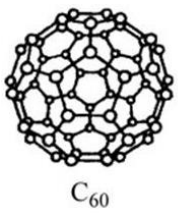
Федеральное государственное бюджетное учреждение
Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова, НИЦ «Курчатовский институт»

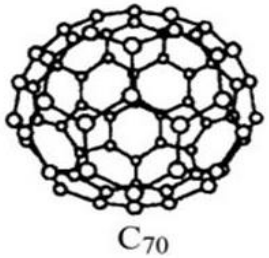
Кластеризация парамагнитных эндофуллеренолов в водных растворах в зависимости от концентрации и pH-фактора

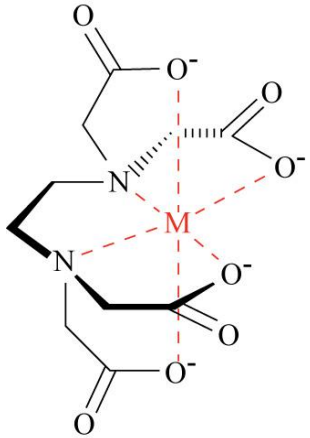
М.В.Суясова, Ю.В. Кульвелис, В.Т.Лебедев

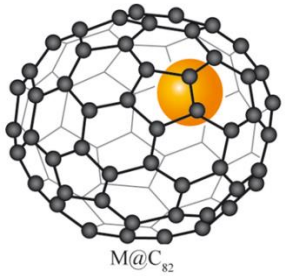
Фуллерены и эндофуллерены

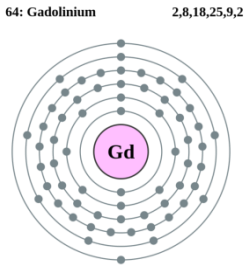
- Фуллерен – аллотропная форма углерода, открытая в 1985 году
- Эндоэдральные металлофуллерены - углеродные кластеры, содержащие один или несколько атомов металла внутри фуллереновой оболочки. $M_m@C_n$
- Хелатные комплексы металлов – нестабильные соединения, которые могут частично терять радиоактивный атом металла.
- Эндофуллеренол $Gd@C_{82}(OH)_x$ имеет преимущества: большое сечение захвата нейтронов ядрами ^{152}Gd , высокий магнитный момент Gd , а также защищенность атома металла углеродной оболочкой.

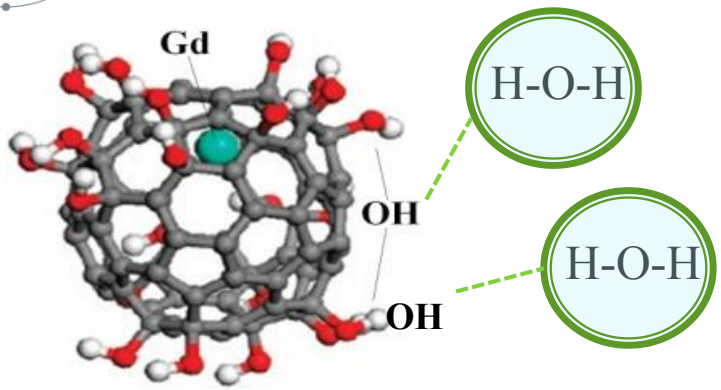


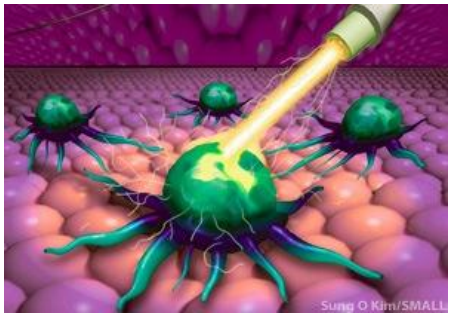












Цель и объекты исследования

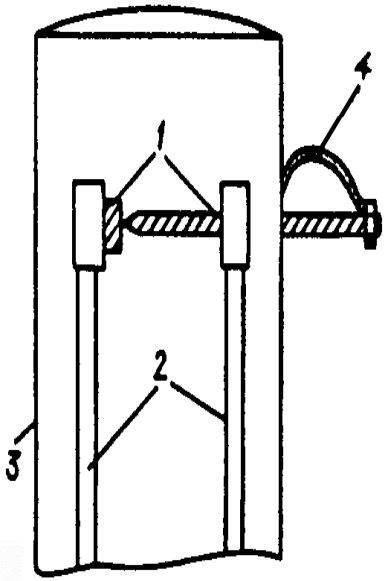
Цель исследования - оценить характер кластеризации парамагнитных эндофуллеренолов гадолиния в водных растворах в зависимости от концентрации и pH-фактора

Объекты исследования – фуллеренол $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$ и пустые фуллеренолы $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$, $C_{2n}(OH)_{38-40}$.

- Диапазон концентраций 0,33 – 3,3 %
- Буферные растворы: ацетатный (pH=3,7) и боратный (pH=7,8)
- Измерения при нормальных условиях

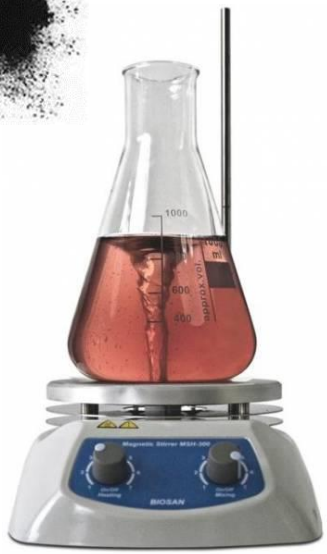
Подготовка образцов

Электродуговое испарение композитных электродов

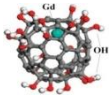


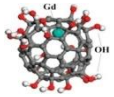
Многостадийная экстракция органическими растворителями (C_{60}, C_{70}, $Gd@C_{82}$)

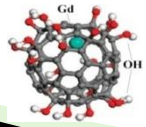
Перевод в водорастворимую форму $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$

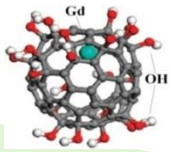


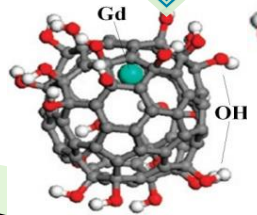
Очистка от примесей и следов растворителей



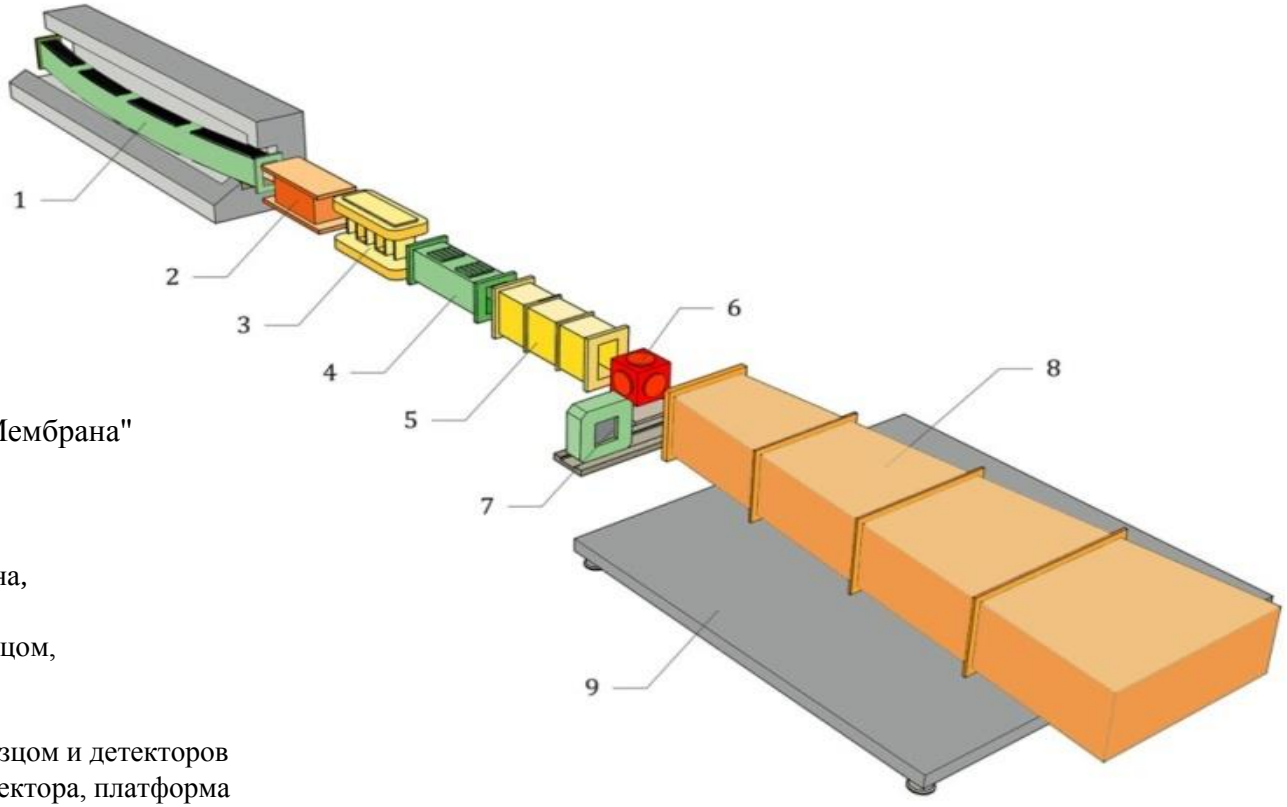








Приборы и методы



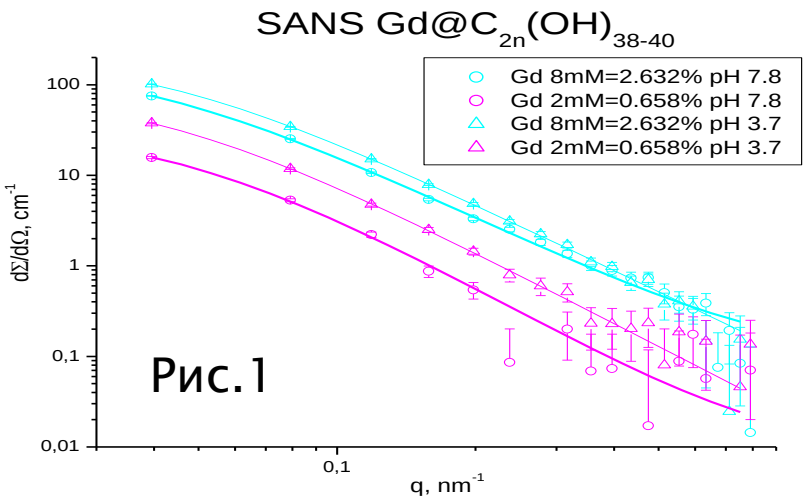
Малоугловой дифрактометр "Мембрана"

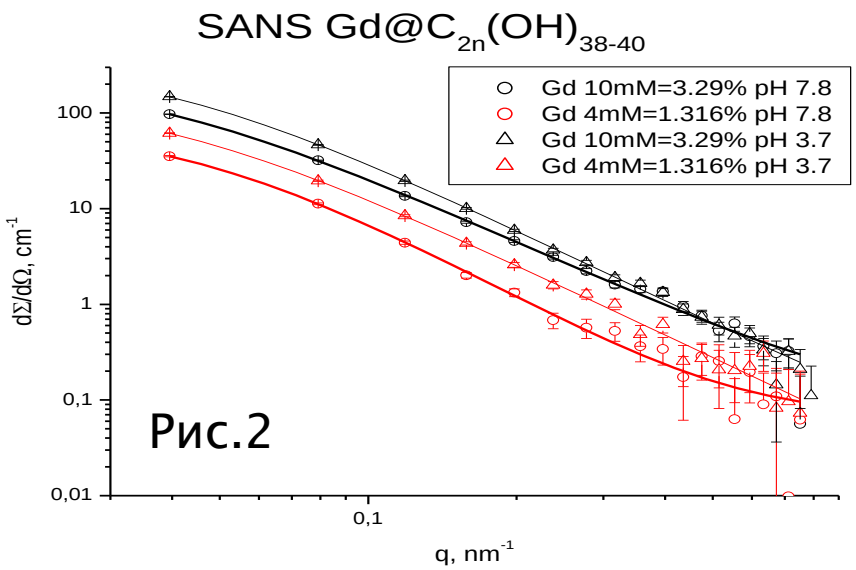
1 – нейтроновод поляризатор,
2 – флиппер,
3 – магнитный резонатор Драбкина,
4 – нейтроновод-анализатор,
5 – вакуумный объем перед образцом,
6 – образец,
7 – 2D-детектор,
8 – вакуумный объем между образцом и детекторов
в сборке с блоком линейного детектора, платформа

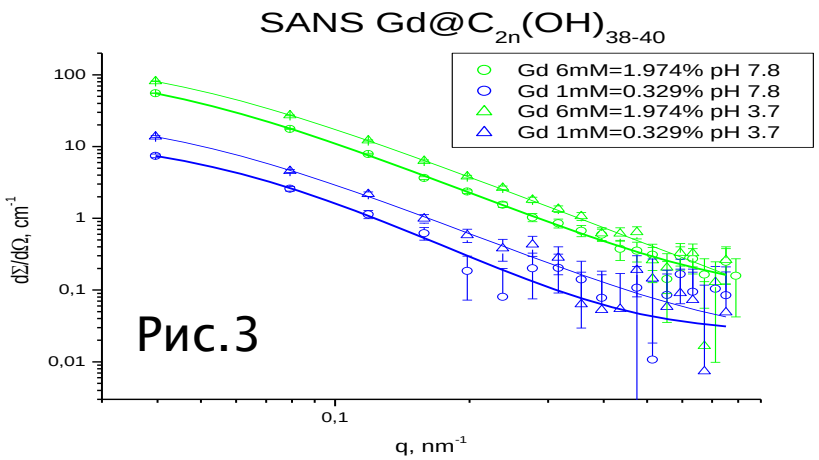
Кондуктометр Mettler Toledo Seven Compact
Капиллярный вискозиметр

Кривые рассеяния в зависимости от концентрации и pH

$$d\Sigma / d\Omega(q) = \frac{I_0}{(1+(R_C q)^2)^{D/2}} + B$$



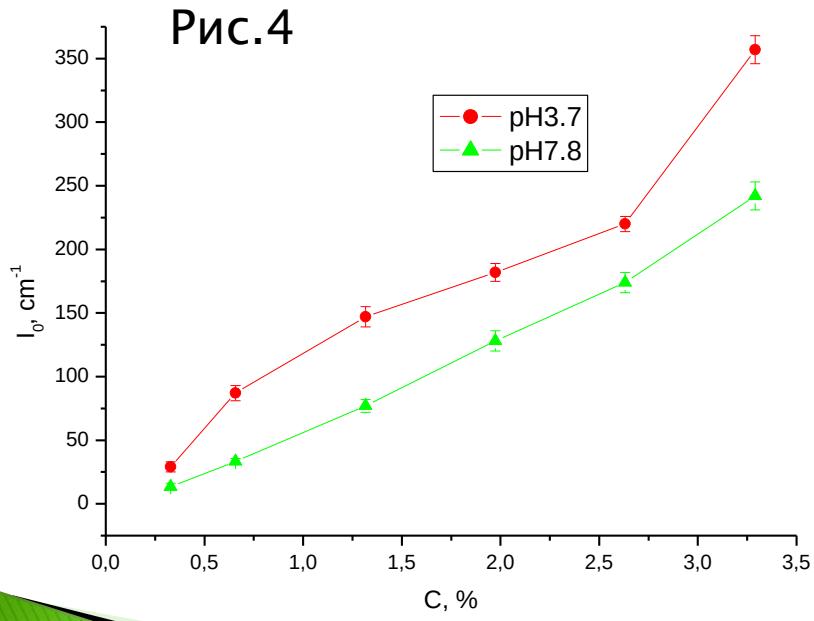




- Диапазон концентраций фуллеренола 0,33-3,3%
- pH = 3; 3.7; 7.8
- Кислая среда способствует увеличению рассеивающей способности, агрегации фуллеренолов!

Рассеивающая способность

- Стабильность кластерообразования во всем диапазоне концентраций для слабощелочной среды, кооперативный эффект
- Неравномерность кластерообразования для кислой среды, в диапазоне промежуточных концентраций – антикооперативный эффект



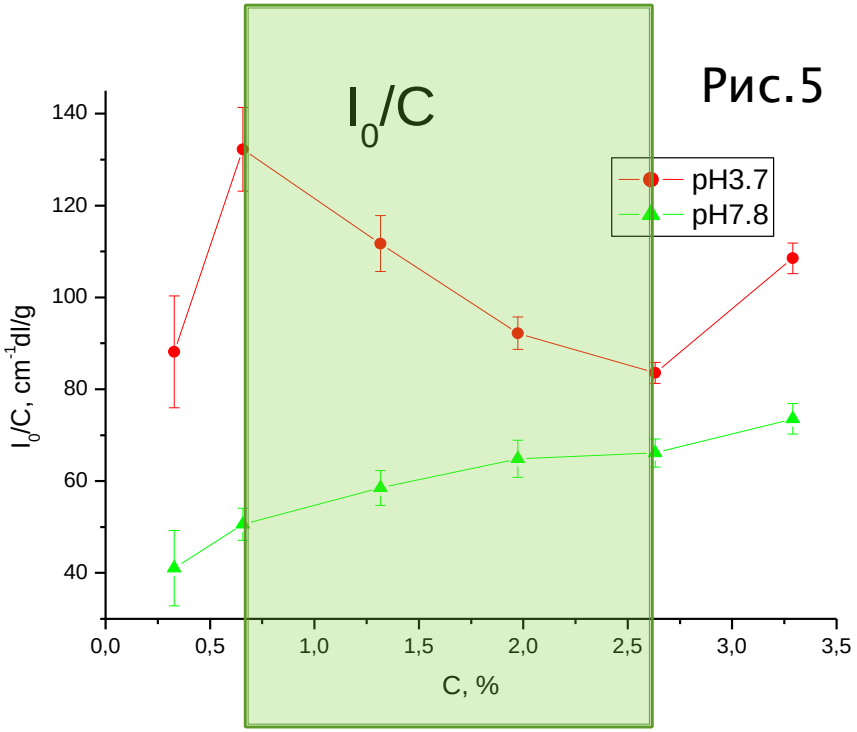
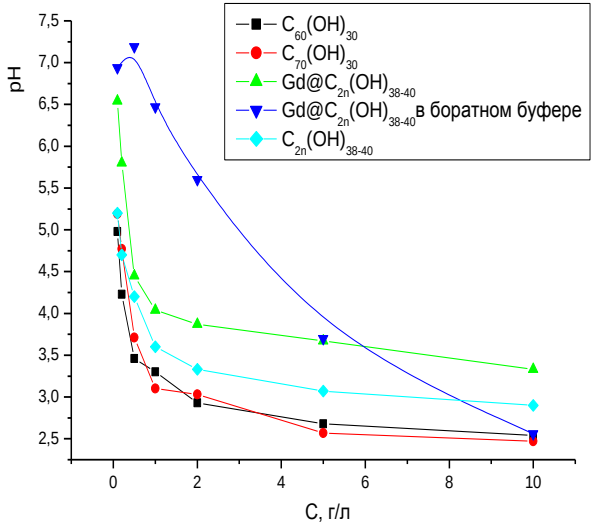


Рис.6



Зависимости pH растворов фуллеренолов от концентрации

Рис.7

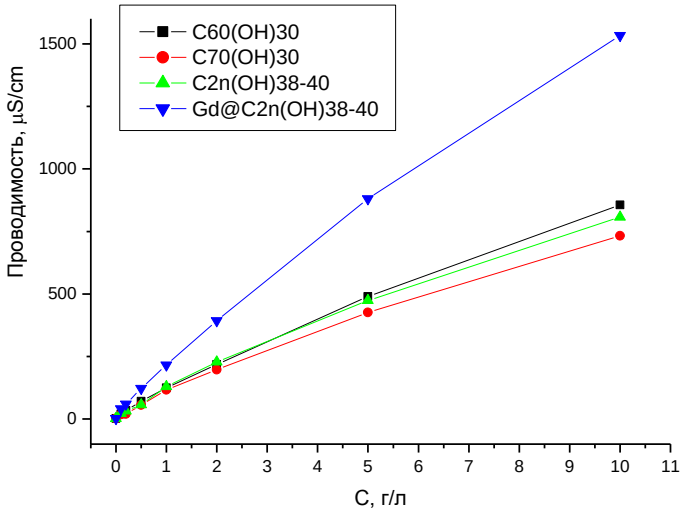
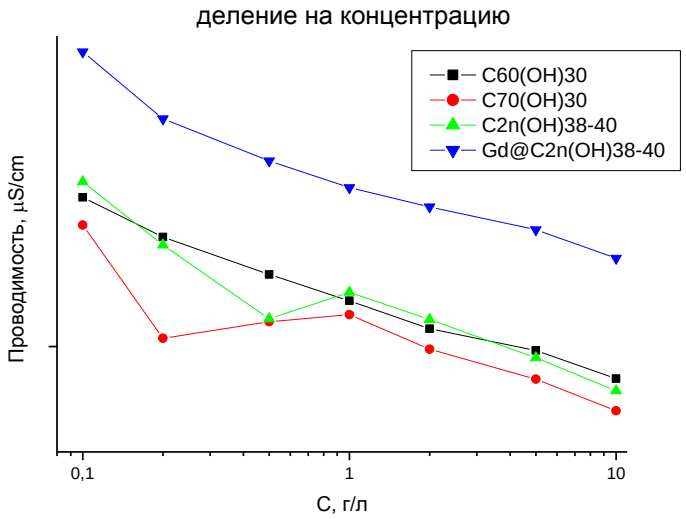
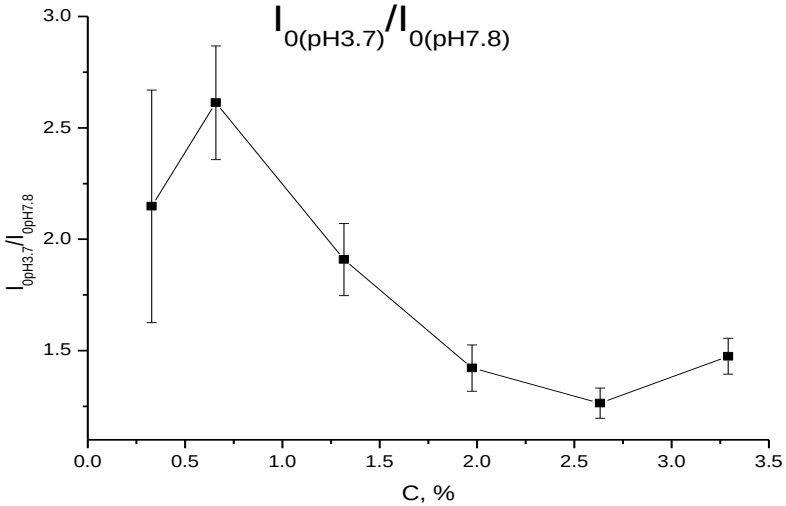


Рис.8



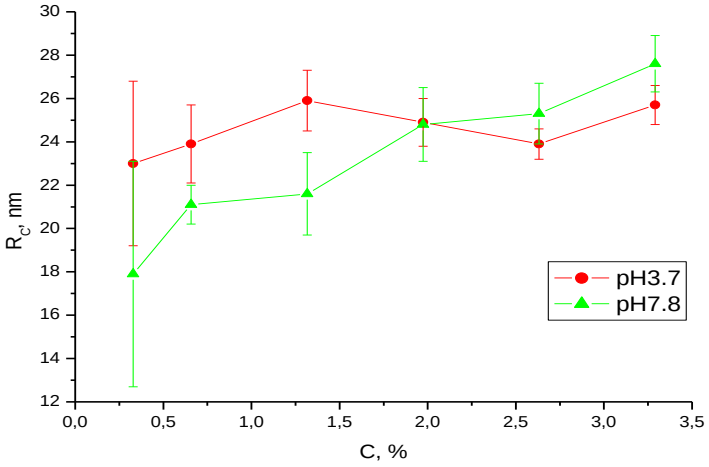
- Проводимость растет нелинейно, удельный заряд уменьшается с увеличением концентрации

Рис.9



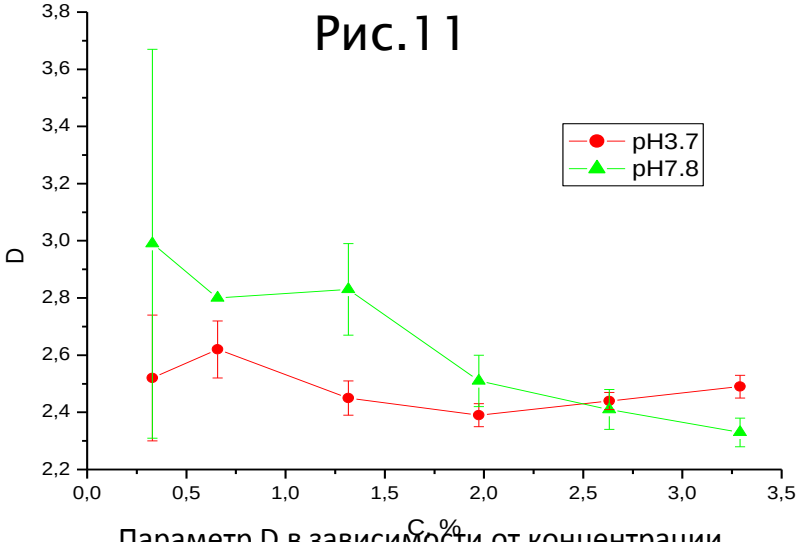
Зависимость отношения рассеивающей способности I_0(pH=3,7) от I_0(pH=7,8) к концентрации фуллеренола $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$

Рис.10



Зависимость радиуса корреляции частиц от концентрации фуллеренола $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$

Рис.11



Параметр D в зависимости от концентрации фуллеренола $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$

Вискозиметрические измерения

- Характеристическая вязкость [η] = 0.0195-0,023 дл/г.
- Измеренная характеристическая вязкость [η] = 0.02 дл/г выше величины для отдельной молекулы, что указывает на агрегацию при объемной доле фуллеренолов,

равной $\varphi = [\eta_F]/[\eta_E] = 0.21$.

- Молекулы занимают ~ 21 % объема агрегата
- Число агрегации $m = \varphi(V_C/V_F) \sim 3\cdot10^4$

Рис.11

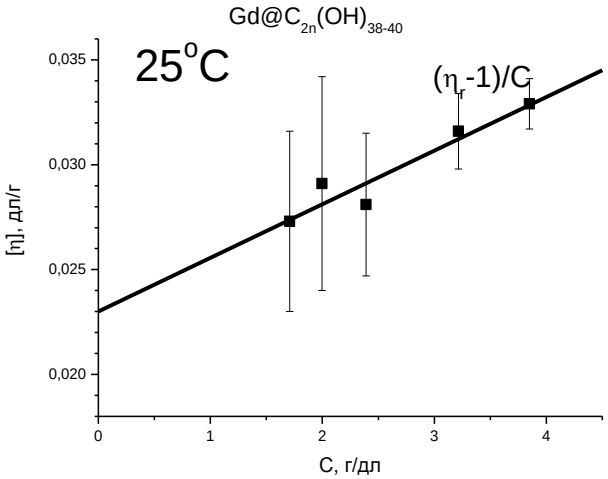


Рис.12

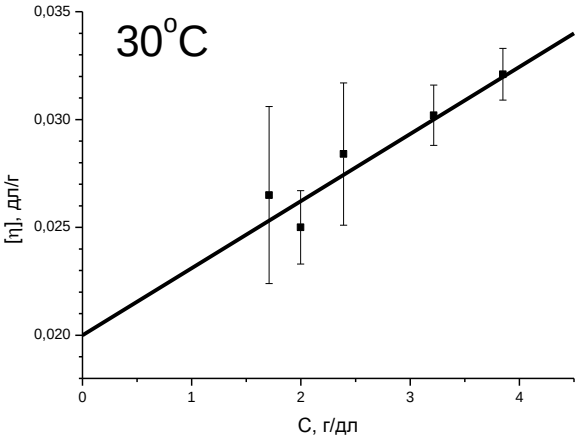
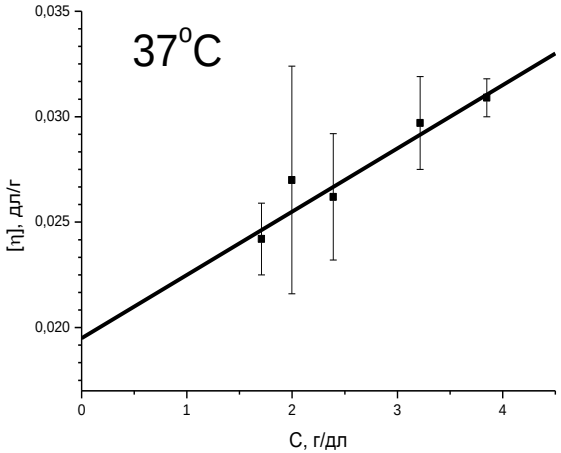
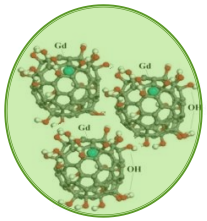


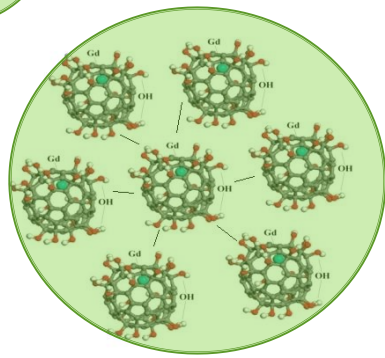
Рис.13



Зависимости приведенной вязкости от концентрации фуллеренола $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$

Выводы





- Фуллеренолы гадолиния в щелочной среде образуют кластеры размерами 50-80 нм. В растворах меньших концентраций наблюдаются более плотные кластеры меньших размеров. При увеличении концентрации кластеры увеличиваются и становятся более рыхлыми, типа полимерного клубка.
- В кислой среде ситуация другая. Размеры кластеров (65-75 нм) и плотность их упаковки почти не зависят от концентрации. Однако, степень агрегации (доля частиц, входящих в кластеры) уменьшается в диапазоне промежуточных концентраций
- Аномальное увеличение количества агрегатов в кислой среде по сравнению с щелочной, особенно при небольших концентрациях будет предметом дальнейших исследований.

Спасибо за внимание!