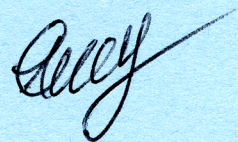


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА

САМОЙЛОВ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ



УДК 544.773.3:546.26-022.532

**ПРОЯВИ СТРУКТУРНИХ ФАКТОРІВ В ОПТИЧНИХ ТА
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ
ДИСПЕРСІЙ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК**

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків-2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Лисецький Лонгін Миколайович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
м. Харків, провідний науковий співробітник відділу
наноструктурних матеріалів.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник **Настішин Юрій Адамович**,
Науковий центр Сухопутних військ Національної академії
сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного,
м. Львів, провідний науковий співробітник;

кандидат фізико-математичних наук, старший дослідник
Гвоздовський Ігор Анатолійович,
Інститут фізики НАН України, м. Київ, старший науковий
співробітник.

Захист відбудеться "14" травня 2021 р. о 15:00 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені
В. Н. Каразіна (61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. імені
К. Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: 61022, м.
Харків, майдан Свободи, 4, а також на сайті фізичного факультету Харківського
національного університету імені В. Н. Каразіна за посиланнями:

http://physics.karazin.ua/ua/dis_zachyst.html

<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/1070>

Автореферат розісланий "13" квітня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03

Олена ШУРИНОВА

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останніми роками розвиток нанотехнологій та нанофізики був спрямований в бік отримання нових композитних матеріалів, допованих наночастинками (НЧ) різноманітної природи (нанотрубки, частинки графену, наночастинки оксидів металів, квантові та карбонові точки тощо) 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.

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 анізотричної 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 анізотричності, 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 анізотричних наночастинок *є актуальним науковим завданням*, яке визначило основні напрями досліджень цієї дисертаційної роботи.

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 рр.); 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.

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

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити 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;
- 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 наночастинами 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 оптичними 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 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 ексfolіації, 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.

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 пристроїв. Показана в дисертаційній роботі можливість реалізації нового фотоелектрооптичного переходу Фредерікса для систем 5CB + ЖК440, відкриває широкі перспективи для використання фоточутливих нематичних РК з від'ємною діелектричною проникністю в оптоелектроніці.

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 мікрофотографій 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 комірці для матриці для системи 20% 5CB + 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.

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та визначено основні завдання щодо її досягнення, представлено інформацію про об'єкт, предмет та методи досліджень, наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів. Висвітлено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації.

Перший розділ *«Рідкокристалічні дисперсії анізотричних наночастинок Огляд літератури»* є оглядовим. У цьому розділі проаналізовано сучасний стан використання рідкокристалічних матриць для різноманітних практичних застосувань від оптоелектроніки до медицини. 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 відмінності в оптичних та електрофізичних властивостях РК суспензій з вуглецевими нанотрубками різного типу, виявлення проявів агрегації вуглецевих нанотрубок в спектрофотометричних та оптико-мікроскопічних властивостях їх суспензій в холестеричних рідких кристалах з фотоактивними компонентами, встановлення впливу ексофоліації на взаємодію наночастинок лапоніту (ЛПТ) з РК середовищем та пошук нових електрооптичних та фотоіндукованих ефектів в рідкокристалічних композитних наноматеріалах.

Для цього необхідно проведення досліджень оптичних та електрофізичних властивостей РК суспензій, що містять вищезазначені компоненти.

У другому розділі *«Експериментальна техніка та методики досліджень»* представлено детальний опис експериментального обладнання для вимірювання спектрів оптичного пропускання, електрофізичних властивостей, ДСК та мікроскопії, наведено методики підготовки зразків для досліджень.

Приготування досліджуваних суспензій РК з ВНТ та ЛП здійснювалося шляхом додаванням відповідної кількості НЧ (0,005-0,2 мас.%) до РК-матриці в ізотропному стані з подальшою обробкою ультразвуком протягом 1-2 хв. за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД 22/44 з частотою 22 кГц.

Спектри оптичного пропускання, які далі були перераховані в оптичну густину D , були отримані за допомогою двопроменевого спектрофотометра Shimadzu UV-2450 (Японія) який працює в інтервалі довжин хвиль 190-1100 нм. Досліджувані суспензії вводили між стінками оптичної комірки за допомогою капілярних сил при температурі вище нематико-ізотропного переходу.

Для дослідження електропровідності РК суспензій використовували цифровий вимірювач LCR - E7-12, експерименти проводили в електрооптичній комірці, яку включали в вимірювальний контур за схемою з заземленими охоронним кільцем, що зменшували вплив крайових ефектів на похибку вимірювань.

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). Мікрозображення були отримані в масштабах 500х400 мкм, 1000х800 мкм та 2500х2000 мкм, для РК зразків в електро-оптичних комірках - від 8 мкм до 50 мкм.

Для визначення особливостей фазових переходів систем РК та РК+ВНТ, був використаний калориметр «Mettler DSC 1» (Швейцарія). Досліджувані зразки в кількості 15 – 25 мг поміщали в алюмінієві тиглі і запечатували. Для кожного зразка проводилося 2 цикли «охолодження - нагрівання» зі швидкістю сканування 2 К/хв.

Третій розділ «Особливості оптичного пропускання рідкокристалічних дисперсій 5CB + ВНТ в залежності від типу нанотрубок» присвячено дослідженню суспензій РК+ВНТ та встановленню особливостей оптичних та електрофізичних характеристик РК суспензій для одностінкових та багатостінкових ВНТ. На першому етапі досліджень були проаналізовані спектри оптичного пропускання для різних типів ВНТ (Рис. 1). Характерною особливістю залежностей такого типу є різке зростання величини оптичного пропускання (Т) при нематико-ізотропному переході. Величина такого «стрибка» оптичного пропускання є мірою інтегрованості ВНТ до впорядкованої структури РК. Отримані дані свідчать, що за цією ознакою ОСВНТ значно перевищують інші типи ВНТ, і від них можна очікувати кращих характеристик при застосуванні в електрооптичних та оптоелектронних пристроях.

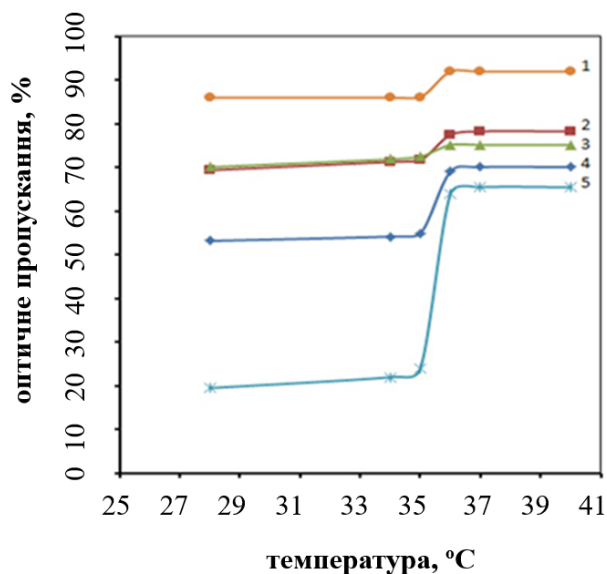


Рис. 1 Залежності оптичного пропускання від температури для ВНТ різних типів, диспергованих в РК матриці 5CB (концентрація ВНТ – 0,1 %, товщина комірки – 50 мкм, довжина хвилі 700 нм): 1 – 5CB без ВНТ, 2 – двостінкові ВНТ, 3 – «короткі» багатостінкові ВНТ, 4 – багатостінкові ВНТ (БСВНТ), 5 – одностінкові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

Оскільки в окремих експериментах може варіюватися не лише концентрація, а й товщина комірки (при великих концентраціях ВНТ краща гомогенність досягається після капілярного втягування в комірках 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. Далі всі графіки та

обговорення наведено 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.

Далі було досліджено залежності оптичної густини від концентрації одностінкових та багатостінкових нанотрубок (Рис. 2). 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 суспензії з одностінковими ВНТ значно більша, ніж з багатостінковими. Оскільки всі інші умови експерименту були однаковими, то причина повинна полягати у деяких відмінностях будови ВНТ. тому було зроблено припущення, що 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.

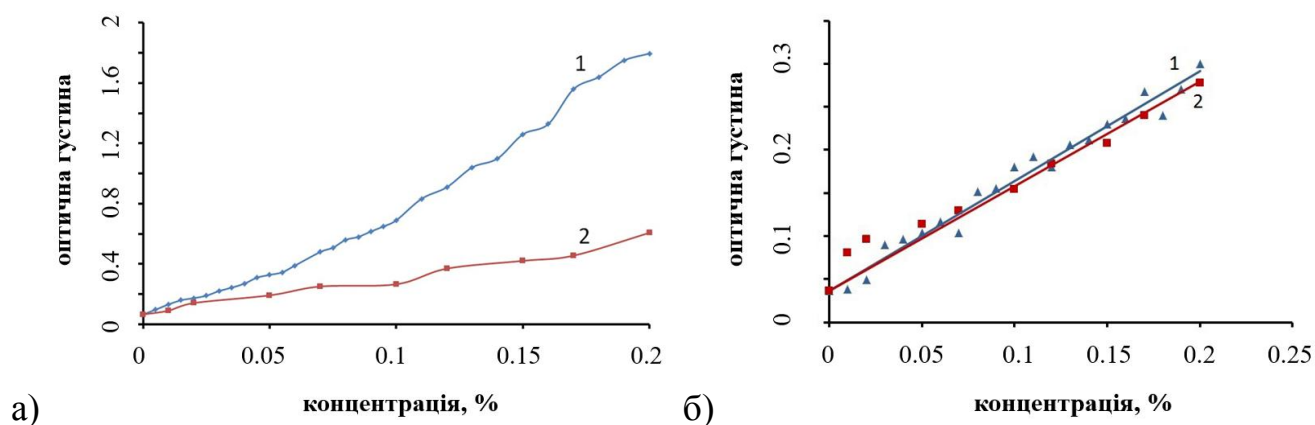


Рис. 2 Залежність оптичної густини від концентрації ВНТ в 5СВ а) для нематичної фази ($t = 28^\circ\text{C}$), б) для ізотропної фази ($t = 38^\circ\text{C}$): 1 – одностінкові нанотрубки, 2 – багатостінкові нанотрубки

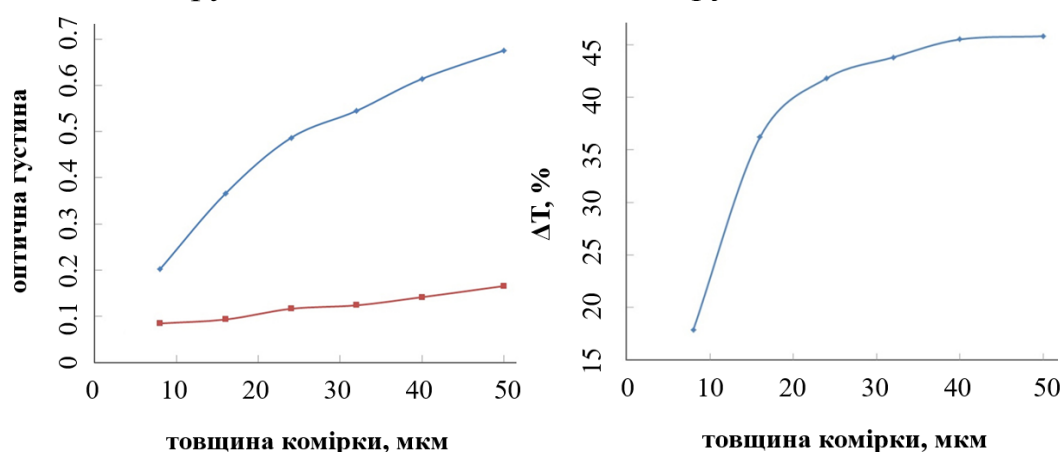


Рис. 3 Залежність оптичної густини та стрибка фазового переходу нематик-ізоотроп від товщини комірки для дисперсій 5СВ + 0,1 % ОСВНТ. 1) - нематична фаза (30°C), 2) – ізотропна фаза (40°C)

Для реальних застосувань таких суспензій у реальних електрооптичних та оптоелектронних пристроях велике значення має товщина комірки, 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 роботи було дослідження впливу товщини шару рідкого кристалу з диспергованими нанотрубками на оптичне пропускання (Рис. 3).

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.

При дослідженні діелектричних властивостей суспензій РК+ВНТ, як і в дослідженнях оптичного пропускання, 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 $\varepsilon'_{\perp}$ та $\varepsilon''_{\perp}$. Частотні залежності реальної компоненти діелектричної проникності $\varepsilon'_{\perp}$ дозволяють визначити амплітуду дисперсії $\Delta\varepsilon$ або, як її ще називають, глибину дисперсії.

Було показано (Рис. 4), що відмінності у величинах $\Delta\varepsilon$ визначаються змінами в низькочастотній області спектра. Зростання $\varepsilon'_{\perp}$ 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 $\varepsilon'_{\perp}$ на низьких частотах.

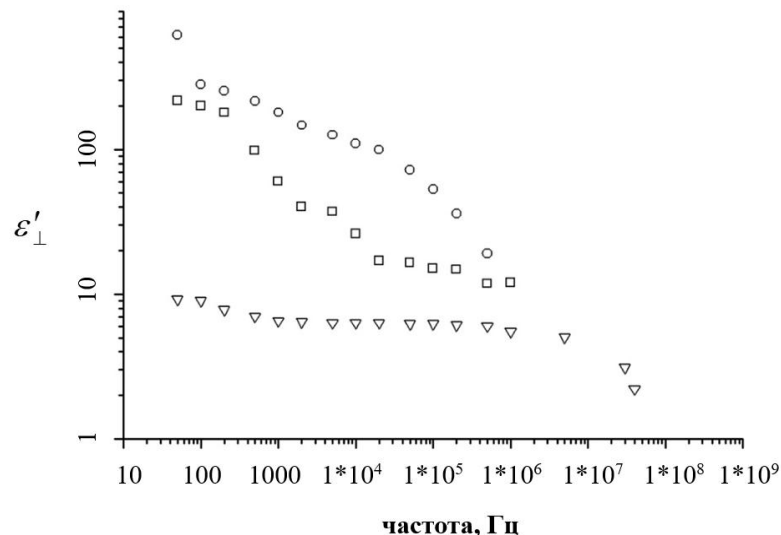


Рис. 4 Частотні залежності $\varepsilon'_{\perp}$ для 5СВ та нанокомпозитів з ВНТ:

○ – одностінкові нанотрубки, □ – багатостінкові нанотрубки, ▽ – 5СВ

У високочастотній області спектра величини $\varepsilon'_\perp$ 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.

У четвертому розділі «Оптичні властивості фотоактивних холестеричних РК-систем, допованих вуглецевими нанотрубками та лапонітом» досліджено процеси агрегації анізотричних наночастинок ЛПТ та ВНТ в холестеричних РК системах, що містять фотоактивні компоненти.

Для подальших досліджень холестеричною складовою слугувала 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*, та нематичний рідкий кристал (НРК) 5СВ, для порівняльних експериментів. Ґрунтуючись на результатах розділу 3, для подальших досліджень, як ВНТ-допанти, були обрані ОСВНТ. Було підібрано оптимальний режим УФ-опромінення (Рис. 5), що для наших систем включало 15 хв прямого УФ-опромінення для *транс-цис* ізомеризації азокси-молекул та наступного 30 хв зворотного опромінювання (з використанням фільтру ЖС-10, який відтинає довжини хвиль нижче 400 нм), що дає можливість реалізувати зворотній *цис-транс* перехід).

Далі були проведені вимірювання залежності оптичної густини від концентрації ОСВНТ для холестеричної матриці 25 % М5 + 75 % ЖК440. На Рис. 6 показана залежність оптичної густини D від концентрації C ОСВНТ до УФ-опромінення, після опромінення, а також після зворотного УФ-опромінення.

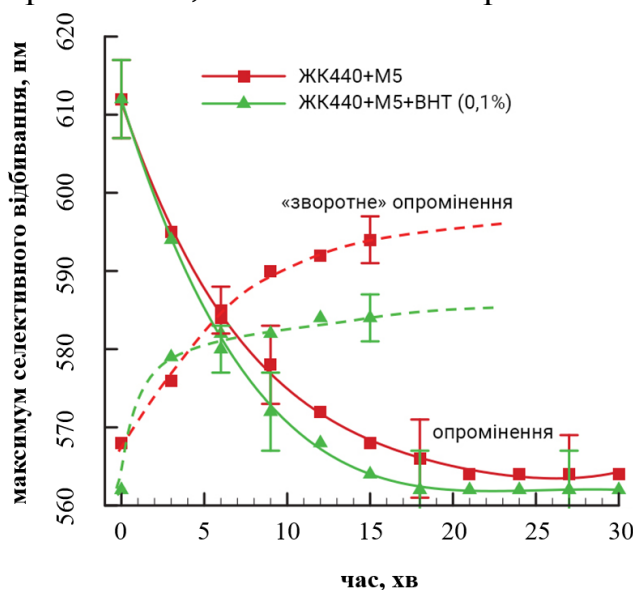


Рис. 5 Залежність довжина хвилі максимального селективного відбивання λ_m від часу прямого та зворотного УФ-опромінення в ХРК сумішах ЖК440 + М5 та ЖК + М5, допованих 0,1 % ВНТ. Температура становила $T = 25^\circ\text{C}$

Отримані залежності мали істотно нелінійний характер, що суттєво відрізняє досліджені системи від описаних раніше систем 5CB + ОСВНТ, для яких характерна досить гарна відповідність закону Бугера-Ламберта-Бера з фактично лінійним зростанням оптичної густини з концентрацією нанотрубок. 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.

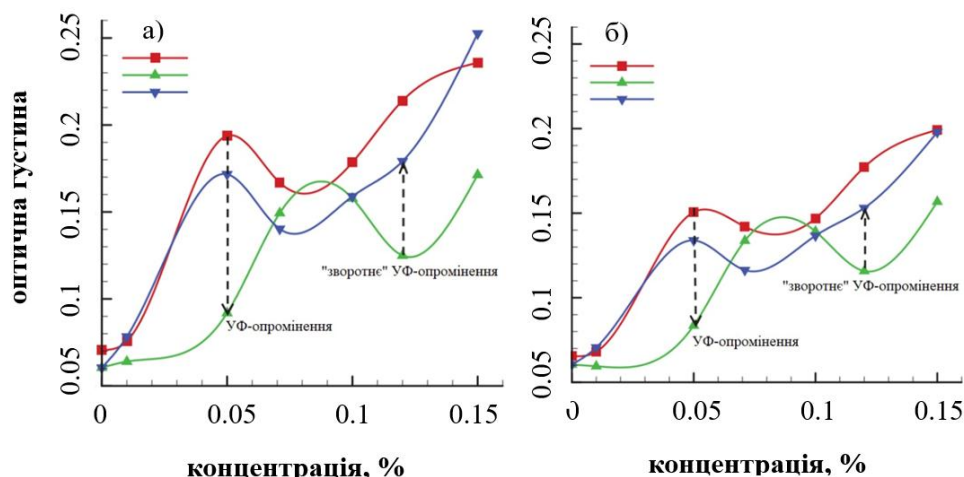


Рис. 6 Концентраційна залежність оптичної густини ХРК суспензії 25 % М5 + 75 % ЖК440, допованої ОСВНТ а) $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ б) $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Цікавим є те, що максимум D зміщується від $\sim 0,08$ мас.% до $\sim 0,12$ мас.% в результаті *транс-цис* ізомеризації азокси-молекул і повертається у висхідне місцезнаходження внаслідок *цис-транс* ізомеризації після другого (зворотного) опромінення. Цей ефект є новим і до певної міри неочікуваним; його характер відтворювався у великій кількості експериментів, проведених при різних температурах з різними свіжовиготовленими дисперсіями. Згідно з нашим початковим припущенням, це могло би бути пов'язаним з певними специфічними особливостями взаємодії азокси-молекул ЖК-440 з ВНТ. Однак, заміна ЖК-440 на 5CB (Рис. 6) в тих самих умовах вимірювання призвела до якісно схожої (хоча і менш чітко вираженої) поведінки.

Більше того, навіть в дисперсіях ОСВНТ в М5 (суміш естерів холестерину за відсутності нематичних компонентів) також можна помітити подібний мінімум на залежностях $D(C)$ (Рис. 7). Це означає, що особливості хімічної будови молекул, хоча і відіграють певну роль, не є істотною причиною такої якісно відмінної поведінки досліджуваних систем.

В іншому контрольному експерименті досліджували суто нематичні дисперсії ЖК-440 + ОСВНТ без холестеричних компонент (Рис. 7). Як до, так і після опромінення $D(C)$ залежність була монотонною, будучи по суті аналогічною системі 5CB+ОСВНТ. Таким чином, єдиним джерелом віднайденого нами ефекту може бути саме наявність в системі спірального закручування, тобто, ефект є специфічним для холестеричної мезофази.

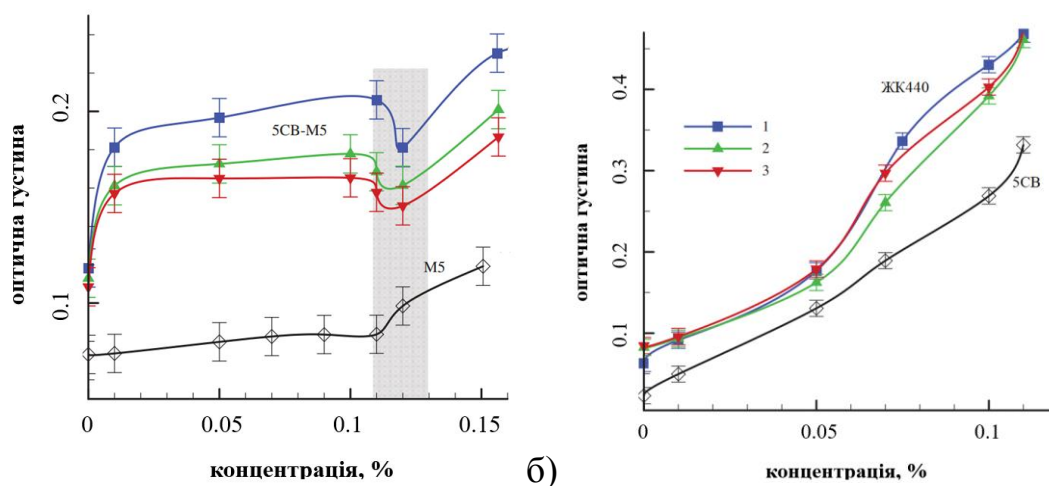


Рис. 7 Концентраційна залежність оптичної густини а) ХРК суспензії 25 % М5 + 75 % 5СВ та М5 допованої ОСВНТ (температури згори вниз 30 °С, 38 °С, 40 °С, 72 °С), б) НРК суспензій 5СВ + ОСВНТ та М5 + ОСВНТ

Наступним кроком було з'ясування впливу саме спірального закручування системи. Тому було досліджено концентраційні залежності оптичної густини $D(C)$ у фотоактивній холестеричній суміші 25 % М5 + 75 % ЖК440 для холестеричної фази та ізотропної. Крім того, в ізотропній фазі також спостерігався мінімум при $C \approx 0,08$ %, хоча він був не досить чітко вираженим.

Щоб встановити природу виявленого ефекту, нами було проаналізовано мікрофотографії РК суспензій 25 % М5 + 75 % ЖК440 допованих ОСВНТ (Рис. 8). Чистий ($C = 0$ %) ХРК має топологічні дефекти (так звані «маслянисті борізки»), які притаманні РК цього класу. При додаванні ВНТ були візуально помітні їх агрегати та спостерігалися значні візуальні зміни розміру цих агрегатів із збільшенням концентрації ВНТ. При малих концентраціях ВНТ ($C = 0,046$ %) переважна локалізація наночастинок спостерігалася у вузлах маслянистих боріздки, що свідчить про існування великої кількості окремих розгалужених агрегатів. Це узгоджується з літературними даними, що топологічні дефекти можуть бути ефективними пастками для різних типів наночастинок.

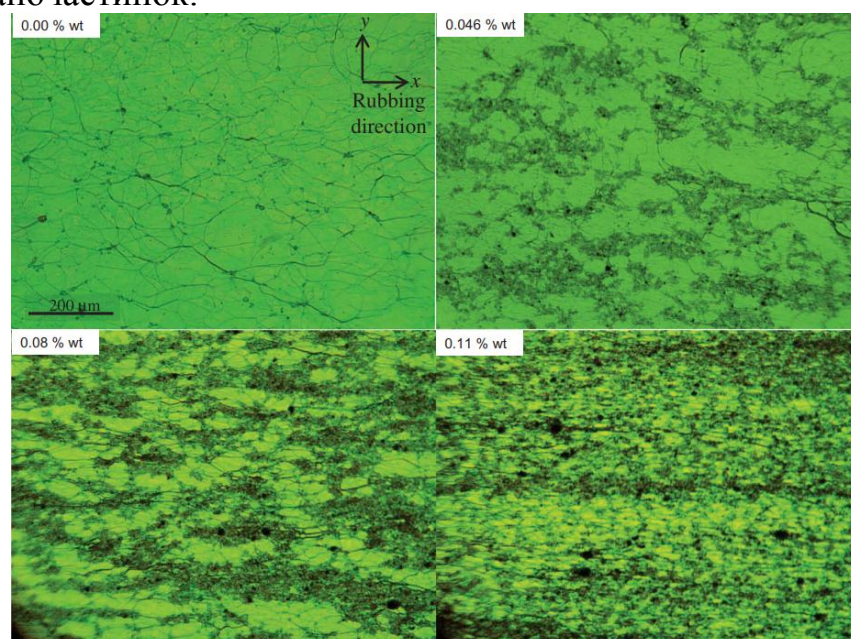


Рис. 8 Мікрофотографії РК матриці 25 % М5 + 75 % ЖК440, допованої ОСВНТ, для концентрацій ВНТ $C = 0, 0.046, 0.08$ та 0.11 %

Мікрофотографії були проаналізовані за допомогою алгоритму Хошен-Копільмана (Рис. 9). Сукупність усіх отриманих результатів дала нам можливість побудувати модель утворення аномального мінімуму оптичної густини (Рис. 10). Можна стверджувати про ефекти спільного впливу холестеричної матриці (фотоактивної холестеричної суміші 25 % М5 + 75 % ЖК440) і внесення ВНТ як на рідкокристалічне впорядкування матриці, так і на утворення агрегатів ВНТ. При малих концентраціях ($C \approx 0,01\text{--}0,05\%$) спостерігалась переважна локалізація ВНТ на дефектах холестеричної текстури, що підтверджує роль топологічних дефектів ХРК як можливих ефективних пасток для ВНТ. При подальшому збільшенні концентрації спостерігалися суттєве зростання розміру агрегатів, а мережа маслянистих борідок поступово зникала. При проміжних концентраціях ВНТ ($C \approx 0,05\text{--}0,08\%$), 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 щільним пакуванням (Рис. 10). 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).

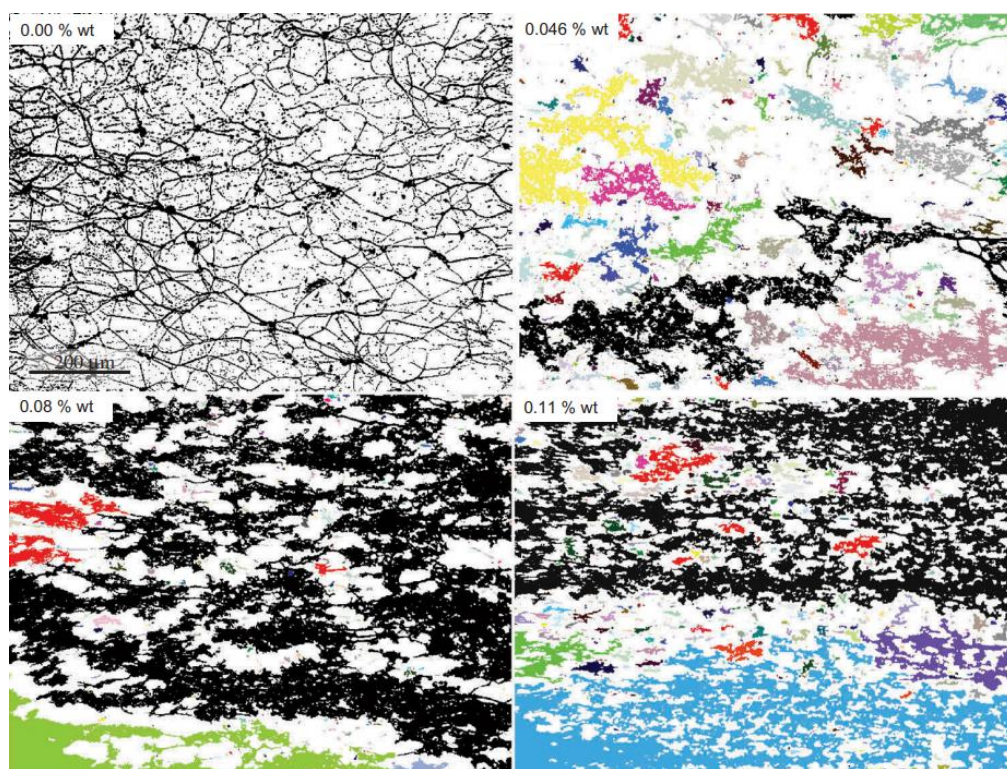


Рис. 9 Результати кластерного аналізу, за допомогою алгоритму Хошен-Копельмана, мікрофотографій РК-матриці 25 % М5 + 75 % ЖК440, допованої ОСВНТ, концентрації ВНТ, $C = 0, 0.046, 0.08$ та 0.11% . Різна інтенсивність сірого відповідає різним кластерам дефектів ($C = 0\%$) та ВНТ ($C > 0\%$)

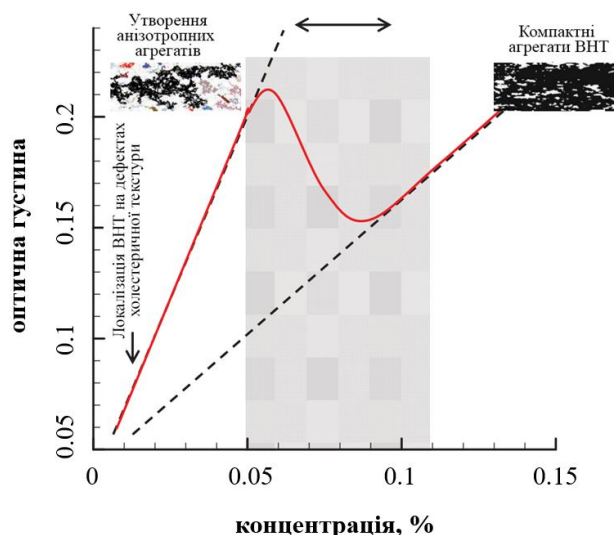


Рис. 10 Модель утворення аномального мінімуму оптичної густини в системах ХРК + ВНТ

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 ($\approx 0,08\text{--}0,12\%$). Разом з тим можна очікувати наявності високої анізотропії електропровідності в площині РК-елементів сендвіч-типу за рахунок утворення компактних агрегатів. Таким чином, такі суспензії ВНТ у фотоактивних холестеричних сумішах 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.

Відкритим залишалося питання реалізації таких ефектів для анізотропних частинок іншої природи. Тому наступним кроком було дослідження взаємодії ХРК матриць з лапонітом, який на відміну від ВНТ має дископодібну форму, тобто якісно інший характер геометричної анізотропії. Перш за все, методами ДСК було досліджено вплив ЛПТ на температури фазових переходів в РК. Для обох видів ЛПТ, а саме ЛПТ_х та ЛПТ_г, які відрізняються способом приготування, вплив на позиції температурних піків був досить незначним ($\approx 0,05\text{--}0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$), але чітко вираженим (Рис. 11). Крім того, допування 5CB 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.

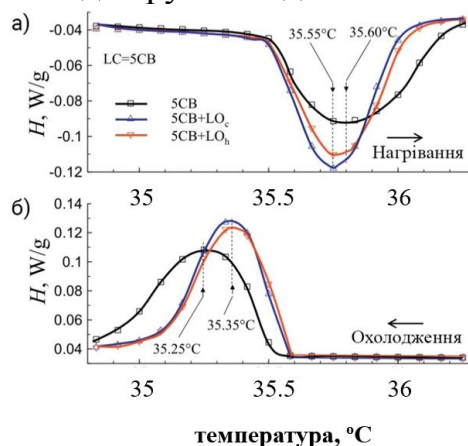


Рис. 11 Термограми диференціальної скануючої калориметрії для нематичного рідкого кристалу 5CB та суспензій 5CB + ЛПТ_х, 5CB + ЛПТ_г

У сумішах 5CB + M5, допованих ЛПТ_x (Рис. 12), топологічні дефекти ХРК текстури стали візуально помітнішими, а їх концентрація зростала зі збільшенням $C_{\text{ЛПТ}}$. Можна припустити, що при малій концентрації ЛПТ_x ($\leq 0,1\%$) диски добре відшаровуються в середовищі РК до поодиноких дисків та дуже малих стопок. Однак при цьому вони, відокремлюючись, можуть утворювати великомасштабні агрегати ЛПТ, а ті у свою чергу, ініціювати формування топологічних дефектів. Треба відзначити, що утворені дефекти (маслянисті борізки) можуть служити ефективними пастками для різних легуючих частинок, як і у випадку з ВНТ. 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) мають тенденцію розташовуватися на вузлах маслянистих боріздов ХРК-матриць при малих концентраціях. Однак при збільшенні концентрації починається активний процес агрегації ВНТ, що призводить до руйнування маслянистих боріздов. Зовсім інша взаємодія ЛПТ_x спостерігалася в холестеричних сумішах ЖК440 + M5. Навіть при значних концентраціях ($C > 0,1$ мас. %) ЛПТ_x розподілявся рівномірно, та не призводив до руйнування маслянистих боріздов (Рис. 12), в той час, як для ЛПТ_r (Рис. 13) фактично відтворювалась поведінка систем з ВНТ із розташуванням у вузлах маслянистих боріздов, що ми пов'язуємо з різним рівнем ексfolіації для ЛПТ_r та ЛПТ_x.

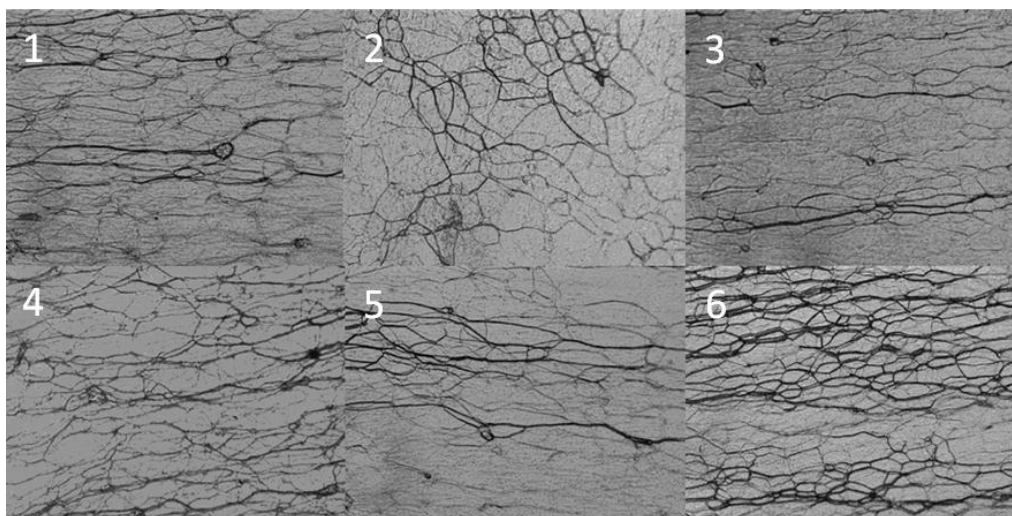


Рис. 12 Мікроструктура холестеричних композицій 25 % M5 + 75 % ЖК440 допованих ЛПТ_x. Концентрації ЛПТ_x: 1 – 0.05 % 2 – 0.09 % 3 – 0.12 % 4 – 0.18 % 5 – 0.25 % 6 – 0.36 %

Спостережувані зміни мікроструктури впливають на оптичні властивості досліджуваних систем. Додавання ЛПТ призводить до змін у положенні та формі смуг селективного відбивання РК-господаря. На Рис. 14 представлені концентраційні залежності довжини хвилі максимуму селективного відбивання λ_m (C) та оптична густина D (C) (при $\lambda = 800$ нм) холестеричної суміші 5CB + M5, допованої ЛПТ_x ($T = 298^\circ \text{C}$). При малих концентраціях спостерігалось зниження λ_m (C), а потім при $C \geq 0,1\%$, значення λ_m стабілізувалось на постійному рівні. Також спостерігалось очевидне відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера на залежності $D(C)$. Значення оптичної густини D спочатку зростало зі збільшенням концентрації ЛПТ_x, а після досягнення концентрації $\approx 0,1\%$ спостерігалась майже лінійна залежність D (C). Така

поведінка була подібною до суспензій з ВНТ в аналогічних експериментальних умовах

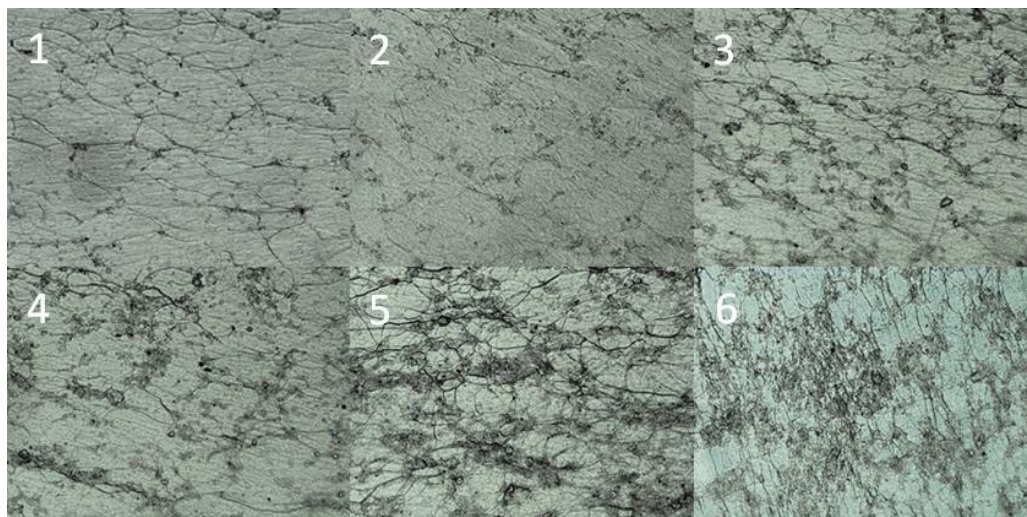


Рис. 13 Мікроструктура холестеричних композицій 25 % М5 + 75 % ЖК440, допованих ЛПТ_Г. Концентрації ЛПТ_Г: 1 – 0.05 % 2 – 0.09 % 3 – 0.12 % 4 – 0.18 % 5 – 0.25 % 6 – 0.36 %

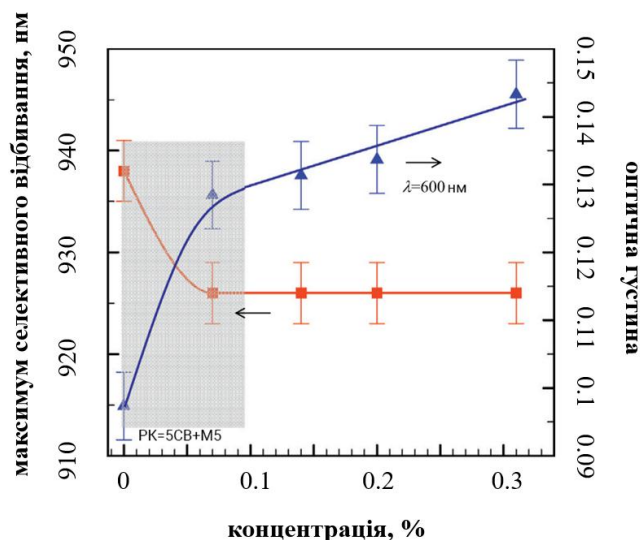


Рис. 14 Концентраційні залежності довжини хвилі максимуму селективного відбивання λ_m (C) та оптична густина D (C) (при $\lambda = 800$ нм) холестеричної суміші 5CB + M5, легованої ЛПТ_Г ($T = 298$ °C)

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

П'ятий розділ «Фотоелектрооптичний перехід Фредерікса в азокси нематичних системах» присвячено реалізації фотоелектрооптичного переходу Фредерікса в азоксинематичних системах.

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-опромінення. Були досліджені нематичні суміші ЖК440 + 5CB, де концентрація 5CB становила $C_{5CB} = 0-100\%$ по масі. На Рис. 15 представлена залежність температури нематі-ізотропного переходу T_{ni} та діелектричної анізотропії $\Delta\epsilon$ від концентрації 5CB.

Збільшення концентрації 5CB призводило до помітного зменшення T_{ni} та збільшення $\Delta\epsilon$. Діелектрик анізотропії ЖК440 і 5CB мають різні знаки: негативний для ЖК440 ($\Delta\epsilon \approx -0,4$) і позитивний для 5CB ($\Delta\epsilon \approx +13,1$). Цей параметр відображає різну орієнтацію дипольних моментів по відношенню до довгих молекулярних вісей, яка є майже перпендикулярною для ЖК440 та поздовжньою для 5CB. В такій системі очікується утворення області концентрації з діелектричною компенсацією $\Delta\epsilon = 0$ при досить малій концентрації 5CB ($C_{5CB} \approx 2-7\%$).

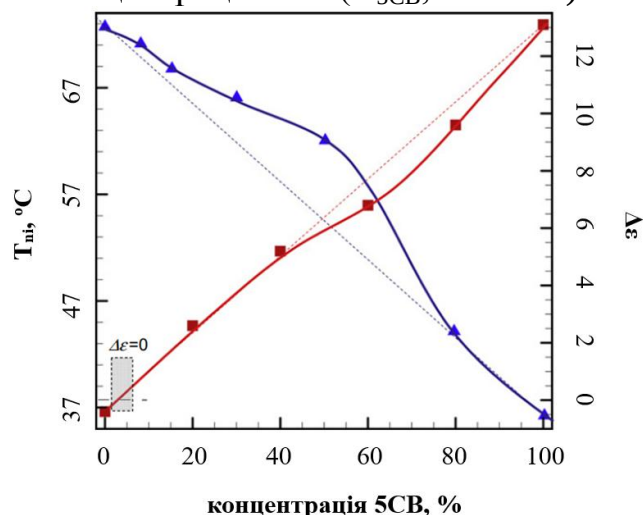


Рис. 15 Температура нематико-ізотропного переходу T_{ni} (трикутники) та діелектрична анізотропія $\Delta\epsilon$ [151] (квадрати) як функції від концентрації 5CB в НРК суміші ЖК440 + 5CB. Дані визначали за положеннями ДСК піків

УФ-опромінення, як і в попередніх експериментах, проводили за допомогою ртутної лампи DRT-240 Hg, в тих же умовах що і для систем М5 + ЖК440. Використовували РК-комірку сендвіч-типу (товщина 20 мкм). Залежність оптичної густини D окремих НРК ЖК440 та 5CB від концентрації ВНТ були представлені в розділі 4 (Рис. 7). Як можна було помітити для 5CB + ВНТ, спостерігалася майже лінійна залежність $D(C)$ при відносно невеликих концентрації ВНТ, $C \leq 0,07\%$, для 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.

Хоча обидва нематикі ЖК440 та 5CB є добре відомими і широко дослідженими, їх суміші не викликали особливого інтересу наукової спільноти. Це могло бути пов'язано з можливим утворенням комплексів з переносом заряду між молекулами азокси нематиків та ціанобіфенілів. Значні нелінійності при високих концентраціях, що спостерігаються для T_{Ni} (C_{5CB}) та $\Delta\epsilon$ (C_{5CB}) можуть відображати утворення такого комплексу. Такий міжмолекулярний перенос заряду дає свій внесок у впорядкування РК, що призводить до утворення індукованої смектики, непридатної для стандартних електрооптичних застосувань.

Було досліджено залежність оптичної густини як функції від концентрації 5CB в НРК суміші ЖК440 + 5CB. Цікавим спостереженням є наявність максимумів значення D при $C_{5CB} \approx 3-7\%$. Ефект дещо слабшає під дією УФ-опромінення, коли внаслідок утворення *цис*-ізомерів зменшується вплив факторів, що походять від негативної діелектричної анізотропії ЖК440. Зворотне опромінення фактично

відновлює ситуацію з переважною популяцією *транс*-ізомерів.

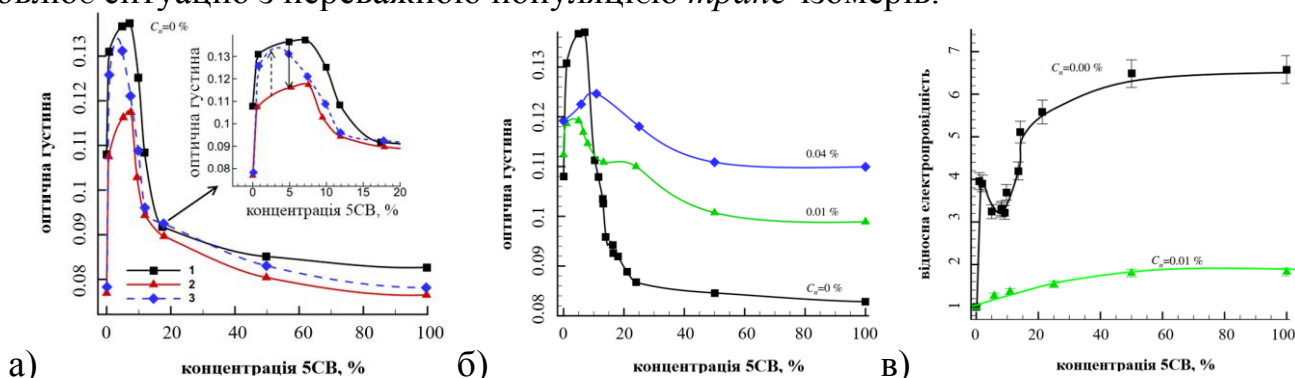


Рис. 16 Оптична густина як функція від концентрації 5CB в НРК суміші ЖК440 + 5CB, $t = 25^\circ\text{C}$: а) значення до опромінення (1), після 15 хв УФ-опромінення (2) та після 30 хв зворотнього опромінення з використанням фільтру ЖС-10 (3); б) залежність оптичної густини РК системи ЖК440 + 5CB від концентрації 5CB при різних концентраціях ВНТ; в) Залежність електропровідності РК системи ЖК440 + 5CB від концентрації 5CB для чистої РК системи та в присутності ВНТ

Показана залежність оптичної густини РК системи ЖК440 + 5CB від концентрації 5CB (Рис. 16). Як можна помітити, аномальний максимум оптичної густини стає менш вираженим при додаванні ВНТ і зміщується в зону більш високих концентрацій 5CB (від $C_{5\text{CB}} \approx 7\%$ при $C_{\text{ВНТ}} = 0$ до $C_{5\text{CB}} \approx 11\%$ при $C_{\text{ВНТ}} = 0,04\%$). При малих концентраціях 5CB ($\leq 10\%$) допущення досліджуваної системи ВНТ призвело до подавлення максимуму та фактичного зникнення аномального екстремуму D , тоді як при високій концентрації 5CB ($C_{5\text{CB}} > 10\%$) спостерігалось типове збільшення оптичної густини зі збільшенням концентрації ВНТ. Подібні аномалії спостерігались також у залежності електропровідності від концентрації (Рис. 18). За відсутності ВНТ (при $C_{\text{ВНТ}} = 0$) електропровідність σ проходить через мінімум при $C_{5\text{CB}} \approx 7\%$. За наявності ВНТ спостерігалось постійне збільшення σ із збільшенням $C_{5\text{CB}}$. Таким чином, дві незалежні характеристики D і σ засвідчили наявність аномалій в концентраційній області $C_{5\text{CB}} \approx 7\%$ для суміші ЖК440 + 5CB та подавлення цих аномалій в присутності ВНТ.

Враховуючи, що ці максимуми спостерігались поблизу концентрації компенсації, точка з $\Delta\epsilon = 0$ (Рис. 15), то пояснити такі аномалії можна таким чином. Компенсація $\Delta\epsilon$ може відображати взаємну орієнтацію молекул у певних локальних доменах з меншою загальною анізотропією форми в порівнянні з анізотропією окремих компонентів ЖК440 та 5CB. Як результат, у цих бінарних сумішах може відбуватися послаблення локального орієнтаційного порядку та зростання флуктуацій директора. Сильні коливання нематичного директора можуть збільшити розсіювання світла та оптичну густину, що пояснює віднайдену аномалію в поведінці D ($C_{5\text{CB}}$). З іншого боку, мінімум електропровідності для суміші ЖК440 + 5CB може відображати низьку рухливість міжмолекулярного комплексу поблизу точки компенсації ($\Delta\epsilon \approx 0$). Додавання ВНТ зменшує обидві аномалії в D ($C_{5\text{CB}}$) і σ ($C_{5\text{CB}}$), що відображає сильну взаємодію між ВНТ і РК середовище. Поблизу точки компенсації ($\Delta\epsilon \approx 0$) високоанізотричні ВНТ всередині суміші РК можуть посилити тенденцію до нематичного впорядкування молекул РК, подавляючи флуктуації директора та руйнуючи міжмолекулярні комплекси шляхом переважної адсорбції молекул 5CB на поверхні ВНТ.

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 переорієнтацію молекул з планарної текстури (орієнтація паралельно обмежувальним електродам) в гомеотропну (перпендикулярну) під дією електричного поля. Передбачалося, що в такій системі цей перехід може супроводжуватися іншими ефектами, викликаними УФ-опромінюванням такої суміші з відповідними *транс-цис* трансформаціями азокси молекул, що могло б призвести до появи нових "фотоелектрооптичних" ефектів, спричинених спільною дією електричного поля і УФ-опромінення.

Було проведено дослідження зміни оптичного пропускання системи 80 % ЖК440 + 20 % 5СВ (концентрації, значно вищої від області компенсації $\Delta\epsilon$) в залежності від прикладеної напруги (Рис. 17) в твіст комірці зі схрещеними поляризаторами. Можна бачити, що для таких систем, дійсно реалізується перехід Фредерікса, а окрім цього, порогова напруга для реалізації такого переходу значно зменшується після УФ-опромінення, що можна пояснити меншою молекулярною анізотрією утворюваної *цис*-форми молекул азокси тематика. Ця зміна частково зворотна - після опромінення через фільтр ЖС-10, що відтинає довжини хвиль нижче 400 нм (або при витримці в темряві протягом 24 годин) характеристики досліджуваної комірки значною мірою повертаються до своїх висхідних значень.

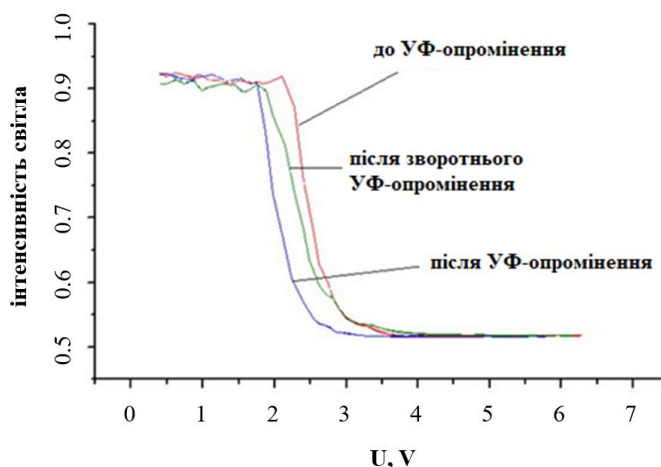


Рис. 17 Залежність зміни оптичного пропускання системи 80 % ЖК440 + 20 % 5СВ від прикладеної напруги в твіст комірці зі схрещеними поляризаторами.

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 комірці товщиною 50 мкм за допомогою вимірювача LCR E-12. Один із компонентів ЖК440 (4-*n*-бутил-4'-метокси-азоксисполук) використовували як світлочутливу азоксисполук (ЖК1), до якої додавали 5СВ з тих же міркувань, тобто для отримання загальної додатної діелектричної проникності системи. В результаті (Рис. 18) 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 ціанобіфенільних та азоксисполук із перетворенням світла в електричні сигнали.

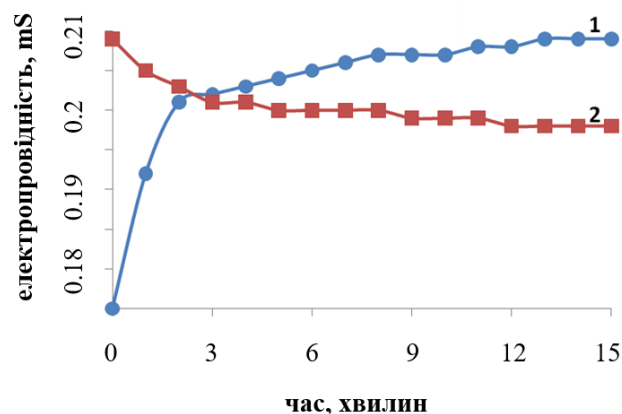


Рис. 18 Залежність електропровідності азоксинематичної суміші ЖК1 + 5СВ в залежності від часу УФ-опромінення ($2 \text{ Дж} / \text{см}^2$, товщина комірки 50 мкм) при напрузі зміщення 2 В (1) та при зворотному опроміненні (2)

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було вирішено наукове завдання щодо встановлення проявів структурних факторів в оптичних та електрофізичних властивостях рідкокристалічних дисперсій вуглецевих нанотрубок та наночастинок лапоніту.

Основними науковими та практичними результатами є такі:

1. Вперше виявлено істотні відмінності між властивостями РК-суспензій одношарових та багатшарових 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 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.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

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. (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. 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. (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. 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. (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. 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. (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. Samoilov**, 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. Samoilov**, 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. Samoilov** 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).

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. – Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України; Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню рідкокристалічних суспензій та визначенню їх структурних і функціональних особливостей.

1. Вперше виявлено істотні відмінності між властивостями РК-дисперсій одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок.

2. Вперше встановлено, що для дисперсій ВНТ в холестеричних рідких кристалах концентраційна залежність оптичної густини є істотно немонотонною, що пов'язано зі змінам агрегаційного стану ВНТ.

3. Показано, що для РК-дисперсій модифікованих органоглин типу лапоніту оптичні властивості визначаються процесом ексfolіації.

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.

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

ABSTRACT

Samoilov O. M. Manifestations of structural factors in the optical and electrophysical properties of liquid crystal dispersions of carbon nanotubes. – manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Physical and Mathematical Sciences; Speciality 01.04.05 – optics and laser physics. — V. N. Karazin Kharkiv National University, of the 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 with CNTs 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 20 scientific papers; including 9 articles in international and domestic professional publications, 11 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 tables. The list of sources used consists of 203 references.

Key words: liquid crystals, nematics, cholesterol liquid crystals, nanoparticles, carbon nanotubes, laponite, Fredericks transition.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 287-21.
Підписано до друку 09.04.2021. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ·[®]
·ИЗДАТ
ТИПОГРАФИЯ
www.stil-izdat.com