

К вопросу об образовании кластеров фуллерена C₆₀ в азотсодержащих растворителях

© В.Л. Аксенов^{*,**}, Т.В. Тропин^{**}, О.А. Кизима^{***,****},
М.В. Авдеев^{**}, М.В. Коробов^{****}, Л. Рошта^{*****}

* Российский научный центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

** Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Московская обл., Россия

*** Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина

**** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

***** Исследовательский институт физики твердого тела и оптики,
Будапешт, Венгрия

E-mail: aksenov@nf.jinr.ru

В рамках теории нуклеации предложен подход к описанию роста кластеров фуллерена C₆₀ в азотсодержащих растворителях. Рассмотрены эффект временного сольватохромизма и реорганизация кластеров фуллерена при добавлении воды в раствор C₆₀/N-метил-2-пирролидон (NMP), которая, в частности, проявляется в резком увеличении интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов для размеров порядка 10 nm. Сделан вывод, что для объяснения данных эффектов требуется учет образования новых (предположительно донорно-акцепторных) связей между C₆₀ и NMP во времени после растворения фуллерена.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке (М.В.К.) гранта РФФИ № 06-03-32446.

1. Введение

Активное изучение растворов фуллерена C₆₀ в азотсодержащих растворителях (пиридин, N-метил-2-пирролидон, ацетонитрил) вызвано рядом интересных эффектов. Такие системы характеризуются образованием в них кластеров из молекул фуллерена [1–8], формирование которых происходит в течение месяца после растворения. Последний факт позволяет детально изучать процессы, протекающие в системе на различных этапах агрегации. Одним из наиболее интересных явлений, выявленных в таких системах, является эффект временного сольватохромизма — изменение во времени спектра поглощения ультрафиолетового и видимого излучения (УФВ) [2,3,5], которое коррелирует с появлением в системе больших (до 500 nm по данным динамического светорассеяния) кластеров из молекул фуллерена. Следует отметить, что, несмотря на такие большие кластеры, система остается стабильной (т.е. выпадение в осадок фуллерена не наблюдается). Механизм стабилизации данных кластеров до сих пор не понят. Другим интересным эффектом, который, мы полагаем, связан с предыдущим вопросом, является реорганизация кластеров при добавлении воды в систему C₆₀/N-метил-2-пирролидон (NMP). Эффект проявляется как резкое увеличение (при объемном содержании воды > 40% в конечном растворе) малоуглового рассеяния нейтронов в области переданных импульсов 0.1–0.5 nm⁻¹, что свидетельствует о разрушении больших кластеров и появлении кластеров с характерными размерами между 10 и 100 nm [6]. Он также сопровождается сольватохромным эффектом.

Целью настоящей работы было рассмотрение возможностей теоретического описания обозначенных эффектов с использованием теории нуклеации [9]. Ранее подобный подход использовался для описания [10–12] слабополярных растворов фуллерена C₆₀ (в частности, в сероуглероде). Было описано формирование некоторого количества стабильных кластеров в неравновесных условиях, размер которых (до 10 nm) значительно меньше, чем у кластеров, наблюдаемых в системах с азотсодержащими растворителями (растворители средней полярности). Для равновесного растворения введение осаждаемых больших кластеров позволило качественно повторить наблюдаемую на практике немонотонную зависимость концентрации насыщения раствора от времени.

2. Результаты и обсуждение

Основой описания кинетики кластерообразования в растворах C₆₀ в рамках теории нуклеации является решение системы кинетических уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n, t')}{\partial t'} = & \left(\frac{c}{c_{\text{eq}}^{(\infty)}} \right) \left\{ (n-1)^{1/3} f(n-1, t') \right. \\ & \left. + n^{1/3} f(n+1, t') \exp \left[\frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{k_B T} \right] \right\} - \left(\frac{c}{c_{\text{eq}}^{(\infty)}} \right) \\ & \times \left\{ (n-1)^{1/3} \exp \left[\frac{\Delta G(n) - \Delta G(n-1)}{k_B T} \right] + n^{1/3} \right\} f(n, t'), \end{aligned} \quad (1)$$

где $f(n, t)$ — временная эволюция функции распределения кластеров по размерам (агрегационному числу n),

$\Delta G(n)$ — работа по образованию кластера из n мономеров в растворе, c — концентрация растворенного фуллерена (число частиц на единицу объема), $c_{\text{eq}}^{(\infty)}$ — эффективная концентрация, выше которой начинается кластерообразование [10–12]. Рассмотрим особенности решения такой системы для растворителей средней полярности в отношении двух эффектов: временного сольватохромного эффекта и эффекта реорганизации кластеров в растворах C₆₀/NMP при разбавлении их водой.

Для временного сольватохромного эффекта можно выделить следующие причины, обсуждаемые в литературе: 1) увеличение вклада от рассеяния света на формирующихся в растворе кластерах; 2) образование новых связей между молекулами фуллерена в кластерах; 3) образование новых связей между молекулами C₆₀ и NMP (механизм донорно-акцепторных связей).

Ранее нами было установлено [13], что увеличение размера кластеров в системе незначительно влияет на спектр поглощения УФВ. Следовательно, рассеяние на кластерах не может само по себе объяснить наблюдаемый сольватохромный эффект.

Если основной вклад во временной сольватохромный эффект вносит образование новых связей вида C₆₀–C₆₀ в процессе появления и роста кластеров фуллерена, то встает вопрос о причине стабилизации размера кластера. Как и в случае слабополярных растворов, рассмотрим стадию независимого роста кластеров (рис. 1) в теории нуклеации, которая может отражать квазистационарное кластерное состояние раствора [10]. Для этого необходимо, чтобы время этой стадии соответствовало характерному временному интервалу наблюдения стабильных кластеров (порядка года). Расчет времени жизни кластеров в стадии независимого роста для слабополярных растворов C₆₀ выполнялся [10] в рамках капельной модели, когда

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \alpha_2 n^{2/3}, \quad (2)$$

где $\Delta\mu$ и α_2 — объемный и поверхностный коэффициенты. Соответственно он дает времена порядка 1 μs . Аналогичные расчеты для растворов средней полярности дают времена ~ 10 – $10^3 \mu\text{s}$, что является отражением меньших (на один-два порядка) концентрации насыщения и коэффициент диффузии [14]. Как и в случае слабополярных растворителей, этого времени, очевидно, недостаточно для того, чтобы объяснить устойчивое состояние кластеров, поэтому необходимо вводить в модель дополнительный механизм стабилизации кластеров. В рамках теории нуклеации (что также было показано для слабополярных растворителей [10]), это можно сделать, модифицируя выражение (1) для работы образования кластера

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \alpha_2 n^{2/3} + kn^\beta, \quad (3)$$

где третье слагаемое с эмпирически подбираемыми параметрами k и β отвечает за некоторое взаимодействие

в системе, ограничивающее рост кластеров. Модель, использующая (3), была названа нами моделью ограниченного роста. Однако в отличие от слабополярных растворов для среднеполярных растворов непосредственное решение уравнений (1) сильно осложняется довольно большим размером кластеров. Характерное число частиц в составе кластеров C₆₀ в таких системах составит $\sim 10^8$ против $\sim 10^3$ – 10^4 для кластеров в слабополярных растворах. Численное решение кинетических уравнений (учитывая необходимый для модели перебор параметров) для такого случая на практике становится невозможным. Мы связываем перспективы описанной здесь модели с экспериментальными возможностями получения временной зависимости концентрации мономеров в растворе, $f(1, t)$. С одной стороны, это существенно упростит решение системы уравнений для больших кластеров. С другой стороны, можно анализировать саму экспериментальную зависимость $f(1, t)$ и сравнивать ее с различными моделями. Информацию о зависимости $f(1, t)$ можно экспериментально получать, используя дополнительный оптический растворитель, который, с одной стороны, растворяет фуллерен, а с другой — не смешивается с NMP (например, гексан). При добавлении такого растворителя к растворам фуллерена в NMP происходит экстракция фуллерена, причем только в мономерной форме [7]. Таким образом, измеряя концентрацию фуллерена в гексане, можно судить о концентрации мономеров в NMP.

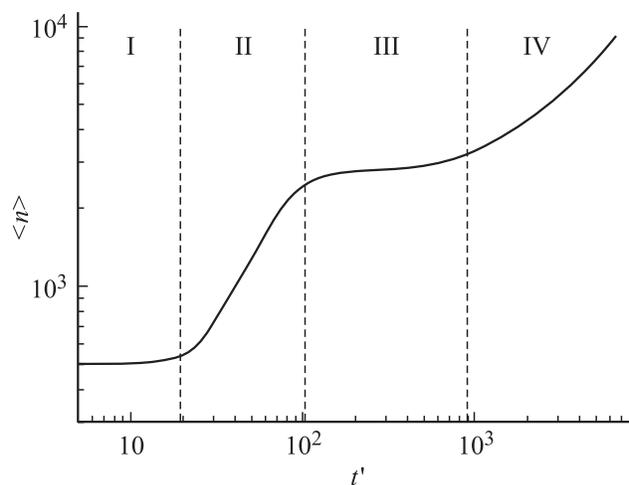


Рис. 1. Характерная зависимость среднего размера кластеров в системе от времени в теории нуклеации (по оси дано безразмерное условное время [9]). Стадия I — „задержка“, определяемая средним временем вероятностного образования устойчивого зародыша, II — установившаяся нуклеация: рост концентрации кластеров, способных вырасти до макроскопических размеров, III — независимый рост: конкуренция в росте сформировавшихся кластеров, IV — созревание Оствальда: побеждает один макроскопический кластер, разделение фаз в растворе. Стадия III соответствует квазистационарному состоянию системы, которое при достаточной временной протяженности может интерпретироваться на практике как стабильное кластерное состояние.

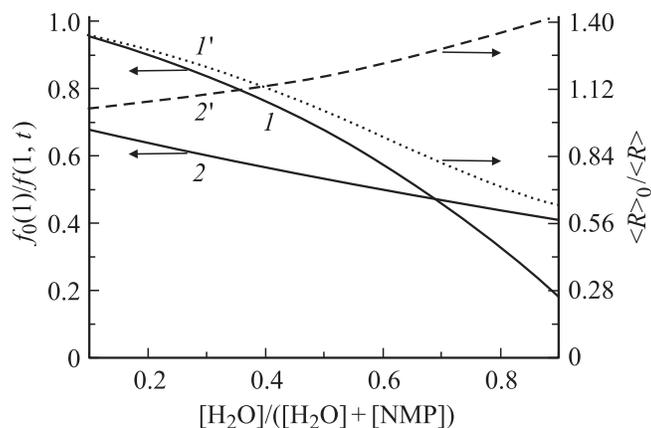


Рис. 2. Модельные расчеты в рамках теории нуклеации по разбавлению раствора C_{60}/NMP посредством NMP (I, I') или воды ($2, 2'$) в разных пропорциях. Представлены зависимости относительного изменения концентрации мономеров ($I, 2$) и среднего радиуса кластеров ($I', 2'$) от объемной доли добавляемого в раствор компонента.

Как видно, модель ограниченного роста не отвечает непосредственно на вопрос о причине стабилизации кластеров. С химической точки зрения требуется появление во времени новых связей, которые бы формировали эффективную стабилизирующую оболочку вокруг кластеров. Такими связями могут быть донорно-акцепторные связи между молекулами C_{60} и NMP, образованию которых способствует наличие в кольце молекулы растворителя атома азота [3]. Можно предположить, что конкуренция между образованием кластеров C_{60} и формированием комплексов $C_{60}-NMP$ и приводит к ограничению роста агрегатов. Поэтому появление таких связей само может отвечать за временной сольватохромный эффект.

Существенно, на наш взгляд, информация о механизме стабилизации кластеров содержится в эффекте реорганизации кластеров в растворах C_{60}/NMP при разбавлении их водой [6]. Интересной особенностью этой реорганизации является ее критичность, т.е. когда наблюдается резкий скачок в уменьшении размера кластеров при добавлении воды (более чем 40 vol.% в пересчете на конечный раствор). Как было показано в [5,7], данное уменьшение осуществляется посредством отщепления единичных мономеров от кластера. Это дает повод предполагать, что мы имеем дело с простым концентрационным эффектом при разбавлении системы, который тем не менее должен обладать критическим характером при некотором разбавлении. Чтобы исключить возможность такого эффекта, мы рассмотрели модельную систему с максимальным размером кластера фуллеренов, содержащего 10^3-10^4 молекул, ~ 10 nm. Как было отмечено выше, для такой системы можно использовать модель ограниченного роста. Рассматривались два случая: 1) разбавление задавалось изменением

ми концентрации кластеров в системе и концентрации насыщения (разбавление NMP); 2) в дополнение к предыдущему случаю разбавление сопровождалось также изменением термодинамических параметров раствора в сторону высокополярных систем (разбавление водой). Результаты расчетов представлены на рис. 2. Видно, что при разбавлении системы может наблюдаться как понижение (случай 1), так и повышение (случай 2) среднего размера кластеров. Однако главный результат данного исследования — это отсутствие критичности в изменении среднего размера кластеров при разбавлении системы. Таким образом, для объяснения этого эффекта опять требуется моделирование взаимодействия мономера кластера с растворителем.

3. Заключение

По аналогии со слабополярными растворителями в рамках теории нуклеации рассмотрен процесс кластерообразования фуллерена C_{60} в азотсодержащем растворителе NMP (растворитель средней полярности). Показано, что, как и в случае слабополярных растворителей, для объяснения стабилизации размера кластеров в NMP требуется привлечение модели ограниченного роста, отвечающей формированию эффективной стабилизирующей оболочки вокруг кластеров. Наиболее вероятным механизмом формирования такой оболочки представляется образование со временем после растворения донорно-акцепторных комплексов $C_{60}-NMP$, которое постепенно ограничивает рост кластеров.

Теория нуклеации также применена для оценки эффектов концентрации при разбавлении системы NMP или водой. Показано, что критические изменения в растворе, наблюдаемые экспериментально при добавлении к нему воды, не могут быть описаны изменением концентрации и термодинамических характеристик системы.

Список литературы

- [1] M. Alfe, B. Apicella, R. Barbella, A. Bruno, A. Ciajolo. Chem. Phys. Lett. **405**, 193 (2005).
- [2] A. Mrzel, A. Mertelj, A. Omerzu, M. Copic, D. Mihailovic. J. Phys. Chem. B **103**, 11 256 (1999).
- [3] N.P. Yevlampieva, Yu.F. Biryulin, E.Yu. Melenevskaja, V.N. Zgonnik, E.I. Rjuntsev. Colloids Surf. A **209**, 167 (2002).
- [4] V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, D. Mihailovic, V.B. Priezhev, J.W.P. Schmelzer. AIP Conf. Proc. **591**, 66 (2001).
- [5] В.Л. Аксенов, М.В. Авдеев, Е.А. Кизима, Л. Рошта, М.В. Коробов. Кристаллография **52**, 523 (2007).
- [6] V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, T.V. Tropin, M.V. Korobov, N.V. Kozhemyakina, N.V. Avramenko, L. Rosta. Physica B **385-386**, 795 (2006).

- [7] Е.А. Кизима, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, Л. Рошта, М.В. Коробов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования *12*, 11 (2008).
- [8] H.N. Glosch, A.V. Sapre, J.P. Mittal. *J. Phys. Chem.* **100**, 9439 (1996).
- [9] Nucleation theory and applications / Eds J.W.P. Schmelzer, G. Röpkе, V.B. Priezhev. Joint Institute for Nuclear Research, Dubna (1999). 510 p.
- [10] V.L. Aksenov, T.V. Tropin, M.V. Avdeev, V.B. Priezhev, J.W.P. Schmelzer. *Phys. Part. Nucl.* **36**, 1, S 52 (2005).
- [11] Т.В. Тропин, М.А. Авдеев, В.Б. Приезжев, В.Л. Аксенов. Письма в ЖЭТФ **83**, 9, 467 (2006).
- [12] Т.В. Тропин, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов. Кристаллография **52**, 528 (2007).
- [13] О.А. Кузума, Л.А. Булавин, V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, T.V. Tropin, M.V. Korobov. *Mater. Struct.* **15**, 17 (2008).
- [14] В.Н. Безмельнитцын, А.Б. Елецкий, М.В. Окунь. УФН **168**, 1195 (1998).