і їх

довгі вісі паралельні один одному (якщо не брати до уваги теплові флуктуації) [33].

При нагріванні до точки плавлення тверда речовина, що має рідкокристалічну фазу, переходить в мутну рідину, яка проявляє властивість сильного двопронезаломлення [30]. При подальшому нагріванні вона стає ізотропною і як наслідок, прозорою. Температура, при якій це явище має місце, називається точкою просвітління. Точки плавлення і просвітлення визначають інтервал температур, в якому мезофаза термодинамічно стабільна.

Необхідною умовою для утворення рідкокристалічного стану речовини є ступінь геометричної анізотропії та жорсткість його молекул [34]. Також, важливою є наявність в молекулі сполучених зв'язків і ароматичних кілець, що сприяють поляризації та значній анізотропії поляризованості (яка, в свою чергу призводить до відмінності енергій міжмолекулярних взаємодій, спрямованих уздовж та перпендикулярно до довгої вісі молекули, і визначаючої термічну стійкість мезофази) [35]. Типова структура молекули стержнеподібного мезогена Рис. 1.2 схематично складається з жорсткого ядра, утвореного двома або більше ароматичними, аліфатичними, гетероароматичними або іншими циклами С, з'єднаними мостовою групою М (найчастіше це зв'язки $-N = N-$, $-N = NO-$, $-CH = CH$, $-CH = N-$, $-C \equiv C-$). До циклів можуть бути приєднані латеральні – Л, або термінальні – Т замітники різної хімічної природи: гнучкі алкільні або алкоксильні радикали, атоми галогенів, нітро- і нітрильна групи, а також ряд інших полярних і неполярних замісників [36].

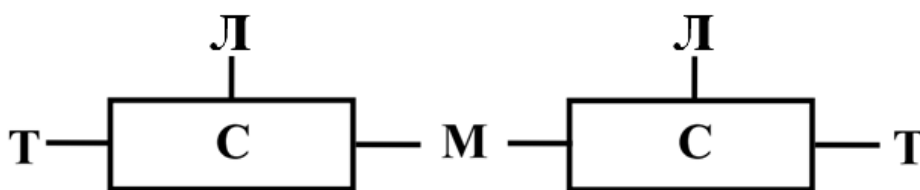


Рис. 1.2 Схема структури молекули стержнеподібного мезогена [37]

На сьогоднішній день відомо кілька тисяч органічних сполук, що утворюють рідкі кристали. Однак в більшості випадків для індивідуальних речовини температурний інтервал існування мезофази виявляється досить вузьким і саме тому для практичного застосування використовують дво- або багатокомпонентні РК системи. РК системи, крім широких практичних застосувань для всіляких ЖК індикаторів, дисплеїв, екранів [37], можуть використовуватися як модельні об'єкти або середовища (розчинники, матриці) для створення нових наноматеріалів на їх основі. Відповідно, виникає необхідність дослідження та розробки таких РК систем.

1.2 Нематичні рідкі кристали

Назва нематик походить від грецького слова “nēma” – нитка, якщо спостерігати за неорієнтованим нематичним РК у поляризаційний мікроскоп, то можна побачити орієнтаційні дефекти, що мають текстуру схожу на систему ниток. Нематики мають дальній орієнтаційний, але у них відсутній дальній трансляційний порядок (вільне переміщення центрів мас молекул у просторі). В нематичній фазі центри мас молекул розташовані хаотично, довгі осі молекул орієнтовані вздовж одиничного вектора n , який називають директором, та молекули можуть вільно обертатися навколо довгих, а іноді й коротких осей [30].

Якщо молекули полярні, то вони попарно орієнтовані протилежно одна одній, забезпечуючи неполярність усїєї системи.

Параметром орієнтаційного порядку, що описує ступінь орієнтації довгих вісей молекул РК вздовж директора є величина [28]:

$$S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle \equiv \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad (1.1)$$

де θ – кут між довгою віссю молекули та напрямком директора,

P_2 – поліном Лежандра, а фігурні дужки – статистичне усереднення.

Для нематичної фази характерно значення параметра порядку в інтервалі $0,4 < S < 0,7$.

1.3 Холестеричні рідкі кристали

Холестеричний рідкий кристал (ХРК) – РК зі спіральною структурою, орієнтація директора в якому періодично змінюється в просторі вздовж певної вісі [32], [38], [39]. Холестерична фаза, з точки зору термодинаміки, має таку ж структуру, як і нематична, однак поряд з дальнім орієнтаційним порядком в обсязі існує просторова зміна директора, що приводить до виникнення спіральної структури.

Напрямок, уздовж якого відбувається закручування спіралі, називається холестеричною віссю. Причина цього закручування, лежить в специфіці міжмолекулярної взаємодії. Мінімальній енергії взаємодії молекул холестерика відповідає така орієнтація сусідніх молекул, при якій їх довгі осі не паралельні, як у випадку з нематиками, а утворюють деякий кут φ . Таким чином, в ХРК можна умовно виділити набір еквідистантних площин, відстань між якими відповідає $\varphi = 180^\circ$ (період ідентичності) і позначають $p/2$, де p – крок холестеричної спіралі (Рис. 1.3). Величина p в дорівнює відстані вздовж холестеричної вісі, при якій директор повертається на 360° [30]. Кут повороту директора φ є лінійною функцією відстані z вздовж холестеричної вісі і змінюється з координатою z за законом:

$$\varphi = 2\pi z / p \quad (1.2)$$

Холестерична мезофаза може бути утворена як мезогенними молекулами, що володіють хіральністю (похідні холестерину та інших стероїдів, а також деякі нестероїдні хіральної молекули, що мають

структуру, близьку до структури молекул типових нематиків), так і при введенні в нематик немезогенної або мезогенної хіральної добавки (ХД) [38]. Останні два випадки часто називають, відповідно, «хіральні нематики» та «індуковані холестерики». Характерним для молекул холестериків є наявність деякої базисної площини (у ефірів холестерину – це площина стероїдного ядра), з якої вгору і вниз видаються ті чи інші групи атомів. У зв'язку з цим довгі вісі молекул в кожному шарі злегка повернені щодо вісей в сусідніх шарах так, що утворюється гвинтова структура [40], [41].

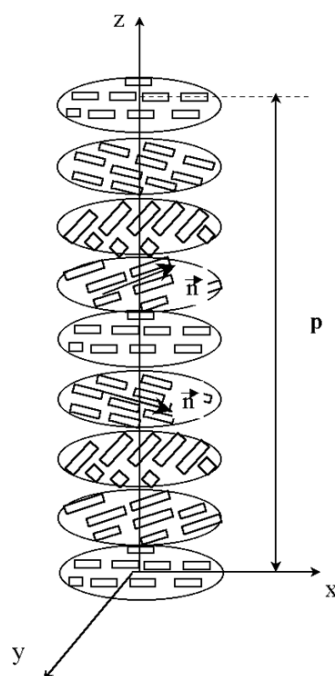


Рис. 1.3 Структурна модель холестеричної мезофазі, p – крок холестеричної спіралі, n – директор [40]

За рахунок наявності спірального закручування в ХРК, при падінні лінійно-поляризованого світла на планарну текстуру холестерика відбувається відбивання поляризованого по колу світла того ж знака, що і холестерична спіраль, та проходження циркулярно-поляризованого світла іншого знака. Завдяки своїй періодичній структурі холестеричні рідкі кристали є природними дифракційними ґратками. Бреггівське розсіяння

світла на цих ґратках приводить до того, що плівки холестеричних рідких кристалів яскраво забарвлені. Умова Вульфа–Брегга для цих структур має вигляд:

$$\lambda_{max}=2nd \sin\varphi \quad (1.3)$$

де λ_{max} – довжина хвилі максимуму селективного відбивання; n – середній показник заломлення; d – період спіральної структури, $d=p/2$; φ – кут, на який відбивається світло від поверхні текстури.

На крок холестеричної спіралі значний вплив мають вплив зовнішні чинники, такі як температура, тиск, зовнішні електричні та магнітні поля. При підвищенні температури, як правило (зокрема, для ефірів холестерину та їх сумішей), холестерична спіраль закручується, тобто її крок зменшується. Таким чином, крок спіралі є мінімальним в верхній точці температурної координати існування холестеричної фази і максимальним поблизу температури переходу в більш упорядковану низькотемпературну фазу. Що ж стосується зовнішніх електричних та магнітних полів, то якщо при додатній анізотропії магнітної або електричної сприйнятливості прикласти до холестерика, перпендикулярно до вісі спіралі, то зовнішнє поле може розкрутити спіраль, оскільки директор вимушений орієнтуватися вздовж поля. Ще однією особливістю ХРК є існування ряду проміжних фаз в інтервалах температур від десятих до декількох градусів, через які проходить система перед переходом в холестеричну фазу при охолодженні. Ці проміжні стани носять назву блакитних фаз, оскільки при освітленні білим світлом під певним кутом, мають яскраво блакитне забарвлення [42] [43].

1.4 Сметичні рідкі кристали

Сметичні рідкі кристали або сметики (від грецького слова $\sigma\mu\eta\mu\alpha$ –мило) мають шарувату структуру, а шари можуть переміщуватися один відносно одного. Товщина сметичного шару визначається довжиною молекул (переважно, довжиною парафінового «хвоста»), проте в'язкість сметиків значно вище, ніж у нематиків, і щільність по нормалі до поверхні шару може сильно змінюватися. Сметики більш впорядковані, ніж нематики, оскільки крім орієнтаційного мають трансляційний порядок t молекул в шарових структурах [44], а сметична фаза виникає при нижчих температурах, ніж нематична. В залежності від орієнтації молекул в окремому шарі сметики поділяються на підкласи які позначаються літерами S_A , S_B , S_C (Рис. 1.1) та ін. Сметик–А оптично одновісний, молекули в шарах розташовані перпендикулярно площині кожного шару, а їх центри мас розташовані хаотично. Сметик–В відрізняється від сметика–А наявністю трансляційної впорядкованості центрів мас молекул усередині шару у вигляді гексагональної решітки. Сметик–С є похилим Сметиком–А, в ньому напрямок директора нахилена до площини шарів під деяким кутом $90^\circ - \theta$.

1.5 Структура і властивості вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) — протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів [45] і завдовжки до декількох мікронів (при цьому існує технологія, що дозволяє сплітати їх в нитки необмеженої довжини [46]), складаються з однієї або декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових площин (графенів) і закінчуються зазвичай півсферичною голівкою. ВНТ мають аспектне відношення (відношення довжини до діаметру) становить близько 100–1000. Нанотрубки можуть бути як одностінними, так і багатостінними. Найменший діаметр нанотрубки становить 0,714 нм, відстань між шарами

практично завжди становить 0,34 нм [47] що відповідає відстані між шарами в графіті.

Про отримання вуглецевих нанотрубок вперше повідомлялося в публікації Ідзіма [48], а сама їх структура описана в оглядах [49], [50]. Вуглецеві нанотрубки бувають одностінкові (з діаметром $\geq 1,2$ нм), двостінкові та багатостінкові – з діаметром від декількох одиниць до декількох десятків нанометрів.

Взаємна орієнтація гексагональної сітки графіту і поздовжньої осі нанотрубки визначає важливу структурну характеристику ВНТ – хіральність. Залежно від способу згортання графіту існують три форми циліндричних ВНТ (Рис. 1.4): ахіральна типу «крісло» (дві протилежні сторони кожного шестикутника орієнтовані перпендикулярно до осі циліндра), ахіральна типу «зигзаг» (дві протилежні сторони кожного шестикутника орієнтовані паралельно до осі циліндра) та хіральна (будь-яка пара протилежних сторін кожного шестикутника розташована до осі циліндра під кутом, відмінним від 0° або 90°) [51]

ВНТ мають властивості, які роблять їх потенційно корисними в багатьох додатках в області нанотехнологій, електроніки, оптики та інших областей матеріалів науки. ВНТ характеризуються високою електропровідністю: є кращими провідниками, (в сто разів краще за мідь) [52], [53]. Завдяки рухливості електронів, транзистори з вуглецевих нанотрубок можуть мати рухливість в 70 разів вище, ніж у кремнію. Теплопровідність уздовж вуглецевої нанотрубки вдвічі більше, ніж у алмазу, який характеризувався кращою теплопровідністю до відкриття ВНТ. Подібні нанооб'єкти зі змінними електронними характеристиками можна розглядати в якості можливих елементів пристроїв для наноелектроніки: нанопроводи, прозорі провідні поверхні [54]. Привабливі емісійні характеристики УНТ, зумовлені її хорошими провідними властивостями, створюють перспективи використання нанотрубок в якості

польових емітерів [55].

Вони мають величезну механічну міцність: міцність на розрив вуглецевих нанотрубок в сто разів більше, ніж у сталі, а щільність менше, ніж у алюмінію. ВНТ мають велику щільністю упаковки атомів в графенах і відсутністю або досить малу щільністю дефектів в структурі. Рекордно високі значення модуля Юнга (близько терапаскаля) [56], межі міцності на розрив (близько гігапаскаля) [57] і коефіцієнт теплопровідності (перевищує показники алмазу і становить $6600 \text{ Вт / м}\cdot\text{К}$) [58] представляють інтерес з точки зору створення нових композиційних матеріалів і надміцних волокон [59].

Висока сорбційна здатність індивідуальної ВНТ пов'язана з аномально високим значенням питомої поверхні. Завдяки цьому, а також в силу наявності всередині нанотрубки природної порожнини, можливо заповнення її різними газоподібними або конденсованими речовинами [60].

За оптичними властивостями нанотрубки відрізняються проявом нелінійності і, як наслідок, здатністю захищати від електромагнітного випромінювання (обмежувати або повністю поглинати лазерне) [61].

Нанотрубки бувають відкритими і закритими з одного або двох кінців. У закритих ВНТ кінці трубок закінчуються «шапочками», які можуть мати сферичну, конічну або більш складну форму. Сферичні «шапочки» нагадують структуру половинки молекули фуллерена складеної з шестикутних циклів і не стикаються один з одним п'ятикутних циклів [62]

В залежності від процесу і методу синтезу ВНТ в структурі нанотрубок можуть виникати дефекти різного роду: власні, структурні і

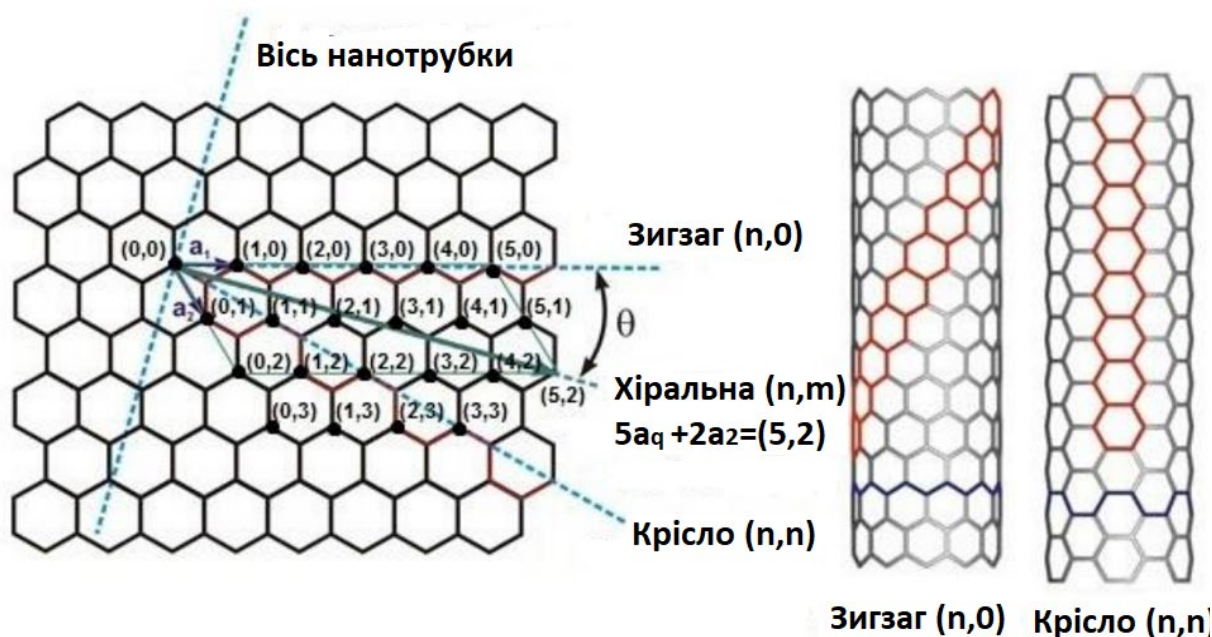


Рис. 1.4 Схема «згортання» площини графена для одностінкових вуглецевих нанотрубок різних типів [51]

зовнішні. Відзначають три типи власних (топологічних) дефектів, пов'язаних з sp^2 , sp^3 гібридизацією та ненасиченими зв'язками. Вони виникають при впровадженні в циліндричну поверхню нанотрубок п'яти- або семикутників замість шестикутників. Найбільш поширеним прикладом є формування спарених п'яти- або семичленних циклів, що призводять до зміни діаметра, викривлення та згинання ВНТ. Такі здвоєні дефекти типу 5–7 і 7–5 називають дефектами Стоуна–Уельсу [63]. Подібні дефекти призводять до появи вигнутих, розгалужених і спіралеподібних нанотрубок. Дефекти інших типів можуть бути точечними або протяжними і виражаються в появі вакансій, заміщених атомів вуглецю, дислокацій та ін. [64]. Як правило, чим вище температура синтезу, тим менше дефектними утворюються нанотрубки.

Сьогодні існує безліч методів отримання ВНТ. Спочатку найбільш популярним методом синтезу був електродуговий: випаровування графіту здійснювалося між графітовими електродами в струмі інертного газу

(найчастіше гелію) під час горіння електричної дуги постійного струму [65]. Далі його замінив більш продуктивний лазерно–термічний метод: випаровування графітової мішені здійснювалося при одночасному нагріванні в печі до певної температури і опроміненні лазерним променем в струмі інертного газу [65]. На форму нанотрубок тут впливає менше число параметрів, ніж при дугового сублімації графіту. Останнім часом дослідники все більше перевагу віддають піролітичному синтезу ВНТ з газоподібних вуглеводнів, багато в чому пріоритет віддається каталітичним процесам, що дозволяє отримувати з відносно високим виходом не тільки багатостінні, але і одностінні ВНТ [66].

1.6 Органомодифіковані глини. Лапоніт

Глинисті матеріали – це мінерали, що складаються зі слоїстих алюмосилікатів з домішками марганцю, заліза, лужних та лужноземельних металів. Вони застосовуються в багатьох сферах з епохи неоліту, до якого відносять зародження гончарства до 3D–біодруку сьогодні. Матеріали на основі органоглин широко використовується в різних сферах промисловості, завдяки таким перевагам як доступність та екологічна інертність.

Глини, як клас природних матеріалів, можна класифікувати по групам за хімічним складом, розмірами частинок та фізичними властивостями. Глина – це слоїсті алюмосилікати. Частинки глини складаються зі кристалічних шарів, з'єднаних між собою хімічними та фізичними зв'язками. Різні групи глин містять різну кількість шарів. До складу кристалічної ґратки частинок можуть входити такі атоми: Si, Al, Na, Ca, Mg, Fe, K, O, H. Кожна група глини має свій набір атомів, разом з тим для всіх груп постійними є лише силіцій, алюміній, кисень та водень. Лінійні розміри частинок глини змінюються від кількох нанометрів до кількох мікрометрів, тобто можуть вважатись дисперсними.

Класифікація глин, як правило, містить три або чотири групи: каолініти, смектит (монтморилоніт), іліти та хлорити (в деяких класифікаціях виділяється в окрему категорію). Каолініти складаються з двох кристалічних шарів (1:1), щільно з'єднаних між собою так, що молекули води не можуть проникнути між ними. Смектити мають три шари (2:1). Молекули води легко проникають між пластинки глини і вимивають іони натрію, що зв'язує їх за допомогою електростатичного притягання. В результаті пластинки роз'єднуються і глина суттєво набухає. Іліти як і смектити мають три шари в пластинці (2:1), але на відміну від попередньої групи, вони не розбухають. Хлорити мають 4х шарів в пластинки.

У природі, також зустрічаються комбіновані групи, котрі навіть отримують власній назви. Крім того, глини поділяються на природні та штучні, де саме останні мають кращі показники чистоти.

Лапоніт –(анг. Laponite) – це синтетична глина, що належить до групи смектитів. Він є штучним аналогом природної глини гекторит, за рахунок чого. Практично не має домішок та має менші розміри частинок. Саме ці дві особливості роблять лапоніт більш привабливим для застосування. Його нанорозмірні частинки краще диспергуються і утворюють більш стабільну суспензію, а відсутність шкідливих домішок дає змогу використовувати лапоніт навіть у косметології та фармакології.

Молекулярна формула лапоніту $\text{Na}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,4})\text{O}_4(\text{OH})_{20}]$, а оскільки лапоніт є штучним матеріалом, то він має ще одну перевагу над гекторитом, а саме сталий хімічний склад, що робить його більш прогнозованим для використання в промисловості.

Виробники пропонують низку різноманітних типів лапоніту. Як правило, вони відрізняються ступенем очистки від домішок, агрегатним станом та їх функціоналізацією. Найбільш популярним є тип “RD”, що

добре очищеним продуктом [67]. Як правило, саме його використовують для наукових досліджень.

Додавання до води або водної системи лапоніту призводить до підвищення їх в'язкості. Саме через цю особливість лапоніт широко використовується як реологічний модифікатор, а саме згущувач рідинних систем. Крім того, додавання лапоніту може поліпшувати седиментаційна стабільність водних суспензій [68].

Ще одним напрямком використання лапоніту є створення провідних та захисних плівок. В цьому випадку частинки лапоніту відіграють роль каркаса, або принаймні його частини для утворення плівок. В останні роки лапоніт почали активно застосовувати в 3D-принтіngu. За рахунок додавання лапоніту розчин гелю міг розріджуватися всередині екструзійної голки і швидко відновлювати свою в'язкість після виходу. Після екструзії всі плоскі друковані форми були укладалися на предметне скло та поміщалися до УФ-камери для завершення ковалентного зшивання полімерних ланцюгів. Оскільки в'язкість гідрогелю підвищувалася додаванням наноглини, то з'явилася можливість друкувати різні форми, без вертикальних обмежень.

Реально лапоніт застосовується практично у всіх сферах виробництва: промисловість. Будівництво, аграрний комплекс, поверхневі покриття, полімерні паперові плівки, побутова хімія тощо. До переваг лапоніту слід також віднести цього стійкість до температури та ультрафіолету, відносна дешевизна та екологічність.

За своїми параметрами та характеристиками наночастинки лапоніту мають форму дисків діаметр яких в середньому становить (25–30) нм, а товщина є сталою – 1 нм [69] [70]. При цьому розподіл дисків за діаметром має гаусівський характер.

Кожна пластинка складається з трьох кристалічних шарів. Між двома тетраедричними шарами оксиду силіцію розташований

октаедричний шар, до складу якого входять ОН-групи, атоми кисню та магнію. Останній частково заміщений алюмінієм, що має інший заряд. За рахунок цього частинки лапоніту мають негативний заряд. У стеках цей заряд компенсується позитивними іонами натрію, завдяки чому пласти зв'язані у стеки.

1.7 Рідкокристалічні дисперсії анізотричних наночастинок

Перші роботи по отриманню та використанню РК суспензій в нематичних РК були виконані у 2001 р групою Вей Лі (Тайвань) [71], [72]. Також, варто відмітити часто цитовану в літературі більш пізню публікацію Лінча і Патріка [73], де автори вивчають орієнтаційне впорядкування нанотрубок в нематичних РК.

Для оптичних матеріалів на основі РК + ВНТ можлива реалізація ефекту Фредерікса, типового для нелегованих РК [74] [75]. Аналогічно нематика з позитивною діелектричною анізотропією, нанотрубки здатні орієнтуватися вздовж поля, повертаючись за молекулами РК матриці, що виражається в різкому (на кілька порядків) зростанні електропровідності. Це відбувається при досягненні значень порогового напруги, коли реалізується текстурний перехід з планарного стану в гомеотропний. Накладення поля може навпаки переводити нематик в планарну текстуру в разі використання матриці з $\Delta\epsilon < 0$ з вихідною гомеотропною орієнтацією. У такій системі нанотрубки також орієнтуються вздовж нематического директора. У разі переходу Фредерікса, індукованого магнітним полем, спостерігається аналогічна поведінка системи [76].

Оптична мікроскопія як метод експериментального підтвердження орієнтації нанотрубок в нематичних суспензіях була використана в [74], [75]. Цей метод, на думку авторів, може бути застосовний для виявлення приблизного розподілу нанотрубок і навіть дозволяє зробити оцінку для значення параметра орієнтаційного порядку. Хоча для цього необхідно

збільшення щонайменше в 1000 разів з подальшою комп'ютерною обробкою. Більш чіткі дані по орієнтації одностінкових ВНТ в нематичній суспензії були отримані методом поляризаційної спектроскопії комбінаційного розсіювання [77] (були істотні відмінності в інтенсивностях відповідних смуг для світла з поляризацією паралельно і перпендикулярно директору). Цей метод дозволяє здійснювати «моніторинг» реорієнтації молекул в ході переходу Фредерікса (при поступовому збільшенні напруги); при цьому перехід з планарної в гомеотропну текстуру при наявності ВНТ є менш чіткими і вимагає більш високих порогових напруг.

В роботі [78] постійну електричну напругу до 25 В подавали на шар суспензії ВНТ в 5ЦБ товщиною 50–70 мкм; вимірювання ємності і електропровідності виконувалися на частоті 1 МГц при змінній напрузі $\sim 0,25$ В. Після досягнення деякого напруження, що відповідає переходу Фредерікса, спостерігалось зростання ємності і суттєве зростання провідності. Відзначимо, що, на відміну від цитованих вище робіт, тут для орієнтування системи РК + НТ було використано постійне (а не змінне) електричне поле. Вплив змінного електричного поля на дисперсії багатостінкових вуглецевих НТ в нематике 5ЦБ (0,005 мас.%) Було детально досліджено в [79], [80]. Спостерігалось суттєве зростання вимірюваної діелектричної проникності ϵ , причому після вимкнення поля ϵ поверталось, з деяким гістерезисом, до вихідних значень. При температурах, що відповідають ізотропної фазі, відновлення ϵ не відбувалось (НТ в ізотропної фазі могли орієнтуватися полем безпосередньо, проте за відсутності нематика рушійна сила зворотного переходу була відсутня. У подібних умовах для дисперсій одностінкових НТ в нематика з $\Delta\epsilon > 0$ спостерігалися два характерних часи релаксації після переходу Фредерікса – менше для матриці і більше для НТ [62].

Цікаво відзначити, що подібна поведінка спостерігається і тоді, коли

в ЖК диспергують НЕ вуглецеві нанотрубки, а анізотрічні частинки істотно іншої природи. Так, вже цитовані автори роботи [45] Лінч та Патрік в аналогічних умовах досліджували РК–дисперсії наностержней SiC [59]. Басу і Яннаккіоне, поряд з їх роботами [51], [52] по суспензіях НТ, досліджували 1 % суспензію в тому ж 5СВ так звані «Квантових точок» CdS діаметром 2,3 нм [40]. Зміна ϵ при подачі електричного поля в нематической фазі було дуже близьким до описаного вище для дисперсії НТ – маленькі кульки CdS як би шикувалися в ланцюжок, і цей ланцюжок поводитися подібно «суцільній» анізотрічній наночастинці. При подачі електричного поля могло відбуватися подовження агрегатів (приблизно в чотири рази), а також вивільнення з агрегату (пучка) окремих нанотрубок [53]. У подібних системах спостерігалися також і більш складні процеси електроструктурування [54]. Для більш детального вивчення композитних матеріалів, що містять вуглецеві нанотрубки, застосовуються різні експериментальні методи. Зокрема, для візуалізації НТ можуть бути використані атомно–сілова мікроскопія (АСМ), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) [55].

Але, незважаючи на всю сукупність унікальних властивостей як РК так і ВНТ, є певні технологічні проблеми для розвитку оптичних матеріалів на їх основі та їх практичного застосування. Насамперед це складності в реалізації рівномірного розподілення в об'ємі рідкого кристала, та забезпеченні надійного зв'язку з молекулами РК. Це обумовлено тим, що за рахунок взаємодії Ван–дер–Вальса, ВНТ схильні до утворення агрегатів, тому для реального застосування ВНТ як допанта в РК матрицях потрібно отримати такі умови, щоб взаємодія молекул РК превалювала над взаємодією між окремими нанотрубками. З аналізу літератури було показано, що є декілька шляхів вирішення цієї проблеми. Насамперед це внесення спеціальних домішок та розробку спеціальних методів отримання [81]–[83], функціолізація нанотрубок [84]–[88] та застосування ВНТ

менших довжин та меншої концентрації [89]. Останній підхід може бути корисним для деякого застосування, такого як електрооптика РК, але він непридатний, коли РК використовується лише для орієнтації ВНТ, наприклад для їх осадження на підкладках [73], або додатків, заснованих на електрофізиці, таких як зміна діелектричних властивостей [90]. Проблему часової нестабільності РК+ВНТ систем намагалися вирішити як експериментально, так і теоретично, з точки зору молекулярної фізики [91]–[93], була запропонована фізична картина агрегації ВНТ, з відповідними рекомендаціями щодо шляхів оптимізації складу РК+ВНТ систем, що дозволять подавлювати процеси агрегації. Було показано [19], [94], що додавання хіральных компонент до нематичних РК матриць, які перетворюють нематичний РК в вимушений холестеричний РК, з переважно нематичним орієнтаційним упорядкуванням та спірально закрученим нематичним директором, може істотно уповільнити та в значній мірі подавлювати процеси агрегації ВНТ. Якщо в таких матрицях зробити акцент на оптичних та електрооптичних ефектах в індукованому холестеричному (у тому числі розкручуванні спіралі ХРК електричним полем, аналог переходу Фредерікса [95], [96] чи зміні кроку спіралі під дією ультрафіолетового випромінювання, наприклад для ХРК–основ перестроєваних лазерів на барвниках [97] [98]), то легування РК матриці ВНТ може привести до появи певних позитивних ефектів (як і в нематику) без супутніх проблем, пов'язаних часовою нестабільністю за рахунок агрегації в ХРК.

Нещодавно, за данною тематикою була опублікована новаторська робота [99], де вивчався вплив диспергованих ВНТ на фотоіндуковані трансформації в ХРК системах. У цій статті, нематична суміш МРК6608 була легована фоточутливою хіральною добавкою 2-(4'-фенилбензиліден)-*n*-ментан-3-он (ФБМ). Під дією ультрафіолетового опромінення, молекули ФБМ пройшли незворотний процес транс-цис

ізомеризації з відповідним зменшенням спірального закручування та збільшенням кроку спіралі (збільшенням довжини хвилі максимуму селективного відбивання λ_{max}) в індукованому холестеричу. Цей процес був детально вивчений в [100], [101] без нанотрубок, а в [99] додавання диспергованих ВНТ зробили процес фотоперетворення помітно (приблизно в 4 рази) повільнішим. Запропоновані пояснення включали в себе як зменшення ефективної дози опромінення від поглинання УФ світла вуглецевими нанотрубками по товщині зразка, так і певну специфічну взаємодію між ХРК і НРК молекул. Можливий внесок першого фактора був підтверджений в [1], використовуючи різноманітні РК+ВНТ системи, хоча загальний механізм залишається неясним.

1.8 Області застосування оптичних матеріалів на основі рідких кристалів і анізотричних нано– і мікрочастинок

Однією з найбільш очевидних областей застосування оптичних матеріалів РК+ВНТ було їх використання в звичайних рідкокристалічних дисплеях. Було показано, що нанотрубки можна розглядати як пастки для носіїв заряду в РК, в результаті чого при введенні ВНТ істотно зменшується струм, пов'язаний з переносом заряду (зокрема, руху іонів) через РК–комірку, який є паразитним в умовах чисто польового ефекту на змінному струмі [102]–[106]. Це, як передбачається, дозволяє поліпшити ряд характеристик електрооптичних РК–комірок і дисплеїв, зокрема, знизити порогову напругу і підвищити чіткість зображення. Крім того, введення ВНТ може приводити до зниження обертальної в'язкості і відповідного зниження часу спрацьовування електрооптичних ефектів [107], [108]. Слід підкреслити, що подібні ефекти можуть бути досягнуті не тільки за допомогою ВНТ, а й при диспергуванні в РК інших типів вуглецевих частинок (фулеренів, графену) [109], в цій же якості можуть

бути використані і частинки глини типу монтморилоніту, лапоніту (ЛПТ) [110].

Оптичні рідкокристалічні матеріали знаходять застосування в оптоелектронних пристроях, фотонних кристалах, дисплеях і вікнах з регульованою прозорістю [111]–[114].

У цих композитах дія зовнішнього електричного поля зумовлює переключення між розсіюванням світла і прозорим станом. Прозорий стан при певних умовах може зберігатися і після відключення зовнішнього поля (так званий «ефект пам'яті»). Пристрої на основі таких матеріалів можна легко переключати в стан розсіювання різними способами, наприклад, термічно, шляхом фокусування лазерного променя [111]. Це дає можливість створення оптоелектронних запам'ятовуючих пристроїв з високою щільністю запису інформації з лазерною адресацією [115].

Ще один аспект можливого застосування оптичних матеріалів на основі нематиків з диспергованими ВНТ, не пов'язаний з електрооптикою – посилення фоторефракції нематіку при введенні ВНТ в дуже малих кількостях [71], [72], [116]. При перетині двох лазерних пучків різної інтенсивності відбувається обмін енергії між пучками, що дозволяє отримати оптичний підсилювач лазерного випромінювання.

В [117] для системи РК+ВНТ початковою орієнтацією була обрана гомеотропна: при впливі поля нематик з ВНТ переходив в планарну текстуру, причому мав місце ефект «пам'яті». Цей ефект ще більше посилювався, якщо в нематик вводили додатково невелику кількість хіральної добавки, що сприяло стабілізації планарної текстури [118].

Рідкі кристали є привабливими матеріалами для СВЧ–додатків в якості діелектриків, що перебудовуються завдяки низьким втратам і високої анізотропії діелектричних властивостей. Можливість подальшого підвищення їх діелектричної анізотропії вивчається шляхом введення анізотропних стрижнів, що сильно поляризуються – вуглецевих нанотрубок

при різних концентраціях [90], [119].

У завершенні цього огляду відзначимо кілька робіт, де багатостінкові ВНТ утворювали ліотропну нематичну фазу, будучи дисперговані у воді [120], [121] або, будучи нанесеними на підкладку (наприклад, електрооптичні комірки), сприяли орієнтації нематической композиції [122]. Відзначимо також окремі дослідження дисперсій ВНТ в ліотропних нематиках [123], смектичних мезофазах С, зокрема, в сегнетоелектричних РК [124]. В останньому випадку, як і в нематичних матрицях [52], можливе досягнення менших часів спрацьовування.

Вельми цікава аналогія була відзначена в [125], що дозволяє віднести системи РК + ВНТ до потенційних біоеквівалентних матеріалів – спостерігається певна подібність між упорядкуванням ВНТ в РК–матриці і мікротубул, що орієнтуються в середовищі, що формується в клітці в процесі мітозу (поділу). Ще одним «біологічним» застосуванням подібної ідеології може бути орієнтація і зростання нейронів, орієнтуємих багат шаровими вуглецевими нанотрубками [126].

Висновки до розділу 1

Проведений аналіз літературних даних показав, що незважаючи на сукупність отриманих результатів в роботах присвячених дослідженню суспензій РК + НЧ, залишалася нез'ясованою низка питань, вирішення яких є необхідним для забезпечення можливості подальшого теоретичного та практичного застосування таких матеріалів.

Це, в першу чергу, визначення можливості використання в рідкокристалічних наноматеріалах, поряд з багатостінковими, також і одностінкових нанотрубок, які мають багато специфічних властивостей, корисних для практичних застосувань. Для цього необхідно проведення досліджень оптичних та електрофізичних властивостей дисперсій одностінкових вуглецевих нанотрубок в залежності від їх концентрації в

рідкокристалічній матриці в порівнянні з багатостінковими з метою оптимізації складів наноматеріалів, що містять одностінкові нанотрубки. Дослідження гетероструктурованих рідких кристалів на основі нематико-холестеричних сумішей з метою визначення оптимального складу рідкокристалічної матриці як середовища для вуглецевих нанотрубок. З'ясування можливості використання фотоактивних азокси нематиків, в яких під дією УФ–випромінювання відбуваються процеси транс–цис ізомеризації з відповідною зміною молекулярної анізотрії, в якості компонентів РК матриць для диспергування НЧ, та встановити особливості агрегації в таких системах та багато інших.

Враховуючи все вище сказане, метою дисертаційної роботи було вирішення наукового завдання щодо визначення структурних і функціональних особливостей рідкокристалічних суспензій наночастинок різної анізотрії.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ТЕХНІКА ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти дослідження

Об'єктами дослідження в роботі були гетероструктуровані рідкокристалічні системи доповані наночастинками різної природи, які в свою чергу впливають на структурне упорядкування та фазовий стан системи. Зокрема, в роботі використовувалися: типові представники нематиків різних хімічних класів (ціанобіфенілів, азометинів, азоксисполуки), холестеричні мезофази на основі похідних холестерину, нематико–холестеричні суміші, індуковані холестериках, утворені нематиками з оптично активними компонентами. Добавками слугували наночастинки складного молекулярного будови з функціонально важливими властивостями, що мають анізотропну форму: вуглецеві нанотрубки – один з широко досліджуваних перспективних матеріалів для сучасних нанотехнологій, а також шаруватий мінерал лапоніт, що широко використовується в різних галузях промисловості.

Основа індукованої ХРК–системи складається з ~ 75 % фотоактивного нематика ЖК440 (бутил–4–метоксиазоксибензол + бутил–4–гексанойлоксиазоксибензол в співвідношенні 2:1) (Рис. 2.1) та ~25 % мезогенної хіральної домішки М5 (суміш естерів холестерину: 65 % холестерилпеларгонату, 30 % холестерилоформіату та 5 % холестерилбутирату) (Рис. 2.2). Естери холестерину були отримані на Харківському заводі хімічних реактивів (ХЗХР) і використовувалися без додаткового очищення. Фотоактивний нематичний матеріал, який був отриманий в НІОПК, був додатково очищений на хроматографічній колонці з силікагелем з використанням суміші петролейного ефіру і бензолу в якості елюенту. Після випарювання розчинника матеріал перекристалізували з гексану при температурі $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. У паралельних

порівняльних експериментах ми також використовували стандартний нематик 4-аміл-4'-ціанобіфеніл (типове позначення в літературі 5СВ (Рис. 2.3), за номенклатурою виробника – рідкий кристал Д-205), чистота 99,5 %, виробництва Харківського заводу хімічних реактивів, Україна.

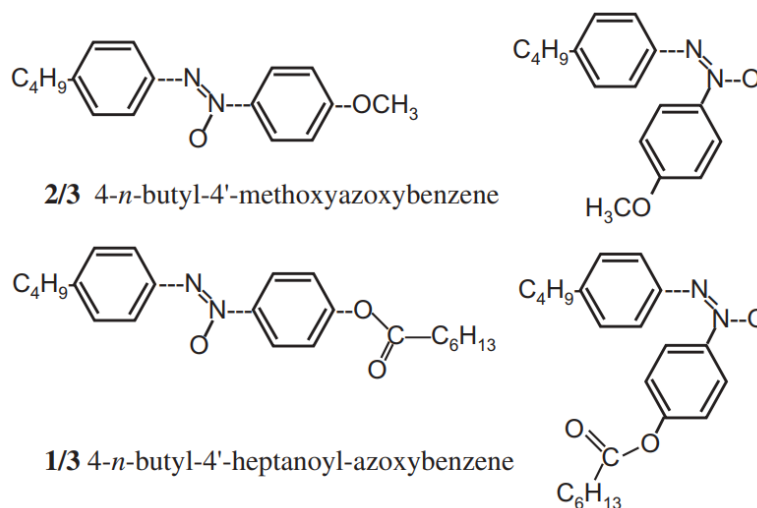


Рис. 2.1 Структурна формула ЖК440 (бутил-4-меток시아зоксibenзол + бутил-4-гексанойлоксиазоксibenзол в співвідношенні 2:1)) – продукт виробництва НІОПІК [7]

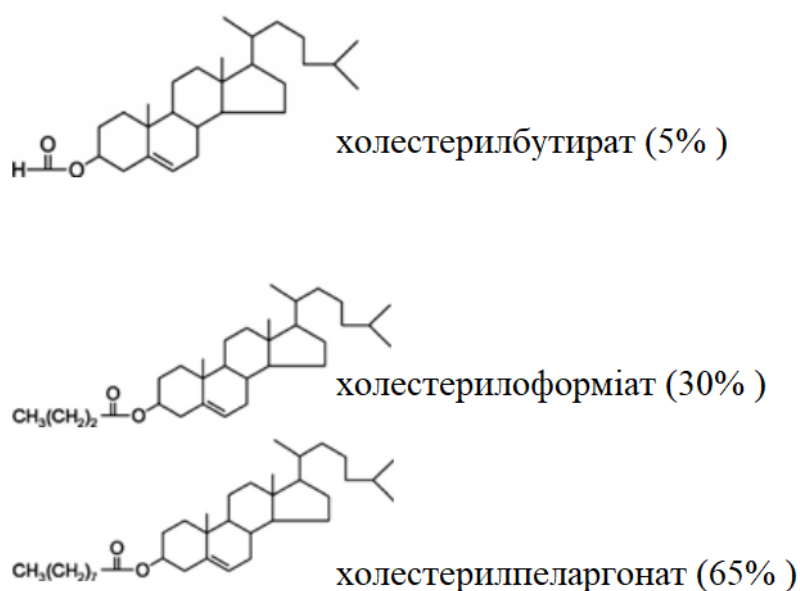


Рис. 2.2 Структурна формула М5(суміш естерів холестерину: 65 % холестерилпеларгонату, 30 % холестерилформіату та 5 % холестерилбутирату)) – ХЗХР (Харків, Україна) [6]

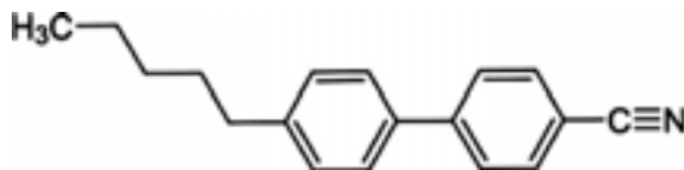


Рис. 2.3 Структурна формула 5CB (4-аміл-4'-ціанобіфеніл) – продукт виробництва ХЗХР (Харків, Україна) [6]

Для диспергування в РК-матрицях було використано одностінкові вуглецеві нанотрубки (ОСВНТ) (Рис. 2.4) з діаметром $d \sim 1-2$ нм та довжиною $l \sim 20$ мкм, та багатостінкові нанотрубки (БСВНТ) (Рис. 2.5) $d \sim 5-10$ нм, $l \sim 0,5-2$ мкм були отримані від ArgyNano, Німеччина. А також органомодифікований лапоніт (Rockwood Additive Ltd., Великобританія) (Рис. 2.5), який в залежності від температурної обробки під час синтезу поділявся на «холодний» ЛПТ_х та «гарячий» зразок, ЛПТ_г. Суспензії РК+ВНТ в діапазоні концентрацій ВНТ 0,01–0,15 мас.% було отримано шляхом додавання відповідних мас нанотрубок в РК розчинник в ізотропному стані, після чого диспергували за допомогою ультразвуку протягом 1–2 хв. на ультразвуковому диспергаторі типу УЗД–22/44 (Укрросприбор, Суми, Україна), згідно з процедурою, аналогічною описаній раніше [91], [127].

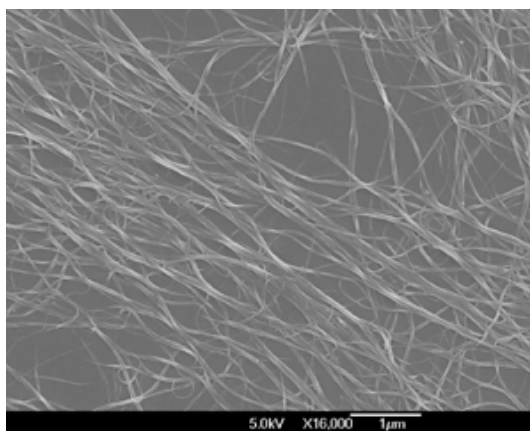


Рис. 2.4 Мікрофотографія ОСВНТ виробництва ArgyNano, Німеччина [128]



Рис. 2.4 Мікрофотографія БСВНТ виробництва ArryNano, Німеччина [129]

Для подальших досліджень з отриманих суспензій відбирали ті, в яких за допомогою оптичного мікроскопа було помітно мінімальну кількість видимих включень та неоднорідностей.

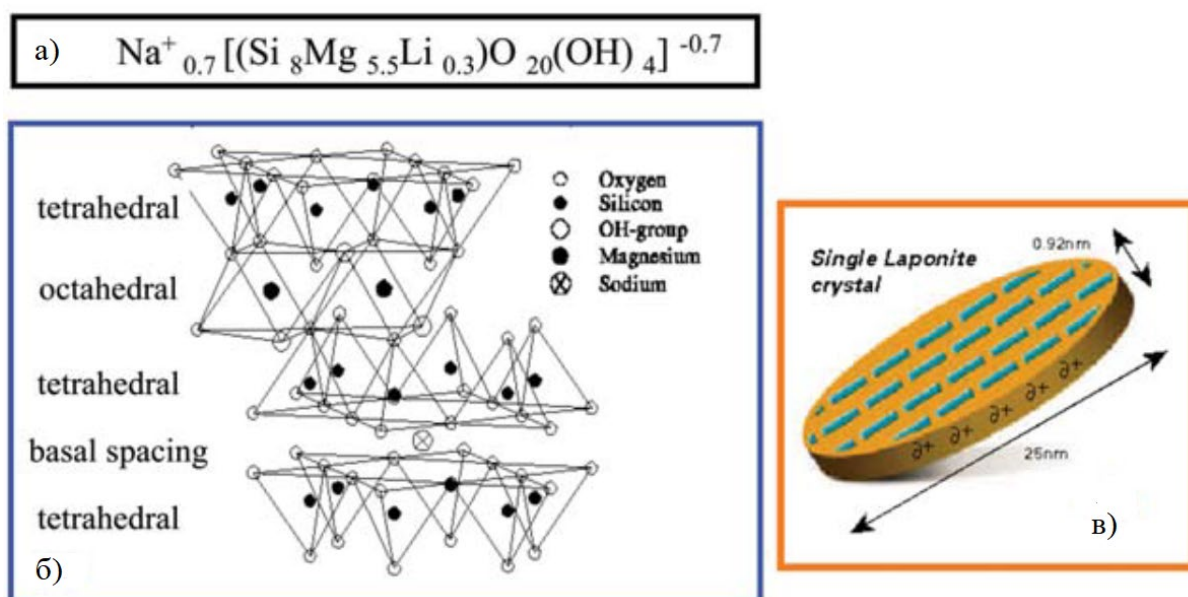


Рис. 2.5 а) Емпірична формула лапоніту, б) Ідеалізована структурна формула лапоніту, в) пластина лапоніту [130]

УФ–опромінення проводилось з використанням ртутної лампи випромінювача ДРТ–240 з відомим спектром розподілу освітленості [131]. Типова доза УФ–опромінювання становила 1,9 Дж/см², котра, відповідно

до [132] приводить до фотостабільного стану, в якому близько 50 % азокси молекул знаходяться в цис-формі. Зворотній цис-транс перехід був здійснений шляхом опромінення в тих же умовах, з використанням фільтру ЖС-10, який відтинає довжини хвиль нижче ~ 400 нм,. Спектри оптичного пропускання світла вимірювали за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-2450 (Японія) зі спектральним діапазоном 190–1100 нм. Були використані електрооптичні комірки типу сендвіч (20 мкм завтовшки). Робочу поверхню комірок обробляли водним розчином полівінілового спирту і, після висушування, натирали в одному напрямку для отримання пленарної текстури [131]. Зразки вносили між стінок комірки капілярним втягуванням в ізотропній фазі. Вимірювання проводили в діапазоні температур 20–80 °С в режимах нагрівання й охолодження, а температуру було стабілізовано за допомогою термостату ($\pm 0,1$ К). Дані оптичного пропускання, отримані в широкому діапазоні довжин хвиль, було використано для двох цілей. В діапазоні селективного відбиття (500 – 650 нм) ми визначали довжину хвилі максимального поглинання λ_{\max} ($\lambda_{\max} = nr$ де n середній показник заломлення, а r – крок холестеричної спіралі). Крім того, ми визначали значення оптичного пропускання на довжині хвилі 800 нм, що розташована досить далеко від смуг селективного відбивання холестеричної структури або власного поглинання рідкого кристала. Дані оптичного пропускання було перераховано в значення оптичної густини таким же чином, як і в попередніх роботах [1].

2.2 Методика диспергування анізотропічних наночастинок в рідкокристалічних матрицях

Суспензії РК + НТ готували додаванням відповідної кількості ВНТ (0,005–0,2 мас. %) до РК-матриці в ізотропному стані з подальшою обробкою ультразвуком протягом 1–2 хв. на ультразвуковому диспергаторі

типу УЗД 22/44 (Рис. 2.6) Електричні коливання частотою 22 кГц, що генеруються транзисторним генератором блоку живлення, перетворюються п'єзострікційним перетворювачем випромінювачем в механічні пружні коливання відповідної частоти, які впливають на диспергованість суспензії. Диспергатор виконаний у вигляді настільної установки і конструктивно являє собою стійку, з зовнішнім блоком живлення і шумозахисну камеру, стінки і дверцята якої покриті звукоізоляційним матеріалом. Генератор має можливість регулювати частоту і потужність, щоб поступово налаштувати пристрій на робочу (резонансну) частоту блока випромінювання. Це дає можливість підібрати для кожного зразка унікальні умови диспергування в залежності від типу рідкокристалічної матриці та концентрації наночастинок в ній. На задній стінці, всередині камери, закріплений штатив для установки і переміщення робочого випромінювача. Концентратор випромінювача має вихід під різьбу, що дозволяє встановлювати на нього робочі насадки різної конструкції, якими комплектується диспергатор, забезпечуючи його широке використання.

Диспергування проводили прямим контактом хвилеводу із середовищем, тому що, отримані прямим методом, відрізнялися більшою однорідністю і меншим часом диспергування, порівняно зі зразками з водяної бані. Конструкція хвилеводу була розроблена в нашій групі спеціально для приготування РК дисперсій наночастинок.

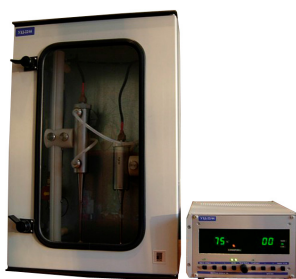


Рис. 2.6 Загальний вигляд ультразвукового диспергатора УЗД 22/44

2.3 Оптичний метод характеристизації композитних матеріалів на основі РК систем з диспергованими наночастинками

Оскільки для характеристизації систем РК+ВНТ необхідно було дослідити температурні залежності оптичного пропускання, то наші міркування, які визначали постановку експериментів і їх інтерпретацію, були такими:

1. Якщо величина оптичного пропускання, виміряна в одиницях (наприклад, у відсотках від інтенсивності падаючого світла) за допомогою спектрофотометра, позначена як T , то величина $(1-T)$ є мірою сумарного ефекту оптичного поглинання і розсіювання (відбивання) світла в досліджуваній системі.

2. Відповідно, якщо T – пропускання досліджуваного зразка (нематика з диспергованими нанотрубками в оптичній комірці з товщиною шару 10–50 мкм), а T_0 – пропускання того ж нематика без нанотрубок, виміряного в тій самій комірці в тих самих умовах, то величина $(T_0 - T)$ є мірою вкладу від нанотрубок в сумарне розсіювання/поглинання. У певному сенсі можна сказати, що ця величина є певною характеристикою сукупності нанотрубок, розподілених в рідкокристалічній матриці.

3. Можна очікувати, що величина $(T_0 - T)$, оскільки вона характеризує розподіл нанотрубок в РК матриці, буде чутливою до зовнішніх параметрів, які впливають на надмолекулярну впорядкованість і фазовий стан матриці. Тобто, якщо нанотрубки розподілені в РК суто механічно, як сторонні квазімакроскопічні об'єкти, немає причин очікувати суттєвої залежності $(T_0 - T)$ від температури або природи РК матриці. Навпаки, якщо нанотрубки тим чи іншим способом взаємодіють з орієнтаційно впорядкованими молекулами РК і утворюють спільну з ними надмолекулярну структуру (що найменше, до деякої міри), тоді можна очікувати, що $(T_0 - T)$ буде залежати від температури (з особливо помітною

зміною в точці переходу нематик – ізотроп), а також, можливо, і від хімічної природи нематичної матриці.

4. Крім того, безумовно, цікавим і важливим є визначення залежності $(T_0 - T)$ (як і електрофізичних параметрів системи РК + ВНТ) від концентрації нанотрубок.

Оскільки використана нами методика приготування зразків містить в собі кілька джерел похибок (труднощі точного зважування малої ваги ВНТ, деяка невідтворюваність часу диспергування та умов контакту щупа, можливість часткової агрегації при дещо змінному часі перенесення зразка від диспергатора до спектрофотометра тощо), незважаючи на постійний крок зміни концентрації, величина пропускання від концентрації змінюється не зовсім плавно (цей графік можна вважати певною оцінкою реальної точності та відтворюваності результатів). Оскільки в окремих експериментах може варіюватися також і товщина комірки (на великих концентраціях краща гомогенність після капілярного втягування досягається при більших товщинах), для представлення і аналізу досить великого масиву отриманих даних ми використали припущення, що для оптичного пропускання дисперсій ВНТ повинен, принаймні приблизно, виконуватися закон Бугера–Ламберта–Бера [133]. Далі всі графіки та обговорення наводимо для величин $D = -\lg(T/100)$. За умов виконання закону Бугера–Ламберта–Бера, можна було б очікувати лінійні залежності $D = \epsilon c l$, де c – концентрація ВНТ, l – товщина комірки, а ϵ – ефективний коефіцієнт екстинкції як певна характеристика ВНТ.

Наведені нижче результати отримані за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV–2450 (Японія), його характеристики наведені в табл. 2.1, оптична схема на Рис. 2.7, а електрична схема на Рис 2.8. Спектри оптичного пропускання вимірювали в комірках товщиною 8–50 мкм.

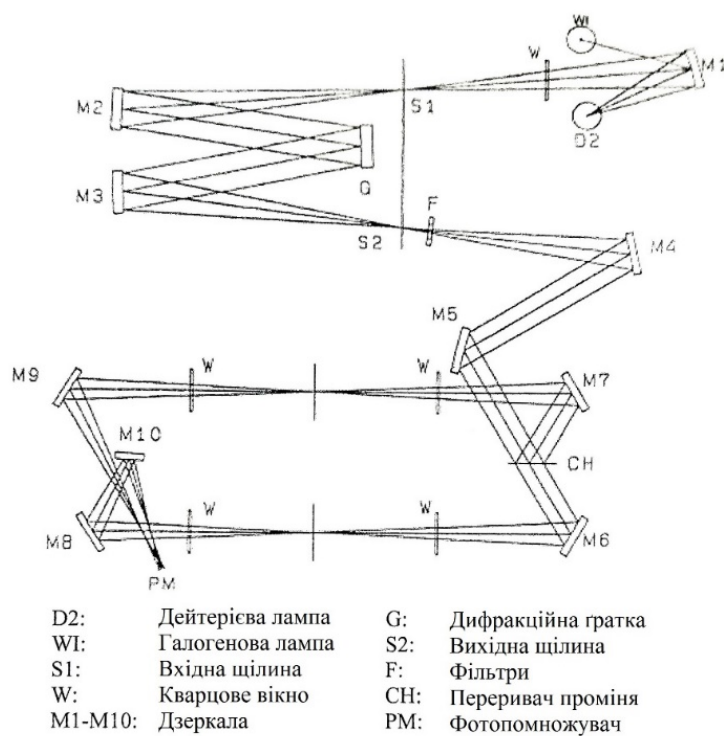


Рис. 2.7 Оптична схема спектрофотометра Shimadzu UV-2450 [134]

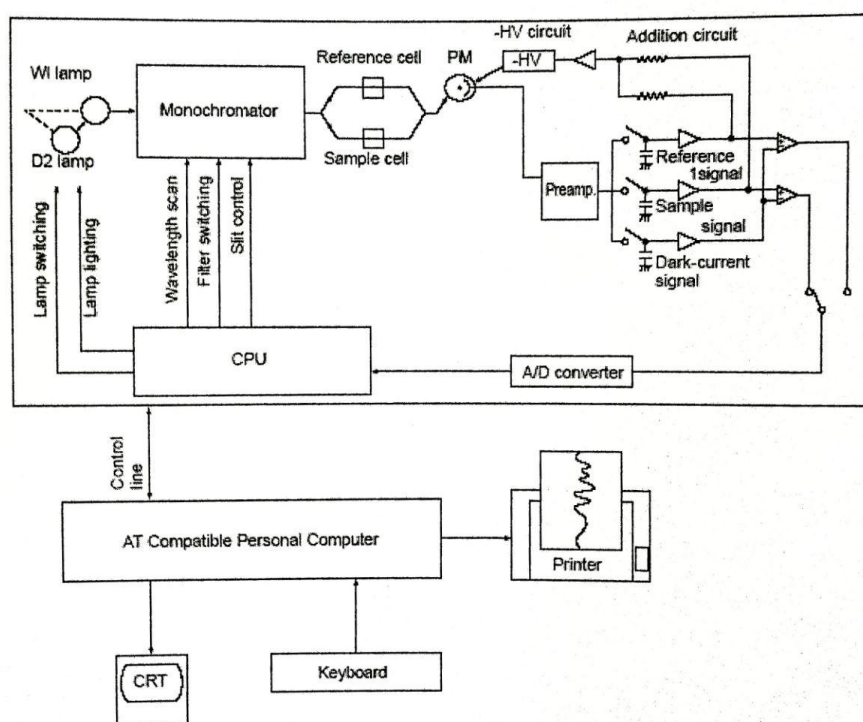


Рис. 2.8 Електрична схема UV-2450 [134]

Двопроменева оптична система спектрофотометру дає можливість

забезпечити стабільну базову лінію з урахуванням мінімальних коливань фону, що дозволяє найбільш точно оцінити інтенсивність світла, що проходить через зразок, відносно інтенсивності променя, що не має перешкод.

Таблиця 2.1.

Характеристики спектрофотометра Shimadzu UV-2450 [135]

Спектральний діапазон	190 ~ 1100 нм
Монохроматор	Одинарний монохроматор: система Черні-Тернера з безабераціональною полірованою голографічною ґраткою
Розширення	0,1 нм
Спектральна ширина щілини	0,1; 0,2; 0,5; 1; 2 и 5 нм
Оптична схема	Двопоменева
Похибка установки довжини хвилі	$\pm 0,3$ нм
Відтворюваність довжини хвилі	$\pm 0,1$ нм
Швидкість сканування	Швидка, середня, повільна, дуже повільна
Джерело світла	50 Вт довговічна галогенова лампа (2000 годин роботи) Дейтерієва лампа Вбудоване автоматичне позиціонування ламп
Перемикання джерел світла	На вибір в діапазоні від 283 до 393 нм
Розсіяне світло	Менше 0,015 % (220,0 нм NaI, 340,0 нм NaPO_2)
Детектор	Фотопомножувач R-928
Режими фотометрування	Поглинання (abs.), пропускання (%), відбивання (%), енергія (e)
Фотометричний діапазон	Поглинання: -4~5 abs пропускання: 0~999.9% відбивання: 0~999.9 %
Фотометрична точність	$\pm 0,002$ Abs (0~0,5 Abs) NIST 930D фільтр $\pm 0,004$ Abs (0,5~1,0 Abs) NIST 930D фільтр $\pm 0,3\%$ T (0~100% T) NIST 930D фільтр
Фотометрична відтворюваність	$\pm 0,001$ abs (0~1,0 abs) $\pm 0,01\%$ t
Дрейф	Менше 0,0004 Abs/год (після прогрівання протягом 2 ч)
Корекція базової лінії	Автоматична зі збереженням даних на ПК.
Відхилення базової лінії	$\pm 0,001$ abs

Світло від джерела (D2 або W1) через щілину S1 потрапляє в монохроматор, відображується дзеркалом M2 та потрапляє на дифракційну ґратку G (1600 штр/мм). Після виходу з S2 світло фокусується на комірці для зразку (Рис. 2.5).

Значення довжини хвилі світла визначається з точністю $\pm 0,3$ нм. Спектральний діапазон вимірювання 190–1100 нм (ефективне вимірювання 190–900 нм.).

Досліджувані суспензії вводили між стінками комірки за допомогою капілярних сил при температурі вище нематика–ізотропного переходу. Значення оптичного пропускання вимірювали в паралельних експериментах при однакових умовах для дисперсії РК + НЧ (Т) і чистої РК–матриці (Т0).

2.4 Вивчення впливу вуглецевих нанотрубок на спіральне закручування в холестеричних рідких кристалах

Спіральне закручування ХРК визначається кроком холестеричної спіралі (p) і обумовлює наявність у ХРК селективних оптичних властивостей, в тому числі селективного відбивання світла. Існує прямий зв'язок між довжиною хвилі максимуму селективного відбивання світла і кроком холестеричних спіралі (як було показано в розділі 1), тому метод спектроскопії селективного відбивання широко застосовується для дослідження спірального закручування ХРК.

Слід зазначити, що найбільш чітко селективне відбивання світла проявляється в тому випадку, коли досліджуваний зразок ХРК представляє собою тонкий шар з планарної текстурою, тобто коли обмежувальні поверхні комірки перпендикулярні осі холестеричної спіралі. В цьому випадку при нормальному падінні світла зв'язок між довжиною хвилі максимуму селективного відбивання (λ_{\max}) і кроком холестеричної спіралі виглядає наступним чином:

$$\lambda_{\max} = nr \quad (2.1)$$

Приготування РК зразків і отримання планарної текстури рідких кристалів проводили за відпрацьованою раніше методикою [136]:

1. завчасно підготована матриця повільно розігрівалася до стану ізотропної рідини;
2. після введення в матрицю необхідної кількості допantu, композиція кілька разів повільно розігрівалася до стану ізотропної рідини при інтенсивному перемішуванні, а потім охолоджувалася для забезпечення кращого входження і рівномірного розподілу допantu в РК матриці;
3. досліджувані зразки в ізотропній фазі вводили методом капілярного втягування в плоску спектрофотометричну комірку. Товщина шару (8–50 мкм) фіксувалася за допомогою лавсанового спейсеру. Для забезпечення спонтанного утворення планарної текстури кварцові скельця оптичної комірки з внутрішньої сторони попередньо оброблялися 1% –ним водним розчином полівінілового спирту з подальшим нанесенням на нього паралельних мікроборіздки.

Критерієм того, що отримується планарна текстура близька до досконалої, була відтворюваність в першу чергу значень λ_{\max} на різних зразках, яка в наших експериментах була не гірше ± 2 нм, а також форми піку селективного відбивання.

Спектри пропускання плоскої текстури ХРК досліджувалися в термостабілізованій комірці спектрофотометра "Shimadzu UV-2450" (Японія), а температура зразка контролювалася за допомогою термостата «Термекс М01», з можливим діапазоном температур від 15°C до 201°C та мінімально можливим кроком 0,01°C. Температура на виході з насоса термостата вимірюється платиновим термометром електричного опору.

Схема управління порівнює це значення із необхідним та обчислює величину потужності, яку необхідно надати нагрівачу, аби температура комірки зі зразком відповідала заданому значенню.

В експериментах, проведених за допомогою стандартних спектрофотометрів, практично вимірюється не спектр селективного відбиття, а спектр оптичного пропускання, однак, поза смугами власного молекулярного поглинання досліджуваних систем, існує прямий зв'язок між спектрами пропускання і відбивання. У роботах, присвячених оптиці холестерических рідких кристалів [31], [38], була показана теоретично і багаторазово підтверджена експериментально [137] ідентичність положення λ_{\max} , а також форми піку спектрів відбивання і пропускання для планарной текстури в області довжин хвиль поза смугами власного поглинання. Можливий внесок розсіювання світла, пов'язаний з неоднорідністю зразка і недосконалістю планарной текстури, не є селективним і позначається лише на рівні «фону», щодо якого розглядається пік селективного відображення. Явище розсіювання світла на неоднорідностях зразка може впливати на амплітуду і напівширину піку селективного відбиття, але практично не впливає на положення λ_{\max} . Підвищення точності визначення λ_{\max} і більш висока відтворюваність результатів досягалася за рахунок того, що λ_{\max} визначався не по максимуму, а по середині смуги селективного відбивання.

2.5 Електрофізичний метод характеристизації гетероструктурованих матеріалів на основі РК систем з диспергованими наночастинками

Дослідження проводили в електрооптичній комірці, яку включали в вимірювальний контур за схемою з заземленими охоронним кільцем (Рис. 2.7), що зменшували вплив крайових ефектів на похибку вимірювань. Конструкція осередку була розроблена з урахуванням особливостей

термодинамічних і реологічних властивостей РК. Комірка є конденсатором, пластини якого покриті орієтантом. Орієтантом слугував полівініловий спирт, планарну орієнтацію НРК отримували методом Шатлен – шляхом профілювання поверхні. Для натирання електродів, покритих тонким шаром орієтанту, використовували м'яку тканину. Товщину шару РК (50 мкм) задавали спейсером. Матеріалом спейсерів був фторопласт, який має гарні діелектричні властивості. Збір комірки і її підготовка до вимірів виконувалися в такий спосіб: частини комірки промивали органічними розчинниками (гексан, етанол), потім їх витримували в сушильній шафі при температурі 120°C . Після з'єднання частин зібрану комірку підключали до цифрового вимірювача LCR – E7–12. Визначали ємність порожньої комірки і діелектричні втрати в ній. Якщо тангенс кута втрат виявлявся більше 0,0001, комірку розбирали, і всі операції повторювалися спочатку. Комірку, підготовлену таким чином, нагрівали до температури на 10°C вище переходу РК – ізотроп; після цього у впускний отвір вводили РК. Робоча частота вимірів становила 1МГц. При вимірах ємності і електропровідності зразків використовували змінну напругу з амплітудою 0,25 В. Ця напруга не спотворює поле директора РК. Похибка вимірювань залежить від діапазону значень і не перевершує 0,1%. Експериментальна установка передбачала можливість вимірювання параметрів рідкого кристала з подачею напруги зсуву як від внутрішнього, так і від зовнішнього джерела. Внутрішнє джерело напруги забезпечує зміну напруги зсуву від 0 до 39,9В, похибка становить 0,5 %. Зовнішнє джерело може подавати напругу до 200 В. Напруга зсуву дозволяє змінювати поле директора, впливаючи, таким чином, на діелектричні властивості і електропровідність рідкокристалічних зразків.

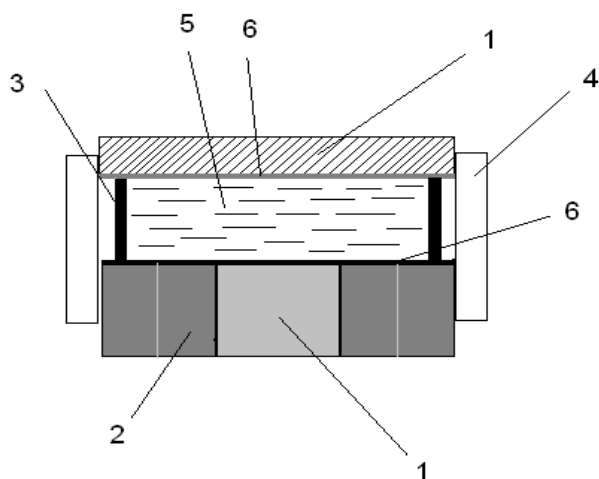


Рис. 2.7 Конструкція вимірювальної комірки: 1 – електроди конденсатора, 2 – охоронне кільце, 3 – спейсер, 4 – муфта, 5 – рідкий кристал, 6 – плівка орієтант

2.6 Мікроскопія

Мікрофотографії РК-систем, допованих наночастинками, були отримані за допомогою оптичного поляризаційного мікроскопа “Micromed Polar 3” обладнаного дослідницькою камерою “UCMOS05100KPA” та цифровою фотокамерою “Canon EOS 1100D” (в залежності від умов експерименту). Мікробображення були отримані в масштабах 500x400 мкм, 1000x800 мкм та 2500x2000 мкм, для РК зразків в електро-оптичних комірках від 8 мкм до 50 мкм.

2.7 ДСК вимірювання

Для визначення особливостей фазових переходів систем РК та РК+ВНТ, був використаний метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) [138]. ДСК – це кількісний метод термічного аналізу, який визначає залежність між енергією, що виділяється або поглинається зразком при температурному скануванні, та температурою процесу. Енергії (теплоти) мезоморфних переходів є дуже малими на один-два порядки менші за типові енергії плавлення органічних речовин. Але, завдяки високій

чутливості ДСК, можливе розділення фаз в мезоморфному стані, та встановлення температур та теплоти фазових переходів.

До калориметру поміщають еталон (порожній тигель) та зразок в алюмінієвих тиглях.

Тепловий потік реєструється наступним чином.

$$H = Q_s - Q_r, \quad (2.2)$$

де Q_s – тепловий потік досліджуваного зразка, Q_r – тепловий потік референтного зразка. Q_r та Q_s визначають як:

$$Q_s = (T_c - T_s)/R_{th}, \quad Q_r = (T_c - T_r)/R_{th}, \quad (2.3)$$

де T_c – температура печі, T_s – температура досліджуваного зразка, T_r – температура референтного зразка, R_{th} – термічний опір зразків. Для збереження лінійності закон виконується при невеликих різницях температур. Тоді:

$$H = -(T_s - T_r)/R_{th} = -\Delta U / (R_{th}S), \quad (2.4)$$

$$\Delta U = (T_s - T_r)S = \Delta TS, \quad (2.5)$$

ΔU – різниця потенціалів, яка вимірюється за допомогою термопар (термоЕРС), S – чутливість термопар (20 мкВ/К).

R_{th} та S – функції температури

$$E = R_{th}S, \quad (2.6)$$

E – калориметрична чутливість, яку представляють у вигляді добутку двох компонент: залежної від температури E_{rel} і незалежної E_{in} :

$$E = E_{rel} E_{in}, \quad (2.7)$$

E_{in} визначається при калібруванні приладу за відомою теплотою плавлення індію, E_{rel} представляється у вигляді розкладання в ступеневу функцію:

$$E_{rel} = A + BT + CT^2, \quad (2.8)$$

де константи A , B , C які теж визначаються при калібруванні приладу.

Термограми досліджуваних зразків у координатах теплоємність (C_p) – температура (T) можуть бути отримані на підставі співвідношення

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (2.9)$$

де H – кількість теплоти, необхідна для підвищення температури зразка на один градус при постійному тиску P .

Калориметрична ентальпія переходу ΔH визначається за площею піка під експериментальною кривою відносно базисної лінії

$$\Delta H = \int_{T_2}^{T_1} C_p(T) dT \quad (2.10)$$

де T_1 и T_2 – початкова та кінцева точки фазового переходу.

Температура будь-якого фазового переходу визначається як екстремум температурної залежності теплового потоку — тобто, як точка, в якій похідна теплового потоку приймає нульове значення. За допомогою

відповідного програмного забезпечення "STAR^e SW11.00" також розраховують ентальпії фазових переходів. Гістерезис визначають як різницю значень T_m при нагріванні та охолодженні:

$$h = T_{m(\text{нагр})} - T_{m(\text{охол})} \quad (2.11)$$

де h – величина гістерезиса;

$T_{m(\text{нагр})}$ – температура основного фазового переходу при нагріванні;

$T_{m(\text{охол})}$ – температура основного фазового переходу при охолодженні.

Зсув температури основного фазового переходу обчислюють за формулою:

$$\Delta T_m = T_m - T_m^o, \quad (2.12)$$

де ΔT — зсув температури основного фазового переходу ліпідної мембрани в присутності біологічно активних систем (БАС);

T_m^o — температура фазового переходу ліпідної мембрани;

T_m — температура фазового переходу ліпідної мембрани з БАС.

Масовий параметр мембранотропної активності БАС визначають за формулою:

$$a_{\text{мас}} = \Delta T / c_{\text{мас}} = 20 \Delta T, \quad (2.13)$$

де $a_{\text{мас}}$ — масовий параметр мембранотропної активності;

$c_{\text{мас}}$ — масова концентрація БАС відносно маси фосфоліпіду.

Таким чином, параметр a відбиває величину зсуву температури піка переходу в розрахунку на одиницю масової або мольної концентрації мембранотропного агента в наноматеріалі.

Дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) проводили за допомогою калориметра "Mettler DSC 1" (Швейцарія). Досліджувані зразки в кількості 15 – 25 мг поміщали в алюмінієві тиглі і запечатували. Для кожного зразка проводилося 2 циклу «охолодження – нагрівання» зі швидкістю сканування 2 К/хв.

Висновки до розділу 2

У розділі описані умови та методики проведення експерименту, а також наведено використані при виконанні дисертаційної роботи експериментальні установки та обладнання для характеристики отриманих зразків.

1. Продемонстровано як рідкокристалічні компоненти матриць так і наночастинки досліджені в дисертаційній роботі.

2. Приведено обладнання та методи досліджень необхідні для характеристики досліджуваних систем.

3. Підібрано методику диспергування експериментальних зразків для подальших досліджень.

Матеріал, викладений у цьому розділі, був опублікований в роботах [1–19]

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ ОПТИЧНОГО ПРОПУСКАННЯ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ ДИСПЕРСІЙ 5СВ + ВНТ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТИПУ НАНОТРУБОК

3.1 Оптичні властивості рідкокристалічних дисперсій вуглецевих нанотрубок різної геометрії

Проведений аналіз сучасного стану досліджень і розробок у напрямку отримання рідкокристалічних наноматеріалів з вуглецевими нанотрубками та оптимізації їх складу для забезпечення стабільних характеристик дозволяє визначити основні задачі, які доцільно вирішити на цьому етапі роботи.

Насамперед, хоча на початку досліджень суспензій РК+ВНТ основну увагу приділяли багатостінковим ВНТ, останнім часом все більший інтерес викликають одностінкові ВНТ. Додаткові можливості їх застосування на основі проявів їх напівпровідникових та люмінесцентних властивостей, а також поступове зниження їх вартості практично до одного рівня з багатостінковими визначають необхідність детального вивчення оптичних та електрофізичних властивостей їх рідкокристалічних дисперсій в залежності від концентрації ВНТ, в порівнянні з багатостінковими, з метою оптимізації складів наноматеріалів, що містять одностінкові нанотрубки.

Треба особливо підкреслити значну актуальність сформульованих задач. Над дослідженням дисперсій вуглецевих нанотрубок в рідких кристалах та створенням наноматеріалів на цій основі інтенсивно працюють у численних лабораторіях багатьох країн світу. Тільки за останній час, в провідних журналах опубліковано низку статей з цієї тематики. Для покращення характеристик таких систем використовують диспергування функціоналізованих ВНТ з одночасним накладанням магнітного поля [137], автори [139] впритул підійшли до використання

ефекту Фредерікса, досліджено ефекти частотної залежності електрофізичних характеристик рідкокристалічних комірок в присутності диспергованих ВНТ [45], постійно розширюється коло рідкокристалічних речовин різних хімічних класів (зокрема, в [47] віднайдено низку особливостей для нематиків з водневими зв'язками типу алкоксибензойних кислот, в яких за певних умов можливо індукування хіральності). Почалися інтенсивні дослідження реологічних властивостей рідкокристалічних дисперсій ВНТ [52], [53]. З'являються відомості також і про нові гібридні матеріали, що містять, окрім ВНТ, також і магнітні частинки [53] [140].

Загалом суспензії ВНТ в РК матрицях були загально визнані багатообіцяючими матеріалами для різноманітних застосувань в оптиці, електроніці та нанофізиці [20], [21], [74], [141]–[144]. Особливості оптичного пропускання дисперсій РК+ВНТ мають велике практичне значення для застосування їх в оптоелектроніці. Незважаючи на те, що вивченням цього питання займаються в усьому світі, результати досліджень опубліковані в багатьох роботах є досить суперечливими. Зробивши спробу розібратися в даному питанні, було з'ясовано, що в роботах для РК+ВНТ практично не звертають уваги на різницю в поведінці одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок в РК матриці. Зрозуміло, що саме ця різниця і може вносити основний вклад в можливості застосування таких матриць, та неоднозначність результатів.

Саме тому, для подальших досліджень були вибрані композити на основі нематичного рідкого кристала 5СВ, допованого ОСВНТ та БСВНТ приблизно однакового розміру ($l \approx 10\text{--}20$ мкм) та з відчутною різницею в діаметрі ($d \approx 1,5$ нм для ОСВНТ та $d \approx 10$ нм для БСВНТ). Дисперсії РК+ВНТ готували додаванням певної кількості нанотрубок (0,01–0,2 мас.%) до РК–матриці в ізотропному стані з наступною дією ультразвуку (2–3 рази по 30 сек для запобігання подрібненню ВНТ) за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД–22/44. Диспергування проводили

шляхом прямого контакту хвилеводу з середовищем, оскільки такий метод забезпечує кращу гомогенність і значно менший час диспергування.

Вигляд спостережуваної під мікроскопом картини слугував основним критерієм відбору зразків, для подальших досліджень використовували ті, в яких було помітно найменшу кількість видимих включень та неоднорідностей.

Вимірювання оптичного пропускання проводили в оптичних комірках сендвіч-типу різної товщини ($h = 8\text{--}50$ мкм), використовуючи спектрофотометр Shimadzu UV-2450 (Японія). Для вимірювань була обрана довжині хвилі 700 нм, яка є досить далекою від власної смуги поглинання рідкого кристалу [145], [146]. РК суспензію розміщували між стінками комірки за рахунок капілярних сил. Значення оптичного пропускання вимірювали в паралельних експериментах за однакових умов для дисперсії РК+ВНТ (T) та чистої РК-матриці (T_{PK}). Вимірювання проводилися в межах температурного діапазону 17 – 40 °С, в режимах нагріву та охолодження, стабілізація температури була реалізована за допомогою термостату TERMEX M01($\pm 0,1$ °С). Всі вимірювання були відтворені щонайменше 3 рази в нових комірках, та для нових повторно приготованих матриць. Розміри маркерів на всіх графіках відповідають середньоквадратичному інтервалу похибок.

На Рис. 3.1 показано типовий вигляд залежностей вимірюваної величини оптичного пропускання від температури для дисперсій ВНТ різного типу в нематичному рідкому кристалі (НРК) 5СВ.

Характерною особливістю залежностей такого типу є різке зростання величини оптичного пропускання (T) при нематико-ізотропному переході. Величина такого «стрибка» оптичного пропускання є мірою інтегрованості ВНТ до впорядкованої структури РК [147], [148]. Отримані дані свідчать, що за цією ознакою ОСВНТ значно перевищують БСВНТ і від них можна

очікувати кращих характеристик при застосуванні в електрооптичних та оптоелектронних пристроях.

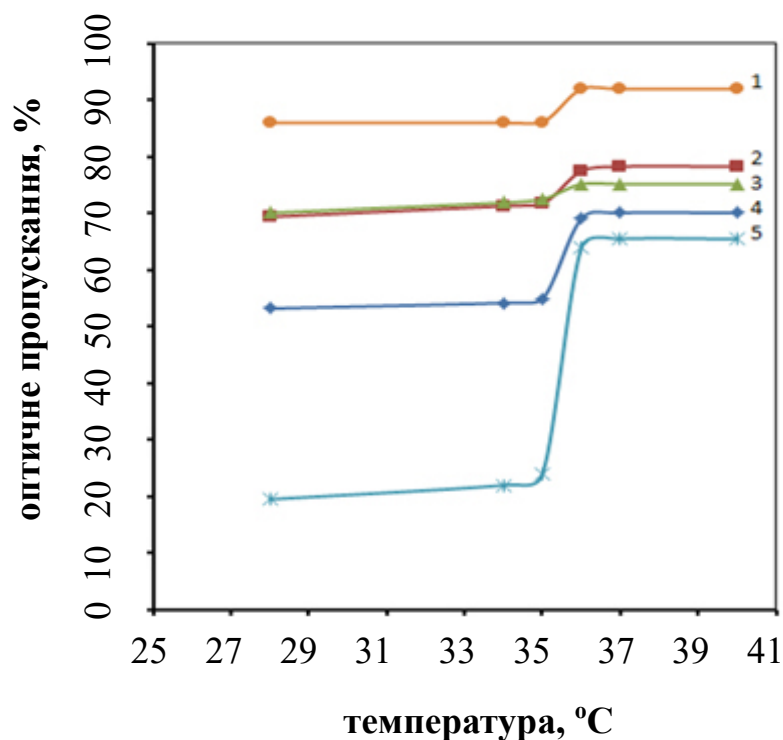


Рис. 3.1 Залежності оптичного пропускання від температури для ВНТ різних типів, диспергованих в РК матриці 5СВ (концентрація ВНТ – 0,1 %, товщина комірки – 50 мкм, довжина хвилі 700 нм): 1 – 5СВ без ВНТ, 2 – двостінкові ВНТ, 3 – «короткі» багатостінкові ВНТ, 4 – багатостінкові ВНТ (БСВНТ), 5 – одностінкові ВНТ (ОСВНТ)

Обробка експериментальних даних дала можливість з'ясувати, що оптимальним діапазоном концентрацій ВНТ в РК–суспензіях такого типу для ОСВНТ є концентрації близько 0,1 % та менше. Суттєвий скачок оптичного пропускання (Рис. 3.2) свідчить про високу якість дисперсії. З іншого ж боку, при концентраціях вище 0,07–0,1 % стає відчутною тенденція до агрегації нанотрубок в РК матриці. Тобто, суспензії в дослідженому нами концентраційному діапазоні можуть слугувати основою для отримання функціональних наноматеріалів на основі

гетероструктурованих рідких кристалів.

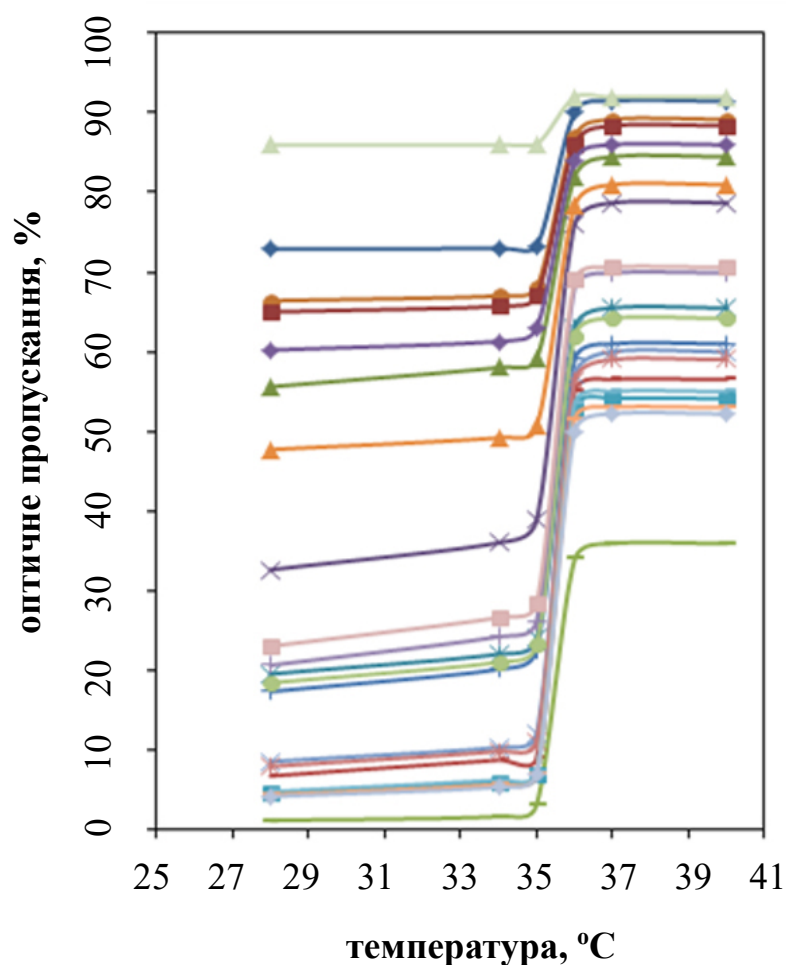


Рис. 3.2 Залежності оптичного пропускання від температури для ОСВНТ, диспергованих в РК-матриці 5СВ. Концентрація нанотрубок змінюється від 0 % (верхня крива) до 0,2 % (нижня крива) з кроком 0,01 %. Умови вимірювання аналогічні Рис. 2.1

Оскільки в окремих експериментах може варіюватися не лише концентрація, а й товщина комірки (при великих концентраціях ВНТ краща гомогенність досягається після капілярного втягування в комірки з більшою товщиною) то, для представлення результатів та аналізу досить великого масиву отриманих даних було використане припущення, що для оптичного пропускання РК-дисперсій із ВНТ повинен, принаймні приблизно, виконуватися закон Бугера–Ламберта–Бера [133]. Далі всі

графіки та обговорення будуть приведені для величин $D = -\lg(T/100)$. За умов виконання закону Бугера–Ламберта–Бера, можна було б очікувати лінійні залежності $D = \varepsilon c l$, де c – концентрація ВНТ, l – товщина комірки, а ε – ефективний коефіцієнт екстинкції, як певна характеристика ВНТ.

Для більшої точності треба корегувати отримані значення оптичного пропускання на значення для чистого РК. З точки зору фундаментальних досліджень, треба було б ще враховувати те, що зменшення інтенсивності світла, що пройшло через комірку з дисперсією РК+ВНТ, зумовлено внесками від поглинання (ВНТ до деякої міри є «чорним тілом») і від розсіювання. Детальний аналіз потребував би вимірювань з інтегрувальною сферою тощо [133]. Проте, оскільки нас цікавить практична задача оптимізації складу, вдовольняємося отриманими сумарними значеннями D .

На Рис. 3.3, та Рис. 3.4 наведено залежності оптичної густини від концентрації одностінкових та багатостінкових нанотрубок. В ізотропній фазі ефективна екстинкція (яка характеризується нахилом усередненої прямої) досить низька. Це означає, що вирішальний внесок до оптичної густини дає саме орієнтаційне впорядкування ВНТ в нематичній матриці, яке і визначає характер оптичного пропускання нанокомпозитів РК+ВНТ.

Цікавим результатом є те, що оптична густина дисперсій з одностінковими ВНТ значно більша, ніж з багатостінковими. Оскільки всі інші умови експерименту були однаковими, то причина повинна полягати у деяких відмінностях будови ВНТ.

Природно припустити, що за однакової концентрації (тобто, однакового вмісту ВНТ в дисперсії) питома поверхня ОСВНТ значно більша, ніж у БСВНТ, за рахунок чого ми отримуємо значно більшу поверхню взаємодії нанотрубок з падаючим світлом, при однакових масових концентраціях нанотрубок.

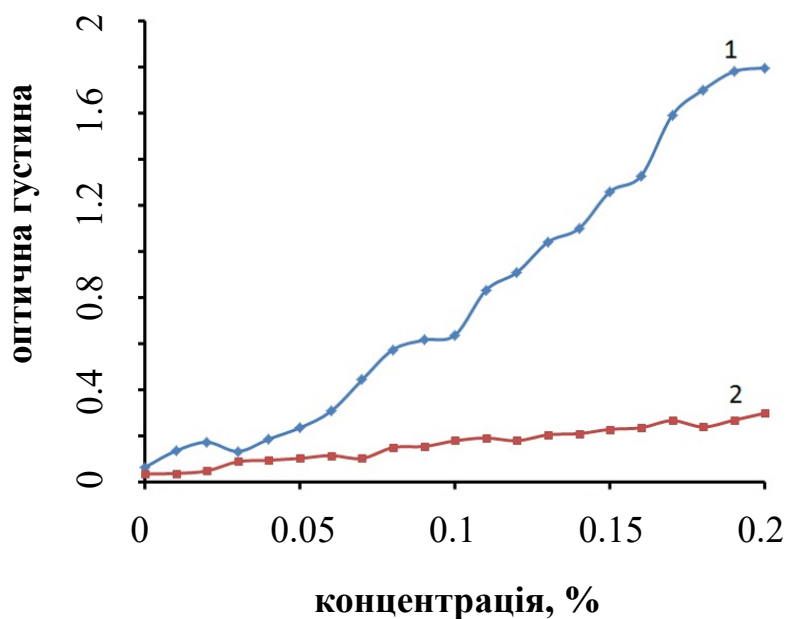


Рис. 3.3 Залежність оптичної густини від концентрації ОСВНТ в 5СВ для нематичної фази (крива 1, $t = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$) та ізотропної фази (крива 2, $t = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$)

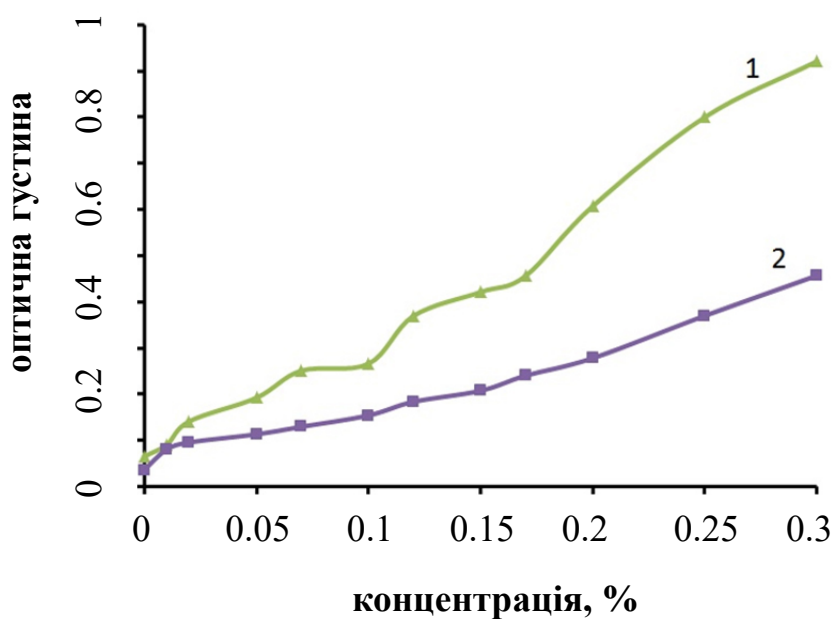


Рис. 3.4 Залежність оптичної густини від концентрації БСВНТ в 5СВ для нематичної фази (крива 1, $t = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$) та ізотропної фази (крива 2, $t = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Для більшої наочності на Рис. 3.5 показано порівняння концентраційних залежностей для одностінкових і багатостінкових ВНТ в нематичній фазі 5СВ, та аналогічне порівняння для ізотропної фази наведено на Рис. 3.6 Тут треба відзначити, що для ізотропної фази концентраційні залежності оптичної густини, дисперсій ОСВНТ та БСВНТ, дуже близькі до лінійних і практично однакові, тобто ефекти, пов'язані з різною питомою поверхнею одностінкових і багатостінкових нанотрубок, в ізотропному стані не виявляються. З чого можна зробити висновок, що сукупність неорієнтованих ВНТ взаємодіє зі світлом, що падає, незалежно від особливостей їх структури.

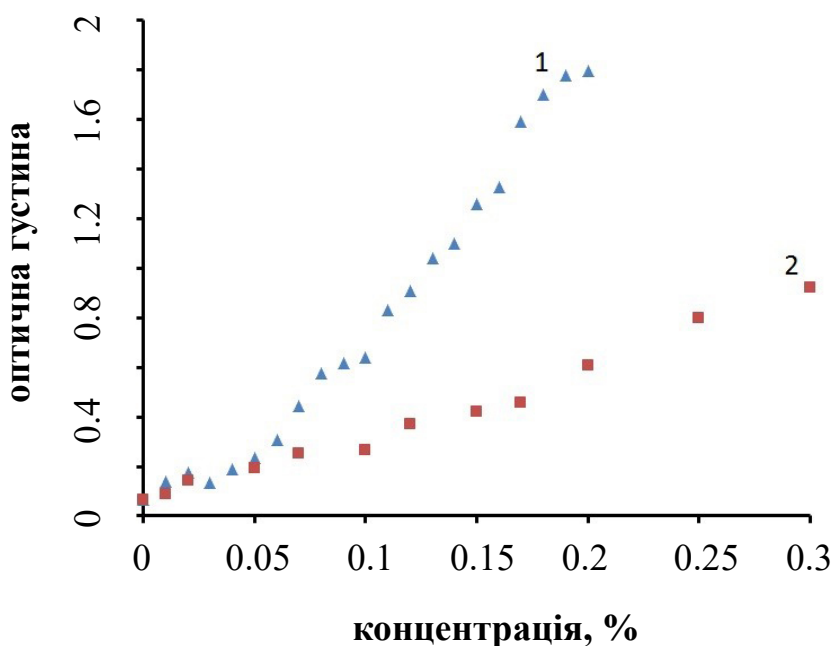


Рис. 3.5 Залежність оптичної густини від концентрації ВНТ в 5СВ для нематичної фази ($t = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1 – одностінкові нанотрубки, 2 – багатостінкові нанотрубки

На Рис. 3.7 показано, як величина стрибка оптичного пропускання ΔT змінюється з концентрацією одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок. Цікавим є те, що ця величина (яка характеризує ступінь

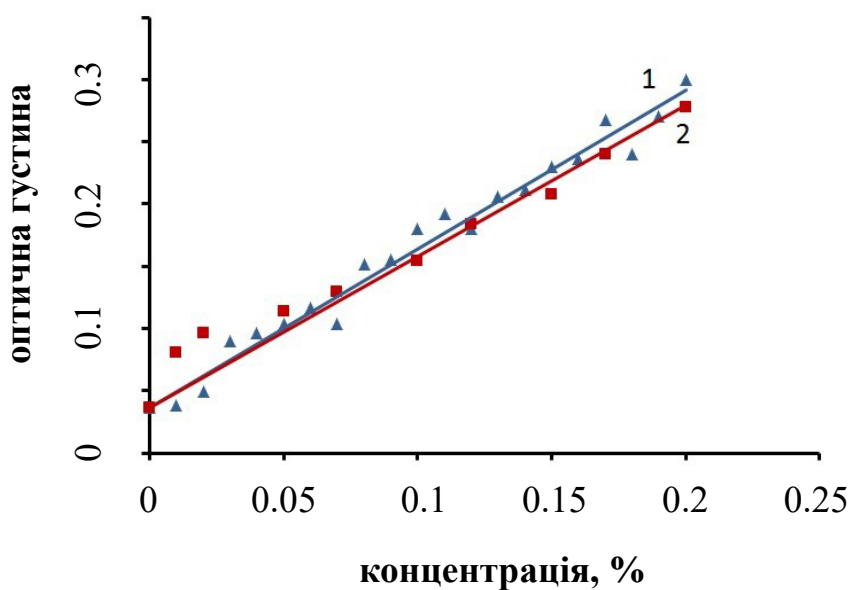


Рис. 3.6 Залежність оптичної густини від концентрації ВНТ в 5СВ для ізотропної фази ($t = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$) : 1 – одностінкові нанотрубки, 2 – багатостінкові нанотрубки

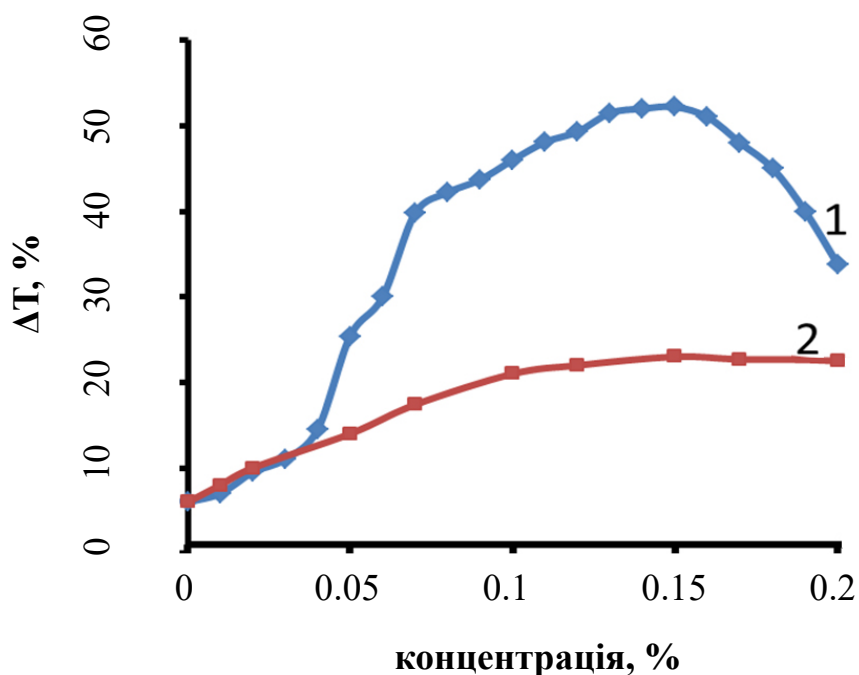


Рис. 3.7 Зростання оптичного пропускання при нематико–ізотропному переході для 5СВ з диспергованими ВНТ від концентрації нанотрубок: 1 – одностінкові, 2 – багатостінкові

впорядкованості ВНТ до орієнтаційної структури нематичного рідкого кристалу) для ОСВНТ істотно більше, але прояви цього ефекту найбільш значні у певному інтервалі концентрацій – нижче 0,04 % різниці між обома типами ВНТ не помітно, а вище 0,15 % різниця починає зменшуватися. Оскільки на розглянутому вище Рис. 3.3 також можна уявити собі певну концентрацію (приблизно теж близько 0,04 %), нижче якої різниця між ОСВНТ і БСВНТ зникає, виникає припущення – можливо, це пов'язано з тим, що для більш високих концентрацій БСВНТ стають істотними процеси агрегації. Для перевірки цього припущення, нами були більш ретельно визначені дані Рис. 3.3 в повторному експерименті, з більш вузьким інтервалом в області малих концентрацій. Як видно з отриманих результатів (Рис. 3.3), чітких вказівок на наявність якихось відхилень в зоні тестованих концентрації не виявлено – найбільш вірогідним є те, що всі залежності оптичної густини від концентрації є вельми монотонними (і, скоріш за все, лінійними в першому наближенні).

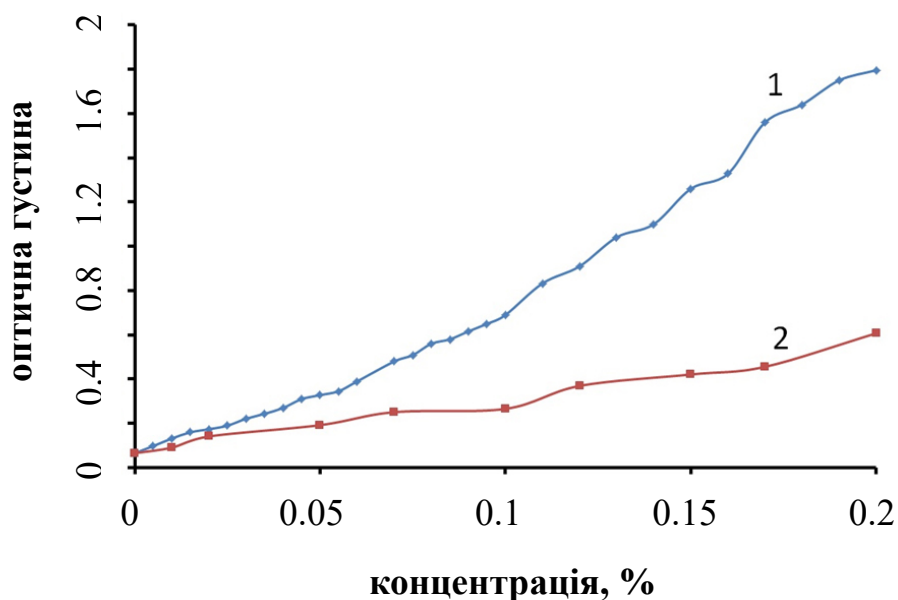


Рис. 3.8 Залежність оптичної густини від концентрації ОСВНТ в 5СВ для нематичної фази (крива 1, $t = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$) та ізотропної фази (крива 2, $t = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Для більш детального розгляду цього питання було виконано декілька спеціально спланованих експериментів, для виявлення можливих ефектів агрегації ВНТ. Типовими є результати, представлені на Рис. 3.9. Отримані дані дозволяють зробити висновок, що при концентрації 0,01 % жодних ознак агрегації, як і слід було очікувати, немає. При концентрації 0,1 % зміни при витримці зразків є, але досить незначні – дещо менші, ніж для типової поведінки з БСВНТ [149].

В цілому можна вважати, що отримані результати можуть слугувати як свого роду референтні калібрувальні криві, які дозволяють оцінити

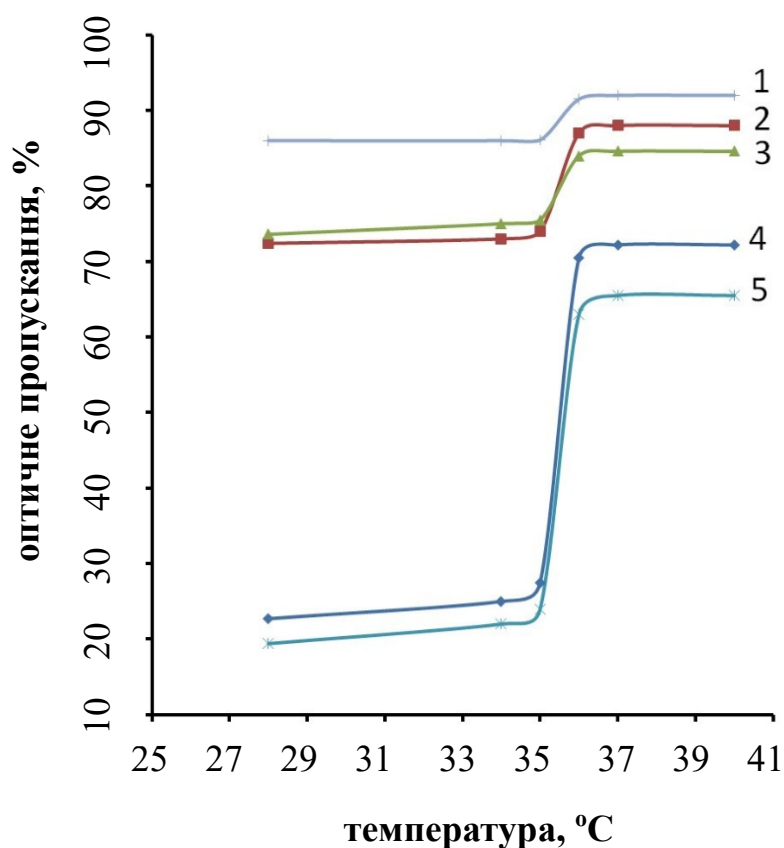


Рис. 3.9 Залежності оптичного пропускання від температури для ОСВНТ, диспергованих в РК–матриці 5СВ. Товщина комірки 50 мкм. 1 – 5СВ без ОСВНТ; 2 – 0,01 % ОСВНТ; 3 – 0,01 % ОСВНТ, через 6 год; 4 – 0,1 % ОСВНТ, через 6 год; 5 – 0,1 % ОСВНТ, без витримки

оптичну прозорість наноматеріалу на основі РК+ВНТ в залежності від типу ВНТ, їх вмісту в дисперсії, температури, товщини використовуваного шару (товщини комірки) тощо.

Останній з вказаних параметрів, а саме, товщина комірки, має велике значення для застосування розроблюваних наноматеріалів у реальних електрооптичних та оптоелектронних пристроях, оскільки прояви поверхневих ефектів у тонких комірках та погіршення однорідності рідкокристалічної текстури в товстих комірках можуть значною мірою впливати на вимірювані характеристики. Тому необхідним етапом оптимізації складу розроблюваних рідкокристалічних наноматеріалів є дослідження впливу товщини шару рідкого кристалу з диспергованими нанотрубками на оптичне пропускання.

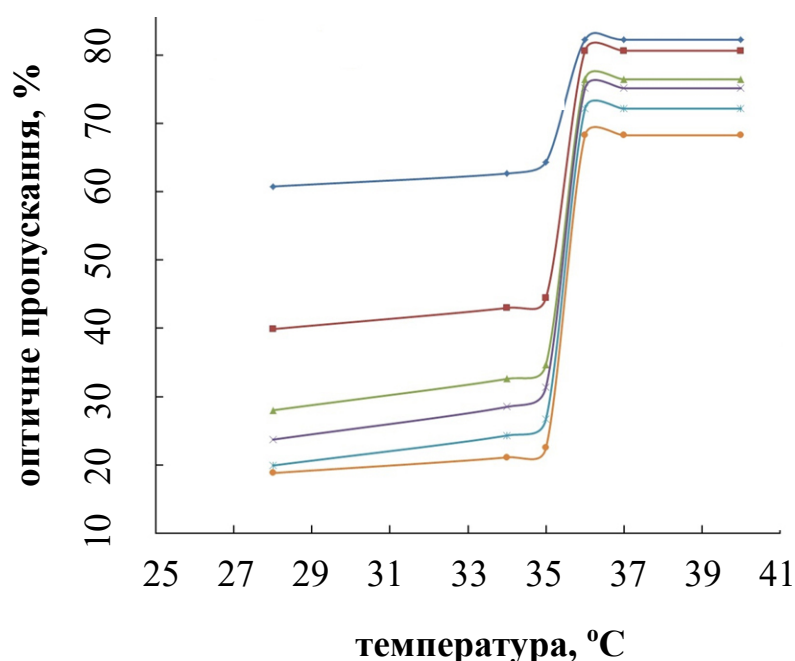


Рис. 3.10 Залежність оптичного пропускання від температури для нематичного рідкого кристалу 5СВ з диспергованими одностінковими вуглецевими нанотрубками (ОСВНТ). Концентрація нанотрбок – 0,1 %, товщина комірки від 8 мкм до 50 мкм (згори вниз)

Було проведено дослідження оптичного пропускання зразків 5СВ+0,1 % ВНТ для комірок з товщиною від 8 мкм до 50 мкм. Отримані результати наведено на Рис. 3.10 – 3.12 (одностінкові нанотрубки) та Рис. 3.13 – 3.15 (багатостінкові нанотрубки).

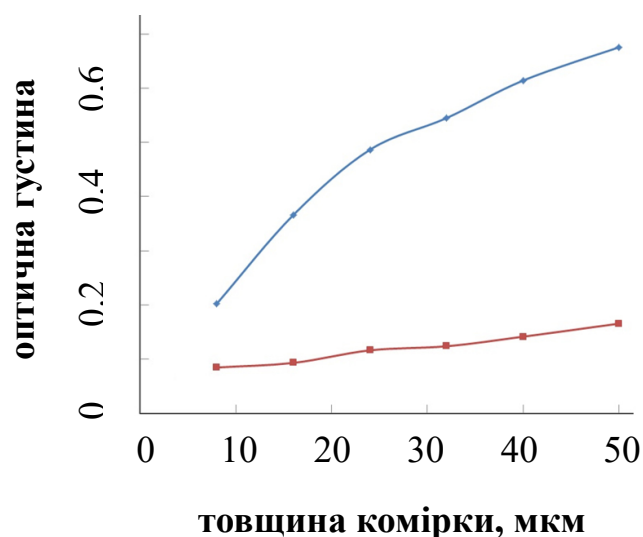


Рис. 3.11 Залежність оптичної густини від товщини комірки для дисперсій 5СВ + 0,1 % ОСВНТ. Верхня крива – нематична фаза (30°C), нижня крива – ізотропна фаза (40 °C)

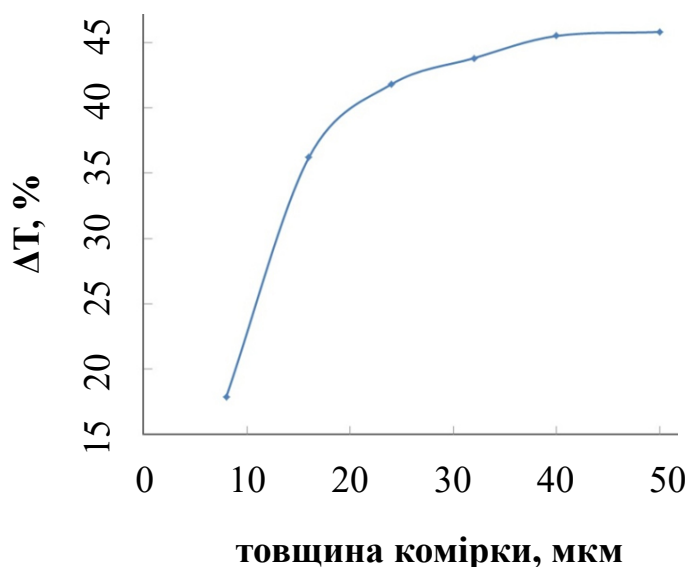


Рис. 3.12 Залежність стрибка оптичного пропускання при нематико – ізотропному переході від товщини комірки для дисперсій 5СВ + 0,1 % ОСВНТ

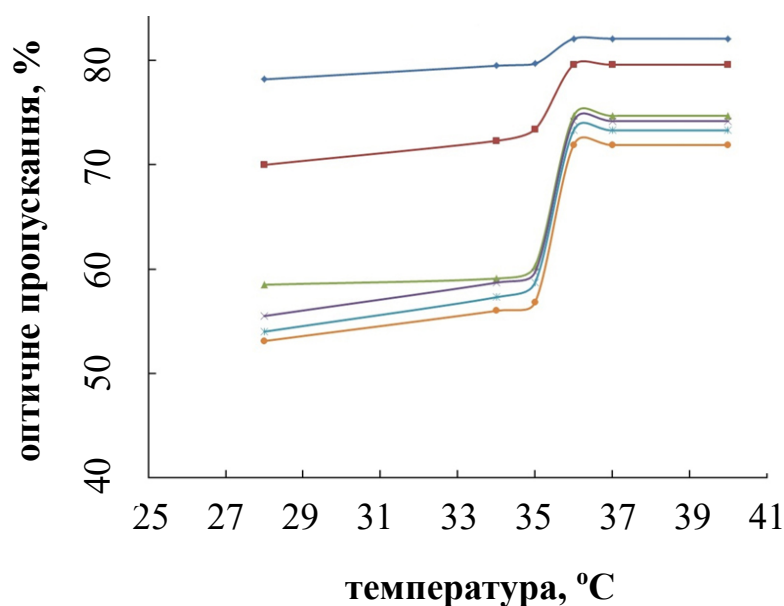


Рис. 3.13 Залежність оптичного пропускання від температури для нематичного рідкого кристалу 5CB з диспергованими багатостінковими вуглецевими нанотрубками (БСВНТ). Концентрація нанотрубок – 0,1 %, товщина комірки від 8 мкм до 50 мкм (згори вниз)

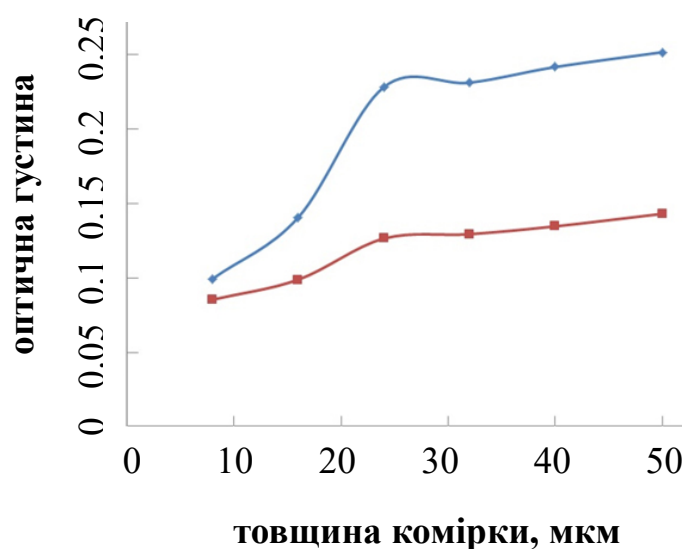


Рис. 3.14 Залежність оптичної густини від товщини комірки для дисперсій 5CB + 0,1 % БСВНТ. Верхня крива – нематична фаза (30 °C), нижня крива – ізотропна фаза (40 °C)

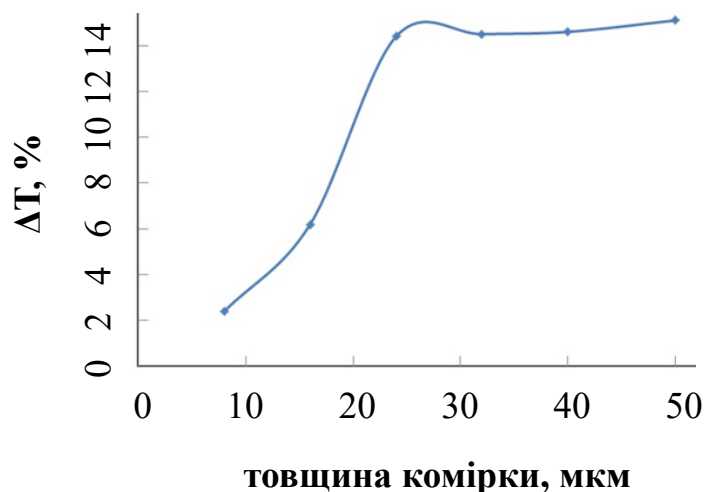


Рис. 3.15 Залежність стрибка оптичного пропускання при нематико–ізотропному переході від товщини комірки для дисперсій 5СВ + 0,1 % МСВНТ

Як можна побачити з отриманих результатів, товщина комірки у використаних межах не впливає на якісний характер змін оптичного пропускання. Оптична густина в нематичній фазі для ОСВНТ значно більше, ніж з БСВНТ; в ізотропній фазі істотної різниці не відзначається, тобто, спостережуваний ефект пов'язаний саме з наявністю в системі орієнтаційного впорядкування. Стрибок оптичного пропускання для БСВНТ істотно менший – це свідчить про те, що одностінкові нанотрубки впорядковуються в нематичній матриці краще. Оптична густина в ізотропній фазі змінюється з товщиною майже лінійно. Треба відзначити, що для малих товщин (8 мкм), а також для великих (50 мкм), можна помітити певні відхилення від лінійності, що особливо чітко видно для ОСВНТ. В межах типових товщин в межах від 10 до 50 мкм можна вважати, що і в цьому відношенні закон Бугера–Ламберта–Бера виконується, з достатньою для практичних потреб точністю.

Таким чином, сукупність отриманих даних можна вважати надійною базою для підбору оптимальних концентрацій ВНТ та комірок в конкретних умовах застосування.

3.2 Діелектричні властивості рідкокристалічних дисперсій одностінкових вуглецевих нанотрубок

Як і в дослідженнях оптичного пропускання (розділ 2.1), використовували нематичний РК 5СВ з диспергованими вуглецевими нанотрубками – одностінковими (ОСВНТ) і багатостінковими (БСВНТ). Оскільки головним завданням було визначення особливостей поведінки ОСВНТ та БСВНТ у різних частотних діапазонах, використовували базову концентрацію 0,1%. Дослідження проводили в комірці з планарними граничними умовами, і таким чином вимірювали поперечні (перпендикулярні) компоненти комплексної діелектричної проникності ε'_{\perp} та ε''_{\perp} . Частотні залежності реальної компоненти діелектричної проникності ε'_{\perp} дозволяють визначити амплітуду дисперсії $\Delta\varepsilon$ або, як її ще називають, глибину дисперсії. В англійській літературі її називають "dielectric strength" [150]. На Рис. 3.16 показано вигляд частотної залежності реальної компоненти діелектричної проникності та метод визначення глибини дисперсії.

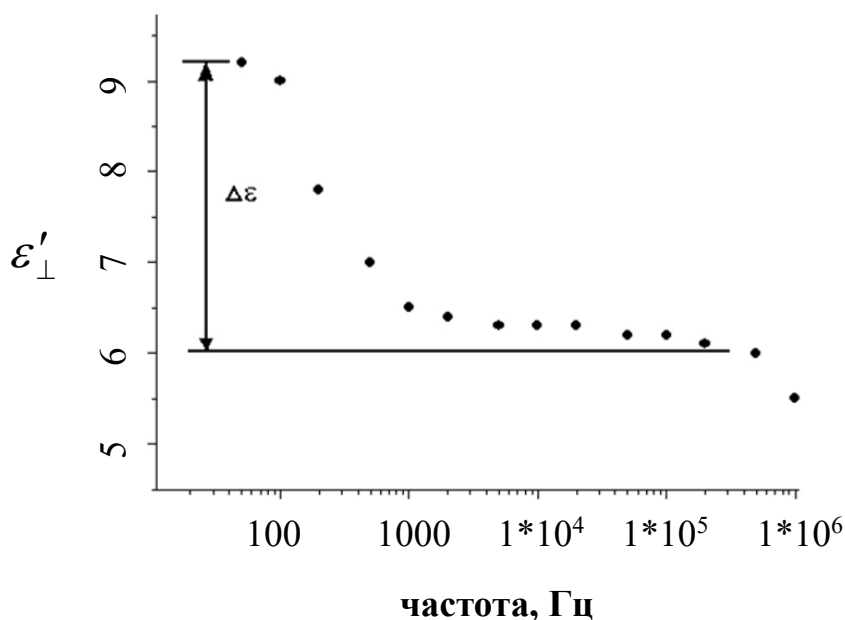


Рис. 3.16 Частотна залежність реальної компоненти діелектричної проникності нематика 5СВ.

Величини амплітуди дисперсії для нематика та нанокompозитів на його основі мають такі значення: $\Delta\varepsilon = 3,1$ (5ЦБ), $\Delta\varepsilon = 204$ (5СВ+0,1 % БСВНТ), $\Delta\varepsilon = 548$ (5СВ+0,1 % ОСВНТ).

На Рис. 3.17 представлено результати вимірювань ε'_{\perp} для 5СВ і нанокompозиті. Чітко видно, що відмінності у величинах $\Delta\varepsilon$ визначаються змінами в низькочастотній області спектра. Відомо, що зростання ε'_{\perp} на низьких частотах визначається рухом іонів поблизу поверхні. Для чистого 5СВ рух іонів відбувається поблизу електродів комірки, а для композитів додається ще рух поблизу поверхні нанотрубок, що збільшує ε'_{\perp} на низьких частотах.

У високочастотній області спектра величини ε'_{\perp} відрізняються неістотно, бо саме в низькочастотній області відіграють роль поверхневі ефекти. При цьому діелектрична проникність на низьких частотах в композитах з одностінковими нанотрубками істотно вища в порівнянні з багатостінковими. Це зрозуміло, бо питома поверхня ОСВНТ значно більше, ніж БСВНТ, при однаковій кількості матеріалу нанотрубок в системі (однаковій концентрації). Це повністю узгоджується з результатами досліджень оптичного пропускання – оптична густина (ефективний коефіцієнт екстинкції) істотно більше для ОСВНТ – з тієї ж самої причини, а саме, більшої питомої поверхні.

Частотні залежності уявних компонент комплексної діелектричної проникності ε''_{\perp} дозволяють визначити частоти, пов'язані з релаксаційними процесами в композитах. Такі залежності для досліджених композитів представлено на Рис. 3.18 Для композитів з обома типами вуглецевих нанотрубок виявлено частоти, пов'язані з коливальними рухами нанотрубок.

В композиті з БСВНТ виявлено релаксацію з частотою 3 кГц, з ОСВНТ – 15 кГц, в чистому 5СВ – 8 МГц. Таке утруднення коливальних

рухів виглядає вповні закономірним.

Далі природно було застосувати метод діелектричної спектроскопії також і до дослідження процесів агрегації. Як було показано вище, чутливість цього методу до нанотрубок особливо висока в низькочастотній області. Для нашої конкретної установки найбільша чутливість виявлена на частоті 100 Гц.

Вимірювання проводили в комірках товщиною 20 мкм з планарними граничними умовами, тобто визначали ε'_{\perp} та ε''_{\perp} . Площа електродів складала 0,25 см². Для вимірювань діелектричної проникності використовували синусоїдальну напругу амплітудою 1В. Температура зразків була 27 °С. Результати вимірювань ε'_{\perp} наведено на Рис. 3.19

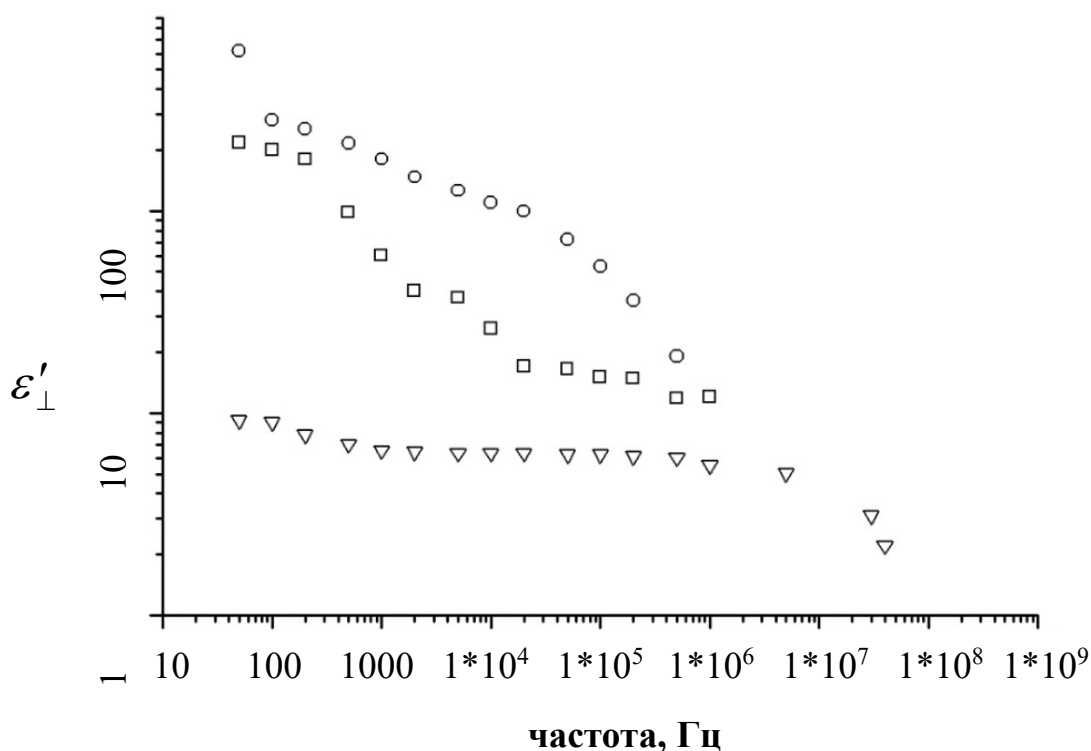


Рис. 3.17 Частотні залежності ε'_{\perp} для 5СВ та нанокompозитів з ВНТ:

\circ – одностінкові нанотрубки, \square – багатостінкові нанотрубки, ∇ – 5СВ

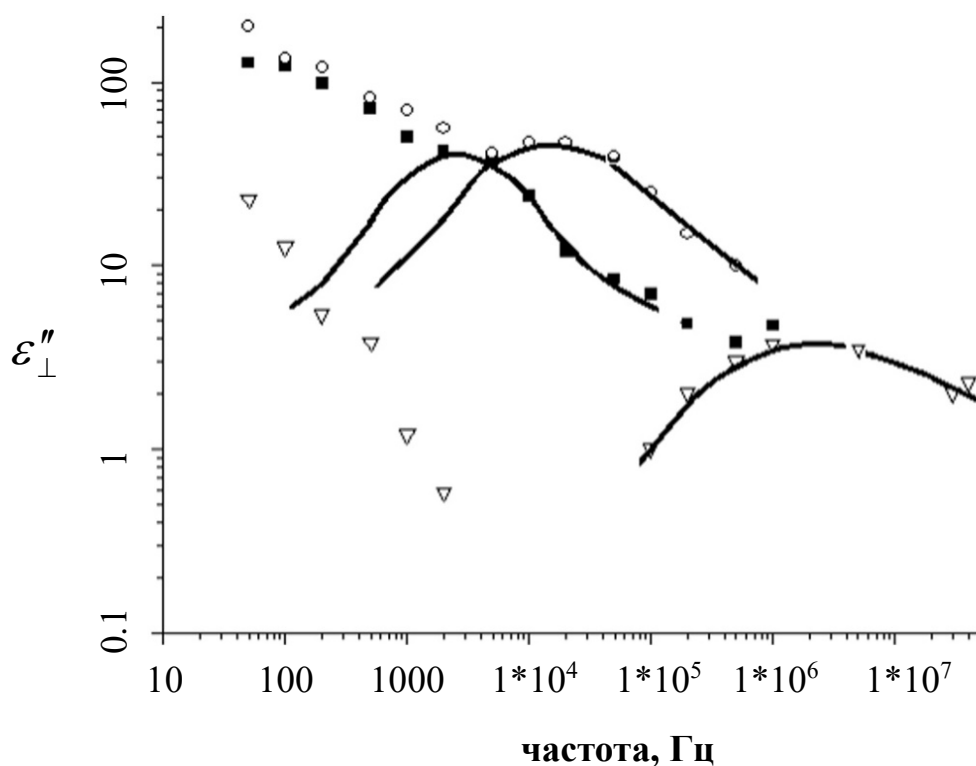


Рис. 3.18 Частотні залежності уявної компоненти діелектричної проникності композитів 5CB+ВНТ: \circ – одностінкові нанотрубки, \blacksquare – багатостінкові нанотрубки, ∇ – чистий 5CB

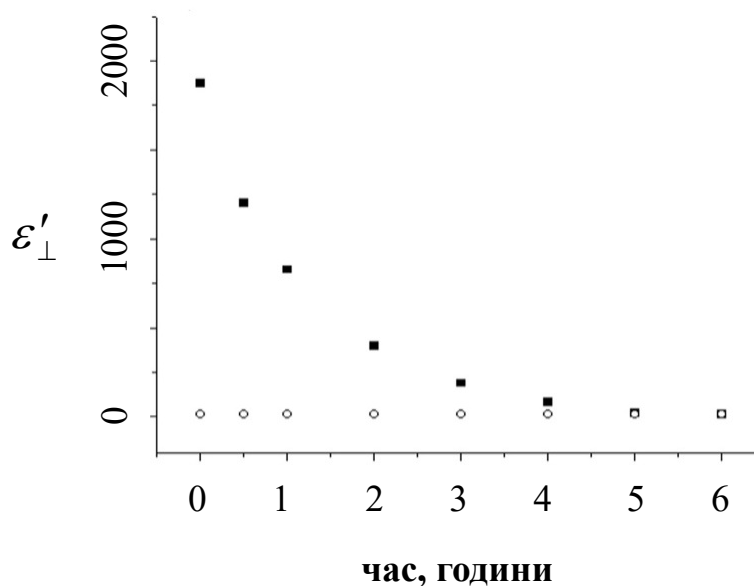


Рис. 3.19 Залежність реальної компоненти діелектричної проникності від часу витримки (інкубації) композитів: \blacksquare – 5CB+0,1 % БСВНТ, \circ – 5CB+ 0,01 % БСВНТ

Як можна бачити, для композиту з більшою концентрацією ВНТ спостерігається експоненційне зменшення діелектричної проникності, пов'язане з процесами агрегації. Для чистого 5СВ при 100 Гц $\varepsilon'_{\perp} = 9,2$. Для композита 5СВ+0,1 % БСВНТ після шести годин інкубації $\varepsilon'_{\perp} = 12$. Для композита 5СВ+0,01 % БСВНТ значення $\varepsilon'_{\perp} = 14,5$ залишається незмінним в межах 6 годин інкубації композита.

Для зручності на Рис. 3.20 дані наведено в логарифмічному масштабі.

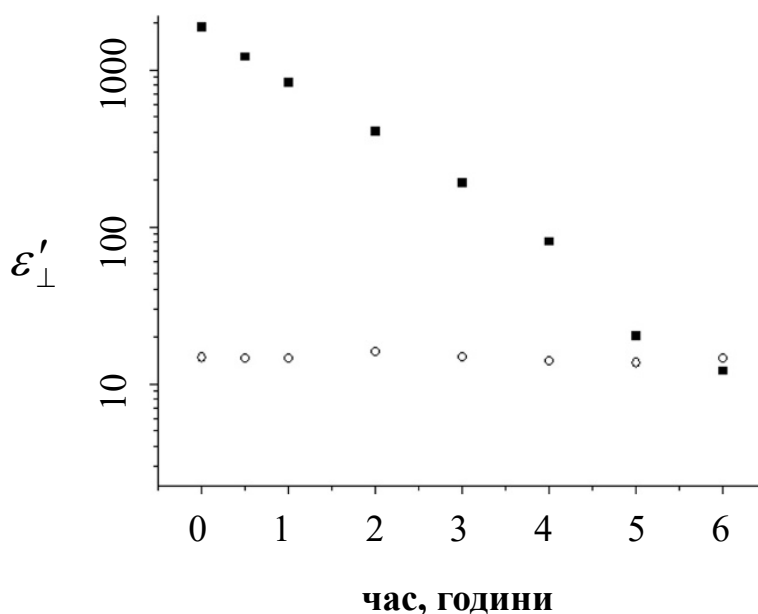


Рис. 3.20 Залежність реальної компоненти діелектричної проникності від часу витримки (інкубації) композитів: ■ – 5СВ + 0,1 % БСВНТ, ○ – 5СВ + 0,01 % БСВНТ

Залежність уявної компоненти від часу інкубації показано на Рис. 3.21 Вона також чутлива до процесів агрегації, проте характер залежності відрізняється від ε'_{\perp} . Перші дві години ε''_{\perp} 5СВ + 0,1 % БСВНТ практично не змінюється. Вірогідно, утворювані агрегати ще занадто малі, і вони ще встигають обернутися за зовнішнім електричним полем. Після двох годин інкубації агрегати стають настільки масивними, що не

встигають орієнтуватися вздовж вектора напруженості електричного поля. Поглинання енергії електричного поля зменшується, і як наслідок – зменшується величина. Для чистого $5CB=12.6$. На 6 годину інкубації композита $5CB + 0,1\% БСВНТ=12.7$, тобто ці значення співпадають в межах похибки експерименту.

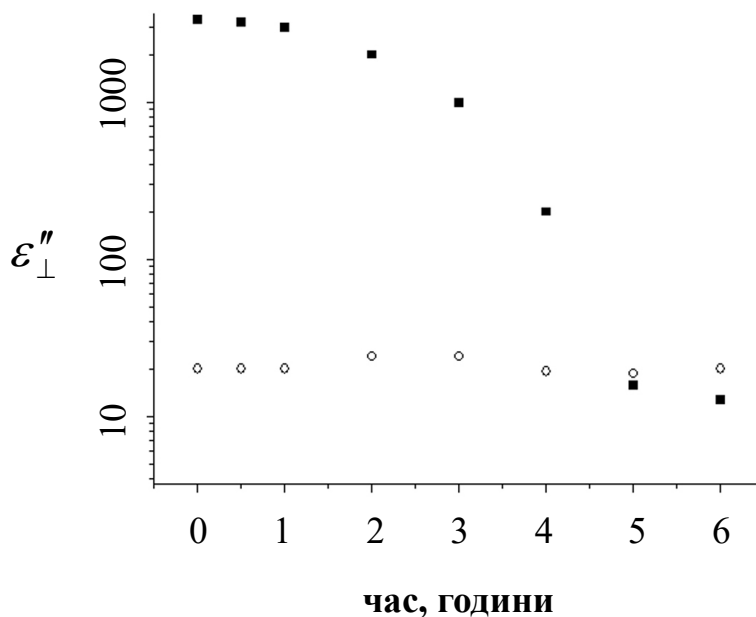


Рис. 3.21 Залежність уявної компоненти діелектричної проникності від часу витримки (інкубації) композитів: ■ – $5CB+0,1\% НТ$, ○ – $5CB+0,01\%$

Висновки до розділу 3

1. Вперше виявлено істотні відмінності між властивостями РК–суспензій одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок (ОСВНТ та БСВНТ).
2. Показано, що в нематичній фазі за однакової концентрації оптична густина суспензій ОСВНТ значно (в ~ 3 рази) вища, причому в ізотропній фазі залежності оптичної густини від концентрації обох типів ВНТ близькі та описуються законом Бугера–Ламберта–Бера.
3. Визначено оптимальний інтервал концентрацій ВНТ ($\leq 0,1\%$ мас.) для використання НРК суспензіях, без суттєвого впливу агрегації.

4. Показано, що завдяки більшій питомій поверхні ОСУНТ призводять до значно меншого оптичного пропускання за однакового масового вмісту, а також забезпечують зниження величин діелектричної проникності в низькочастотній області для рідких кристалів з відносно низьким питомим опором.
5. Визначено вплив товщини електрооптичної комірки, на оптичні властивості РК суспензій. Продемонстровано, що для електрооптичних досліджень систем НРК + ВНТ оптимальними товщинами комірок є 10–50 мкм.

Матеріал, викладений в цьому розділі, був опублікований в роботах [1], [8] [151], [152].

РОЗДІЛ 4

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОТОАКТИВНИХ ХОЛЕСТЕРИЧНИХ РК–СИСТЕМ ДОПОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ ТА ЛАПОНІТОМ

4.1 Вплив УФ–випромінювання на оптичне пропускання дисперсій ВНТ в нематичних і холестеричних РК–системах з фотоактивними компонентами

Для вивчення оптичних властивостей холестеричних РК систем, допованих наночастинками лапоніту та вуглецевими нанотрубками, були використані багатокомпонентні, фотоактивні РК матриці на основі ХРК суміші М5 та ЖК440. В композитних матеріалах такого типу вже було виявлено багато цікавих властивостей, перспективних для різноманітних застосувань в електротехніці, інженерії, оптиці, оптоелектроніці [153]. Головною перешкодою у розвитку таких матеріалів є досить висока тенденція до агрегації нанотрубок, диспергованих в рідких кристалах, і як результат низька стабільність у часі. Ця проблема розглядалася для різних типів РК–господарів як експериментально, так і теоретично [91]–[93]. Холестеричні РК, леговані наночастинками різних типів, включаючи ВНТ, привернули велику увагу завдяки своїм унікальним характеристикам, зумовленими, насамперед, анізотропією форми та фізичних властивостей як мезогенного середовища, так і ВНТ.

В літературі було відзначено помітне накопичення наночастинок (Au, CdSe) всередині холестеричних дисклінацій [154], [155]. Така поведінка може призвести до вивільнення енергії ядер і стабілізації суспензії.

Були відмічені суттєві зміни в структурі агрегатів ВНТ для холестеричних рідких кристалів [19], [94], [156], [157]. Наприклад дослідження дисперсій багатостінкових вуглецевих нанотрубок (0,1 мас.%) в РК матриці ХОК (холестерилOLEїлкарбонату, хіральний допант) + 5СВ

свідчить про кращу гомогенність ВНТ при високих концентраціях в холестеричній фазі у порівнянні з нематичною [156]. Хіральна добавка ХН (холестерил ноноат) до ROTN–403/015S (комерційні багатокомпонентні суміші нематичних РК з 0,1 мас.% ВНТ) показано, що вона має стабілізуючий ефект для ВНТ [157]. Однак введення більших обсягів ВНТ прискорює агрегацію і седиментацію. Показано, що додавання вуглецевих нанотрубок до РК матриці впливає на температури мезоморфних переходів і в'язкість ефірів холестерину [158].

В якості холестеричної складової, для наших досліджень, була взята суміш естерів холестерину М5, яка складалася на 65 % холестерилпеларгонату, 30 % холестерилформіату, 5 % холестерилбутірату та фотоактивний азокси нематик ЖК440 (бутил–4–метоксиазоксибензол + бутил–4–гексаноїлоксиазоксибензол в співвідношенні 2:1), який здатний змінювати конформацію молекул під дією УФ опромінення та переходити з транс форми в цис (Рис. 4.1).

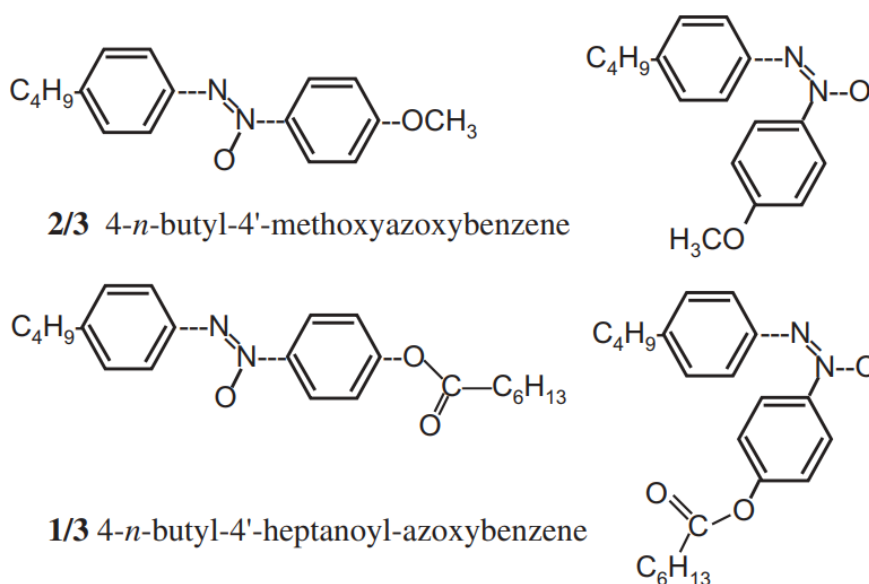


Рис. 4.1 Молекулярна структура молекул, що складають ЖК440. транс–ізомері (ліворуч), цис–ізомері (праворуч)

Проведені вимірювання оптичного пропускання та селективне відбиття (для ХРК систем) для РК+ВНТ дисперсій при різних температурах та концентраціях ВНТ в РК–матрицях різного складу. Ґрунтуючись на результатах розділу 3, для подальших досліджень, допантами, були обрані ОСВНТ.

Склад фінальної РК матриці: 25% з суміші ефірів холестерину М5 та на 75% з фотоактивного азокси нематику ЖК440. В більшості робіт по фотоелайнменту використовують азонематичні суміші, але оскільки нас цікавлять не поверхневі ефекти, а ефекти в об'ємі рідкого кристалу, то наш вибір зупинився на азокси нематику ЖК440. Основними критеріями підбору РК матриці слугували перш за все, його широка мезофаза, в яку потрапляє кімнатна температура, та гарна прозорість у видимому діапазоні спектру й поглинання в УФ. Рідкокристалічні дисперсії РК + ВНТ були отримані шляхом додавання відповідної маси ВНТ до РК матриці з подальшою обробкою ультразвуком(2–3 рази по 30 сек для запобігання подрібненню ВНТ), використовуючи ультразвуковий диспіргатор УЗД 22/44.

Для подальших досліджень був підібраний режим опромінення (Рис. 4.2), після чого були проведені вимірювання залежності оптичної густини від концентрації ОСВНТ для холестеричної матриці 25% М5 + 75% ЖК440 На Рис. 4.3 показана залежність оптичної густини D від концентрації C ОСВНТ до УФ–опромінення, після, а також після подальшого опромінення з використанням фільтру ЖС–10 (що стимулює молекули ЖК440 переходити з цис в транс форму) при різних температурах.

Отримані залежності мали істотно нелінійний характер, що суттєво відрізняє досліджені системи від описаних раніше 5СВ + ОСВНТ, для яких характерна досить гарна відповідність закону Бугера–Ламберта–Бера з

фактично лінійним зростанням оптичної густини з концентрацією нанотрубок [1].

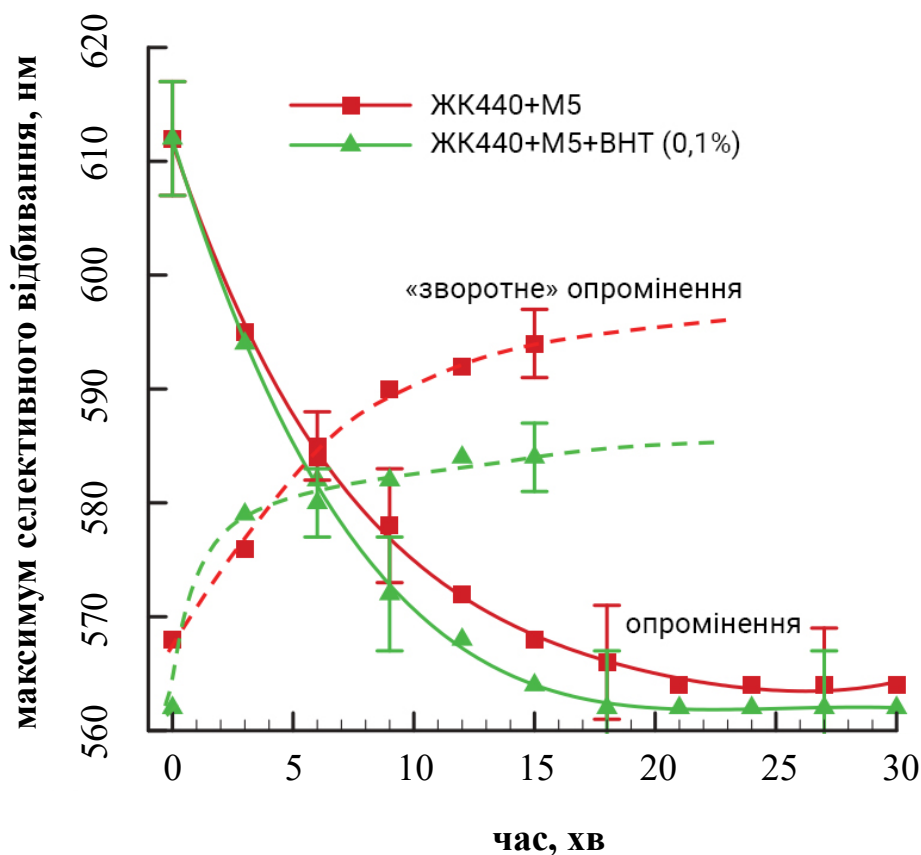


Рис. 4.2 Залежність довжина хвилі максимального селективного відбивання λ_m від часу прямого та зворотного УФ-опромінення в ХРК сумішах ЖК440 + М5 та ЖК + М5, легованих 0,1 % ВНТ. Температура становила $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Окрім того, після УФ-опромінення залежності $D(C)$ помітно змінювались в порівнянні з їх початковим виглядом, який, в свою чергу, значною мірою відновлювався після «зворотного» опромінення. Ці зміни природно пов'язати з наслідками *транс-цис* ізомеризації азокси-молекул ЖК440. Цікаво, що опромінення досліджуваної системи призвело до незначного зменшення оптичної густини D . Це зменшення може відображати часткове руйнування нематичного впорядкування внаслідок

процесу ізомеризації молекул ЖК440.

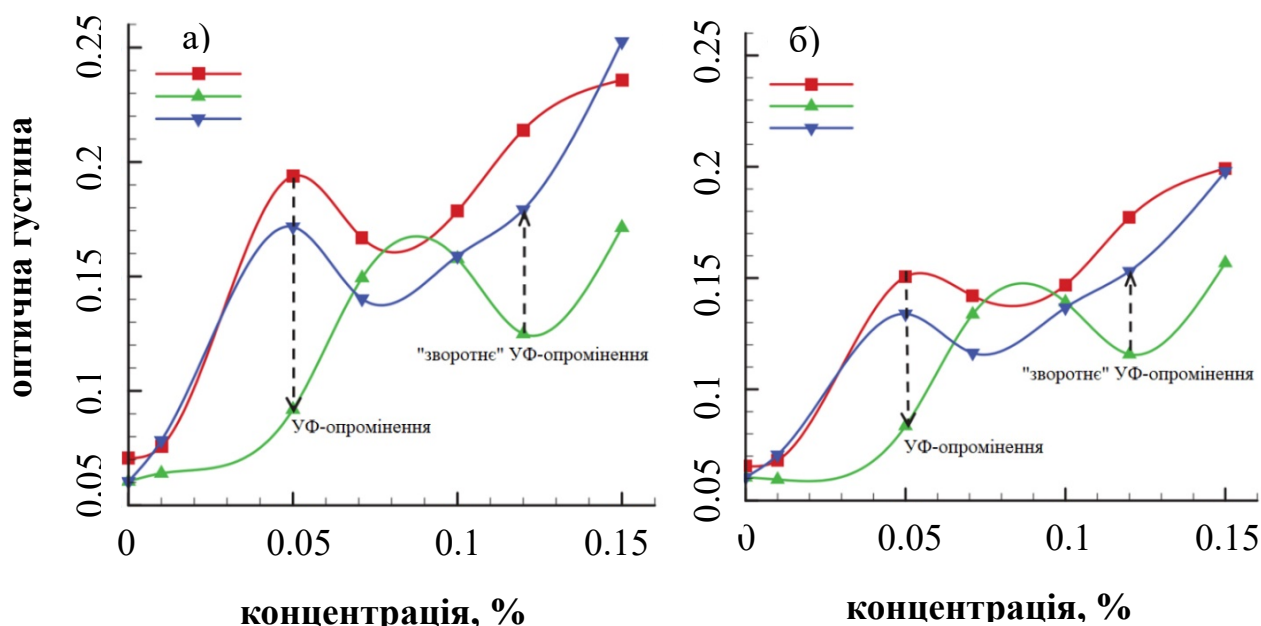


Рис. 4.3 Концентраційна залежність оптичної густини ХРК суспензії 25 % М5+75 % ЖК440 допованої ОСВНТ а) $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ б) $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Варто відзначити, що мінімум D зміщується від $\sim 0,08$ мас. % до $\sim 0,12$ мас. % в результаті транс–цис ізомеризації азокси–молекул і повертається у вихідне місцезнаходження внаслідок цис–транс ізомеризації після другого (зворотного) опромінення. Цей ефект є новим і до певної міри неочікуваним; його характер відтворювався в десятках експериментів, проведених при різних температурах з різними свіжовиготовленими суспензіями. Згідно з нашим початковим припущенням, це могло би бути пов'язаним з певними специфічними особливостями взаємодії азокси–молекул ЖК–440 з ВНТ (деякі особливості поведінки РК+ВНТ систем на основі РК з негативною діелектричною анізотропією було відзначено в [159]). Однак, заміна ЖК–440 на 5СВ в тих самих умовах вимірювання призвела до якісно схожої (хоча і менш чітко вираженої) поведінки (Рис. 4.4).

Більше того, навіть в суспензіях ОСВНТ в М5 (суміш естерів холестерину за відсутності нематичних компонентів) також можна помітити подібний мінімум на залежностях $D(C)$ (Рис. 4.4). Це означає, що особливості хімічної будови молекул, хоча і відіграють певну роль, не є істотною причиною такої якісно відмінної поведінки досліджуваних систем.

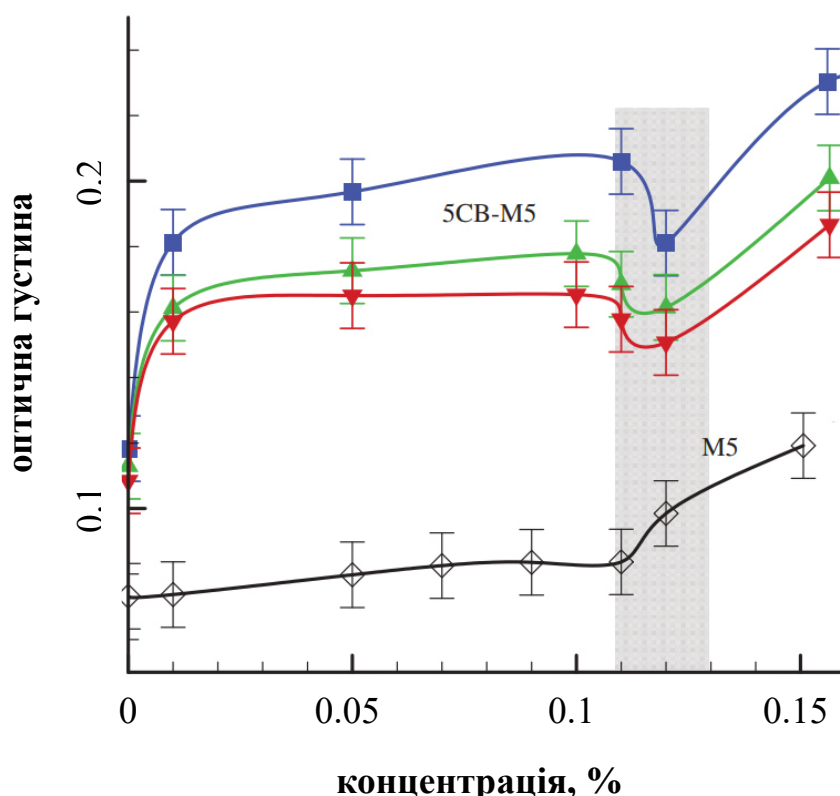


Рис. 4.4 Концентраційна залежність оптичної густини ХРК суспензії 25 % М5+75 % 5СВ та М5 допованої ОСВНТ (температури згори вниз 30 °С, 38 °С, 40 °С, 72 °С)

В іншому контрольному експерименті ми досліджували суто нематичні дисперсії ЖК-440 + ОСВНТ без холестеричних компонент (Рис. 4.5). Як до, так і після опромінення $D(C)$ залежність була монотонною, будучи по суті аналогічною системі 5СВ+ОСВНТ в [1]. (Рис. 4.4). Таким чином, єдиним джерелом віднайденого нами ефекту може

бути саме наявність в системі спірального закручування, тобто, ефект є специфічним для холестеричної мезофази.

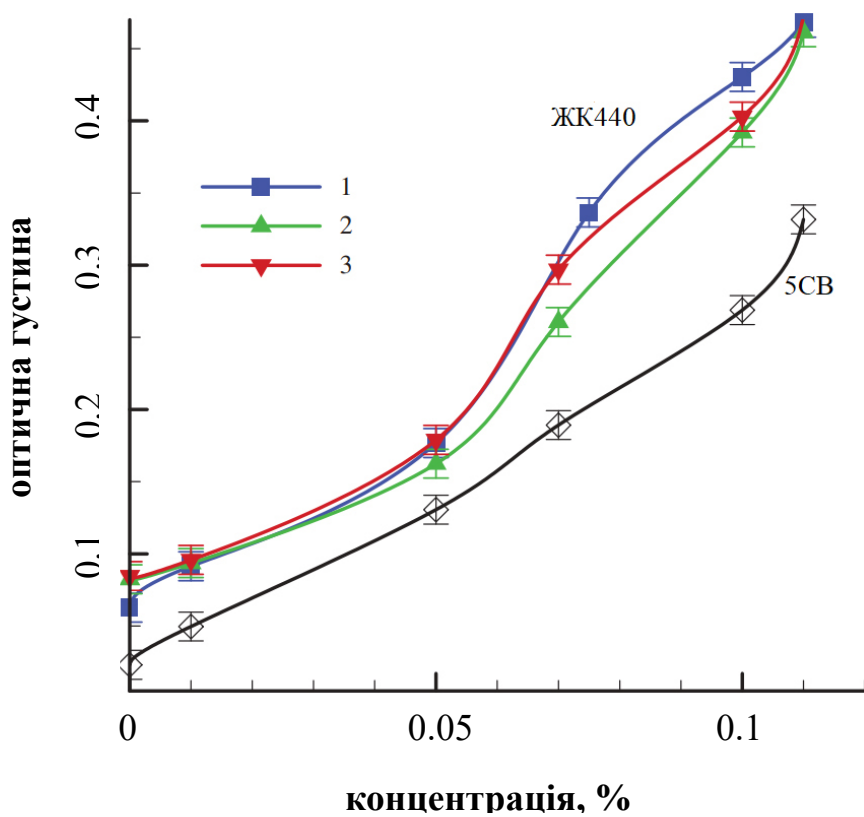


Рис. 4.5 Концентраційна залежність оптичної густини НРК суспензій 5СВ + ОСВНТ та М5 + ОСВНТ

Наступним кроком було з'ясування впливу саме спірального закручення системи. Тому було досліджено концентраційні залежності оптичної густини $D(C)$ у фотоактивній холестеричній суміші 25 % М5 + 75 % ЖК440 для холестеричної фази ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) та ізотропної ($T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Рис. 4.6). Цікаво, що в ізотропній фазі також спостерігався мінімум при $C \approx 0,08\text{ }%$, хоча він був досить дрібним.

Для кращого розуміння спостережуваної аномалії, були вивчені мікрофотографії РК суспензій 25 % М5 + 75 % ЖК440 допованих ОСВНТ. На Рис. 4.7 приведено мікрофотографії зразків матриці 25 % М5 + 75 % ЖК440 з концентраціями $C = 0,0\text{ }%$, $0,046\text{ }%$, $0,08\text{ }%$ та $0,11\text{ }%$ при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Зауважимо, що чистий ($C = 0\text{ }%$) ХРК має топологічні дефекти

(так звані «маслянисті борізки»), які притаманні РК цього класу. При додаванні ВНТ, їх агрегати були візуально помітні та спостерігалися значні візуальні зміни розміру агрегатів із збільшенням концентрації ВНТ.

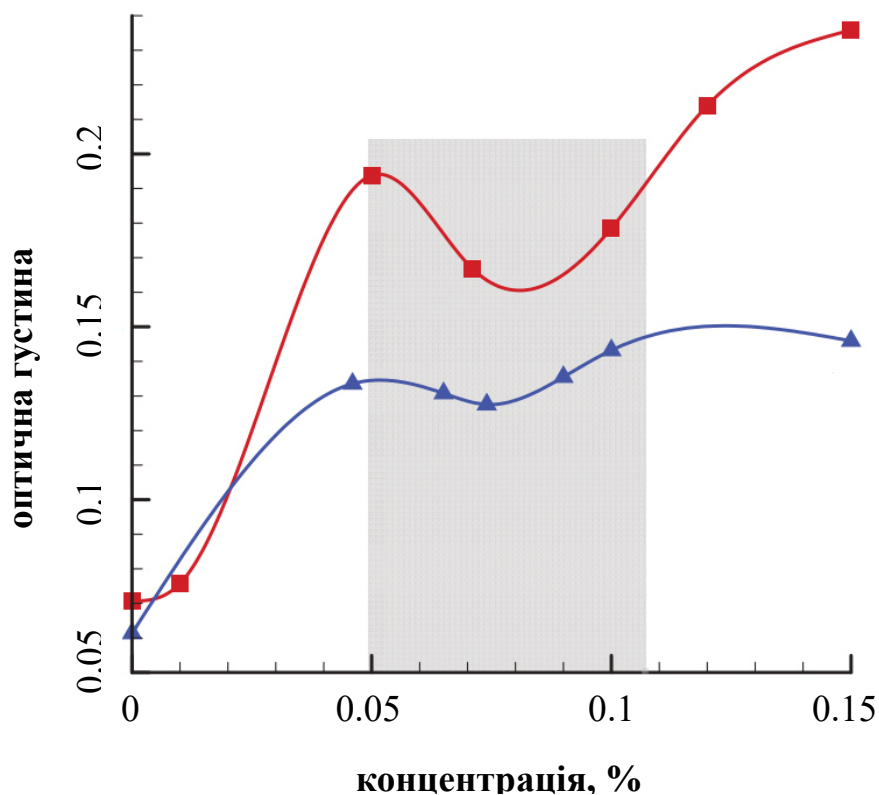


Рис. 4.6 Концентраційна залежність оптичної густини ХРК суспензії 25 % М5+75 % ЖК440 допованої ОСВНТ (верхня крива – ізотропна фаза $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, нижня – холестерична $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

При малих концентраціях ВНТ ($C = 0,046\%$) переважна локалізація наночастинок спостерігалася в вузлах маслянистих боріздки, що свідчить про існування великої кількості окремих розгалужених агрегатів. Це узгоджується з раніше повідомленими спостереженнями, що топологічні дефекти можуть бути ефективними пастками для різних типів наночастинок [154], [155], [160].

Результати кластерного аналізу мікрофотографій, отримані за допомогою алгоритму Хошен–Копільмана [161], представлені на Рис 4.8.

Тут різні кольори відповідають різним незв'язаним агрегатам, де світлі кластери – РК матриця, темні – ВНТ–агрегати.

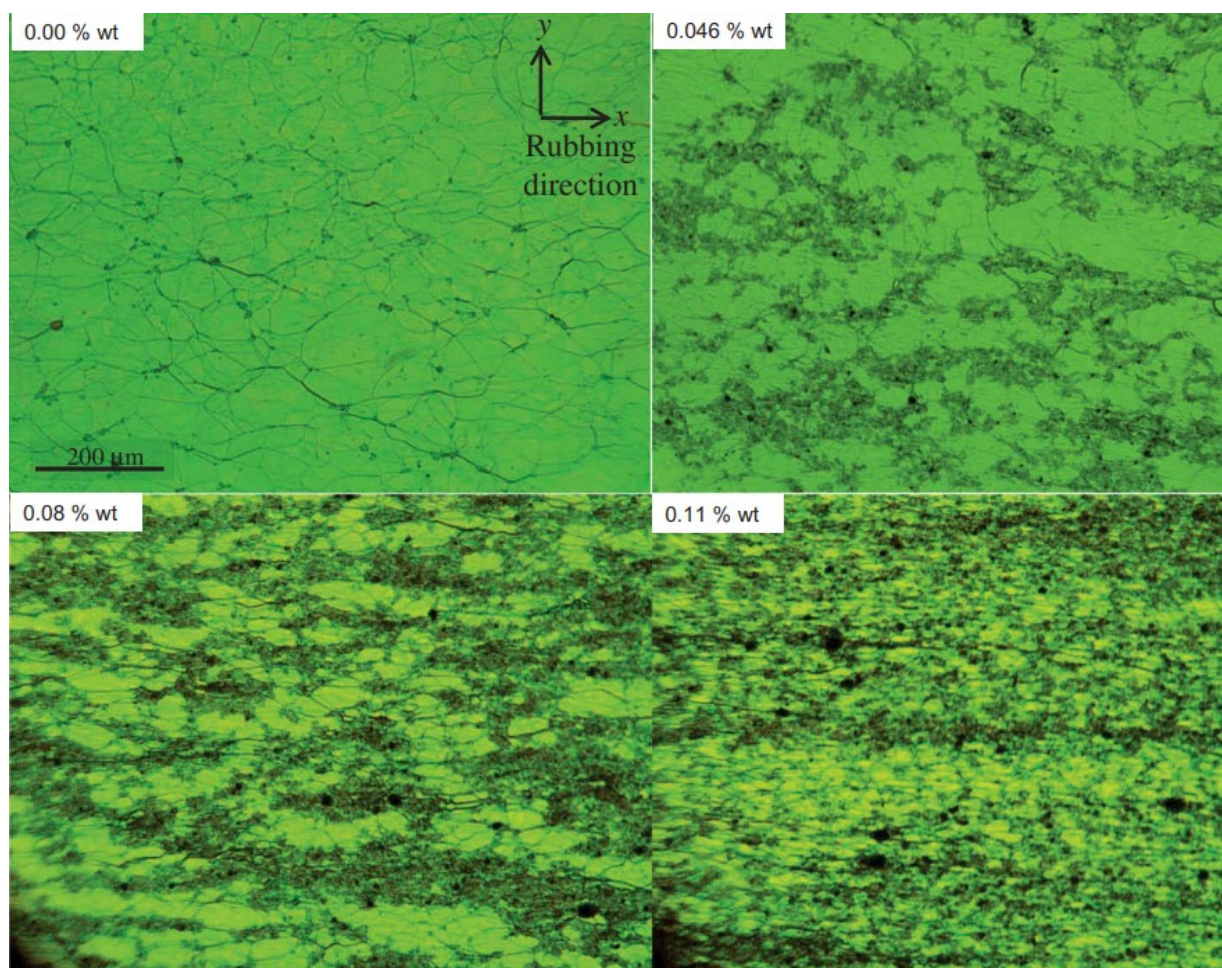


Рис. 4.7 Мікрофотографії РК матриці 25 % М5+75 % ЖК440 допованої ОСВНТ, концентрації ВНТ, $C = 0,0, 0,046, 0,08$ та $0,11$ %

Сукупність усіх отриманих результатів дала нам можливість побудувати модель утворення аномального мінімуму оптичної густини (Рис. 4.11). Одержані дані свідчать про наявність спільного впливу холестеричної матриці (фотоактивної холестеричної суміші 25% М5 + 75% ЖК440) і наявності ВНТ на рідкокристалічне впорядкування та утворення агрегатів ВНТ.

При малих концентраціях ($C \approx 0,01-0,05\%$) спостерігалась переважна локалізація ВНТ на дефектах холестеричної текстури, що підтверджує можливість топологічних дефектів ХРК слугувати в якості ефективних

пасток для ВНТ. При подальшому збільшенні концентрації спостерігалися суттєві зміни розміру агрегатів. У той же час спостерігалось подавлення

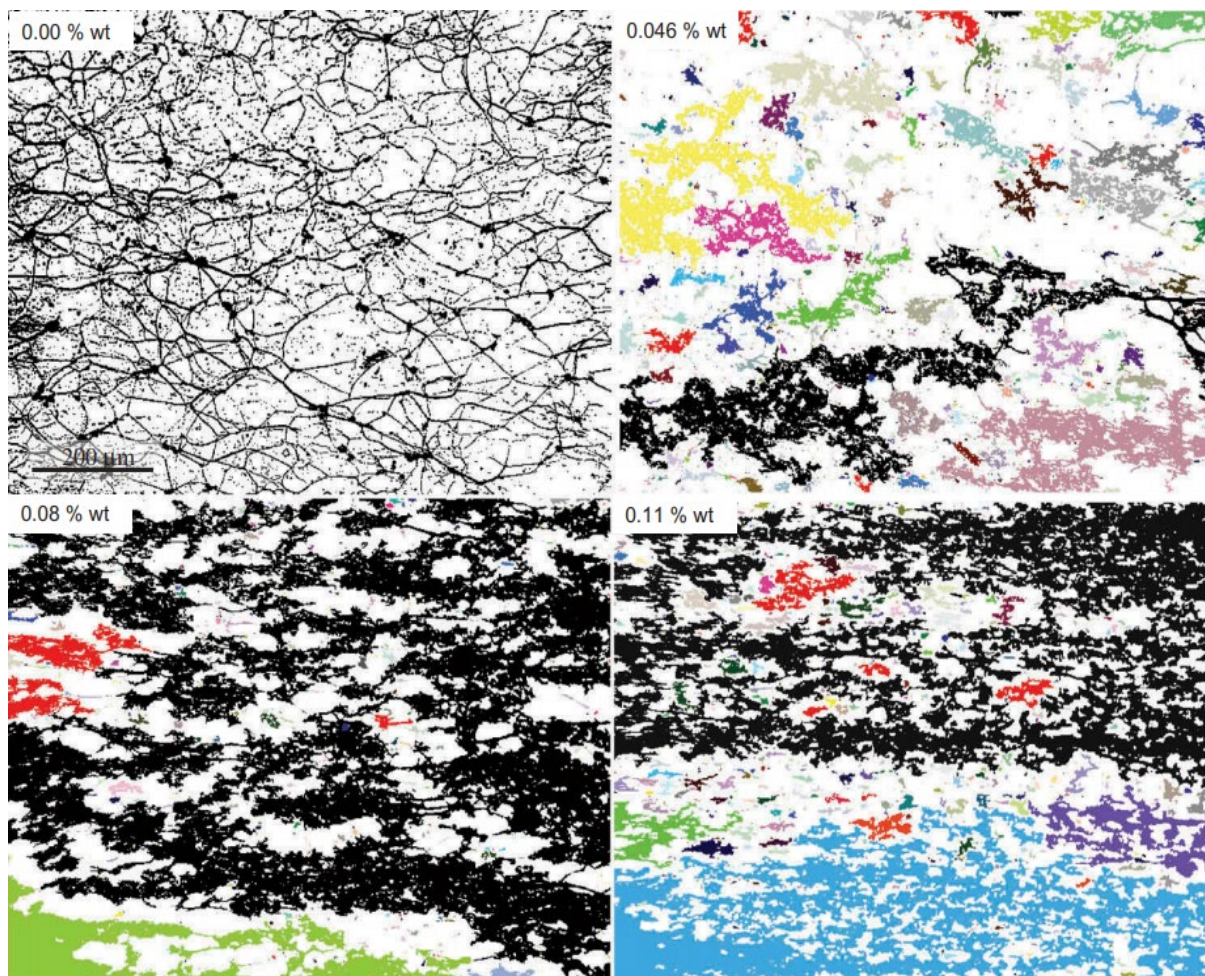


Рис. 4.8 Результати кластерного аналізу за допомогою алгоритму Хошен–Копельмана [161]. мікрофотографій РК матриці 25% М5+75% ЖК440 допованої ОСВНТ, концентрації ВНТ, $C = 0,0, 0,046, 0,08$ та $0,11\%$. Різна інтенсивність сірого відповідає різним кластерам дефектів ($C = 0\%$) та ВНТ ($C > 0\%$).

мережі маслянистих боріздок. Дані про короткохвильові зсуви максимуму селективного відбивання λ_{\max} (Рис. 4.9) свідчать також про ослаблення РК–упорядкування в РК матриці за наявності невеликої кількості ВНТ. Для більшої точності визначення λ_{\max} , цей параметр визначався не по максимуму, а по середині смуги селективного відбивання (Рис. 4.10). При проміжних концентраціях ВНТ ($C \approx 0,05–0,08\%$), аномальну

концентраційну поведінку оптичної густини $D(C)$ можна пояснити наявністю структурного переходу з розгалужених агрегатів з високою анізотропією форми (орієнтованих уздовж орієнтанту оптичної комірки) до компактних агрегатів з більш щільною упаковки (Рис. 4.11).

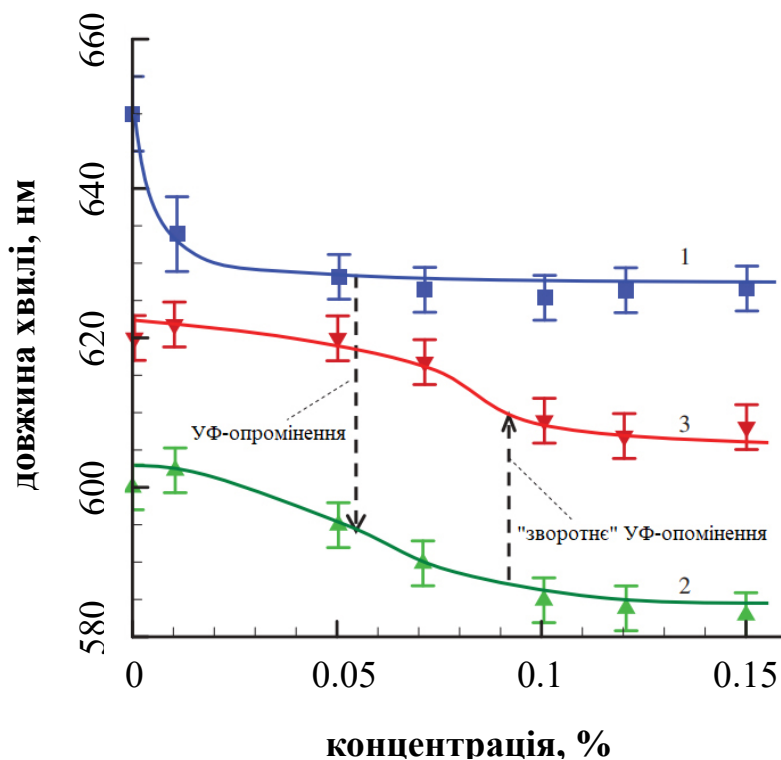


Рис. 4.9 Залежність довжини хвилі максимуму селективного відбивання λ_{\max} від концентрації ВНТ, РК матриці 25 % М5+75 % ЖК440 до УФ-опромінення (1), після УФ-опромінення (2), після подальшого після «зворотного» УФ-опромінення (3). температура становила $T = 40^\circ\text{C}$

Утворення компактних агрегатів при високій концентрації ВНТ може відображати посилення Ван-дер-Вальсових взаємодій між ВНТ. Роль холестеричної матриці та наявність топологічних дефектів у формуванні розгалужених агрегатів є домінуючою, оскільки цього ефекту не було помітно в чистих нематичних РК (ЖК440 та 5СВ).

Ослаблення РК-впорядкування після УФ-опромінення (внаслідок переходу до цис-форми азокси молекул ЖК440) призвело до зміщення

структурного переходу в зону більш високих концентрацій ВНТ ($\approx 0,08-0,12\%$). Разом з тим можна очікувати наявності високої анізотропії

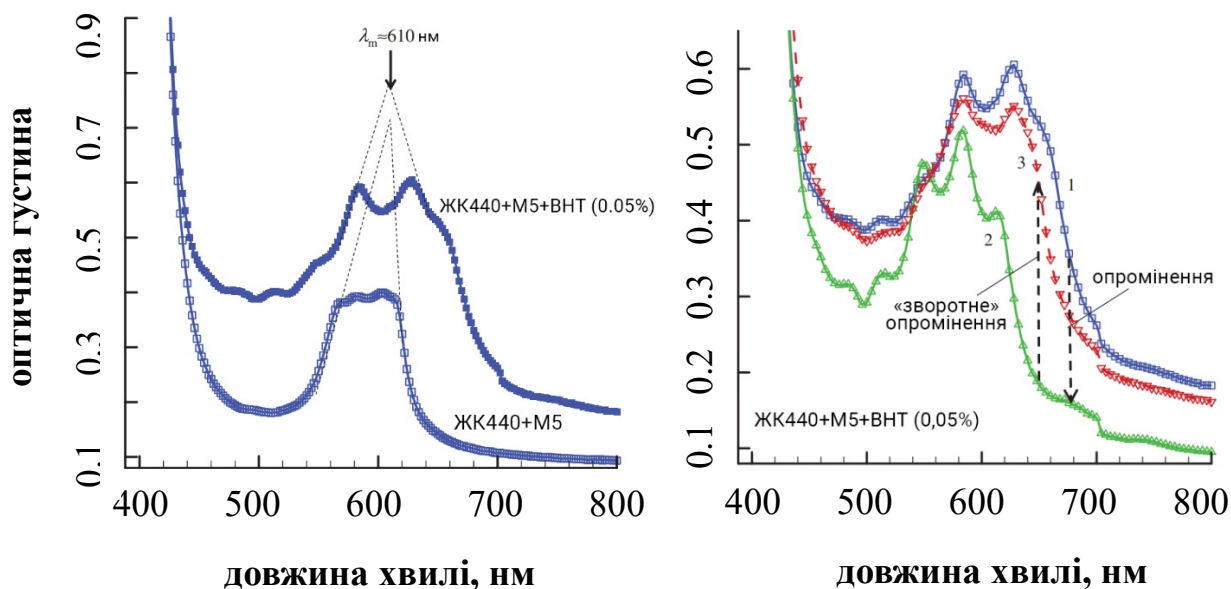


Рис. 4.10 Спектри оптичної густини для систем 25% М5+75% ЖК440 та 25 % М5+75 % ЖК440 з ВНТ. а) без опромінення, б) до УФ–опромінення (1), після УФ–опромінення (2), після подальшого після «зворотного» УФ–опромінення (3)

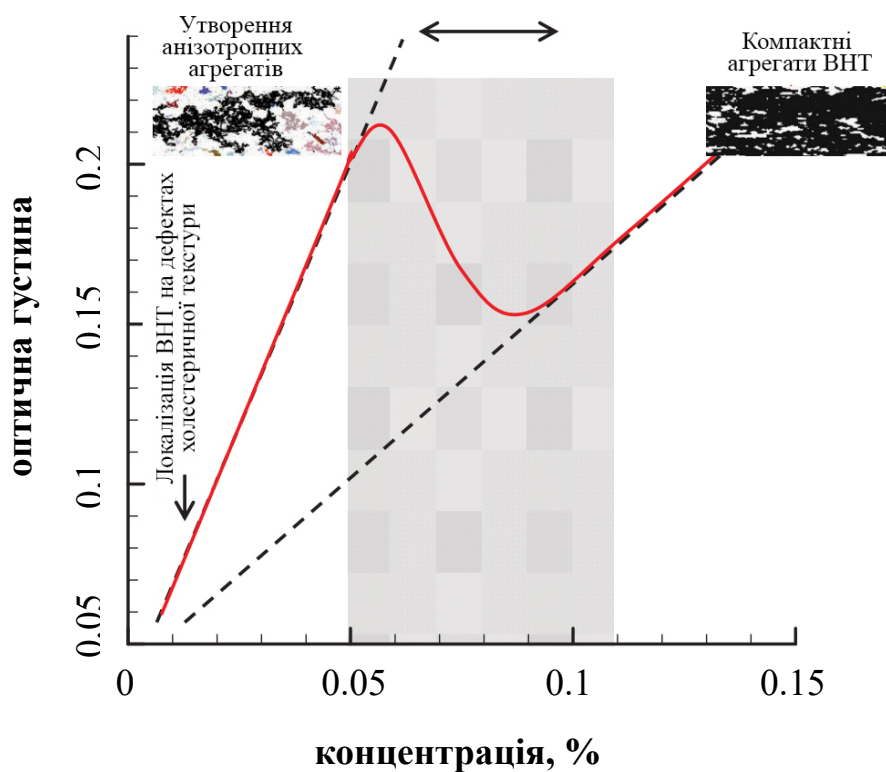


Рис. 4.11 Модель утворення аномального мінімуму оптичної густини в системах ХРК+ВНТ

в площині РК–елементів сендвіч–типу за рахунок утворення компактних агрегатів. Таким чином, такі суспензії ВНТ у фотоактивних холестеричних суміш ЖК440 + М5 можуть поєднувати оптичні властивості фотоактивних холестериків та електрофізичні властивості (наприклад, висока анізотропна провідність) систем РК + ВНТ, що дає можливість застосування в оптоелектронних пристроях.

4.2 Оптичні властивості нематичних та холестеричних рідких кристалів, допованих органо–модифікованими дисками лапоніту

На цьому етапі роботи були досліджено нематичні (5СВ) та холестеричні (суміш 5СВ з хіральною М5) РК, доповані органо–модифікованими неорганічними наночастинками лапоніту (ЛПТ) для вивчення відтворюваності віднайденого ефекту для наночастинок іншої природи, відмінної від стержнеподібних вуглецевих нанотрубок.

З літератури відомо, що РК колоїдні системи являють собою суспензії нано– або мікрочастинок у рідких кристалах [162], [163]. В результаті взаємодії допантів з РК середовищем, для таких колоїдів очікується: частинки можуть порушити дальній орієнтаційний порядок всередині РК–середовища, тоді як РК–господар може впливати на організацію всередині підсистеми дисперсних частинок. Суспензії ВНТ [153], [164], [165], диски глини [142] та частинки іншого походження [166] в різних РК–середовищах були широко вивчені. Ці функціональні матеріали продемонстрували відмінні оптичні та електрооптичні характеристики, які можуть бути корисними для застосування в дисплеях, оптоелектронних та пристроях пам'яті. В останні роки великий інтерес викликали РК–колоїди на базі дисків глини (природний монтморилоніт (МТ) та синтетичний лапоніт) [167], [168]. Ці частинки мають товщину дисків приблизно 1 нм і

діаметр 500–2000 нм для МТ та 25 нм для ЛПТ. Первинні диски МТ або ЛПТ мають високий негативний поверхневий заряд, який врівноважується позитивним зарядом змінних іонів натрію, що знаходяться в прошарку. Вони практично не диспергуються в органічних середовищах. Однак покриття цих дисків з поверхнево–активною речовиною, що стабілізує шар (органічна модифікація) дозволяє отримати РК–колоїди з доброю дисперсністю та довгостроковою стабільністю середовищ [169]. Малокутове рентгенівське розсіювання показало, що органічно модифіковані диски МТ та ЛПТ можуть добре розшаруватися у нематичному рідкому кристалі 5СВ [170], [171]. Також повідомлялося про декілька робіт, щодо можливості привабливого застосування колоїдів РК на основі глинистих дисків [172]–[174]. Зворотні ефекти електрооптичної пам'яті спостерігались у РК легованих наночастинками МТ [172]. Ефект розширення діапазону блакитної фази (в два рази), спостерігався при додаванні ЛПТ до ХРК СЕ8 [173]. Диски ЛПТ застосовували для стабілізації суспензій вуглецевих нанотрубок (ВНТ) у рідкому кристалічному середовищі [174]. Було продемонстровано, що диски ЛПТ оточують ВНТ і перешкоджають їх агрегації.

Саме тому, для подальших досліджень були обрані наночастинки ЛПТ. Органо–модифікований лапоніт (Rockwood Additive Ltd., Великобританія), що використовувався в рамках роботи є синтетичним гекторитом і являє собою розбухаючу шарувату речовину структурного типу 2:1 з молекулярною формулою $\text{Na}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,4})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$. У сухому стані він являє собою білий порошок, у якому дископодібні частинки упаковані в стопки. Товщина і діаметр цих дисків складають близько 1 нм і 25–30 нм відповідно [175]. Питома площа поверхні та питома густина частинок складають $S \approx 370 \text{ м}^2/\text{г}$ (визначається вимірюванням адсорбції азоту) [176] та $\rho_l \approx 2650 \text{ г}/\text{см}^3$ [40], відповідно. Кожен шар складається з двох тетраедричних шарів кремнезему, між якими знаходиться один

октаедричний магнєзійєвий шар. Край частинки містить переважно групи MgOH з октаедричних магнєзитових шарів, а їх позитивний поверхневий заряд нижче в кислому середовищі. Концентрація негативних зарядів на одиницю ваги ЛПТ, що визначається як катіонообмінна здатність, дорівнює $CEC \approx 0,75 \cdot 10^{-3}$ екв / г [177]. Це відповідає поверхневій густині заряду окремого диска $q \approx 0,4$ е /од комірки.

Диски оригінального ЛПТ були модифіковані в результаті реакцій іонообміну з ЦТАБ ($C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3Br$, Флука, Німеччина) з чистотою 99,5%. ЦТАБ має молярну масу $M_s = 364,45$ г / моль, довжину молекул 2,33 нм, і критичну концентрацію міцели (ККМ) в воді ≈ 1 мМ (0,0364 мас. %) [178].

У водній суспензії поверхнєве покриття ЛПТ адсорбується ЦТАБ (частка ЛПТ–поверхні, покритої молекулами ЦТАБ) з точки зору катіонообмінної здатності, F_{CEC} можна оцінити як.

$$F_{CEC} = (CEC \times M_s)^{-1} C_s / C_l = 3.66 C_s / C_l \quad (4.1)$$

На початковій стадії водний розчин ЦТАБ (0,55 мас. %) і водний розчин суспензії L (2% мас.) готували при фіксованому рН=10. Суміші були оброблені ультразвуком протягом 10 хв за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД 22/44 на частоті 22 кГц та вихідної потужності 150 Вт. Щоб запобігти перегріванню ультразвуком, процедуру проводили в водяній бані, і температура ніколи не перевищувала 30°C. Потім розчин ЦТАБ поступово по краплях додавали до суспензії ЛПТ і остаточну суспензію знову обробляли ультразвуком протягом 10 хв. Покриття поверхні молекулами ЦТАБ у кінцевій суспензії було $F_{CEC} \approx 2$. Потім суспензії розділили на дві частини і перемішували протягом 6 годин при $T = 293$ К («холодний» зразок, ЛПТ_х) і $T = 353$ К («гарячий» зразок, ЛПТ_г). Після температурної інкубації суспензії фільтрували за допомогою воронки

дискового фільтра і центрифугували. Нарешті, отримані зразки ЛПТ_x та ЛПТ_г сушили ліофілізацією (протягом 20 годин) для збереження їх дисперсійної здатності в органічних середовищах.

На Рис. 4.12 представлені результати ДСК досліджень чистої РК-матриці 5CB та суспензій 5CB + ЛПТ_x, 5CB + ЛПТ_г з концентрацією 3%, в режимах нагрівання та охолодження. Зміни між режими нагрівання (а) та охолодження (б) відображають гістерезис. Типовий гістерезис для 5CB при нематико-ізотропному переході, T_{HI} Спостерігали $\approx 35,6$ °C (нагрівання) та $35,25$ °C (охолодження), що відповідає раніше повідомленим даним [179], [180].

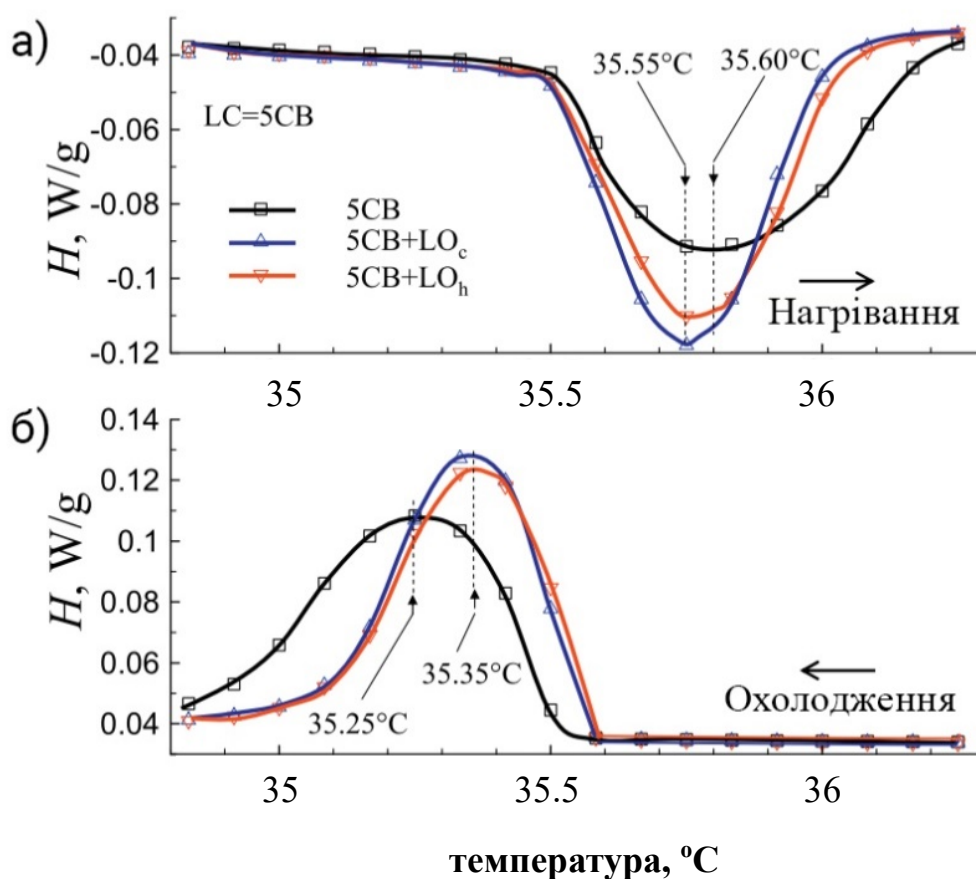


Рис. 4.12 Термограми диференціальної скануючої калориметрії для нематичного рідкого кристалу 5CB та суспензій 5CB + ЛПТ_x, 5CB + ЛПТ_г

Подібну поведінку спостерігали також для суспензій 5СВ + ЛПТ_х, 5СВ + ЛПТ_г. Вплив допantu на позиції температурних піків був досить незначним ($\approx 0,05\text{--}0,1$ °С), але чітко вираженим. Крім того, допування 5СВ привело до помітного звуження піків як для зразків ЛПТ_х, так і для ЛПТ_г, які можуть відображати підвищення локального впорядкування молекул РК поблизу дисків ЛПТ. Ефекти ЛПТ_х були сильнішими, що можна пояснити вищим ступенем відшарування дисків. В цілому ефекти впливу ЛПТ на температуру ізотропно–нематичного фазового переходу в 5СВ можна пояснити як ефектом взаємодії з молекулами, так і обмежувальним ефектом [181]. Більше того, спостережувана поведінка 5СВ, легованого ЛПТ, була досить схожою на поведінку 5СВ легованого вуглецевими нанотрубками [92], що демонструє подібний механізм взаємодії між орієнтаційно впорядкованими молекулами РК–господаря та введеними анізотричними наночастинками.

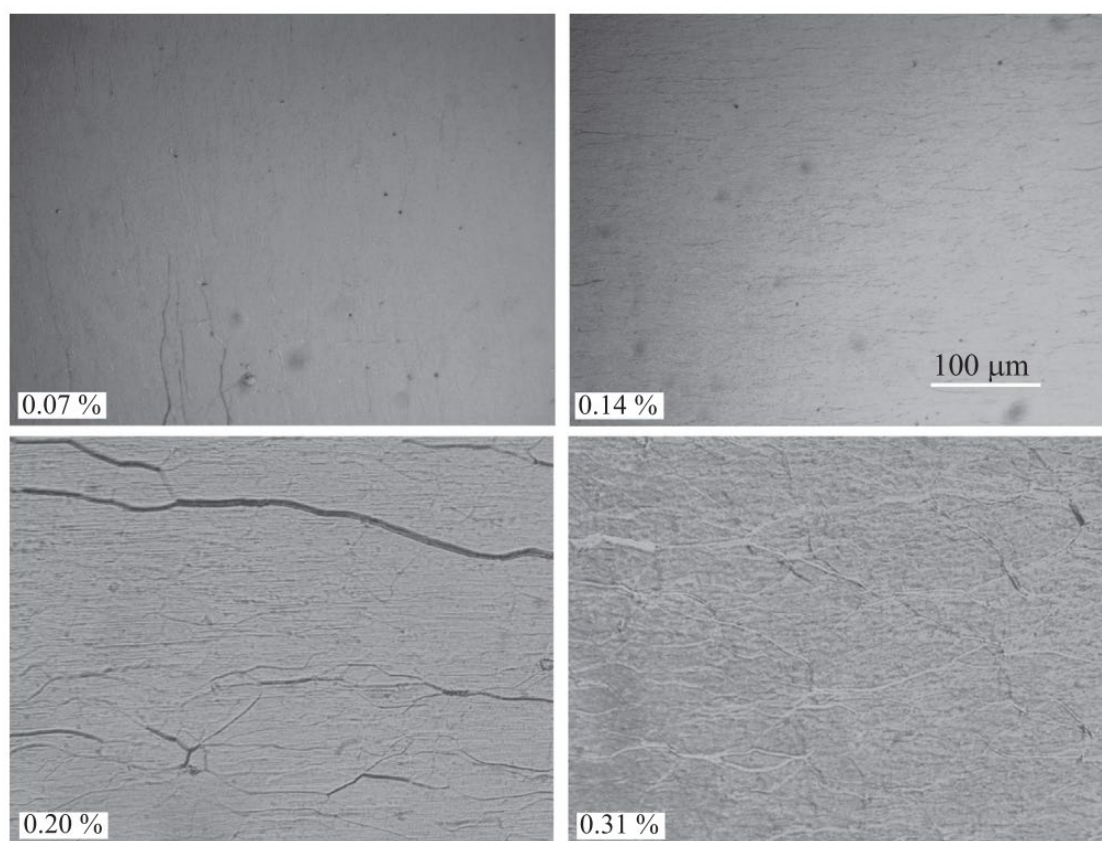


Рис. 4.13 Мікроструктура холестеричних композицій 5СВ + М5 допованих ЛПТ_х

На Рис. 4.13 представлена мікроструктура холестеричних композицій 5СВ + М5 при різних концентраціях ЛПТ_х. Для подальших експериментів ми вибрали зразки які містять ЛПТ_х, так як вони краще експаліуються, там мають більшу подібність до РК–систем з ВНТ.

Зауважимо, що зазвичай ХРК мають топологічні дефекти (так звані маслянисті боріздки), а холестеричні шари сильно вигнуті всередині цих смуг [182]. Однак у нелегованих сумішах 5СВ + М5, або при малих концентрації ЛПТ ($C < 0,1\%$) структури були досить однорідними, без помітних дефектів усередині них. Зверніть увагу, що досліджені раніше холестеричні суміші ЖК440 + М5, містять в своїй структурі багато дефектів навіть за відсутності легуючої добавки [6]. У сумішах 5СВ + М5, легованих ЛПТ_х (Рис. 4.13), починаючи з концентрації $C = 0,1\%$, топологічні дефекти стали візуально більш помітними, а їх концентрація зростала збільшення $C_{\text{лпт}}$. Можна припустити, що при малій концентрації ЛПТ_х ($\leq 0,1\%$) диски добре відшаровуються в середовищі РК до поодиноких дисків та дуже малих стопок. Однак вони можуть відокремлюватися і утворюють великомасштабні агрегати ЛПТ [170], [183]. У свою чергу, ці агрегати можуть ініціювати утворення топологічних дефектів. Зверніть увагу, що утворені дефекти (маслянисті боріздки) можуть служити ефективними пастками для різних легуючих частинок [6], [7], [160], [184], [185].

Загалом, досить складні взаємодії між дефектами холестеричного РК та диспергованими частинками можуть бути реалізовані в залежності від середовища РК та виду допantu. Наприклад, вуглецеві нанотрубки (ВНТ) мали тенденцію розташовуватися на вузлах маслянистих боріздок ХРК–матриць при малих концентраціях [175], [177]. Однак при збільшенні концентрації починався активний процес агрегації ВНТ, що призводило до

руйнування маслянистих боріздок. Подібна ситуація була і у випадку заміни ЛПТ на наночастинки оксиду церію [10].

Зовсім інша взаємодія ЛПТ_x спостерігалася в холестеричних сумішах ЖК440 + М5. Навіть при значних концентраціях ($C > 0,1$ мас. %) ЛПТ_x розподілявся рівномірно, та не призводив до руйнування маслянистих боріздок (Рис. 4.14), в той час, як для ЛПТ_Г (Рис. 4. 15) фактично відтворював поведінку систем з ВНТ, розташовуючись у вузлах маслянистих боріздок, що ми пов'язуємо з різним рівнем ексфоліації для ЛПТ_Г та ЛПТ_x. Спостережувані зміни мікроструктури впливають на оптичні властивості досліджуваних систем. Приклади спектрів оптичного пропускання чистої холестеричної суміші 5СВ + М5 та її композиції доповані з ЛПТ_x представлені на Рис. 4.16. Додавання ЛПТ призводить до змін у положенні та формі смуг селективного відбивання РК-господаря.

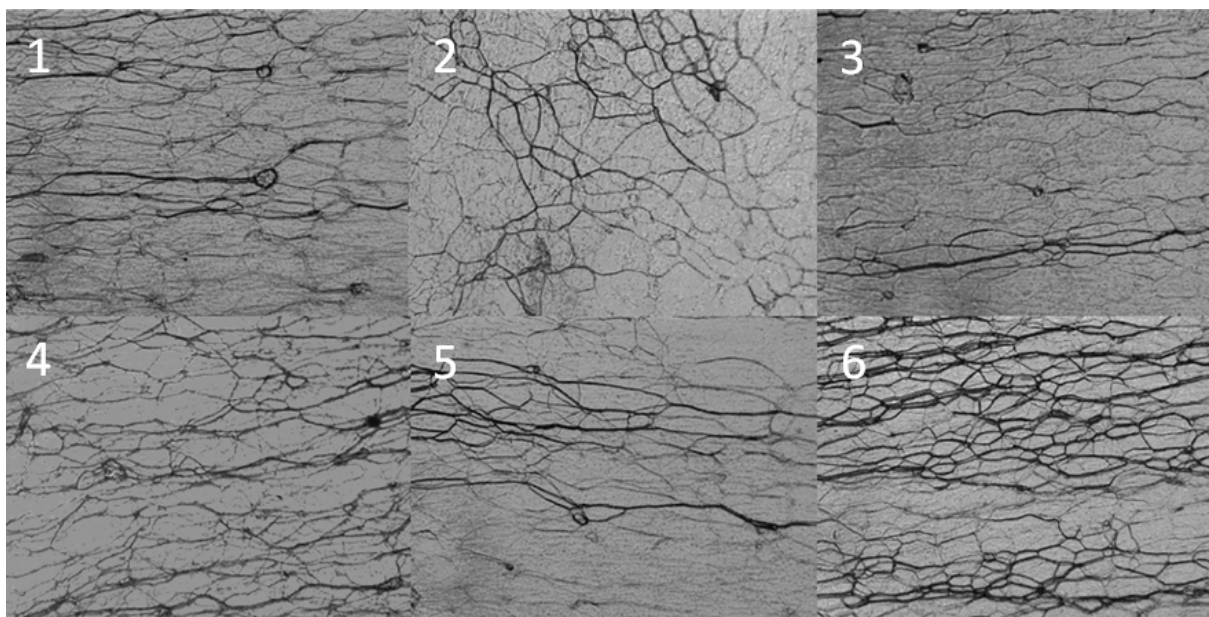


Рис. 4.14 Мікроструктура холестеричних композицій 25 % М5 + 75 % ЖК440 допованих ЛПТ_x. Концентрації ЛПТ_x: 1 – 0,05 %, 2 – 0,09 %, 3 – 0,12 %, 4 – 0,18 %, 5 – 0,25 %, 6 – 0,36 %

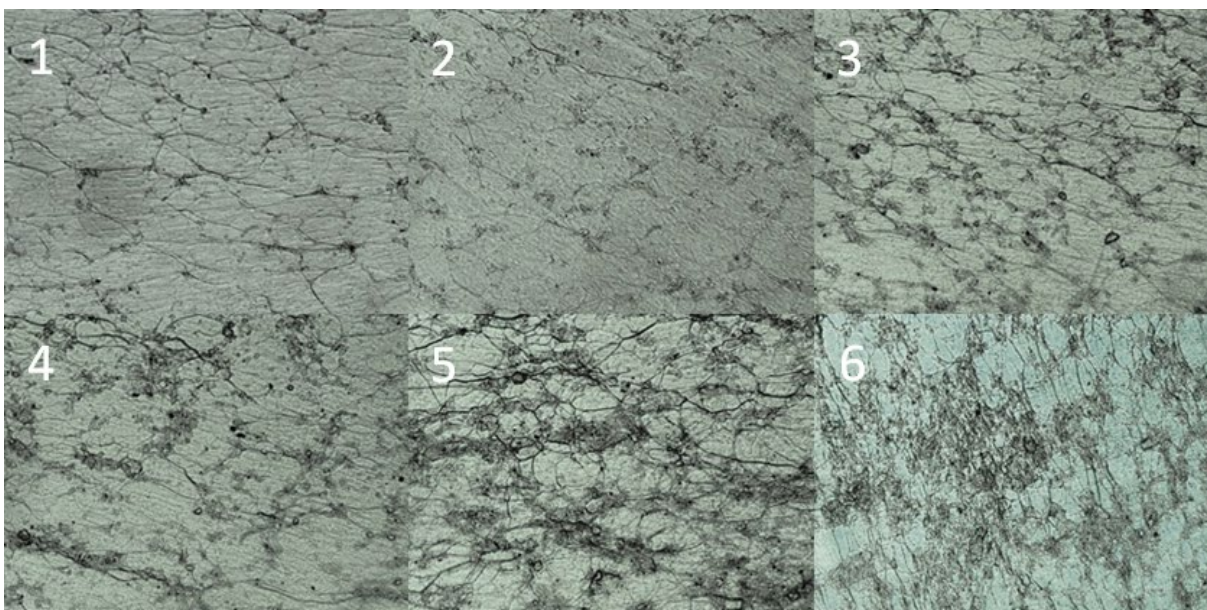


Рис. 4.15 Мікроструктура холестеричних композицій 25 % М5 + 75 % ЖК440 допованих ЛПТ_г. Концентрації ЛПТ_г: 1 – 0,05 %, 2 – 0,09 %, 3 – 0,12 %, 4 – 0,18 %, 5 – 0,25 %, 6 – 0,36 %

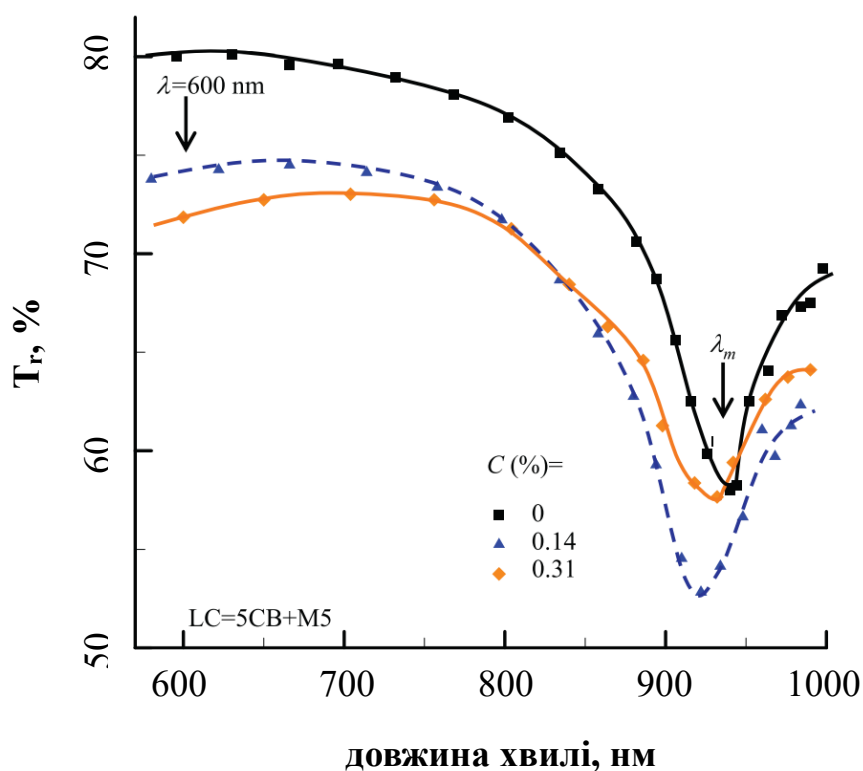


Рис. 4.16 Спектри оптичного пропускання для систем 5CB + М5 допованих ЛПТ_г.

На Рис. 4.10 представлені концентраційні залежності довжини хвилі максимуму селективного відбивання λ_m (С) та оптична густина D (С) (при $\lambda = 800$ нм) холестеричної суміші 5СВ + М5, легованої ЛПТх (Т = 298 ° С). При малих концентраціях спостерігалось падіння λ_m (С), а потім при $C \geq 0,1\%$, значення λ_m стабілізувалось на постійному рівні. Також спостерігалось очевидне відхилення від закону Бугера–Ламберта–Бера у D(С). Значення оптичної густини D спочатку зростало зі збільшенням концентрації ЛПТх, а після досягнення концентрації $\approx 0,1\%$, спостерігалась майже лінійна залежність D (С). Така поведінка була подібною до суспензій з ВНТ в аналогічних експериментальних умовах [6] [7].

Відхилення від закону Бугера–Ламберта–Бера для пропускання світла у суспензіях колоїдних частинок були попередньо передбачені за допомогою розрахунків Монте–Карло для неоднорідних середовищ із просторовими кореляціями положення частинок (тобто за наявності агрегації) [186]–[189]. У досліджуваних РК–системах також можуть бути важливими ефекти кореляційних орієнтацій частинок.

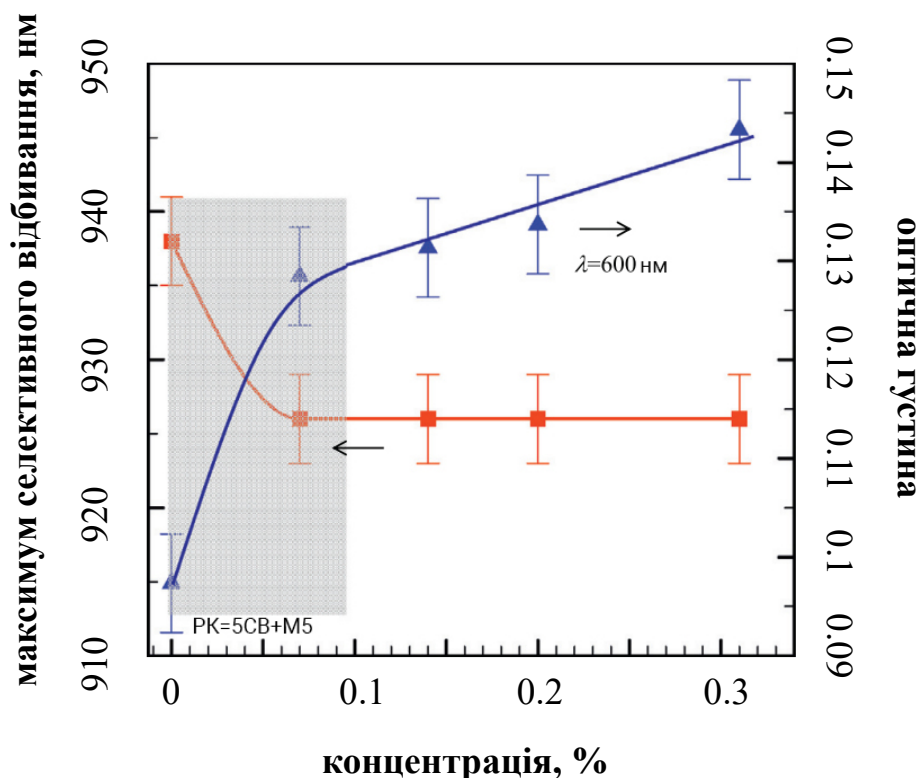


Рис. 4.17 Концентраційні залежності довжини хвилі максимуму селективного відбивання λ_m (С) та оптична густина D (С) (при $\lambda = 800$ нм) холестеричної суміші 5СВ + М5, легованої ЛПТх (Т = 298 ° С)

На наш погляд, спостережувана оптична поведінка відображає поєднання початкового збурення холестеричної матриці частинками ЛПТх та ініціювання утворення топологічних дефектів при $C < 0,1\%$, а також часткового скупчення ЛПТх на вузлах маслянистих боріздок при більш високих концентраціях, $C \geq 0,1\%$.

Висновки до розділу 4

1. Досліджено вплив УФ–випромінювання на оптичні властивості рідкокристалічних дисперсій одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок, що містять фотоактивні компоненти в холестеричній фазі.
2. Виявлено, що в холестеричних РК–системах, на відміну від нематичних, оптична густина зі збільшенням концентрації ВНТ зростає істотно нелінійно, проходячи через локальний мінімум в певному інтервалі концентрацій ВНТ. Запропоновано модель на основі припущення про утворення компактних агрегатів, що дає можливість якісного пояснення віднайденого ефекту.
3. Показано, що УФ–опромінення може призводити до зворотного зсуву положення мінімуму на залежності оптичної густини від концентрації ВНТ.
4. Показано, що радіаційно–індуковані зміни максимуму селективного пропускання в холестеричних системах з фоточутливими компонентами не є істотно чутливими до присутності в системі вуглецевих нанотрубок, що дає можливість поєднувати в одному

матеріалі властивості обох систем – ХРК і дисперсій РК+ВНТ для використання в оптоелектронних приладах.

5. Встановлено помітне звуження ДСК піків як для зразків ЛПТ_x, так і для ЛПТ_г, що може відображати посилення локального впорядкування молекул РК поблизу дисків ЛПТ.
6. Показані відмінності в розподіленні ЛПТ_x та ЛПТ_г всередині РК матриці, що ми пов'язуємо з різним рівнем ексфолюації наночастинок.

Матеріал, викладений в цьому розділі, був опублікований в роботах [2], [3], [6], [7], [9], [10], [11], [13], [14], [16], [17], [18].

РОЗДІЛ 5

ФОТОЕЛЕКТРООПТИЧНИЙ ПЕРЕХІД ФРЕДЕРІКСА В АЗОКСИНЕМАТИЧНИХ СИСТЕМАХ

Колоїдні композити, що містять дисперсні вуглецеві нанотрубки (ВНТ), представляють новий захоплюючий клас наноматеріалів з незвичайними властивості, корисні для різних застосувань в оптоелектроніці, сенсорних пристроях [190] [191], досліджувалися як більш складні дисперсійні середовища, такі як ліотропні або сегнетоелектричні РК [153], так і класичні НРК, та РК + ВНТ суспензії на основі ціанобіфенілів (наприклад, 5CB – 4–пентил–4'– ціанобіфеніл) або електрооптичні нематичні суміші на їх основі. Нематики інших хімічних класів використовувалися досить рідко, так як в суспензіях з ВНТ, вони не проявляють суттєвої залежності від хімічної структури молекул господаря [149], [192]. Якщо ж розглядати наночастинки мікронного розміру як допанти в РК, то вони зазвичай діють як джерело розладу в РК, впливаючи на фазові переходи [193]. Однак в ряді наукових праць спостерігалися деякі суперечливі наслідки впливу ВНТ на нематико–ізотропні переходи РК систем [194], [195].

Враховуючи ці дані, а також результати отримані в попередніх розділах, пов'язані з особливостями оптичних властивостей для систем, що містять ЖК440, наступним стало з'ясування можливості реалізації переходу Фредерікса для азокси нематичних РК, як основного критерія необхідного для реальних застосувань таких систем в електрооптиці.

В цьому розділі були досліджені оптична густина, мікроструктури та електропровідність в азоксинематичних системах, молекули яких можуть зазнати транс–цис перетворень і змінювати свою конформацію від дією УФ–опроміненням. У сумішах ЖК440 з ХРК певні ефекти специфічних міжмолекулярних взаємодій вже були досліджені у розділі 4. Тому

основний акцент буде зроблений на вивчення взаємодії азоксинематика ЖК440 з НРК на основі ціанобіфенілів 5СВ, та їх суспензіях з ВНТ.

У нематичних сумішах ЖК440 + 5СВ концентрація 5СВ становила $C_{5СВ} = 0-100$ % по масі. На Рис. 5.1 представлена залежність температури немато–ізотропного переходу T_{ni} та діелектричної анізотропії $\Delta\epsilon$ [196] від концентрації 5СВ у ЖК440. Збільшення концентрації 5СВ призводило до помітного зменшення T_{ni} та збільшення $\Delta\epsilon$. Діелектрик анізотропії ЖК440 і 5СВ мають різні знаки: негативний для ЖК440 ($\Delta\epsilon \approx -0,4$) і позитивний для 5СВ ($\Delta\epsilon \approx +13,1$). Цей параметр відображає різну орієнтацію дипольних моментів по відношенню до довгих молекулярних вісей, яка є майже перпендикулярною для ЖК440 та поздовжньою для 5СВ. Очікується область концентрації з діелектричною компенсацією $\Delta\epsilon = 0$ при досить малій концентрації 5СВ ($C_{5СВ}, \approx 2-7$ %).

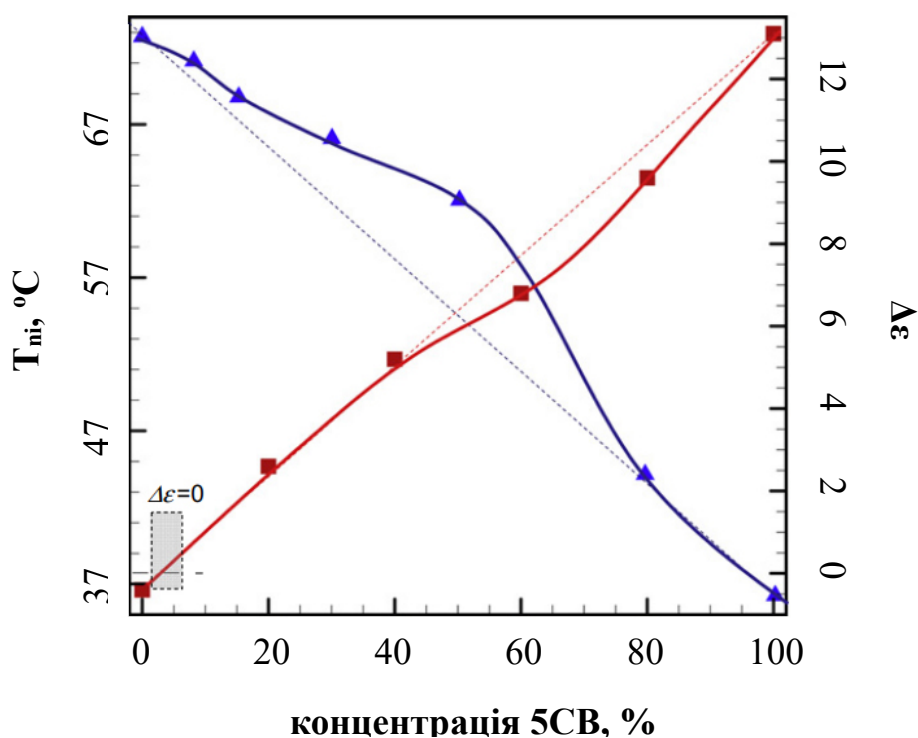


Рис. 5.1 Температура нематико–ізотропного переходу T_{ni} (трикутники) та діелектрична анізотропія $\Delta\epsilon$ [196] (квадрати) як функції від концентрації 5СВ в НРК суміші ЖК440 + 5СВ. Дані визначали за положеннями ДСК піків

У холестеричних середовищах (суміші ЖК440, 5СВ з ХРК М5) спіральне закручування індукується естерами холестерину М5. Зокрема для ZhK440 + М5 закручуванням можна керувати, змінюючи співвідношення нематиків до холестериків, і воно є досить чутливим до УФ–опроміювання. Повідомлялося про утворення комплексів з переносом заряду для таких систем [197], і вони раніше використовувались як матеріали для реалізації зворотного налаштування частоти генерації в лазерах на основі ХРК [98] [97].

УФ–опромінення проводили за допомогою ртутної лампи DRT–240 Hg в геометрії з відомим спектральним розподілом освітленості [131]. Типова доза УФ–випроміювання становила 1,9 Дж/см², що, згідно з [132], приводить до фотостаціонарного стану приблизно 50 % молекул азокси в цис–формі. Відновлення цис–транс переходу реалізовано за допомогою зворотного опромінення за допомогою фільтра ЖС10, що відрізає довжини хвиль нижче ~ 400 нм, таким же чином, як і в наших попередньому розділі.

Використовували РК–комірку сендвіч–типу (товщина 20 мкм). Внутрішні стінки обробляли водним розчином полівінілового спирту з подальшим нанесенням мікроборіздки в одному напрямку для отримання планарної текстури РК. Зразок вводили між стінками комірки за допомогою капілярних сил при температурах вище переходу в ізотропну фазу. Спектри оптичного пропускання були отримані за допомогою спектрофотометру Shimadzu UV–2450, в умовах експерименту аналогічних до попереднього розділу. Значення оптичного пропускання при $\lambda = 800$ нм вважалися достатньо далекими від смуг селективного відбивання та власного поглинання РК та використовувались для характеристики змін оптичних властивостей РК композитів. Оптичне пропускання T було перераховано в оптичну густину D так само, як і в попередніх експериментах [97] [8]. Температури фазових переходів визначали за

допомогою диференціального скануючого калориметра Mettler. Вимірювання проводились на режимі нагрівання зі швидкістю $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ з масою зразка 20 мг.

Залежність оптичної густини D окремих НРК ЖК440 та 5СВ від концентрації ВНТ були представлені в розділі 4 (Рис. 4.5). Для РК ЖК440 дані відповідають значенням до опромінення (1), після 15 хв УФ-опромінення (2) та після 30 хв зворотного опромінення з використанням фільтру ЖС-10 (3). Зворотне опромінення призвело до переходу азокси молекул у більш стабільну конформацію. Для 5СВ + ВНТ, майже лінійна залежність $D(C)$ спостерігалася при відносно невеликих концентрації ВНТ [1], [8], $C \leq 0,07\%$, що відповідає чинності закону Бугера-Ламберта-Бера. Для нематичного ЖК440 подібна лінійність $D(C)$ спостерігалась при $C \leq 0,05\%$. В обох випадках при збільшенні концентрації ВНТ спостерігались відхилення від лінійності. Ці відхилення можуть відображати утворення міжфазних пертурбацій в структурі РК поблизу поверхні агрегатів ВНТ [198]. Обидва нематики ЖК440 та 5СВ, були добре досліджені. Однак їх суміш не викликали особливого інтересу спільнота рідких кристалів. Це може бути пов'язано з можливим утворенням комплексу з переносом заряду в сумішах азокси нематиків з ціанобіфенілами. Сильні нелінійності, що спостерігаються для $T_{ni}(C_{5CB})$ та $\Delta\epsilon(C_{5CB})$ можуть відображати наявність утворення такого комплексу. Передача міжмолекулярних зарядів робить свій внесок у значніше впорядкування рідких кристалів [197]. Це призводить до утворення індукованої смектики, не придатної для стандартних електрооптичних застосувань [199]. Можна згадати декілька подібних досліджень бінарних сумішей [200], [201].

Була досліджена залежність оптичної густини як функція від концентрації 5СВ в НРК суміші ЖК440 + 5СВ при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ Рис. 5.2. Криві на Рис. 5.2 відповідають значенням до опромінення (1), після 15 хв

УФ–опромінення (2) та після 30 хв зворотного опромінення з використанням фільтру ЖС–10 (3). Цікавим спостереженням є наявність максимумів значення D при $C_{5CB} \approx 3\text{--}7\%$. Ефект дещо слабшає під дією УФ–опромінення, коли внаслідок утворення цис–ізомерів зменшується вплив факторів, що походять від негативної діелектричної анізотропії ЖК440. Зворотное опромінення фактично відновлює ситуацію з переважною популяцією транс–ізомерів.

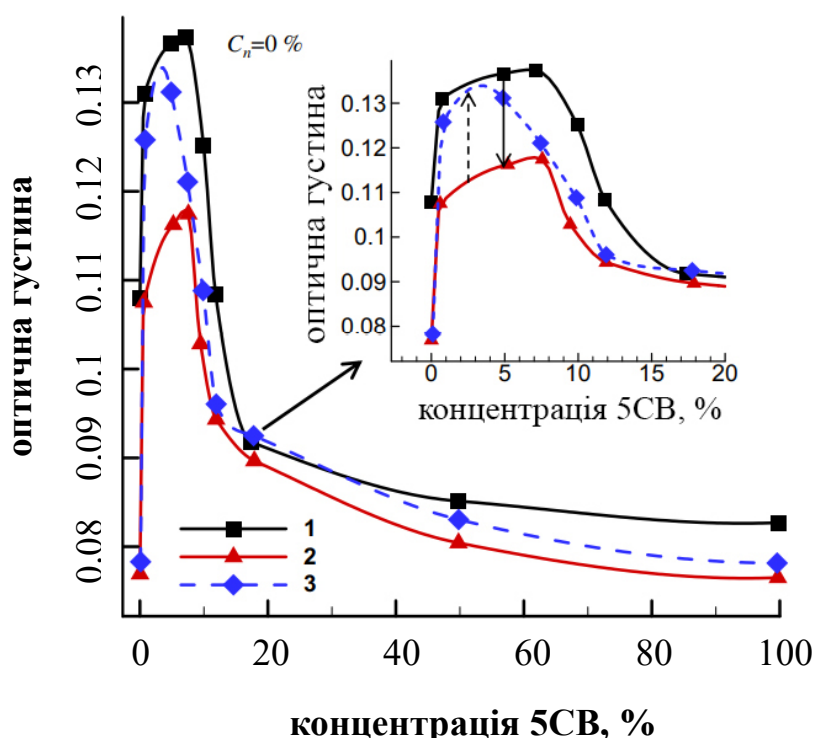


Рис. 5.2 Оптична густина як функція від концентрації 5CB в НРК суміші ЖК440 + 5CB, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, значення до опромінення (1), після 15 хв УФ–опромінення (2) та після 30 хв зворотного опромінення з використанням фільтру ЖС–10 (3)

На Рис. 5.3 Показана залежність оптичної густини РК системи ЖК440 + 5CB від концентрації 5CB. Як можна помітити, аномальний максимум оптичної густини стає менш вираженим при додаванні ВНТ і зміщується в зону більш високих концентрацій 5CB (від $C_{5CB} \approx 7\%$ при $C_{\text{ВНТ}}$

$= 0$ до $C_{5CB} \approx 11\%$ при $C_{ВНТ} = 0,04\%$). При малих концентраціях 5CB ($\leq 10\%$) допущання досліджуваної системи ВНТ призвело до подавлення максимуму та фактичного зникнення аномального екстремуму D, тоді як при високій концентрації 5CB ($C_{5CB} > 10\%$) спостерігалось типове збільшення оптичної густини зі збільшенням концентрації ВНТ. Подібні аномалії спостерігались також у залежності електропровідності від концентрації (Рис. 5.4). За відсутності ВНТ (при $C_{ВНТ} = 0$) електропровідність σ проходить через мінімум при $C_{5CB} \approx 7\%$. За наявності ВНТ спостерігалось постійне збільшення σ із збільшенням C_{5CB} . Таким чином, дві незалежні характеристики D і σ засвідчили наявність аномалій в концентраційній області $C_{5CB} \approx 7\%$ для суміші ZhK440 + 5CB та подавлення цих аномалій в присутності ВНТ

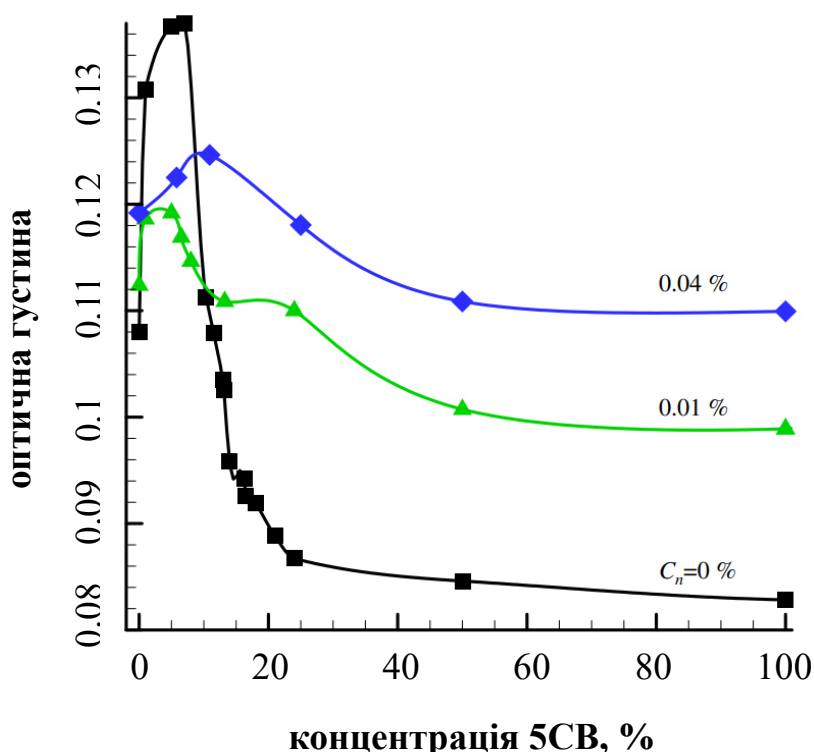


Рис. 5.3 залежність оптичної густини РК системи ЖК440 + 5CB від концентрації 5CB при різних концентраціях ВНТ, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Враховуючи, що ці максимуми спостерігались поблизу концентрації

компенсації, точка з $\Delta\varepsilon = 0$ (Рис. 5.1), то орієнтовне пояснення таких аномалій може бути наступним. Компенсація $\Delta\varepsilon$ може відображати утворення міжмолекулярного розташування з меншою загальною анізотропією форми, деяких локальних доменів, порівняно з анізотропією окремих компонентів ЖК440 та 5СВ. Як результат, у цих бінарних сумішах може відбуватися послаблення місцевого орієнтаційного порядку та зростання флуктуацій директора. Сильні коливання нематичного директора можуть збільшити розсіювання світла та оптичну густину [202], що пояснює спостережену аномалію в поведінці D ($C_{5СВ}$). З іншого боку, мінімум електропровідності для суміші ЖК440 + 5СВ може відображати низьку рухливість міжмолекулярного комплексу поблизу точки компенсації ($\Delta\varepsilon \approx 0$). Додавання ВНТ зменшує обидві аномалії в D ($C_{5СВ}$) і σ ($C_{5СВ}$), що відображає сильну взаємодію між ВНТ і РК середовище. Поблизу точки компенсації ($\Delta\varepsilon \approx 0$) високоанізотричні ВНТ всередині суміші РК можуть посилити тенденцію до нематичного впорядкування молекул РК, подавляючи флуктуації директора та руйнувати міжмолекулярні комплекс шляхом переважної адсорбція молекул 5СВ на поверхні ВНТ.

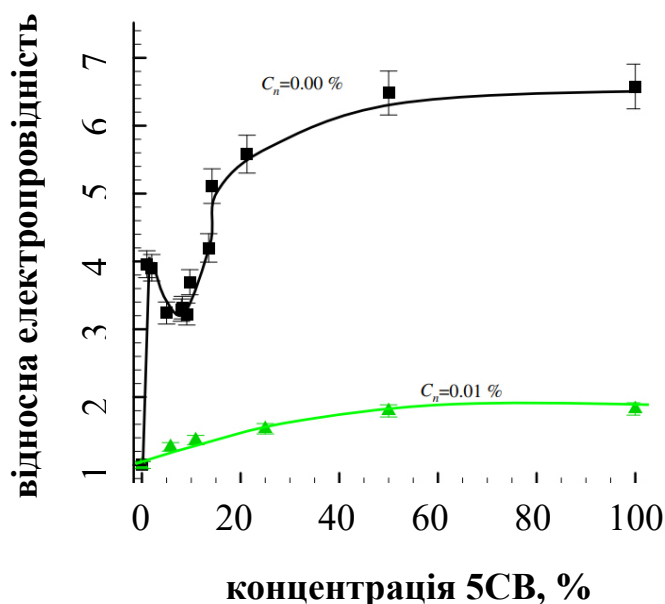


Рис. 5.4 Залежність електропровідності РК системи ЖК440 + 5СВ від концентрації 5СВ для чистої РК системи та в присутності ВНТ, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Зверніть увагу, що РК з різним знаком діелектричної анізотропії можуть віддавати перевагу різному впорядкуванню на поверхні: паралельному (планарному) або перпендикулярному (гомеотропному) [43]. Наприклад, на поверхні SiO_x РК з позитивною $\Delta\epsilon$ орієнтується планарно, тоді як РК з негативним $\Delta\epsilon$ воліє орієнтуватися перпендикулярно відносно площин комірки. Ефект можна пояснити розглядом конкуренції між дальньою взаємодією Ван-дер-Ваальса та ближніми дипольними взаємодіями. Різноманітні анкірні переходи для РК сумішей з великими від'ємними значеннями $\Delta\epsilon$ були розглянуті в роботі [203].

Загальна ідея здійснення переходу типу Фредерікса в системі на основі азокси нематика з додаванням 5СВ полягала в тому, що за рахунок взаємодії молекул ЖК440 з 5СВ, після досягнення системою загальної додатної діелектричної проникності можливо буде реалізувати перехід Фредерікса. Передбачалося, що в такій системі плановий перехід від гомеотропного переходу до електричного поля може супроводжуватися іншими ефектами, які можна спостерігати при УФ-опроміненні такої суміші. Індуковані ультрафіолетом транс-цис трансформації азокси молекул можуть накладатися на індуковану електричним полем переорієнтацію, що в свою чергу може призвести до появи нових «фотоелектрооптичних» ефектів.

Було проведено дослідження зміни оптичного пропускання системи 80 % ЖК440 + 20 % 5СВ (концентрації, що значно перевищує область компенсації $\Delta\epsilon$) в залежності від прикладеної напруги (Рис. 5.5) в твіст комірки зі схрещеними поляризаторами. Можна бачити, що для таких систем реалізується перехід Фредерікса. Крім того порогова напруга для реалізації переходу значно зменшується після УФ-опромінення, що можна пояснити меншою молекулярною анізотропією цис-форми. Ця зміна частково зворотна – після опромінення за допомогою фільтру ЖС-10, що відтинає довжини хвиль нижче 400 нм (або при витримці в темряві

протягом 24 годин) і характеристики досліджуваної комірки повертаються до своїх початкових значень.

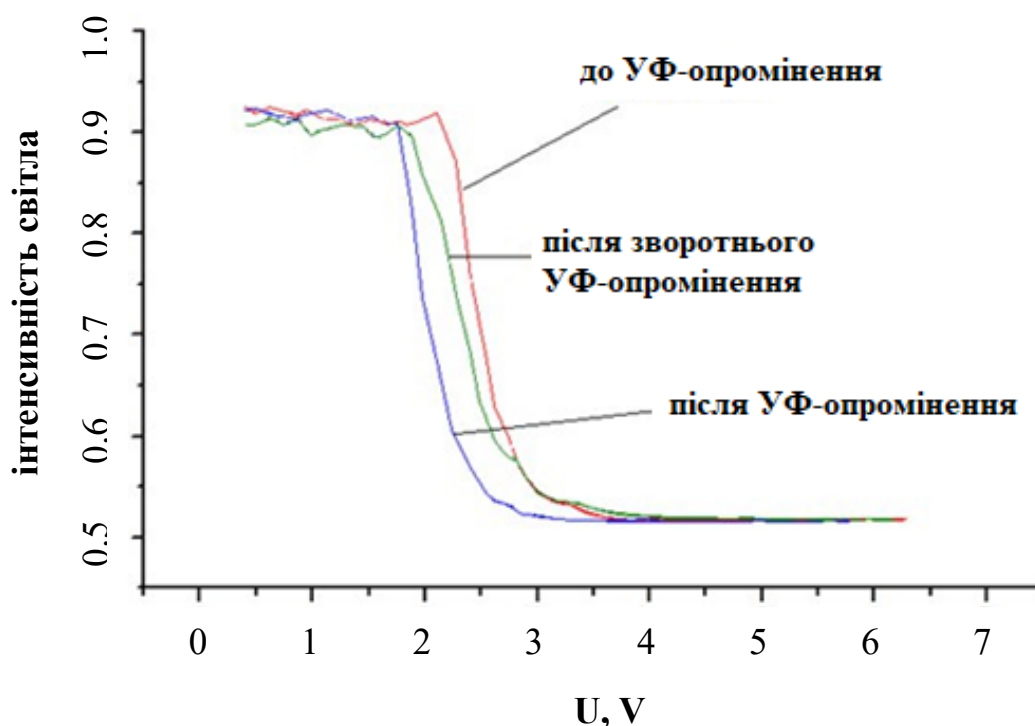


Рис. 5.5 Залежність зміни оптичного пропускання системи 80 % ЖК440 + 20 % 5CB від прикладеної напруги, в твіст комірниці зі схрещеними поляризаторами

В наступному експерименті ми спробували реалізувати фотоіндукований перехід Фредерікса в подібній системі. Умови УФ-опромінення були такими ж, як і вище, а електричну провідність вимірювали в камері товщиною 50 мм за допомогою вимірювача LCR E-12. Один із компонентів ЖК440 (4-н-бутил-4'-метокси-зоксibenзол) використовували як світлочутливу азоксисполуку (ЖК1), до якої додавали 5CB з тих же міркувань, отримати загальну позитивну діелектричну проникність системи. В результаті (Рис. 5.5) переорієнтація рідкокристалічної системи призвела до різкого збільшення електропровідності з частковою оборотністю, отриманою при опроміненні з використанням фільтру ЖС-10. Таким чином, ми вперше реалізували

можливість нового фотоелектрооптичного ефекту в нематичних сумішах ціанобіфенілів та азоксисполук із перетворенням світла в електричні сигнали.

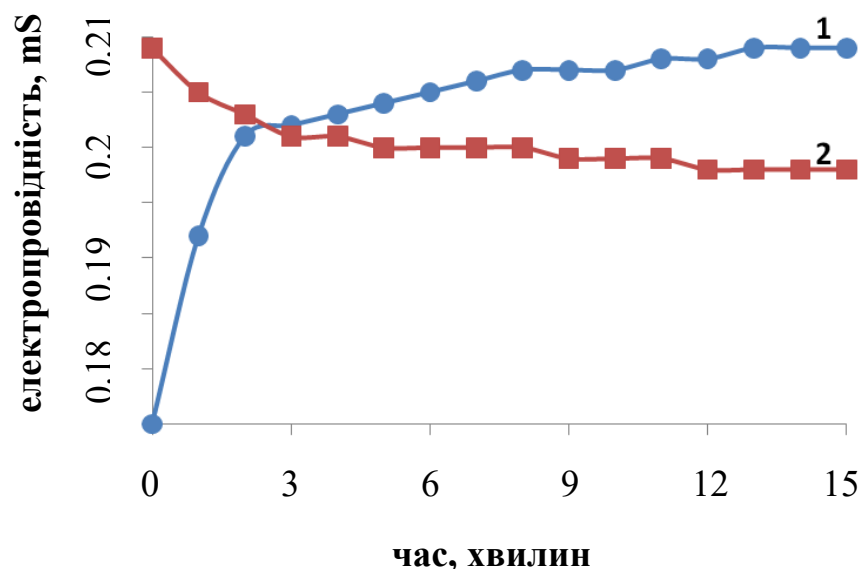


Рис. 5.5 Залежність електропровідності азоксинематичної суміші 65 % ЖК1 + 35 % 5СВ в залежності від часу УФ-опромінення (2 Дж / см², товщина комірки 50 мкм) при напрузі зміщення 2 В (1) та при зворотному опроміненні (2)

Висновки до розділу 5

1. Вперше реалізовано перехід Фредерікса для рідкокристалічних систем на основі азоксі нематиків
2. Продемонстровано утворення екстремуму як оптичної густини так і електропровідності пов'язаного з компенсацією діелектричної проникності системи.
3. Встановлено, що додавання ВНТ може стабілізувати флуктуації директора, та підвищувати орієнтаційне впорядкування системи.

4. Визначено умови реалізації нових фотоелектрооптичних ефектів на основі переходу Фредерікса в присутності диспергованих наночастинок.

Матеріал, викладений в цьому розділі, був опублікований в роботах [4], [5], [12], [15].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було вирішено наукове завдання щодо встановлення проявів структурних і функціональних, зокрема оптичних особливостей рідкокристалічних суспензій наночастинок різної анізотропії.

Основними науковими та практичними результатами є такі:

1. Вперше виявлено істотні відмінності між властивостями РК–суспензій одноштовпкових та багатштовпкових вуглецевих нанотрубок (ОСВНТ та БСВНТ). Показано, що в нематичній фазі за однакової концентрації оптична густина суспензій ОСВНТ значно (в ~ 3 рази) вища, причому в ізотропній фазі залежності оптичної густини від концентрації обох типів ВНТ близькі та описуються законом Бугера–Ламберта–Бера.
2. Вперше віднайдено, що для суспензій ВНТ в холестеричних рідких кристалах концентраційна залежність оптичної густини є істотно немонотонною, з екстремумами, які відповідають змінам агрегаційного стану ВНТ. За допомогою оптичної мікроскопії встановлено, що на малих концентраціях ВНТ зосереджуються на дефектах структури холестеричного РК, а при збільшенні концентрації відбувається утворення агрегатів ВНТ. При цьому дефекти (так звані «маслянисті боріздки») зникають, і текстура холестеричного РК стає більш однорідною.
3. Показано, що для РК–суспензій модифікованих органоглин типу лапоніту в аналогічних умовах особливості, характерні для ВНТ, відсутні, оптичні властивості визначаються процесом ексфоліації, а додаткове внесення лапоніту в суспензії ВНТ призводить до істотного покращення гомогенності та часової стабільності системи.
4. Для РК–систем, що містять компоненти різної діелектричної анізотропії, встановлено аномальні концентраційні залежності оптичного пропускання в околі діелектричної компенсації та визначено умови реалізації нових

фотоелектрооптичних ефектів на основі переходу Фредерікса в присутності диспергованих наночастинок.

ПРИМІТКИ

Автор висловлює щирю подяку своєму науковому керівнику дисертаційної роботи, доктору фізико–математичних наук, професору, провідному науковому співробітнику **Лисецькому Лонгіну Миколайовичу** за запропоновану тему дослідження, постійну допомогу та підтримку в ході виконання роботи, особливо за цінні зауваження і плідотворні дискусії..

Роботу виконано за всебічної підтримки співробітників Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України доктора фізико–математичних наук, професора **Галунова М. З.**, доктора фізико–математичних наук, **Федоряко О. П.**, доктора фізико–математичних наук **Ващенко О. В.**, кандидата технічних наук **Міненко С. С.**, кандидата технічних наук **Касян Н. О.**, кандидата фізико–математичних **Ропакової І. Ю.**

Автор висловлює подяку всім співробітникам відділів наноструктурних матеріалів та гетероструктурованих матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України за підтримку, проявлену увагу та надану допомогу при виконанні даної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] A. N. Samoilov, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, L. N. Lisetski, N. I. Lebovka, and M. S. Soskin, “Multi-walled vs. single-walled carbon nanotube dispersions in nematic liquid crystals: comparative studies of optical transmission and dielectric properties,” *Funct. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 190–194, Jun. 2014, doi: 10.15407/fm21.02.190.
- [2] A. N. Samoilov, S. S. Minenko, L. N. Lisetski, N. I. Lebovka, M. S. Soskin, and S. I. Torgova, “Dispersions of carbon nanotubes in cholesteric liquid crystals with photoactive components,” *Funct. Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 373–378, Dec. 2014, doi: 10.15407/fm21.04.373.
- [3] A. N. Samoilov, S. S. Minenko, L. N. Lisetski, E. A. Solovyova, N. I. Lebovka, and M. V. Vistak, “Liquid crystal dispersions containing nanoparticles of different anisometry: Carbon nanotubes and organomodified laponite,” *Funct. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 383–387, 2017, doi: 10.15407/fm24.03.383.
- [4] L. N. Lisetski, A. N. Samoilov, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, and T. V. Bidna, “A novel photoelectrooptical effect based on Freedericksz-type transition in nematic mixtures of azoxy compounds and cyanobiphenyls,” *Funct. Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 681–683, 2018, doi: 10.15407/fm25.04.681.
- [5] A. N. Samoilov, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, L. N. Lisetski, and T. V. Bidna, “Mixtures of 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl and photosensitive azoxy nematics as hosts for liquid crystal dispersions of carbon nanotubes,” *Funct. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 197–202, 2017, doi: 10.15407/fm24.02.197.
- [6] L. N. Lisetski, S. S. Minenko, A. N. Samoilov, and N. I. Lebovka, “Optical density and microstructure-related properties of photoactive nematic and cholesteric liquid crystal colloids with carbon nanotubes,” *J. Mol. Liq.*, vol. 235, pp. 90–97, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2016.11.125.

- [7] A. N. Samoilo, S. S. Minenko, L. N. Lisetski, M. S. Soskin, S. I. Torgova, and N. I. Lebovka, “Anomalous optical properties of photoactive cholesteric liquid crystal doped with single-walled carbon nanotubes,” *Liq. Cryst.*, vol. 45, no. 2, pp. 250–261, Jan. 2018, doi: 10.1080/02678292.2017.1314560.
- [8] L. N. Lisetski, A. P. Fedoryako, A. N. Samoilo, S. S. Minenko, M. S. Soskin, and N. I. Lebovka, “Optical transmission of nematic liquid crystal 5CB doped by single-walled and multi-walled carbon nanotubes,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 37, no. 8, p. 68, Aug. 2014, doi: 10.1140/epje/i2014-14068-3.
- [9] L. A. Bulavin, L. N. Lisetski, S. S. Minenko, A. N. Samoilo, V. V. Klepko, S. I. Bohvan, N. I. Lebovka, “Microstructure and optical properties of nematic and cholesteric liquid crystals doped with organo-modified platelets,” *J. Mol. Liq.*, vol. 267, pp. 279–285, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2017.12.078.
- [10] A. N. Samoilo, V. V. Nesterkina, L. V. Budianska, S. S. Minenko, and L. N. Lisetski, “Optical-Luminescent Properties of Liquid Crystal Systems with Dispersed Cerium Oxide Nanoparticles,” *Funct. Mater.*, vol. 27, pp. 675–680, 2020, doi: 10.15407/FM27.04.675.
- [11] L. N. Lisetski, S. S. Minenko, A. N. Samoilo and N. I. Lebovka, “Liquid crystal dispersions of anisotropic nanoparticles: spectrophotometry and differential scanning calorimetry studies”, *Physics of Liquid Matter: Modern Problems (PLMMP)*, Kyiv, Ukraine, p. 101 May. 18 – 22, 2018.
- [12] A. N. Samoilo, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, L. N. Lisetski and T. V. Bidna, “Photoinduced Fredericks-type transition in carbon nanotube-doped nematic mixtures”, XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Kyiv, Ukraine, p. 89, Sep. 20-25, 2017.
- [13] A. N. Samoilo, S. S. Minenko, L. N. Lisetski and N. I. Lebovka,

- “Dispersions of anisometric nanoparticles in liquid crystals: comparison of carbon nanotubes and laponite platelets”, XXIII Galyna Puchkovska International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Kyiv, Ukraine, p. 88, Sep. 20-25, 2017.
- [14] А. Н. Самойлов, Л. Н. Лисецкий та С. С. Миненко, “Жидкокристаллические дисперсии наноразмерных объектов”, Школа–семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», Харьковская обл., Печенезский р–н, с. Мартове, Украина, с. 15, 11-14 Сен. 2016.
- [15] L. N. Lisetski, S. S. Minenko, A. N. Samoilov, N. I. Lebovka and M. S. Soskin, “Liquid crystal mixtures containing photoactive azoxy nematics and carbon nanotubes as complex molecular liquids”, 7th International Conference Physics of liquid matter: Modern problems, Kyiv, Ukraine, p. 108, May 27 – 30, 2016.
- [16] A. N. Samoilov, S. S. Minenko and L. N. Lisetski, “Dispersion of cholesteric liquid crystals with photoactive components doped by carbon nanotubes”, 4rd International Scientific-Technical Conference of Young Scientists (LUMCOS–2015), Kharkov, Ukraine, p. 20, Oct. 07-09, 2015.
- [17] **A. N. Samoilov**, S. S. Minenko and L. N. Lisetski, “Dispersions of carbon nanotubes in cholesteric liquid crystals with azoxy nematics as photoactive componens”, XXII Galyna Puchkovska International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Chinadiyovo, Ukraine, p. 124, September 27 – October 4, 2015.
- [18] **A. N. Samoilov**, S. S. Minenko and L. N. Lisetski, “Mixtures of 5CB azoxy nematics as host for dispersion of carbon nanotubes”, XXII Galyna Puchkovska International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Chinadiyovo, Ukraine, p. 122, September 27 – October 4, 2015.

- [19] S. S. Minenko, **A. N. Samoylov**, A. P. Fedoryako and L. N. Lisetski, “Optical transmission and dielectric permittivity in nematic LC dispersions of carbon nanotubes (CNT): effects of CNT type and concentration”, 3rd International Scientific–Technical Conference of Young Scientists (LUMCOS–2013), Kharkov, Ukraine, p. 80, Nov. 18–22, 2013.
- [20] 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.
- [21] J. P. F. Lagerwall and G. Scalia, “A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano–, bio– and microtechnology,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 6, pp. 1387–1412, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.cap.2012.03.019.
- [22] S. Schymura and G. Scalia, “On the effect of carbon nanotubes on properties of liquid crystals,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 371, no. 1988, p. 20120261, Apr. 2013, doi: 10.1098/rsta.2012.0261.
- [23] O. Lehmann, “Über fließende Krystalle,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 4U, no. 1, Jan. 1889, doi: 10.1515/zpch–1889–0434.
- [24] P. J. Collings, *Introduction to liquid crystals: Chemistry and physics*. London: Taylor & Francis, 1997.
- [25] А. С. Со́нін, *Введення в фізику рідких кристалів*. наука, 1983.
- [26] J. W. Goodby, “Guide to the nomenclature and classification of liquid crystals,” in *Handbook of liquid crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, and V. Vill, Eds. Wiley–VCH, 1998, pp. 17–23.
- [27] Н. В. Усо́льцева, О. Б. А́копова, В. В. Бы́кова, А. И. Сми́рнова, and С. А. Пики́н, *Жидкие кристаллы: дискотические мезогены*. Иваново: Иван. гос. ун–т, 2004.
- [28] M. Baron, “Definitions of basic terms relating to low–molar–mass and polymer liquid crystals (IUPAC Recommendations 2001),” *Pure Appl.*

- Chem.*, vol. 73, no. 5, pp. 845 – 895, 2001.
- [29] Л. М. Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*. Москва: Наука.
- [30] H. Kelker and R. Hatz, *Handbook on Liquid Crystals*. Weinheim e.a.: Verlag Chemie, 1980.
- [31] С. Чандрасекар, *Жидкие кристаллы*. Москва: Мир, 1980.
- [32] С. И. Жданов, Ed., *Жидкие кристаллы*. Москва: ХИМИЯ, 1979.
- [33] P. G. De Gennes, *The Physics of liquid crystals*. Oxford: Oxford Science, Clarendon Press, 1993.
- [34] D. Demus, “One Century Liquid Crystal Chemistry: From Vorländer’s Rods to Disks, Stars and Dendrites,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 364, no. 1, pp. 25–91, Aug. 2001, doi: 10.1080/10587250108024978.
- [35] S. Diele, “Structure and Intermolecular Interaction in Liquid Crystalline Mixed Phases. Progress Report,” *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 97, no. 10, pp. 1326–1336, Oct. 1993, doi: 10.1002/bbpc.19930971023.
- [36] Е. М. Аверьянов, *Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм: монография*. Новосибирск: СО РАН, 2004.
- [37] G. Chilaya, “Induction of chirality in nematic phases,” *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 16, no. 5, pp. 193–208, 1981, doi: 10.1051/rphysap:01981001605019300.
- [38] В. А. Беляков and А. С. Сонин, *Оптика холестерических жидких кристаллов*. Москва: Наука, 1982.
- [39] G. S. Chilaya and L. N. Lisetskii, “Helical twist in cholesteric mesophases,” *Uspekhi Fiz. Nauk*, vol. 134, no. 6, p. 279, 1981, doi: 10.3367/UFNr.0134.198106c.0279.
- [40] А. В. Толмачев and Л. Н. Лисецкий, *Физические основы спирального закручивания холестерической мезофазы*. М.: НИИТЭХИМ, 1987.

- [41] Г. Браун and Д. Уолкен, *Жидкие кристаллы и биологические структуры*. 1982.
- [42] P. P. Crooker, “Blue phases,” in *Chirality in liquid crystals*, H.-S. Kitzerow and C. Bahr, Eds. New York: Springer-Verlag, 2001, pp. 186 – 222.
- [43] S. Meiboom, J. P. Sethna, P. W. Anderson, and W. F. Brinkman, “Theory of the Blue Phase of Cholesteric Liquid Crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 46, no. 18, pp. 1216–1219, May 1981, doi: 10.1103/PhysRevLett.46.1216.
- [44] M. A. Osipov, “Molecular theories of liquid crystals,” in *Handbook of liquid crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, and B. Vill, Eds. Wiley-VCH, 1998, pp. 40 – 71.
- [45] R. Saito and G. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. 1998.
- [46] Y.-L. Li, “Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis,” *Science (80-.)*, vol. 304, no. 5668, pp. 276–278, Apr. 2004, doi: 10.1126/science.1094982.
- [47] J.-C. Charlier and J.-P. Michenaud, “Energetics of multilayered carbon tubules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 12, pp. 1858–1861, Mar. 1993, doi: 10.1103/PhysRevLett.70.1858.
- [48] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991, doi: 10.1038/354056a0.
- [49] P. M. Ajayan, “Nanotubes from Carbon,” *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 7, pp. 1787–1800, Jul. 1999, doi: 10.1021/cr970102g.
- [50] R. Khare and S. Bose, “Carbon Nanotube Based Composites– A Review,” *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 04, no. 01, pp. 31–46, 2005, doi: 10.4236/jmmce.2005.41004.
- [51] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. New York: Acad. Press. Inc., 1996.
- [52] P. J. F. Harris, “Carbon nanotube composites,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 49, no.

- 1, pp. 31–43, Feb. 2004, doi: 10.1179/095066004225010505.
- [53] И. В. Сухно and В. Ю. Бузько, *Углеродные нанотрубки*. Краснодар: КубГУ, 2008.
- [54] M. Terrones, “Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 49, no. 6, pp. 325–377, Dec. 2004, doi: 10.1179/174328004X5655.
- [55] W. A. de Heer, A. Ch telain, and D. Ugarte, “A Carbon Nanotube Field–Emission Electron Source,” *Science (80–.)*, vol. 270, no. 5239, pp. 1179–1180, Nov. 1995, doi: 10.1126/science.270.5239.1179.
- [56] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, “Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 381, no. 6584, pp. 678–680, Jun. 1996, doi: 10.1038/381678a0.
- [57] M. Yu, “Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load,” *Science (80–.)*, vol. 287, no. 5453, pp. 637–640, Jan. 2000, doi: 10.1126/science.287.5453.637.
- [58] S. Berber, Y.–K. Kwon, and D. Tománek, “Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 20, pp. 4613–4616, May 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.4613.
- [59] K. Koziol *et al.*, “High–Performance Carbon Nanotube Fiber,” *Science (80–.)*, vol. 318, no. 5858, pp. 1892–1895, Dec. 2007, doi: 10.1126/science.1147635.
- [60] J. Heremans, C. H. Olk, and D. T. Morelli, “Magnetic susceptibility of carbon structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 21, pp. 15122–15125, Jun. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.15122.
- [61] J. Wang, Y. Chen, and W. J. Blau, “Carbon nanotubes and nanotube composites for nonlinear optical devices,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 40, p. 7425, 2009, doi: 10.1039/b906294g.
- [62] I. Dierking, K. Casson, and R. Hampson, “Reorientation Dynamics of Liquid Crystal–Nanotube Dispersions,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 8,

- pp. 6390–6393, Aug. 2008, doi: 10.1143/JJAP.47.6390.
- [63] M. D. Lynch and D. L. Patrick, “Controlling the Orientation of Micron-Sized Rod-Shaped SiC Particles with Nematic Liquid Crystal Solvents,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 762–767, Mar. 2004, doi: 10.1021/cm034465a.
- [64] R. Basu and G. S. Iannacchione, “Evidence for directed self-assembly of quantum dots in a nematic liquid crystal,” *Phys. Rev. E*, vol. 80, no. 1, p. 010701, Jul. 2009, doi: 10.1103/PhysRevE.80.010701.
- [65] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, “Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 243, no. 1–2, pp. 49–54, Sep. 1995, doi: 10.1016/0009-2614(95)00825-O.
- [66] C. Journet and P. Bernier, “Production of carbon nanotubes,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 67, no. 1, pp. 1–9, Jul. 1998, doi: 10.1007/s003390050731.
- [67] B. Ruzicka and E. Zaccarelli, “A fresh look at the Laponite phase diagram,” *Soft Matter*, vol. 7, no. 4, p. 1268, 2011, doi: 10.1039/c0sm00590h.
- [68] V. Savenko, L. Bulavin, M. Rawiso, M. Loginov, E. Vorobiev, and N. I. Lebovka, “Sedimentation stability and aging of aqueous dispersions of Laponite in the presence of cetyltrimethylammonium bromide,” *Phys. Rev. E*, vol. 88, no. 5, p. 052301, Nov. 2013, doi: 10.1103/PhysRevE.88.052301.
- [69] J. D. F. Ramsay, S. W. Swanton, and J. Bunce, “Swelling and dispersion of smectite clay colloids: determination of structure by neutron diffraction and small-angle neutron scattering,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, no. 23, p. 3919, 1990, doi: 10.1039/ft9908603919.
- [70] E. Balnois, S. Durand-Vidal, and P. Levitz, “Probing the Morphology of Laponite Clay Colloids by Atomic Force Microscopy,” *Langmuir*, vol. 19,

- no. 17, pp. 6633–6637, Aug. 2003, doi: 10.1021/la0340908.
- [71] W. Lee and C.–S. Chiu, “Observation of self-diffraction by gratings in nematic liquid crystals doped with carbon nanotubes,” *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 8, p. 521, Apr. 2001, doi: 10.1364/OL.26.000521.
- [72] W. Lee, S.–L. Yeh, C.–C. Chang, and C.–C. Lee, “Beam coupling in nanotube-doped liquid-crystal films,” *Opt. Express*, vol. 9, no. 13, p. 791, Dec. 2001, doi: 10.1364/OE.9.000791.
- [73] M. D. Lynch and D. L. Patrick, “Organizing Carbon Nanotubes with Liquid Crystals,” *Nano Lett.*, vol. 2, no. 11, pp. 1197–1201, Nov. 2002, doi: 10.1021/nl025694j.
- [74] I. Dierking, G. Scalia, P. Morales, and D. LeClere, “Aligning and Reorienting Carbon Nanotubes with Nematic Liquid Crystals,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 11, pp. 865–869, Jun. 2004, doi: 10.1002/adma.200306196.
- [75] I. Dierking, G. Scalia, and P. Morales, “Liquid crystal-carbon nanotube dispersions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 4, p. 044309, Feb. 2005, doi: 10.1063/1.1850606.
- [76] I. Dierking and S. E. San, “Magnetically steered liquid crystal-nanotube switch,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 23, p. 233507, Dec. 2005, doi: 10.1063/1.2140069.
- [77] G. Scalia, J. P. F. Lagerwall, S. Schymura, M. Haluska, F. Giesselmann, and S. Roth, “Carbon nanotubes in liquid crystals as versatile functional materials,” *Phys. status solidi*, vol. 244, no. 11, pp. 4212–4217, Nov. 2007, doi: 10.1002/pssb.200776205.
- [78] А. И. Кочержин, М. П. Кухтин, Л. Н. Лисецкий, А. Г. Нерух, and Э. И. Черняков, “Влияние постоянных электрических и магнитных полей на свойства нематических жидких кристаллов и НЖК с диспергированными нанотрубками: измерения проводимости и емкости,” *Прикладная радиоэлектроника*, vol. 8, no. 2, pp. 209–213,

- 2009.
- [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] R. Basu and G. S. Iannacchione, “Dielectric hysteresis, relaxation dynamics, and nonvolatile memory effect in carbon nanotube dispersed liquid crystal,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, p. 124312, Dec. 2009, doi: 10.1063/1.3272080.
- [81] S. Schymura *et al.*, “Towards Efficient Dispersion of Carbon Nanotubes in Thermotropic Liquid Crystals,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 19, pp. 3350–3357, Oct. 2010, doi: 10.1002/adfm.201000539.
- [82] M. Kühnast, C. Tschierske, and J. Lagerwall, “Tailor–designed polyphilic promoters for stabilizing dispersions of carbon nanotubes in liquid crystals,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 37, p. 6989, 2010, doi: 10.1039/c0cc02353a.
- [83] Y. Ji, Y. Y. Huang, and E. M. Terentjev, “Dissolving and Aligning Carbon Nanotubes in Thermotropic Liquid Crystals,” *Langmuir*, vol. 27, no. 21, pp. 13254–13260, Nov. 2011, doi: 10.1021/la202790a.
- [84] H. P. Boehm, “Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 32, no. 5, pp. 759–769, 1994, doi: 10.1016/0008–6223(94)90031–0.
- [85] H. Touhara and F. Okino, “Property control of carbon materials by fluorination,” *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 2, pp. 241–267, 2000, doi: 10.1016/S0008–6223(99)00140–2.
- [86] Y.–P. Sun, K. Fu, Y. Lin, and W. Huang, “Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 1096–1104, Dec. 2002, doi: 10.1021/ar010160v.
- [87] C.–Y. Hu, Y.–J. Xu, S.–W. Duo, R.–F. Zhang, and M.–S. Li, “Non–Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Surfactants and

- Polymers,” *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 56, no. 2, pp. 234–239, Apr. 2009, doi: 10.1002/jccs.200900033.
- [88] Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова, and Я. И. Эстерин, “Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием,” *Успехи химии*, vol. 79, no. 11, pp. 1027 – 1064, 2010.
- [89] Y. J. Lim, S. S. Bhattacharyya, W. Tie, H. R. Park, Y. H. Lee, and S. H. Lee, “Effects of carbon nanotubes on electro–optic characteristics in vertically aligned liquid crystal display,” *Liq. Cryst.*, vol. 40, no. 9, pp. 1202–1208, Sep. 2013, doi: 10.1080/02678292.2013.806997.
- [90] O. Trushkevych *et al.*, “Dielectric anisotropy of nematic liquid crystals loaded with carbon nanotubes in microwave range,” *Electron. Lett.*, vol. 46, no. 10, p. 693, 2010, doi: 10.1049/el.2010.0752.
- [91] S. S. Minenko, L. N. Lisetski, A. I. Goncharuk, N. I. Lebovka, V. V. Ponevchinsky, and M. S. Soskin, “Aggregates of multi–walled carbon nanotubes in liquid crystal dispersions: experimental evidence and a physical picture,” *Funct. Mater.*, vol. 17, no. 4, pp. 454–459, 2010.
- [92] 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,” *Materwiss. Werksttech.*, vol. 42, no. 1, pp. 5–14, Jan. 2011, doi: 10.1002/mawe.201100721.
- [93] L. N. Lisetski, N. I. Lebovka, S. V. Naydenov, and M. S. Soskin, “Dispersions of multi–walled carbon nanotubes in liquid crystals: A physical picture of aggregation,” *J. Mol. Liq.*, vol. 164, no. 1–2, pp. 143–147, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.molliq.2011.04.020.
- [94] A. M. Chepikov, S. S. Minenko, L. N. Lisetski, N. I. Lebovka, N. V. Usol’tseva, and M. S. Soskin, “Dispersions of carbon nanotubes and organomodified clay platelets in cholesteric liquid crystals,” *Funct. Mater.*,

- vol. 3, no. 19, pp. 343–347, 2012.
- [95] P. Oswald, “Phase transitions and unwinding of cholesteric liquid crystals,” in *Phase Transitions, Application to Liquid Crystals, Electric and Electrooptic Fields*, V. Popa–Nita, Ed. Trivandrum: Research Signpost, 2006, pp. 47–78.
- [96] L. M. Blinov, “No Title,” in *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer: Dordrecht e.a., 2011, pp. 358–361.
- [97] I. Ilchishin, L. Lysetskiy, T. Mykytiuk, M. Serbina, and G. Chilaya, “UV–Radiation Controlled Tunable Cholesteric Dye Laser Based on an Azoxy Nematic Matrix,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 542, no. 1, pp. 221/[743]–226/[748], Jun. 2011, doi: 10.1080/15421406.2011.570598.
- [98] I. P. Ilchishin, L. N. Lisetski, and T. V. Mykytiuk, “Reversible phototuning of lasing frequency in dye doped cholesteric liquid crystal and ways to improve it [Invited],” *Opt. Mater. Express*, vol. 1, no. 8, p. 1484, Dec. 2011, doi: 10.1364/OME.1.001484.
- [99] O. Yaroshchuk, S. Tomylko, I. Gvozдовskyy, and R. Yamaguchi, “Cholesteric liquid crystal–carbon nanotube composites with photo–settable reversible and memory electro–optic modes,” *Appl. Opt.*, vol. 52, no. 22, p. E53, Aug. 2013, doi: 10.1364/AO.52.000E53.
- [100] I. Gvozдовskyy, O. Yaroshchuk, and M. Serbina, “Photoinduced Nematic – Cholesteric Structural Transitions in Liquid Crystal Cells with Homeotropic Anchoring,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 546, no. 1, pp. 202/[1672]–208/[1678], Jun. 2011, doi: 10.1080/15421406.2011.571161.
- [101] I. Gvozдовskyy, O. Yaroshchuk, M. Serbina, and R. Yamaguchi, “Photoinduced helical inversion in cholesteric liquid crystal cells with homeotropic anchoring,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 4, p. 3499, Feb. 2012, doi: 10.1364/OE.20.003499.
- [102] H.–Y. Chen and W. Lee, “Effects of single–walled and multi–walled carbon nanotubes on the transient current in doped nematic cells in a

- polarity–reversed field,” Sep. 2005, p. 59470T, doi: 10.1117/12.620849.
- [103] 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.
- [104] H.–Y. Chen and W. Lee, “Suppression of field screening in nematic liquid crystals by carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 22, p. 222105, May 2006, doi: 10.1063/1.2208373.
- [105] W. Lee and H.–Y. Chen, “Observation of Transient Current in a Nanotube–Doped Liquid–Crystal Cell Induced by a Polarity–Reversed Field,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 5A, pp. 2962–2967, May 2007, doi: 10.1143/JJAP.46.2962.
- [106] K.–X. Yang and W. Lee, “Temperature–Dependent Electric Characteristics in an E7/CNT Colloid,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 475, no. 1, pp. 201–208, Dec. 2007, doi: 10.1080/15421400701686942.
- [107] H.–Y. Chen, W. Lee, and N. A. Clark, “Faster electro–optical response characteristics of a carbon–nanotube–nematic suspension,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 3, p. 033510, Jan. 2007, doi: 10.1063/1.2432294.
- [108] W. Lee, H.–Y. Chen, and Y.–C. Shih, “Reduced dc offset and faster dynamic response in a carbon–nanotube–impregnated liquid–crystal display,” *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 16, no. 7, p. 733, 2008, doi: 10.1889/1.2953480.
- [109] S. E. San, M. Okutan, O. Köysal, and Y. Yerli, “Carbon Nanoparticles in Nematic Liquid Crystals,” *Chinese Phys. Lett.*, vol. 25, no. 1, pp. 212–215, Jan. 2008, doi: 10.1088/0256–307X/25/1/058.
- [110] T.–Y. Tsai, Y.–P. Huang, H.–Y. Chen, W. Lee, Y.–M. Chang, and W.–K. Chin, “Electro–optical properties of a twisted nematic–montmorillonite–clay nanocomposite,” *Nanotechnology*, vol. 16, no. 8, pp. 1053–1057, Aug. 2005, doi: 10.1088/0957–4484/16/8/009.
- [111] M. Kreuzer, T. Tschudi, and R. Eidenschink, “Erasable Optical Storage in

- Bistable Liquid Crystal Cells,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 223, no. 1, pp. 219–227, Jan. 1992, doi: 10.1080/15421409208048253.
- [112] A. GLUSHCHENKO, H. KRESSE, V. RESHETNYAK, Y. REZNIKOV, and O. YAROSHCHUK, “Memory effect in filled nematic liquid crystals,” *Liq. Cryst.*, vol. 23, no. 2, pp. 241–246, Aug. 1997, doi: 10.1080/026782997208505.
- [113] A. Glushchenko, H. Kresse, G. Puchkovs’ka, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, and O. Yaroshchuk, “Memory Effect and Structure of Filled Nematic Liquid Crystals,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 321, no. 1, pp. 15–30, Oct. 1998, doi: 10.1080/10587259808025073.
- [114] D. Kang, J. E. Maclennan, N. A. Clark, A. A. Zakhidov, and R. H. Baughman, “Electro–optic Behavior of Liquid–Crystal–Filled Silica Opal Photonic Crystals: Effect of Liquid–Crystal Alignment,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 18, pp. 4052–4055, Apr. 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.86.4052.
- [115] H. Yamane, H. Kikuchi, and T. Kajiyama, “Laser–addressing rewritable optical information storage of (liquid crystalline side chain copolymer/liquid crystals/photo–responsive molecule) ternary composite systems,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 40, no. 17, pp. 4777–4785, Aug. 1999, doi: 10.1016/S0032–3861(98)00712–5.
- [116] W. Lee, H.–Y. Chen, and S.–L. Yeh, “Surface–sustained permanent gratings in nematic liquid crystals doped with carbon nanotubes,” *Opt. Express*, vol. 10, no. 11, p. 482, Jun. 2002, doi: 10.1364/OE.10.000482.
- [117] L. Dolgov, O. Yaroshchuk, and M. Lebovka, “Effect of Electro–Optical Memory in Liquid Crystals Doped with Carbon Nanotubes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 496, no. 1, pp. 212–229, Dec. 2008, doi: 10.1080/15421400802451816.

- [118] O. Yaroshchuk, S. Tomylo, L. Dolgov, T. Semikina, and O. Kovalchuk, “Carbon nanotubes doped liquid crystals: Robust composites with a function of electro–optic memory,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, no. 5–6, pp. 567–572, May 2010, doi: 10.1016/j.diamond.2010.01.022.
- [119] Y. Zheng, A. Gaebler, M. Koeberle, and R. Jakoby, “Nanomaterials for Tunable Passive Microwave,” *World J. Eng.*, vol. 8, pp. 1347–1348, 2011.
- [120] W. Song, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, “Nematic Liquid Crystallinity of Multiwall Carbon Nanotubes,” *Science (80-.)*, vol. 302, no. 5649, pp. 1363–1363, Nov. 2003, doi: 10.1126/science.1089764.
- [121] W. Song and A. H. Windle, “Isotropic–Nematic Phase Transition of Dispersions of Multiwall Carbon Nanotubes,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 14, pp. 6181–6188, Jul. 2005, doi: 10.1021/ma047691u.
- [122] J. M. Russell, S. Oh, I. LaRue, O. Zhou, and E. T. Samulski, “Alignment of nematic liquid crystals using carbon nanotube films,” *Thin Solid Films*, vol. 509, no. 1–2, pp. 53–57, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.09.099.
- [123] J. Lagerwall, G. Scalia, M. Haluska, U. Dettlaff–Weglikowska, S. Roth, and F. Giesselmann, “Nanotube Alignment Using Lyotropic Liquid Crystals,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 359–364, Feb. 2007, doi: 10.1002/adma.200600889.
- [124] J. P. F. Lagerwall, R. Dabrowski, and G. Scalia, “Antiferroelectric liquid crystals with induced intermediate polar phases and the effects of doping with carbon nanotubes,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 47–51, pp. 4411–4417, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.01.094.
- [125] J. Lydon, “Microtubules: Nature’s smartest mesogens — a liquid crystal model for cell division,” *Liq. Cryst. Today*, vol. 15, no. 2, pp. 1–10, Jun. 2006, doi: 10.1080/14645180600916367.
- [126] V. Lovat *et al.*, “Carbon Nanotube Substrates Boost Neuronal Electrical Signaling,” *Nano Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1107–1110, Jun. 2005, doi: 10.1021/nl050637m.

- [127] V. V. Ponevchinsky, A. I. Goncharuk, S. V. Naydenov, L. N. Lisetski, N. I. Lebovka, and M. S. Soskin, “Complex light with optical singularities induced by nanocomposites,” Feb. 2011, p. 79500A, doi: 10.1117/12.873848.
- [128] “<http://www.arry-nano.com/ars002.html>.” .
- [129] “<https://arry-nano.com/ard001.html>.” .
- [130] L. Zulian, F. Augusto de Melo Marques, E. Emilietri, G. Ruocco, and B. Ruzicka, “Dual aging behaviour in a clay-polymer dispersion,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 25, p. 4513, 2014, doi: 10.1039/c4sm00172a.
- [131] L. N. Lisetski, V. D. Panikarskaya, N. A. Kasyan, L. V. Grishchenko, and I. P. Terenetskaya, “Bioequivalent UV detectors based on cholesteric liquid crystals: effects of spectral composition and quantitative account for intensity of UV radiation,” in *Proceedings of SPIE*, 2005, vol. 6023, pp. 60230F-60230F-4, doi: 10.1117/12.648198.
- [132] D. Aronzon, E. P. Levy, P. J. Collings, A. Chanishvili, G. Chilaya, and G. Petriashvili, “Trans-cis isomerization of an azoxybenzene liquid crystal,” *Liq. Cryst.*, vol. 34, no. 6, pp. 707-718, Jun. 2007, doi: 10.1080/02678290701267480.
- [133] Q. Cheng, “Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Organic Solvents,” 2010.
- [134] “http://users.etown.edu/k/kneask/Instrument%20Operating%20Procedures_files/Shimadzu_UV-VIS.pdf.” .
- [135] “<https://chemtest.com.ua/uv-spektrofotometr-uv-2450>.” .
- [136] *Каталог Химических Реагентов Союзреактива*. Москва: Химия, 1983.
- [137] В. Д. Паникарская, “Спектрофотометрические и калориметрические проявления особенностей надмолекулярной структуры в жидкокристаллических системах с трансляционным упорядочением,”

2000.

[138]

“https://www.mt.com/ru/ru/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DSC.html.” .

[139] Л. Н. Лисецкий, “Макроскопическое проявление особенностей межмолекулярных взаимодействий в мезофазе,” 1993.

[140] M. S. Fuhrer, “Single-Walled Carbon Nanotubes for Nanoelectronics,” in *Advanced Semiconductor and Organic Nano-Techniques*, Elsevier, 2003, pp. 293–343.

[141] K. P. Sigdel and G. S. Iannacchione, “Effect of carbon nanotubes on the isotropic to nematic and the nematic to smectic– A phase transitions in liquid crystal and carbon nanotubes composites,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 34, no. 4, p. 34, Apr. 2011, doi: 10.1140/epje/i2011–11034–7.

[142] O. Stamatiou, J. Mirzaei, X. Feng, and T. Hegmann, “Nanoparticles in Liquid Crystals and Liquid Crystalline Nanoparticles,” 2011, pp. 331–393.

[143] Q. Li, Ed., *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

[144] M. Yakemseva, I. Dierking, N. Kapernaum, N. Usoltseva, and F. Giesselmann, “Dispersions of multi-wall carbon nanotubes in ferroelectric liquid crystals,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 37, no. 2, p. 7, Feb. 2014, doi: 10.1140/epje/i2014–14007–4.

[145] L. Lysetskiy *et al.*, “Optical Transmission and Conductivity of Nematic Liquid Crystals Containing Dispersed Multiwall Nanotubes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 478, no. 1, pp. 127/[883]–133/[889], Dec. 2007, doi: 10.1080/15421400701681315.

[146] L. N. Lisetski *et al.*, “Spectrophotometry and electric conductivity studies of multiwall nanotubes dispersed in nematic liquid crystals,” *Funct. Mater.*, vol. 14, no. 2, pp. 233–237, 2007.

[147] G. Derfel, M. Buczkowska, and B. Pietrzyk, “Direct current electric field

- induced deformations of dielectrically isotropic ferroelectric nematic layers,” *Sci.Bull. Techn.Univ.Lodz.*, vol. 32, no. 1105, pp. 5–12, 2011, doi: 10.34658/physics.2011.32.5–12.
- [148] G. Derfel and M. Buczkowska, “Numerical study of deformations induced by ac electric field in insulating flexoelectric nematic layers,” *Opto–Electronics Rev.*, vol. 19, no. 1, Jan. 2011, doi: 10.2478/s11772–010–0066–z.
- [149] A. I. Goncharuk, N. I. Lebovka, L. N. Lisetski, and S. S. Minenko, “Aggregation, percolation and phase transitions in nematic liquid crystal EBBA doped with carbon nanotubes,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 16, p. 165411, Aug. 2009, doi: 10.1088/0022–3727/42/16/165411.
- [150] P. Nayek, S. Ghosh, S. Karan, S.–W. Kang, S. K. Roy, and R. Dabrowski, “Electric–Field–Induced Formation of Multiwalled Carbon Nanotube Conductive Pathways in Positive Dielectric Anisotropic Nematic Liquid Crystal Host,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 121701, Nov. 2011, doi: 10.1143/JJAP.50.121701.
- [151] S. S. Minenko, A. P. Samoylov, A.N. Fedoryako, and L. N. Lisetski, “Optical transmission and dielectric permittivity in nematic LC dispersions of carbon nanotubes (CNT): effects of CNT type and concentration,” in *Abstract Book of the 3rd International Scientific–Technical Conference of Young Scientists (LUMCOS–2013), Nov. 18–22, 2013, Kharkov, Ukraine.*, 2013, p. 80.
- [152] L. N. Lisetski, S. . Minenko, A. N. Smoilov, N. I. Lebovka, and M. S. Soskin, “Dispersions of carbon nanotubes in liquid crystal matrices containing photosensitive components,” in *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”, 26–29 August 2015. – Lviv, Ukraine.*, 2015, p. 130.
- [153] L. Lisetski, M. Soskin, and N. Lebovka, “Carbon Nanotubes in Liquid Crystals: Fundamental Properties and Applications,” in *Physics of Liquid*

- Matter: Modern Problems*, 2015, pp. 243–297.
- [154] H. Yoshida *et al.*, “Nanoparticle–Stabilized Cholesteric Blue Phases,” *Appl. Phys. Express*, vol. 2, no. 12, p. 121501, Nov. 2009, doi: 10.1143/APEX.2.121501.
- [155] E. Karatairi *et al.*, “Nanoparticle–induced widening of the temperature range of liquid–crystalline blue phases,” *Phys. Rev. E*, vol. 81, no. 4, p. 041703, Apr. 2010, doi: 10.1103/PhysRevE.81.041703.
- [156] N. I. Lebovka *et al.*, “Anomalous selective reflection in cholesteryl oleyl carbonate – nematic 5CB mixtures and effects of their doping by single–walled carbon nanotubes,” *Liq. Cryst.*, vol. 40, no. 7, pp. 968–975, Jul. 2013, doi: 10.1080/02678292.2013.786796.
- [157] S. Schymura and J. Lagerwall, “Carbon nanoparticles in cholesteric liquid crystals,” in *Deutschen Bunsen–Gesellschaft eV 37. Arbeitstagung Flüssigkristalle (2009, Stuttgart)*, 2009, pp. 1–4.
- [158] M. V. Yakemseva, I. V. Novikov, and N. V. Usoltseva, “Influence of dispersed carbon nanotubes on physical properties of cholesteric mesogens,” *Zhidkie Krist. I Ikh Prakt. Ispol'zovanie (Liq Cryst Pr. Appl)*, vol. 4, no. 34, pp. 98–106, 2010.
- [159] P. Kalakonda, R. Basu, I. R. Nemitz, C. Rosenblatt, and G. S. Iannacchione, “Studies of nanocomposites of carbon nanotubes and a negative dielectric anisotropy liquid crystal,” *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 10, p. 104908, Mar. 2014, doi: 10.1063/1.4867791.
- [160] D. Coursault *et al.*, “Linear Self–Assembly of Nanoparticles Within Liquid Crystal Defect Arrays,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 1461–1465, Mar. 2012, doi: 10.1002/adma.201103791.
- [161] J. Hoshen and R. Kopelman, “Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm,” *Phys. Rev. B*, vol. 14, no. 8, pp. 3438–3445, Oct. 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.14.3438.

- [162] H. Stark, “Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals,” *Phys. Rep.*, vol. 351, no. 6, pp. 387–474, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0370-1573(00)00144-7.
- [163] C. Blanc, D. Coursault, and E. Lacaze, “Ordering nano- and microparticles assemblies with liquid crystals,” *Liq. Cryst. Rev.*, vol. 1, no. 2, pp. 83–109, Dec. 2013, doi: 10.1080/21680396.2013.818515.
- [164] J. P. F. Lagerwall and G. Scalia, *Liquid Crystals With Nano and Microparticles: (in 2 Volumes)*. World Scientific, 2016.
- [165] S. P. Yadav and S. Singh, “Carbon nanotube dispersion in nematic liquid crystals: An overview,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 80, pp. 38–76, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.12.002.
- [166] Y. A. Garbovskiy and A. V. Glushchenko, “Liquid Crystalline Colloids of Nanoparticles,” 2010, pp. 1–74.
- [167] T. Bezrodna *et al.*, “Effects of montmorillonite modification on optical properties of heterogeneous nematic liquid crystal – clay mineral nanocomposites,” *Liq. Cryst.*, vol. 32, no. 8, pp. 1005–1012, Sep. 2005, doi: 10.1080/02678290500181767.
- [168] T. Bezrodna *et al.*, “Structure peculiarities and optical properties of nanocomposite: 5CB liquid crystal–CTAB–modified montmorillonite clay,” *Liq. Cryst.*, vol. 37, no. 3, pp. 263–270, Mar. 2010, doi: 10.1080/02678290903511677.
- [169] E. S. H. Leach, A. Hopkinson, K. Franklin, and J. S. van Duijneveldt, “Nonaqueous Suspensions of Laponite and Montmorillonite,” *Langmuir*, vol. 21, no. 9, pp. 3821–3830, Apr. 2005, doi: 10.1021/la0503909.
- [170] C. Pizzey, S. Klein, E. Leach, J. S. van Duijneveldt, and R. M. Richardson, “Suspensions of colloidal plates in a nematic liquid crystal: a small angle x-ray scattering study,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 15, pp. 2479–2495, Apr. 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/15/002.
- [171] C. Pizzey, J. Van Duijneveldt, and S. Klein, “Liquid Crystal Clay

- Composites,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 409, no. 1, pp. 51–57, Jan. 2004, doi: 10.1080/15421400490435657.
- [172] M. Kawasumi, N. Hasegawa, A. Usuki, and A. Okada, “Liquid crystal/clay mineral composites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 15, no. 1–2, pp. 93–108, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0169–1317(99)00029–0.
- [173] M. Lavrič *et al.*, “Blue Phase Range Widening Induced by Laponite Nanoplatelets in the Chiral Liquid Crystal CE8,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 615, no. 1, pp. 14–18, Jul. 2015, doi: 10.1080/15421406.2015.1066554.
- [174] O. Yaroshchuk, S. Tomylo, O. Kovalchuk, and N. Lebovka, “Liquid crystal suspensions of carbon nanotubes assisted by organically modified Laponite nanoplatelets,” *Carbon N. Y.*, vol. 68, pp. 389–398, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.11.015.
- [175] R. . Avery and J. D. . Ramsay, “Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 109, no. 2, pp. 448–454, Feb. 1986, doi: 10.1016/0021–9797(86)90322–X.
- [176] Negrete, J.–M. Letoffe, J.–L. Putaux, L. David, and E. Bourgeat–Lami, “Aqueous Dispersions of Silane–Functionalized Laponite Clay Platelets. A First Step toward the Elaboration of Water–Based Polymer/Clay Nanocomposites,” *Langmuir*, vol. 20, no. 5, pp. 1564–1571, Mar. 2004, doi: 10.1021/la0349267.
- [177] L. Inorganics, “Laponite Technical Bulletin L104/90.”
- [178] S. Zhang, Q. Lan, Q. Liu, J. Xu, and D. Sun, “Aqueous foams stabilized by Laponite and CTAB,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 317, no. 1–3, pp. 406–413, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.11.010.
- [179] N. Lebovka, V. Melnyk, Y. Mamunya, G. Klishevich, A. Goncharuk, and N. Pivovarova, “Low–temperature phase transformations in 4–cyano–4′–pentyl–biphenyl (5CB) filled by multiwalled carbon nanotubes,” *Phys. E*

- Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 52, pp. 65–69, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.physe.2013.03.029.
- [180] V. Priyanaka and S. S. Sastry, “Statistical Parameters and Phase Transition Temperatures of Nematic Liquid Crystals Using Image Analysis Technique,” *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. 4158–4163, 2017, doi: 10.15680/IJIRSET.2017.0603050.
- [181] Z. Zhang and J. S. van Duijneveldt, “Effect of suspended clay particles on isotropic–nematic phase transition of liquid crystal,” *Soft Matter*, vol. 3, no. 5, pp. 596–604, 2007, doi: 10.1039/B613327D.
- [182] O. D. Lavrentovich and M. Kleman, “Cholesteric Liquid Crystals: Defects and Topology,” in *Chirality in Liquid Crystals*, New York: Springer-Verlag, pp. 115–158.
- [183] J. S. van Duijneveldt, S. Klein, E. Leach, C. Pizzey, and R. M. Richardson, “Large scale structures in liquid crystal/clay colloids,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 15, pp. 2255–2267, Apr. 2005, doi: 10.1088/0953-8984/17/15/001.
- [184] D. Coursault *et al.*, “Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films,” *Soft Matter*, vol. 12, no. 3, pp. 678–688, 2016, doi: 10.1039/C5SM02241J.
- [185] J. S. Pendery *et al.*, “Gold nanoparticle self-assembly moderated by a cholesteric liquid crystal,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 39, p. 9366, 2013, doi: 10.1039/c3sm51736e.
- [186] A. Tasker, R. W. Chantrell, J. J. Miles, M. R. Parker, and A. Bradbury, “Monte-Carlo simulations of light transmission in dispersions of paramagnetic particles,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 24, no. 2, pp. 1671–1673, Mar. 1988, doi: 10.1109/20.11566.
- [187] A. B. Kostinski, “On the extinction of radiation by a homogeneous but spatially correlated random medium: reply to comment,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 19, no. 12, p. 2521, Dec. 2002, doi: 10.1364/JOSAA.19.002521.

- [188] R. A. Shaw, A. B. Kostinski, and D. D. Lanterman, “Super-exponential extinction of radiation in a negatively correlated random medium,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 75, no. 1, pp. 13–20, Aug. 2002, doi: 10.1016/S0022-4073(01)00287-4.
- [189] M. L. Larsen and A. S. Clark, “On the link between particle size and deviations from the Beer-Lambert-Bouguer law for direct transmission,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 133, pp. 646–651, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jqsrt.2013.10.001.
- [190] O. Deriabina, N. Lebovka, L. Bulavin, and A. Goncharuk, “Regulation of dispersion of carbon nanotubes in binary water+1-Cyclohexyl-2-pyrrolidone mixtures,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 59, pp. 150–157, May 2014, doi: 10.1016/j.physe.2014.01.017.
- [191] E. Lysenkov, I. Melnyk, L. Bulavin, V. Klepko, and N. Lebovka, “Structure of Polyglycols Doped by Nanoparticles with Anisotropic Shape,” 2015, pp. 165–198.
- [192] L. N. Lisetski, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, and N. I. Lebovka, “Dispersions of multiwalled carbon nanotubes in different nematic mesogens: The study of optical transmittance and electrical conductivity,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 41, no. 3, pp. 431–435, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.physe.2008.09.004.
- [193] A. C. Pawsey and P. S. Clegg, “Colloidal particles in blue phase liquid crystals,” *Soft Matter*, vol. 11, no. 17, pp. 3304–3312, 2015, doi: 10.1039/C4SM02131B.
- [194] N. Lebovka *et al.*, “Phase transitions, intermolecular interactions and electrical conductivity behavior in carbon multiwalled nanotubes/nematic liquid crystal composites,” *J. Mol. Struct.*, vol. 887, no. 1–3, pp. 135–143, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.molstruc.2007.12.038.
- [195] W. Zhao, J. Wang, J. He, L. Zhang, X. Wang, and R. Li, “Preparation and characterization of carbon nanotubes/monotropic liquid crystal

- composites,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 13–14, pp. 6589–6592, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.02.048.
- [196] A. V. Fechan and Z. M. Mykytyuk, “Twisting ability of optically active impurities in mixtures weakly and strongly polar nematic liquid crystals,” in *Elements of Theory and Solid Electronics Devices*, National University “Lviv Polytechnic, 2003, pp. 33–37.
- [197] W. Waclawek, R. Dabrowski, and A. Domagala, “On the Intermolecular Forces Operating in Induced Smectics,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 84, no. 1, pp. 255–265, Apr. 1982, doi: 10.1080/00268948208072145.
- [198] V. V. Ponevchinsky, A. I. Goncharuk, V. I. Vasil’ev, N. I. Lebovka, and M. S. Soskin, “Self-organized composites of multiwalled carbon nanotubes and nematic liquid crystal 5CB: optical singularities and percolation behavior in electrical conductivity,” in *Proceedings of SPIE — The International Society for Optical Engineering*, Oct. 2009, p. 738802, doi: 10.1117/12.853075.
- [199] G. Heppke and E.–J. Richter, “Induktion smektischer Phasen in binären Mischungen nematischer Flüssigkristalle / Induction of Smectic Phases in Binary Mixtures of Nematic Liquid Crystals,” *Zeitschrift für Naturforsch. A*, vol. 33, no. 2, pp. 185–189, Feb. 1978, doi: 10.1515/zna-1978-0213.
- [200] B. R. Jaishi and P. K. Mandal, “Dielectric study of nematic and induced smectic–A phases in binary mixtures of pentyloxy cyanobiphenyl with three p–azoxybenzenes,” *Phase Transitions*, vol. 78, no. 7–8, pp. 569–592, Sep. 2005, doi: 10.1080/01411590500185815.
- [201] B. Jaishi, P. Mandal, and R. Dąbrowski, “Studies on binary mixtures of 4–pentyloxy–4’–cyanobiphenyl with three 4, 4’–di(alkoxy)azoxybenzenes,” *Opto–Electronics Rev.*, vol. 18, no. 2, Jan. 2010, doi: 10.2478/s11772-010-0011-1.
- [202] J. D. Litster, R. J. Birgeneau, M. Kaplan, C. R. Safinya, and J. Als–Nielsen, “Order and Fluctuations in Smectic Liquid Crystals,” in *Ordering*

in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems, Boston, MA: Springer US, 1980, pp. 357–382.

- [203] C. Chen, P. J. Bos, and J. E. Anderson, “Anchoring transitions of liquid crystals on SiO_x,” *Liq. Cryst.*, vol. 35, no. 4, pp. 465–481, Apr. 2008, doi: 10.1080/02678290801939244.

ДОДАТОК
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ
ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. A. N. Samoilov, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, L. N. Lisetski, N. I. Lebovka, and M. S. Soskin, “Multi-walled vs. single-walled carbon nanotube dispersions in nematic liquid crystals: comparative studies of optical transmission and dielectric properties,” *Funct. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 190–194, Jun. 2014, doi: 10.15407/fm21.02.190. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
2. A. N. Samoilov, S. S. Minenko, L. N. Lisetski, N. I. Lebovka, M. S. Soskin, and S. I. Torgova, “Dispersions of carbon nanotubes in cholesteric liquid crystals with photoactive components,” *Funct. Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 373–378, Dec. 2014, doi: 10.15407/fm21.04.373. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
3. A. N. Samoilov, S. S. Minenko, L. N. Lisetski, E. A. Solovyova, N. I. Lebovka, and M. V. Vistak, “Liquid crystal dispersions containing nanoparticles of different anisometry: Carbon nanotubes and organomodified laponite,” *Funct. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 383–387, 2017, doi: 10.15407/fm24.03.383. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

4. L. N. Lisetski, A. N. Samoilo, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, and T. V. Bidna, "A novel photoelectrooptical effect based on Freedericksz-type transition in nematic mixtures of azoxy compounds and cyanobiphenyls," *Funct. Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 681–683, 2018, doi: 10.15407/fm25.04.681. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
5. A. N. Samoilo, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, L. N. Lisetski, and T. V. Bidna, "Mixtures of 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl and photosensitive azoxy nematics as hosts for liquid crystal dispersions of carbon nanotubes," *Funct. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 197–202, 2017, doi: 10.15407/fm24.02.197. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
6. A. N., Samoilo, V. V. Nesterkina, L. V. Budianska, S. S. Minenko, L. N. Lisetski "Optical-Luminescent Properties of Liquid Crystal Systems with Dispersed Cerium Oxide Nanoparticles," *Funct. Mater.*, vol. 27, pp. 675–680, 2020, doi: 10.15407/FM27.04.675. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

Наукові праці у зарубіжних наукових фахових виданнях:

7. L. N. Lisetski, S. S. Minenko, A. N. Samoilo, and N. I. Lebovka, "Optical density and microstructure-related properties of photoactive nematic and cholesteric liquid crystal colloids with carbon nanotubes," *J.*

- Mol. Liq., vol. 235, pp. 90–97, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2016.11.125. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
8. A. N. Samoilov, S. S. Minenko, L. N. Lisetski, M. S. Soskin, S. I. Torgova, and N. I. Lebovka, “Anomalous optical properties of photoactive cholesteric liquid crystal doped with single-walled carbon nanotubes,” *Liq. Cryst.*, vol. 45, no. 2, pp. 250–261, Jan. 2018, doi: 10.1080/02678292.2017.1314560. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
 9. L. N. Lisetski, A. P. Fedoryako, A. N. Samoilov, S. S. Minenko, M. S. Soskin, and N. I. Lebovka, “Optical transmission of nematic liquid crystal 5CB doped by single-walled and multi-walled carbon nanotubes,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 37, no. 8, p. 68, Aug. 2014, doi: 10.1140/epje/i2014-14068-3. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
 10. L. A. Bulavin et al., “Microstructure and optical properties of nematic and cholesteric liquid crystals doped with organo-modified platelets,” *J. Mol. Liq.*, vol. 267, pp. 279–285, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2017.12.078. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

11. S. S. Minenko, A. N. Samoylov, A. P. Fedoryako and L. N. Lisetski, “Optical transmission and dielectric permittivity in nematic LC dispersions of carbon nanotubes (CNT): effects of CNT type and concentration”, 3rd International Scientific–Technical Conference of Young Scientists (LUMCOS–2013), Kharkov, Ukraine, p. 80, Nov. 18–22, 2013. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
12. A. N. Samoilo, S. S. Minenko and L. N. Lisetski, “Mixtures of 5CB azoxy nematics as host for dispersion of carbon nanotubes”, XXII Galyna Puchkovska International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Chinadiyovo, Ukraine, p. 122, September 27 – October 4, 2015. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
13. A. N. Samoilo, S. S. Minenko and L. N. Lisetski, “Dispersions of carbon nanotubes in cholesteric liquid crystals with azoxy nematics as photoactive componens”, XXII Galyna Puchkovska International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Chinadiyovo, Ukraine, p. 124, September 27 – October 4, 2015. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
14. A. N. Samoilo, S. S. Minenko and L. N. Lisetski, “Dispersion of cholesteric liquid crystals with photoactive components doped by carbon nanotubes”, 4rd International Scientific-Technical Conference of Young Scientists (LUMCOS–2015), Kharkov, Ukraine, p. 20, Oct. 07-09, 2015. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).

15. L. N. Lisetski, S. S. Minenko, A. N. Samoiloв, N. I. Lebovka and M. S. Soskin, “Liquid crystal mixtures containing photoactive azoxy nematics and carbon nanotubes as complex molecular liquids”, 7th International Conference Physics of liquid matter: Modern problems, Kyiv, Ukraine, p. 108, May 27 – 30, 2016. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
16. А. Н. Самойлов, Л. Н. Лисецкий та С. С. Миненко, “Жидкокристаллические дисперсии наноразмерных объектов”, Школа–семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», Харьковская обл., Печенезский р–н, с. Мартове, Украина, с. 15, 11-14 Сен. 2016. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
17. A. N. Samoiloв, S. S. Minenko, L. N. Lisetski and N. I. Lebovka, “Dispersions of anisometric nanoparticles in liquid crystals: comparison of carbon nanotubes and laponite platelets”, XXIII Galyna Puchkovska International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Kyiv, Ukraine, p. 88, Sep. 20-25, 2017. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).
18. A. N. Samoiloв, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako, L. N. Lisetski and T. V. Bidna, “Photoinduced Fredericks–type transition in carbon nanotube–doped nematic mixtures”, XXIII Galyna Puchkovska International School–Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», Kyiv, Ukraine, p. 89, Sep. 20-25, 2017. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).

19. L. N. Lisetski, S. S. Minenko, A. N. Samoilo and N. I. Lebovka, “Liquid crystal dispersions of anisotropic nanoparticles:spectrophotometry and differential scanning calorimetry studies”, Physics of Liquid Matter: Modern Problems (PLMMP), Kyiv, Ukraine, p. 101 May. 18 – 22, 2018. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).