

УДК 538.956:544.25:537.622(045)

ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕМАТИЧНОГО РІДКОГО КРИСТАЛА З НЕВЕЛИКИМ ВМІСТОМ Au НАНОЧАСТИНОК

Ковальчук О. В., д-р фіз.-мат. наук, проф., Костенчук Н. М., Семенко С. С.

Національний авіаційний університет
akoval@iop.kiev.ua

За допомогою осцилоскопічного методу досліджено вплив наночастинок золота діаметром 3–5 нм і максимальною концентрації, що становить масову частку 0,1 % на діелектричні властивості планарно орієнтованого нематичного рідкого кристала 6СНВТ. Показано, що наночастинок суттєво змінюють параметри приелектродних ділянок (майже на порядок) та провідність (приблизно в чотири рази). Наведені зміни нелінійно залежать від концентрації наночастинок.

Ключові слова: нематичний рідкий кристал, наночастинок золота, осцилоскопічний метод, провідність на змінному струмі, уявна та дійсна компоненти діелектричної проникності, параметри приелектродної та об'ємної ділянок зразка, планарна орієнтація молекул.

Using the method oscilloscope we have studied the influence of gold nanoparticles of 3–5 nm in diameter and with the maximum concentration of 0.1 wt. % on dielectric properties of the planar oriented nematic liquid crystal 6СНВТ. It was shown that the nanoparticles changed significantly the parameters of near-electrode areas (almost by one order of magnitude) and conductance (about 4 times). These changes non-linearly depended on the concentration of nanoparticles.

Keywords: nematic liquid crystal, nanochastychky gold, ostsyloskopichny method, AC conductivity, imaginary and real components of dielectric permittivity, pryelectrodneyi parameters and bulk sample plots, planar orientation of molecules.

Вступ

У значній кількості публікацій показано, що, незважаючи на хімічну «інертність» масивних об'ємів золота, Au наночастинок (АНЧ) є каталітично активними і можуть захоплювати на себе різного типу домішки.

У випадку біологічних об'єктів такими домішками можуть бути, наприклад, ракові клітини [1; 2]. Таким чином, установлення методів, на основі яких можна оцінювати вміст наночастинок у рідині, має досить важливе практичне та наукове значення.

Постановка проблеми

Близькими за властивостями до біологічних об'єктів є рідкі кристали (РК).

Тому на основі аналізу результатів досліджень впливу АНЧ на РК можна встановити механізми впливу таких частинок на властивості біологічних об'єктів.

Оскільки концентрація введених у біологічний об'єкт АНЧ повинна бути дуже малою, то важливо знайти такі фізичні характеристики, які б змінювалися під дією незначної кількості домішок.

ня орієнтованих шарів з молекул РК навколо АНЧ відбувається розщеплення плазмонних рівнів. У працях [4; 5] на основі досліджень оптичних характеристик суміші АНЧ з РК було показано, що проблему агрегації АНЧ можна певним чином вирішити, використовуючи РК, які мають смектичну фазу. Про стабільність суміші АНЧ з сегнетоелектричним РК було також відмічено у праці [6]. У ній також було показано, що наявність рідкокристалічної матриці призводить до підвищення інтенсивності фотолюмінесценції у дев'ять разів. У наведених працях основним завданням було отримати та дослідити суміші РК з АНЧ з великою концентрацією наночастинок (тому питання стабільності таких сумішей мало суттєве значення).

У праці [7] було показано, що наявність невеликої кількості АНЧ у нематичному РК 6СНВТ впливає на параметри переходу Фредерікса у схрещених електричному та магнітному полях. Було показано, що навіть за малих концентрацій АНЧ спостерігаються суттєві зміни у величині напруги та індукції магнітного поля для переходу Фредерікса.

Проте механізм таких змін не був визначеним.

Мета

Проведені нами раніше дослідження показали, що чутливими до наявності малої кількості домішок є діелектричні властивості рідин [2]. Тому метою цієї статті було дослідження впливу невеликої кількості Au наночастинок на діелектричні властивості нематичного рідкого кристала.

© О.В. Ковальчук, Н.М. Костенчук, С.С. Семенко, 2011

Аналіз досліджень та публікацій

Аналіз публікацій щодо впливу АНЧ на властивості РК показує, що у більшості випадків вивчали оптичні властивості таких сумішей. Так, у праці [3] було показано, що за рахунок утворен-

Матеріали та методи досліджень

При дослідженні впливу невеликої кількості домішок на діелектричні властивості РК суттєве значення має його провідність.

Нематичні суміші, які переважно використовуються в дисплейній технології, мають порівняно високу провідність. Тому для досліджень було вибрано однокомпонентний нематичний РК 6СНВТ.

Як АНЧ було вибрано функціоналізовані додекантіолом наночастинки золота з середньою величиною діаметра 3–5 нм (Sigma-Aldrich Co).

У вихідному стані АНЧ були дисперговані у толуолі концентрацією, масова частка якої становить 2 %.

Після введення розчину АНЧ у РК за рахунок обробки ультразвуком та нагріванням розчинник випаровувався і утворювалась суміш наночастинок з 6СНВТ. Для досліджень, крім чистого 6СНВТ, використовували суміш АНЧ та РК з концентраціями, масова частка яких становила 0,01; 0,02 та 0,1 %. Такі суміші було виготовлено в Інституті експериментальної фізики Словацької Академії наук.

Утворена суміш заповнювалась у комірки типу «сандвіч», які складались з двох скляних пластинок, вкритих провідним та прозорим у видимій ділянці оптичного спектра шаром окислів індію та олова (ІТО).

Перед заповненням суміші вимірювалась ємність комірки і таким чином визначалась її товщина. Для досліджуваних зразків товщина становила 25 мкм.

Планарна орієнтація рідкого кристала була забезпечена нанесенням на прозорі електроди (перед виготовленням комірки) шару поліаміду та натиранням його тканиною з оксамиту. Спостереження у поляризаційному мікроскопі показали, що наявність АНЧ не впливає на гомогенність планарної орієнтації суміші. Діелектричні властивості отриманих «сандвіч»-комірок досліджували в діапазоні частот $f = 10^{-1} - 10^6$ Гц за температури 293 К за допомогою осцилоскопічного методу [9]. Амплітуда вимірювального сигналу трикутної форми дорівнювала 0,25 В. На рис. 1 наведено частотні залежності дійсної $\epsilon'(f)$ та уявної $\epsilon''(f)$ компонент комплексної діелектричної про-

відності планарно орієнтованої суміші АНЧ концентрацією, масова частка якої становить 0,1 % у 6СНВТ.

З аналізу отриманих даних випливає, що діелектричний спектр можна розділити на три ділянки — А, Б та В. У попередніх дослідженнях [2; 10] та в монографії [11] було показано, що кожна з таких ділянок характеризує різні процеси.

На рис. 2 наведено частотні залежності ϵ' для 6СНВТ (крива 1) та для 6СНВТ з різною концентрацією АНЧ (криві 2–4).

Для даної ділянки частот (особливо при найменших частотах) характерним є значні величини ϵ' . Як було показано в праці [10], причиною такого ефекту є нерівномірний розподіл електричного поля (при малих частотах електричне поле прикладене переважно до малих за товщиною приелектродних ділянок). Тому зміни величини ϵ' для малих частот характеризують зміну параметрів приелектродних ділянок.

Як одну з характеристик приелектродної ділянки можна взяти величину ϵ' при найменшій частоті. Величини ϵ' для частоти 10^{-1} Гц наведено у таблиці.

Таблиця

Вплив наночастинок золота на параметри приелектродних та об'ємних ділянок нематичного рідкого кристала 6СНВТ (товщина зразків 25 мкм) (температура 293 К)

Зразок	ϵ' $f = 0,1$ Гц	σ_{AC} , $Om^{-1} \cdot m^{-1}$
6СНВТ	67	$1,7 \cdot 10^{-9}$
Масова частка — 6СНВТ+0,01% АНЧ	66	$1,9 \cdot 10^{-9}$
Масова частка — 6СНВТ+0,02% АНЧ	580	$5,5 \cdot 10^{-9}$
Масова частка — 6СНВТ+0,1 % АНЧ	490	$6,6 \cdot 10^{-9}$

Видно, що починаючи з концентрації, масова частка якої становить АНЧ 0,02 %, спостерігається суттєва (майже у дев'ять разів) зміна величини ϵ' .

Невелика різниця між величинами ϵ' для чистого 6СНВТ і 6СНВТ+0,01 мас.% АНЧ та сумішей РК з наночастинками з концентраціями 0,02 мас.% та 0,1 мас.% дає підстави зробити припущення, що процес зміни параметрів приелектродної ділянки під дією АНЧ є нелінійним.

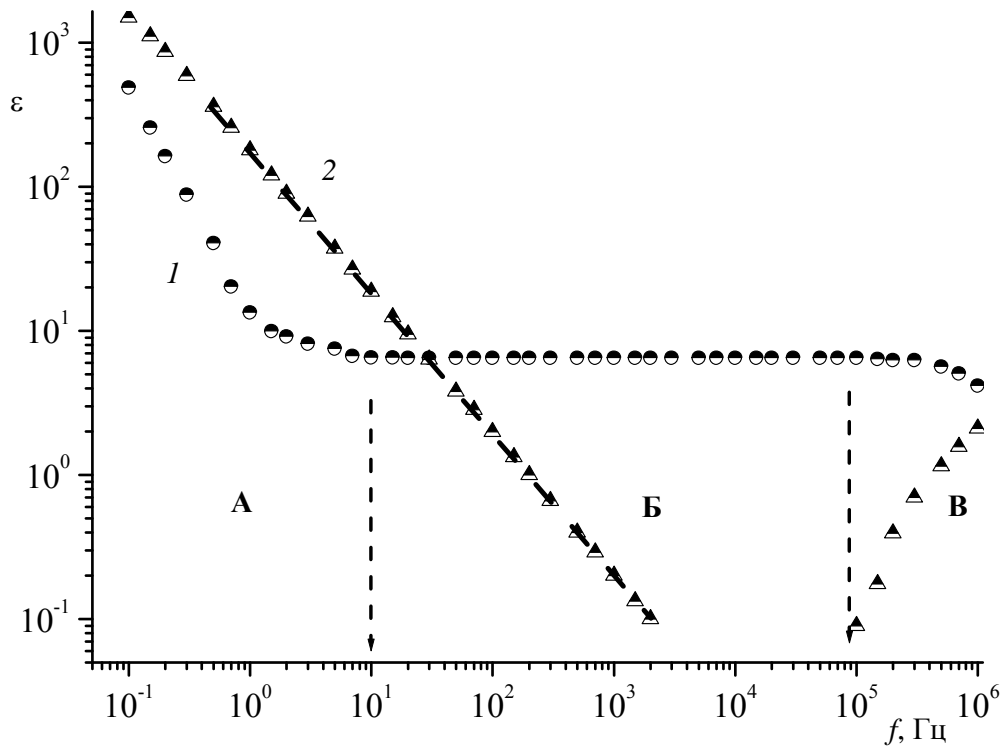


Рис. 1. Частотні залежності дійсної ε' (1) та уявної ε'' (2) компонент комплексної діелектричної проникності планарно орієнтованої суміші АНЧ концентрацією, масова частка якої становить 0,1 % у 6СНВТ.

Похилою лінією позначено ділянку, де визначалась провідність зразків. Вертикальними стрілками позначено ділянки зразка, які відповідають різним типам релаксаційних процесів (товщина зразків 25 мкм) (температура 293 К)

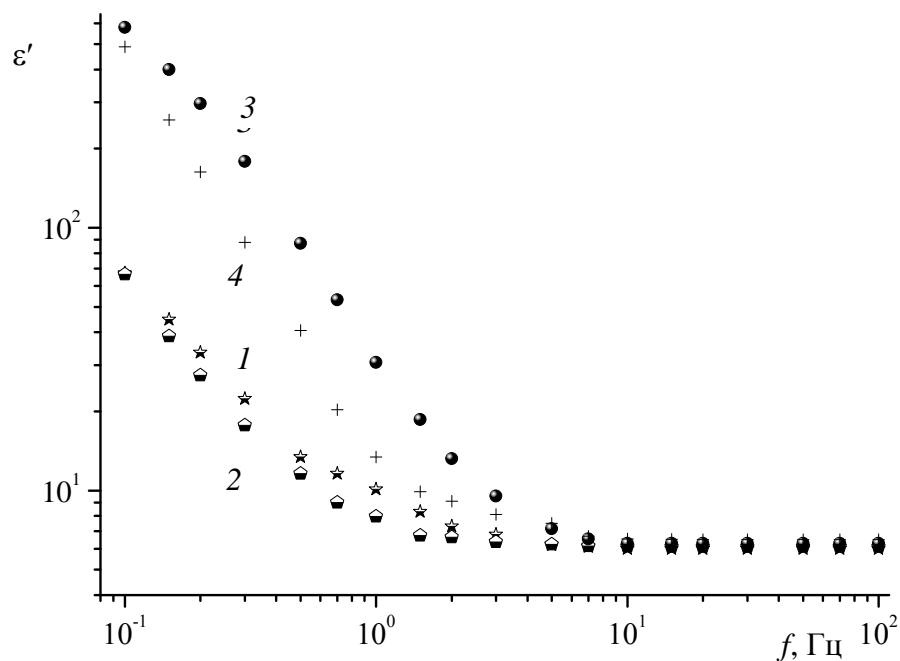


Рис. 2. Частотні залежності дійсної ε' компоненти комплексної діелектричної проникності планарно орієнтованої суміші наночастинок золота у 6СНВТ концентрацією, масова частка якої становить: 0 (1); 0,01 (2); 0,02 (3) та 0,1 % (товщина зразків 25 мкм) (температура 293 К)

Як однією з основних причин зміни параметрів приелектродних ділянок під дією АНЧ можна розглядати адсорбцію наночастинок на поверхні електродів. Тому на основі отриманих даних можна зробити припущення, що концентрація адсорбованих на поверхні електродів наночастинок є нелінійною функцією від концентрації АНЧ.

Діелектричний спектр на ділянці **A** зумовлено певним релаксацийним процесом. Для встановлення механізму такого процесу аналізувалась залежність $\varepsilon''(\varepsilon')$ (діаграма Коул–Коула). Достатня для детального аналізу діаграма Коул–Коула була отримана лише для 6СНВТ + 0,1 мас.% АНЧ. З отриманих даних випливає, що залежність $\varepsilon''(\varepsilon')$ з невеликою похибкою можна апроксимувати півколом. Згідно з працею [11] такого типу релаксацийний процес описується рівнянням Дебая:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (1)$$

де ε^* — комплексна діелектрична проникність; ε_∞ та ε_s — величини діелектричної проникності при частотах $f = \infty$ та $f = 0$ Гц відповідно; $\omega = 2\pi f$ — циклічна частота, τ — час діелектричної релаксації.

Із параметрів, які входять у співвідношення (1), найбільш інформативним є час діелектричної релаксації. За нашими оцінками, його величина дорівнює $4,7 \pm 0,5$ с.

Для ділянки діелектричного спектра **B**, як це випливає з рис. 1, характерним є незалежність величини ε' від частоти і лінійне зменшення величини ε'' зі зростанням величини f (опір зразка при цьому від частоти не залежить). Тому в даному частотному діапазоні величини ε' та ε'' характеризують об'ємні властивості зразка.

Аналіз впливу наночастинок на величину ε' показує, що при додаванні АНЧ дійсна компонента діелектричної проникності зростає. Проте максимальні зміни її величини при максимальному вмісті АНЧ не перевищує 10 %. Тому детально такі зміни аналізувати не будемо.

Для практичних цілей більш важливим є залежність величини ε'' від вмісту наночастинок. Як відомо, за величиною ε'' можна знайти провідність на основі співвідношення

$$\sigma_{AC} = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega, \quad (2)$$

де ε_0 — діелектрична стала.

Оцінені на основі співвідношення (2) величини σ_{AC} для чистого 6СНВТ та його сумішей з АНЧ наведено у таблиці. З отриманих даних випливає, що, як і параметри приелектродних ділянок,

провідність сумішей нелінійно залежить від концентрації АНЧ. Найбільші зміни провідності спостерігаються в межах зміни концентрацій наночастинок, масова частка якої становить 0,01...0,02 %. Це може бути зумовлено складним характером взаємодії іонів, які є у РК, з наночастинами, а також іонів, що вносяться наночастинами, з рідким кристалом. Якщо до таких процесів додати нелінійні процеси адсорбції, внаслідок яких зменшується концентрація наночастинок в об'ємі зразка, то очевидно, наскільки складно в цілому описати такий процес.

Одним з найбільш імовірних механізмів зменшення впливу АНЧ на діелектричні властивості РК може бути агрегація наночастинок, ефективність якої значно підвищується, починаючи від концентрацій, масова частка якої становить 0,02 %.

На ділянці частот **B** зміни параметрів діелектричних процесів були значно меншими, ніж на ділянках **A** та **B**. Тому в даній роботі вони детально не аналізувались. Релаксацийний процес, який спостерігається на цій ділянці частот, властивий для будь-яких полярних рідин і зумовлений переходом від дипольної та електронної поляризації (при менших частотах) до суто електронної поляризації (при більших частотах). Причиною такого ефекту є те, що молекули (а значить і їх дипольні моменти) не встигають повернутись під дією поля за час, близький до періоду змінного електричного поля.

Висновки

Експериментально показано, що наявність у нематичному рідкому кристалі 6СНВТ наночастинок золота концентрацією, масова частка якої становить 0,01...0,1 % призводить до суттєвої зміни параметрів приелектродних ділянок та об'ємної частини зразка.

Параметри приелектродних ділянок при введенні у РК наночастинок золота змінюються майже на порядок.

Найбільші зміни таких параметрів відбуваються в діапазоні концентрацій, масова частка яких становить 0,01...0,02 %. Нелінійна залежність параметрів приелектродних областей від концентрації наночастинок може бути зумовлена складним процесом адсорбції наночастинок на поверхні електродів.

Наявність наночастинок у РК в цілому призводить до збільшення величини провідності. Проте така залежність (як і залежність параметрів приелектродних ділянок) від концентрації наночастинок є нелінійною.

За наявності 0,1 мас. % АНЧ провідність рідкого кристала збільшується майже у чотири рази.

Причому максимальні зміни величини провідності відбуваються у діапазоні концентрацій, масова частка яких становить 0,01...0,02 %.

Однією з причин нелінійної залежності параметрів приелектродних та об'ємних властивостей зразка від концентрації наночастинок може бути агрегація наночастинок, ефективність якої значно підвищується, починаючи від концентрацій АНЧ більших за 0,02 мас. %.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Agasti S. S.*, Photoregulated release of caged anticancer drugs from gold nanoparticles / *S. S. Agasti, A. Chompoosor, C.-C. You, P. Ghosh, C. K. Kim, V. M. Rotello* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2009. — Vol. 131. — No. 16. — P. 5728—5729.
2. *Kang B.* Nuclear targeting of gold nanoparticles in cancer cells induces DNA damage, causing cytokinesis arrest and apoptosis / *B. Kang, M. A. Mackey and M. A. El-Sayed* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2010. — Vol. 132. — No. 5. — P. 1517—1519.
3. *Park S. Y.* Surface-Enhanced Plasmon Splitting in a Liquid-Crystal-Coated Gold Nanoparticle / *S. Y. Park, D. Stroud* // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94. — P. 217401.
4. *Pratibha R.* Tunable optical metamaterial based on liquid crystal-gold nanosphere composite / *R. Pratibha, K. Park, I.I. Smalyukh, W. Park* // *Opt. Express.* — 2009. — Vol. 17. — P. 19459—19469.
5. *Pratibha R.* Colloidal gold nanoparticle dispersions in smectic liquid crystals and thin nanoparticle-decorated smectic films / *R. Pratibha, K. Park, W. Park, I. I. Smalyukh* // *J. Appl. Phys.* — 2010. — Vol. 107. — P. 63511.
6. *Kumar A.* Enhanced photoluminescence in gold nanoparticles doped ferroelectric liquid crystals / *A. Kumar, J. Prakash, D.S. Mehta, A.M. Biradar, W. Haase* // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 95. — P. 23117.
7. *Hsu L.-H.* Irreversible redshift of transmission spectrum of gold nanoparticles doped in liquid crystals / *L.-H. Hsu, K.-Y. Lo, S.-A. Huang, C.-Y. Huang, and Ch.-S. Yang* // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 95. — P. 23117.
8. *Kopčanský P.* Structural phase transition in liquid crystal doped with gold nanoparticles / *P. Kopčanský, N. Tomašovičová, M. Koneracká, M. Timko, Z. Mitrová, V. Zavišová, N. Eber, K. Fodor-Csorba, T. Toth-Katona, A. Vajda, J. Jadzyn, E. Beaunon and X. Chaud* // *Acta Phys. Pol. A.* — 2010. — Vol. 118. — No.5. — P. 988—989.
9. *Twarowski A. J.* Depletion layer in organic films: Low frequency measurements in polycrystalline tetracene / *A. J. Twarowski, A. C. Albrecht* // *J. Chem. Phys.* — 1979. — Vol. 20. — No. 5. — P. 2255—2261.
10. *Koval'chuk A. V.* Relaxation processes and charge transport across liquid crystal – electrode interface / *A. V. Koval'chuk* // *J. Phys.: Condensed Matter.* — 2001. — V. 13, No 24. — P. 10333—10345.
11. *Barsukov E.* Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / *E. Barsukov, J. R. Macdonald.* — New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2005. — 595 p.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2011.