

02;03

ТЕРМОДИФФУЗИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ В РАСТВОРАХ

© В.Н.Безмельницын, А.В.Елецкий, М.В.Охунь, Е.В.Степанов

Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия
(Поступило в Редакцию 16 мая 1995 г.)

Исследован механизм термодиффузии фуллеренов в растворах, связанный с обнаруженным недавно явлением агрегации фуллеренов в растворах. Согласно этому механизму, термодиффузия фуллеренов в растворах является следствием температурной зависимости функции распределения кластеров, состоящих из некоторого количества фуллеренов, по размерам. Вычисленная ранее концентрационная и температурная зависимость функции распределения кластеров по размерам используется для установления температурной и концентрационной зависимости коэффициента термодиффузии фуллерена C_{60} в растворе толуола. Как следует из результатов расчета, указанный механизм вносит определяющий вклад в термодиффузию при температурах, превышающих критическое значение для фазового перехода ориентационного разупорядочения. Оценивается вклад в термодиффузионный поток механизма термодиффузии фуллеренов в растворах, обусловленного большим различием размеров молекул фуллерена и растворителя.

Открытие фуллеренов, новой аллотропной модификации углерода, привлекает к себе постоянно растущий интерес со стороны исследователей и технологов [1-4]. Это связано, с одной стороны, с многообразием физико-химических свойств фуллеренов и их производных, а с другой — с широкими перспективами возможных приложений [5]. Так, многие особенности поведения фуллеренов в растворах в значительной степени определяются установленным недавно явлением из агрегации. Данное явление, предсказанное теоретически в [6] и обнаруженное экспериментально в [7], состоит в том, что фуллерены в растворах склонны к образованию агрегатов, или кластеров, состоящих из некоторого количества молекул фуллеренов. Это объясняет такие интересные особенности поведения фуллеренов в растворах, как немонотонная температурная зависимость растворимости фуллеренов во многих растворителях [6,8], аномальная концентрационная зависимость нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка [9], резкое изменение окраски раствора при незначительном изменении состава растворителя [10]. Явление агрегации определяет концентрационную зависимость коэффициента диффузии фуллеренов в растворе, которая может быть

положена в основу нового метода выделения фуллеренов [11]. В данной работе, являющейся развитием предшествующих работ [6,11], показано, что данное явление лежит в основе механизма термодиффузии фуллеренов в растворе, и вычислены соответствующие температурные и концентрационные зависимости коэффициента термодиффузии.

Термодинамический подход к описанию явления агрегации фуллеренов в растворах был развит в работах [6,11] на основе капельной модели кластера. Согласно этой модели, область применимости которой определяется условием $n \gg 1$ (n — число молекул фуллерена в кластере), функция распределения кластеров по размерам $f(n)$ в насыщенном растворе с экспоненциальной точностью выражается в виде

$$f(n) = g_n \exp \left[\frac{-An + Bn^{2/3}}{T} \right]. \quad (1)$$

Здесь параметр A представляет собой разность значений удельной (в расчете на одну молекулу фуллерена) термодинамической энергии взаимодействия молекулы фуллерена со своим окружением в твердом теле и в кластере; параметр B — аналогичная разность для значений поверхности энергии; g — статистический вес кластера размера n , зависящий, вообще говоря, от температуры. Из условия нормировки функции распределения следует, что параметр $A > 0$. При этом, как показано в предыдущих работах [6,11], роль кластеров существенна при $B > 0$. В случае ненасыщенного раствора функция распределения фуллеренов по размерам $f(n)$ дается выражением [11]

$$f(n) = \lambda^n \exp \left[\frac{-An + Bn^{2/3}}{T} \right], \quad (2)$$

где параметр λ , значение которого определяется условием нормировки, зависит от полной концентрации фуллерена в растворе.

Рассмотренный выше термодинамический подход к описанию поведения фуллеренов в растворе хорошо зарекомендовал себя при объяснении аномальной температурной зависимости растворимости фуллеренов в различных растворителях, которая наблюдалась в [8]. При этом значения параметров A и B , входящих в соотношения (1) и (2), определяемые путем согласования измеренных и вычисленных зависимостей, оказались равными $A = 320$ К, $B = 970$ К.

На рис. 1 представлена функция распределения по размерам для кластеров фуллеренов в растворе толуола, вычисленная на основании выражений (1), (2) при различных значениях температуры и концентрации раствора. Наличие температурной и концентрационной зависимости функции распределения указывает на существование явления термодиффузии фуллеренов в растворах.

Будем определять коэффициент термодиффузии фуллеренов в растворе D стандартным образом, представляя связь между термодиффузионным потоком J и градиентом температуры в растворе в виде

$$J_T = -C(D_T/T)\nabla T. \quad (3)$$

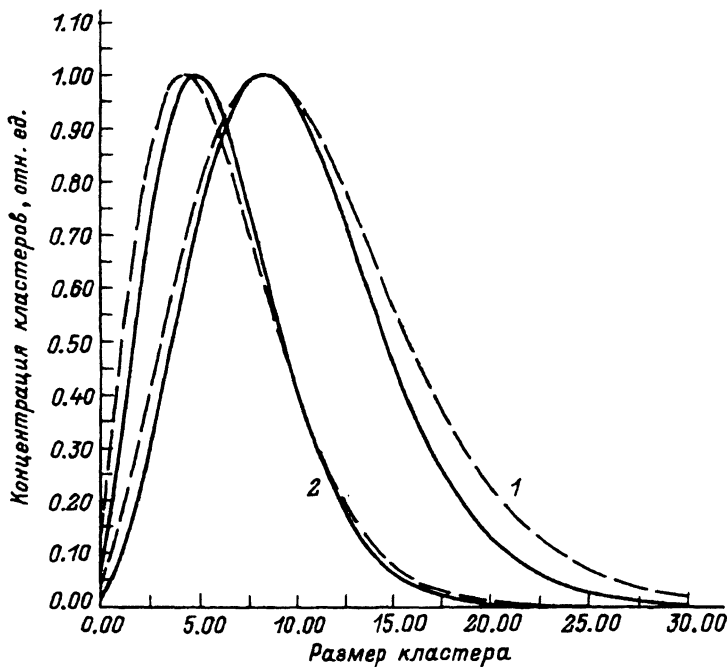


Рис. 1. Функция распределения кластеров фуллерена C_{60} по размерам в растворе толуола, вычисленная при различных концентрациях и температурах. Сплошные кривые — 280 К, штриховые — 380 К; 1 — насыщенный раствор, 2 — ненасыщенный (0.1) раствор.

При этом будем полагать, что время установления равновесной функции распределения кластеров по размерам, определяемой соотношениями (1), (2), много меньше времени выравнивания пространственных температурных неоднородностей. Тем самым предполагается существование локального термодинамического равновесия в растворе. В силу соотношений (1), (2) градиент температуры в растворе приводит к возникновению градиентов парциальных концентраций кластеров. Это в свою очередь вызывает их диффузионные потоки; пропорциональные температурному градиенту. Вычислив таким образом суммарный диффузионный поток, будем определять коэффициент термодиффузии с помощью соотношения (3).

В соответствии со сказанным выше парциальный диффузионный поток кластеров размера n , обусловленный наличием температурного градиента, выражается соотношением

$$J_n = -D_n \nabla C_n = -\frac{\nabla T}{T} D_n \left[\frac{-An + Bn^{2/3}}{T} \right] f(n), \quad (4)$$

где функция распределения кластеров по размерам $f(n)$ дается соотношением (1) либо (2) в зависимости от того, насыщенный ли это раствор либо нет.

При такой форме записи предполагается, как это обычно принято в статистической физике, что основная температурная зависимость

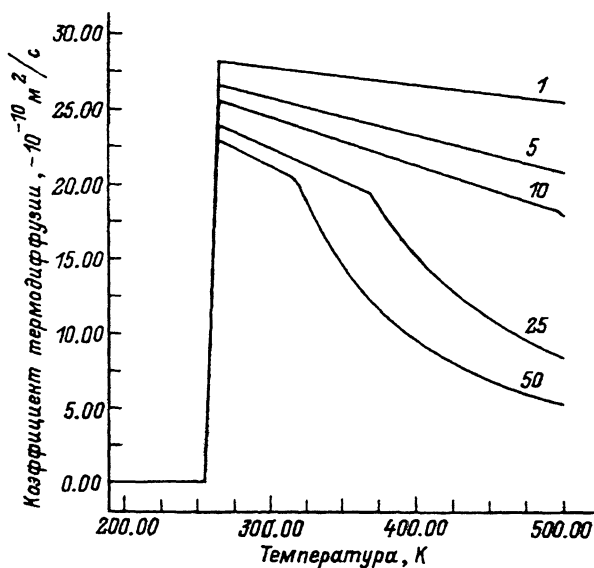


Рис. 2. Коэффициент термодиффузии фуллерепа C_{60} в растворе толуола как функции температуры, вычисленный при различных концентрациях раствора (цифры у кривых, 10^{-4}), с учетом явления образования кластеров фуллерепа в растворе.

функции распределения кластеров по размерам содержится в экспоненциальном множителе.

Для коэффициента диффузии D_n кластеров размера n в растворе уместно использовать соотношение Стокса-Эйнштейна, удовлетворительно описывающее экспериментальные данные [12],

$$D_n = \frac{T}{6\pi\mu r_n}, \quad (5)$$

здесь μ — динамическая вязкость растворителя, $r_n = (3Mn/4\rho)^{1/3}$ — радиус кластера, ρ — его плотность, M — масса молекулы фуллерепа.

Использование соотношения Стокса-Эйнштейна в данных обстоятельствах оправдано в первую очередь тем, что мы имеем дело с диффузией сферически симметричных молекул, размер которых много больше размера молекул растворителя.

Коэффициент термодиффузии вычисляется путем суммирования выражения (4) с учетом соотношений (1)–(3), (5). Результаты расчетов, выполненных для различных значений температуры и концентрации раствора фуллерепа C_{60} в толуоле, представлены на рис. 2. Как видно, эффект термодиффузии проявляется в области температур выше 260 К. Это является следствием агрегации фуллеренов в растворе, которая, как показано ранее [6,11], играет заметную роль в указанном диапазоне температур.

Следует отметить, что в данной работе рассмотрен лишь один из возможных механизмов термодиффузии фуллеренов в растворе. Этот механизм связан с образованием в растворе кластеров, состоящих из некоторого количества молекул фуллерепа. Другой механизм, не рассмотренный здесь, носит более общий характер и проявляется даже

в случае изолированных молекул фуллерена. Этот механизм обусловлен большим размером молекулы фуллерена по сравнению с молекулой растворителя. Оценим величину коэффициента термодиффузии для указанного механизма. При наличии градиента температуры молекула фуллерена подвергается воздействию силы, пропорциональной соответствующей разности давлений, оказываемых со стороны жидкости на две противоположные полусферы молекулы. Это вызывает направленный дрейф молекул, скорость которого v может быть оценена на основании формулы Стокса

$$v = \frac{\nabla T}{4\pi\eta r},$$

где r — радиус молекулы фуллерена.

Это дает оценку для коэффициента термодиффузии по рассматриваемому механизму

$$D_T \approx \frac{T}{4\pi\eta r}.$$

Выражение (4) отличается от результата выполненной оценки на множитель в скобках, который много больше единицы. Как видно, механизм термодиффузии, связанный с явлением агрегации фуллеренов в растворе, оказывается значительно более эффективным по сравнению с более общим механизмом, не связанным с этим явлением при условиях, благоприятных для образования кластеров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 94-02-3433), а также программы “Фуллерены и атомные кластеры” (проект № 2 “Сажа”).

Список литературы

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162.
- [2] Kraetschmer W., Lamb L.D., Fostropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354.
- [3] Taylor R., Hare J.P., Abdul-Sala A.K., Kroto H.W. // J. Chem Soc. Chem. Comm. 1990. P. 1423.
- [4] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1991. Т. 161. № 7. С. 173. Там же. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
- [5] Елецкий А.В. // УФН. 1994. Т. 164. № 9. С. 1007
- [6] Bezmelnitsyn V.N., Eletska A.V., Stepanov E.V. // Progress in Fullerene Research / Ed. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth. World Scientific. Singapore, 1994. P. 45
- [7] Ying Q., Marecek J., Chu B. // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 219. P. 214.
- [8] Ruoff R.S., Malhotra R., Huestis D.L. et al. // Nature. 1993. Vol. 362. P. 140.
- [9] Blau W.J., Byrne H.J., Cardin D.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. P. 1493.
- [10] Sun J.P., Bunker C.E. // Nature. 1993. Vol. 365. N 398. P. 557
- [11] Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В., Степанов Е.В. // Хим. Физ. 1994. Т. 13. № 12. С. 156.
- [12] Haselmeier R., Holz M., Kappes M.M., Michel R.H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 878.