

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Фуллерены в растворах

В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь

Рассмотрены явления и процессы, связанные с поведением фуллеренов в растворах. Представлены имеющиеся данные о растворимости фуллеренов C_{60} и C_{70} в большом числе растворителей при различных температурах, а также о коэффициенте диффузии фуллеренов в растворах. Проанализирована связь явлений, определяющих поведение фуллеренов в растворах, с тенденцией фуллеренов в растворах к образованию кластеров, состоящих из некоторого количества молекул. Эта тенденция, отличающая фуллерены от других крупных молекул, приводит к таким особенностям в поведении фуллеренов в растворах, как обнаруженная недавно немонокотная температурная зависимость растворимости фуллеренов в различных растворителях, нелинейная концентрационная зависимость нелинейной оптической восприимчивости, резкая зависимость окраски раствора фуллерена от состава растворителя (сольватохроматический эффект), концентрационная зависимость теплоты растворимости фуллеренов в органических растворителях и т.п. Проанализированы механизмы роста фрактальных кластеров в растворах фуллеренов, а также законы подобия, определяющие термодинамические характеристики кристаллов фуллеритов.

PACS numbers: 36.40.-c, 61.46.+w, 61.48.+c

Содержание

1. Введение (1195).
2. Растворимость фуллеренов (1197).
 - 2.1. Экспериментальные данные. 2.2. Температурная зависимость растворимости фуллеренов. 2.3. Кластерная природа растворимости фуллеренов. 2.4. Теплота растворимости фуллерена C_{60} .
3. Явления переноса в растворах фуллеренов (1204).
 - 3.1. Диффузия фуллеренов в растворах. 3.2. Термодиффузия фуллеренов в растворах.
4. Оптические свойства фуллеренов в растворах (1209).
 - 4.1. Нелинейная оптическая восприимчивость. 4.2. Сольватохромизм.
5. Фрактальные структуры в растворах фуллеренов (1211).
 - 5.1. Измерение кинетики роста фрактальных структур методами рассеяния света. 5.2. Агрегация частиц в растворах. Диффузионный подход. 5.3. Модели роста фрактальных структур в растворах фуллеренов. 5.4. Малые и большие кластеры в растворах фуллеренов.
6. Термодинамические параметры фуллерита (1215).
 - 6.1. Кристаллы с плотной упаковкой и короткодействующим взаимодействием между частицами. 6.2. Энергия связи фуллеренов в кристалле. 6.3. Давление насыщенного пара. 6.4. Термодинамические параметры фуллерита. 6.5. Проблема жидкого фуллерена.

7. Заключение (1218).
- Список литературы (1219).

1. Введение

Одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной химической физики связано с открытием и исследованием фуллеренов — новой аллотропной формы углерода [1–6]. В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников и пятиугольников, регулярным образом покрывающих поверхность сферы или сфероида. Наиболее распространенной и детально изученной из молекул, принадлежащих к семейству фуллеренов, является молекула C_{60} , структура которой соответствует правильному усеченному икосаэдру. Ее поверхность выполнена двадцатью правильными шестиугольниками и двенадцатью правильными пятиугольниками, так что каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками, а каждый шестиугольник граничит попеременно с тремя пятиугольниками и тремя шестиугольниками. Наряду с C_{60} к классу фуллеренов относятся также молекулы C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} и др., отличающиеся более низкой симметрией и большим числом шестиугольников на поверхности. Таким образом, фуллерены составляют уникальный класс молекул, обладающих замкнутой двумерной структурой.

Интерес к исследованию фуллеренов значительно возрос после того, как была разработана технология их синтеза в макроскопических, граммовых количествах [2, 3]. Этот интерес обусловлен двумя главными причинами. Во-первых, фуллерены, как новый объект химической физики, характеризуются необычными свойствами, которые они проявляют при различных условиях. К

В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь.
Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, пл. Курчатова 1, Россия
Тел. (095) 196-72-80. E-mail: eletsckii@imp.kiae.ru

Статья поступила 17 февраля 1998 г.,
после доработки 6 апреля 1998 г.

этим свойствам относятся, в первую очередь, геометрия самой молекулы, своеобразная кристаллическая структура твердых фуллеренов, которая может изменяться фундаментальным образом при относительно небольших изменениях температуры и давления, необычное поведение в растворах и в химических процессах. Во-вторых, фуллерены представляют значительный интерес для приложений как новый материал, перспективный для использования в научных и прикладных целях. Здесь прежде всего следует упомянуть полученный недавно новый класс сверхтвердых материалов на основе фуллеренов; сверхпроводящие соединения фуллеренов с атомами щелочных и щелочноземельных металлов; тонкие пленки и растворы фуллеренов, обладающие нелинейными оптическими характеристиками; различные химические соединения и полимеры на основе фуллеренов, имеющие уникальные физико-химические и механические свойства. Детальный обзор современного состояния исследований и разработок в области фуллеренов содержится, в частности, в публикациях [5, 6].

Интерес к исследованию поведения фуллеренов в растворах двоякий и имеет как фундаментальные, так и прикладные аспекты. Фундаментальный интерес к этому вопросу связан прежде всего с тем, что фуллерены являются единственной из трех известных в настоящее время аллотропных модификаций углерода (графит, алмаз, фуллерены), которые обладают заметной растворимостью в широком классе органических растворителей. Такая особенность объясняется необычной структурой фуллеренов, которая, в отличие от других модификаций углерода, не имеет острых выступов и висящих связей, обладающих повышенной химической активностью. Это определяет сравнительно слабое взаимодействие молекул фуллерена в кристалле между собой и, в свою очередь, способствует растворению фуллеренов в органических растворителях, молекулярная структура которых содержит ароматические шестичленные кольца углерода, близкие по форме элементам поверхностной структуры фуллеренов.

Экзотическая структура фуллеренов определяет также их необычное поведение в растворах. Поскольку значения удельной поверхностной энергии взаимодействия молекул фуллеренов друг с другом и с молекулами растворителя не сильно отличаются друг от друга, фуллерены в растворах проявляют тенденцию к образованию агрегатов или кластеров, состоящих из нескольких молекул. В термодинамически равновесном состоянии при достаточно высокой концентрации фуллеренов в растворе подавляющая часть растворенного вещества находится в виде кластеров. Насколько известно авторам статьи, это единственный пример ситуации, когда практически все вещество находится в "кластерном" состоянии. Более типична ситуация, когда доля вещества, входящего в состав кластеров, относительно невелика. Таким образом, изучение поведения фуллеренов в растворах не только дает новую информацию об их свойствах, но также расширяет наши представления о макроскопических характеристиках вещества, состоящего, в основном, из кластеров.

Необычные физико-химические особенности поведения фуллеренов в растворах, связанные, с одной стороны, с их экзотической структурой, а с другой, с возможностью образования кластеров, делают их интересным для исследования объектом химической физики,

проявляющим необычные оптические, термодинамические, кинетические и другие свойства. К этим необычным свойствам следует в первую очередь отнести обнаруженную недавно немонотонную температурную зависимость растворимости фуллеренов в некоторых растворах [7], а также нелинейную концентрационную зависимость нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка [8]. Значительный научный интерес представляет обнаруженный недавно [9, 10] сольватохроматический эффект, который проявляется в резком изменении спектра оптического поглощения S_{70} , растворенного в смеси органических растворителей, при незначительном изменении состава растворителя. Эти и некоторые другие особенности поведения фуллеренов в растворах объясняются предсказанным недавно теоретически [11, 12] и обнаруженным экспериментально [13–15] явлением образования в растворе кластеров, состоящих из некоторого количества молекул фуллеренов. Термодинамический подход к описанию этого явления [11, 12, 16], основанный на капельной модели кластера, позволяет единым образом описать многие особенности поведения фуллеренов в растворах и, исходя из этого, предсказать такие новые эффекты, как концентрационная и температурная зависимости коэффициентов диффузии и термодиффузии фуллеренов в растворах, а также концентрационная зависимость теплоты растворимости фуллеренов.

Другая причина повышенного интереса к исследованию поведения фуллеренов в растворах связана с тем, что существующие методы получения и очистки фуллеренов в макроскопических количествах основаны на использовании растворителей [2, 3]. В результате интенсивного термического воздействия на поверхность кристаллического графита образуется сажа, в состав которой входит до 20 % фуллеренов. При этом наиболее удобно осуществлять термическое воздействие посредством дугового разряда между графитовыми электродами в атмосфере буферного газа, в качестве которого обычно используется гелий.

Отделение фуллеренов от сажи основано на том обстоятельстве, что фуллерены, в отличие от других компонентов сажи, неплохо растворяются в органических и некоторых других растворителях (толуоле, бензоле, ксилоле, CS_2 и др.). Наиболее распространенная технология дальнейшего разделения фуллеренов различного сорта и их последующей очистки основана на идеях жидкостной хроматографии [3, 17]. Раствор фуллеренов пропускается под давлением через сорбент, обладающий существенно различными сорбционными свойствами по отношению к разным молекулам фуллеренов. Молекулы фуллеренов сорбируются на поверхности пористого сорбента, в качестве которого обычно используются активированный уголь, силикагель или оксид алюминия. Последующее пропускание чистого растворителя через сорбент, заполненный молекулами фуллеренов разного сорта, приводит к десорбции и растворению этих молекул. При этом в силу различия сорбционных способностей сорбента по отношению к молекулам фуллеренов разного сорта, а также в силу различий кинетики растворимости этих молекул десорбция молекул фуллеренов различной массы происходит последовательно, так что в каждый момент времени в заданной единице объема растворителя преобладают молекулы фуллерена определенного сорта. Эффективность описан-

ной выше технологии разделения и очистки фуллеренов определяется как свойствами сорбента, так и характером поведения молекул фуллерена в растворителе.

Другой широко распространенный метод разделения и очистки фуллеренов основан на явлении их кристаллизации в растворах [18, 19]. Выпаривание растворителя из раствора, содержащего фуллерены разного сорта при существенно различной концентрации, приводит к преимущественной кристаллизации фуллеренов того сорта, концентрация которых максимальна и близка к насыщенной. Тем самым удается получить кристаллы, состоящие преимущественно из молекул фуллеренов определенного сорта.

Очевидно, что для полной реализации всех возможностей описанных методов получения, разделения и очистки фуллеренов необходимо не только глубокое понимание особенностей их поведения в растворах, но и знание таких важных параметров, как растворимость, коэффициенты диффузии и термодиффузии и других параметров, характеризующих это поведение.

В данном обзоре широкий круг явлений, сопровождающих поведение фуллеренов в растворах, рассматривается с единых позиций с учетом тенденции фуллеренов в растворах к образованию кластеров, состоящих из нескольких молекул фуллерена. Представлены имеющиеся в литературе экспериментальные данные о растворимости фуллеренов C_{60} и C_{70} в большом числе растворителей при различных температурах, а также о коэффициенте диффузии фуллеренов в растворах. Проанализированы эксперименты, в которых проявляются особенности поведения фуллеренов в растворах. Указанные особенности анализируются на основании капельной модели кластера, в рамках которой производится последовательное термодинамическое описание поведения фуллеренов в растворах. Это позволяет количественно оценить наблюдаемые экспериментально необычные термодинамические и оптические характеристики растворов фуллеренов и предсказать такие новые эффекты, как концентрационные зависимости коэффициентов диффузии и термодиффузии, а также теплоты растворимости фуллеренов в растворах органических растворителей. Исходя из современных теорий, описывающих механизмы роста фрактальных кластеров, анализируются выполненные недавно эксперименты по кинетике образования фрактальных кластеров в растворах фуллеренов. Рассмотрены законы подобия, определяющие термодинамические характеристики кристаллов фуллерита, которым присуща плотная упаковка со структурой гранецентрированного куба и короткодействующим взаимодействием между молекулами. В обзоре частично использованы результаты, содержащиеся в одной из ранних обзорных статей одного из авторов [20].

2. Растворимость фуллеренов

2.1. Экспериментальные данные

Как уже упоминалось во введении, возможность эффективного выделения фуллеренов из фуллереносодержащей сажи, образующейся в результате термического распыления графита, обусловлена достаточно высокой (по сравнению с другими компонентами сажи) растворимостью фуллеренов во многих органических растворителях. Наиболее эффективный способ разделения фуллере-

нов основан на различиях сорбционной способности сорбентов по отношению к молекулам фуллеренов разного сорта, а также на различиях кинетики растворения этих молекул в ряде растворителей. В силу этих различий экстракция разных фуллеренов из сорбентов с помощью растворителя характеризуется различной эффективностью, причем при удачном выборе пары сорбент–растворитель время задержки экстракции одного типа молекул фуллерена по отношению к другому может исчисляться десятками минут. Принципы, лежащие в основе наиболее эффективных методов разделения и очистки фуллеренов, аналогичны тем, которые составляют основу жидкостной хроматографии.

В таблицах 1–3 приведены результаты измерения растворимости фуллеренов при разных температурах в различных растворителях. (Многие из этих данных суммированы в обзорной работе [21].) Как видно из представленных данных, растворимости фуллеренов различного сорта (C_{60} и C_{70}) имеют один порядок величины, однако могут в несколько раз отличаться друг от друга. На этом различии основан один из эффективных методов разделения фуллеренов. Фуллерены практически не растворимы в полярных растворителях типа спиртов, в ацетоне, тетрагидрофуране и т.п. Они слабо растворимы в алканах (ациклических предельных углеводородах) нормального строения (пентан, гексан, декан и др.), причем с ростом числа атомов углерода растворимость в алканах возрастает. Как показывает анализ, выполненный авторами [22], фуллерены лучше всего растворяются в таких растворителях, для которых величина удельной энтальпии испарения, отнесенной к объему молекулы растворителя, близка к соответствующему значению для молекулы фуллерена (примерно 100 кал см^{-3}). Эту особенность можно рассматривать как одно из количественных проявлений старинного эмпирического правила "подобное растворяется в подобном". Сложный характер поведения фуллеренов в растворах подтверждают, в частности, данные по растворимости C_{60} в декалине. Как видно из результатов этих измерений, растворимость фуллерена в нормальном декалине, представляющем собой смесь цис- и трансмодификаций в отношении 3:7, заметно

Таблица 1. Растворимость фуллерена C_{60} при комнатной температуре

Растворитель	Растворимость, мг мл ⁻¹
Неароматические углеводороды:	
<i>Нециклические:</i>	
н-пентан	0,005 [22]; 0,004 (303 К) [23]
н-гексан	0,043 [22]; 0,040 (303 К) [23]; 0,052 [7]
октан	0,025 (303 К) [23]
изооктан	0,026 (303 К) [23]
н-декан	0,071 [22]; 0,070 (303 К) [23]
додекан	0,091 (303 К) [23]
тетрадекан	0,126 (303 К) [23]
<i>Циклические:</i>	
циклопентан	0,002 [23]
циклогексан	0,036 [22]; 0,035 [24]; 0,051 (303 К) [23]
декалин (3:7 смесь цис и транс)	4,60 [22]
цисдекалин	2,20 [22]
трансдекалин	1,30 [22]
1, 5, 9-циклододекатриен	7,14 [25]

Таблица 1 (продолжение)

Растворитель	Растворимость, мг мл ⁻¹
<i>Циклические производные:</i>	
циклопентил бромид	0,41 [24]
циклогексил хлорид	0,53 [24]
циклогексил бромид	2,20 [24]
циклогексил йодид	8,06 [24]
(+ –)-транс-1, 2-дибромциклогексан	14,28 [25]
циклогексан	1,21 [25]
1-метил-1-циклогексан	1,03 [25]
метилциклогексан	0,17 [25]
1, 2-диметилциклогексан	0,13 [25]
(смесь цис и транс) этилциклогексан	0,25 [25]
<i>Галогенсодержащие алканы:</i>	
дихлорметан	0,26 [22]; 0,23 [24]; 0,25 (303 К) [23]
тетрахлорметан	0,32 [22]; 0,45 [26]
хлороформ	0,16 [22]; 0,17 [25]; 0,25 [26]
четырёххлористый углерод	0,32 [22]; 0,45 (303 К) [23]
дихлорэтан	0,36 [24]
бромформ	5,64 [24]
йодметан	0,13 [24]
бромхлорметан	0,75 [25]
бромэтан	0,07 [25]
йодэтан	0,28 [25]
фреон ТФ (дихлордифторэтан)	0,02 [22]
1, 1, 2-трихлортрифторэтан	0,01 [22]
1, 1, 2, 2-тетрахлорэтан	5,30 [22]
1, 2-дихлорэтан	0,08 [24]
1, 2-дихлорметан	0,50 [22]
1, 1, 1-трихлорэтан	0,15 [24]
1-хлорпропан	0,02 [25]
1-бромпропан	0,05 [24]
1-йодпропан	0,17 [24]
2-хлорпропан	0,01 [25]
2-бромпропан	0,03 [25]
2-йодпропан	0,11 [24]
1, 2-дихлорпропан	0,10 [24]
1, 3-дихлорпропан	0,12 [24]
(+ –)-1, 2-дибромпропан	0,35 [24]
1, 3-дибромпропан	0,40 [25]
1, 3-дийодпропан	2,77 [24]
1, 2, 3-трихлорпропан	0,64 [24]
1, 2, 3-трибромпропан	8,31 [24]
1-хлор-2-метилпропан	0,03 [24]
1-бром-2-метилпропан	0,09 [25]
1-йод-2-метилпропан	0,34 [24]
2-хлор-2-метилпропан	0,01 [25]
2-бром-2-метилпропан	0,06 [25]
2-йод-2-метилпропан	0,23 [25]
1, 2-дибромэтилен	1,84 [24]
трихлорэтилен	1,40 [22]
тетрахлорэтилен	1,20 [22]
1-хлор-2-метилпропан	0,21 [25]
<i>Галогенсодержащие алкины:</i>	
бромпропин	0,22 [25]
<i>Ароматические углеводороды:</i>	
бензол	1,70 [22]; 1,50 [27]; 0,88 [25]; 0,89 [28]; 1,44 (303 К) [23]
<i>Производные бензола:</i>	
толуол	2,80 [22]; 2,90 [27]; 0,54 [27]; 2,90 [29]; 2,15 (303 К) [23]
1, 2-диметилбензол	8,70 [27]; 7,35 [24]; 9,30 [29]
1, 3- диметилбензол	1,40 [27]; 2,83 [24]
1, 4- диметилбензол	5,90 [27]; 3,14 [24]
1, 2, 3-триметилбензол	4,70 [27]
1, 2, 4-триметилбензол	17,90 [27]
1, 3, 5-триметилбензол	1,50 [22]; 1,70 [27]; 1,00 (303 К) [27]
1, 2, 3, 4-тетраметилбензол	5,80 [27]

Таблица 1 (продолжение)

Растворитель	Растворимость, мг мл ⁻¹
1, 2, 3, 5-тетраметилбензол	20,80 [27]
этилбензол	2,60 [27]; 2,16 [24]
н-пропилбензол	1,50 [27]
изопропилбензол	1,20 [27]
н-бутилбензол	1,90 [27]
гексабутилбензол	1,10 [27]
трибутилбензол	0,90 [27]
тетрагидронафталин	16,00 [22]
<i>Галогенпроизводные:</i>	
фторбензол	0,59 [22]; 1,20 [27]
хлорбензол	7,00 [22]; 5,70 [27]
бромбензол	3,30 [22]; 2,80 [27]
йодбензол	2,10 [27]
1, 2-дихлорбензол	27,00 [22]; 24,60 [27]; 7,11 [30]
1, 2-дибромбензол	13,80 [27]
1, 3-дихлорбензол	2,40 [27]
1, 3-дибромбензол	13,80 [27]
1, 2, 4-трихлорбензол	8,50 [22]; 10,40 [27]; 4,85 [30]
<i>Другие производные:</i>	
о-креозол	0,01 [22]
бензонитрил	0,41 [22]
нитробензол	0,80 [22]
метоксибензол	5,60 [22]
бензальдегид	0,42 [24]
пентилизооктан	2,44 [24]
2-нитротолуол	2,43 [24]
3-нитротолуол	2,36 [24]
тиофенол	6,91 [25]
<i>Производные бензила:</i>	
бензилхлорид	2,46 [24]
бензилбромид	4,94 [24]
α , α , α -трихлортолуол	4,80 [24]
<i>Производные нафталина:</i>	
1-метилнафталин	33,00 [22]; 33,20 [27]
диметилнафталин	36,00 [22]
1-фенилнафталин	50,00 [22]
1-хлорнафталин	51,00 [22]
1-бром-2-метилнафталин	34,80 [27]
<i>Полярные растворители:</i>	
метиловый спирт	0,000 [27]; 0,000035 [31]
этиловый спирт	0,001 [22]; 0,0008 [31]
1-пропанол	0,0041 [31]
1-бутанол	0,094 [31]
1-пентанол	0,030 [31]
1-гексанол	0,042 [31]
1-октанол	0,047 [31]
нитрометан	0,000 [22]
нитроэтан	0,002 [22]
ацетон	0,001 [22]
ацетонитрил	0,000 [22]
акрилнитрил	0,0040 [25]
н-бутиламин	3,688 [30]
монометиловый эфир гликоля	0,032 [24]
N, N-диметилформамид	0,027
диоксан	0,041 (303 К) [23]
<i>Разные:</i>	
CS ₂	7,90 [22]; 7,70 [29]; 7,90 [23]; 5,16 (303 К) [23]
тетрагидрофуран	0,00 [22]; 0,06 [30]
тиофен	0,40 [27]; 0,24 [30]
тетрагидротиофен	0,03 [22]; 0,11 [30]
2-метилтиофен	6,80 [22]
N-метил-2-пирролидон	0,89 [22]
пиридин	0,89 [22]; 0,30 [27]
меситилол	1,5 [22]; 1,0 [26]
куинолин	7,20 [27]
<i>Неорганические растворители:</i>	
вода	1,3 $\times 10^{-11}$ [31]
кремния (IV) хлорид	0,09 [25]

Таблица 1 (продолжение)

Растворитель	Растворимость, мг мл ⁻¹
германия (IV) хлорид	0,50 [25]
гексахлордисилан	0,38 [25]
кремния (IV) бромид	0,74 (305 К) [25]
германия (IV) бромид	0,68 (305 К) [25]
tin (IV) бромид	0,17 (305 К) [25]

Таблица 2. Растворимость C₇₀ при комнатной температуре

Растворитель	Растворимость, мг мл ⁻¹
н-Пентан	0,002 [26]
н-Гексан	0,013 [26]
н-Декан	0,053 [26]
Додекан	0,098 [26]
Дихлорметан	0,08 [26]
Тетрахлорметан	0,12 [26]
Изопропанол	0,0021 [26]
Ацетон	0,0019 [26]
Бензол	1,3 [26]
Толуол	1,4 [26]
Ксилол	14,3 [29]
Меситилол	1,47 [26]
1,2-Дихлорбензол	36,2 [26]
Карбон-дисульфид	9,9 [26]

превышает соответствующие значения для каждой из форм в отдельности.

Результаты, представленные в табл. 1 – 3, позволяют сформулировать некоторые общие закономерности, определяющие растворимость фуллеренов в тех или иных растворителях. Прежде всего следует обратить внимание на чрезвычайно низкую растворимость фуллеренов в полярных растворителях. Это указывает на несущественную роль сольватационного механизма растворения, основанного на образовании долгоживущих комплексов (сольватов), которые представляют собой молекулу растворенного вещества, окруженную оболочкой из соответствующим образом ориентированных молекул растворителя. Наиболее высокой растворимостью фуллеренов характеризуются ароматические углеводороды и их производные, среди которых первые места занимают производные нафталина. Поскольку основу ароматических соединений составляет одно или несколько бензольных колец, структура которых весьма близка к правильным шестиугольникам, образующим поверхность молекулы фуллерена, данный результат вряд ли является случайным. Можно предположить, что высокая растворимость фуллеренов в соединениях, имеющих в своей структуре шестичленные углеродные кольца, обусловлена магнитным взаимодействием кольцевого тока, протекающего в молекуле растворителя, с соответствующим током в молекуле фуллерена. Удельная поверхностная энергия этого взаимодействия того же порядка, что и энергия взаимодействия между соседними молекулами фуллеренов в кристалле, поэтому тепловой эффект растворимости фуллеренов относительно невелик. Магнитное поле, вызванное внутримолекулярным кольцевым током в шестичленном фуллереновом кольце, ориентирует молекулу ароматического соединения таким образом, что ток внутри этой молекулы оказывается направленным навстречу току фуллеренового кольца. Энергия магнитного взаимодействия

Таблица 3. Растворимость фуллерена C₆₀ при различных температурах

Растворитель	Т, К	Растворимость	
		мг мл ⁻¹	мольная доля, 10 ⁴
н-Гексан	195		0,011 [7]
	238		0,03 [7]
	273		0,07 [7]
	283		0,12 [7]
	288		0,10 [7]
	298		0,09 [7]
	318		0,07 [7]
	338		0,07 [7]
	338,1		1,80 [28]
Толуол	298,1		0,80 [28]
	308,1		0,90 [28]
	328,1		1,20 [28]
	338,1		1,50 [28]
	233	0,75 [29]	
	243	0,96 [29]	
	248	1,30 [29]	
	253	1,50 [29]	
	258	1,90 [29]	
	263	2,50 [29]	
	268	3,20 [29]	
	273	4,00 [29]	
	278	3,90 [29]	
	283	3,70 [29]	
	293	3,30 [29]	
	298	2,90 [29]	
	303	2,70 [29]	
	313	2,30 [29]	
	323	2,20 [29]	
	333	1,90 [29]	
	343	1,80 [29]	
	353	1,50 [29]	
	195		0,14 [7]
	253		1,93 [7]
	258		2,79 [7]
	273		4,79 [7]
	278		4,93 [7]
	283		3,79 [7]
	288		3,93 [7]
	295		4,21 [7]
	298		4,07 [7]
	313		3,29 [7]
	353		1,57 [7]
	383		1,29 [7]
1,2-Диметилбензол	253	1,60 [29]	
	263	2,50 [29]	
	273	3,50 [29]	
	283	5,00 [29]	
	288	6,20 [29]	
	293	7,70 [29]	
	298	9,30 [29]	
	300,5	10,20 [29]	
	303	10,30 [29]	
	305,5	9,30 [29]	
	308	8,40 [29]	
	313	7,40 [29]	
	323	6,10 [29]	
1,2-Дихлорбензол	333	5,30 [29]	
	343	4,90 [29]	
	353	4,40 [29]	
	298,1		11,10 [30]
	308,1		13,40 [30]
	318,1		15,10 [30]
	328,1		17,80 [30]

этих токов определяет положительный тепловой эффект растворения молекулы фуллерена.

2.2. Температурная зависимость растворимости фуллеренов

Одна из наиболее интересных особенностей поведения фуллеренов в растворах связана с необычной температурной зависимостью их растворимости. Впервые такая зависимость была обнаружена в экспериментальной работе Руофа и др. [7], где растворимость C_{60} в гексане, толуоле и CS_2 измерялась в диапазоне температур 200–400 К. Результаты этих измерений представлены на рис. 1. Эти данные дополнены температурной зависимостью растворимости C_{60} в ксилоле, измеренной в работе [29]. Как видно, хотя абсолютные значения растворимости C_{60} в разных растворителях различаются в пределах двух порядков величины, относительный ход температурных зависимостей во всех случаях практически совпадает. Кроме того, обращает на себя внимание немонотонный характер температурной зависимости растворимости, которая достигает максимального значения при температуре около 280 К и заметно снижается при дальнейшем увеличении температуры. Интересно отметить, что немонотонная температурная зависимость растворимости присуща только C_{60} и не наблюдается для других фуллеренов. Так, представленные на рис. 2 температурные зависимости растворимости фуллерена C_{70} в толуоле, ксилоле и CS_2 [29], монотонно возрастают, что характерно для подавляющего большинства пар растворитель – растворенное вещество. Такое фундаментальное различие в температурных зависимостях растворимости близких по структуре молекул указывает на сложный характер явления растворимости фуллеренов и, в частности, на возможность существования нескольких различных конкурирующих механизмов растворимости фуллеренов. Можно предположить, что для разных типов фуллеренов преобладают различные меха-

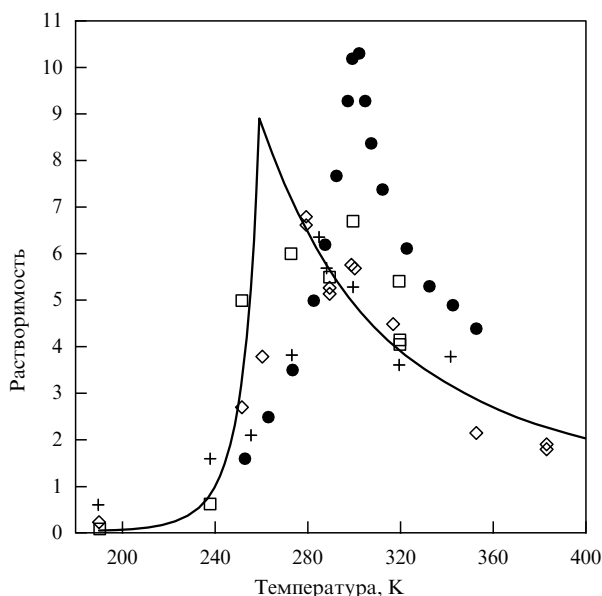


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости фуллерена C_{60} : + — в гексане (умножено на 55), □ — в толуоле (умножено на 1,4), ◇ — в CS_2 (молярная доля), • — в ксилоле (мг/мл). Сплошной линией представлены результаты расчета в рамках каплевой модели.

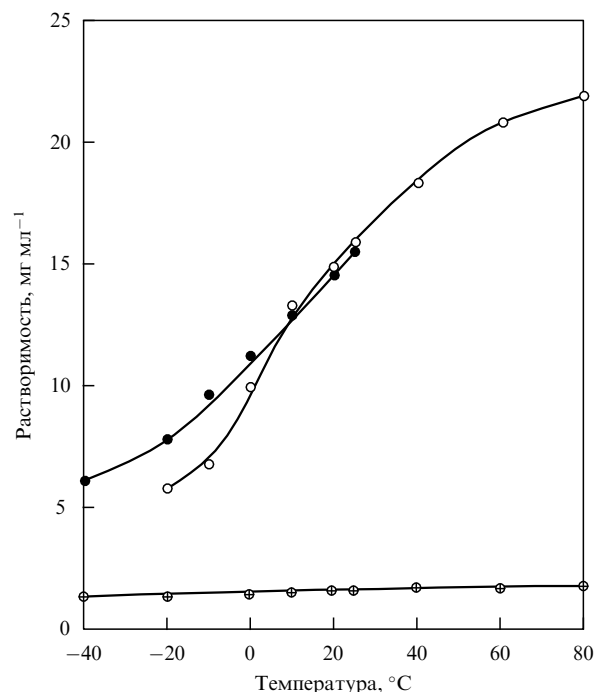


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости фуллерена C_{70} в толуоле (⊕), ксилоле (◇) и CS_2 (•).

низмы растворимости, что, в свою очередь, отражается на форме температурной зависимости.

2.3. Кластерная природа растворимости фуллеренов

Один из механизмов растворимости, объясняющий наблюдаемые экспериментально различия в температурных зависимостях растворимости для разных типов фуллеренов, связан с возможностью образования в растворе кластеров, состоящих из нескольких молекул фуллеренов [11]. Явление агрегации фуллеренов в растворе изменяет их термодинамические параметры (свободную энергию, химический потенциал и др.), что, естественно, смещает фазовое равновесие и изменяет растворимость. При этом наблюдаемое экспериментально снижение растворимости C_{60} с ростом температуры может трактоваться как результат термического распада кластеров, который сопровождается увеличением энергии взаимодействия молекул фуллеренов с молекулами растворителя и соответственно смещением фазового равновесия в направлении твердой фазы. Термодинамический подход к описанию явления растворимости фуллеренов с учетом образования кластеров развит в работах [11, 12, 16]. В основу этого подхода положена каплевая модель кластера, справедливая при условиях, когда характерное значение числа молекул фуллерена в кластере $n \gg 1$. Как следует из анализа экспериментальных данных, в ситуации, когда реализуется немонотонная температурная зависимость растворимости фуллеренов, данное условие неплохо выполняется.

Поставим задачу об установлении температурной зависимости растворимости фуллеренов с учетом возможности образования кластеров, состоящих из нескольких фуллеренов. В соответствии с общими принципами термодинамики в насыщенном растворе фуллерена значения химического потенциала в расчете на одну молекулу фуллерена для молекул растворенного веще-

ства и кристалла, находящегося в равновесии с раствором, равны друг другу. Это равенство справедливо не только для изолированных молекул, находящихся в растворе, но также и для кластеров, состоящих из нескольких молекул фуллерена. Согласно капельной модели кластера свободная энергия кластера в растворе складывается из двух частей: объемной, значение которой пропорционально числу молекул n в кластере, и поверхностной, пропорциональной $n^{2/3}$ [32, 33]. Это соответствует предположению, что кластеры, состоящие из $n \gg 1$ частиц, имеют форму сферической капли, и позволяет представить энергию Гиббса G_n для кластера размером n в виде следующей суммы:

$$G_n = G_1 n - G_2 n^{2/3}, \quad (1)$$

где параметры G_1 и G_2 отражают вклад молекул, находящихся в объеме и на поверхности кластера, в энергию Гиббса. Химический потенциал кластера размером n в растворе определяется выражением

$$\mu_n = G_n + T \ln C_n, \quad (2)$$

где T — температура. Отсюда с учетом соотношения (1) получаем

$$\mu_n = G_1 n - G_2 n^{2/3} + T \ln C_n, \quad (3)$$

где параметры G_1 и G_2 выражены в единицах измерения температуры.

Функция распределения кластеров по размерам в насыщенном растворе фуллеренов определяется условием равновесия кластеров определенного размера с твердой фазой, что соответствует равенству значений химического потенциала (в расчете на одну молекулу) для молекул, входящих в состав кластеров любого размера, и в кристалле. Это приводит к следующему выражению для функции распределения кластеров в насыщенном растворе по размерам [11]:

$$f(n) = g_n \exp \left(\frac{-An + Bn^{2/3}}{T} \right), \quad (4)$$

где параметр A — равновесная разность энергий взаимодействия со своим окружением (в расчете на одну молекулу) для молекулы фуллерена, находящейся в объеме кластера и в твердой фазе, B — аналогичная разность для молекулы, находящейся на поверхности кластера, g_n — статистический вес кластера размером n , который, вообще говоря, может зависеть как от температуры, так и от размера кластера n . Однако, как это обычно принято в статистической физике, мы будем в дальнейшем пренебрегать этой зависимостью по сравнению с более сильной экспоненциальной зависимостью в (4). Данная форма представления функции распределения кластеров по размерам (4) основана на структурных особенностях молекул фуллеренов. По существу, фуллерен представляет собой однородную поверхностную структуру, которая, в отличие от молекул плоской или продолговатой формы, взаимодействует со своим окружением практически независимо от ориентации. Большое число однородных элементов поверхности фуллерена позволяет выразить энергию взаимодействия этой молекулы с молекулами растворителя, имеющими зна-

чительно меньший размер, в виде произведения удельной поверхностной энергии взаимодействия на площадь поверхности молекулы. Эта особенность структуры фуллеренов может быть использована также при описании взаимодействия составленных из фуллеренов кластеров с растворителем. Такое взаимодействие также имеет чисто поверхностный характер, и, поскольку энергия взаимодействия молекул фуллеренов друг с другом как в кластере, так и в твердом теле относительно невелика по сравнению с энергией связи атомов углерода в молекуле фуллерена, можно считать, что удельная поверхностная энергия взаимодействия молекул фуллеренов друг с другом и с молекулами растворителя слабо чувствительна к взаимной ориентации молекул фуллеренов в кластере.

Параметры A и B могут иметь произвольные знаки, однако из условия нормировки функции распределения (4), которое записывается в очевидной форме

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n)n = C, \quad (5)$$

следует, что $A > 0$. Здесь C — растворимость, выраженная в относительных единицах. В силу условия $n \gg 1$ нормировочное соотношение (5) можно заменить интегралом

$$C = \bar{g}_n \int_{n=1}^{\infty} n \exp \left(\frac{-An + Bn^{2/3}}{T} \right) dn. \quad (6)$$

Здесь параметр $\bar{g}_n$ — статистический вес кластера, усредненный по области значений n , вносящей основной вклад в интеграл (6). Этот параметр, который учитывает энтропийный фактор и определяет абсолютное значение растворимости, зависит от конкретного растворителя.

Проанализируем возможность использования найденных выше выражений (4)–(6) для описания представленных на рис. 1 температурных зависимостей растворимости фуллеренов в неполярных растворителях, наблюдавшихся в [7]. Легко убедиться в том, что роль кластеров в растворе существенна только при $B > 0$ [11]. В самом деле, продифференцировав выражение (6) по температуре, найдем, что немонотонная температурная зависимость растворимости реализуется при условиях $A > 0$, $B > 0$, причем эта зависимость имеет один экстремум (минимум), в котором вторая производная растворимости по температуре положительна. Отсюда следует, что учета возможности образования фуллереновых кластеров недостаточно для описания наблюдаемой экспериментально немонотонной температурной зависимости растворимости фуллеренов, которая имеет максимум в диапазоне температур 260–280 К.

Численные значения параметров A и B , характеризующих энергию взаимодействия молекул фуллеренов между собой и с растворителем в кластере и в кристалле, могут быть найдены путем сравнения рассчитанной на основе капельной модели температурной зависимости растворимости фуллеренов в некоторых органических растворителях с экспериментальными данными. Значения параметров A и B , вообще говоря, зависят от типа растворителя. Однако учитывая подобие температурных зависимостей растворимости фуллеренов в гексане, толуоле и CS_2 , обнаруженное в [7], можно считать значения этих параметров для указанных растворителей

близкими. Численное согласование температурной зависимости растворимости фуллеренов, рассчитанной по формуле (5), с экспериментальными данными [7], представленными на рис. 1 и относящимися к падающей ветви температурной зависимости растворимости, дает следующие значения параметров: $A = 320$ К, $B = 970$ К для температур выше температуры фазового перехода ориентационного разупорядочивания в кристалле C_{60} ($T_c \approx 260$ К).

Для описания возрастающего участка температурной зависимости растворимости фуллеренов в области низких температур ($T < T_c$) необходимо учитывать фазовый переход ориентационного разупорядочивания, который происходит в кристалле C_{60} при $T \approx 260$ К [34, 35]. В результате этого перехода простая кубическая решетка (sc) в низкотемпературном кристалле C_{60} сменяется решеткой гранцентрированного куба (fcc), характеризующейся плотной упаковкой. Кроме того, при этом "размораживается" вращение молекул фуллеренов вокруг своей оси. Как показывают результаты экспериментальных исследований [34, 35], рассматриваемый переход эндотермический, относится к фазовым переходам первого рода и характеризуется теплотой перехода $\Delta h = 850$ К. Вызванное фазовым переходом изменение энергии Гиббса для твердой фазы приводит к соответствующему изменению значения параметра A , определяющего вид функции распределения кластеров по размерам (4). Это, в свою очередь, существенно меняет вид функции распределения и, как следствие, отражается на характере температурной зависимости растворимости фуллеренов в области температур ниже и выше критической. В самом деле, при $T < T_c$ параметр

$$A_{sc} = A_{fcc} + \Delta h, \quad (7)$$

где A_{sc} , A_{fcc} — значения параметра A при температурах ниже (simple cube) и выше (face centered cube) критической температуры фазового перехода. Более высокое значение параметра A при низких температурах ($T < T_c$) означает, что в данной области температур функция распределения кластеров по размерам (4) спадает с номером n существенно более резко, чем при $T > T_c$. Максимум этой функции при низких температурах соответствует значениям $n \approx 1$, так что роль кластеров в растворе при $T < T_c$ малосущественна. Тем самым качественно объясняется растущий характер температурной зависимости растворимости в области низких температур.

Температурная зависимость растворимости фуллеренов в низкотемпературной области вычислялась в [11, 12, 16] с использованием установленного выше вида функции распределения кластеров по размерам (4), где значение параметра A было изменено в соответствии с соотношением (6). Найденная таким образом зависимость, считая с зависимостью, полученной ранее для высокотемпературной области, сравнивается на рис. 1 с результатами эксперимента [7]. Как видно, хорошее совпадение измеренных и рассчитанных зависимостей $C(T)$ в низкотемпературной области достигается только в результате использования точного соотношения (7) и без каких-либо дополнительных предположений относительно значений параметров A и B . Некоторое отличие температуры, при которой достигается максимальное значение растворимости (~ 270 К), от критической температуры фазового перехода $T_c \approx 260$ К можно

объяснить тем, что в действительности фазовый переход происходит не в одной точке, а в некоторой, достаточно широкой области температур $\Delta T \approx 20-40$ К [34, 35]. В этой переходной области температур имеет место сосуществование фаз, которое не учитывалось при проведении описанных выше расчетов.

Применимость используемой в данном подходе капельной модели кластера определяется средним числом $\bar{n}$ молекул фуллерена, приходящихся на один кластер. На рисунке 3 представлена функция распределения кластеров по размерам n , вычисленная на основании выражения (4) с использованием указанных выше значений параметров A и B для насыщенного раствора C_{60} в CS_2 при различных температурах. Значение указанного параметра монотонно возрастает с температурой от $\bar{n} = 3$ при $T = 190$ К до $\bar{n} = 11$ при $T = 260$ К. Дальнейшее увеличение температуры до 380 К практически не изменяет значение $\bar{n}$. Таким образом, в области температур, соответствующей максимальной растворимости фуллеренов, удовлетворяется условие $n \gg 1$, что оправдывает применимость капельной модели и подтверждает сформулированное выше предположение о влиянии агрегации на температурную зависимость растворимости фуллеренов.

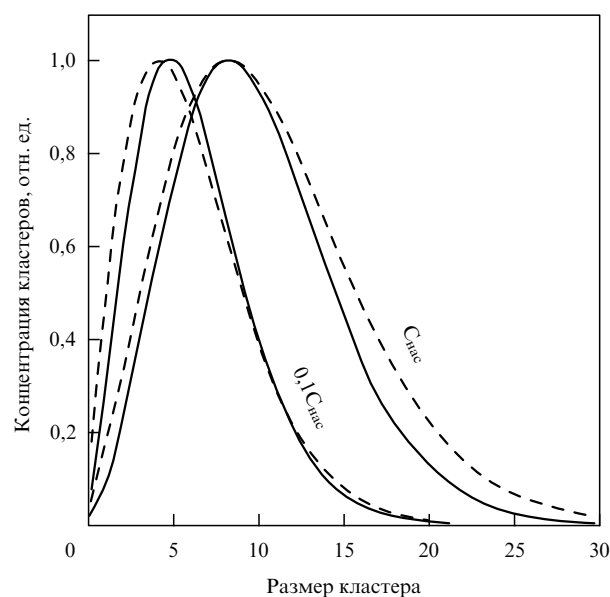


Рис. 3. Функции распределения кластеров по размерам в растворе фуллерена C_{60} в CS_2 , вычисленные в рамках капельной модели кластера для различных концентраций при температуре раствора $T = 280$ К (—) и 380 К (---).

Таким образом, предположение о кластерной природе растворимости фуллеренов, которое следует из анализа результатов экспериментов [7–9, 13, 14, 22, 36], выполненных в последние годы, позволяет дать количественное описание немонотонной температурной зависимости растворимости C_{60} в различных растворителях, которая наблюдалась в [7]. Спад растворимости наблюдается в той области изменения температуры, где термодинамически выгодно существование в растворе кластеров, состоящих из большого числа молекул фуллеренов. Этот спад можно трактовать как результат термического разрушения наиболее крупных кластеров с ростом тем-

пературы. Дальнейшее повышение температуры, естественно, должно было бы привести к росту растворимости, однако, как следует из результатов расчетов, при найденных выше значениях параметров A и B минимум растворимости достигается при $T \approx 4000$ К, когда уже не существует ни растворителя, ни фуллеренов. При низких температурах ($T < 260$ К) роль кластеров малосущественна, что связано с другой кристаллической структурой фуллерена в твердой фазе, которая характеризуется более высоким значением энергии взаимодействия молекул фуллеренов с их окружением.

Следует обратить внимание на существенное различие в температурных зависимостях растворимости фуллеренов C_{60} и C_{70} . В отличие от рассмотренного выше случая C_{60} , растворимость C_{70} монотонно возрастает с повышением температуры во всей области температур, где проводились измерения. Это можно интерпретировать как следствие более высокого значения разности энергий взаимодействия молекулы фуллерена C_{70} со своим окружением в растворе и в твердой фазе по сравнению с соответствующей разностью для C_{60} . В самом деле, с одной стороны, различие в значениях энергии взаимодействия молекул C_{60} и C_{70} с окружающими их молекулами растворителя, грубо говоря, пропорционально различию площадей поверхности этих молекул. С другой стороны, указанные молекулы образуют примерно одинаковые кристаллические структуры в соответствующих фуллеритах. Тем самым разность энергий взаимодействия молекулы фуллерена со своим окружением в растворе и в кристалле в случае C_{70} должна быть выше, чем в случае C_{60} . Такая ситуация не благоприятствует образованию кластеров, составленных из нескольких молекул фуллеренов, в растворе C_{70} , что согласуется с ростом температурной зависимости растворимости C_{70} . Указанная разность тем больше, чем выше растворимость фуллерена в данном растворителе, поэтому можно предположить, что для растворителей, растворяющих C_{70} слабее, чем представленные на рис. 2 толуол, ксилол и CS_2 , роль агрегатов должна возрастать. Экспериментальные данные, подтверждающие это предположение, приведены ниже.

2.4. Теплота растворимости фуллерена C_{60}

Отмеченная выше тенденция к образованию кластеров фуллеренами, находящимися в растворе, отражается на значениях параметров, которые определяют их свойства в рассматриваемых условиях. Так, зависимость функции распределения кластеров по размерам от концентрации и температуры раствора приводит к соответствующим концентрационным и температурным зависимостям термодинамических и кинетических параметров, характеризующих поведение фуллеренов в растворах. В частности, в данном разделе показано, что это явление приводит к концентрационной и температурной зависимости теплоты растворимости фуллеренов.

Пользуясь развитым выше подходом, установим вид функции распределения кластеров по размерам в ненасыщенном растворе. В этом случае твердая фаза отсутствует, так что функция распределения определяется условием равновесия между кластерами разного размера в растворе. Используя рассмотренное выражение для химического потенциала кластера в растворе, можем получить выражение для функции распределения кластеров по размерам в ненасыщенном растворе фуллеренов в

зависимости от концентрации раствора [37]

$$f(C)_n = \lambda^n \exp\left(\frac{-An + Bn^{2/3}}{T}\right). \quad (8)$$

Здесь параметры A и B определены выше, а параметр λ зависит от концентрации раствора и дается нормировочным соотношением

$$C = C_0 \int_{n=1}^{\infty} n \lambda^n \exp\left(\frac{-An + Bn^{2/3}}{T}\right) dn. \quad (9)$$

Множитель C_0 определяет абсолютное значение концентрации раствора и находится из требования равенства при соответствующих условиях концентрации, определяемой выражением (7), концентрации насыщения, определяемой выражением (5). Функции распределения кластеров по размерам в растворе фуллерена C_{60} , вычисленные на основе выражений (6), (7) при различных концентрациях и температурах, представлены на рис. 3 и 4, из которых видно, что средний размер кластера в растворе фуллеренов медленно убывает по мере уменьшения концентрации раствора, причем снижение концентрации на два порядка по сравнению с насыщенным значением еще не приводит к нарушению условия применимости капельной модели $n \gg 1$ для описания поведения кластеров в растворе. При концентрации раствора, на три порядка меньшей насыщенного значения, кластеры практически не образуются и в растворе присутствуют только изолированные молекулы фуллерена.

Вид температурной зависимости растворимости фуллеренов в рассматриваемых растворителях указывает на существование температурной и концентрационной зависимости теплового эффекта растворения фуллеренов в данных растворителях. На это указывают также представленные на рис. 3, 4 концентрационная и температурная зависимости функций распределения кластеров фуллеренов в растворах по размерам. Наличие концентрационной зависимости теплового эффекта растворимо-

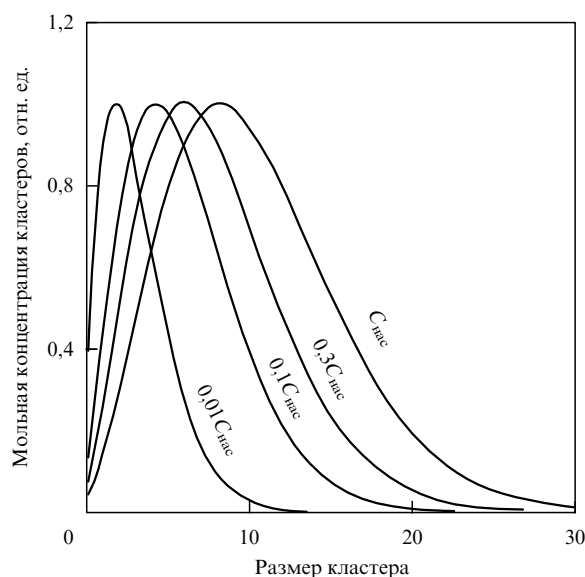


Рис. 4. Концентрационная зависимость функции распределения кластеров по размерам в растворе фуллерена C_{60} , вычисленная в рамках капельной модели кластера при $T = 350$ К.

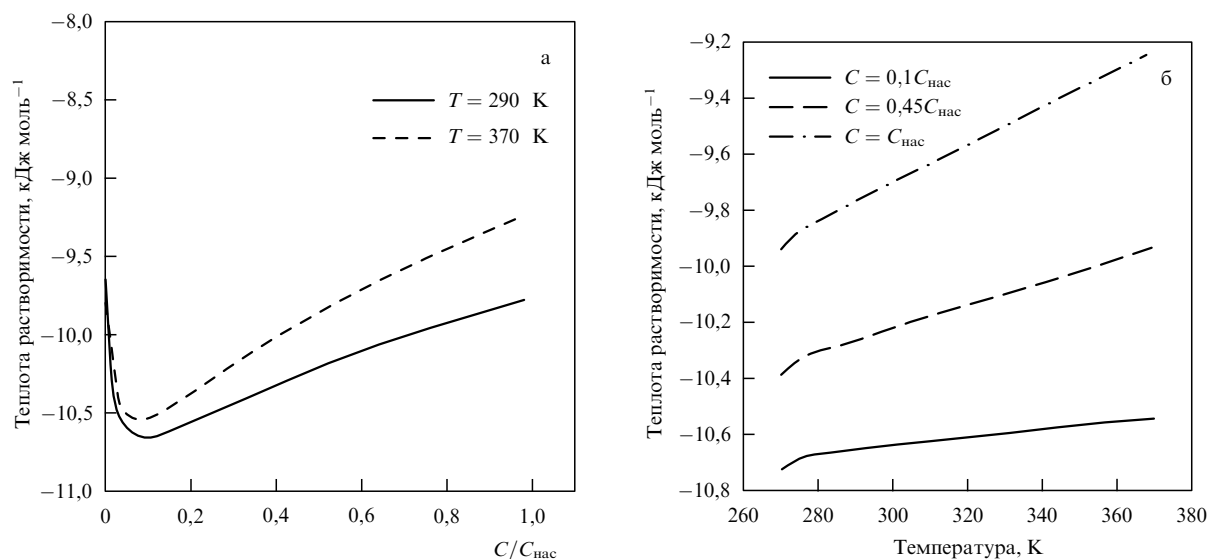


Рис. 5. Концентрационная (а) и температурная (б) зависимости теплового эффекта растворения фуллеренов в толуоле, бензоле, CS_2 , рассчитанные на основе капельной модели с помощью выражения (11).

сти может объяснить наблюдаемое расхождение в экспериментальных данных по измерению теплового эффекта растворения фуллеренов [38–40].

В рамках изложенной выше капельной модели кластера в растворе фуллеренов энергия образования кластера, состоящего из n молекул фуллеренов, определяется выражением

$$E_n = n(An - Bn^{2/3}), \quad (10)$$

где константы A и B определены выше. Учитывая функцию распределения кластеров в растворе по размерам, получаем выражение для теплового эффекта растворения фуллеренов в расчете на моль растворенного вещества:

$$H = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} E_n f_n(C)}{\sum_{n=1}^{\infty} n f_n(C)} N_a = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n(An - Bn^{2/3}) \lambda^n \exp [(-An + Bn^{2/3})/T]}{\sum_{n=1}^{\infty} n \lambda^n \exp [(-An + Bn^{2/3})/T]} N_a, \quad (11)$$

где константа λ определяется полной концентрацией образовавшегося раствора с помощью нормировочного соотношения (9). Результаты расчета концентрационной и температурной зависимости теплового эффекта растворения фуллеренов в толуоле, бензоле и CS_2 представлены на рис. 5.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что образование кластеров в растворе существенно изменяет тепловой эффект растворения фуллеренов. Так, при образовании раствора, содержащего только изолированные молекулы фуллеренов (концентрация раствора меньше 0,1 % насыщенной), тепловой эффект растворения составляет $-5,6$ кДж моль $^{-1}$, а для раствора с концентрацией 15 % насыщенной (средний размер кластеров в растворе равен семи) теплота растворимости составляет $-10,6$ кДж моль $^{-1}$. Такой резкой зависимостью теплового эффекта растворения фуллеренов от концентрации раствора объясняется, по всей видимости, расхождение между экспериментальными данными по

измерению теплового эффекта растворения фуллеренов [38–40].

Как следует из представленных данных, образование кластеров в растворах фуллеренов оказывает существенное влияние на тепловой эффект растворения фуллеренов и приводит к зависимости теплоты растворения от температуры и концентрации раствора. Данный эффект должен учитываться при измерении теплового эффекта растворения фуллеренов и веществ, образующих агрегаты в растворах. Кроме того, наличие зависимости теплоты растворимости вещества от концентрации раствора может служить доказательством кластерной природы растворимости данного вещества.

3. Явления переноса в растворах фуллеренов

3.1. Диффузия фуллеренов в растворах

Коэффициент диффузии. Важным параметром, характеризующим поведение фуллеренов в растворе, является коэффициент диффузии. Он определяет оптимальные условия кристаллизации фуллеренов в растворах, а также возможность их сепарации и очистки. Результаты измерения коэффициента диффузии C_{60} и C_{70} в некоторых растворителях представлены в табл. 4. Интересно сравнить эти данные с результатом простой оценки, которую можно получить на основании формулы Стокса–Эйнштейна, описывающей диффузию сферической частицы в вязкой жидкости:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_s}. \quad (12)$$

Здесь T — температура, r_s — радиус диффундирующей частицы, η — динамическая вязкость растворителя. Условие применимости указанного выражения сводится к требованию малости числа Рейнольдса для диффундирующей частицы:

$$\text{Re} = \frac{\bar{r}_s \bar{v} \rho}{\eta} \ll 1, \quad (13)$$

Таблица 4. Коэффициент диффузии фуллеренов в растворах

Растворитель	Коэффициент диффузии, $10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	T , К	r_s , Å	Литература
Фуллерен C_{60}				
Хлорбензол	$3,7 \pm 0,7$	295	7,4	[41]
1,2-Дихлорбензол	$1,1 \pm 0,2$	295	7,7	[41]
Пиридин	$3,1 \pm 0,6$	295	7,1	[41]
Пиридин/ацетонитрил (9/1)	$3,4 \pm 0,7$	295	7,5	[41]
Пиридин/ ацетонитрил (8/2)	$3,8 \pm 0,7$	295	7,4	[41]
Пиридин/ ацетонитрил (6/4)	$4,1 \pm 0,8$	295	8,3	[41]
Пиридин/ ацетонитрил (4/6)	$5,1 \pm 1,0$	295	8,2	[41]
Бензонитрил	$1,4 \pm 0,3$	295	12,4	[41]
Дихлорметан	$4,4 \pm 0,9$	295	11,1	[41]
Тетрагидрофуран	$1,6 \pm 0,3$	295	25,0	[41]
Бензол	9,1	298		[42]
CS_2	18,5	298		[42]
Фуллерен C_{70}				
CS_2	16,6	298		[42]
Бензол	$8,3 \pm 7$	298		[43]

где $\bar{v} \approx T/m$ — характерная тепловая скорость частицы, m — ее масса, ρ — плотность растворителя. Учитывая очевидную связь между массой частицы и ее радиусом, получаем, что указанное условие сводится к ограничению снизу, накладываемому на радиус диффундирующей частицы:

$$r_s \gg \frac{T\rho^2}{\eta^2\rho_p}, \quad (13a)$$

где ρ_p — плотность частицы. Используя характерные значения вязкости типичных органических растворителей $\eta \sim (1-3) \times 10^{-3} \text{ Н с м}^{-2}$, получаем, что данное условие сводится к заведомо выполнимому требованию $r_s \gg 10^{-10} \text{ см}$.

Значения r_s , восстановленные на основании выражения (12) из экспериментальных данных для коэффициента диффузии фуллеренов в различных растворителях, приведены в предпоследнем столбце табл. 4. Как видно, указанные значения существенно превышают истинный радиус молекулы C_{60} , равный 0,35 нм. Кроме того, бросается в глаза различие в значениях радиуса r_s , восстановленных для разных растворителей. Это различие можно объяснить агрегацией фуллеренов в растворах, подробно рассмотренной выше. По-видимому, данное явление имеет универсальный характер. При этом из представленных в таблице данных следует значительное различие характерного размера кластера фуллеренов в разных растворителях.

Концентрационная зависимость коэффициента диффузии фуллеренов в растворах. Существование фуллеренов в растворах в виде кластеров, средний размер которых зависит от концентрации раствора, наводит на мысль о зависимости коэффициента диффузии фуллеренов в растворе от их концентрации [37]. В самом деле, при малой концентрации раствора кластеры почти не образуются и коэффициент диффузии определяется соответствующим значением для единичной молекулы фуллерена. С ростом концентрации фуллеренов в растворе растет средний размер кластера, а следовательно, в соответствии с выражением (12) падает коэффициент диффузии фуллерена.

Вычислим зависимость коэффициента диффузии фуллерена C_{60} в растворах от концентрации с учетом образования кластеров. При этом воспользуемся результатами развитого выше подхода к установлению функции распределения кластеров по размерам [11, 12, 16, 37]. Согласно этому подходу в насыщенном растворе функция распределения кластеров по размерам дается выражением (4), а в ненасыщенном она выражается соотношением (8). Используем для определения коэффициента диффузии фуллерена в растворе D стандартный подход, согласно которому

$$J = -D\nabla C. \quad (14)$$

Здесь J — поток вещества в растворе при наличии градиента концентрации. Учитывая кластерную природу растворимости фуллеренов, представим выражение (14) в виде суммы

$$J = \sum_n J_n = - \sum_n D_n \nabla C_n n, \quad (15)$$

где J_n , D_n , C_n — парциальные значения потока, коэффициента диффузии и концентрации n -го кластера соответственно.

Связь между коэффициентом диффузии D_n кластера с числом частиц n и его радиусом r_n выразим исходя из капельной модели кластера с помощью выражения Смолуховского — Стокса — Эйнштейна (12) и очевидного соотношения

$$r_n = \left(\frac{3Mn}{4\pi\rho} \right)^{1/3}, \quad (16)$$

где M — масса молекулы фуллерена, ρ — плотность кластера. Комбинируя соотношения (14)–(16) и используя найденное выше выражение (8) для функции распределения кластеров по размерам, получаем выражение для коэффициента диффузии фуллерена с учетом возможности образования кластеров:

$$D = D_0 \frac{\int_{n=1}^{\infty} n^{5/3} \lambda^{n-1} \exp [(-An + Bn^{2/3})/T] dn}{\int_{n=1}^{\infty} n^2 \lambda^{n-1} \exp [(-An + Bn^{2/3})/T] dn}. \quad (17)$$

Здесь D_0 — коэффициент диффузии изолированной молекулы фуллера в растворе. Концентрационная зависимость функции распределения кластеров по размерам указывает на существенную зависимость коэффициента диффузии фуллера в растворе от его концентрации. Результаты расчета такой зависимости, выполненного на основании выражения (17), представлены на рис. 6. Как видно, образование кластеров в растворе, близком к насыщению, приводит к снижению коэффициента диффузии примерно на 30 % по сравнению с соответствующим значением D_0 для отдельной молекулы.

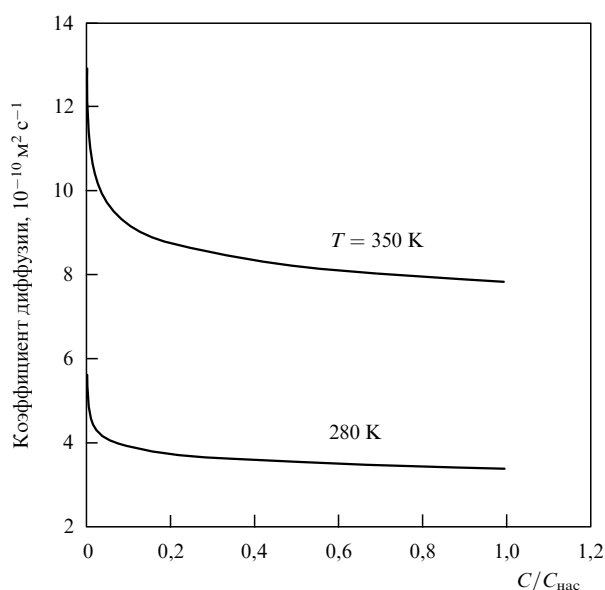


Рис. 6. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии фуллера C_{60} в толуоле.

Диффузионное разделение фуллеренов в растворе. Наличие концентрационной зависимости коэффициента диффузии фуллеренов в растворе заметно усложняет их кинетическое поведение. В частности, если в растворе присутствует смесь молекул фуллеренов разного сорта, то характер диффузии каждого типа молекул в существенной степени зависит от того, образуют ли эти молекулы кластеры в растворе. Наиболее типична для практики ситуация, когда в растворе имеется фуллерен определенного сорта с малой примесью молекул фуллера другого сорта (например, C_{60} с малой примесью C_{70} или высших фуллеренов). В этом случае молекулы, составляющие малую примесь к основному веществу, практически не образуют кластеров и характеризуются коэффициентом диффузии, присущим изолированным молекулам. Молекулы основного вещества, концентрация которых близка к насыщенной, склонны к агрегации, причем в соответствии с результатами, полученными выше, характеризующий это вещество коэффициент диффузии превышает соответствующее значение для изолированной молекулы и обладает падающей концентрационной зависимостью.

Различие коэффициентов диффузии молекул фуллеренов разного сорта, основанное на различии их концентраций, наводит на мысль о возможности развития диффузионных методов обогащения, разделения и

очистки фуллеренов. Проанализируем эту возможность для раствора, содержащего фуллерены двух сортов с сильно различающимися концентрациями. В этом случае фуллерен, представляющий собой малую примесь в растворе и потому не образующий кластеров, должен иметь более высокий коэффициент диффузии, чем фуллерен, концентрация которого близка к насыщенной и который присутствует в растворе в форме крупных кластеров.

Рассмотрим одномерную нестационарную задачу о диффузии фуллеренов в растворе с учетом установленной выше концентрационной зависимости коэффициента диффузии [44]. Будем считать, что источником фуллеренов служит плоский слой твердого материала, представляющего собой смесь фуллеренов двух сортов, в которой преобладают молекулы фуллера определенного сорта, а молекулы другого сорта составляют небольшую примесь. В этом случае, как следует из результатов представленных выше, можно считать, что молекулы малой примеси практически не образуют кластеров и характеризуются значением коэффициента диффузии D_0 , присущим единичной молекуле. Коэффициент диффузии молекул фуллера преобладающего сорта зависит от концентрации и в силу возможности образования кластеров в растворе меньше коэффициента диффузии изолированных молекул. Уравнения диффузии для фуллеренов преобладающего сорта (концентрация C_1) и малой примеси (концентрация C_2) имеют стандартный вид:

$$\frac{d}{dx} D_1(C_1) \frac{dC_1}{dx} + \frac{dC_1}{dt} = 0, \quad (18)$$

$$D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + \frac{\partial C_2}{\partial t} = 0. \quad (19)$$

Здесь D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии для первого и второго компонента соответственно. Уравнения (18), (19) имеют автомодельные решения, зависящие от единой переменной $x/\sqrt{t}$, однако в случае концентрационной зависимости коэффициента диффузии это решение требует численных расчетов. Уравнение (18) решалось с начальными условиями

$$C_1(x=0, t=0) = C_1^*, \quad C_1(t=0) = 0, \quad C_1(x=\infty) = 0, \quad (20)$$

которые соответствуют одномерной диффузии из мгновенно "включенного" плоского источника. Здесь C_1^* — насыщенная концентрация фуллера в растворе. Решение уравнения (19) с начальными условиями

$$C_2(x=0, t=0) = C_2^0, \quad C_2(t=0) = 0, \quad C_2(x=\infty) = 0 \quad (21)$$

при $C_2^0 \ll C_1^*$ хорошо известно:

$$C_2 = \frac{K}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (22)$$

где K — нормировочная постоянная.

На рисунке 7 решения уравнений (18), (19) представлены в виде пространственных зависимостей коэффициента обогащения фуллеренов η , определяемого обычным способом:

$$\eta = \frac{C_2(x, t) C_1(x=0, t=0)}{C_1(x, t) C_2(x=0, t=0)}. \quad (23)$$

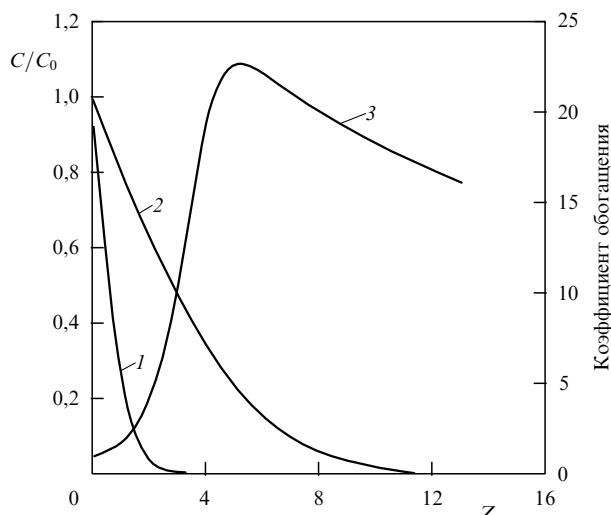


Рис. 7. Зависимости относительных концентраций фуллерена C_{60} (1) и малой добавки высшего фуллерена (2), диффундирующих в растворе толуола, а также коэффициента обогащения (3) от автомодельной переменной $Z = X/(D_0 t)^{1/2}$ при $T = 303$ К.

При расчетах пренебрегалось несущественным различием значений коэффициентов диффузии изолированных молекул фуллеренов разного сорта, обусловленным некоторым различием их размеров. Это различие составляет несколько процентов, что, безусловно, не выходит за пределы точности используемой в работе капельной модели кластера.

Как видно из результатов выполненных расчетов, коэффициент обогащения фуллеренов в растворе на некотором расстоянии от источника x^* , зависящем от времени, принимает максимальное значение η_m . При этом в силу автомодельного характера решений уравнений (18), (19) величина η_m от времени не зависит и равна примерно 20.

Полученные результаты позволяют представить себе возможные схемы диффузионного обогащения фуллеренов в растворе. При этом целесообразно использовать богатый опыт, накопленный при развитии технологии разделения изотопов [45, 46]. Рассмотрим вначале схему, основанную на нестационарной диффузии. Сосуд, заполненный растворителем, разделен на две половины пористой перегородкой, не препятствующей диффузионному движению растворенных молекул, но затрудняющей конвективное перемешивание раствора в двух частях сосуда. На дне одной из частей сосуда помещается твердый материал фуллерена (например, C_{60}) с малой примесью высшего фуллерена. Благодаря различию коэффициентов диффузии молекул фуллеренов разного сорта во вторую часть сосуда будет попадать смесь фуллеренов, сильно обогащенная относительно содержания малой примеси. По прошествии времени, соответствующего максимальному значению коэффициента обогащения при данной геометрии системы, вторая часть сосуда, содержащая обогащенный по малой примеси раствор, быстро опустошается. Тем самым происходит обогащение экстракта фуллерена относительно малой примеси в режиме однократного действия.

Более удобной в практическом отношении может оказаться схема диффузионного обогащения фуллеренов в стационарном режиме. В этом случае элементар-

ная разделительная ячейка также состоит из двух объемов с пористой перегородкой между ними. Через одну часть ячейки медленно прокачивается исходный раствор, содержащий молекулы фуллеренов двух сортов. Через другую часть ячейки во встречном направлении прокачивается чистый растворитель. В результате диффузии сквозь пористую перегородку раствор во второй части ячейки обогащается относительно малой примеси. При этом максимальный коэффициент обогащения соответствует отношению коэффициентов диффузии для двух компонентов раствора. Поскольку указанное отношение составляет примерно 1,3, для достижения более существенного коэффициента обогащения необходимо использовать многокаскадную систему. В такой схеме связь между результирующим коэффициентом обогащения η_f и числом каскадов m дается известным соотношением

$$\eta_f = \eta_0^m,$$

где η_0 — коэффициент обогащения для единичной ячейки.

Следует отметить, что при использовании рассматриваемых здесь диффузионных методов обогащения фуллеренов конечная степень обогащения раствора зависит от того, имеют ли молекулы фуллерена, составляющие малую примесь в растворе, тенденцию к агрегации. Если подобная тенденция отсутствует, что, по-видимому, имеет место в случае фуллерена C_{70} в таких растворителях, как толуол, бензол, CS_2 и др., может быть достигнута весьма высокая степень обогащения. В более общем случае, когда тенденцию к агрегации испытывают молекулы фуллеренов обоих сортов, степень обогащения по отношению к малой примеси, как правило, вряд ли может превысить 50 %. В самом деле, сближение их концентраций приводит к сближению средних размеров кластера и, следовательно, значений коэффициентов диффузии для двух типов молекул, что делает рассматриваемый метод обогащения неприменимым. Однако в любом случае данный метод может быть эффективно использован для удаления малой примеси из смеси фуллеренов разного сорта.

Таким образом, тенденция к образованию кластеров фуллеренами в растворе отражается на характере их диффузии в растворе и служит причиной концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Эта зависимость вычислена на основе капельной модели кластера, которая хорошо себя зарекомендовала при объяснении немонокотонной температурной зависимости растворимости фуллеренов. Установленная здесь концентрационная зависимость коэффициента диффузии фуллеренов в растворе может быть использована в качестве основы диффузионного метода обогащения или очистки фуллеренов. Указанный метод представляется наиболее удобным при обогащении раствора, содержащего наряду с C_{60} малую примесь высших фуллеренов.

3.2. Термодиффузия фуллеренов в растворах

Как установлено в результате модельных расчетов, описанных выше, фуллерены в растворах склонны к образованию агрегатов или кластеров, средний размер которых зависит от концентрации и температуры раствора. Наличие температурной и концентрационной зависимости функции распределения кластеров по размерам указывает на возможность проявления нового

механизма термодиффузии фуллеренов в растворах. Ниже представлен простой подход к оценке значения коэффициента термодиффузии исходя из найденных выше температурной и концентрационной зависимостей функции распределения кластеров по размерам [47, 48].

Определим коэффициент термодиффузии фуллеренов в растворе D_T стандартным образом, представляя связь между термодиффузионным потоком J_T и градиентом температуры в растворе в виде

$$J_T = -C \frac{D_T}{T} \nabla T. \quad (24)$$

При этом будем полагать, что время установления равновесной функции распределения кластеров по размерам, определяемой соотношениями (4), (8), много меньше времени выравнивания пространственных температурных неоднородностей. Тем самым предполагается существование локального термодинамического равновесия в растворе. В силу температурных зависимостей функции распределения кластеров по размерам, определяемых соотношениями (4), (8), градиент температуры в растворе приводит к возникновению градиентов парциальных концентраций кластеров. Это, в свою очередь, вызывает их диффузионные потоки, пропорциональные температурному градиенту. В соответствии со сказанным выше парциальный диффузионный поток кластеров размером n , обусловленный наличием температурного градиента, выражается соотношением

$$J_n = -D_n \nabla C_n = -\frac{\nabla T}{T} D_n \left(\frac{-An + Bn^{2/3}}{T} \right) f(n), \quad (25)$$

где функция распределения кластеров по размерам $f(n)$ дается соотношением (4) либо (8) в зависимости от того, насыщен ли этот раствор или нет. При такой форме записи предполагается, как это обычно принято в статистической физике, что основная температурная зависимость функции распределения кластеров по размерам содержится в экспоненциальном множителе. Суммарный диффузионный поток вычисляется в результате суммирования (интегрирования) выражения (25) по n , что дает возможность, воспользовавшись соотношением (24), определить коэффициент термодиффузии.

Для коэффициента диффузии D_n кластеров размером n в растворе по-прежнему будем использовать соотношение Смолуховского–Стокса–Эйнштейна (12), удовлетворительно описывающее экспериментальные данные. Тогда выражение для коэффициента термодиффузии фуллеренов в растворе принимает следующий вид:

$$D_T = D_0 \int_1^\infty \frac{-An + Bn^{2/3}}{T} \frac{f(n)}{n^{1/3}} dn, \quad (26)$$

где функция распределения $f(n)$ дается выражениями (4), (8) и находится численными методами. Результаты расчетов, выполненных с использованием найденной ранее функции распределения кластеров по размерам (4), (8) и соотношений (12), (25), (26) для различных значений температуры и концентрации раствора фуллерена C_{60} в толуоле, представлены на рис. 8. Как видно, рассматриваемый механизм термодиффузии проявляется в области температур выше 260 К. Это является следствием агрегации фуллеренов в растворе,

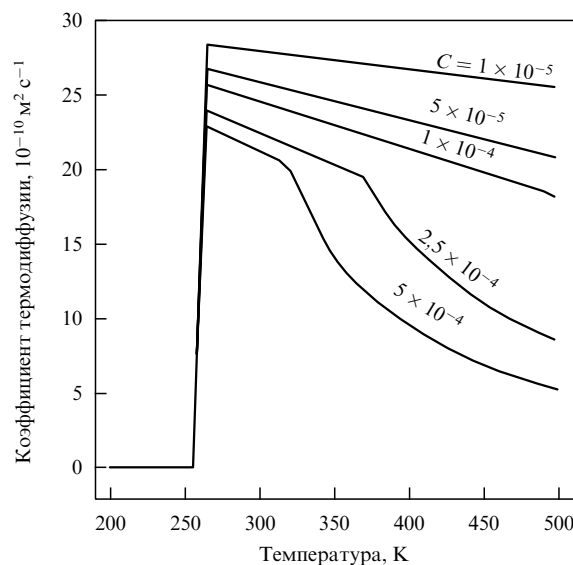


Рис. 8. Зависимость от температуры коэффициента термодиффузии фуллерена C_{60} в растворе толуола, вычисленного при различных концентрациях раствора с учетом явления образования кластеров фуллерена в растворе.

которая, как показано ранее, играет заметную роль в указанном диапазоне температур.

Следует отметить, что выше рассмотрен лишь один из возможных механизмов термодиффузии фуллеренов в растворе. Этот механизм, связанный с агрегацией фуллеренов в растворе, присущ только фуллеренам и не имеет общего характера. Другой, не рассмотренный здесь, но более общий механизм проявляется даже в случае изолированных молекул фуллерена и обусловлен большим размером молекулы фуллерена по сравнению с молекулой растворителя. Оценим величину коэффициента термодиффузии для указанного механизма. При наличии градиента температуры молекула фуллерена подвергается воздействию силы, пропорциональной соответствующей разности давлений, оказываемых со стороны жидкости на две противоположные полусферы молекулы. Это вызывает направленный дрейф молекул, скорость которого w может быть оценена на основании формулы Стокса

$$w = \frac{\nabla T}{4\pi\eta r}, \quad (27)$$

где r — радиус молекулы фуллерена. Это дает оценку для коэффициента термодиффузии по рассматриваемому механизму

$$D_T \approx \frac{T}{4\pi\eta r}. \quad (28)$$

Выражение (26) отличается от результата выполненной оценки множителем $(-An + Bn^{2/3})/T$, который много больше единицы. Как видно, при условиях, благоприятных для образования кластеров, механизм термодиффузии, связанный с агрегацией фуллеренов в растворе, оказывается значительно эффективнее по сравнению с более общим механизмом, не связанным с этим явлением.

4. Оптические свойства фуллеренов в растворах

4.1. Нелинейная оптическая восприимчивость

Рассмотренное выше явление агрегации оказывает существенное влияние на оптические свойства растворов фуллеренов. Это связано с тем обстоятельством, что оптические характеристики молекул фуллеренов, входящих в состав агрегатов, отличаются от соответствующих характеристик изолированных молекул, находящихся в растворе. Кроме того, оптические характеристики агрегатов естественно зависят от их размеров. Тем самым оказывается, что оптические характеристики самого фуллерена определяются видом функции распределения кластеров по размерам и все факторы, изменяющие эту функцию, влияют на оптические свойства раствора.

Простейшее проявление эффектов подобного рода описано в одной из первых работ [8], посвященных экспериментальному исследованию оптических свойств фуллеренов в растворах. В этой работе измерялась концентрационная зависимость нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка для раствора C_{60} в бензоле. Измерения нелинейного отклика при различных концентрациях раствора проводились с помощью неодимового лазера ($\lambda = 1,064$ мкм) с энергией импульса 5 мДж при длительности импульса 50 пс. Результаты измерений представлены на рис. 9. Как видно, измеренное значение восприимчивости (в расчете на одну молекулу C_{60}) $\chi^{(3)} \approx 10^{-38} \text{ м}^2 \text{ В}^{-2}$ примерно на три порядка превышает результат оценки этого параметра в случае нерезонансного отклика оптических электронов $\chi_{\text{нр}}^{(3)} \sim \chi^{(1)} E_a^{-2} \sim 10^{-41} \text{ м}^2 \text{ В}^{-2}$, где $E_a \sim e/a_0 \sim 5 \times 10^{11} \text{ В м}^{-1}$ — характерная напряженность атомного поля. Это указывает на резонансный характер взаимодействия лазерного излучения с электронами, принадлежащими молекуле фуллерена.

Другая особенность экспериментальных данных, представленных на рис. 9, связана с нелинейным характе-

ром концентрационной зависимости $\chi^{(3)}(C)$. Наблюдаемое отклонение зависимости от линейной указывает на снижение доли молекул фуллеренов, резонансно взаимодействующих с лазерным излучением, по мере увеличения концентрации раствора. Подобная особенность связана с агрегацией фуллеренов в растворе, в результате которой происходит смещение резонанса четырехволнового смешения [49]. Молекулы фуллеренов, входящие в состав кластеров, исключаются из процесса резонансного взаимодействия с лазерным излучением, что в свою очередь приводит к насыщению концентрационной зависимости нелинейного отклика.

Описанный выше механизм влияния эффекта агрегации на характер концентрационной зависимости нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка подтверждается результатами расчета [49], выполненного с использованием установленной ранее концентрационной зависимости функции распределения кластеров по размерам (раздел 3). Результаты расчета, представляющие собой концентрационную зависимость (в относительных единицах) доли изолированных (не входящих в состав кластеров) молекул фуллеренов, показаны на рис. 9 сплошной линией. Как видно, указанная зависимость практически совпадает с результатом измерения концентрационной зависимости нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка. Подобное совпадение результатов расчета с измеренной зависимостью позволяет утверждать, что молекулы фуллеренов, входящие в состав кластеров, выводятся из области резонансного взаимодействия с лазерным излучением, которое сопровождается эффектом четырехволнового смешения.

Установленный выше эффект смещения частоты резонанса четырехволнового взаимодействия вследствие агрегации фуллеренов в растворе позволяет использовать результаты измерения концентрационной зависимости нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка для решения вопроса о возможной агрегации фуллеренов определенного типа в том или ином растворе. В частности, интересно было бы попытаться связать сольватохроматические явления, наблюдавшиеся в работах [9, 10] в растворах фуллеренов C_{60} и C_{70} в различных растворителях, с поведением параметра $\chi^{(3)}$ в зависимости от концентрации раствора. Кроме того, представляется заманчивым провести измерения этого параметра в условиях экспериментов [13, 14], в которых наблюдалось медленное, в течение десятков суток, образование фрактальных агрегатов C_{60} в растворе бензола. Возможно, величина сдвига частоты резонанса четырехволнового смешения для больших фрактальных агрегатов окажется не столь значительной, как в случае небольших компактных кластеров, и это может сказаться на временной зависимости $\chi^{(3)}$.

4.2. Сольватохромизм

К наиболее интересным с научной точки зрения свойствам фуллеренов в растворах можно отнести обнаруженное экспериментально явление сольватохромизма — резкое изменение оптического или рамановского спектра раствора фуллеренов C_{60} и C_{70} при незначительном изменении концентрации раствора либо состава растворителя [9, 10]. Подобные особенности поведения фуллеренов в растворах наблюдаются в ситуации, когда в качестве растворителя используется двухкомпонентная

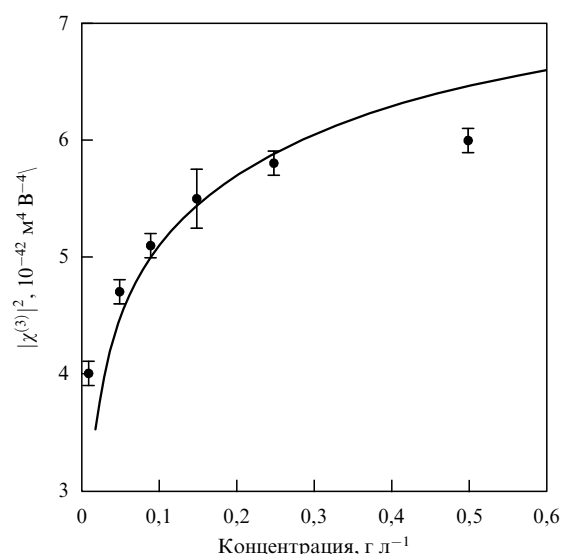


Рис. 9. Концентрационная зависимость нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка фуллерена C_{60} в растворе бензола. Сплошной линией представлены результаты расчета.

смесь. В этих условиях тенденция фуллеренов к агрегации проявляется в существенной зависимости функции распределения кластеров по размерам не только от концентрации раствора, но и от состава растворителя. Это, в свою очередь, приводит к зависимости оптических спектров поглощения фуллеренов в растворе от его состава. При определенных условиях данная зависимость имеет критический характер, что проявляется в резком качественном изменении характера спектра при незначительном изменении концентрации раствора либо состава растворителя.

Впервые данная особенность поведения фуллеренов была обнаружена при измерении оптических спектров электронного поглощения C_{70} , растворенного в смеси ацетонитрила и толуола [9]. Согласно этим измерениям, результаты которых представлены на рис. 10, характер спектра критически зависит от состава растворителя. Так, при объемном содержании ацетонитрила в растворителе более 60 % спектр электронного поглощения C_{70} проявляет дополнительные особенности, которые не наблюдаются при более низкой концентрации ацетонитрила. Возникает сильная полоса поглощения в диапазоне длин волн 550–800 нм, в то время как тонкая структура спектра поглощения в области 300–400 нм практически

исчезает. Отмеченные особенности поведения спектров C_{70} в двухкомпонентных растворах авторы [9] связывают с возможностью образования в растворе кластеров, состоящих из нескольких молекул фуллеренов.

Детальные исследования сольватохромизма в растворах фуллерена C_{70} были выполнены в последующей работе [50], где наряду со спектрами поглощения и флюоресценции растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в смесях растворителей различного состава измерялась также функция распределения кластеров по размерам. Результаты измерений спектров электронного поглощения раствора C_{70} в смесях ацетонитрила с толуолом представлены на рис. 10. Видно, что спектры поглощения растворенных фуллеренов C_{60} и C_{70} испытывают существенные изменения как в результате изменения состава растворителя, так и в результате изменения концентрации растворенного вещества. В частности, при концентрации ацетонитрила в смеси с толуолом свыше 70 % наблюдается значительное красное смещение и уширение максимума спектра поглощения фуллерена. Рост концентрации ацетонитрила в смеси бензонитрила с ацетонитрилом приводит к размытию особенности в спектре поглощения C_{70} , наблюдаемой при $\lambda = 480$ нм, и к появлению широкой полосы с максимумом при ~ 590 нм. При добавлении к толуолу 70 % ацетонитрила спектр поглощения C_{60} испытывает смещение в красную область, причем особенность, наблюдаемая при $\lambda = 404$ нм, становится менее ярко выраженной, а особенность при $\lambda = 600$ нм исчезает вовсе. При использовании в качестве растворителя смесей бензола с гексаном и бензонитрила с гексаном никаких изменений в спектрах поглощения C_{70} не наблюдалось.

Как показывают измерения, выполненные в работе [50], при изменении состава растворителя значительные изменения претерпевают спектры не только поглощения, но и флюоресценции фуллерена. Это видно из сравниваемых на рис. 11 спектров возбуждения и эмиссии фуллерена C_{70} , растворенного в чистом толуоле и в смеси толуола с ацетонитрилом различного состава. При введении в растворитель ацетонитрила интенсивность флюоресценции C_{70} на $\lambda = 664$ нм существенно снижается, в то время как интенсивность рассеяния с максимумом на длине волны 552 нм возрастает примерно в 100 раз. Кроме того, в спектре флюоресценции появляются два дополнительных пика с $\lambda = 595$ и 638 нм. Аналогичные измерения, выполненные с использованием в качестве растворителей смесей бензонитрила с ацетонитрилом, бензола с метанолом и дихлорбензола с ацетонитрилом, также указывают на снижение интенсивности флюоресценции и увеличение интенсивности рассеяния в результате увеличения концентрации компонента, не растворяющего фуллерены. При использовании смесей бензола с гексаном и бензонитрила с гексаном, оба компонента которых неплохо растворяют фуллерены, никакой зависимости спектров люминесценции C_{70} от состава растворителя обнаружено не было.

Причина описанных выше сольватохроматических явлений, характеризующих поведение фуллеренов в растворах из нескольких компонентов, состоит в тенденции к образованию кластеров фуллеренами. На это указывают данные прямых измерений функции распределения кластеров C_{70} , растворенных в смеси толуола с ацетонитрилом, по размерам, выполненных для растворов различного состава и концентрации в работе [50]

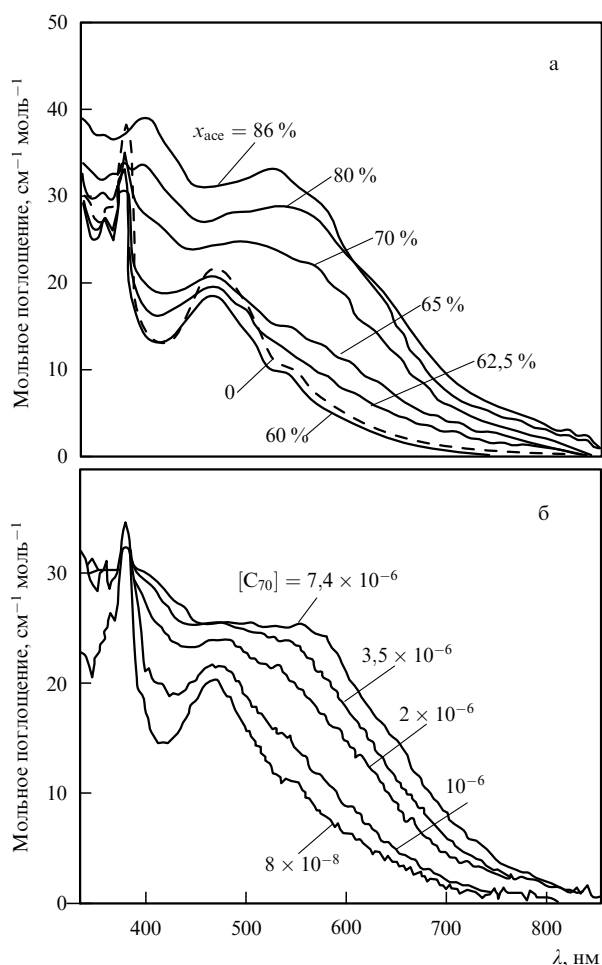


Рис. 10. Спектры поглощения C_{70} , растворенного в смеси ацетонитрила с толуолом, измеренные при различных концентрациях ацетонитрила в смеси x_{ace} (а) (мольная концентрация фуллерена $M = 6,6 \times 10^{-6}$) и различных концентрациях раствора $[C_{70}]$ (б) при $x_{ace} = 70\%$.

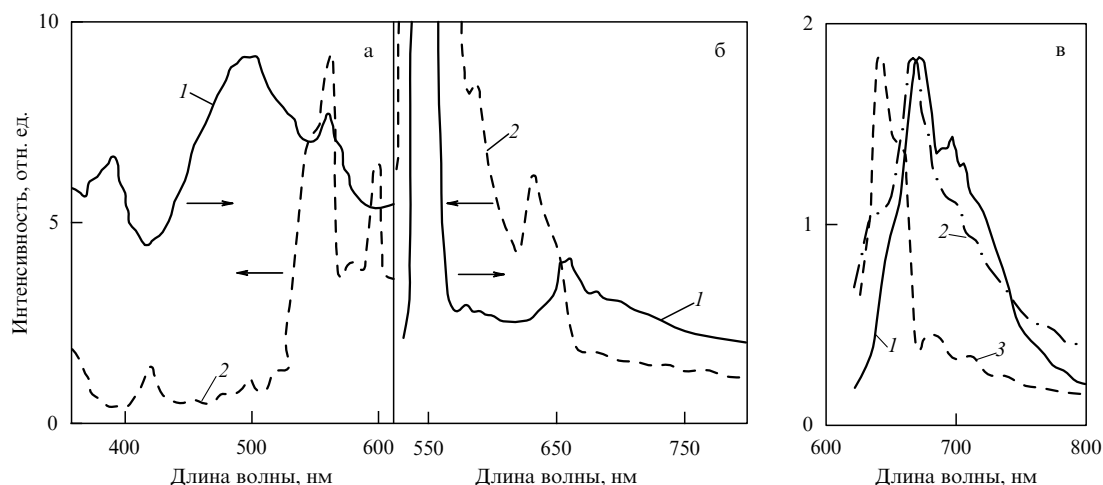


Рис. 11. Спектр возбуждения фуллерена C_{70} в смеси толуола и ацетонитрила: 1 — 100 % толуола ($\lambda_{\text{em}} = 664$ нм), 2 — 30 % толуола ($\lambda_{\text{em}} = 638$ нм) (а). Спектр эмиссии C_{70} ($\lambda_{\text{ex}} = 550$ нм): 1 — ацетонитрила нет, 2 — 70 % ацетонитрила (б). Спектр эмиссии C_{70} ($\lambda_{\text{ex}} = 550$ нм): 1 — ацетонитрила нет, 2 — 50 % ацетонитрила, 3 — 90 % ацетонитрила, $[C_{70}] = 3,5 \times 10^{-6}$ моль л^{-1} (в).

методом динамического рассеяния света. Результаты измерений приведены на рис. 12. Можно видеть, что средний размер кластеров возрастает по мере увеличения как содержания ацетонитрила, так и концентрации раствора. Также обращает на себя внимание бимодальный характер распределения кластеров в растворах с определенной концентрацией и содержанием ацетонитрила. Наблюдается два типа кластеров: большие, диаметром 100 нм (в другом случае — 1000 нм) и малые, диаметром 3 нм (в другом случае — 100 нм). По-видимому, малые кластеры служат строительным материалом для более крупных структур. Отсутствие класте-

ров промежуточных размеров указывает на нестабильность подобных образований, причину которой еще предстоит выяснить.

Таким образом, можно утверждать, что в основе механизма сольватохроматических явлений, наблюдаемых в растворах фуллеренов, лежит тенденция к образованию кластеров, состоящих из нескольких молекул. При этом равновесная функция распределения кластеров по размерам в существенной степени зависит как от состава раствора, так и от его концентрации. Изменение этих параметров в результате изменения состава раствора либо концентрации растворенного вещества изменяет термодинамические характеристики фуллеренов в растворе, что в свою очередь может привести к изменению вида функции распределения кластеров по размерам. Электронный спектр кластера, составленного из нескольких молекул фуллеренов, отличается от спектра изолированной молекулы. На это указывают, в частности, результаты измерений нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка, рассмотренные выше (раздел 4.1 и рис. 9). Отсюда следует, что изменение параметров раствора, приводящее к образованию кластеров, может критическим образом сказаться на спектрах оптического поглощения и флуоресценции растворенных молекул. Тем самым указанные спектры оказываются весьма чувствительными как к концентрации раствора, так и к составу растворителя, что наводит на мысль о возможности использования данного свойства спектров для диагностики растворов фуллеренов.

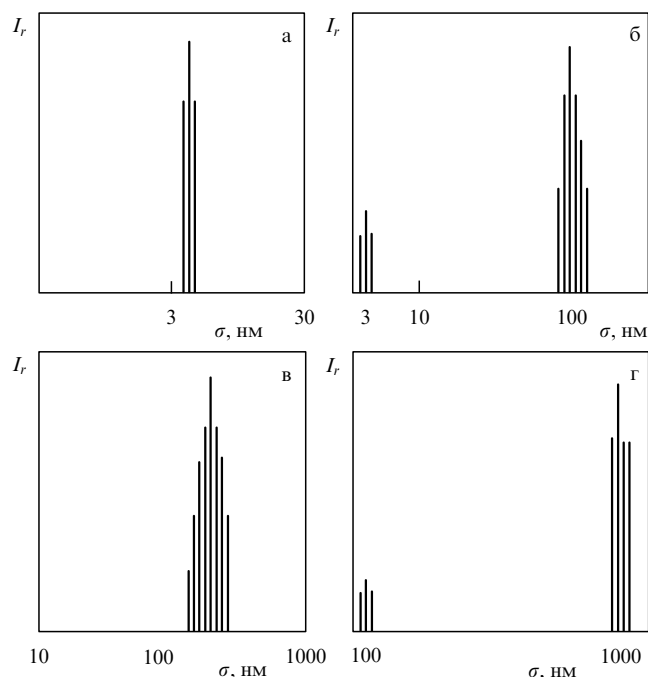


Рис. 12. Распределение кластеров фуллерена C_{70} в смеси толуола и ацетонитрила по размерам: (а) 100 % толуола; (б) 70 % ацетонитрила, $[C_{70}] = 3,5 \times 10^{-6}$ моль л^{-1} , (в) 70 % ацетонитрила, $[C_{70}] = 6 \times 10^{-6}$ моль л^{-1} , (г) 90 % ацетонитрила, $[C_{70}] = 3,5 \times 10^{-6}$ моль л^{-1} .

5. Фрактальные структуры в растворах фуллеренов

5.1. Измерение кинетики роста фрактальных структур методами рассеяния света

Тенденция к агрегации фуллеренов в растворе проявляется в образовании кластеров, составленных из нескольких молекул фуллеренов. При этом, как следует из анализа экспериментальных работ, наряду с малыми кластерами, которые образуются практически мгновенно и число молекул в которых составляет порядка

десятка, в растворах фуллеренов возможно образование больших кластеров, число молекул в которых может достигать сотен тысяч, а характерное время роста исчисляется месяцами. Детальное экспериментальное исследование кинетики роста больших кластеров в растворах фуллеренов выполнено в серии изящных работ [13, 14]. Рассмотрим вкратце используемую в этих работах методику и полученные результаты. Раствор C_{60} в бензоле с концентрацией на уровне 1 г л^{-1} , что в несколько раз ниже насыщенного значения, исследовался при комнатной температуре методами статического и динамического рассеяния света. Источником излучения служил полупроводниковый диодный лазер непрерывного действия мощностью 30 мВт с $\lambda = 790 \text{ нм}$. Излучение, рассеянное под углом больше или порядка 8° , регистрировалось с помощью оптического волноводного детектора, соединенного с фотоумножителем. Метод статического рассеяния света позволяет определить связь между величиной относительного изменения интенсивности излучения, рассеиваемого на заданный угол, которое обусловлено присутствием в растворе частиц растворенного вещества, и средней массой таких частиц. Таким образом, данный метод позволяет найти среднее значение массы кластеров, образуемых молекулами фуллерена в растворе.

Метод динамического рассеяния света состоит в измерении уширения спектральной линии рассеянного излучения, которое обусловлено броуновским движением частиц в растворе. Поскольку характерная скорость броуновского движения частиц в растворе обратно пропорциональна среднему радиусу частиц, это позволяет получить информацию о линейных размерах растворенных частиц. Таким образом, сочетание методов статического и динамического рассеяния света позволяет не только исследовать динамику роста агрегатов в растворе, но и установить связь между массой и линейным размером кластера, т.е. его фрактальную размерность.

Как показали измерения, выполненные в [13], фуллерены в растворе бензола образуют агрегаты с фрактальной размерностью около 2,1. Рост структур наблюдался в течение времени до 100 сут. Образующиеся структуры нестабильны и разрушаются при легком встряхивании раствора, после чего образование и рост фрактальных структур возобновляется. Динамика роста фрактальных структур представлена на рис. 13, где приведены резуль-

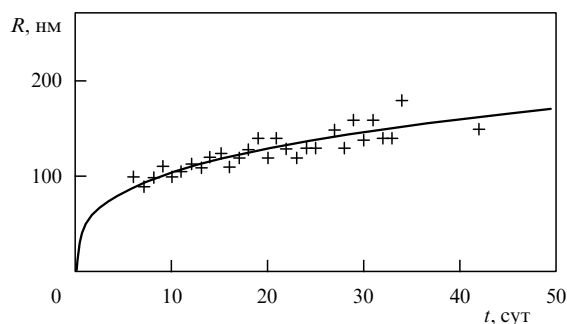


Рис. 13. Зависимость от времени роста гидродинамического радиуса фрактального кластера C_{60} в растворе бензола, измеренная в [13]. Сплошная линия — результат расчета в рамках модифицированной RLCA-модели при $D = 2,08$, $\alpha = 2$, $\gamma_0 = 10^{-7}$.

таты измерения гидродинамического радиуса фрактальных кластеров, образуемых молекулами фуллерена C_{60} , в растворе бензола в зависимости от времени. Следует отметить, что характер роста кластеров в некоторой степени зависит от способа приготовления раствора. Данные, представленные на рис. 13, соответствуют ситуации, когда приготовление раствора производилось на открытом воздухе с возможностью доступа кислорода. В случае, когда раствор готовился в атмосфере азота без доступа кислорода, измеренное значение гидродинамического радиуса оказалось примерно на 20 % выше в течение всего времени наблюдения.

5.2. Агрегация частиц в растворах.

Диффузионный подход

Как следует из результатов измерений, средний радиус фрактального кластера в конце периода наблюдений достигает $\sim 170 \text{ нм}$. Эта величина не противоречит результатам наблюдений, выполненным авторами работы [50]. Учитывая связь между фрактальной размерностью кластера D , его радиусом R и числом частиц в нем n

$$n = \left(\frac{R}{r_0} \right)^D, \quad (29)$$

где r_0 — радиус молекулы фуллерена, получаем, что максимальное число частиц в кластере, которое достигается за время наблюдения $\sim 4 \times 10^6$ с, составляет около 10^5 . Проанализируем кинетику роста фрактальных кластеров фуллеренов в растворе, наблюдавшегося в работах [13, 14], исходя из простых модельных подходов [51–55], традиционно используемых для описания этого процесса.

Рассмотрим элементарный акт слипания двух частиц в растворе при условии (13), когда характерное значение числа Рейнольдса для теплового движения растворенной молекулы много меньше единицы. В этом случае данный процесс описывается на основе идей Стокса, Смолуховского и Эйнштейна, используемых для описания броуновского движения. В соответствии с этими идеями [51] константа скорости агрегации частиц в растворе k определяется механизмом диффузии и выражается следующим соотношением:

$$k = 4\pi(D_1 + D_2)(r_1 + r_2). \quad (30)$$

Здесь r_1, r_2 — радиусы частиц, D_1, D_2 — их коэффициенты диффузии в растворе. Используя для коэффициента диффузии частиц в растворе соотношение Смолуховского–Стокса–Эйнштейна (12), получаем известное выражение для константы слипания частиц [51]

$$k = \frac{8T}{3\eta} F(r_1, r_2), \quad (31)$$

где функция

$$F(r_1, r_2) = \frac{(r_1 + r_2)^2}{4r_1 r_2} \quad (32)$$

близка к единице при $r_1 \approx r_2$ и к $0,25r_1/r_2$ при $r_1 \gg r_2$. Типичное значение насыщенной концентрации фуллеренов в наиболее употребительных растворителях, соответствующее растворимости при комнатных температу-

рах, составляет $N_0 \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Характерное значение динамической вязкости таких растворителей $\eta \sim 0,01 \text{ П}$. Отсюда следует, что константа скорости слипания двух молекул фуллерена или состоящих из этих молекул двух кластеров сопоставимого размера составляет $\sim 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, а характерное время слипания двух фуллеренов при их диффузионном сближении $\tau \sim (N_0 k)^{-1} \sim 10^{-6} \text{ с}$. По-видимому, такого же порядка время, необходимое для установления обсуждавшейся в предыдущих разделах статьи равновесной функции распределения малых кластеров по размерам.

Как видно, реальное время роста фрактальных кластеров ($\sim 10^6 \text{ с}$), наблюдаемое в экспериментах [13], на много порядков превосходит результат выполненной оценки. Поэтому при описании кинетики роста фрактальных структур фуллеренов в растворах необходимо принять во внимание такие детальные особенности механизма роста, как фрактальная размерность образующихся структур, а также возможное отличие от единицы вероятности слипания кластеров при сближении и др. С этой целью воспользуемся простыми моделями роста фрактальных структур, описанными в литературе [53–55]. Эти модели основаны на предположении о неизменности значения фрактальной размерности кластера в процессе его роста.

5.3. Модели роста фрактальных структур в растворах фуллеренов

Модель DLCA. Простейшая модель роста фрактального кластера — модель диффузионно ограниченной агрегации кластеров (DLCA), в соответствии с которой агрегация кластеров является результатом слипания кластеров сравнимых размеров. Константа скорости этого процесса определяется из соотношений (30)–(32) и, как следует из сказанного выше, практически не зависит от размеров кластеров. В этом случае уравнение, описывающее кинетику роста фрактальных кластеров со средним числом частиц n , имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = N_0 k. \quad (33)$$

Правая часть (33) не зависит от n , поскольку концентрация кластеров размером n равна N_0/n , в то время как в результате прилипания кластера размером n к данному кластеру его размер увеличивается на n . Скорость роста кластера пропорциональна произведению двух указанных сомножителей и равна $N_0 k$. С учетом соотношения (29) уравнение кинетики роста фрактального кластера со средним размером n в рамках модели DLCA записывается как

$$R = r_0 (N_0 k t)^{1/D}. \quad (34)$$

Как следует из этого выражения, время, необходимое для увеличения радиуса фрактального кластера в 500 раз, составляет порядка 1 с. Легко убедиться, что это примерно на шесть порядков отличается от результатов измерений, представленных на рис. 13. Отсюда можно сделать вывод, что модель DLCA неприменима к условиям экспериментов [13].

Модель DLA. Вторая модель, используемая для описания роста фрактальных структур, также основана на концепции диффузионно ограниченной агрегации (DLA). В соответствии с этой моделью рост кластера

происходит в результате прилипания к нему отдельных частиц, которыми в данном случае являются молекулы фуллеренов или состоящие из этих молекул кластеры малого размера. Полагая, что исходная концентрация молекул фуллеренов в растворе N_0 , а также средняя концентрация N_c растущих во времени кластеров не зависят от времени, получаем уравнение, описывающее изменение во времени среднего размера кластера n ,

$$\frac{dn}{dt} = (N_0 - n N_c) k. \quad (35)$$

Здесь в соответствии с соотношениями (29)–(32)

$$k = n^{1/D} \frac{2T}{3\eta} = k_0 n^{1/D}. \quad (36)$$

Следует отметить, что форма записи (35) не зависит от размера малого кластера, прилипающего к большому кластеру размером n . В самом деле, пусть число молекул фуллерена в малом кластере равно n_s , а концентрация кластеров этого размера равна N_s . Тогда скорость роста больших кластеров в результате прилипания к ним малых кластеров размером n_s выражается в виде

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_s = k N_s n_s. \quad (37)$$

Суммирование этого выражения по всем $s \ll n$ с учетом очевидного нормировочного соотношения

$$N_c n + \sum n_s N_s = N_0 \quad (38)$$

приводит к уравнению (33). Тем самым оказывается, что скорость роста больших фрактальных кластеров не зависит от вида функции распределения малых кластеров по размерам. Эта особенность объясняется формой зависимости константы скорости слипания кластеров от их размеров (32), которая в предельном случае двух кластеров с сильно различающимися размерами не зависит от размера меньшего из них.

Решение уравнения (33) с начальным условием $n(t=0) = 1$ имеет следующий вид:

$$t = \frac{1}{k_0 N_c (1 - 1/D)} \int_1^n \frac{dn^{1-1/D}}{\bar{n} - n}. \quad (39)$$

Здесь $\bar{n} = N_0/N_c$ — максимально достижимое число частиц в кластере. Выражение (39) существенно упрощается в случае $D = 2$:

$$\left(\frac{n}{\bar{n}} \right)^{1/2} = \frac{R}{R_m} = \frac{\exp(t/\tau\sqrt{\bar{n}}) - 1}{\exp(t/\tau\sqrt{\bar{n}}) + 1}. \quad (40)$$

Здесь $R_m = \sqrt{\bar{n}} r_0$ — максимально достижимый радиус кластера; $\tau = (N_0 k_0)^{-1}$. В соответствии с полученным выражением (40) характерное время роста кластера составляет величину $\sim \tau(\bar{n})^{1/2}$. Этот вывод также не согласуется с экспериментальными данными, приведенными на рис. 13. В самом деле, поскольку представленная на этом рисунке зависимость $R(t)$ на конечной стадии измерения близка к насыщению, для оценки можно считать, что величина R_m близка к максимальному измеренному значению радиуса, равного 200 нм. Отсюда следует, что $\bar{n} \approx (R_m/r_0)^2 \approx 3 \times 10^5$, и характер-

ное время роста кластеров может быть оценено величиной $\tau(\bar{n})^{1/2} \approx 10^{-3}$ с. Поскольку измеренное значение этого параметра превышает результат выполненной оценки на девять порядков, можно заключить, что модель DLA также не пригодна для описания наблюдаемого экспериментально роста фрактальных кластеров фуллерена в растворе.

Модель RLCA. Еще одна модель, используемая для описания роста фрактальных кластеров, основана на концепции реакционно ограниченной агрегации кластеров (RLCA) [53]. В этом случае рост кластеров происходит в результате слипания кластеров разных размеров, причем вероятность слипания при сближении кластеров $\gamma \ll 1$, так что для слипания пары кластеров они должны испытать большое число столкновений. Уравнение, описывающее кинетику роста кластеров в рамках модели RLCA, имеет следующий вид [51]:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma N_0 \sqrt{\frac{T}{2\pi\mu}} 4\pi(R_1 + R_2)^2, \quad (41)$$

где R_1, R_2 — радиусы сближающихся кластеров, μ — их приведенная масса. Используя соотношение (29) и усредняя уравнение (41) по функции распределения кластеров по размерам, приходим к уравнению [51]

$$\frac{dn}{dt} = J\gamma N_0 \sqrt{\frac{T}{2\pi m_0}} 4\pi r_0^2 n^{2/D-1/2}. \quad (42)$$

Здесь r_0 — радиус молекулы фуллерена, m_0 — ее масса. Безразмерный коэффициент J зависит от вида функции распределения кластеров по размерам, а также от фрактальной размерности кластера D . Так, $J = 6,8$ для случая $D = 2$ и простейшего вида такой функции

$$f \approx \exp\left(-\frac{n}{n_0}\right). \quad (43)$$

Здесь n_0 — среднее число частиц в кластере. В результате интегрирования уравнение (42) записывается как

$$R = r_0 \left[8\pi\gamma N_0 J \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{D} \right) \sqrt{\frac{T}{2\pi m_0}} r_0^2 t \right]^{2/(3D-4)}. \quad (44)$$

Как видно, применение модели RLCA приводит к неограниченному росту радиуса кластера со временем. Поскольку величина $D \approx 2$, зависимость (44) близка к линейной. Подобная зависимость заметно отличается от экспериментальной кривой, показанной на рис. 13. Это позволяет прийти к заключению, что модель RLCA также неприменима для описания роста фрактальных кластеров фуллерена в растворе.

Однако соответствие между вычисленной и измеренной эволюцией роста фрактальных кластеров может быть достигнуто в результате некоторой модификации модели RLCA. Именно, положим вероятность слипания кластеров γ зависящей от размера кластера:

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{r_0}{R} \right)^\alpha. \quad (45)$$

В результате получаем

$$R = r_0 \left[4\pi\gamma_0 N_0 \left(\frac{3}{2} + \frac{\alpha}{2} - \frac{2}{D} \right) \sqrt{\frac{T}{2\pi m_0}} r_0^2 t \right]^{4/(6D+2\alpha D-8)}. \quad (46)$$

На рисунке 13 зависимость (46), вычисленная при $D = 2,08$, $\alpha = 2$ и $\gamma_0 = 10^{-7}$, представлена сплошной линией. Как видно, эта зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными. Следует заметить, что вычисленная зависимость практически совпадает с результатом расчета в рамках упрощенной модели с $D = 2$.

5.4. Малые и большие кластеры в растворах фуллеренов

Из сравнения временных зависимостей размера кластера, вычисленных в рамках наиболее употребительных моделей, с результатами измерений можно заключить, что ни одна из этих моделей не согласуется с экспериментом. Основная проблема, стоящая на пути согласования этих данных, обусловлена значительным различием между характерным временем роста кластеров, наблюдаемым экспериментально ($\sim 10^6$ с), и временем, полученным на основании модели Стокса–Эйнштейна–Смолуховского. Данная проблема не может быть решена только за счет введения вероятности слипания кластеров $\gamma \ll 1$, поскольку это приводит к не согласующемуся с экспериментом неограниченному линейному росту размера кластера со временем. Один из возможных способов преодоления указанной проблемы состоит в некоторой модификации стандартной модели RLCA роста фрактальных кластеров. Так, удовлетворительное согласие достигается в предположении, что вероятность слипания кластеров при сближении зависит от размера кластера. В качестве физического механизма, допускающего такое предположение, можно привлечь геометрические соображения. При этом большой фрактальный кластер может рассматриваться как структура с несколькими высокими и узкими вершинами. Тогда зависимость (45) с $\alpha = 2$ имеет место в случае, если прилипание двух больших кластеров является результатом прилипания двух вершин, принадлежащих этим кластерам.

Более сложная модификация стандартной RLCA-модели может быть связана с отказом от обычно принимаемого предположения о неизменности во времени фрактальной размерности кластера. Как следует из результатов детальных расчетов, выполненных методом Монте-Карло [53, 55], фрактальная размерность кластеров в процессе их роста имеет тенденцию к увеличению, что связано с постепенным заполнением больших полостей внутри кластера. Учет этой зависимости мог бы привести к преодолению противоречия между расчетными и экспериментальными данными. Однако для надежного установления вида указанной зависимости необходимы более детальные экспериментальные исследования.

При анализе экспериментального материала, касающегося особенностей образования и роста кластеров в растворах фуллеренов, возникает еще одна проблема, связанная с тем, что результаты различных экспериментов приводят к выводам о наличии в растворах фуллеренов кластеров с существенно различающимися размерами. Так, из экспериментов по измерению температурной зависимости растворимости C_{60} в гексане, толуоле и CS_2 [7], а также по измерению концентрационной зависимости нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка раствора C_{60} в бензоле [8] следует вывод о существовании в этих растворах кластеров, состоящих

примерно из 10–20 молекул фуллеренов. Этот вывод подтверждается также результатами прямых измерений, выполненных методом фотолуминесцентной спектроскопии [50], согласно которым молекулы фуллерена C_{60} в растворах бензола, толуола и CS_2 образуют агрегаты размером в несколько нанометров. Оптические эксперименты [13, 14], выполненные методами статического и динамического рассеяния света, указывают на возможность образования в растворах фуллеренов и больших кластеров, размеры которых достигают сотен нанометров, а число молекул, приходящихся на один кластер, превышает сотню тысяч. При этом, как установлено в работах [13, 14], кластеры имеют фрактальную структуру, характеризующуюся размерностью $\sim 2,1$, а процесс их роста продолжается десятки дней.

Указанное противоречие между результатами различных экспериментов может быть устранено, если учесть обнаруженный в работе [50] бимодальный характер распределения кластеров по размерам (см. рис. 12). По-видимому, кластеры небольших размеров образуются за малые времена, которые оцениваются соотношением $\tau \sim (N_0 k)^{-1} \sim 10^{-6}$ с, где N_0 — концентрация фуллеренов в растворе, а константа прилипания k дается выражением (31). Примерно за такое время устанавливается квазиравновесное распределение кластеров по размерам, качественный вид которого может быть установлен на основании капельной модели кластера (см. выражения (4), (8)). Более крупные кластеры, имеющие фрактальную структуру, образуются в результате существенно более медленных процессов агрегации, характерное время которых на начальной стадии роста составляет десятки секунд, а в дальнейшем увеличивается пропорционально квадрату поперечного размера кластера. Как следует из результатов непосредственных наблюдений, такие структуры легко разрушаются при встряхивании раствора. Отсюда можно сделать вывод, что энергия связи этих фрактальных образований весьма невелика. Тем самым объясняется кажущееся несоответствие между результатами различных экспериментов, используемых для оценки размеров кластера.

6. Термодинамические параметры фуллерита

6.1. Кристаллы с плотной упаковкой и короткодействующим взаимодействием между частицами

Поведение фуллеренов в растворах в существенной степени зависит от термодинамических характеристик этого материала в твердой фазе. В самом деле, основным показателем, характеризующим свойства раствора, является растворимость. В соответствии с результатами анализа, проведенного в разделе 2 данной статьи (выражения (3), (4)), растворимость фуллерена, как и всякое состояние фазового равновесия, выражается через разность химических потенциалов молекулы, находящейся в растворе и в твердой фазе. Тем самым оказывается, что изменение кристаллической структуры фуллерена, находящегося в равновесии с раствором, отражается на свойствах раствора.

Ниже представлен подход к установлению термодинамических характеристик фуллерита (кристалла, составленного из молекул фуллерена) исходя из законов подобия для кристаллических структур, составленных из

плотнупакованных частиц с короткодействующим взаимодействием [56–58]. При этом под термином "короткодействующее взаимодействие" понимается парное взаимодействие между атомами (молекулами), составляющими кристалл, которое реализуется в небольшой области межъядерных расстояний. В конденсированных системах это соответствует преобладающей роли парного взаимодействия между соседними частицами, параметры которого и определяют основные термодинамические характеристики системы. Такие структуры составляют отдельный класс веществ, термодинамические параметры которых характеризуются общими особенностями [56, 57]. К подобным структурам, наряду с кристаллами инертных газов, принадлежит также и кристаллический фуллерит при температурах выше точки фазового перехода (260 К), сопровождающегося разупорядочением кристаллической структуры и размораживанием вращения молекул [34, 35].

Типичный пример систем рассматриваемого типа — инертные газы (за исключением гелия), кристаллы которых характеризуются гранецентрированной кубической структурой с плотно упакованными атомами. Как показано в работах [56, 57], все термодинамические характеристики таких систем, представленные в безразмерном виде, практически совпадают. Причиной этого служит слабая чувствительность термодинамических характеристик к небольшим различиям в форме потенциальных кривых $V(R)$ для атомов разного сорта. Тем самым оказывается, что знания всего двух параметров, характеризующих эту кривую (глубины потенциальной ямы D и равновесного расстояния R), достаточно, чтобы выразить основные термодинамические характеристики вещества с погрешностью того же порядка, что и погрешность современного эксперимента. Указанные параметры естественным образом задают систему безразмерных переменных, использование которых приводит к подобию термодинамических функций. Так, температурная зависимость давления насыщенного пара $p(T)$ для всех инертных газов выражается в виде универсальной функции [57]

$$\frac{p}{p_0} = \phi\left(\frac{T}{D}\right). \quad (47)$$

Здесь $p_0 = D/R_0^2$ — естественная единица давления для рассматриваемых систем. Естественной единицей плотности для таких систем служит комбинация $\rho_0 = \mu/R_0^3$, где μ — масса атома. Тем самым критические параметры системы универсальным образом выражаются через характеризующие ее естественные единицы:

$$p_c = (0,131 \pm 0,001)p_0; \quad (48)$$

$$\rho_c = (0,301 \pm 0,001)\rho_0; \quad (49)$$

$$T_c = (1,04 \pm 0,02)D. \quad (50)$$

Коэффициенты в соотношениях (48)–(50) получены в результате статистической обработки экспериментальных данных для систем инертных газов [57]. Аналогичным образом через естественные единицы системы выражаются такие термодинамические характеристики, как температура плавления T_m и кипения T_b , плотность кристалла ρ_s и жидкости ρ_l при этих температурах, а также коэффициенты объемного и линейного теплового расширения, модуль упругости и др. С учетом выраже-

ний (48)–(50) соотношение (47) может быть представлено в форме

$$\frac{p}{p_c} = f\left(\frac{T_c}{T}\right), \quad (51)$$

которая так же, как и эти соотношения, является универсальной.

Обратим внимание на то обстоятельство, что твердые фуллерены (фуллериты) также можно отнести к рассматриваемому классу систем сферически симметричных плотноупакованных частиц с короткодействующим взаимодействием. Использование аналогии кристаллической структуры фуллеренов и кристаллов инертных газов дает возможность получить довольно надежную оценку для некоторых термодинамических характеристик фуллерена, которая неплохо соответствует экспериментальным данным, когда они имеются. Сравнение результатов таких оценок с выполненными недавно численными расчетами, а также с оценками параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия, выполненными на основании измерения давления насыщенного пара, позволяет уточнить значения этих параметров и установить степень чувствительности термодинамических характеристик фуллеренов к детальным особенностям потенциала межмолекулярного взаимодействия.

6.2. Энергия связи фуллеренов в кристалле

Рассмотрим кристаллическое состояние фуллерена C_{60} при температуре, превышающей критическое значение (260 К) для фазового перехода ориентационного разупорядочения, которое сопровождается размораживанием независимого теплового вращения молекул C_{60} в кристалле вокруг своих осей [34, 35]. При этих условиях молекулы фуллеренов, составляющие кристалл, можно рассматривать как сферически симметричные системы, которые характеризуются парным короткодействующим потенциалом взаимодействия. Параметрами этого потенциала, определяющими основные термодинамические характеристики системы, являются глубина потенциальной ямы D и равновесное расстояние между центрами молекул R_0 . В системах с короткодействующим взаимодействием и гранецентрированной кубической кристаллической структурой величина R_0 характеризует расстояние между ближайшими соседями в кристалле. Параметры кристаллической структуры фуллеренов установлены достаточно надежно. Так, для кристалла C_{60} при $T = 260$ К $R_0 = 1,006$ нм [5, 59], что соответствует плотности кристалла $\rho = 1,69$ г см⁻³. Что же касается параметра D , то его значение известно со значительной неопределенностью. Так, в табл. 5 представлены значения этого параметра, установленные на основании различных измерений и расчетов. Нулевой температуре соответствуют результаты расчетов данного параметра, выполненных путем суммирования ван-дер-ваальсовских потенциалов взаимодействия ато-

мов углерода, принадлежащих двум соседним молекулам C_{60} . Статистическое усреднение приведенных данных дает $D = (0,306 \pm 0,044)$ эВ.

Как видно, существенный статистический разброс, характеризующий значения D , которые получены на основании результатов независимых измерений и расчетов, не позволяет пользоваться этим параметром для сколько-нибудь надежной оценки термодинамических характеристик фуллерена. Причиной указанного разброса служит, в частности, то обстоятельство, что наиболее употребительный способ оценки значения параметра D основан на обработке результатов измерения температурной зависимости давления насыщенного пара с помощью соотношения Аррениуса. При этом, поскольку обычно подобные измерения проводят в ограниченном температурном диапазоне, а истинная температурная зависимость $p(T)$ может заметно отличаться от экспоненты Аррениуса, измерения, выполненные в различных температурных диапазонах, могут характеризоваться значительным разбросом.

6.3. Давление насыщенного пара

Более точная оценка значения параметра D , как и других параметров, характеризующих термодинамические свойства фуллерита, может быть получена в результате использования соотношений подобия (47)–(51). При этом уместно воспользоваться отмеченным выше подобием соответствующих зависимостей для плотноупакованных систем с короткодействующим взаимодействием. Представим экспериментальные температурные зависимости давления насыщенного пара молекул фуллерена C_{60} в безразмерном виде (51). Входящее в эту зависимость значение параметра D будем определять, потребовав как можно более близкого совпадения функции $p(T_c/T)$ для фуллерена с соответствующей функцией, характеризующей инертные газы.

Давление насыщенного пара для инертных газов измерялось во многих работах. Экспериментальные данные обобщены, в частности, в [56]. Полученные на основании этих результатов зависимости приведенного давления насыщенного пара p/p_c от T_c/T для Ne, Ar, Kr, Xe приведены на рис. 14. Как видно, хорошо выполняется закон подобия (51), называемый иногда законом соответственных состояний. Несколько выпадает из этой закономерности Ne, что, как известно, связано с квантовыми эффектами в области низких температур. Зависимость $p(T)$ имеет характерный излом в тройной точке.

На этом же рисунке приведены экспериментальные данные для давления насыщенного пара фуллерена C_{60} [61–64, 67, 68], обработанные в соответствии с соотношением подобия (51) с учетом выражений (47)–(50). Критические температура и давление для фуллерена рассчитывались с помощью выражений (48), (50) при определенном значении D . Отметим, что обе эти величины пропорциональны D . Пунктирные линии на рис. 14 соответствуют крайним значениям D из табл. 5 ($D = 0,24$

Таблица 5. Значения энергии связи двух молекул фуллерена C_{60} , измеренные и вычисленные различными авторами

T , К	298	700	773	788	600	0	0	780	770	0
D , эВ	0,4	0,32	0,275	0,290	0,240	0,32	0,275	0,31	0,347	0,288
Литература	[60]	[61]	[62]	[63]	[64]	[65]	[66]	[67]	[68]	[69]

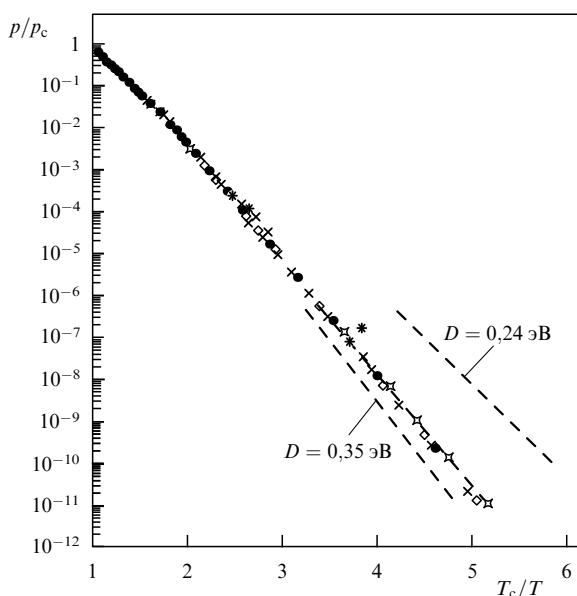


Рис. 14. Зависимость от температуры давления насыщенного пара в приведенных координатах: * , •, x — экспериментальные данные [69], --- — расчет работы [58] при $D = 0,24$ и $0,35$ эВ, — зависимость (51), вычисленная для фуллерена при выборе $D = 0,257$ эВ.

и $D = 0,35$ эВ). Как видно, эти значения параметров приводят к зависимостям, не подчиняющимся закону подобия (51) для инертных газов. Наилучшее совпадение температурных зависимостей давления насыщенного пара фуллерена с соответствующими зависимостями для инертных газов, выраженными в безразмерных единицах, достигается при $D = 0,257$ эВ. Это значение попадает в интервал значений, полученных в [61–64, 67, 68], и несколько меньше результата усреднения указанных значений (0,306 эВ). Соответствующая этому рекомендуемому значению температурная зависимость давления насыщенного пара для фуллерена показана на рис. 14 звездочками. Как видно, данная зависимость практически совпадает с универсальной зависимостью (51), которая наблюдается для инертных газов. Согласно [56] погрешность в измерении давления в этой области температур не превосходит 5%. Такого же порядка погрешности можно ожидать и у определяемой нами величины D . Тем самым интервал допустимых значений D составляет $0,257 \pm 0,013$ эВ, что существенно уже приведенного выше интервала ошибки, полученного на

основе статистического усреднения данных разных авторов.

6.4. Термодинамические параметры фуллерита

Предполагая выполнение законов подобия (47)–(49) для фуллерита и используя установленное выше значение $D = 0,257$ эВ, получим следующие значения для критических параметров фуллерена:

$$T_c = 3100 \text{ К}, \quad p_c = 53,6 \text{ атм}, \quad \rho_c = 0,5 \text{ г см}^{-3}. \quad (52)$$

Пользуясь определенными таким образом критическими параметрами, можно, исходя из соотношений подобия, выполнить оценку других термодинамических характеристик фуллерита. Первая из них — фактор сжимаемости в критической точке

$$Z_c = \frac{\mu p_c}{RT_c \rho_c}, \quad (53)$$

где μ — молекулярная масса, R — универсальная газовая постоянная. Значения Z_c для инертных газов и фуллерена приведены в табл. 6. Там же даны значения критических параметров и других характеристик фуллерита. Так, безразмерная теплота парообразования q при $T = 0$ определяется соотношением

$$q = \frac{q_0 \rho_c}{p_c}, \quad (54)$$

где q_0 — удельная теплота парообразования при $T = 0$. В таблице 6 приведены также значения K_T — изотермического модуля сжатия. Для инертных газов они взяты из [70], а для C_{60} — из [71]. Легко показать, что в соответствии с законами подобия (47)–(51) отношение K_T/p_c должно быть постоянным. Значения этого отношения также приведены в табл. 6. Указанный параметр для кристаллов инертных газов несколько хуже подчиняется соотношению подобия, что связано, по-видимому, с недостаточной точностью его измерения.

Найдем соотношения термодинамического подобия для дебаевской температуры. По физической сути энергии, соответствующая дебаевской температуре, равна характерной энергии колебаний решетки вещества в кристаллическом состоянии $\hbar\omega$. Из параметров D , R_0 и μ можно составить величину, имеющую размерность частоты:

$$\omega_D \sim \frac{(D/\mu)^{1/2}}{R_0}. \quad (55)$$

Таблица 6. Параметры, характеризующие кристаллы инертных газов и фуллерита C_{60}

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	C_{60}
D , мэВ	3,7	12,2	17,2	24	257
R_0 , нм	0,307	0,376	0,401	0,436	1,006
μ , ат. ед.	20,2	39,9	83,7	131,3	720
T_c , К	44,4	150,7	209,4	289,7	3100
p_c , бар	26,5	48,6	55,2	58,4	53,6
ρ_c , г см ⁻³	0,484	0,535	0,919	1,11	0,5
ω_D , К	75	92	72	64	74
q_0 , Дж г ⁻¹	93,3	193,7	133,8	126	230
K_T , кбар	11	28,6	34,4	36,5	18
Z_c	0,302	0,292	0,288	0,287	0,30
q	17,0	21,1	22,2	22,9	21,4
K_T/p_c	415	586	624	625	335
θ_0	22,7	26,4	26,9	27,5	52,6

Дебаевская температура должна быть пропорциональна этой частоте. Введем безразмерный параметр

$$\theta_0 = \frac{\omega_D R_0}{(D/\mu)^{1/2}}. \quad (56)$$

В соответствии с законами подобия значения этого параметра для всех кристаллов, относящихся к рассматриваемому классу, должны быть близки. В таблице 6 приведены значения данного параметра θ_0 , восстановленные на основании соотношения (56) из имеющихся результатов измерений или оценок дебаевской температуры. Как видно, соотношение подобия (56) достаточно хорошо выполняется для кристаллов инертных газов. Некоторое (в пределах 15 %) отклонение от этого соотношения для Ne объясняется, как известно, квантовыми эффектами при низких температурах. Для фуллерита значение ω_D взято из [71]. Величина θ_0 для него примерно вдвое больше, чем для других инертных газов. При этом следует заметить, что подобное расхождение дебаевской температуры фуллерена с величиной, полученной на основании соотношения подобия (56), не представляется удивительным, поскольку в области температур порядка дебаевской (74 К) кристалл фуллерита обладает ориентационной упорядоченностью и его структура отличается от структуры гранецентрированного куба. При этом молекулу фуллерена, тепловое вращение которой заморожено, нельзя рассматривать как сферически симметричную частицу. Тем самым трудно ожидать выполнения законов подобия, справедливых для частиц со сферически симметричным потенциалом взаимодействия. Кроме того, в дебаевский спектр фуллерита, очевидно, определен вклад вносят внутримолекулярные колебания, которые, разумеется, не учитываются при формулировке законов подобия. Если масштабы частот внутримолекулярных и межмолекулярных колебаний соизмеримы в области температур порядка дебаевской, то это должно сказаться на значении последней. Вместе с тем такой вывод зависит от достоверности значения дебаевской температуры, измеренной в [71]. Заметим, что значение дебаевской температуры для фуллерита, согласующееся с законом подобия (56), составляет $\omega_D = 40$ К.

6.5. Проблема жидкого фуллерена

Таким образом, сравнение результатов независимых измерений и расчетов показывает, что соотношения подобия могут быть использованы для оценки значений большого числа физических параметров фуллерита. При этом погрешность оценки, как правило, не превышает соответствующего значения для кристаллов инертных газов. Исключение составляет дебаевская температура для фуллерита, измеренная в [71]. Причины подобного расхождения связаны с замораживанием вращения молекул фуллерена в кристалле при низких температурах, что приводит к отличию потенциала межмолекулярного взаимодействия от сферически симметричного.

Приведенные оценки позволяют ответить на принципиальный вопрос, который служит в настоящее время предметом оживленных дискуссий в литературе [72–74]: может ли существовать фуллерен в жидком состоянии? Расчеты, выполненные различными авторами с использованием модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия, предложенного в [66], приводят как к

положительному [73, 74], так и к отрицательному [72] ответу на этот вопрос. При этом отрицательный ответ, сформулированный в [72], мотивируется тем обстоятельством, что потенциал межмолекулярного взаимодействия [66] заметно отличается от потенциала Леннарда–Джонса. Незначительное отклонение значений основных термодинамических параметров фуллерена от соответствующих значений, даваемых соотношениями подобия (47)–(51), (53)–(56), указывает на слабую чувствительность этих параметров к конкретному виду потенциала межмолекулярного взаимодействия. Это позволяет считать, что для фуллерита, так же как и для других систем плотноупакованных частиц со сферически симметричным короткодействующим взаимодействием, имеется область существования жидкой фазы. Эта сравнительно узкая область простирается от температуры плавления $T_m = 0,58 D = 1729$ К до температуры кипения (при атмосферном давлении) $T_b = 0,61 D = 1820$ К. Единственным препятствием этому может оказаться термическое разрушение молекул фуллерена при таких температурах. Однако результаты выполненных недавно расчетов [75] и экспериментов [76] указывают на высокую термическую стабильность фуллеренов при атмосферном давлении по крайней мере вплоть до температур 2000 К. Можно рассчитывать, что результаты проведенного здесь анализа послужат стимулом для дальнейших исследований, направленных на установление термодинамических свойств фуллеренов в различных фазовых состояниях.

7. Заключение

Фуллерены представляют собой уникальный объект физической химии, поведение которого во многих физических ситуациях характеризуется замечательными особенностями. Особенности поведения фуллеренов в растворах проявляются прежде всего в том, что фуллерены представляют собой единственную растворимую форму углерода. Это в первую очередь связано со своеобразием молекулярной структуры фуллеренов. Молекула фуллерена представляет собой практически однородную замкнутую сферическую или сфероидальную поверхность, не имеющую острых выступов или углублений. Такая структура объясняет сравнительно слабое взаимодействие между соседними молекулами в кристалле фуллерита и способствует эффективному взаимодействию молекул с молекулами растворителя.

Другая интересная особенность поведения фуллеренов в растворах связана с тенденцией к образованию кластеров, состоящих из нескольких молекул фуллеренов. Энергия взаимодействия молекулы фуллерена с молекулами растворителя пропорциональна площади поверхности молекулы фуллерена и в среднем не зависит от относительной ориентации молекул растворителя. Величина этой энергии в расчете на одну молекулу фуллерена несколько ниже, чем энергия связи между соседними молекулами в кристалле фуллерита при $T > 260$ К (температуре фазового перехода). Это способствует образованию в растворах протяженных фрактальных структур с преобладанием поверхностной энергии взаимодействия молекул фуллерена с растворителем над объемной энергией взаимодействия между соседними молекулами фуллеренов. Отметим, что прямое указание на тенденцию к агрегации фуллеренов в растворе содер-

жится в одной из ранних работ [77], где в результате испарения растворителя (бензола) из раствора C_{60} образовывались шарики со средним диаметром $\sim 1,5$ нм. Легко оценить, что среднее число молекул фуллерепа в таком шарике составляет около десяти.

Как показывает выполненный в статье анализ экспериментов по исследованию поведения фуллеренов в растворах, в широком диапазоне изменения условий фуллерены в растворах присутствуют в виде агрегатов или кластеров, содержащих от 10 до десятков тысяч частиц. Тем самым фуллерены в растворах представляют собой уникальный пример "кластерного" вещества, подавляющая часть которого находится в состоянии термодинамического равновесия в кластерной форме. Такая уникальная особенность, объясняемая деталями взаимодействия молекул фуллеренов друг с другом и с молекулами растворителя, может осуществляться только в растворах, в то время как в газовой фазе "кластерное" вещество может быть получено только в сильно неравновесных условиях [78], например в условиях сверхзвукового сопла. Данная особенность делает фуллерены в растворах объектом, интересным с точки зрения исследования свойств "кластерного" вещества.

Агрегация фуллеренов отражается на многих физико-химических свойствах растворов фуллеренов. Так, это явление приводит к аномальной, падающей температурной зависимости растворимости, к необычным концентрационным и температурным зависимостям оптических параметров и коэффициентов переноса фуллеренов в растворах. В результате агрегации в растворах фуллеренов возникают явления сольватохромизма, которые проявляются в резкой зависимости оптических спектров поглощения растворов от концентрации раствора и состава растворителя.

Явление агрегации фуллеренов в растворе и его следствия, наблюдаемые экспериментально, описываются с единых позиций в рамках капельной модели кластера, согласно которой свободная энергия молекул фуллерепа, входящих в состав кластеров, складывается из двух частей — объемной, пропорциональной числу молекул в кластере n , и поверхностной, пропорциональной $n^{2/3}$. Дальнейшее развитие указанного подхода к описанию особенностей поведения фуллеренов в растворах должно привести к рассмотрению поведения фуллеренов в сложных растворах, представляющих собой смесь различных растворителей. Это позволит получить последовательное описание явления сольватохромизма как результата изменения функции распределения кластеров по размерам вследствие изменения состава растворителя.

Тенденция к образованию кластеров фуллеренами в растворах должна учитываться при развитии технологии обогащения, разделения и очистки фуллеренов. В особенности, это касается проблемы получения высших фуллеренов в макроскопических количествах, которая до сих пор не нашла технологического решения. Основная трудность, стоящая на пути решения этой проблемы, связана с чрезвычайно низким содержанием высших фуллеренов в фуллереносодержащей саже, которая образуется в результате термического распыления графита. В этом отношении данная проблема оказывается сходной с проблемой разделения изотопов. Один из возможных путей ее решения может быть основан на использовании установленных авторами данной работы concentra-

ционных зависимостей коэффициентов диффузии и термодиффузии фуллеренов в растворах. Достижимые при этом значения коэффициентов обогащения оказываются существенно выше соответствующих значений, которые лежат в основе существующих эффективных технологий обогащения и разделения изотопов. А поскольку рыночная стоимость высших фуллеренов, по меньшей мере, не уступает стоимости многих стабильных изотопов, усилия по развитию новых технологий разделения, обогащения и очистки высших фуллеренов представляются вполне оправданными с экономической точки зрения. Можно выразить надежду, что публикация данной статьи не только послужит углублению фундаментальных представлений о поведении фуллеренов в растворах, но также стимулирует подобные усилия.

Авторы благодарны Б.М. Смирнову за интерес к работе, а Российскому фонду фундаментальных исследований — за ее частичную поддержку (грант 96-02-160008а).

Список литературы

1. Kroto H W et al. *Nature* (London) **318** 162 (1985); см. также "Нобелевские лекции по химии — 1996" *УФН* **168** (3) 323–358 (1998)
2. Kraetschmer W et al. *Nature* (London) **347** 354 (1990)
3. Taylor R et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1423 (1990)
4. Hauffler R E et al. *J. Phys. Chem.* **94** 8634 (1990)
5. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** (2) 33 (1993)
6. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995)
7. Ruoff R S, Malhotra R, Huestis D L *Nature* (London) **361** 140 (1993)
8. Blau W J et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 1423 (1991)
9. Sun Y-P, Bunker C E *Nature* (London) **365** 398 (1993)
10. Hirendra N et al. *J. Phys. Chem.* **100** 9439 (1996)
11. Bezmelnitsyn V N, Eletsii A V, Stepanov E V, in *Progress in Fullerene Research* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1994) p. 45
12. Bezmelnitsyn V N, Eletsii A V, Stepanov E V *J. Phys. Chem.* **98** 6665 (1994)
13. Ying Q, Marecek J, Chu B *Chem. Phys. Lett.* **219** 214 (1994)
14. Ying Q, Marecek J, Chu B *J. Chem. Phys.* **101** 2665 (1994)
15. Suzuki K et al., in *Molecular Nanostructures* (Eds H Kuzmani et al.) (Singapore: World Scientific, 1998)
16. Безмельницын В Н, Елецкий А В, Степанов Е В *Ж. физ. химии* **69** 735 (1995)
17. Diederich F et al. *Science* **254** 1768 (1992)
18. Fleming R M et al. *MRS Symp. Proc.* **206** 691 (1991)
19. Meng R L et al. *Appl. Phys. Lett.* **59** 3402 (1991)
20. Елецкий А В *TBT* **34** 308 (1996)
21. Mihaly T, Mandi G *Fullerene Sci. Technology* **5** (2) 291 (1997)
22. Ruoff R S et al. *J. Phys. Chem.* **97** 3379 (1993)
23. Sivaraman N et al. *J. Org. Chem.* **57** 6007 (1992)
24. Beck M T, Mandi G, Keki S *Fullerenes Sci. Technol.* **2** 1510 (1995)
25. Beck M T, Mandi G *Fullerenes Sci. Technol.* **3** 32 (1996)
26. Sivaraman N et al., in *185th Meet. of the Electrochemical Society of America*, May 1994, San Francisco, Rep. 1211
27. Scriven W A, Tour J M *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1207 (1993)
28. Beck M T, Mandi J *Fullerenes Sci. Technol.* **5** (2) 291 (1996)
29. Zhou X et al. *Fullerene Sci. Technol.* **5** (1) 285 (1997)
30. Letcher T M et al. *S.-Afr. J. Chem.* **46** 41 (1993)
31. Heyman D *Fullerene Sci. Technol.* **4** 509 (1996)
32. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (Л.: Наука, 1975)
33. Смирнов Б М *УФН* **162** (1) 119 (1992); **163** (10) 29 (1993)
34. Heiney P A et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2911 (1991)
35. David W I F et al. *Europhys. Lett.* **18** 219 (1992)
36. Honeychuck R V, Cruger T W, Milliken J J. *Am. Chem. Soc.* **115** 3034 (1993)
37. Безмельницын В Н и др. *Хим. физика* **13** (12) 156 (1994)

38. Smith A L, Walter E, in *Proc. of the Symp. on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, 2nd, 1995, Reno, Nevada (Proc. Electrochemical Society, Vol. 95–10, Eds R S Ruoff, K M Kadish) (Pennington, NJ: Electrochemical Soc., 1995) p. 1552
39. Sivaraman N et al., in *Proc. of the Symp. on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Proc. Electrochemical Society, Vol. 94–24, Eds K M Kadish, R S Ruoff) (Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1994) p. 443
40. Smith A L et al., in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Proc. Electrochemical Society, Vol. 94–24, Eds K M Kadish, R S Ruoff) (Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1994) p. 156
41. Dubois D et al. *J. Phys. Chem.* **96** 7137 (1992)
42. Hasemeyer R et al. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** 878 (1994)
43. Kato T, Kikuchi K, Achiba Y *J. Phys. Chem.* **97** 10251 (1993)
44. Bezmelnitsyn V N et al. *Phys. Scripta* **53** 364 (1996)
45. Шпольский Э В *Атомная физика* Т. 1 (М.: Физматгиз, 1984)
46. Андреев Б М, Зельвенский Я Д, Катальников С Г *Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами* (М.: Энергоатомиздат, 1982)
47. Безмельницын В Н и др. *ЖТФ* **85** (12) (1995)
48. Bezmelnitsyn V N et al. *Phys. Scripta* **53** 368 (1996)
49. Безмельницын В Н, Елецкий А В, Окунь М В *Хим. физика* **17** (11) (1998)
50. Ghosh H N, Sapre A V, Mittal J P *J. Phys. Chem.* **100** 9439 (1996)
51. Eletsii A V, Okun M V, Smirnov B M *Phys. Scripta* **55** 363 (1997)
52. Eletsii A V, Okun M V, Smirnov B M, in *Proc. of the Symp. on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, 2nd, 1995, Reno, Nevada (Proc. Electrochemical Society, Vol. 95–10, Eds R S Ruoff, K M Kadish) (Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1995) p. 1612
53. Смирнов Б М *Физика фрактальных кластеров* (М.: Наука, 1991)
54. Jullien R, Botet R *Aggregation and Fractal Aggregates* (Singapore: World Scientific, 1987)
55. Vicsek T *Fractal Growth Phenomena* (Singapore: World Scientific, 1989)
56. Crawford R K, in *Rare Gas Solids* 2 Vol. 2 (Eds M L Klein, J A Venables) (New York: Academic Press, 1997) p. 663
57. Смирнов Б М *УФН* **162** (12) 97 (1992)
58. Воробьев В С, Елецкий А В *ТБТ* **33** 862 (1995); Vorob'ev V S Eletsii A V *Chem. Phys. Lett.* **254** 263 (1996)
59. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **161** (7) 173 (1991)
60. Anderson H et al., in *Progress in Fullerene Research* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1994) p. 13
61. Mathews C K et al. *J. Phys. Chem.* **96** 3566 (1992); **98** 1333 (1994)
62. Abrefah J et al. *Appl. Phys. Lett.* **60** 1313 (1992)
63. Chen H S et al. *J. Phys. Chem.* **96** 1016 (1992)
64. Tokmakov A, Haynes A, George S M *Chem. Phys. Lett.* **186** 450 (1991)
65. Ju J et al. *Phys. Rev. B* **49** 5008 (1994)
66. Girifalco L A *J. Phys. Chem.* **95** 5370 (1991); **96** 858 (1992)
67. Коробов М В, Сидоров Л Н *Ж. хим. термодинамики* **26** 61 (1994)
68. Richter H et al. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **698** 1329 (1994)
69. Girard Ch. et al. *Phys. Rev. B* **49** 11425 (1994)
70. Swenson C A, in *Rare Gas Solids* Vol. 2 (Eds M L Klein, J A Venables) (London: Academic Press, 1977) p. 743
71. Hebard A F *Ann. Rev. Mater. Sci.* **23** 159 (1993)
72. Hagen M H J et al. *Nature* (London) **365** 425 (1993)
73. Ashcroft N W *Nature* (London) **365** 387 (1993)
74. Cheng A, Klein M L, Caccamo C *Phys. Rev. Lett.* **71** 1200 (1993)
75. Zhang B L et al. *Z. Phys. D* **26** 285 (1993)
76. Kolodney E, Tsipinyuk B, Budrevich A *J. Chem. Phys.* **100** 8542 (1994)
77. Wragg J L et al. *Nature* (London) **348** 623 (1990)
78. Смирнов Б М *УФН* **167** 1169 (1997)

Fullerenes in solutions

V.N. Bezmelnitsyn, A.V. Eletsii, M.V. Okun'
 Russian Research Center "Kurchatov Institute"
 Kurchatov Square 1, 123182 Moscow, Russia
 Tel. (7-095) 196-72 80
 E-mail: eletsii@imp.kiae.ru

Phenomena and processes related to the behaviour of fullerenes in solutions are reviewed. Data on the solubility of C₆₀ and C₇₀ in a large number of solvents at various temperatures are presented as well as on fullerene diffusivity in solutions. The relation is analyzed between the factors controlling the behaviour of dissolved fullerenes and the clustering tendency they show. This tendency, which sets the fullerenes apart from other large molecules, underlies many aspects of fullerene behaviour in solutions, such as the recently discovered non-monotonic temperature dependence of the fullerene solubility in various solvents; nonlinear concentration dependence of non-linear optical susceptibility; sharp dependence of the color of a fullerene solution on the solution composition (solvatochromatic effect); the concentration dependence of the fullerene solubility heat; etc. Growth mechanisms of fractal clusters in fullerene solutions are analyzed and similarity laws determining the thermodynamic characteristics of fullerite crystals are discussed.

PACS numbers: **36.40.-c**, **61.46.+w**, **61.48.+c**

Bibliography — 78 references

Received 17 February 1998, revised 6 April 1998