

ФУЛЛЕРИТ В ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Загинайченко С.Ю.⁽¹⁾, Щур Д.В.⁽¹⁾, Матысина З.А., Мильто О.В.⁽¹⁾

Днепропетровский национальный университет,
ул. Гагарина 72, 49000 Днепропетровск, Украина,

⁽¹⁾Институт проблем материаловедения им И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, 03142 Киев, Украина

Введение

Экспериментальные исследования растворимости фуллерита C_{60} в гексане, толуоле, ксилоле и других органических растворителях показали экстремальность ее температурной зависимости (рис. 1) [1-8].

В работах [2, 3] излагается возможная причина такой зависимости, авторы работ предполагают, что с повышением температуры изменяется структура связей в каркасе фуллереновых молекул. Это изменяет их химическую активность, а также их способность взаимодействовать с различным количеством молекул растворителя.

В работе [3] отмечается также, что фуллереновые молекулы C_{60} могут существовать в виде трех основных резонансных структур (рис. 2). При этом изменению структуры связей соответствует различный тип решетки: α -модификации соответствует простая кубическая (ПК), β -модификации – объемноцентрированная кубическая (ОЦК) и γ -модификации – гранецентрированная кубическая (ГЦК).

С повышением температуры фуллерита происходят фазовые превращения: ПК → ОЦК → ГЦК [3, 9, 10-31].

В настоящей работе разрабатывается статистическая теория растворимости фуллерита в органической матрице с учетом

реализации в различных температурных интервалах различных кристаллических структур фуллерита (ПК, ОЦК, ГЦК).

Теория

Для решения задачи рассчитывалась свободная энергия системы по формуле

$$F_i = E_i - kT \ln G_i - kTN_i \ln \lambda_i, \quad i = \alpha, \beta, \gamma, \quad (1)$$

где E_i – внутренняя конфигурационная энергия, определяемая суммой энергий парных взаимодействий ближайших молекул фуллерита и растворителя, G_i – термодинамическая вероятность распределения фуллереновых молекул и молекул растворителя, определяемая правилами комбинаторики, N_i – число фуллереновых молекул в кристалле, λ_i – их активность, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

В результате расчета получена формула для свободной энергии в виде

$$F_i = -\frac{Z_i}{2(N_i + N_p)} (N_i^2 v_{\Phi\Phi}^{(i)} + N_p^2 v_{PP}^{(i)} + 2N_i N_p v_{\Phi P}^{(i)}) - kT[(N_i + N_p) \ln(N_i + N_p) - N_i \ln N_i - N_p \ln N_p - kTN_i \ln \lambda_i], \quad (2)$$

где N_i и N_p – числа фуллереновых молекул Φ_i и молекул растворителя P .

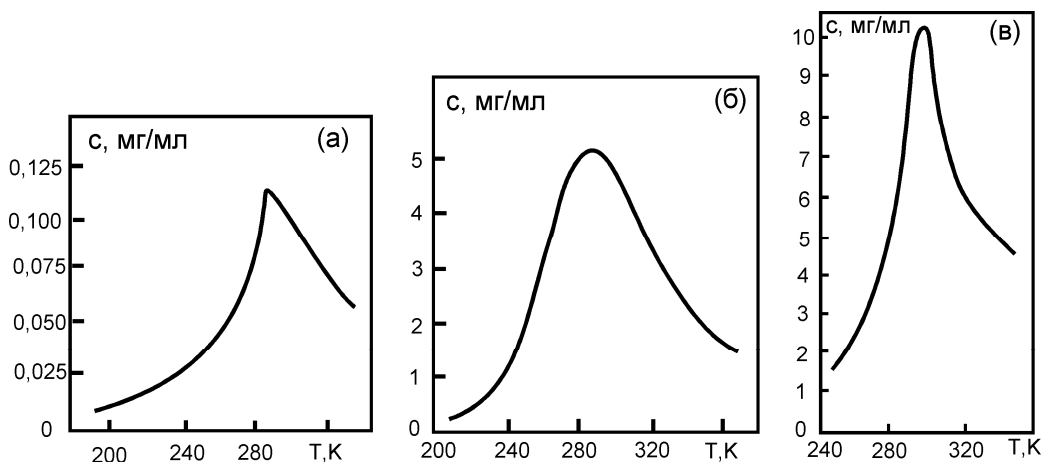


Рис. 1. Экспериментальные графики температурной зависимости растворимости фуллерита C_{60} в гексане (а), толуоле (б), ксилоле (в) [1].

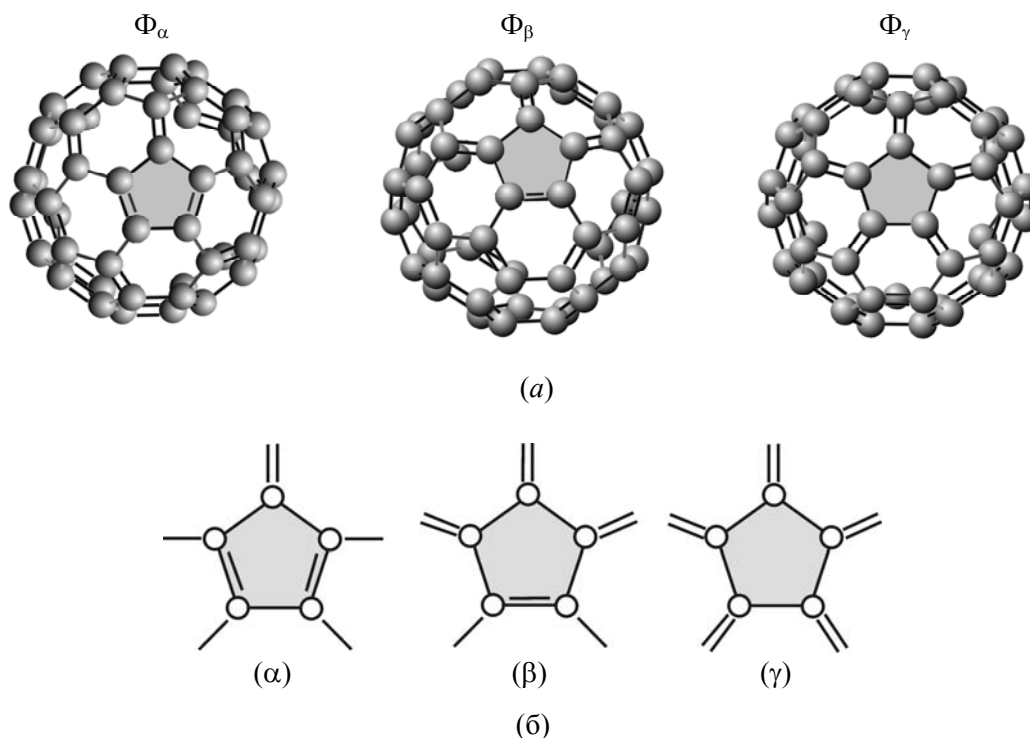


Рис. 2. Ковалентные резонансные структуры фуллерена $\Phi=C_{60}$ (Φ_α , Φ_β , Φ_γ) (а) с различным количеством двойных связей в его пятиатомных молекулах (б): (α) – две двойные связи в пятиатомной молекуле, (β) – одна двойная связь в пятиатомной молекуле, (γ) – все связи одинарные.

Минимизация свободной энергии для получения уравнения термодинамического равновесия проводилась по методу неопределенного множителя Лагранжа. В результате была получена формула

$$c_i = \left[1 + \frac{1}{\lambda_i} \exp \frac{-z_i(v_{\text{фр}}^{(i)} - v_{\text{рр}}^{(i)} - c_i \omega_i)}{kT} \right]^{-1}, \quad (3)$$

определяющая температурную зависимость растворимости фуллерита $c_i = c_i(T)$ в органической матрице. В формуле (3)

$$\omega_i = 2v_{\text{фр}}^{(i)} - v_{\text{фф}}^{(i)} - v_{\text{рр}}^{(i)} \quad (4)$$

есть энергия смешения каждой фазы $i = \alpha, \beta, \gamma$. Вид зависимости $c_i(T)$ определяется энергетическим параметром

$$V_i = z_i(v_{\text{фр}}^{(i)} - v_{\text{рр}}^{(i)} - c_i \omega_i), \quad (5)$$

т.е. характером межмолекулярных взаимодействий.

Интерпретация результатов расчетов

Исследования показали, что для каждой фазы $i = \alpha, \beta, \gamma$ зависимость $c_i = c_i(T)$ монотонная. При этом возрастание или убывание растворимости фуллерита определяется знаком энергии V_i (5). В широком интервале температур, когда имеют место фазовые переходы ПК \rightleftharpoons ОЦК \rightleftharpoons ГЦК и

возможно изменение знака энергетического параметра V_i , зависимость $c_i = c_i(T)$ может быть экстремальной.

В качестве примера был рассмотрен простой частный случай малой величины энергии смешения ω_i ($\omega_i \ll 1$), когда формула (3) приобретает выражение

$$c_i = \lambda_i \exp \frac{V_{i0}}{kT}, \quad i = \alpha, \beta, \gamma, \quad (6)$$

где $V_{i0} = z_i(v_{\text{фр}}^{(i0)} - v_{\text{рр}}^{(i0)})$. Энергетические параметры $V_{i0} = V_{\alpha 0}, V_{\beta 0}, V_{\gamma 0}$ оценивались с использованием экспериментальных данных рис. 1, согласно которым при температурах $T = 240, 270, 290$ К реализуются соответственно фазы α, β, γ .

Эти параметры оказались равными $V_{\alpha 0} = -0,0022$ эВ, $V_{\beta 0} = 0,032$ эВ, $V_{\gamma 0} = 0,01$ эВ, из которых видно, что при фазовых переходах энергия V_{i0} меняет знак и $|V_{\alpha 0}| < |V_{\beta 0}| > |V_{\gamma 0}|$, т.е. фуллерит β фазы должен иметь наибольшую растворимость c_β в органической матрице.

На рис. 3 приведен расчетный график температурной зависимости растворимости фуллерита в органической среде. В двухфазных областях растворимость фуллерита определялась по правилу отрезков.

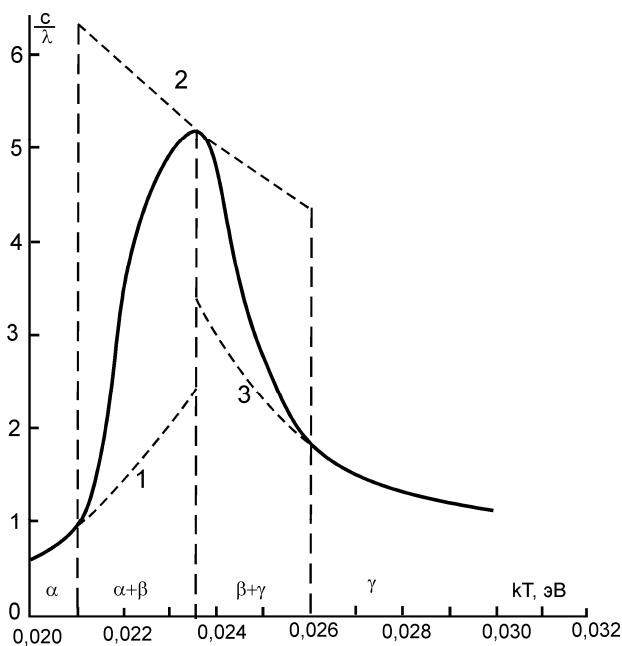


Рис. 3. Расчетный график температурной зависимости растворимости фуллерита в органической матрице (сплошная кривая). Фазы α , β , γ соответствуют формированию фуллерита в разных температурных интервалах с ПК, ОЦК, ГЦК решетками. Пунктирные кривые 1, 2, 3 определяют растворимость фуллерита чистых α , β , γ фаз.

Выводы

Сравнение экспериментальных (рис. 1) и расчетного графика (рис. 3) показывает идентичность их характера. Имеем наличие максимума на графике температурной зависимости растворимости фуллерита в органической матрице, максимум приходится на область температур, которые соответствуют формированию β -модификации фуллерита.

Этот факт позволяет надеяться, что мысль о существовании трех стабильных изомеров фуллереновых молекул C_{60} , отличающихся активностью и температурой стабильности, определяемых процессами изменения межатомных связей с внутримолекулярных на внешнемолекулярные, является реалистичной.

Литература

1. Tarasov Boris P, Muradyan Vyacheslav E, Shul'ga Yuri M, Krinichnaya Elena P, Kuyunko Nina S, Efimov Oleg N, Obratsova Elena D, Schur Dmitry V, Maehlen Jan Petter, Yartys Volodymyr A; Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi₂ catalysts, Carbon, 41, 7, 1357-1364, 2003 Pergamon

2. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Adejev VM, Voitovich VB, Lyashenko AA, Trefilov VI; Phase transformations in titanium hydrides, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1121-1124, 1996 Pergamon

3. Schur DV, Tarasov BP, Zaginaichenko S Yu, Pishuk VK, Veziroglu TN, Shul'ga Yu M, Dubovoi AG, Anikina NS, Pomytkin AP, Zolotarev AD; The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems International journal of hydrogen energy, 27, 10, 1063-1069, 2002 Pergamon

4. Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga N Yu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C 60 D 24 studied by XRD IR and XPS, Journal of alloys and compounds, 314, 1, 296-300, 2001, Elsevier

5. Shul'ga Yu M, Tarasov BP, Fokin VN, Martynenko VM, Schur DV, Volkov GA, Rubtsov VI, Krasochka GA, Chapusheva NV, Shevchenko VV; Deuterofullerenes, Carbon, 41, 7, 1365-1368, 2003, Elsevier

6. Schur Dmitry V, Tarasov Boris P, Shul'ga Yuriy M, Zaginaichenko Svetlana Yu, Matysina Zinaida A, Pomytkin Anatoliy P; Hydrogen in fullerites Carbon, 41, 7, 1331-1342, 2003, Elsevier

7. Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene hydride synthesis by intermetallic compounds, HYDROGEN ENERGY PROGRESS, 2, 1221-1230, 1998

8. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Smityukh I, Pishuk VK; Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys, Journal of alloys and compounds, 330, 70-75, 2002 Elsevier

9. ВИ Трефилов, ДВ Щур, СЮ Загинайченко; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001 Laboratory 67

10. ЗА Матысина, СЮ Загинайченко, ДВ Щур; Порядки различного типа в кристаллах и фазовые превращения в углеродных материалах, 2005 Laboratory 67

11. ДВ Щур, ЗА Матысина, СЮ Загинайченко; Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них, 2007 Laboratory 67

12. Матысина ЗА, Щур ДВ, Водород и твердофазные превращения в металлах сплавах и фуллеритах, 2002 Laboratory 67

13. Anikina NS, Schur DV, Zaginaichenko SYu, Zolotarev AD, Krivushenko OYa; The role of chemical and physical properties of C₆₀ fullerene molecules and benzene derivatives in processes of C₆₀ dissolving, Proceedings of 10th International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials", Sudak, Crimea, Ukraine 2007

14. Anikina NS, Zaginaichenko SYu, Maistrenko MI, Zolotarev AD, Sivak GA, Schur

DV, Teslenko LO; Spectrophotometric Analysis of C60 and C70 Fullerenes in the Toluene Solutions, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 207-216, Springer (2005)

15. Zaginaichenko SYu, Anikina NS, Zolotareno AD, Krivushenko OJ, Schur DV; Regularity of C60 fullerene dissolving in methyl derivatives of benzene, Proceedings of 10th International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials", Sudak Crimea Ukraine, 668-671 (2007)

16. Anikina NS, Schur DV, Zaginaichenko SYu, Zolotareno AD, Krivushenko OYa; On the donor-acceptor mechanism of C60 fullerene dissolving in aromatic hydrocarbons, Proceedings of 10th International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials", Sudak, Crimea Ukraine 2007

17. Schur D, Astratov N, Pomytkin A, Zolotareno A, Shaposhnikova T; Protection of Securities by the Application of Fullerenes Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 203-206, Springer (2005)

18. Zolotareno A, Savenko A, Antropov A, Maystrenko M, Vlasenko A, Pishuk V, Skorohod V, Schur D, Stepanchuk A, Boyko P; Effect of the Nature of the Reactor Wall Material on Morphology and Structure of Products Resulted from Arc Graphite Sputtering, Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials, 217-223, Springer (2005)

19. Золотаренко АД; Особливості електродугового синтезу вуглецевих наноструктур їх термостійкість та воднеємність, Інститут проблем матеріалознавства ім ІМФранцевича НАН України (2009)

20. Schur DV, Zaginaichenko SYu, Zolotareno AD, Veziroglu TN; Solubility and Transformation of Fullerene C60 Molecule, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems, 85-95, Springer (2008)

21. Schur DV, Dubovoy AG, Lysenko EA, Golovchenko TN, Zaginaichenko SYu, Savenko AF, Adeev VM, Kaverina SN; Synthesis of nanotubes in the liquid phase, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 147-151, Springer (2005)

22. Schur DV, Zaginaichenko SYu, Lysenko EA, Golovchenko TN, Javadov NF; The forming peculiarities of C60 molecule, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 53-65, Springer (2008)

23. Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in metals, International journal of hydrogen energy, 19 (3), 265-268, Pergamon (1994)

24. Головки Э.И., Пишук О.В., Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю.; Дериватографическое исследование продуктов дугового испарения, полученных на различных подложках, Труды IX Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 627-629, 2005

25. Аникина Н. С., Кривушенко О. Я., Щур Д. В., Загинайченко С. Ю., Чупров С. С., Мильто К. А., Золотаренко А.Д.; Идентификация эндодральных металлофуллеренов Методом uv-vis-спектроскопии, Труды IX Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 848-849, 2005,

26. Аникина Н.С., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Мильто К.А., Кривушенко О.Я.; Определение величины соотношения фуллеренов C60 и C70 методом абсорбционной спектроскопии, Труды IX Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 857, 2005

27. Золотаренко А.Д., Мильто О.В., Золотаренко Ал.Д., Золотаренко Ан.Д., Шапошникова Т.И., Адеев В.М., Котко А.В., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В.; Осаждение катализаторсодержащих углеродных наноструктур на протонпроводящие полимерные мембраны методом электрофореза, Труды IX Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 1076-1077, 2005

28. Золотаренко Ал.Д., Золотаренко Ан.Д., Золотаренко А.Д., Адеев В.М., Котко А.В., Коваль А.Ю., Фирстов С.А., Щур Д.В., Мильто О.В., Загинайченко С.Ю.; Синтез платиносодержащих углеродных наноструктур, Труды IX Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 1017-1019, 2005

29. Schur DV, Dubovoy AG, Zaginaichenko S, Adejev VM, Kotko AV, Bogolepov VA, Savenko AF, Zolotareno AD, Firstov SA, Skorokhod VV; Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 199-212, 2007, Springer Netherlands

30. Rogozinskaya A.A., Savenko A.F., Rogozinskiy A.A., Zolotareno A.D., Schur D.V.; Structure of hydrogenated fullerite, Proceedings of X International Conference Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Ukraine, 554-555, 2007

31. Schur D.V., Savenko A.F., Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Zolotarenko A.D., Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D.; I. Hydrogenation of fullerite (experimental results), Proceedings of X International Conference

Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Ukraine, 712-713, 2007