

Немонотонное поведение концентрации в кинетике растворения фуллеренов

Т. В. Тропин¹⁾, М. В. Авдеев, В. Б. Приезжев, В. Л. Аксенов

Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ, 141980 Дубна, Россия

Лаборатория теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова ОИЯИ, 141980 Дубна, Россия

Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 31 марта 2006 г.

Предложена кластерная модель растворения фуллеренов C_{60} в неполярном растворителе, позволяющая объяснить экспериментально наблюдаемый максимум в зависимости концентрации раствора от времени при растворении. Модель базируется на кинетических уравнениях теории нуклеации и учитывает баланс между потоком молекул фуллерена из твердой фазы и седиментацией больших кластеров из раствора. Формирование кластеров описывается с помощью капельной модели. Анализ численных решений уравнений дает четыре качественно различных режима растворения, зависящих от сочетания параметров модели.

PACS: 05.20.Dd, 61.46.Bc, 61.48.+c, 68.55.Ac

1. Введение. В последнее время большое количество экспериментальных работ по растворам фуллеренов свидетельствуют о тенденции последних к образованию кластеров [1]. Для многих растворов фуллеренов наблюдается формирование стабильных [1, 2] и меняющихся во времени [3] кластеров. Однако экспериментальные данные часто противоречат друг другу как в отношении существования кластеров, так и их параметров, что указывает на сложную кинетику растворения фуллеренов и зависимость данного процесса от внешних факторов.

В отношении неполярных и слабополярных растворителей фуллерены, в отличие от других аллотропных форм углерода, обладают сравнительно хорошей растворимостью. В то же время, размер фуллеренов (~1 нм) позволяет рассматривать их и как коллоидные частицы. Поэтому можно сказать, что если вначале, при помещении твердой фазы фуллеренов в жидкость, образуется молекулярный раствор, то со временем обнаруживается действие дисперсионных сил [4], приводящих к кластеризации фуллеренов и появлению признаков коллоидного раствора. Этот процесс очевидным образом зависит от условий растворения, в частности, от внешних воздействий (ультразвук, сильное перемешивание, нагревание), что может объяснять несогласованность экспериментальных данных по наблюдениям кластеров [1, 2, 5], а также значительное различие в первых измерениях макроскопических параметров рас-

творения фуллеренов (коэффициента диффузии, растворимости) [1, 6–8]. Даже при “равновесном” растворении, когда насыщенный раствор есть результат установления самопроизвольного равновесия между молекулами в твердой и жидкой фазах без каких-либо воздействий, наблюдаются специфические эффекты, связанные с кластерообразованием.

В первую очередь это касается немонотонного характера изменения во времени концентрации фуллеренов при растворении. Так, в насыщенном растворе фуллерена C_{60} в сероуглероде (CS_2) после достижения максимальной концентрации в течение приблизительно трех суток концентрация фуллерена начинает падать (около 20 % в сутки), приближаясь к стабильному равновесному значению. Данный эффект наблюдался с помощью спектроскопии видимого и ультрафиолетового излучений [8] и был позже подтвержден в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов [9].

В настоящей работе мы предлагаем модель растворения фуллерена C_{60} для качественного объяснения наблюдаемого эффекта на основе кинетических уравнений теории нуклеации. Ранее кинетическая теория нуклеации использовалась нами для объяснения существования квазистабильного кластерного состояния фуллеренов в растворах, что потребовало модификации уравнений теории, а также капельной модели кластера [10–13]. В данной работе для объяснения кинетического эффекта при растворении фуллерена мы развиваем другой подход, используя капельную модель кластера и модифицируя уравнения та-

¹⁾e-mail: ttv@nf.jinr.ru

ким образом, чтобы наряду с формированием кластеров описать конкуренцию двух сопутствующих процессов: поступление молекул C_{60} из твердой фазы и осаждение кластеров, достигших определенного размера. Далее с помощью численного решения кинетических уравнений представлен анализ возможных режимов кинетики растворения фуллеренов в рамках данной модели. В частности, один из режимов качественно описывает обсуждаемый эффект.

Следует заметить, что предложенная модель описывает кинетику мелкодисперсных систем в общем виде, а ее частным случаем являются рассматриваемые здесь растворы фуллеренов в неполярных растворителях. Применимость теории к растворам C_{60} обусловлена тем, что образование и рост кластеров в этих растворах можно описывать как процессы присоединения или испускания кластерами одинаковых по всем свойствам частиц (мономеров) – молекул C_{60} . Для сравнения теории с экспериментом мы используем параметры, получаемые из экспериментов с растворами фуллеренов в сероуглероде.

2. Модель растворения. Следуя общей теории нуклеации [14], запишем систему кинетических уравнений, описывающую образование и рост кластеров в растворе при постоянной концентрации агрегирующих частиц. Это система дифференциальных уравнений для функции распределения кластеров по размерам, $f(n, t)$, то есть объемной концентрации кластеров фуллеренов, состоящих из n мономеров, в момент времени t . Будем считать, что фуллерены в кластерах плотно упакованы, а форма кластеров близка к сферической и не зависит от размера (числа агрегации n). Выражение “кластер размера n ” будет использоваться в дальнейшем для обозначения кластера, состоящего из n мономеров. Положим также, что образование и рост кластеров возможны только путем агрегации и эмиссии мономеров.

В этом случае справедливо следующее уравнение:

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = w_{n-1, n}^{(+)} f(n-1, t) + w_{n+1, n}^{(-)} f(n+1, t) - w_{n, n+1}^{(+)} f(n, t) - w_{n, n-1}^{(-)} f(n, t). \quad (1)$$

Здесь $w_{n-1, n}^{(+)}$ есть вероятность того, что к кластеру размером $(n-1)$ присоединится мономер, а $w_{n, n-1}^{(-)}$ есть вероятность эмиссии кластером размера n одного мономера в единицу времени. Начальные условия определяются концентрацией свободных мономеров, c_0 , в растворе:

$$f(n, t=0) = \begin{cases} 0, & n > 1 \\ c_0, & n = 1 \end{cases}. \quad (2)$$

Если общее число мономеров в растворе не меняется, то имеем также равенство

$$\sum_{n=1}^{\infty} n f(n, t) = c_0. \quad (3)$$

Изменение свободной энергии ΔG системы при образовании в ней кластера размером n и образовании кластера размером $(n-1)$ определяет отношение вероятностей агрегации и эмиссии мономеров:

$$\frac{w_{n-1, n}^{(+)}}{w_{n, n-1}^{(-)}} = \exp \left\{ -\frac{\Delta G(n) - \Delta G(n-1)}{k_B T} \right\}. \quad (4)$$

Вероятность $w_{n-1, n}^{(+)}$ определяется кинетикой роста кластеров. Обычно рассматривают две модели роста: диффузионно и кинетически ограниченный рост. В случае роста, ограниченного диффузией (модель DLA), когда время присоединения мономера к поверхности кластера пренебрежимо мало по сравнению со временем дрейфа частицы к кластеру, величина $w_{n-1, n}^{(+)}$ определяется следующим образом [14]:

$$w_{n, n+1}^{(+)} \propto D c (w_s n)^{1/3}. \quad (5)$$

Здесь D – коэффициент диффузии, $c = f(1, t)$ – концентрация свободных мономеров в растворе в данный момент времени. Здесь и далее индексами m обозначаются характеристики молекул в составе кластера (твердой фазы), а индексами s – их характеристики в растворе. Так, w_s есть объем молекулы фуллерена, недоступный растворителю, а w_m соответственно есть эффективный объем молекулы в кластере.

В случае кинетически ограниченного роста (KLA), когда время присоединения мономера к кластеру много больше времени дрейфа частицы к кластеру, справедливо выражение

$$w_{n, n+1}^{(+)} \propto D' c a_m \left(\frac{w_s}{w_m} \right)^{2/3} n^{2/3}, \quad (6)$$

где D' – коэффициент диффузии, характеризующий скорость прилипания частиц к кластеру; a_m , a_s – диаметр фуллеренов C_{60} в составе кластера или сегрегирующих в растворе, соответственно.

В общем случае имеют значение оба процесса – диффузия сегрегирующих частиц к кластеру и присоединение молекул к кластеру. Тогда имеет место промежуточный режим (DLA+KLA) и вероятность $w_{n-1, n}^{(+)}$ описывается соотношением

$$w_{n, n+1}^{(+)} \propto D' c (w_s n)^{1/3} \left\{ \frac{(a_s/a_m) n^{1/3}}{1 + [(D'/D) (a_s/a_m)] n^{1/3}} \right\}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (1), получаем систему кинетических уравнений, описывающую эволюцию функции $f(n, t)$ со временем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n, t')}{\partial t'} = & \left(\frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}} \right) \left\{ (n-1)^{1/3} g(n-1) f(n-1, t') + \right. \\ & \left. + n^{1/3} g(n) f(n+1, t') \exp \left[\frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{k_B T} \right] \right\} - \\ & - \left(\frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}} \right) \left\{ \exp \left[\frac{\Delta G(n) - \Delta G(n-1)}{k_B T} \right] \times \right. \\ & \left. \times (n-1)^{1/3} g(n-1) + n^{1/3} g(n) \right\} f(n, t') \end{aligned} \quad (8)$$

с граничным условием (2) и законом сохранения (3).

Здесь мы положили

$$g(n) = \frac{[(D'/D)(a_s/a_m)] n^{1/3}}{1 + [(D'/D)(a_s/a_m)] n^{1/3}} \quad (9)$$

и ввели коэффициент $c_{eq}^{(\infty)}$, определяющий скорость процессов образования и роста кластеров [14]. Параметр $c_{eq}^{(\infty)}$ соответствует некоторой критической концентрации, равной пределу, выше которого происходят процессы агрегации фуллеренов: образование и рост кластеров начинается, только если концентрация фуллеренов в растворе больше $c_{eq}^{(\infty)}$. Следует заметить, что его величина не обязана совпадать с концентрацией насыщения фуллерена в растворе, c' . Именно это различие может объяснить возможность существования равновесных или квазиравновесных кластеров в растворах фуллеренов, когда $c' > c_{eq}^{(\infty)}$. Как было показано в [10–13], численные решения кинетических уравнений (8) с использованием экспериментально измеренных параметров качественно описывают образование и рост кластеров C_{60} в неполярных растворителях.

В полученных уравнениях введена масштабированная шкала времени t' , связанная со шкалой t соотношениями, которые зависят от рассматриваемой для данного раствора модели роста. Так, в режиме DLA

$$dt' \propto D c_{eq}^{(\infty)} a_s dt, \quad (10)$$

а в режиме KLA имеем

$$dt' \propto D' c_{eq}^{(\infty)} a_m \left(\frac{w_s}{w_m} \right)^{2/3} dt. \quad (11)$$

В случае рассматриваемого нами режима DLA+KLA выполняется соотношение (10), однако сами процессы образования и роста кластеров протекают несколько медленнее, в частности, из-за модификации

уравнений (8) функцией (9). Таким образом, характерные временные интервалы, получаемые в результате решений уравнений (8), определяются значением величины D' , характеризующей скорость присоединения молекулы фуллерена к кластеру. Определить величину D' для конкретного растворителя напрямую сложно, поэтому, как правило, для определения масштабированной временной шкалы применяется следующая процедура: рассматриваются результаты эксперимента, из которого можно извлечь эволюцию кластерного состояния системы во времени. По этой эволюции выбирается значение величин, отвечающих за переход от шкалы времени t' к шкале t . После этого проводятся расчеты для изучаемой системы.

Модификация вышеизложенной модели, представляемая в настоящей работе, связана с учетом наличия твердой фазы фуллерена в насыщенном растворе. Чтобы применять уравнения (8) для описания кинетики растворения фуллеренов в данном случае, необходимо смоделировать потоки частиц из твердой фазы и обратно. Во-первых, предположим, что из твердой фазы C_{60} в раствор идет поток молекул фуллерена, который прекращается при достижении концентрации насыщения в растворе. В общем виде это приведет к следующим изменениям в уравнениях (2) и (3):

$$\begin{aligned} f(n, 0) = 0, \quad \forall n; \quad \sum_{n=1}^{\infty} n f(n, t) = c(t); \\ \dot{f}(1, t) = \begin{cases} \dot{c}, & c(t) < c' \\ 0, & c(t) > c' \end{cases} \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь c' – величина концентрации насыщения; $\dot{f}(1, t)$ – скорость поступления молекул C_{60} из твердой фазы в раствор в момент времени t . Параметр \dot{c} , вообще говоря, также может зависеть от значения $c(t)$ в данный момент времени. В первом приближении будем считать, что концентрация фуллеренов в растворе растет линейно со временем, то есть $\dot{c} = \text{const}$.

Во-вторых, в уравнениях (8) учтем выпадение из раствора больших кластеров фуллеренов из-за их седиментации. Пусть n' – размер кластера фуллерена для данного растворителя, начиная с которого кластеры медленно выпадают из раствора. Для описания седиментации таких частиц в уравнения (8), для которых выполняется условие $n > n'$, добавим дополнительное слагаемое вида $-(e^{n/n'} - 1)f(n, t')$. Как видно, в этом случае скорость седиментации кластеров из раствора тем больше, чем больше их размер.

В результате получаем следующие уравнения:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial f(n, t')}{\partial t'} = \\
& = \left(\frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}} \right) \left\{ (n-1)^{1/3} g(n-1) f(n-1, t') + \right. \\
& + n^{1/3} g(n) f(n+1, t') \exp \left[\frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{k_B T} \right] \left. \right\} - \\
& - \left(\frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}} \right) \left\{ \exp \left[\frac{\Delta G(n) - \Delta G(n-1)}{k_B T} \right] \times \right. \\
& \times (n-1)^{1/3} g(n-1) + n^{1/3} g(n) + \\
& \left. + (e^{n/n'} - 1) \right\} f(n, t') \quad (13)
\end{aligned}$$

с дополнительными условиями (12).

Итак, уравнения (13) описывают кинетику растворения фуллеренов с учетом поступления новых молекул фуллерена в раствор и осаждения больших кластеров.

3. Режимы кинетики растворения. Система уравнений (13) решалась численно с дополнительными условиями (12) для различных наборов параметров

$$c', c_{eq}^{(\infty)}, \dot{c}, n'. \quad (14)$$

Величина концентрации фуллеренов в растворе от времени $c(t)$ вычислялась из функции распределения кластеров по размерам $f(n, t)$ по формуле

$$c(t) = \sum_{n=1}^{n_{\max}} n f(n, t), \quad (15)$$

где n_{\max} – максимальный размер кластера фуллеренов, присутствующего в растворе. Примеры эволюции функции $f(n, t)$ приведены на рисунках.

Можно выделить несколько видов качественно различных решений (режимов кинетики растворения). Тривиальное решение получается в случае растворов, для которых выполняется соотношение

$$c' \leq c_{eq}^{(\infty)}. \quad (16)$$

В этом случае устойчивых кластеров в растворе не образуется. Имеется небольшая концентрация малых кластеров, которые образуются вследствие флуктуаций. Зависимость $c(t)$ (см. рис.1) имеет излом, который является следствием упрощения модели растворения, а именно, отсутствия непрерывности функции $f(1, t)$ в точке $c(t) = c'$.

Для условия же

$$c' > c_{eq}^{(\infty)} \quad (17)$$

имеют место три различных режима кластерообразования. Первый из них (рис.2) близок к зависимости

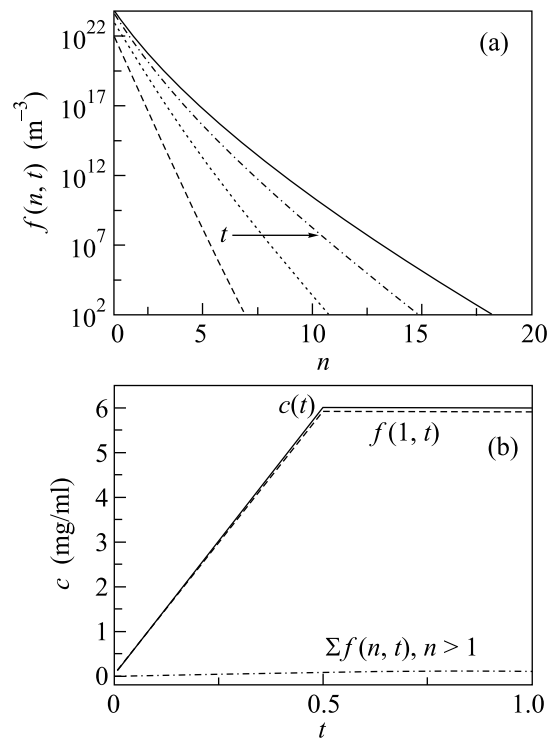


Рис.1. (а) Эволюция функции распределения кластеров C_{60} по размерам во времени; (б) зависимость концентрации фуллеренов в растворе C_{60}/CS_2 от времени в случае $c' \leq c_{eq}^{(\infty)}$. Здесь $c(t)$ – полная концентрация фуллеренов, $f(1, t)$ – концентрация мономеров C_{60} и $\Sigma f(n, t)$, $n > 1$ – концентрация кластеров C_{60} в растворе

$c(t)$ на рис.1. Для его реализации необходимо, чтобы выполнялось такое сочетание параметров (14), при котором нет значительного запаздывания процесса седиментации кластеров относительно поступления молекул C_{60} из твердой фазы в раствор. Это запаздывание тем больше, чем больше n' и меньше \dot{c} . Заметим, что хотя зависимости $c(t)$ на рис.1,2 близки по своему виду, во втором случае в растворе образуются устойчивые кластеры фуллерена, что приводит к сглаживанию кривой $c(t)$.

При увеличении значений величин n' , $c'/c_{eq}^{(\infty)}$ и уменьшении \dot{c} реализуется немонотонный режим поведения $c(t)$ (рис.3). В этом случае на кривой $c(t)$ наблюдаются затухающие колебания концентрации вокруг некоторой предельной величины. Как правило, именно эту величину определяют экспериментально и приравнивают к концентрации насыщения раствора. В нашем же случае именно максимум концентрации на графике $c(t)$ соответствует концентрации насыщения c' . Такое поведение качественно соответствует экспериментальным данным по кинетике растворения фуллерена в неполярном растворителе [8], когда для $c(t)$ наблюдается максимум.

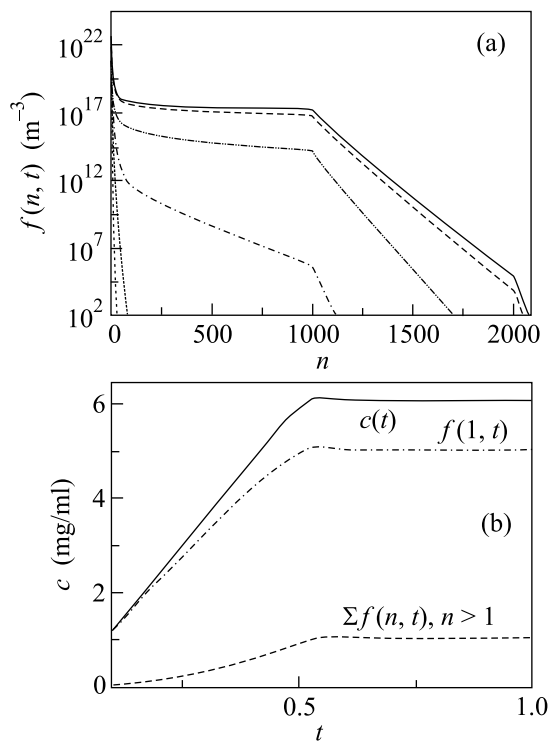
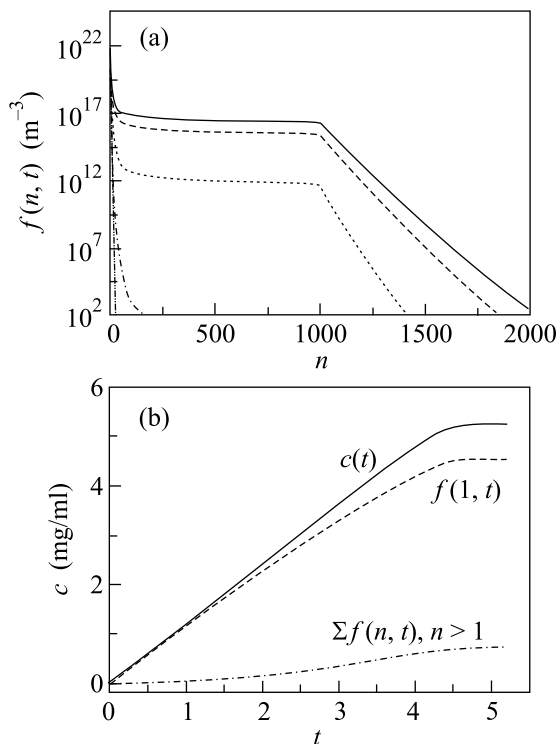


Рис.2. (а) Эволюция функции распределения кластеров C_{60} по размерам во времени; (b) зависимость $c(t)$ – полной концентрации фуллеренов, $f(1, t)$ – концентрации мономеров C_{60} и $\Sigma f(n, t), n > 1$ – концентрации кластеров C_{60} в растворе от времени. Параметры модели: $c' = 5.7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_{eq}^{(\infty)} = 5.7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $n' = 1000$, $\dot{c} = 10^{21} \text{ м}^{-3}/dt'$

Рис.3. (а) Эволюция функции распределения кластеров C_{60} по размерам во времени; (b) зависимость $c(t)$ – полной концентрации фуллеренов, $f(1, t)$ – концентрации мономеров C_{60} и $\Sigma f(n, t), n > 1$ – концентрации кластеров C_{60} в растворе от времени. Параметры модели: $c' = 5.7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_{eq}^{(\infty)} = 5.7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $n' = 1000$, $\dot{c} = 10^{22} \text{ м}^{-3}/dt'$

Наконец, когда процессы седиментации крупных кластеров и поступления молекул C_{60} в раствор становятся полностью рассогласованными, наблюдается автоколебательный режим (рис.4). Возможность наблюдения такого режима на практике обсуждается. Для его реализации необходима система с очень низким темпом поступления легких молекул в раствор из твердой фазы, сопровождающимся медленными процессами образования и роста кластеров.

В то же время, существует отдельный класс химических реакций, называемых колебательными (например, реакция Белоусова–Жаботинского), в которых наблюдаются аналогичные зависимости концентраций промежуточных соединений и скорости реакции от времени [15].

Итак, наблюдаемая немонотонная зависимость концентрации $c(t)$ от времени в последних двух случаях (рис.3, 4) может быть объяснена запаздыванием процесса седиментации по сравнению с поступлением фуллеренов в раствор из твердой фазы. Для режима на рис.3 при больших временах, когда достигается

стационарный режим, оба процесса согласованы, но на начальном этапе растворения второй процесс преобладает, что приводит к возникновению максимума концентрации. Периодические колебания концентрации на рис.4 имеют ту же природу: при выпадении из раствора большого кластера общая концентрация фуллеренов падает и процесс возвращается к начальному этапу.

4. Заключение. В работе предложена модель, описывающая кинетику растворения фуллерена C_{60} в неполярном растворителе. Наряду с кластерообразованием в рамках теории нуклеации, модель учитывает конкуренцию между поступлением молекул C_{60} в раствор и седиментацией больших кластеров из раствора.

Проведенный анализ данной модели указывает на существование нескольких режимов растворения фуллерена C_{60} . Один из них качественно объясняет существование пика в поведении растворимости фуллерена от времени, наблюдаемого экспериментально. Реализация на практике предсказанного режима ста-

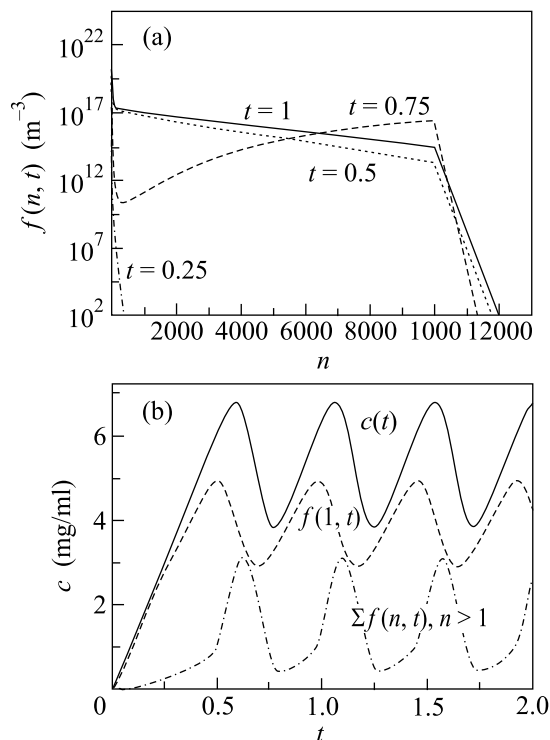


Рис. 4. (а) Эволюция функции распределения кластеров C_{60} по размерам во времени; (б) зависимость $c(t)$ – полной концентрации фуллеренов, $f(1, t)$ – концентрации мономеров C_{60} и $\Sigma f(n, t), n > 1$ – концентрации кластеров C_{60} в растворе от времени. Параметры модели: $c' = 5.7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_{eq}^{(\infty)} = 5.7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $n' = 10000$, $\dot{c} = 10^{22} \text{ м}^{-3}/dt'$

ционарных колебаний растворимости возможна для систем с очень низким темпом поступления легких молекул в раствор из твердой фазы, сопровождающимся медленными процессами образования и роста кластеров.

Подчеркнем, что развиваемая в настоящей работе теория имеет общий характер для растворов, в которых могут иметь место процессы образования и роста кластеров. Тем не менее, важным условием применимости используемых уравнений является наличие одинаковых по размеру мономеров, непосредственно определяющих рост кластеров в раство-

ре. Фуллереновые растворы полностью удовлетворяют этому условию. Именно эта особенность выделяет растворы C_{60} и обуславливает особый интерес к изучению их свойств.

Авторы благодарят проф. М.В. Коробова, химический факультет МГУ, за плодотворную дискуссию и замечания по статье; работа выполнена при поддержке МНТЦ, проект # 2679.

1. В. Н. Безмельницын, А. Б. Елецкий, М. В. Окунь, УФН **168**, 1195 (1998).
2. Alok D. Bokare and A. Patnaik, J. Chem. Phys. **119**, 4529 (2003).
3. Q. Ying, J. Marecek, and B. Chu, Chem. Phys. Lett. **219**, 214 (1994).
4. Ю. С. Бараш, *Силы Ван-дер-Ваальса*, М.: Наука, 1988.
5. K. A. Affholter, S. J. Henderson, G. D. Wignall et al., J. Chem. Phys. **99**, 9224 (1993).
6. R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra et al., J. Phys. Chem. **97**, 3379 (1993).
7. N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan et al., J. Org. Chem. **57**, 6077 (1992).
8. T. Tomiyama, S. Uchiyama, and H. Shinohara, Chem. Phys. Lett. **264**, 143 (1997).
9. M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, T. V. Tropin et al., BNC Progr. Rep. 2003-2004.
10. V. L. Aksenov, T. V. Tropin, M. V. Avdeev et al., Phys. of Particles and Nuclei **36**, S52 (2005).
11. V. L. Aksenov, T. V. Tropin, M. V. Avdeev et al., *Model of aggregation in fullerene solutions*, in *Electronic Properties of Molecular Nanostructures-2004*, Eds. H. Kuzmany et al., AIP Conf. Proc.
12. V. L. Aksenov, M. V. Avdeev, T. V. Tropin et al., *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanoclusters* (accepted).
13. V. L. Aksenov, M. V. Avdeev, T. V. Tropin et al., J. of Molecular Liquids (accepted).
14. J. W. P. Schmelzer, Gerd Röpke, and V. B. Priezhev, *Nucleation Theory and Applications*, JINR, Dubna, 1999. Chapters 2-3.
15. А. М. Жаботинский, *Концентрационные автоколебания*, М.: Наука, 1974.