

Исследование аномальной кластеризации C_{60} в толуоле методом малоуглового рассеяния нейтронов

© G. Torok, B.T. Лебедев*, L. Cser

Институт физики твердого тела и оптики,
Будапешт, Венгрия
E-mail: torok@power.szfi.kfki.hu

*Петербургский институт ядерной физики Российской академии наук,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия
E-mail: vlebedev@mail.pnpi.spb.ru

Методом малоуглового рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $q = 0.005–0.08 \text{ \AA}^{-1}$ исследовано строение кластеров фуллерена C_{60} в толуоле в условиях насыщенного раствора при 20°C . Показано, что при длительном хранении раствора (в течение года) при 20°C в нем сохраняются крупномасштабные фрактальные структуры, образованные малыми кластерами радиусом $R_C \sim 30 \text{ \AA}$. Результаты обсуждаются в связи с известными моделями агрегации фуллерена.

Работа поддержана Минпромнауки РФ (проект "Фуллереновые звезды"), Российским фондом фундаментальных исследований (грант 00-15-96814) и программой "Нейтронные исследования конденсированных сред".

Открытие Руоффом [1] аномальной температурной зависимости растворимости фуллерена C_{60} в целом ряде растворителей стимулировало экспериментальные и теоретические исследования необычного поведения фуллеренов в растворах, поскольку данная проблема кроме фундаментального имеет большое значение для технологий разделения фуллеренов разной массы в процессе их производства. Детальное представление о состоянии дел в этой области исследований фуллеренов можно получить из обзора [2]. Авторами [2] были развиты капельная модель кластеризации фуллерена и представления о долговременной структурной релаксации раствора, приводящей к росту крупномасштабных фрактальных структур. Прямое исследование структурных особенностей растворов C_{60} в масштабах десятков нанометров возможно с помощью малоугловой дифракции нейтронов. Однако малое содержание фуллерена в растворе (обычно на уровне десятых долей, mass.%), специальные требования к растворителю для обеспечения максимального контраста фуллерена осложняют подобные эксперименты. Другой аспект таких опытов — необходимость достижения равновесного состояния раствора, что требует его длительного хранения в стационарных условиях (постоянная температура, отсутствие возмущений — вибраций). В данном эксперименте удалось выполнить эти условия и наблюдать фрактальные структуры C_{60} в толуоле.

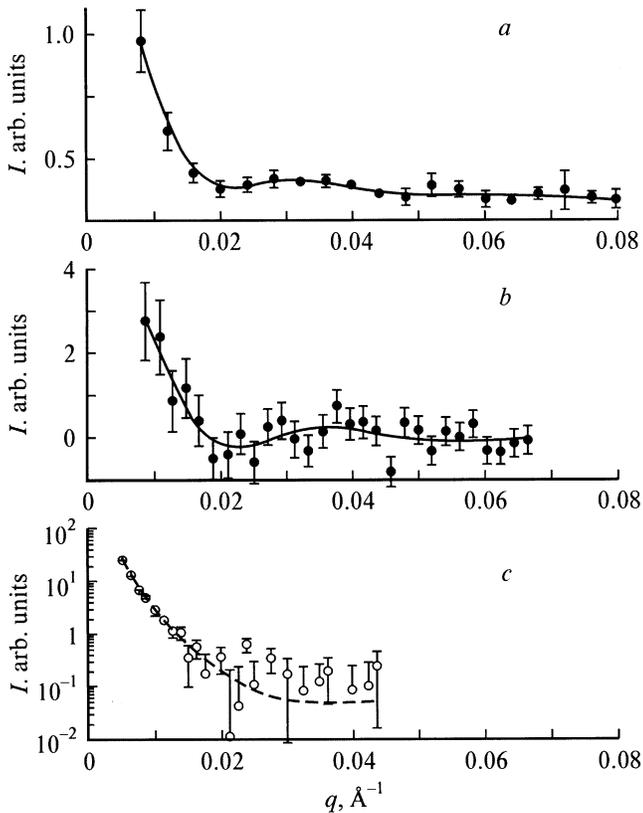
Малоугловая дифракция нейтронов на растворе C_{60} в толуоле

Чтобы получить достоверную информацию о кластеризации фуллерена в растворе, мы провели измерения малоугловой дифракции на образце C_{60} , растворенном в толуоле (протонированном) до насыщения при 20°C (концентрация фуллерена $C \sim 2.8 \text{ mg/ml}$). Далее система выдерживалась в течение года при той же температуре, после чего была снова исследована. Диапазон переданных импульсов $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) = 0.005–0.08 \text{ \AA}^{-1}$ был выбран так, чтобы перекрыть область масштабов от $r \sim 1/q_{\text{max}} \sim 10 \text{ \AA}$, сравнимых с диаметром фуллерена, до расстояний $R \sim 1/q_{\text{min}} \sim 200 \text{ \AA}$, на два порядка больших радиуса C_{60} , на которых можно наблюдать корреляции молекул, присущие фрактальным структурам. Длина волны нейтронов λ варьировалась от 3 до 10 \AA .

Характерные картины рассеяния нейтронов на кластерах показаны на рисунке. Они имеют две особенности: интенсивность рассеяния $I(q)$ заметно растет в области малых импульсов ($q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$); в интервале $q_m = 0.03–0.04 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается широкий максимум. Первая особенность свидетельствует о появлении в растворе крупных ассоциатов размером не менее $\sim 100 \text{ \AA}$. Вторая показывает, что кластеры рассеивают не независимо. Существует характерное расстояние

Параметры функции рассеяния (1)

Номер эксперимента	$q, \text{ \AA}^{-1}$	$R_C, \text{ \AA}$	$L, \text{ \AA}$	Γ	D
1	0.01-0.08	33.3 ± 3.6	221 ± 8	3.2 ± 0.4	4
2	0.01-0.07	25.5 ± 3.6	200 ± 15	6.7 ± 4.1	4
2	0.005-0.04	$1 \cdot 10^3$	201 ± 55	1.2 ± 1.0	2.95 ± 0.96



Малоугловое рассеяние нейтронов на кластерах C_{60} в толуоле: *a* — измерения в течение недели на свежеприготовленном образце при 20°C ($\lambda = 3 \text{ \AA}$); *b*, *c* — образец, выдержанный один год при 20°C , измерения при $\lambda = 6$ и 10 \AA соответственно. Линии — подгоночные функции (I).

между ними $L \sim 2\pi/q_m \sim 200 \text{ \AA}$. Эти особенности описываются законом рассеяния

$$I(q) = I_0[1 + (R_C q)^2]^{-D/2} [1 + \Gamma \sin(q/L)/(qL)] + I_{\text{inc}}, \quad (1)$$

где I_{inc} — интенсивность некогерентного рассеяния (в основном от растворителя). Когерентная часть определяется формфактором рассеивающей частицы (фуллерена, кластера) и структурным фактором системы. Параметр I_0 характеризует рассеяние вперед ($I(q \rightarrow 0) = I_0$, когда нет интерференции в рассеянии от отдельных частиц ($\Gamma = 0$). Длина R_C — корреляционный радиус частиц, которые могут быть фрактальными кластерами размерностью D , расположенными на расстоянии L . Данные при длинах волн $\lambda = 3, 6, 10 \text{ \AA}$ аппроксимируются функцией (1) с подгоночными параметрами, приведенными в таблице.

В области $q = 0.01\text{--}0.08 \text{ \AA}^{-1}$ в рассеянии доминируют малые кластеры радиусом $R_C = 25\text{--}30 \text{ \AA}$, образующие фрактальные структуры, между которыми возникает интерференция в рассеянии. Судя по значению параметра $\Gamma = 3\text{--}7$, она достаточно сильная (для пар частиц мы имели бы $\Gamma = 1$). Расстояние $L \sim 200 \text{ \AA}$, отвечающее интерференционному максимуму, на порядок больше размера элементарного кластера. Анализ

данных по той же модели в области меньших импульсов $q = 0.005\text{--}0.04 \text{ \AA}^{-1}$ дает оценку корреляционной длины фрактальных кластеров $R_C \sim 1 \cdot 10^3 \text{ \AA}$, их фрактальную размерность $D_F \sim 2.9$, подтверждая наличие интерференции в рассеянии от кластеров (см. таблицу). Как видно из параметров, приведенных в таблице, структура достигает состояния, близкого к равновесному, практически за первую неделю измерений (первый эксперимент) на свежеприготовленном образце. Затем в течение года происходят изменения в сторону увеличения компактности малых кластеров — уменьшения корреляционной и интерференционной длин.

Полученные результаты подтверждают представления о фуллерене C_{60} как об особой кластерной форме вещества. В данных экспериментах установлено, что фуллерен образует в растворе малые компактные кластеры с характерным радиусом $R_C \sim 25\text{--}30 \text{ \AA}$, которые формируют фрактальные структуры. На рисунке, *a* рассеяние на кластерах видно на фоне некогерентного рассеяния на протонах растворителя. Интенсивность последнего равна $I_{\text{inc}} = 0.35 \text{ arb. units}$. Переходя к абсолютным единицам, мы получили сечение кластеров и нашли число молекул в кластере n , зная амплитуду рассеяния для одного фуллерена a_F : $n = (I_0/I_{\text{inc}})N_P(\sigma_P/4\pi)(N_F a_F^2) \approx 50$, где N_P , N_F — концентрация протонов и фуллеренов в образце, а σ_P — полное сечение протона. При 50 молекулах в кластере радиусом $R \sim R_C \sim 30 \text{ \AA}$ его объем $V = (4\pi/3)R^3$ заполнен лишь на $\sim 30\%$. Результаты качественно согласуются с выводами капельной теории кластеризации. Для детального сравнения необходимы измерения с анализом дисперсного состава кластеров.

Авторы благодарят др. А. Брулет (лаборатория Л. Бриллоэна), сотрудников ПИЯФ РАН И.Н. Иванову и С.М. Богдановича за помощь в проведении экспериментов и представлении результатов.

Список литературы

- [1] R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents. *J. Phys. Chem.* **97**, 3379 (1993).
- [2] В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь. *УФН* **168**, 11, 1195 (1998).