

Функциональные материалы

Расчет функций распределения кластеров по размерам и данных малоуглового рассеяния нейтронов для раствора C_{60} /N-метилпирролидон

© Т.В. Тропин¹, N. Jargalan^{1,2}, М.В. Авдеев¹, О.А. Кизима^{1,3}, D. Sangaa^{1,2}, В.Л. Аксенов^{1,4}

¹ Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

² Институт физики и технологии Академии наук Монголии, Улан-Батор, Монголия

³ Киевский государственный университет им. Т. Шевченко, Киев, Украина

⁴ НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: ttv@nf.jinr.ru

В рамках развитого ранее подхода к описанию кинетики роста кластеров в полярных растворах фуллерена рассматривается рост агрегатов в растворе C_{60} /N-метилпирролидон (NMP). Для двух моделей агрегации фуллерена, учитывающих влияние процессов комплексообразования на рост кластеров, с помощью экстраполяции характеристик кластерного состояния и параметров распределения получены оценки финальных функций распределения кластеров по размерам в моделируемых растворах. На основании полученных данных выполнен расчет модельных кривых малоуглового рассеяния нейтронов для раствора C_{60} /NMP при разных значениях параметров рассматриваемых моделей.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-02-92200-Монг_а, 12-02-00649-а, гранта Президента РФ МК-1055.2011.2.

1. Введение

Растворы фуллерена C_{60} в различных жидкостях вызывают большой интерес исследователей с точки зрения перспективных практических приложений, а также как системы, реализующие ряд интересных эффектов [1–5]. Одним из таких эффектов являются процессы образования и роста кластеров в растворах C_{60} [2,6,7]. С точки зрения кластерообразования особенно интересны полярные растворы фуллерена, в которых наблюдается медленный переход от молекулярного к коллоидному состоянию раствора: за время порядка одного месяца образуются кластеры C_{60} размером до 500 nm [8,9]. Следует отметить, что, несмотря на большие размеры кластеров, система остается стабильной (т.е. дальнейший рост и седиментация агрегатов фуллерена не наблюдаются). К возможным механизмам стабилизации роста кластеров относят образование комплексов между молекулами C_{60} и растворителя.

В настоящей работе рассматривается теоретическое описание роста кластеров в растворе C_{60} в N-метилпирролидоне (NMP). Экспериментальное исследование агрегации фуллерена в этих растворах представлено в работах [8,10–12]. Несмотря на большое количество

накопленных данных, до сих пор не представлено исследование кинетики роста кластеров в этих системах. Методом динамического светорассеяния (ДСР) определен средний размер агрегатов в стабильном, финальном состоянии раствора. Также данные малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для C_{60} /NMP [12] показывают, что по истечении длительного времени в растворе не остается свободных молекул C_{60} , а размеры агрегатов значительно превышают 100 nm (предельные регистрируемые методом МУРН размеры частиц).

Теоретическое описание кинетики роста кластеров развито в работах [2,13–15] и основывается на уравнениях для эволюции функции распределения кластеров по размерам. В этих работах с помощью численного решения составленных уравнений получены функции распределения на ранних этапах роста кластеров в C_{60} /NMP, выполнены оценки параметров модели, соответствующие экспериментально наблюдаемой скорости роста кластеров и их конечным размерам. В настоящей работе получены оценки функций распределения кластеров по размерам для финальных стадий эволюции системы и рассчитаны их зависимости от параметров используемых моделей. С помощью полученных функций выполнены расчеты кривых МУРН на моделируемых растворах C_{60} /NMP.

2. Описание роста кластеров в растворе C₆₀/NMP

В рамках развиваемого теоретического подхода решается система кинетических уравнений, описывающих эволюцию функции распределения кластеров по размерам $f(n, t)$. Эта функция соответствует числу кластеров, состоящих из n молекул C₆₀ (далее кластеров размера n), в единице объема раствора в момент времени t . При составлении уравнений предполагается, что кластеры представляют собой плотноупакованные квазисферические частицы твердой фазы, а изменение их размеров происходит только за счет присоединения или отсоединения одной молекулы фуллерена (одного мономера). Расчет вероятностей этих событий выполняется для выбранного режима роста кластеров — диффузионно или кинетически ограниченного режима или других. Подробно используемый подход изложен в [16]. Первоначально данный подход использовался для качественного описания роста кластеров в неполярных растворах фуллерена [2].

В приложении к растворам фуллерена в полярных растворителях и конкретно к системе C₆₀/NMP была предложена модификация уравнений сегрегации частиц, чтобы учесть влияние процессов комплексообразования на рост кластеров фуллерена [13–15]. В данных работах рассматриваются две модели, различающиеся представлением о характере влияния комплексов на рост кластеров и начальном состоянии раствора. Если в первой модели предполагается, что раствор C₆₀/NMP изначально сильно пересыщен, а комплексообразование является причиной ограничения роста кластеров [13], то во второй модели раствор свободных молекул C₆₀ является ненасыщенным до концентрации 0.9 mg/ml (растворимость C₆₀ в NMP), а пересыщенным является раствор комплексов C₆₀–NMP в NMP [14]. Параметрами моделей являются времена релаксации: время комплексообразования τ_c для обеих моделей, а также время ограничения роста кластеров τ для второй модели. Для обеих моделей выполнены расчеты полной эволюции функции $f(n, t)$ для малых (по сравнению с реализуемыми в эксперименте) значений параметров τ , τ_c и сделаны оценки значений параметров моделей по данным эксперимента (время роста и наблюдаемые размеры кластеров в C₆₀/NMP) [15]. Соответствующие значения параметров — $\tau \sim \tau_c \sim 10^9$. Согласно оценкам необходимых затрат вычислительных ресурсов и времени, численное решение кинетических уравнений для данных значений τ до конечных стадий роста кластеров нереализуемо. Однако выполнить оценки функции распределения кластеров $f(n, t)$ в конечном состоянии раствора можно с помощью экстраполяции, данные расчеты выполнены в настоящей работе.

3. Результаты и обсуждение

Оценки функций распределения $f(n, t)$ в настоящей работе выполнялись согласно следующей процедуре: для

нескольких значений параметров модели (τ, τ_c) были выполнены численные расчеты эволюции $f(n, t)$ до конечного состояния раствора, после чего определялась общая для разных τ, τ_c оптимальная форма аппроксимирующей функции $f(n, t)$ кривой. Далее вычислялись зависимости параметров данной кривой от параметров модели. Экстраполяция полученных зависимостей до значений τ , описывающих эксперимент, позволяет получить искомую оценку функции $f(n, t)$. Для обеих моделей численные расчеты были выполнены для значений параметров $\tau < 3 \cdot 10^4$.

Распределение кластеров по размерам фитировалось в виде суммы экспоненциально убывающего распределения мономеров и малых кластеров с функцией, описывающей распределение крупных кластеров в растворе. Экспоненциальное распределение в конечном состоянии не зависит от выбранной модели и представляет собой равновесную с твердой фазой концентрацию мономеров с долей малых кластеров, образующихся в результате температурных флуктуаций. Основное различие между моделями состоит в форме и параметрах пика крупных кластеров C₆₀.

В случае первой модели функции $f(n, t)$ с хорошей точностью описываются функциями Слезова [17], полученными аналитически для описания стадии Оствальда в фазовых превращениях первого рода. В нашем случае при фитировании конечных состояний эволюции $f(n, t)$ было использовано следующее выражение [17]:

$$f(R) = NP \left(\frac{R}{\bar{R}} \right) \frac{1}{R},$$

$$P(u) = \begin{cases} \frac{3^4 e}{2^{5/3}} \frac{u^2 \exp(-\frac{1}{1-(2/3)u})}{(u+3)^{7/3} ((3/2)-u)^{11/3}}, & 0 < u < 3/2, \\ 0, & u \geq 3/2. \end{cases} \quad (1)$$

Основной является зависимость \bar{R} от τ , которая имеет вид степенного закона с показателем степени ~ 0.3 и коэффициентом пропорциональности порядка радиуса фуллерена (0.5 nm). В результате расчетов были построены функции $f(R)$ для четырех значений τ , последовательно приближающихся к оценочному (по данным работы [15]) (рис. 1). Средний радиус частиц для значения $\tau \sim 10^8$ примерно равен 200 nm, и при $\tau \sim 10^9$ уже превышает 300 nm. Таким образом, по представленным данным получена альтернативная предыдущей оценка значения параметра модели τ .

В случае второй модели имеет место модификация зависимостей $f(R)$ от функций вида (1), при этом сами функции $f(R)$ не так хорошо аппроксимируются типичными для агрегации формами распределения кластеров по размерам. В настоящей работе для фитирования была выбрана логнормальная функция распределения в виде

$$f(R) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \exp\left(-\frac{\ln^2 R/R_c}{2\sigma^2}\right). \quad (2)$$

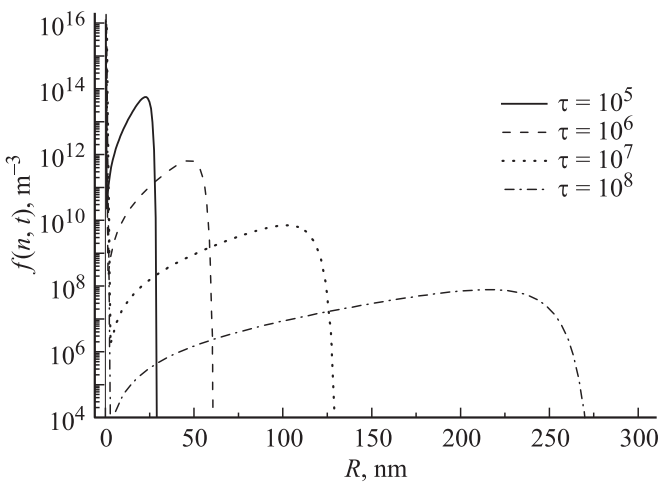


Рис. 1. Функции распределения кластеров по размерам $f(R)$ для первой модели роста кластеров в растворе C_{60}/NMP при различных τ . Степень пересыщения 10^4 .

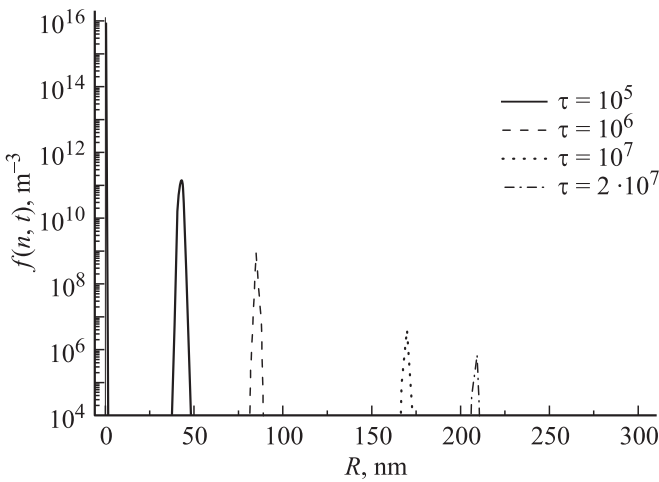


Рис. 2. Функции распределения кластеров по размерам $f(R)$ для второй модели роста кластеров в растворе C_{60}/NMP при различных τ . Степень пересыщения раствора комплексов $C_{60}-NMP$ по сравнению с концентрацией насыщения — 10^4 .

Как показали расчеты, для разных значений τ точность аппроксимации функции $f(R)$ функцией вида (2) сохраняется. Основными в данном случае являются зависимости параметров R_c и σ от τ (в рамках второй модели значения параметров τ и τ_c равны). Значение характерного размера системы увеличивается также степенным образом с аналогичным показателем степени (~ 0.3), однако коэффициент пропорциональности равен примерно 1 nm, т.е. примерно в 2 раза превышает аналогичное значение для первой модели. Параметр σ , определяющий ширину распределения (2), убывает с ростом τ . Рассчитанные функции $f(R)$ для четырех значений τ представлены на рис. 2. В данном случае уже при $\tau \sim 2 \cdot 10^7$ средний радиус частиц превышает 200 nm. Видно, что полученные распределения кластеров по размерам намного уже, чем функции для первой модели

(рис. 1). Данный результат не согласуется с экспериментальными данными: по данным ДСР распределение шире полученных оценок. Возможно, полученное расхождение обусловлено большой погрешностью выполненных аппроксимаций.

По полученным функциям $f(R)$ для обеих моделей был выполнен расчет спектров МУРН в приближении кластеров C_{60} однородными шарами заданного радиуса. Интенсивность рассеянных нейтронов в этом случае вычисляется по формуле

$$I(q) = \int_0^{R_{\max}} (\rho(R) - \rho_{NMP})^2 V^2(R) I_0(qR) f(R) dR, \quad (3)$$

где ρ_{NMP} и $\rho(R)$ — средние плотности рассеяния нейтронов на растворителе и кластере C_{60} соответственно, $V(R)$ — объем кластера, $I_0(qR)$ — формфактор однородного шара радиуса R . Результаты расчетов по формуле (3) для каждой из моделей при разных τ представлены на рис. 3, *a* и *b*. Видно, что при достижении кластера-

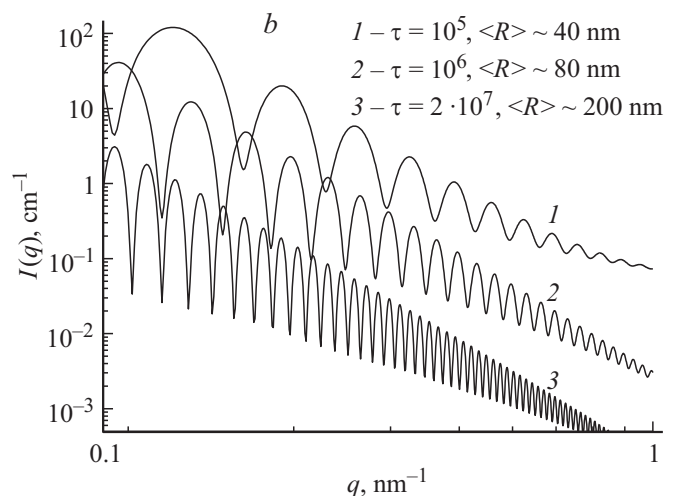
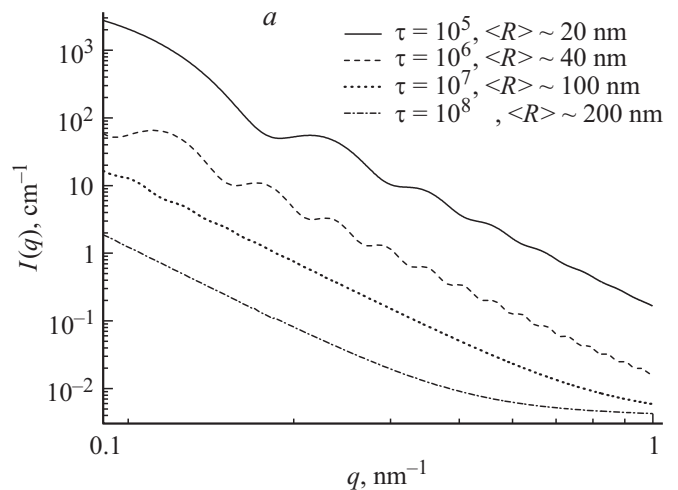


Рис. 3. Модельные кривые МУРН на растворах C_{60}/NMP для различных τ , рассчитанные по функциям $f(R)$. *a* — первая модель роста кластеров, *b* — вторая модель.

ми фуллерена размеров, соответствующих данным ДСР, интенсивность сигнала МУРН падает до малых (практически нулевых) значений, которые в эксперименте зарегистрировать крайне затруднительно, учитывая наличие некогерентного рассеяния. В этом смысле для значений $\tau \sim 10^8$ (или $\tau \sim 2 \cdot 10^7$) и выше модельные кривые соответствуют экспериментальным данным. На кривых (рис. 3, *b*) наблюдаются большие осцилляции, что соответствует узкому распределению $f(R)$ и не отвечает экспериментальным данным. Расчеты показывают, что увеличение σ даже в 2 раза приводит к значительному сглаживанию спектров.

Полученные функции распределения $f(R)$ и спектры МУРН соответствуют конечным состояниям модельных растворов C_{60}/NMP , когда рост кластеров и процессы комплексообразования практически прекращаются (время эволюции системы превышает времена релаксации моделей в несколько раз). В некотором смысле результаты оценок для $\tau \sim 10^5 - 10^7$ можно сопоставить с промежуточными состояниями реальной системы, для которой, как видно из настоящей работы, τ имеет порядок 10^8 или выше. Таким образом, результатом настоящей работы можно считать прогноз изменения спектров МУРН на растворе C_{60}/NMP во времени с момента добавления фуллерена в растворитель до стабилизации системы. Тем не менее, чтобы получить настоящие оценки эволюции функции $f(R)$, т.е. полную функцию $f(R, t)$ для моделируемой системы, необходим дополнительный подробный анализ зависимостей параметров функции распределения от времени для набора разных параметров τ . Далее нужно выполнить экстраполяцию уже этих зависимостей по τ до его реальных значений (в отличие от выполненной здесь экстраполяции самих параметров функций распределения). Также следует отметить, что выбранные в настоящей работе функции (1) и (2) для аппроксимации $f(R)$ необходимо в ходе дальнейшей работы либо уточнить аналитическим расчетом, аналогичным проведенному в работе [17], либо выполнять подгонку формы кривой с помощью степенных или других разложений.

4. Заключение

С помощью предложенных в предыдущих работах моделей для описания кинетики роста кластеров фуллерена в растворах C_{60}/NMP рассчитаны эволюции функций распределения кластеров по размерам $f(R, t)$ для набора малых по сравнению с экспериментом значений параметров модели τ . На основании этих данных выполнена экстраполяция по τ параметров финального, стабильного распределения $f(R)$ и в результате получены оценки $f(R)$ для $\tau \sim 10^8$, что соответствует реальному раствору C_{60}/NMP по средним размерам частиц и времени эволюции. В случае первой модели получены сильно полидисперсные распределения в виде функций Слезова, в случае второй модели — узкие пики логнормального распределения. По полученным функциям $f(R)$ выполнен расчет кривых МУРН. Представленные на рис. 3

результаты можно рассматривать как первые оценки промежуточных и конечных кривых МУРН на растворах C_{60}/NMP в рамках используемой теории.

Список литературы

- [1] Y. Marcus, A.L. Smith, M.V. Korobov, A.L. Mirakyan, N.V. Avramenko, E.B. Stukalin. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2499 (2001).
- [2] М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, Т.В. Тропин. *ЖФХ* **84**, 1405 (2010).
- [3] N.O. Mchedlov-Petrosyan. *J. Mol. Liq.* **161**, 1 (2011).
- [4] C.M. Sayes, J.D. Fortner, W. Guo, D. Lyon, A.M. Boyd, K.D. Ausman, Y.J. Tao, B. Sitharaman, L.J. Wilson, J.B. Hughes, J.L. West, V.L. Colvin. *Nano Lett.* **4**, 1881 (2004).
- [5] S.R. Wilson. *Fullerenes: chemistry, physics, and technology / Eds R.S. Ruoff, K.M. Kadish. John Wiley and Sons* (2000). P. 437.
- [6] G. Torok, B.T. Лебедев, L. Cser. *ФГТ* **44**, 2, 546 (2002).
- [7] Yu.I. Prylutsky, S.S. Durov, L.A. Bulavin, I.I. Adamenko, K.O. Moroz, I.I. Geru, I.N. Dihor, P. Scharff, P.C. Eklund, L. Grigorian. *Int. J. Thermophys.* **22**, 943 (2001).
- [8] N.P. Yevlampieva, Yu.F. Biryulin, E.Yu. Melenevskaja, V.N. Zgonnik, E.I. Rjuntsev. *Colloids Surf. A* **209**, 167 (2002).
- [9] S. Nath, H. Pal, A.V. Sapre. *Chem. Phys. Lett.* **327**, 143 (2000).
- [10] O.A. Kyzyma, M.V. Korobov, M.V. Avdeev, V.M. Garamus, V.I. Petrenko, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **18**, 458 (2010).
- [11] O.A. Kyzyma, M.V. Korobov, M.V. Avdeev, V.M. Garamus, S.V. Snegir, V.I. Petrenko, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin. *Chem. Phys. Lett.* **493**, 103 (2010).
- [12] 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).
- [13] T.V. Tropin, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, V.L. Aksenov. *Phys. Status Solidi B* **247**, 3022 (2010).
- [14] T.V. Tropin, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, R.A. Yereimin, N. Jargalan, M.V. Korobov, V.L. Aksenov. *Phys. Status Solidi B* **248**, 2728 (2011).
- [15] T.V. Tropin, N. Jargalan, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, R.A. Eremin, D. Sangaa, V.L. Aksenov. *J. Mol. Liq.* **175**, 4 (2012).
- [16] J.W.P. Schmelzer, G. Ropke, V.B. Priezhev. *Nucleation theory and applications / Eds J.W.P. Schmelzer, G. Ropke, V.B. Priezhev. JINR Publishing House, Dubna* (1999). P. 82.
- [17] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. *УФН* **151**, 67 (1987).