

Алиджанов Э.К.¹, Пашкевич С.Н.¹, Лантух Ю.Д.¹,
Раздобреев Д.А.¹, Кареев И.Е.², Бубнов В.П.²

¹ Оренбургский государственный университет

E-mail: ekaalid@yandex.ru

² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

ФОРМИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ ЛАНТАНОИДОВ В РАСТВОРИТЕЛЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Формирование кластеров в растворе и на поверхности твердого тела может существенным образом модифицировать фотофизические свойства исследуемых систем.

В работе проведены исследования процесса формирования кластеров эндометаллофуллеренов лантаноидов (La, Gd, Ce) в объеме полярного растворителя (N,N-диметилформамида) методами статического и динамического светорассеяния, а также методом атомно-силовой микроскопии на поверхности подложки из слюды. Показано, что в объеме растворителя и на поверхности подложки из слюды эндометаллофуллерены формируют устойчивую систему нанокластеров с преимущественными размерами 50–60 нм. Совмещение методов динамического и статического рассеяния позволило оценить молярную массу рассеивающих центров. На основании полученных данных сделан вывод о фрактальной природе кластеров эндометаллофуллеренов и проведена оценка их фрактальной размерности $d \approx 2.3$.

Измерения дзета-потенциала кластеров эндометаллофуллеренов в растворе N,N-диметилформамида показали, что кластеры эндометаллофуллеренов имеют отрицательный заряд и их дзета-потенциал составляет около -30 мВ.

Ключевые слова: эндометаллофуллерены, нанокластеры, динамическое и статическое рассеяние света, атомно-силовая микроскопия

Известно, что в широком диапазоне концентраций и температур простые фуллерены в растворах присутствуют в виде агрегатов или кластеров, содержащих от 10 до десятков тысяч частиц. Тем самым растворы фуллеренов представляют собой уникальный пример «кластерного» вещества, подавляющая часть которого находится в состоянии термодинамического равновесия в кластерной форме [1]. Агрегация фуллеренов отражается на многих физико-химических свойствах их растворов. Так, это явление приводит к немонотонной зависимости растворимости фуллеренов от температуры и концентрации. Также агрегация фуллеренов в растворах приводит к явлению сольватохромизма – резкому изменению структуры оптических спектров поглощения растворов в зависимости от его концентрации и состава растворителя.

Молекулы эндометаллофуллеренов (ЭМФ), в отличие от простых фуллеренов, обладают значительными собственными дипольными моментами (3–4 Дебая). ЭМФ хорошо растворяются в полярных растворителях (таких как диметилсульфоксид – ДМСО, N,N-диметилформамид – ДМФА). В объеме растворителя молекулы ЭМФ формируют устойчивую систему кластеров при самых незначительных концентрациях (10^{-7} – 10^{-6} М), вероятно, за счет вандерваальсовых взаимодействий. Процесс формирования ЭМФ

кластеров достаточно подробно исследовался для водных растворов $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ и $Gd@C_{60}(OH)_x$ [2]. Было показано, что распределение кластеров ЭМФ по размерам имеет бимодальный характер и характеризуется средними значениями гидродинамических радиусов $R_1 \approx 30$ нм и $R^2 \approx 90$ нм. Эксперименты по статическому рассеянию света и малоугловому рассеянию нейтронов позволили сделать вывод о фрактальной структуре кластеров ЭМФ с фрактальной размерностью от $d = 1.6$ до $d = 2.4$ [3].

Теоретические расчеты [4] показывают, что для кластеров с фрактальной размерностью $d \leq 1.5$ может наблюдаться гигантское локальное усиление внешнего электромагнитного поля, связанное с дальнедействующими корреляциями в расположении частиц фрактального кластера. Конформационные изменения, локальные колебания и вращения элементов кластера в различных пространственных масштабах обуславливают диэлектрическую релаксацию фрактальной структуры. При этом характерное время релаксации может изменяться в широких пределах $\tau = 10^{-3}$ – 10^{-11} с [5]. Из вышесказанного можно заключить, что процесс формирования ЭМФ кластеров может существенным образом модифицировать фотофизические свойства исследуемых систем. Так в работах [6]–[7] было показано, что самоорганизация молекул фул-

леренов C_{60} , C_{70} и высших фуллеренов (C_{76} , C_{78} , C_{84} и т. д.) в нанокластеры может приводить к гигантскому усилению Рамановского рассеяния света в видимой области.

Методика эксперимента

В работе растворы ЭМФ лантаноидов изучались методом динамического и статического рассеяния света, а также методом атомно-силовой микроскопии. При этом существенных различий в результатах экспериментов от типа инкапсулированного металла не наблюдалось. Ниже будут приведены результаты, полученные для ЭМФ гадолиния.

Исследуемые ЭМФ были синтезированы методом электродугового испарения композитных графитовых стержней в атмосфере гелия с последующей двухстадийной экстракцией растворителями с различной химической природой (о-дихлорбензол, ДМФА). При этом содержание ЭМФ в ДМФА экстракте, по данным масс-спектрометрии, составляло 99%, а пустые фуллерены практически не регистрировались [8].

Растворы $M@C_{82}$ (M: La, Gd, Ce) в ДМФА готовились с концентрацией $C \approx 10^{-4}$ М. В дальнейшем концентрация этих растворов варьировалась путем добавления растворителя. Распределение по гидродинамическим радиусам нанокластеров ЭМФ в растворе с концентрацией 0.2×10^{-5} М и выше исследовали методом динамического светорассеяния на корреляторе Photocor Compact-Z. При меньших концентрациях уровень рассеянного света был недостаточен для корректного определения размеров нанокластеров. Молярная масса кластеров определялась с помощью статического светорассеяния методом Дебая [9]. Измерения также проводились на приборе Photocor Compact-Z при угле рассеяния 90° . В качестве источника излучения использовался полупроводниковый лазер $\lambda = 630$ нм.

Дополнительно процесс формирования ЭМФ нанокластеров исследовался методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводились с помощью прибора SMM-2000 в режиме контактной моды. Образцы готовились поливом поверхности слюды растворами ЭМФ с различной концентрацией ($C = 10^{-7}$ – 10^{-4} М) и последующим удалением растворителя.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

С помощью метода динамического рассеяния света (ДС) исследовался характер распределения кластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам.

При малых концентрациях ЭМФ в ДФМА ($C \leq 10^{-6}$ М) нам не удалось зарегистрировать распределение наночастиц в растворе ввиду малости сигнала светорассеяния от кюветы. Поэтому метод динамического светорассеяния использовался при концентрациях ЭМФ от $C = 0.5 \cdot 10^{-5}$ М и более.

На рис. 1 представлены гистограммы распределения наночастиц в растворе ЭМФ в ДМФА по гидродинамическим радиусам. Максимум распределения для свежеприготовленного раствора ($C = 0.5 \cdot 10^{-5}$ М) локализован в области 36 нм (кривая 1 на рис. 1). Спустя 1 час экспозиции этого раствора при комнатной температуре максимум распределения сместился к 50 нм (кривая 2 на рис. 1), а через 12 часов – к 93 нм (кривая 3 на рис. 1). Дальнейшее наблюдение за раствором показало, что распределение 3 является стабильным, близко к монодисперсному со средним значением $R = 100$ нм и не претерпевает дальнейших изменений со временем. Двадцатикратное увеличение концентрации

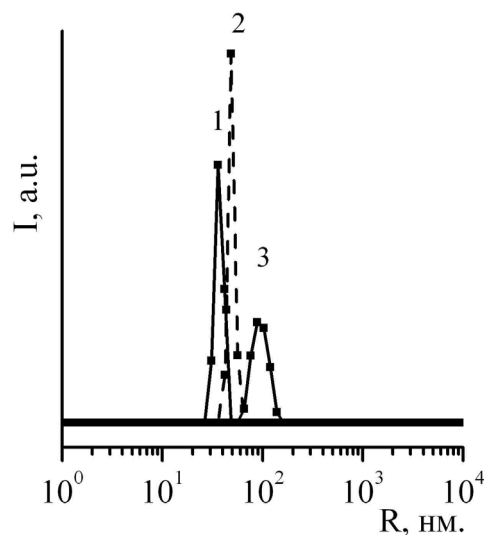


Рисунок 1. Временная эволюция распределения кластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам. Кривая 1 – свежеприготовленный раствор ЭМФ в ДМФА; 2 – после 1 часа экспозиции; 3 – после 12 часов экспозиции раствора при комнатной температуре.

раствора ЭМФ до 10^{-4} М не приводило к заметному изменению финального распределения наночастиц по размерам. Сформировавшиеся наночастицы оказались весьма устойчивыми по отношению к температурному и ультразвуковому воздействию. При нагреве уже «состаренного» раствора заметные изменения в характере распределения начинали наблюдаться только при достижении температуры 70°C . Распределение несколько уширилось и смещалось в сторону меньших значений гидродинамических радиусов. После остывания раствора до комнатной температуры распределение возвращалось к первоначальному (перед нагревом, кривая 3) состоянию.

Эти результаты свидетельствуют о том, что у наночастиц из ЭМФ в ДМФА минимум свободной энергии при комнатной температуре достигается при эффективном значении гидродинамического радиуса $R \approx 100$ нм. При изменении исходной концентрации раствора (по молекулам ЭМФ) размер нанокластеров остается постоянным, а меняется только их количество.

Представляло интерес проверить справедливость этого предположения при предельно высоких концентрациях ЭМФ в ДМФА. Такие условия реализуются, когда наночастицы формируются на подложке в медленно испаряющейся капле раствора ЭМФ. На рис. 2 приведены АСМ-сканы поверхности образцов свежесколотой слюды, политой растворами с разной исходной концентрацией ЭМФ, а затем

высушенные в течение 5–6 часов до полного удаления растворителя. Рис. 2(а) соответствует исходной концентрации ЭМФ $C \approx 10^{-5}$ М в поливочном растворе. Видно, что на поверхности слюды сформировались агломераты ЭМФ кластеров размером 190–220 нм, которые близки к размерам наночастиц, формирующихся в растворе после его длительной экспозиции. Если концентрацию ЭМФ в поливочном растворе уменьшить до $C \approx 10^{-6}$ М, то на поверхности образуются только одиночные кластеры (см. рис. 2(б)) размером 50–60 нм, что, примерно, соответствует размерам частиц формирующихся в свежеприготовленном растворе. Сопоставляя результаты, полученные методами ДС и АСМ, можно предположить, что при низкой концентрации ($C < 10^{-6}$ М) из молекул ЭМФ в растворе формируются одиночные кластеры с преимущественными размерами 50–60 нм. При данной концентрации невозможна корректная реализация измерений динамического светорассеяния. Однако визуализация таких кластеров оказывается возможной при использовании АСМ.

Процессу объединения одиночных кластеров в агломераты, по-видимому, препятствует взаимодействие с подложкой. При увеличении концентрации ЭМФ ($C \approx 10^{-5}$ М) создаются условия для их объединения в более крупные агломераты. Процесс формирования таких агломератов в растворе проявляется в виде временной эволюции распределения наночастиц ЭМФ по гидродинамическим радиусам (рис. 1). После достижения размеров агломератов ~ 200 нм, ве-

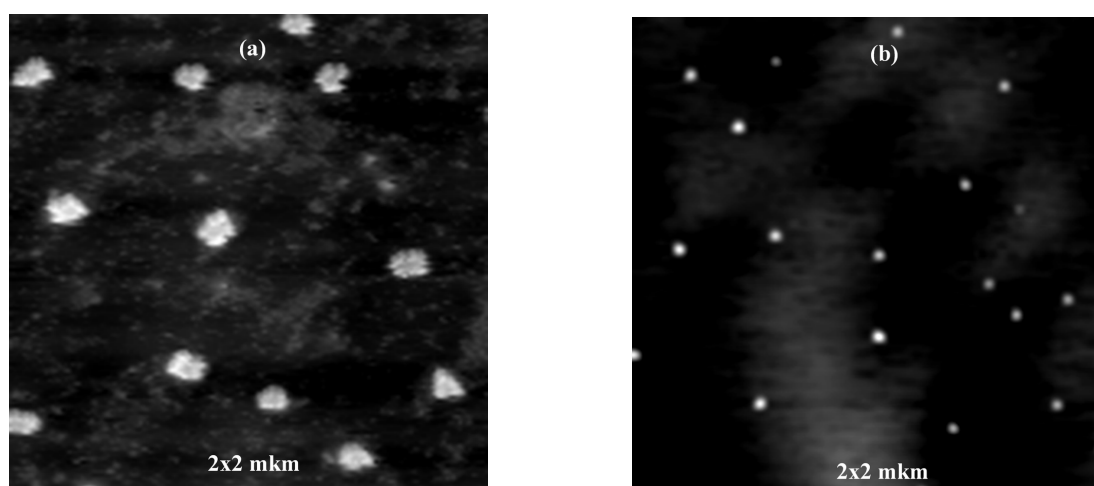


Рисунок 2. – АСМ изображение: (а) – агломератов состоящих из 4-6 одиночных кластеров ЭМФ с характерными размерами 190-220 нм; (б) – одиночные ЭМФ кластеры с характерными размерами 50-60 нм.

роятно, формируются условия электростатической стабилизации, и увеличения их размеров не происходит даже при предельно высоких концентрациях ЭМФ в ДМФА.

Оценку количества молекул ЭМФ (N), участвующих в формировании кластера радиуса $R_c=25-30$ нм можно провести в рамках модели жидкой капли или фрактального кластера [3]. Радиус кластера R_c при этом связан с эффективным радиусом отдельной ЭМФ молекулы ($R_0 \approx 1$ нм) соотношением:

$$N = \left(\frac{R_c}{R_0} \right)^d \quad (1),$$

где d – фрактальная размерность кластера. Для модели жидкой капли $d=3$, тогда $N \approx 104$. Однако в работах [2]–[3] показано, что кластеры ЭМФ в растворах имеют фрактальную структуру ($d = 1.6 - 2.4$). В таком случае количество частиц, формирующих кластер, может быть существенно меньше ($N \approx 102 - 103$).

Для получения дополнительной информации о молекулярной массе рассеивающих центров и величине второго вириального коэффициента был проведен анализ концентрационных зависимостей статического светорассеяния в исследуемом коллоидном растворе по методу Дебая.

Основой методики является соотношение:

$$\frac{K * C}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 C \quad (2),$$

где $K=4\pi^2 n^2 (\partial n / \partial c) / \lambda^4 N_A$ – оптическая константа; n – показатель преломления растворителя; $(\partial n / \partial c)$ – инкремент показателя преломления раствора; λ – длина волны излучения; N_A – постоянная Авогадро; R_θ – коэффициент Релея исследуемого раствора M_w – молекулярная масса рассеивающих центров; A_2 – второй вириальный коэффициент.

Инкремент показателя преломления раствора ЭМФ был взят из работы [2]. На рис. 3 представлена, полученная для раствора ЭМФ в

ДМФА, зависимость KC/R от концентрации. Ее наклон определяет знак и величину A_2 , а экстраполяция графика до пересечения с осью абсцисс дает величину $1/M_w$. Результаты обсчета графика Дебая представлены в таблице 1.

Из полученных данных следует, что кластеры ЭМФ сформированы из $N \approx 103$ отдельных молекул. При этом оценка фрактальной размерности ЭМФ кластеров по формуле (1) дает величину $d=2.3$. Величина второго вириального коэффициента коррелирует с растворимостью образца [10]. Положительная величина наклона графика Дебая свидетельствует о том, что в данном концентрационном интервале процессы сольватации преобладают над агрегацией.

На корреляторе Photocor Compact-Z также были выполнены измерения дзета-потенциала кластеров ЭМФ в растворе ДМФА. Было показано, что кластеры ЭМФ имеют отрицательный заряд и их дзета-потенциал составляет около -30 мВ.

Заключение

Молекулы ЭМФ в объеме полярного растворителя и на поверхности твердого тела формируют систему нанокластеров, чрезвычайно устойчивую к ультразвуковому и температурному воздействию. Заметные изменения в их

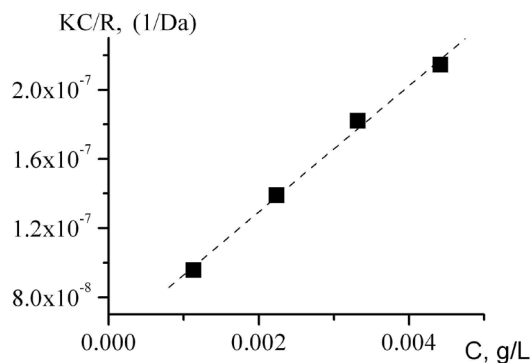


Рисунок 3. График Дебая для раствора ЭМФ в ДМФА

Таблица 1. Результаты обсчета графика Дебая

	Молярная масса агрегата M_w (g/mol)	Молярная масса $M_{@}$ C_{s2} M (g/mol)	Степень агрегации M_w/M	второй вириальный коэффициент A_2	фрактальная размерность агрегата d
Gd@C82	$1.8 \cdot 10^7$	1141	1568	$3.9 \cdot 10^{-5}$	2.3

распределении по размерам происходит только при нагреве раствора до 70°C.

При малых концентрациях $C < 10^{-6} \text{M}$ молекулы ЭМФ самособираются в кластеры с преимущественными размерами $R \approx 20\text{--}30 \text{ нм}$. После увеличения концентрации раствора до $C > 10^{-5} \text{M}$ начинается процесс формирова-

ния агломератов, состоящих из 4–6 одиночных кластеров. Установлено, что кластеры ЭМФ имеют отрицательный заряд и их дзета-потенциал составляет примерно -30 мВ. Молярная масса кластеров ЭМФ составляет величину $M_w = 1.8 \times 10^7 \text{ Da}$, что соответствует фрактальной размерности $d = 2.3$.

Анализ концентрационных зависимостей статического светорассеяния в исследуемых коллоидных растворах по методу Дебая проводились в рамках базовой части Госзадания ОГУ (проект № 450).

Исследование структуры ЭМФ кластеров выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект №09-02-99020).

Список литературы:

1. В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь. Фуллерены в растворах. // УФН, 1998, том 168, N 11, стр. 1196-1220.
2. Sitharaman Balaji, Bolskar Robert D., Rusakova Irene, and Wilson Lon J., Gd@C60[C(COOH)2]10 and Gd@C60(OH)x: Nanoscale Aggregation Studies of Two Metallofullerene MRI Contrast Agents in Aqueous Solution. Nano Lett., 2004, 4(12), p. 2373-2378.
3. Lebedev V. T., Grushko Yu. S., Orlova D. N., Kim I. A. F., Kozlov V. S., Sedov V. P., Kolesnik S. G., Shamanin V. V. and Melenevskaya E. Yu. (Aggregation in Hydroxylated Endohedral Fullerene Solutions. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2010, V18, p. 422–426.
4. Н. Гадомский, И. В. Гадомская, К. К. Алтунин. Гигантское усиление света в атомных кластерах // Письма в ЖЭТФ, 2009, том 90, вып. 4, стр. 266 – 272
5. В.В.Максименко, А.Л.Лушников. Фазовый переход видимость-невидимость во фрактальном кластере // Письма в ЖЭТФ, 1993, том 57, вып.4, стр.204 – 209
6. Alidzhanov E. K., Lantukh Yu. D., S Letuta. N., Pashkevich S. N., Kareev I. E., Bubnov V. P., Yagubski E. B. Optical Properties of Nanoplasmon Excitations in Clusters of Endometallofullerenes. // Optics and Spectroscopy, 2010, v. 109, p. 572-578.
7. Razbirm B. S., Sheka E.F., Starukhin A. N., Nelson O.K., Trosluif P. A., Lyubovskay R. N. Enhanced Raman scattering provided by fullerene nanoclusters. // Pis'ma v ZhETF., 2008, 87(3), p. 159-165.
8. Bubnov V.P., Laukhina E.E., Kareev I.E., Koltover V.K., Prokhorova T.G., Yagubskii E.B., Kozmin Y.P. Endohedral Metallofullerenes: A Convenient Gram-Scale Preparation. Chem. Mater., 2002, v.14, p. 1004-1008.
9. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. Москва, Наука, 1964, 718 с.
10. F. Bonnete, S. Finet, A. Tardieu. Second virial coecient: variations with lysozyme crystallization conditions // Journal of Crystal Growth, 1999, v.196, p.403–414.

Сведения об авторах:

Алиджанов Эскендер Куртаматович, доцент кафедры биофизики и физики конденсированного состояния Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Лантух Юрий Дмитриевич, доцент кафедры биофизики и физики конденсированного состояния Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент

Пашкевич Сергей Николаевич, директор Института микро- и нанотехнологий Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент

Раздобреев Дмитрий Анатольевич, старший преподаватель кафедры биофизики и физики конденсированного состояния Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук

Бубнов Вячеслав Павлович, ведущий научный сотрудник Института проблем химической физики РАН, кандидат технических наук

Кареев Иван Евгеньевич, заведующий лабораторией молекулярных проводников и магнетиков Института проблем химической физики РАН, кандидат химических наук

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13