Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.98-104

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФРАКТАЛЬНЫХ НАНОАГРЕГАТОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В РАСТВОРАХ

А.М. Коххаров, С.А. Бахрамов, У.К. Махманов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, 100125, Ташкент, ул. Дурмон йули, 33, Узбекистан; kokham@yandex.com

(Получена 26.02.2018)

C_{60} фуллеренни молекулаларининг бензолда ўз-ўзидан ташкилланиш жараёнларининг асосий физик қонуниятлари ўрганилди. Мувозанатсиз эритмаларда фрактал наноўлчамли C_{60} агрегатлари бошқариладиган синтезининг физикавий механизми таклиф этилди.

Установлены основные физические закономерности процессов самоорганизации молекул фуллерена C_{60} в бензоле. Предложен физический механизм управляемого селективного синтеза фрактальных наноразмерных агрегатов C_{60} в неравновесных растворах.

The main physical regularities of self-organization of fullerene C_{60} molecules in benzene are established. Physical mechanism of controlled synthesis of fractal nanosized aggregates of C_{60} in nonequilibrium solutions was proposed.

I. ВВЕДЕНИЕ

Ещё до получения первых реальных наноразмерных объектов (н-р, фуллеренов C_{60} и C_{70}, металлических наночастиц, нанотрубок и др.) теоретическое обоснование концепции фрактальности материалов [1], а также анализ фрактальных свойств исследуемых объектов [2-5], н-р, плёнок металлов, пористых структур полупроводников и диэлектриков, сводились к простому сравнению и установлению присущих им геометрических особенностей и структурных иерархий. Считалось, что твердотельные кристаллические материалы обладают фрактальными свойствами только в том случае, если общие физические закономерности строения внутренней структуры синтезированного макроскопического материала подобны строению внутренней элементарной ячейки кристалла [5].

В последние годы в связи с широким распространением уникальных просвечивающих электронных и зондовых микроскопов атомарного разрешения, а также устройств для высокоскоростного (более 10^3 °С/сек) замораживания тончайших слоев растворов наноразмерных частиц в научных лабораториях вновь возродился интерес к исследованию ранее не изученных физико-химических свойств фуллеренов C_{60}, C_{70} и их производных в различных органических и неорганических растворителях [6-11]. Результаты этих исследований оказались полезными для синтеза более сложных наноразмерных материалов нового поколения с новыми физико-химическими свойствами [12-15].

Фрактальные твердотельные структуры, синтезированные путём самоорганизации наноразмерных частиц (н-р, фуллеренов C_{60} и C_{70}), находящихся в объеме неравновесных растворов, обладают целым рядом необычных физико-химических свойств (наличие самоподобия, структурной иерархии, масштабной

инвариантности, пористости в нанометровом масштабе, фрактальной размерности, и др.), которые не наблюдаются в случае использования равновесных растворов [16-20]. В то же время процессы синтеза наноагрегатов фуллеренов C_{60} и C_{70}, обладающих ярко выраженными фрактальными свойствами, все ещё остаются слабо изученными.

Целью данной работы является установление наиболее общих закономерностей самоорганизации молекул фуллерена C_{60} в бензольном растворе, а также определение конкретных физических механизмов управляемого синтеза фрактальных наноагрегатов $(C_{60})_n$, содержащих n-ое количество молекул C_{60}.

II. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИСХОДНЫХ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

В ходе проведения экспериментов для приготовления исходных растворов были использованы фуллерит C_{60} (чистота ≥99.7%, SES Research, США) и бензол марки «особо чистый» от «Sigma Aldrich», США. При приготовлении исследуемых растворов заданных концентраций фуллерена в стеклянную колбу с заранее подготовленной навеской порошка фуллерита C_{60} добавлялся бензол. Далее, смесь бензола и C_{60}, находящаяся в герметично закрытой стеклянной колбе, растворялась путем простого периодического перемешивания обычным лабораторным ротатором марки «Multi RS-60» (BioSan, Латвия) с частотой f = 0.25 Гц в течение трёх суток при комнатной температуре (~25°C). Использование в наших экспериментах именно неравновесных растворов C_{60} в органическом растворителе позволило нам получить ценную информацию о межмолекулярных взаимодействиях «фуллерен-фуллерен» в растворах. При прямом внешнем механическом воздействии на раствор фуллерена в бензоле адгезия поверхности индивидуальной сферической молекулы C_{60} претерпевает значительные изменения и становится «лиофильной». В результате капля использованного органического растворителя (бензола), находящаяся в контакте с лиофильной поверхностью макромолекулы C_{60}, будет обладать склонностью к растеканию и образованию тонкой жидкой плёнки вокруг молекулы C_{60}.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления особенностей поведения молекул фуллерена C_{60}, находящихся в слабополярном растворителе (бензоле), нами были зарегистрированы спектры электронных поглощений молекул C_{60} в диапазоне 300–900 нм при различных исходных концентрациях C_{60} в растворе (рис. 1). Спектры электронного поглощения растворов C_{60}, находящихся в кварцевых кюветах «К-10» шириной 1 см, регистрировались автоматизированным цифровым спектрометром марки ASP-150TF (производитель ООО «Авеста», Россия) со спектральным разрешением $\Delta\lambda$~0.2 нм. Все спектры были получены сразу после приготовления растворов путем вычитания спектров поглощения растворителя (т.е. чистого бензола) из спектров поглощения растворов C_{60}. Видно, что спектры электронных поглощений C_{60}, находящихся в растворителе (бензоле), становятся зависящими от исходных концентраций растворенного вещества. При относительно низких концентрациях C_{60} (≤0.08 г/л) в коротковолновой части спектра поглощения фуллерена наблюдаются три ярко выраженных максимума соответственно на длинах волн $\lambda_1 \approx 330$ нм, $\lambda_2 \approx 350$ нм и $\lambda_3 \approx 407$ нм (см. спектр *1*). Однако с ростом концентрации C_{60} в

растворах (область 0.16–0.64 г/л) амплитуда коротковолнового максимума электронного поглощения на $\lambda_2 \approx 350$ нм медленно растёт и становится сравнимой с амплитудой пика поглощения на $\lambda_1 \approx 330$ нм. Последнее, как будет показано далее, объясняется образованием крупных наноразмерных агрегатов $(C_{60})_n$ в растворах непосредственно в процессе их приготовления.

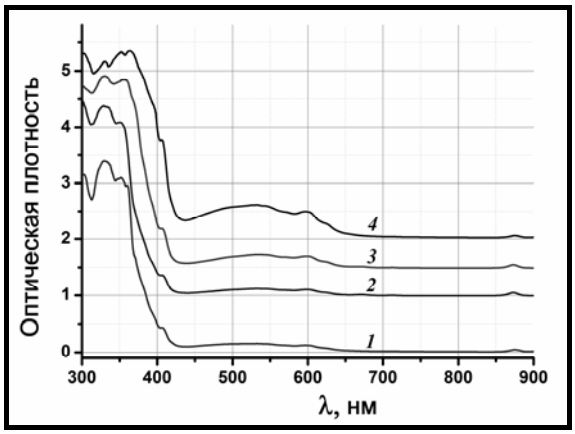


Рис. 1. Спектры электронных поглощений фуллерена C_{60}, растворённого в бензоле при различных исходных концентрациях C_{60}: *1* – 0.08 г/л, *2*– 0.16, *3* – 0.32 и *4* – 0.64 г/л.

Известно, что закон Бугера-Ламберта-Бера

$$\rho_{опт} = \varepsilon C L \qquad (1)$$

идеально выполняется только в случае истинных молекулярных растворов. Здесь $\rho_{опт}$ и ε – оптическая плотность и коэффициент экстинкции [л/моль·см] раствора, C – концентрация фуллерена в растворе [моль/л] и L – толщина исследуемого образца [см]. Для проверки выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера в исследованных растворах C_{60} нами была изучена также зависимость оптической плотности растворов от объемной концентрации фуллерена в бензоле при фиксированной толщине раствора (L=1.0 см) и длине волны $\lambda = 330$ нм (рис. 2).

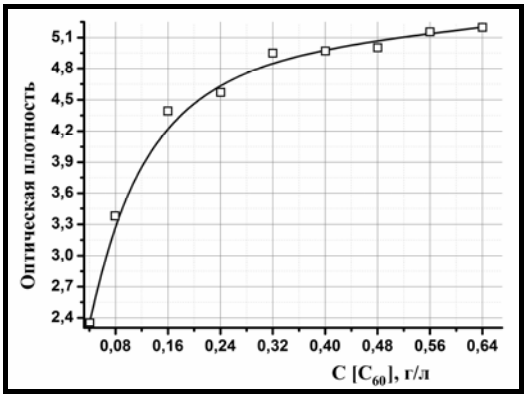


Рис. 2. Зависимость оптической плотности фуллерена C_{60}, растворенного в бензоле, от концентрации C_{60} при фиксированной длине волны $\lambda = 330$ нм.

Видно, что зависимость $\rho_{опт}(C)$ раствора C_{60} нелинейна в интервале концентраций фуллерена $C \approx 0.08–0.64$ г/л. По нашему мнению, наблюдаемое отклонение зависимости $\rho_{опт}(C)$ от линейной с ростом концентрации C_{60} обусловлено значительным усилением межмолекулярных взаимодействий «фуллерен-фуллерен» в растворах. Последнее, как будет показано далее, связано с существенным усилением процессов самоагрегации молекул C_{60} в растворах, приводящих в конечном итоге к образованию фрактальных наноагрегатов фуллерена $(C_{60})_n$.

Дополнительная информация о процессах формирования наноагрегатов фуллерена C_{60} в растворе получена на основании данных атомно-силовой микроскопии высокого разрешения. Для изучения особенностей микрорельефа, а также локальных характеристик поверхности синтезированных в растворах наноагрегатов фуллерена C_{60} различных размеров и форм, нами использован атомно-силовой микроскоп (АСМ) марки «Solver Next» (NT-MDT, Зеленоград, Россия) с атомарным разрешением. В экспериментах визуализация поверхностных слоев наноагрегатов $(C_{60})_n$ осуществлялась в полуконтактном режиме АСМ. Установлено, что для синтеза наноагрегатов $(C_{60})_n$, обладающих ярко выраженными фрактальными свойствами, необходимо использовать неравновесные условия приготовления исходных растворов фуллерена. На рис. 3 представлено АСМ-изображение наноагрегатов $(C_{60})_n$, синтезированных в бензольном растворе фуллерена, приготовленном неравновесным способом.

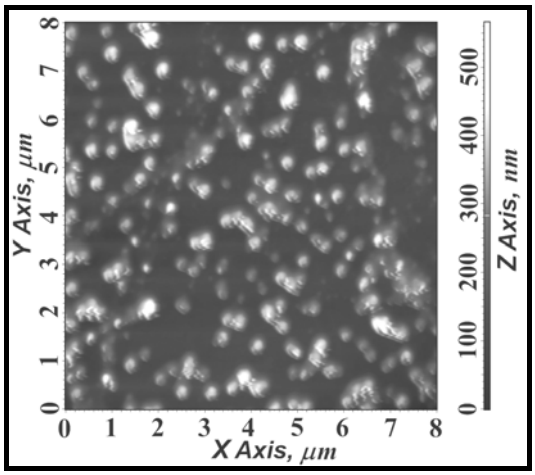


Рис. 3. АСМ-изображение фрактальных наноагрегатов фуллерена $(C_{60})_n$, синтезированных в бензольном растворе C_{60}. Снимок получен после полного теплового испарения органического растворителя (бензола) с поверхности стеклянной подложки при комнатной температуре. Исходная концентрация C_{60} в растворе составляла ~0.48 г/л.

Отметим, что процессы самоорганизации молекул C_{60} в растворах начинаются сразу же после их приготовления, а дальнейший рост размеров синтезируемых наноагрегатов $(C_{60})_n$ в зависимости от исходной концентрации фуллерена может продолжаться от нескольких дней до нескольких месяцев. При этом в растворе C_{60} синтезируются достаточно крупные фрактальные наноагрегаты $(C_{60})_n$, имеющие квазисферическую форму, с размерами в диаметре от ~50 нм вплоть до ~550 нм. Фрактальные наноагрегаты $(C_{60})_n$, синтезированные в течение более длительного

промежутка времени, обладают большей устойчивостью к внешним механическим и температурным воздействиям. Точные измерения структурных особенностей крупных фрактальных наноагрегатов $(C_{60})_n$ с помощью АСМ высокого разрешения позволили нам установить, что основными структурообразующими элементами синтезируемых наноагрегатов являются более мелкие «дискретные» агрегаты с размерами в диаметре ~20–30 нм.

В условиях наших экспериментов синтез наноагрегатов $(C_{60})_n$ в растворах обусловлен как обычным хаотическим диффузионным движением молекул C_{60} в растворе, так и дополнительным влиянием на них вращательной диффузии. Рост вращательной диффузии молекул фуллерена C_{60} и их промежуточных агрегатов за счет оказываемых на них внешних механических воздействий приводит к дальнейшему усилению процессов самоорганизации молекул C_{60} и образованию все более и более крупных по размерам наноагрегатов $(C_{60})_n$.

По нашему мнению, в исходном молекулярном растворе C_{60} сначала вокруг одной центральной молекулы фуллерена синтезируется т.н. первичная макромолекулярная структура $(C_{60})_n$, имеющая гексагональную форму и содержащая в своем составе $n = 13$ молекул фуллерена. Далее, синтезированные аналогичным образом макромолекулы $(C_{60})_{13}$ становятся уже как исходные, и процедура самоорганизации в растворе повторяется многократно. В результате в растворе образуются фрактальные наноагрегаты $(C_{60})_{169}$, содержащие в трехмерном пространстве до $n = 169$ молекул C_{60}. При этом после k-той итерации самоорганизации молекул C_{60} в растворе синтезируются крупные фрактальные наноагрегаты $(C_{60})_n$ квазисферической формы с диаметром $d \approx 3^k d_0$, содержащие в своем составе до $n \approx 13^k$ индивидуальных молекул C_{60}. Здесь d_0 – диаметр индивидуальной молекулы C_{60}, который ~0.714 нм.

Таким образом, общая физическая закономерность зарождения и дальнейшего роста наноагрегатов фуллерена $(C_{60})_n$ в растворе остается неизменной на всех этапах самоорганизации молекул C_{60}. Это обеспечивает предсказуемость как размерных и весовых характеристик, так и структурных свойств синтезируемых в экспериментах наноагрегатов $(C_{60})_n$. При этом такой важнейший параметр как масса синтезированного фрактального наноагрегата $(C_{60})_n$ может быть определена по формуле

$$M = m_0 \left(d / d_0 \right)^D , \tag{2}$$

где D – фрактальная размерность наноагрегата $(C_{60})_n$, $m_0 = 1.2\times10^{-18}$ мг – масса индивидуальной молекулы фуллерена C_{60}.

На рис. 4 представлен АСМ-снимок наноагрегатов $(C_{60})_n$, синтезированных в исходном молекулярном растворе фуллерена C_{60} в бензоле, приготовленном неравновесным способом при комнатной температуре (~25°C). Видно, что синтезируются крупные фрактальные наноагрегаты, геометрические размеры которых изменяются в достаточно широком диапазоне $d \approx$ 300–500 нм. Расчеты, проведенные по формуле $n = 13^{\log_3 (d/d_0)}$, позволили нам установить, что один крупный фрактальный наноагрегат $(C_{60})_n$, имеющий диаметр $d \approx 500$ нм, может содержать до $n \approx 4111863$ индивидуальных молекул C_{60}. При этом значение фрактальной размерности наноагрегата $(C_{60})_n$ с диаметром ~500 нм оказалось равным $D \approx 2.32$.

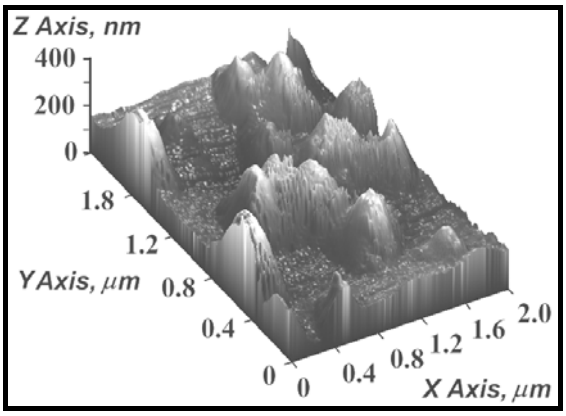


Рис. 4. АСМ-изображение «высокого разрешения» крупных фрактальных наноагрегатов $(C_{60})_n$, синтезированных в бензольном молекулярном растворе фуллерена C_{60}. Снимок получен после полного теплового испарения бензола с поверхности стеклянной подложки АСМ. Исходная концентрация C_{60} в растворе составляла ~0.48 г/л.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом оптической спектроскопии установлено, что как форма, так и особенности спектров электронных поглощений растворов фуллерена C_{60} в чистом однокомпонентном органическом растворителе (бензоле), приготовленном неравновесным способом, определяются только исходной концентрацией растворенного вещества. С ростом концентрации C_{60} в растворе амплитуда максимума электронного поглощения на длине волны $\lambda_2 \approx 350$ нм медленно растёт и становится сравнимой с амплитудой характерного пика поглощения на $\lambda_1 \approx$ 330 нм. Наблюдаемые особенности спектров поглощения растворов объясняются образованием крупных наноразмерных агрегатов $(C_{60})_n$ в растворах непосредственно в процессе их приготовления.

Нарушение линейной зависимости оптической плотности с ростом концентрации C_{60} в растворах, наблюдаемое на рис. 2, вероятнее всего связано с усилением межмолекулярных взаимодействий C_{60}–C_{60} в растворах и образованием наноразмерных агрегатов $(C_{60})_n$.

Методом атомно-силовой микроскопии высокого разрешения впервые показано, что в растворах C_{60}, приготовленных неравновесным способом, преимущественно синтезируются крупные фрактальные наноагрегаты $(C_{60})_n$ квазисферической формы с размерами в диаметре $d \approx 50$–550 нм. При этом расчётное значение фрактальной размерности наноагрегатов $(C_{60})_n$ составляет $D \approx 2.32$.

Полученные экспериментальные результаты могут быть востребованны для широкого круга практических применений фрактальных наноагрегатов фуллерена $(C_{60})_n$ – в нанотехнологиях, современной медицине, и других отраслях науки и техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований РУз (проект № ОТ-Ф2-51 на тему «Фундаментальные основы синтеза новых функциональных наноматериалов для оптоэлектроники и солнечной энергетики на основе фуллеренов и их производных»).

ЛИТЕРАТУРА

1. B.B. Mandelbrot. Fractals: Form, Chance, and Dimension (San-Francisco, Freeman, 1977).
2. Я.Б. Зельдович, УФН **146**, №3, 493 (1985).
3. Г. Висман. Свойства лапласовских фракталов при пробое диэлектриков в двух и трех измерениях (Москва, Мир, 1988).
4. B. Bowman, Phys. Rev. B **40**, 4641 (1989).
5. Б.М. Смирнов. Физика фрактальных кластеров (Москва, Наука, 1991).
6. S. Deguchi, R.G. Alargova, K. Tsujii, Langmuir **17**, №19, 6013 (2001).
7. A.D. Darwish, Ann. Rep. Prog. Chem. A **106**, 356 (2010).
8. A.M. Kokhkharov, S.A. Bakhramov, U.K. Makhmanov, E.A. Zakhidov, Sh.P. Gofurov, International Journal of Nanoscience **12**, No.4, 1350027 (2013).
9. N.O. Mchedlov-Petrossyan, Chem. Rev. **113**, №7, 5149 (2013).
10. S.A. Bakhramov, A.M. Kokhkharov, E.A. Zakhidov, U.K. Makhmanov, S.P. Gofurov, Journal of the Korean Physical Society **64**, №10, 1494 (2014).
11. A. Toerpe, D.J. Belton, Analytical Sciences **31**, №2, 125 (2015).
12. C. Meyer, W. Harneit, A. Weidinger, K. Lips, Phys. Status Solidi **233**, 462 (2002).
13. B.C. Thompson, J. M. J. Fréchet, Chem. Int. Ed. **47**, №1, 58 (2008).
14. S.A. Bakhramov, A.M. Kokhkharov, U.K. Makhmanov, R. Kokhkharov, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering **7993**, 79930B (2011).
15. F. Ferdousi, M. Jamil, H. Liu, S. Kaur, D. Ferrer, L. Colombo, S.K. Banerjee, IEEE Transactions on Nanotechnology **10**, №3, 572 (2011).
16. И.В. Золотухин, Л.И. Янченко, Е.К. Белоногов, Письма в ЖТЭФ **65**, №9, 684 (1998).
17. T. Rudalevige, A.H. Francis, R. Zand, J. Phys. Chem. A **102**, №48, 9797 (1998).
18. U.K. Makhmanov, O.B. Ismailova, A.M. Kokhkharov, E.A. Zakhidov, S.A. Bakhramov, Physics Letters A **380**, №24, 2081 (2016).
19. M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, T.V. Tropin, Russian Journal of Physical Chemistry A **84**, №8, 1273 (2010).
20. G. Torok, V.T. Lebedev, L. Cser, Phys. Solid State **44**, 572 (2002).