

03;05

Влияние малых концентраций фуллерена C_{60} на диэлектрическую проницаемость его растворов в n -ксилоле

© Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, С. Шухиев

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия
Таджикский государственный национальный университет, Душанбе,
Республика Таджикистан
E-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru или tuichiev@mail.ru

В окончательной редакции 29 декабря 2008 г.

Определены частотные зависимости диэлектрической проницаемости растворов фуллерена C_{60} в n -ксилоле при вариации концентрации фуллерена.

PACS: 82.60.Lf

В работе [1] были впервые обнаружены немонотонные изменения плотности растворов фуллерена C_{60} в толуоле при весьма малых значениях концентрации фуллерена (10^{-4} – 10^{-2} wt.%): плотность сначала падала, достигала минимума, а затем резко возрастала, превосходя плотность чистого растворителя. Аналогичные изменения плотности наблюдались затем в растворах C_{60} и C_{70} в бензоле, толуоле и n -ксилоле [2–5]. Было сделано предположение самого общего характера об образовании лиофобных оболочек пониженной плотности растворителя вокруг молекул фуллеренов [1,2], однако ни о структуре лиофобных оболочек, ни о причинах их появления ничего не было известно. Отметим, что все указанные немонотонные изменения плотности происходят в пределах изменений в 2–3%. Начальное падение плотности растворов недавно подтвердилось в работе [6], где методом бриллюэновского рассеяния света наблюдалось увеличение сжимаемости растворов фуллеренов. Резкость перехода от падения плотности к ее возрастанию наводила на мысль о фазовом переходе, индуцируемом в растворителе фуллереном. Предположение о фазовом переходе подтверждалось выделением тепла при растворении фуллеренов [7], регистрируемом методом адиабатической калориметрии.

Немонотонные изменения плотности должны сопровождаться немонотонностью концентрационных изменений различных физических свойств растворов (транспортных, термических [8], механических, оптических и др.).

В данной работе электрофизическим методом исследованы частотные зависимости диэлектрической проницаемости растворов фуллерена C₆₀ в *n*-ксилоле при вариации концентрации фуллерена.

Фуллерен C₆₀ с чистотой 99.7%, синтезированный методом Хуффмана–Кречмера [9], использовали для получения растворов C₆₀ в *n*-ксилоле марки „х.ч.“ (химически чистый) после его однократной перегонки. *n*-Ксилол был выбран в качестве растворителя по ряду соображений.

Во-первых, молекулы *n*-ксилола, как и бензола, являются высокосимметричными и обладают нулевым дипольным моментом в отсутствие электрического поля.

В присутствии электрических полей для них и им подобных веществ характерны поляризация электронного смещения, описываемая уравнением Клаузиуса–Моссотти, и возникновение наведенного дипольного момента. Соответственно диэлектрическая проницаемость не зависит от частоты поля (вплоть до оптических частот [10]) и определяется молекулярной поляризуемостью и плотностью вещества; в частности, диэлектрическая проницаемость неполярных газов или паров во столько же раз меньше диэлектрической проницаемости соответствующих жидкостей, во сколько раз отличаются их плотности.

Во-вторых, поскольку плотность растворов фуллерена C₆₀ немонотонно меняется с ростом концентрации фуллерена, следовало ожидать аналогичной немонотонности диэлектрической проницаемости.

В-третьих, *n*-ксилол обладает более высокой растворяющей способностью, чем бензол и толуол [11], его структура подвергается более заметным изменениям под действием фуллеренов, а сами фуллерены менее склонны к образованию агрегатов в *n*-ксилоле, чем, например, в толуоле [2,12].

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ проводили в диапазоне частот от 1 Hz до 100 kHz в соответствии с [13,14] на установках Tesla Impedance Meter BM-507 и Tesla Impedance and Transfer Meter BM-538.

Температура измерений была комнатной. Величину диэлектрической проницаемости ε определяли по формуле:

$$\varepsilon = [C_1(f) - C_2(f)]/C_0, \quad (1)$$

где $C_1(f)$ — емкость ячейки с веществом при частоте f ; $C_2(f)$ — паразитная емкость ячейки (емкость пустой ячейки) при частоте f ; $C_0 = 0.08854S/h = 1.204 \text{ pF}$ — константа, где $S = 0.79 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ — площадь электрода, $h = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ — расстояние между электродами. Объем ячейки составлял $V = 10^{-6} \text{ m}^3$ (1 ml), объем пространства между электродами $V = Sh = 5.688 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$. Модуль вектора поляризации P , т.е. дипольного момента единицы объема диэлектрика, определяли по формуле:

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E \quad (\text{C/m}^2), \quad (2)$$

где $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ (F/m)}$ — постоянная, E — напряженность электрического поля между электродами. В наших опытах — $E = U/h = 0.65 \text{ V}/7.2 \cdot 10^{-4} \text{ m} = 902.8 \text{ V/m}$.

Для различных концентраций растворов снимали частотные зависимости ε . На одной частоте проводили $N = 10\text{--}30$ измерений ε . Погрешность результатов измерений $\pm\Delta\varepsilon$ находили по формуле

$$\Delta\varepsilon = T_\alpha \Delta\varepsilon_{(N)}, \quad (3)$$

где $\Delta\varepsilon_{(N)}$ — среднеквадратическая погрешность результатов N измерений, T_α — коэффициент Стьюдента. С вероятностью 90% относительная ошибка измерений $(\Delta\varepsilon/\varepsilon) \cdot 100\%$ не превышала 0.01%.

На рис. 1 представлены частотные зависимости диэлектрической постоянной для растворов C_{60} в *n*-ксилоле. С введением в растворитель фуллерена величина ε меняется немонотонно: как и плотность, она сначала падает, а затем возрастает. Как и в случае плотности, изменения диэлектрической проницаемости происходят в пределах нескольких процентов. Однако концентрация, при которой происходит инверсия хода плотности, составляет $C \sim 10^{-2}\%$, тогда как инверсия хода диэлектрической проницаемости происходит при значительно меньших концентрациях — вблизи $5 \cdot 10^{-4}\%$. Возможно, это связано с очень высокой поляризуемостью электронного смещения молекул самих фуллеренов [15] (85 \AA^3 , почти на порядок большей, чем у бензола), а также с образованием ассоциатов молекул растворителя вокруг молекул

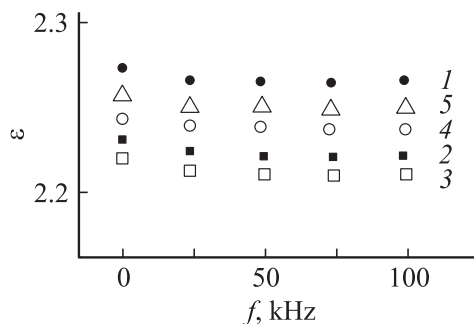


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля для растворов фуллерена C₆₀ в *n*-ксилоле. Концентрации фуллерена: 0 (1), 10⁻⁴ (2), 5 · 10⁻⁴ (3), 10⁻³ (4) и 10⁻² wt.% (5).

фуллеренов [16], что должно приводить к повышению диэлектрической проницаемости растворов.

Методом широкоугольной рентгенографии показано [17], что в одноядерных ароматических растворителях сосуществуют, по крайней мере, два типа аморфной структуры. По-видимому, одна из них „сэндвичевого“ типа, с повышенной плотностью, тогда как вторая — менее плотная, с удвоенным периодом. Типы структур на примере бензола схематически показаны на рис. 2.

При введении в растворитель фуллерена его шестичленные циклы, по-видимому, по механизму, сходному с эпитаксиальным, порождают формирование столбчатых структур, образующих с фуллереном достаточно прочные ассоциаты: по нашим предварительным данным, полученным методом криоскопии, число молекул *n*-ксилола вблизи его температуры плавления (13.3°C) достигает в ассоциате ~ 240. Кроме того, по неизвестной пока причине на стадиях падения плотности растворов введения фуллерена индуцирует переход „сэндвичевой“ структуры в более рыхлую; при этом из-за стерических причин образуется дополнительный свободный объем (рис. 3). Таким образом, введение фуллерена в растворитель, с одной стороны, увеличивает наведенный дипольный момент среды в целом за счет огромной поляризуемости молекул самого фуллерена; с другой стороны, образование столбчатых структур будет уменьшать наведенный дипольный момент из-за необходимости

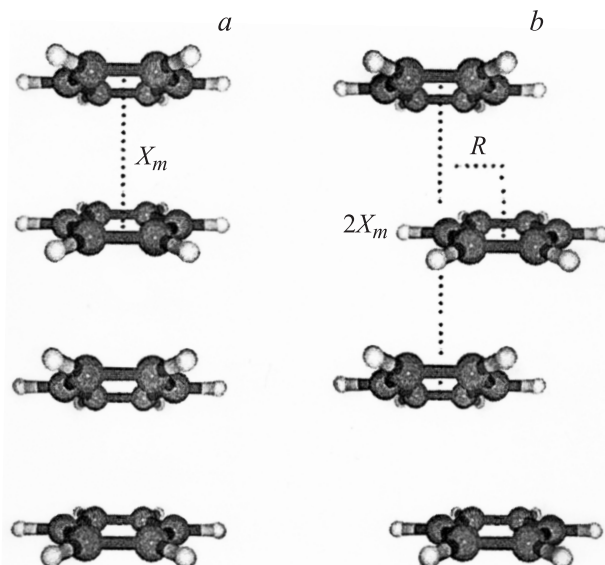


Рис. 2. Типы столбчатых структур бензола: *a* — „сэндвичевая“; *b* — с периодическим смещением бензольного кольца в своей плоскости на величину радиуса кольца R . X_m — период идентичности столбчатой структуры вдоль оси столбца (на рисунке — вдоль вертикали).

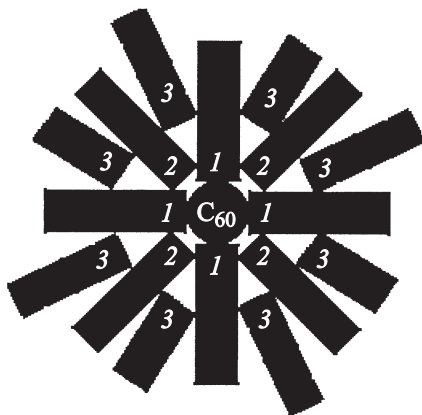


Рис. 3. Схематическое плоское изображение трех генераций столбчатых структур молекул растворителя вокруг молекулы фуллерена C_{60} .

деформировать или разрушать столбцы в электрическом поле. Таким образом, наличие столбчатых структур и большого свободного объема может сильно уменьшать значение концентрации фуллерена, при котором происходит инверсия концентрационного хода диэлектрической проницаемости.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта „Развитие исследований структуры и свойств растворов фуллеренов и фуллерено-полимерных систем в органических растворителях“ Санкт-Петербургского научного центра 2009 г. и проекта МНТЦ Т-1145.

Список литературы

- [1] *Мекалова Н.В.* Фуллерены в растворах. Уфа: Уфимский гос. нефтяной технический университет, 2001. 107 с.
- [2] *Ginzburg B.M., Tuichiev Sh.* // J. Macromol. Sci. B. Physics. 2005. V. 44. N 4. P. 517–530.
- [3] *Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 15. С. 22–26.
- [4] *Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш.* // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 4. С. 580–584.
- [5] *Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х.* // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 6. С. 1027–1029.
- [6] *Amer M.S., Bennet M., Maguire J.F.* // Chem. Phys. Letter. 2008. V. 457. P. 329–331.
- [7] *Herbst M.H., Dias G.H.M., Magalhaes J.G., Torres R.B., Volpe P.L.O.* // J. Molec. Liquids. 2005. V. 118. N 1–3. P. 9–13.
- [8] *Гинзбург Б.М., Уголков В.Л., Федорова Г.Н., Меленевская Е.Ю., Шибачев Л.А., Туйчиев Ш.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 7. С. 1212–1213.
- [9] *Krätschmer W., Huffman D.R.* // Phil. Trans. Royal Soc. London. A. 1993. V. 1667. N 343. P. 33–38.
- [10] *Сканава Г.И.* Физика диэлектриков. М.; Л.: ГИТТЛ, 1949. 500 с.
- [11] *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // Успехи физич. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195–1220.
- [12] *Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х., Шепелевский А.А.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 597–600.
- [13] *Карандеев К.Б.* Мостовые методы измерений. Киев: Гостехиздат УССР, 1953. 247 с.

- [14] ГОСТ 22372-77. Материалы диэлектрические. Методы определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 100 до $5 \cdot 10^6$ Гц. М.: Издательство стандартов, 1983.
- [15] *Канарев Д.В., Любовская Р.Н.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 23–42.
- [16] *Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х.* // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82 (в печати).
- [17] *Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 109–112.