

**ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРНОЙ ЧИСТОТЫ C₆₀ НА ФОРМУ
САМООРГАНИЗАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРЕНОЛОВ**¹Баранец И.В., ²Герасимов В.И.¹ФГУП НИИСК, 198035, г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail:baranets@mail.ru²Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет им. Петра Великого, 195251, г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail:viger53@rambler.ru

Фуллерены – как новый объект химической физики, характеризуется необычными свойствами [1]. Молекулы C₆₀ очень прочное образование: разрушение молекулы C₆₀ требует энергии 7,4 эв (714 Кдж/моль) в расчете на один атом. Фуллерен C₆₀ содержит 20 правильных шестиугольников и 12 пятиугольных граней. В изолированной молекуле бакминстерфуллерена, в которой каждый из пентагонов контактирует лишь с шестиугольными гранями, все 60 атомов углерода эквивалентны и расположены на поверхности сферы, имеется 15 осей C₂, 10 осей C₃ и 6 осей C₅. Энергетические барьеры, разделяющие различные положения молекулы бакминстерфуллерена в пространстве, достаточно низки: 0,2-0,3 эв [2], что позволяет молекулам C₆₀ при крутильных колебаниях легко преодолевать энергетический барьер и менять свое положение в пространстве. Молекула C₆₀ благодаря наличию пятиугольных граней содержит электронно-дефицитные C-C связи на стыках пятиугольников и шестиугольников и электронно насыщенные π-связи в шестиугольниках. Фуллерен C₆₀ может проявлять себя и как электрофил, и как акцептор электрона, что является предпосылкой для процессов самоорганизации. Сродство C₆₀ к электрону высокое – 2,69 эв [3,4]. Для взаимного положения соседних молекул C₆₀, как указано в литературе, существует две наиболее энергетически выгодные взаимные ориентации: H- ориентация, при которой двойные связи C=C располагаются напротив шестиугольных граней (угол наклона связи = 159°) и P- ориентация, при которой π-ребра расположены почти параллельно (179°) плоскостям пятиугольников напротив их центров. Разность в энергиях между H- и P- ориентациями мала (11,9 эв) при высоте разделяющего их барьера около 300 эв [5].

Строение фуллерена C₆₀ с изолированными пентагонами не является единственным. Расчетное число фуллеренов C₆₀, составленных из пяти- и шестиугольников, но различающихся их взаимным расположением, достигает 1812 [6]. Экспериментально подтверждено существование пяти устойчивых изомеров C₆₀ [7,8,9]. Межатомные расстояния в молекулах C₆₀ зависят от положения пентагонов: для бакминстрефуллерена длина связи варьируется от 1,373 ангстрем (5-6) до 1,449 ангстрем (6-6) (диапазон равен 0,076 ангстрем), для изомеров с двумя парами из трех соседних пентагонов – от 1,331 ангстрем (5-6) до 1,512 ангстрем (5-5) (диапазон равен 0,181 ангстрем) [9]. Понятно, что изменение длин связей между атомами углерода влечет отклонение от сферической формы молекул C₆₀ (рис. 1) [7]. Очевидным следствием варьирования взаимного положения пентагонов в молекуле C₆₀ является изменение конфигурации анизотропии электронной плотности.

Нами синтезированы и охарактеризованы комбинацией методов (жидкостная хроматография и масс- спектрометрия [10]) фуллерены C₆₀ чистотой от 91 до 99%, изомер C₆₀ с чистотой 97% и фуллеренолы C₆₀(OH)₄₂ из фуллеренов с исходной чистотой 95% и 98%. Исследование морфологии частиц порошков проведено с помощью аналитического комплекса на базе исследовательского оптического микроскопа марки LeicaDM-2500, цветной цифровой камеры марки LeicaDFC-420 с охлаждением Пельтье и специализированной компьютерной станции. Захват, архивирование и количественная обработка изображений осуществлена с помощью программного обеспечения LeicaLas. Исследовано взаимодействие электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от 200 нм до 1200 нм с фуллеритами напросвет в режимах светлого поля, фазового контраста и скрещенных николей.

Установлено, что форма фуллеритов, образующихся в процессе самоорганизации изолированных частиц фуллеренов и фуллеренолов определяется геометрическим строением исходных элементов. Ниже представлены изображения фрактальных кристаллов, образованных бакминстерфуллереном C₆₀ с чистотой 99% (рис. 2), изомером C₆₀ с чистотой 97% (рис. 3), фуллеренолами с исходной чистотой

фуллеренов равной 98% (рис. 4) и исходной чистотой 95% (рис. 5). Следует подчеркнуть, что растворимость в воде фуллеритов, представленных на рис 4 и 5, является 100%, что указывает на физическую природу взаимодействий, формирующих представленные конструкции. Первичные агрегаты частиц фуллерена C₆₀ (фуллеренола C₆₀(ОН)₄₂) имеют сферическую (или близкую к сферической) форму. Диапазоны размеров первичных агрегатов зависят от природы индивидуальных частиц: для бакминстерфуллерена C₆₀ обнаружены сферы с диаметром от 294 нм до 5201 нм (включающие сотни и тысячи наночастиц C₆₀) и от 182 нм до 798 нм в составе более крупных образований, для изомера C₆₀ диаметры варьируются от 140 нм до 819 нм, для фуллеренола – диаметры от 382 нм до 1034 нм в составе объемных структур, от 224 нм до 875 нм в спиралях и от 920 нм до 1130 нм для не объединенных между собой сфер. Далее, первичные агрегаты объединяются в строго очерченные формы, определяемые геометрическим строением изомеров, благодаря различиям в конфигурациях анизотропии электронной плотности. Бакминстерфуллерен C₆₀ формирует из первичных агрегатов слоистые объемные конструкции высотой от 7175 нм до 9796 нм между гранями в форме правильных шестиугольников (рис. 2). Размеры образований такой формы варьируются: обнаружены гексагоны с длиной стороны от 14277 нм до 63997 нм. Иная форма внешних граней обнаружена для фуллерита изомера C₆₀ (рис. 3) – форма объемной конструкции повторяет геометрическое строение наночастицы изомера C₆₀ (рис. 1, рис. 3б). В режиме скрещенных николей на торцевых гранях различимы первичные агрегаты, составляющие фуллерит (рис. 3а), в режиме фазового контраста отчетливо видны первичные агрегаты на поверхности фуллерита (рис. 3б). Пустоты между ними указывают на последовательное и послойное включение первичных агрегатов в кристаллическое поле фуллерита.

Послойное расположение в фуллерите сферических агрегатов характерно также для фуллерита, образованного фуллеренолом C₆₀(ОН)₄₂ с чистотой 98% (рис. 4), высота ступенек-слоев по торцу фуллерита варьируется от 731 нм до 1378 нм. Однако, фуллериты с четкой геометрической формой здесь не обнаружены. Повышение разнообразия форм наночастиц фуллеренолов за счет снижения исходной изомерной чистоты C₆₀ до 95% привело к образованию фуллеритов в виде трубок, наряду с округлыми структурами (рис. 5). Ширина трубок может варьироваться от 799 нм до 2627 нм, длина – от 2,1 мкм до 22,7 мкм. На рисунке 5 а, б различимы этапы формирования трубки: выстраивание цепочек из первичных агрегатов фуллеренолов, присоединение сфер по торцам уже сформированных трубок, объединение двух трубок в одну. Обращает на себя внимание спиральная форма многих трубок. Шаг спирали различен: от 163 нм до 698 нм. Исследование в режиме скрещенных николей показало интенсивное двулучепреломление, указывающее на высокую степень упорядоченности молекул фуллеренолов внутри сфер и анизодиаметричных структур с размерами от 183 нм до 818 нм, формирующих сферические, эллиптические и трубчатые образования фуллерита (рис. 5в).

Таким образом, взаимная ориентация соседних наночастиц фуллеренов и фуллеренолов определяется конфигурацией анизотропии электронной плотности наночастиц, зависящей от их геометрического строения. Это закладывает основу повторяющихся многократно взаимодействий, решающим образом проявляющихся в геометрическом строении фуллерита из ансамбля многих тысяч наночастиц. В результате морфология фуллерита макроскопических размеров отражает геометрическое строение составляющих его элементов.

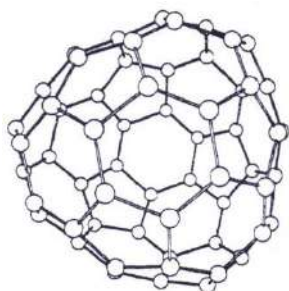


Рисунок 1 – Строение частицы изомера C60 с двумя парами из трех соседних пентагонов [7]

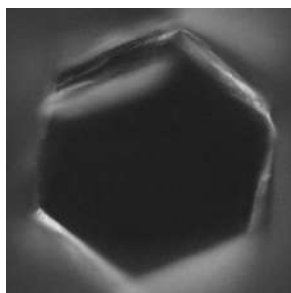


Рисунок 2 – Микрофотография фуллерита C60 с чистотой 99%, 88x88 мкм, скрещенные николи

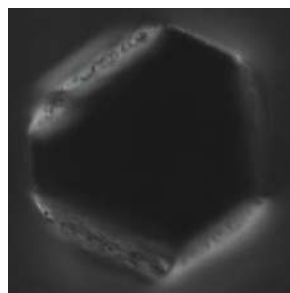


Рисунок 3 – Микрофотография фуллерита изомера C60 с чистотой 97%, размер: 50x50 мкм, режимы: скрещенные николи (а), фазовый контраст (б)

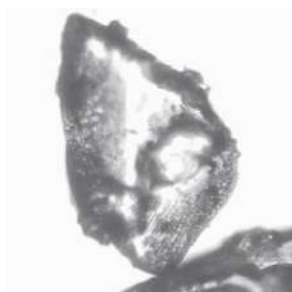
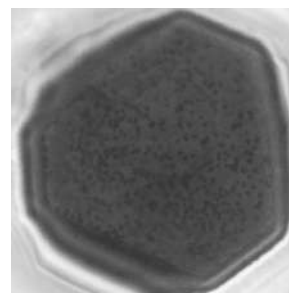


Рисунок 4 – Фуллерит C60(OH)42, Исх. чистота C60=98%, 200x200 мкм, светлое поле

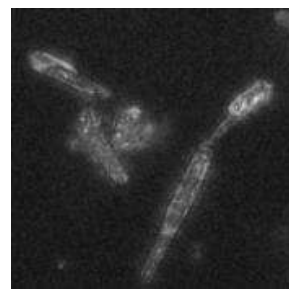
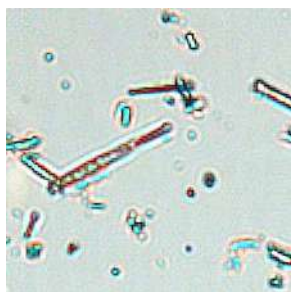


Рисунок 5 – Микрофотографии фуллеритов C60(OH)42, исходная чистота C60=95%, 50x50 мкм, светлое поле (а,б); 25x25 мкм, скрещенные николи (в)

Список литературы:

1. В.Н.Безмельницин, А.В.Елецкий, М.В. Окунь, Успехи физических наук, том 168, №11, 1195-1221 (1998).
2. Xie Q, Perez-Cordeva E, Echogeyen L., J. Am. Chem. Soc., 114, 3978 (1992).
3. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature, 1985, 318, 162.
4. W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Nature, 1990, 347, 354.
5. Lamoen D., Michael K.H., J. Chem. Phys., 101, 1435 (1994).
6. An Atlas of Fullerenes, Towler R.W., Manlopoulos D.E., Clarendon, Oxford, 1995.
7. K. Radhavachari, C. Mc.M. Rohifing // J. of Phys. Chem., vol 96, No 6, 1992 (2463-2465).
8. S.Y. Xie, S.L. Deng, R.B. Huang, L.Y. Ju, L.S. Zheg // Chemical Physics Letter, 343 (2001) 458.
9. V.I. Gerasimov, A. Trofimov, O.V. Proskurina // Materials Physics and Mechanics 20 (2014) 25.
10. V.I. Gerasimov, M.Y. Matuzenko, O.V. Proskurina // Materials Physics and Mechanics, 13 (2012), 181.