

03;05;12

Магнитное двулучепреломление в суспензии материала, содержащего углеродные нанотрубки

© С.Г. Полушин, В.А. Никитин, А.Н. Пономарев, Е.И. Рюмцев

Институт физики С.-Петербургского государственного университета
E-mail: polushin@paloma.spbu.ru

В окончательной редакции 3 октября 2002 г.

Исследовано магнитное двойное лучепреломление водных суспензий, полученных из катодных депозитов, содержавших до 5% многослойных нанотрубок, а также суспензий других углеродных материалов. Наблюдавшийся в материалах с нанотрубками магнитооптический эффект может быть представлен как суперпозиция двух различных эффектов. Один из них обусловлен присутствием в суспензии графита и графитоподобных наноструктур, за другой ответственны многослойные нанотрубки. Методика может применяться для определения содержания многослойных нанотрубок, а также для обогащения углеродных материалов нанотрубками.

В настоящей работе исследованы углеродные материалы, полученные методом плазменно-дугового разряда на графитовых электродах в атмосфере гелия. В этих условиях на катоде в зоне дуги с температурой до 4000 К происходят зарождение и рост углеродных наноструктур. Образующийся катодный материал имеет сложный структурный и фракционный состав. В нем присутствуют графитизированные структуры неправильной формы, аморфный углерод, полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры. Целью такого синтеза является получение материалов с высокой концентрацией многослойных нанотрубок, которые на рис. 1 видны как отдельные палочкообразные включения. Состав подобных материалов определяют различными методами, но каждый из них имеет недостатки. Задачей настоящей работы была проверка эффективности метода разбавленных растворов, успешно применяемого при исследовании макромолекул [1], для анализа углеродных материалов.

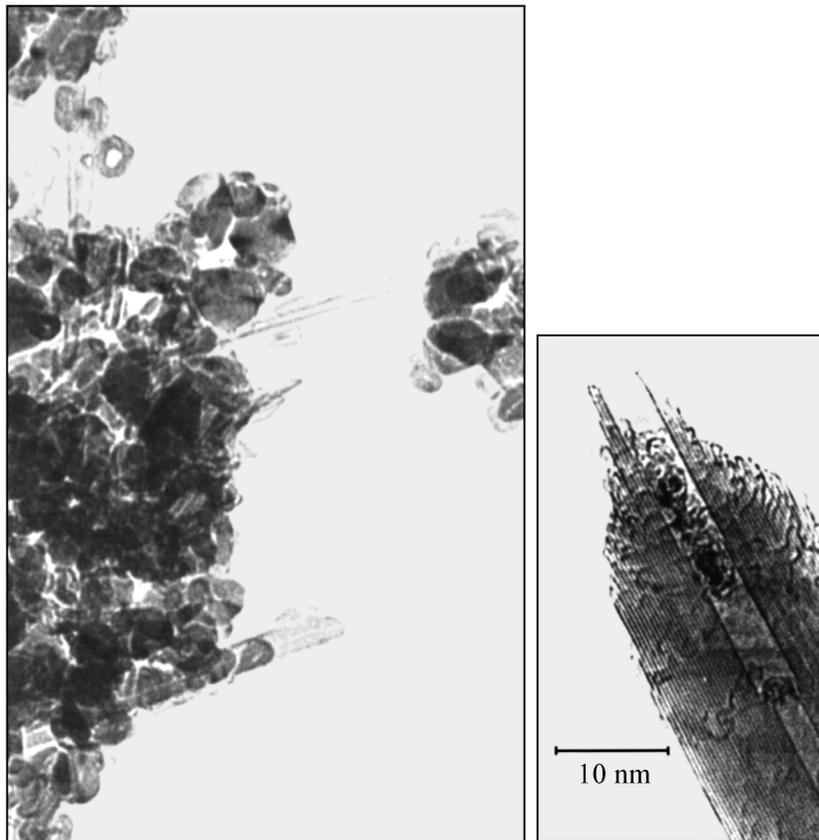


Рис. 1. Электронная микрофотография углеродного материала, содержащего многослойные нанотрубки. Отдельно приведено укрупненное изображение нанотрубки с открытым внутренним каналом.

Экспериментальная установка включала в себя электромагнит, позволявший создавать поля до 2 Т, He-Ne-лазер мощностью 5 mW и ячейку длиной 10 mm и емкостью 1 см³. Свет распространялся перпендикулярно магнитному полю. Ячейка с образцом располагалась между скрещенными поляризатором и анализатором. Угол между направле-

нием магнитного поля и плоскостью поляризации света, входящего в образец, составлял 45° . Такая геометрия эксперимента типична при измерении индуцированного полем двойного лучепреломления. Магнитное двулучепреломление измерялось компенсационным методом [2] с использованием модулятора эллиптической поляризации света. Суспензии готовились с помощью ультразвукового диспергатора из механически измельченного материала и воды с добавлением поверхностно-активного вещества — децилсульфата натрия. Приготовленные суспензии предварительно отстаивались не менее суток. При этом крупные частицы (более 95% углеродного материала) выпадали в осадок и во взвеси оставались преимущественно частицы квазимолекулярных размеров, концентрация которых была порядка 0.001 g/cm^3 и уменьшалась со временем вследствие процесса седиментации. Суспензии были прозрачны и имели светло-серый оттенок.

Предварительно нами было измерено магнитное двойное лучепреломление в суспензиях углеродных материалов, которые, в принципе, не могли содержать нанотрубки — аморфный углерод, графит, а также материалов, полученных электродуговым методом, но в режимах, при которых материал был образован графитоподобными структурами без нанотрубок, что подтверждалось данными электронной микроскопии. Было установлено, что в суспензиях графита и графитоподобных структур двулучепреломление имело отрицательный знак, причем уже в малых полях двулучепреломление резко росло по абсолютной величине и быстро достигало насыщения (кривые 1–3 на рис. 2), что может быть связано с большими размерами этих структур. Ни в водном растворе чистого децилсульфата натрия, ни в суспензии аморфного углерода с добавкой этого поверхностно-активного вещества магнитооптический эффект, как и ожидалось, не был обнаружен.

Качественно другой характер магнитного двулучепреломления обнаружен в суспензиях, приготовленных из катодных депозитов, содержащих многослойные нанотрубки. Наличие в них нанотрубок было установлено независимыми методами, включая электронную микроскопию (рис. 1). В таких суспензиях в малых полях знак двулучепреломления Δn отрицателен, а при больших полях двулучепреломление обнаруживает квадратичную зависимость от магнитного поля, т. е. соответствует закону Коттон–Мутона, причем Δn стремится к положительным значениям. Поскольку нами было установлено, что графитовые наноструктуры проявляют отрицательное магнитное двулучепреломление, то именно

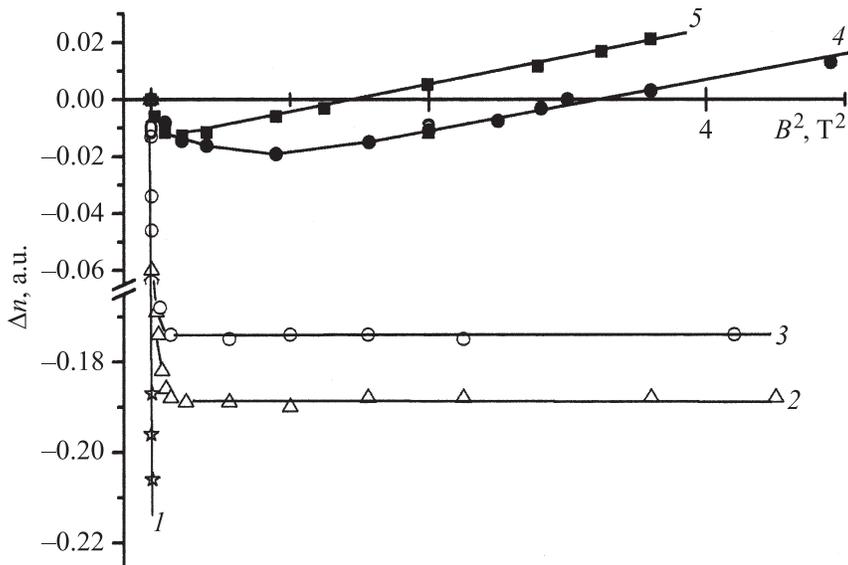


Рис. 2. Зависимость индуцированного двойного лучепреломления Δn от квадрата магнитной индукции B^2 для суспензий углеродных материалов в воде. 1–3 — суспензии графита в воде, наблюдается изменение эффекта со временем в результате постепенного выпадения из суспензии частиц графита: 1 — двулучепреломление через сутки после приготовления; 2 и 3 — через 2 и 5 суток после приготовления образца; 4, 5 — двулучепреломление суспензии катодного депозита, в котором содержится до 5% многослойных углеродных нанотрубок, удлиненность которых, выраженная через отношение длины к диаметру, более 5; 4 — через 3 суток после приготовления; 5 — через 6 суток.

они могут отвечать за начальный участок кривой (рис. 2). Квадратичный по полю участок зависимости может быть связан с другой компонентой смеси. Согласно закону Коттон–Мутона, магнитное двулучепреломление молекулярного раствора описывается выражением $K = \Delta n / CH^2$, где K — постоянная Коттон–Мутона, C — концентрация раствора, H — напряженность магнитного поля. Для молекул с осевой симметрией магнитных и оптических свойств постоянная Коттон–Мутона связана с молекулярными параметрами следующим образом:

$K = 2\pi N_A(n^2 + 2)^2 \Delta\gamma \Delta\chi / 135kTnM$, где n — показатель преломления раствора, M — молекулярный вес растворенного вещества, $\Delta\gamma$ и $\Delta\chi$ — оптическая и магнитная анизотропии молекулы соответственно. Нанотрубки, подобные гигантским молекулам с большой анизотропией формы, должны обладать значительной положительной оптической и диамагнитной анизотропией, для них произведение $\Delta\gamma \Delta\chi$ положительно по знаку и пропорционально анизотропии формы, т.е. отношению длина/диаметр. Аналогичная закономерность была экспериментально установлена для жестких палочкообразных макромолекул с ароматическими циклами в основной цепи [3]. В суспензиях катодных депозитов, с которыми мы проводили измерения, доля многослойных нанотрубок в материале не превышала 5%, в то время как остальная, более значительная часть вещества представлена графитоподобными наноструктурами. Магнитооптический эффект в таком образце является суперпозицией двух противоположных по знаку эффектов. Сначала, при малых полях, проявляется отрицательное магнитное двулучепреломление графитоподобных структур, затем становится преобладающим быстро растущее (квадратичное по полю) двулучепреломление, обусловленное нанотрубками и их агрегатами (кривые 4, 5 на рис. 2).

Таким образом, нами обнаружено качественное различие магнитного двойного лучепреломления в суспензии углеродных материалов, содержащих и не содержащих многослойные нанотрубки, что может служить основой методики определения содержания нанотрубок в углеродных материалах.

Осаждение частиц суспензии, состоящей только из графитоподобных структур, приводит к уменьшению отрицательного эффекта со временем (кривые 1–3 на рис. 2). Изменяется со временем эффект и в суспензии материалов с нанотрубками (кривые 4 и 5), но в этом случае наблюдается смещение зависимости Δn от H^2 в область положительных значений двулучепреломления. Это указывает на то, что в суспензии увеличивается доля частиц, дающих положительный вклад в двулучепреломление, т.е. происходит обогащение суспензии нанотрубками, связанное с тем, что скорость осаждения нанотрубок меньше, чем остального материала.

Исследованные образцы были синтезированы в фирме „Астрин“, а также получены от фирмы „Фуллереновые технологии“ и Радиевого института, за что авторы выражают благодарность.

Список литературы

- [1] *Tsvetkov V.N.* Rigid chain polymers. New York: Plenum Press, 1989.
- [2] *Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В.* и др. // Высокомолекулярные соединения. 1983. Т. А25. № 6. С. 1327–1330.
- [3] *Цветков В.Н., Кудрявцев Г.Н., Рюмцев Е.И.* и др. // ДАН СССР. 1975. Т. 224. С. 398–401.