

H-298

17-2016-70  
На правах рукописи  
УДК 538.97

НАРМАНДАХ

Жаргалан

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ И РОСТ КЛАСТЕРОВ  
В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ  
ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Специальность: 01.04.07 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики имени И.М.Франка  
Объединенного института ядерных исследований

Научные руководители:

**Аксенов Виктор Лазаревич**

доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, научный руководитель Петербургского института ядерной физики имени Б.П. Константинова.

**Тропин Тимур Васильевич**

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Лаборатории нейтронной физики имени И.М. Франка (ЛНФ), Объединенный институт ядерных исследований.

Официальные оппоненты:

**Вуль Александр Яковлевич**

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физики кластерных структур Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе, РАН.

**Рожкова Наталья Николаевна**

доктор химических наук, заведующая лабораторией физико-химических исследований нанокремниевых материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии Карельского научного центра, РАН.

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится “ ” \_\_\_\_\_ 2016 года в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 720.001.06 при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (141980, г. Дубна Московской области).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 720.001.06

А.Г. Попеко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность

В настоящее время, физика наносистем является не только актуальным направлением в науке, но и направлением, определяющим развитие большинства современных технологий. Ключевыми и важными явлениями в наносистемах часто оказываются необратимые процессы, которые и определяют набор свойств получаемых объектов, их устойчивость. Поэтому активный интерес сегодня проявляется к исследованию кинетических процессов в наносистемах, к возможностям управлять этими процессами. К наиболее актуальным необратимым процессам можно отнести агрегацию наночастиц в жидких системах, а также сопутствующие ей явления. Данные процессы влияют на устойчивость продуктов пищевой промышленности, использование лекарств, важны в машинной промышленности или при производстве и использовании различных нанокompозитов.

Из экспериментов известна связь функции распределения по размерам агрегатов в растворе с макроскопическими свойствами системы, ее физическими и химическими параметрами. Теоретическое описание эволюции данной функции в ходе установления кинетического равновесия в системе становится необходимым этапом исследований. В настоящей диссертационной работе данная задача решается в отношении полярных растворов фуллеренов – новой аллотропной формы углерода, открытой в конце прошлого века. Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  представляют собой уникальные калиброванные наночастицы, размером порядка одного нанометра, и имеют ряд перспективных применений, в том числе в электронике и в биомедицине. Полярные растворы фуллерена в настоящее время рассматриваются как модельные растворы для апробации теоретических подходов к описанию кластрообразования  $C_{60}$ , а также могут стать системой, используемой для непосредственного перевода фуллерена в воду для использования в виде лекарств. Систематическое описание кинетики роста кластеров в этих растворах важно и с фундаментальной точки зрения, для развития представлений о кластерном состоянии вещества, что является важной задачей современной статистической физики и физики конденсированного состояния вещества.

В этом свете, экспериментальное определение кинетических коэффициентов растворения и комплексообразования (процесса, комплементарного росту кластеров), также является важным для последующего развития количественного описания кинетики в данных системах. В то же время, зависимости данных коэффициентов от



температуры и условий приготовления могут быть полезными при выборе режимов приготовления качественно разных с точки зрения агрегации систем. Расширение типов жидкостей, в которых исследуются растворы фуллеренов, позволяет с разных сторон взглянуть на их свойства по отношению к агрегации. Эффективными методами здесь являются спектрофотометрия, малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) и динамическое рассеяние света (ДРС).

**Цель и задачи работы.** Целью настоящей работы является теоретическое описание и экспериментальное исследование кинетики роста кластеров и сопутствующих процессов в полярных растворах фуллеренов. Ставились следующие задачи:

1. Теоретическое описание кинетики роста кластеров в растворах фуллеренов  $C_{60}$  средней полярности. Разработка моделей, учитывающих влияние комплексообразования на кинетику роста кластеров.
2. Развитие метода расчета экспериментальных данных МУРН по полученным функциям распределения кластеров по размерам. Сравнение результатов теоретических моделей с экспериментальными результатами.
3. Исследование кинетики растворения и сопутствующих процессов в слабополярных растворах  $C_{60}$  и в полярном растворителе N-метилпирролидон (НМП) методом УФ-Вид спектроскопии. Определение зависимости кинетических коэффициентов от условий приготовления раствора.
4. Экспериментальное исследование агрегатов в растворах фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  разной полярности методом МУРН и ДРС. Исследование зависимости агрегации фуллерена от условий приготовления.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Впервые предложено теоретическое описание кинетики кластерообразования в полярных растворах фуллерена, с учетом влияния процессов образования комплексов фуллерен-растворитель.
2. Разработан метод расчета стационарных функций распределения кластеров по размерам в растворах фуллерена средней полярности. Выполнено моделирование данных малоуглового рассеяния нейтронов для предложенных теоретических моделей, и представлено их сравнение с экспериментом.
3. Выполнено исследование растворения и сопутствующих кинетических процессов в слабополярных и полярных растворах

фуллеренов  $C_{60}$ . Впервые измерена зависимость кинетических коэффициентов от условий приготовления системы.

4. Выполнено исследование растворов фуллеренов в слабополярных и полярных растворителях методом малоуглового рассеяния нейтронов и динамического рассеяния света. Размеры образующихся устойчивых кластеров в полярном растворе  $C_{60}/НМП$  превышают 100 нм. Показано, что размер частиц в слабополярных растворах  $C_{70}$  не зависит от метода приготовления.

#### **Научная новизна**

Предложено теоретическое описание кинетики роста кластеров в полярных растворах фуллерена  $C_{60}$ . Рассмотрены две различные кинетические модели, которые включают в себя характерные времена растворения и комплексообразования и по-разному учитывают влияние образования комплексов на агрегацию. Получены стационарные функции распределения кластеров по размерам, которые далее используются для моделирования временной эволюции кривых малоуглового рассеяния нейтронов для раствора  $C_{60}/НМП$ . На основании этих расчетов показано, что модель ограниченного роста качественно описывает агрегацию в исследуемых системах.

Методом УФ-Вид спектроскопии исследована кинетика растворения фуллерена  $C_{60}$  в слабополярных растворителях при разных условиях приготовления. Определены зависимости коэффициентов растворения от температуры и скорости перемешивания.

Исследована эволюция спектров поглощения для разных концентраций и условий приготовления полярного раствора  $C_{60}/НМП$ . Предложена кинетическая модель для описания эволюции пика поглощения при  $\lambda=330$  нм, учитывающая образование комплексов. Впервые определена зависимость кинетических коэффициентов системы от температуры и скорости перемешивания, соответственно.

Впервые методом МУРН выполнены систематические исследования размера частиц в растворах  $C_{70}/CS_2$  различных концентраций и приготовленных различными методами (равновесное растворение, перемешивание и ультразвук).

**Научно-практическая значимость.** Развитие теоретических методов описания кинетики необратимых процессов в жидких наносистемах важно для различных практических задач. Так, точное количественное описание эволюции кластерного состояния различных растворов позволяет оптимизировать производство, хранение и

эксплуатацию материалов, например, в пищевой промышленности и фармацевтике. Исследование и описание кинетических эффектов в различных растворах фуллеренов дает понимание взаимодействия между биологическим объектом и фуллеренами, что необходимо для развития биомедицины.

**Личный вклад диссертанта.** Основные результаты, изложенные в диссертации, получены при непосредственном участии автора. Автор диссертации выполнял работы по приготовлению образцов, обработке и анализу данных при экспериментальных исследованиях методом малоуглового рассеяния нейтронов и УФ-Вид спектроскопии. В теоретической части автор участвовал в разработке обсуждаемых в диссертации моделей и реализации их решения на языке программирования Fortran. Моделирование кривых МУРН по данным от теоретических моделей также выполнено автором диссертации.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и доложены диссертантом на Международной научной конференции Нанотех-2011, г. Уланбатор, Монголия, 2011; на "International Conference on Material Science", г. Уланбатор, Монголия, 2012; на XXII Международном совещании и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния - РНИКС-2012», г. Санкт Петербург, 2012; на V Международной конференции по вопросам современной физики (V International Conference on Contemporary Physics - ICCP-V), г. Уланбатор, Монголия, 2013; на IV международной молодежной научной школе «Приборы и методы экспериментальной ядерной физики Электроника и автоматика экспериментальных установок», г. Дубна, 2013; на XXXVII и XXXIX заседаниях ПКК по физике конденсированных сред ОИЯИ, г. Дубна, 2013 и 2014 гг; Международной конференции «Исследований конденсированных сред на реакторе ИБР-2», г. Дубна, 2014 и 2015 гг.; на XIX международной научной конференции молодых ученых и специалистов к 100-летию Ф.Л. Шапиро, г. Дубна, 2015; XII Международной конференции «Современные углеродные наноструктуры», г. Санкт Петербург, 2015; на IX Европейской школе по методам нейтронных исследований, г. Будапешт, Венгрия, 2015.

**Публикации по теме диссертации.** В диссертацию включены результаты исследований, опубликованные в 13 печатных работах, 5 из которых – статьи в рецензируемых научных изданиях из списка ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, состоящего из ННН ссылок. Общий объем диссертации составляет 103 страниц, включая 51 рисунок и 3 таблиц.

**Аппаратура и оборудование.** Экспериментальная часть данной работы выполнена с помощью нано-спектрофотометра Р360 для УФ-Вид спектроскопии и на установке для малоуглового рассеяния нейтронов ЮМО исследовательской ядерной установки ИБР-2. Исследования выполнены в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна, Россия.

**Характеристика использованных материалов.** Для исследования кинетики растворения использовались: фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (чистота >99.5%, фирма «НеоТекПродакт», Санкт-Петербург), толуол (чистота >99.8%, фирма «Sigma Aldrich»), бензол (чистота >97%, фирма «ЭКОС»), и НМП (чистота >99.5%, фирма «Merck»), сероуглерод (чистота >99 %, фирма «Sigma Aldrich»).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлена основная цель диссертационной работы, обсуждаются преимущества, научная новизна и значимость исследования и теоретического описания кинетических процессов в растворах наночастиц. Обсуждается практическая значимость растворов фуллерена.

В **первой главе**, «Методы описания кинетики агрегации наночастиц и данные по кластерообразованию в растворах фуллеренов», представлен литературный обзор по теме работы. Обсуждаются теоретические методы для описания кинетики необратимых процессов, в частности кинетические уравнения для описания сегрегации частиц в растворах. Описаны свойства молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , перечислены актуальные приложения данных макромолекул. Описаны предыдущие теоретические и экспериментальные исследования растворов фуллерена, классификация и некоторые характерные свойства данных систем.

Молекулы фуллерена были открыты в 1985 году в экспериментах научных групп Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керла (в 1996 году награждены Нобелевской премией). Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  являются наиболее стабильными молекулами из этого семейства. Уникальная структура этих макромолекул является причиной ряда уникальных физических и химических свойств. Перспективы применения фуллеренов связаны с их использованием в качестве нанодобавок в фотовольтаике [1], для улучшения оптических и электрических свойств некоторых

нанокмполитов. Также, следует отметить ряд биомедицинских приложений [2]. В отличие от других аллотропных форм углерода, фуллерены хорошо растворяются в различных растворителях, включая органические. Определена растворимость фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в различных растворителях при разных температурах [3,4], показано, что фуллерены растворяются в полярных растворителях хуже, чем в органических и слабополярных жидкостях. При этом, именно в полярных растворителях, фуллерены проявляют ряд интересных свойств, таких как сольватохромизм и кластерообразование.

В настоящее время по признаку кластерообразования растворы фуллерена разделяют на три различных типа [5]. К первому классу относятся растворители с диэлектрической проницаемостью меньше 10. Фуллерены в этих системах как правило присутствуют в форме мономеров. Было показано [5], что образование агрегатов в этих системах обусловлено неравновесными условиями приготовления или пересыщением раствора. К следующему классу относят растворители с диэлектрическими константами больше 10 (пиридин, NMP). Для этого типа растворителей наблюдаются кластеры размерами вплоть до 500 нм. Для третьего типа растворителей, куда входит, в том числе и вода, диэлектрическая постоянная составляет более восьмидесяти. В этих растворах наблюдаются кластеры  $C_{60}$  размерами до 100 нм. Образование и рост агрегатов в растворах фуллеренов определяют многие их свойства и перспективу практических применений. В работах [5,6] было предложено теоретическое описание кинетики растворения и кластерообразования фуллеренов в слабополярных жидкостях. Следующим шагом, реализуемым в рамках данной диссертации, является рассмотрение и описание кинетики необратимых процессов в растворах фуллерена средней полярности.

В настоящее время считается, что образование и рост кластеров фуллерена в полярных жидкостях непосредственно связано с явлением комплексообразования в этих растворах. Образование комплексов между молекулами  $C_{60}$  и растворителя проявляется в виде временного сольватохромного эффекта, наблюдаемого в растворах фуллерена в N-метилпирролидоне и пиридине [7]. При этом необходимы как дополнительные исследования кинетики данного явления, так и развитие учитывающих данный эффект моделей для теоретического описания процессов роста агрегатов  $C_{60}$  в этих системах.

Во второй главе, представлено теоретическое описание роста кластеров в полярных растворах фуллеренов. Базовые кинетические уравнения обобщены путем добавления временных коэффициентов

формирования кластеров и образования комплексов, соответственно. Показана возможность моделирования экспериментальных кривых малоуглового рассеяния нейтронов в рамках данных теоретических моделей.

Описание кинетики роста кластеров фуллерена в растворах развивается с 2005 года [5,8]. Подход основан на кинетической теории нуклеации, разработанной для описания фазовых переходов первого рода [9]. Первые модели были предложены для  $C_{60}$  в слабополярных растворителях, таких как  $CS_2$ , бензол или толуол [6]. Базовые уравнения представляют собой систему дифференциальных уравнений для временной эволюции функции распределения кластеров  $C_{60}$  по размерам,  $f(n,t)$ . Функция  $f(n,t)$  есть объемная концентрация кластеров, состоящих из  $n$  молекул фуллерена, мономеров, в момент времени  $t$ . Рост или распад кластеров проходит путем поглощения или испускания мономеров. Параметры  $w_{n,n+1}^{(+)}$  и  $w_{n,n-1}^{(-)}$  определяют соответствующие этим процессам вероятности в единицу времени. Отношение вероятностей  $w^{(+)}$  и  $w^{(-)}$  определяется работой по образованию кластера,  $\Delta G(n)$ , равной изменению термодинамического потенциала Гиббса системы, когда  $n$  мономеров в растворе образуют кластер. Окончательное выражение для одного из коэффициентов  $w^{(2)}$  получается из модели равновесия между кластерным состоянием и фазой растворителя в текущий момент времени. Это степенная зависимость от  $n$ , а также от коэффициента диффузии, концентрации  $c$  мономеров в растворе и других параметров системы. Характер зависимости определяется моделью роста кластеров – диффузионной или кинетической.

Общий вид кинетических уравнений следующий:

$$\begin{cases} \frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = w_{n-1,n}^+ f(n-1,t) + w_{n+1,n}^- f(n+1,t) - w_{n,n+1}^+ f(n,t) - w_{n,n-1}^- f(n,t), \\ \sum_{n=1}^{\infty} n f(n,t) = c(t). \end{cases} \quad (1)$$

В (1)  $c(t)$  – концентрация раствора.

В данной диссертации, опираясь на экспериментальные результаты, предложены новые модели для описания агрегации в полярных растворах фуллерена. Как было отмечено выше, есть свидетельства о влиянии комплексообразования на рост кластеров, следовательно, это явление должно быть учтено при теоретическом описании. Поскольку нет прямых сведений о том, каким образом связаны эти процессы, необходимо рассмотреть несколько теоретических моделей, по-разному реализующих влияние образования комплексов на агрегацию.

В рамках первой модели, мы предполагаем, что образование комплексов фуллерен-растворитель является причиной прекращения образования и роста кластеров в растворе. В исходных уравнениях сегрегации, коэффициенты, отвечающие за изменение размера кластеров, дополняются экспоненциально затухающим множителем:

$$\omega_{n,m}^{(\pm)} \rightarrow \omega_{n,m}^{(\pm)} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

где  $\tau$  – параметр модели, равный характерному времени образования комплекса между молекулами растворителя и  $C_{60}$ . Таким образом, все слагаемые в правой части уравнений (1) экспоненциально затухают – рост агрегатов прекращается, в определенный момент времени в растворе реализуется стационарное распределение кластеров по размерам. Характеристики этого уравнения определяются параметрами начальной системы (1), а также параметром  $\tau$ .

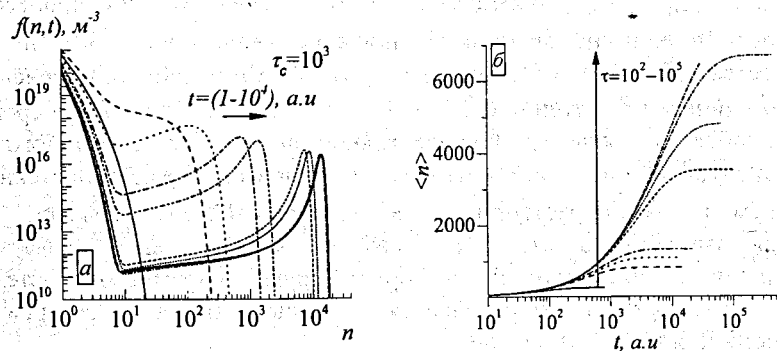


Рис. 1. Результаты моделирования кинетики кластерообразования в полярных растворах фуллерена. а) Модельная эволюция функции распределения кластеров по размерам  $f(n,t)$  на ранних этапах; б) Полная временная эволюция среднего числа частиц в кластере  $\langle n \rangle$  для разных значений параметра модели.

Вторая модель, так называемая модель двухступенчатого роста, основана на предположении, что рост кластеров происходит в два этапа. На первом этапе молекулы фуллерена образуют комплексы с молекулами растворителя, что способствует дальнейшему росту кластеров (второй этап). Для кинетического описания в данной модели введем концентрацию свободных молекул  $C_{60}$  в растворе –  $A(t)$ , тогда  $f(1,t)$  – будет концентрацией мономеров – комплексов молекул фуллерена с растворителем. Получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dA(t)}{dt} = k(c_{sat} - A(t)) - k'A(t), \\ \frac{\partial f(1,t)}{\partial t} = w_{2,1}^- f(2,t) - w_{1,2}^+ f(1,t) + k'A(t), \\ \frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = w_{n-1,n}^+ f(n-1,t) + w_{n+1,n}^- f(n+1,t) - w_{n,n+1}^+ f(n,t) - w_{n,n-1}^- f(n,t), \\ f(n,0) = 0, \forall n, \\ \sum_{n=1}^{\infty} n f(n,t) = c(t). \end{cases} \quad (3)$$

где  $c_{sat}$  – концентрация насыщения,  $k, k'$  – коэффициенты растворения и комплексообразования соответственно.

После решения кинетических уравнений (2),(3), получены функции распределения кластеров по размерам для обеих моделей с разной величиной параметров, отвечающих характерному времени комплексообразования (Рис. 1). Прямое выполнение расчетов для времен, соответствующих экспериментальным данным, ограничено компьютерным временем. Поэтому для больших значений  $\tau$  стационарные функции распределения рассчитаны методом экстраполяции аппроксимированных функций распределения. В результате, получен набор функций  $f(R,t)$ , отвечающий временам от нескольких часов до нескольких недель эволюции системы, что соответствует эксперименту (Рис. 2). Показано, что полидисперсность распределения агрегатов значительно выше для первой модели. Для обеих моделей получены размеры кластеров в диапазоне 20–200 нм, отвечающие экспериментальным наблюдениям.

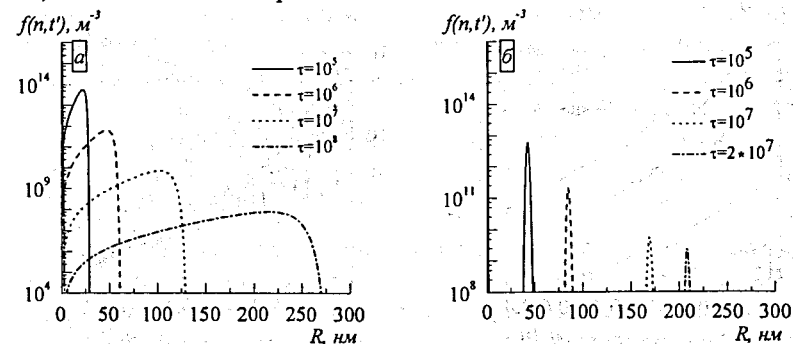


Рис. 2. Расчетные стационарные функции распределения кластеров фуллерена по размерам для: а) модели ограниченного роста, б) двухступенчатой модели.

В рамках развитого теоретического подхода, с использованием полученных выше стационарных функций распределения кластеров по размерам, можно смоделировать экспериментальные данные. В частности, в настоящем разделе приведены модельные кривые малоуглового нейтронного рассеяния (МУРН) для растворов  $C_{60}/\text{NMPI}$ . Интенсивность МУРН и стационарные функции распределения связаны следующим соотношением:

$$I(q) = n \int_0^{\infty} (\bar{\rho} - \rho_s)^2 V^2 P(q, R) f(R) dR. \quad (4)$$

Здесь,  $q$  – вектор рассеяния,  $n$  – объемная концентрация частиц,  $f(R)$  – функция распределения кластеров по размерам,  $\bar{\rho}, \rho_s$  – плотность длины рассеяния нейтронов для кластера радиуса  $R$ , и средняя длина рассеяния растворителя (NMPI), соответственно,  $P(q, R)$  – форм-фактор кластера,  $V$  – объем кластера.

Для модельных расчетов принимается, что кластеры в растворе имеют форму шара, тогда:

$$P(q, R) = \left( 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (5)$$

С помощью выражений (4) и (5) выполнено моделирование кривых МУРН для различных значений параметра  $\tau$ . Полученные кривые представлены на Рис. 3. Из сравнения полученных результатов с экспериментальными данными МУРН для растворов  $C_{60}/\text{NMPI}$  сделан вывод, что модель ограниченного роста представляет качественно верное описание агрегации фуллеренов исследуемой системы.

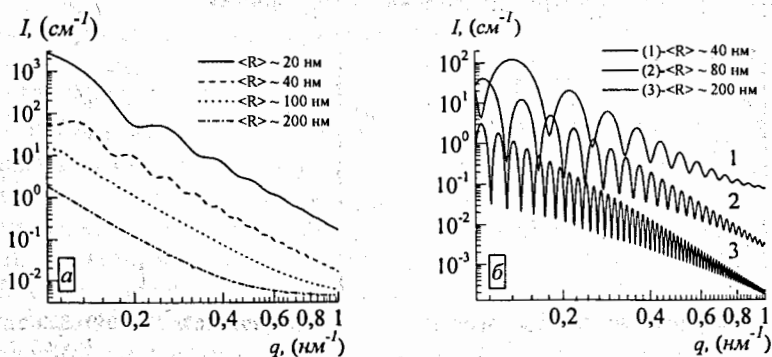


Рис. 3. Моделирование кривых малоуглового рассеяния нейтронов на кластерах в растворах  $C_{60}/\text{NMPI}$ : а) для модели ограниченного роста, б) для двухступенчатой модели.

Вместе с тем, сильное варьирование параметров второй модели также приводит к сглаживанию спектров МУРН. Исследования кинетики растворения и образования комплексов в растворах  $C_{60}/\text{NMPI}$  позволяют сделать оценки параметров теоретических моделей для дальнейших расчетов.

В третьей главе исследуется кинетика растворения и комплексообразования фуллеренов в различных растворителях методом УФ-Вид спектроскопии. В первой части рассмотрена кинетика растворения в слабополярных растворителях, таких как бензол и толуол, при разных условиях приготовления. Далее, с помощью предложенной в работе модели, исследована и описана температурная зависимость коэффициентов комплексообразования и растворения в полярных растворах для разных скоростей перемешивания.

В предложенных выше моделях для описания кинетики роста кластеров в полярных растворах фуллерена введены коэффициенты, определяющие скорость растворения и комплексообразования. Как видно, они регулируют не только ход роста кластеров, но и конечное состояние системы. Экспериментальное измерение значений этих коэффициентов позволит, в дальнейшем, выполнить более точные численные расчеты. Интересным также является исследование температурной зависимости коэффициента комплексообразования. Значительное изменение скорости образования комплексов позволило бы напрямую определить характер взаимосвязи этого процесса с ростом кластеров.

Для измерения кинетики процессов растворения и комплексообразования в растворах была использована спектроскопия поглощения света в видимом и ультрафиолетовом диапазонах (УФ-Вид спектроскопия). С помощью данного метода можно выполнять регулярные измерения коэффициента поглощения света, по которому определять кинетику изменения концентрации раствора. Также, вследствие сольватохромизма, по изменению вида спектра раствора можно отслеживать кинетику образования комплексов между молекулами фуллерена и растворителя.

В данной главе представлено исследование кинетики растворения фуллерена для слабополярных и полярных растворов  $C_{60}$ . В первую очередь, были выполнены исследования для слабополярных растворителей, бензола и толуола. Были приготовлены образцы различных концентраций при различных условиях – изменялись температура и скорость перемешивания раствора. Для слабополярных растворов фуллерена выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера, что позволяет напрямую определять концентрацию раствора, измеряя коэффициент

поглощения света определенной длины волны. Типичный вид УФ-Вид спектров и их временная эволюция для слабополярного молекулярного раствора показан на Рис. 4а на примере системы  $C_{60}/C_6H_6$ . Поскольку пики поглощения при  $\lambda \approx 274, 335$  нм быстро превышают максимально регистрируемые значения для спектрофотометра, для определения концентрации растворов использовался пик  $\lambda = 408$  нм. Пример кинетики роста концентрации растворов  $C_{60}$  в толуоле при растворении представлен на Рис. 4б.

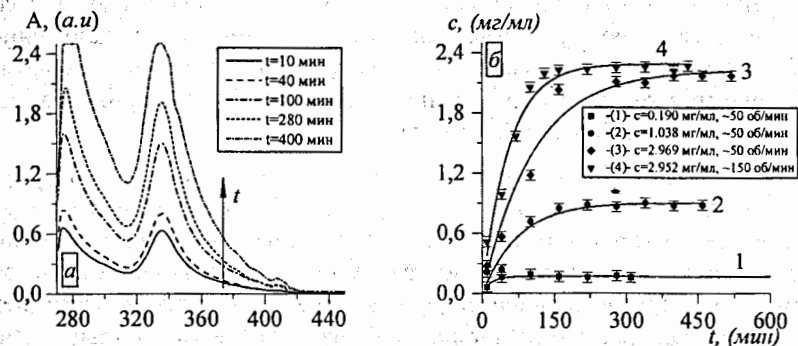


Рис. 4. Исследование кинетики растворения фуллерена  $C_{60}$  в неполярных растворах методом УФ-Вид спектрофотометрии. а) спектр поглощения раствора  $C_{60}/C_6H_6$  концентрации 2.4 мг/мл при комнатной температуре; б) символы - эволюция концентрации во времени для раствора  $C_{60}/C_6H_5CH_3$ , кривые - моделирование с помощью уравнения Нойеса-Уитни.

Показано, что кинетика растворения хорошо описывается с помощью уравнения Нойеса-Уитни:

$$\frac{dx}{dt} = C(S - x) \quad (6)$$

где  $x$  - текущая концентрация раствора,  $S$  - концентрация насыщения или максимальная концентрация раствора (если нет избытка фуллерена),  $C$  - константа (скорость) растворения.

В результате, для растворов  $C_{60}/C_6H_5CH_3$  и  $C_{60}/C_6H_6$  определены зависимости скорости растворения от скорости перемешивания раствора и температуры соответственно. Концентрации насыщения в обоих растворах примерно равны, что позволяет сравнивать константы растворения и сделать вывод, что при одинаковой скорости перемешивания растворение в толуоле происходит быстрее. Можно предположить, что для произвольного слабополярного раствора  $C_{60}$  кинетика растворения будет аналогична, также как и зависимость от температуры констант

растворения. Более того, в следующей части, мы делаем аналогичное предположение для полярного раствора фуллерена.

Вторая часть исследований посвящена изучению кинетики растворения и комплексообразования в полярных растворах фуллерена. Для полярного растворителя NMP, комплексообразование, происходящее одновременно с растворением, влияет на УФ-Вид спектры. В работе [7] показано, что эволюция максимума при  $\lambda = 330$  нм в спектре поглощения раствора  $C_{60}/NMP$  связана с явлением комплексообразования. Необходимо учесть это явление для описания кинетики растворения.

Для получения выражения для эволюции коэффициента поглощения была составлена система из двух уравнений типа (6), отвечающих за растворение и комплексообразование, соответственно:

$$\begin{cases} \frac{dc(t)}{dt} = k_1(C_s - c(t)) \\ \frac{dy(t)}{dt} = k_2(c(t) - y(t)) \end{cases}, \quad (7)$$

где  $c(t)$  - концентрация не связанных в комплексы молекул фуллерена,  $y(t)$  - концентрация комплексов  $C_{60}$ -NMP в растворе,  $C_s$  - концентрация насыщения или концентрация ненасыщенного раствора,  $k_1$  - коэффициент, отвечающий скорости растворения,  $k_2$  - коэффициент, отвечающий скорости комплексообразования. Таким образом, мы предположили, что растворение фуллерена в полярном растворе также определяется законом вида (6), при этом кинетика комплексообразования определяется константой  $k_2$ .

Учитывая влияние сольватохромизма, для раствора  $C_{60}/NMP$ , коэффициент поглощения определяется разностью  $f(k_1, k_2, t) = (c(t) - y(t))$ . Решение системы кинетических уравнений (7) приводит к следующему выражению для  $f$ :

$$f(k_1, k_2, t) = \frac{-k_1 \cdot [\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)] \cdot C_s}{k_1 - k_2}. \quad (8)$$

Значения кинетических коэффициентов получаются при аппроксимации экспериментальных данных зависимостью вида (8) (Рис. 5а).

Во время исследований было приготовлено несколько образцов различных концентраций, в результате чего была определена оптимальная концентрация для данного метода, равная 0.3 мг/мл. Далее, были выполнены измерения кинетики растворения  $C_{60}$  в NMP при различных условиях приготовления - различной температуре и скорости перемешивания. Определены значения коэффициентов для



перемешиваемых образцов  $k_1 \sim (0.50 \pm 0.15) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 \sim (1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре, и  $k_1 \sim (0.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 \sim (0.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  при более высоких температурах.

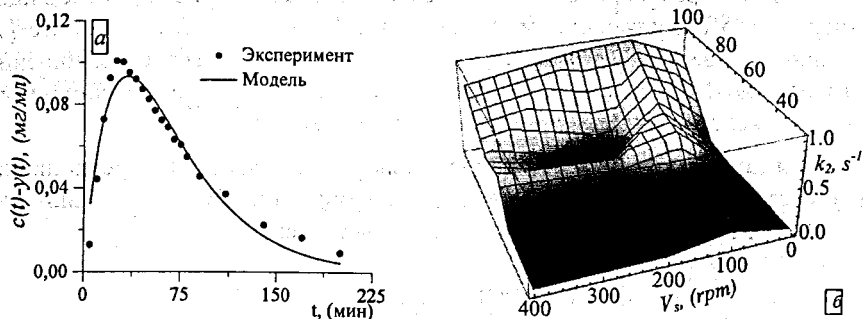


Рис. 5. УФ-Вид исследования кинетики растворения и комплексообразования в растворах  $C_{60}/NMP$ . а) Временная зависимость пика поглощения при 330 нм, насыщенный раствор при комнатной температуре, скорость перемешивания 400 об/мин; б) зависимость коэффициента  $k_2$  от температуры и скорости перемешивания.

В результате, определены зависимости коэффициентов растворения и комплексообразования для полярных растворов от температуры, и скорости перемешивания (Рис. 5б). Анализ результатов показывает, что оптимальные условия приготовления, при которых изначально фуллерен находится в растворе в молекулярном виде, обеспечиваются скоростью перемешивания более 100 об/мин при любой температуре.

В четвертой главе представлены результаты исследований некоторых растворов фуллерена методом МУРН. В начале главы даны основные принципы экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов, некоторые приближения и методы обработки экспериментальных данных. Далее рассмотрены экспериментальные результаты исследования растворов фуллеренов  $C_{70}$  в  $CS_2$  методом МУРН, выполнены обработка и анализ данных. Во второй части главы рассматриваются эксперименты по МУРН и ДРС на полярных растворах  $C_{60}/NMP$ , обсуждаются полученные результаты.

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) является одним из наиболее эффективных методов исследования структуры и размеров частиц в растворах. За последние 20 лет были выполнены несколько экспериментов по рассеянию нейтронов на растворах фуллеренов.

Данные исследования можно разделить на две группы. Во-первых, это измерения на слабополярных молекулярных растворах фуллерена в сероуглероде, где интерес представляет исследование частицы предельного по разрешению для метода МУРН размера. В работах [10–12] представлены исследования структуры частиц в растворах различных концентраций, получены аппроксимации кривых методом Гинье. В результате показано, что экспериментальные значения  $R_g$ , радиуса инерции частиц в растворе, на ~5-10% превышают теоретические оценки для свободной молекулы  $C_{60}$  в растворе. Различия между теоретическими и экспериментальными результатами было объяснено образованием малых агрегатов фуллерена в растворах [12]. До настоящего времени не выполнялось аналогичное детальное исследование для растворов  $C_{70}/CS_2$ .

Ко второй группе можно отнести структурные исследования кластерного состояния  $C_{60}$  в различных растворах [13]. В основном представлены исследования полярных растворов. Так, исследования кластерообразования в растворах  $C_{60}/NMP$  методом МУРН, как правило, выполняются с добавлением воды или тяжелой воды [14], что обусловлено малыми различиями длины рассеяния между фуллереном и NMP (малая контрастность), а также большим размером стабильных агрегатов.

Проведенные в рамках диссертационной работы исследования растворов фуллерена методом МУРН состоят из двух частей. Во-первых, выполнены исследования раствора  $C_{70}/CS_2$ , приготовленного в различных условиях и при различных концентрациях. Во-вторых, рассмотрены результаты исследований  $C_{60}$  в полярном растворителе методом МУРН с дополнительным исследованием методом динамического светорассеяния. Эксперименты по МУРН выполнены на установке ЮМО реактора ИБР-2М, ЛНФ ОИЯИ, Дубна, Россия.

Для измерений на ЮМО были приготовлены несколько серий растворов  $C_{70}/CS_2$ : насыщенные и сильно разбавленные растворы; при этом использовались различные условия приготовления (равновесное растворение при комнатной температуре, перемешивание с помощью магнитной мешалки, обработка ультразвуком). Варьирование методов приготовления применялось для проверки результатов, согласно которым использование неравновесных условий приготовления приводит к образованию агрегатов в растворах  $C_{60}/CS_2$  [15]. Результаты измерений представлены на Рис. 6.

Из данных МУРН определены основные параметры наночастиц. В первую очередь использовалось приближение Гинье для определения радиуса инерции:

$$I(q) = I(0) \exp(-R_g^2 q^2 / 3) \quad (9)$$

где  $q$  - вектор рассеяния,  $I(q)$ ,  $I(0)$  - интенсивность рассеяния и рассеяния в нулевой угол соответственно,  $R_g$  радиус инерции. При малых углах рассеяния получена высокая ошибка измерений, поэтому несколько первых экспериментальных точек не использовались при аппроксимации Гинье.

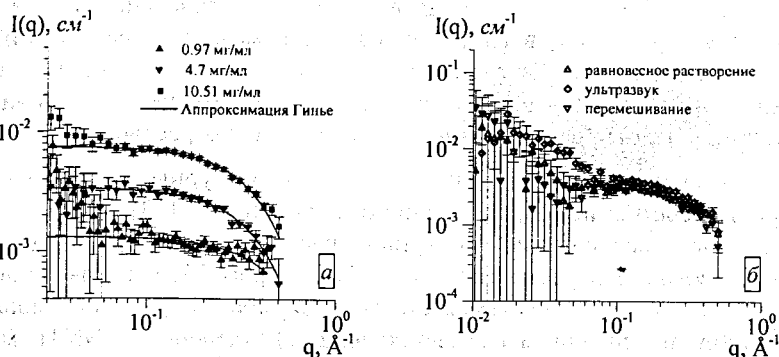


Рис. 6. Экспериментальные кривые МУРН для растворов  $C_{70}/CS_2$ : а) обработка ультразвуком во время растворения, б) сравнение результатов для насыщенных растворов, приготовленных разными методами.

Полученные значения  $R_g$  находятся в интервале 3.9-4.5 Å со средней ошибкой измерения  $\sim 0.3$  Å для различных концентраций и методов приготовления. Для образцов, полученных при одинаковых концентрациях при различных условиях приготовления разность значений  $R_g$  достаточно мала (5-10%). Таким образом, можно заключить, что размеры частиц в растворах  $C_{70}/CS_2$  не зависят от условий приготовления.

Для исследования агрегации в полярных растворах фуллерена были приготовлены образцы  $C_{60}/NMP$  концентрации  $\sim 1$  мг/мл. Образец 1 был приготовлен за 4 часа до эксперимента МУРН с использованием магнитной мешалки, второй образец приготовлен за день до измерений и хранился в темноте.

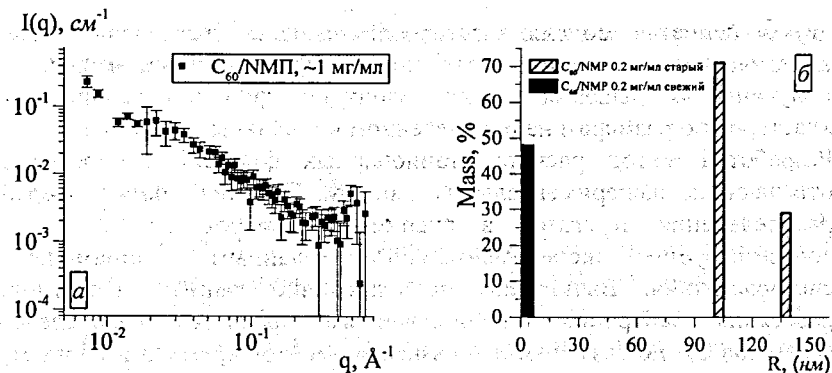


Рис. 7. Экспериментально исследования агрегации в растворах  $C_{60}/NMP$ : а) измерение методом МУРН одного раствора, б) аналогичные измерения методом ДРС для растворов разного возраста.

Результат экспериментов по МУРН представлен на Рис. 7а. Интенсивность рассеяния нейтронов для данных растворов мала, поскольку размеры агрегатов  $C_{60}$ , в большей части, находятся за пределом разрешения метода ( $>100$  нм). Характер зависимости на Рис. 7а предполагает высокую полидисперсность распределения агрегатов. Рост кластеров  $C_{60}$  в растворе NMP – достаточно медленный процесс и выбор разных интервалов времени после приготовления, как ожидалось, должен позволить обнаружить разные по размеру частицы. Однако приведенные результаты получены за короткое время измерений и используются для качественного сравнения с данными МУРН при разбавлении  $C_{60}/NMP$  водой и кинетических измерениях. В настоящей работе, размер частиц в данных растворах также определялся методом динамического рассеяния света (ДРС). Эксперименты ДРС были выполнены на образцах «возрастом» в 15 дней, а также для свежего раствора. Результаты экспериментов динамического светорассеяния (пример приведен на Рис. 7б) подтверждают результаты экспериментов по МУРН: наблюдаемые размеры кластеров превышают 100 нм.

В заключении диссертации кратко обобщены результаты проведенных исследования.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложено теоретическое описание кинетики кластерообразования в полярных растворах фуллерена, учитывающее влияние процессов образования комплексов фуллерен-растворитель. Рассмотрены две модели для описания данного эффекта: модель ограниченного роста и

двухступенчатая модель кластерообразования. Составлены системы кинетических уравнений, отвечающие предложенным моделям, и получены их решения в виде эволюции функции распределения кластеров по размерам на определенном временном интервале.

2. Разработан метод расчета стационарных функций распределения, отвечающих экспериментальным данным. Получены полидисперсные распределения агрегатов в диапазоне размеров 20-200 нм, что соответствует экспериментальным данным динамического светорассеяния. Выполнено моделирование данных малоуглового рассеяния нейтронов по полученным профилям распределения агрегатов  $C_{60}$  по размерам для разных моментов времени и параметров моделей.
3. Методом малоуглового рассеяния нейтронов проведено исследование растворов фуллерена  $C_{70}$  в слабополярном растворителе сероуглероде  $CS_2$ . Для нескольких серий образцов, приготовленных различными методами (равновесное растворение, перемешивание и ультразвук) определены радиусы инерции частиц в растворе. Полученные значения радиуса инерции ( $R_g$ ) находятся в интервале 3.72-4.55 Å (погрешность измерения – 0.24 Å), корреляции с методом приготовления не установлено. Различия в полученных значениях составляют не более 10% и объясняются наличием в растворе малых кластеров – димеров, тримеров, и так далее. Таким образом, размер частиц в слабополярных растворах  $C_{70}$  не зависит от метода приготовления.
4. Методами малоуглового рассеяния нейтронов и динамического светорассеяния выполнено исследование двух полярных растворов  $C_{60}$ /НМП разного возраста. Для обеих систем показано, что размеры образующихся устойчивых кластеров превышают 100 нм. На основании этих данных выполнено сравнение предложенных теоретических моделей роста кластеров  $C_{60}$  с экспериментом. Показано, что модель ограниченного роста лучше соответствует экспериментальным данным малоуглового рассеяния нейтронов, чем двухступенчатая модель.
5. Методом спектрофотометрии исследована кинетика растворения фуллерена  $C_{60}$  в слабополярных растворах – бензоле ( $C_6H_6$ ), толуоле ( $C_6H_5CH_3$ ) различных концентраций в диапазоне температур 15 – 35 °С и при различных скоростях перемешивания. Определены зависимости скорости растворения от скорости перемешивания раствора и температуры.
6. Методом спектрофотометрии исследована кинетика растворения и комплексообразования  $C_{60}$  в полярном ( $\epsilon = 32.2$ ) растворителе N-метил-2-пирролидон (НМП). Предложен метод определения кинетических коэффициентов по эволюции коэффициента поглощения при  $\lambda=330$  нм.

Получена диаграмма зависимостей скоростей растворения и образования комплексов от скорости перемешивания раствора и температуры.

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] M.A. Loi, P. Denk, et al., A Fulleropyrrolidine-phthalocyanine dyad for photovoltaic applications // *Synth. Met.* 137 1491–1492 (2003).
- [2] S. Thakral, N.K. Thakral, Potential Medical Applications of Fullerenes: An Overview // in: *Bio-Nanotechnology*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, pp. 424–441 (2013).
- [3] R.S. Ruoff, D.S. Tse, et al., Solubility of fullerene ( $C_{60}$ ) in a variety of solvents // *J. Phys. Chem.* 97 3379–3383 (1993).
- [4] Y. Marcus, A.L. Smith, M. V. Korobov, et al., Solubility of  $C_{60}$  Fullerene // *J. Phys. Chem. B.* 105 2499–2506 (2001).
- [5] М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, Т.В. Тропин, Модели кластерообразования фуллеренов в растворах // *ЖФХ* 84 1405–1416 (2010).
- [6] V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, et al., Cluster growth and dissolution of fullerenes in non-polar solvents // *J. Mol. Liq.* 127142–144 (2006).
- [7] О. А. Кызыма, М. В. Коробов, et al., Solvatochromism and Fullerene Cluster Formation in  $C_{60}$ /N-methyl-2-pyrrolidone // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostruct.* 18 458–461 (2010).
- [8] В.Л. Аксенов, М.В. Авдеев, et al., Кинетика роста кластеров в молекулярных растворах фуллерена // *Физика ЭЧАЯ* 36 108–125 (2005).
- [9] I.S. Gutzow, J.W.P. Schmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*, 1995.
- [10] Y.B. Melnichenko, et al., Characterization of fullerenes and fullerene derivatives by small-angle neutron scattering and transmission measurements // *J. Chem. Phys.* 111 4724 (1999).
- [11] K.A. Affholter, et al., Structural characterization of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes by small-angle neutron scattering // *J. Chem. Phys.* 99 9224 (1993).
- [12] M. V. Avdeev, T. V. Tropin, et al., On structural features of fullerene  $C_{60}$  dissolved in  $CS_2$ : complementary study by small-angle neutron scattering and molecular dynamic simulations. // *J. Chem. Phys.* 132 164515 (2010).
- [13] G. Török, V.T. Lebedev, L. Cser, Small-angle neutron-scattering study of anomalous  $C_{60}$  clusterization in toluene // *Phys. Solid State.* 44 572–573 (2002).
- [14] Т.В. Тропин, Т.А. Кирей, Е.А. Кизима и др., Исследование смешанных растворов  $C_{60}$ /НМП/толуол методами УФ-Вид

спектроскопии и МУРН // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 1 5–8 (2013).

- [15] M. V. Avdeev, T. V. Tropin, et al., Formation of fullerene clusters in carbon disulfide: Data on small-angle neutron scattering and molecular dynamics // *J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2 819–825 (2008).

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. T.V. Tropin, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, R.A. Yeregin, N. Jargalan, M.V. Korobov, V.L. Aksenov, Towards description of kinetics of dissolution and cluster growth in  $C_{60}$ /NMP solutions // *Phys. Stat. Solidi B*, 11, 2728-2731, (2011)
2. T.V. Tropin, N. Jargalan, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, R.A. Eremin, D. Sangaa, V.L. Aksenov, Kinetics of cluster growth in polar solutions of fullerene: experimental and theoretical study of  $C_{60}$ /NMP solution // *J. Mol. Liq.*, 175, 4–11, (2012).
3. Т.В. Тропин, N. Jargalan, М.В. Авдеев, О.А. Кизима, D. Sangaa, В.Л. Аксенов, Расчет функций распределения кластеров по размерам и данных малоуглового рассеяния нейтронов для раствора  $C_{60}$ /N-метилпирролидон // *ФТТ*, 56(1), 147-150, (2014).
4. Н. Жаргалан, Т.В. Тропин, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, Исследование кинетики растворения фуллерена  $C_{60}$  в растворителях разной полярности методом УФ-Вид спектроскопии // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 1, с. 16-20, (2015).
5. N. Jargalan, T.V. Tropin, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, Investigation and modeling of evolution of  $C_{60}$ /NMP solution UV-Vis spectra // *Journal Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 7(1), 99–103, (2016).
6. Т.В. Тропин, Н. Жаргалан, М.В. Авдеев, О.А. Кизима, Р.А. Еремин, Д. Сангаа, В.Л. Аксенов, “Кинетика роста кластеров фуллерена в полярных растворах: экспериментальное и теоретическое исследование раствора  $C_{60}$ /NMP”, VII Международная научная конференция: Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения, Сборник тезисов конференции, стр. 25, (2012).
7. N. Jargalan, T.V. Tropin, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, “Investigation of dissolution kinetics for fullerene  $C_{60}$  in toluene, benzene and NMP solvents”, *Proceedings of Institute of Physics and Technology*, Vol 40, pp 15-18, (2013).
8. Н. Жаргалан, Т.В. Тропин, М.В. Авдеев, Д. Сангаа, В.Л. Аксенов, “Исследование кинетики растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, толуоле и NMP”, Международная молодежная школа “Современная

нейтронография”, Сборник тезисов, стр. 33, (2013).

9. N. Jargalan, O.A. Kyzyma, T.V. Tropin, A.A. Tomchuk, L.A. Bulavin, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, “Formation and growth of clusters in non-polar and polar  $C_{60}$  solutions: experimental and theoretical aspects”, International Conference “Condensed Matter Research at the IBR-2”, *Book of abstracts*, p.23, (2014).
10. T.V. Tropin, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, N. Jargalan, M.V. Korobov, V.L. Aksenov, “Formation and growth of clusters in fullerene solutions: experimental and theoretical aspects”, International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-10), *Book of abstracts*, p.81, (2014).
11. N. Jargalan, T.V. Tropin, O.A. Ivankov, R.A. Eremin, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, “Experimental aspects of investigations of fullerene solutions”, International Conference “Condensed Matter Research at the IBR-2”, *Book of abstracts*, p.108, (2015).
12. N. Jargalan, T. V. Tropin, M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, “Investigation and modeling of evolution of UV-Vis spectra of  $C_{60}$ /NMP solution”, International conference Advanced Carbon Nanostructures (ACNS-2015), *Book of abstracts*, p.23, (2015).
13. N. Jargalan, T.V. Tropin, R.A. Eremin, O.A. Ivankov, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, “Investigation of  $C_{70}$ /CS<sub>2</sub> solutions by small-angle neutron scattering”, XIX международная научная конференция молодых ученых и специалистов к 100-летию Ф.Л. Шафиро, Сборник тезисов, стр. 89, (2015).

Получено 25 октября 2016 г.

