

на змінювати, варіюючи час опромінення і довжину хвилі лазера.

З огляду літературних джерел впливає, що завершеної теорії явища нерезонансної фотодисоціації молекул і досі немає. Нижче викладено наше уявлення стосовно можливого механізму протікання цього процесу.

Ми вважаємо, що внаслідок значної просторової неоднорідності і зміні в часі оптичне ближнє поле наводить в молекулі, яка знаходиться в зоні його дії, змінний в часі дипольний момент. Цей дипольний момент не встигає релаксувати за час зміни поля і таким чином постійно збільшується, доки молекула не руйнується. Тобто, можна сказати, що ближнє оптичне поле збуджує вібраційні коливання молекули, амплітуда яких зростає з часом, поки не досягне критичного значення, при якому відбувається дисоціація молекули.

У даній роботі запропонований новий метод створення масивів вуглецевих наноструктур шляхом фотодисоціації тетрахлориду вуглецю з газової фази за допомогою ближнього оптичного поля. Особливістю даного методу є контрольованість і висока ефективність у порівнянні з існуючими. Оскільки використовується ефект нерезонансної деструкції молекул, то з'являється можливість залучати дуже широкий клас речовин, застосування яких раніше було неможливим для традиційної резонансної методики.

Подальші дослідження будуть спрямовані на проведення експериментів з використанням

різних речовин і вдосконалення методики отримання наноструктур з контрольованими параметрами та вивчення їх фізико-хімічних властивостей.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены основные физико-химические представления о процессах, связанных с феноменом оптического ближнего поля. Предложен новый метод получения углеродных наноструктур путем нерезонансной фотодиссоциации молекул CCl_4 из газовой фазы с помощью оптического ближнего поля. Показано, что данный метод является контролируемым, эффективным и позволяет получать массивы углеродных наноструктур на поверхности оптоволоконного зонда.

SUMMARY. The base physicochemical ideas relative to the processes concerned with phenomenon of optical near-field were considered. The new method for the obtaining of carbonic nanostructures by nonresonant photodissociation of CCl_4 molecules from gas phase using optical near-field has been proposed. It was shown that this method controllable, effective and allows to obtain the arrays of carbonic nanostructures on the surface of fiber-optic probe.

1. Алферов Ж.И., Асеев А.Л. и др. // Микросистемная техника. -2003. -№ 8. -С. 3—13.
2. Robert C. Dunn // Chem. Rev. -1999. -99. -P. 2891—2927.
3. Kawazoe T., Yamamoto Y., Ohtsu M. // Appl. Phys. Lett. -2001. -79. -P. 1184—1186.
4. Valaskovic G., Holton M., Morrison G. // Appl. Optics. -1995. -34. -P. 1215—1227.
5. Pat. USA № 4, 469, 554. -Publ. 1983.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 18.08.2005

УДК 541.182.644:666.18

О.В. Голдун, Л.С. Волковинская, В.М. Огенко

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СТРУКТУР ИЗ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНОВ В ОБЛАСТИ ТРЕХФАЗНОГО КОНТАКТА

Исследованы ансамбли кристаллов фуллеренов, образованных при испарении их бензольных растворов на линии трехфазного контакта пар—раствор—твердые подложки (тефлон, стекло, алюминий). Установлено, что морфология и размеры полученных ансамблей зависят от природы подложки и режима испарения растворителя.

Закономерности протекания процессов самоорганизации объектов органической, неорганической, координационной химии в структуры раз-

личной сложности привлекает все возрастающее внимание исследователей [1]. Формирование пространственных ансамблей может привести к

© О.В. Голдун, Л.С. Волковинская, В.М. Огенко, 2006

такой организации твердых тел и даже жидкостей в двух- и трехмерные системы, что они будут обладать качественно иными свойствами [2]. Многочисленные исследования пленок Ленгмюра–Блоджетта, квантовых точек и структур, полученных из дисперсий различных наночастиц методами самоорганизации на межфазных поверхностях [1, 3, 4], показали, что явления самоорганизации могут найти применение для целенаправленного размещения частиц с контролируемым размером в различных системах [5].

Метод самоорганизации является перспективным, в частности, для получения упорядоченных ансамблей фуллеренов и фуллереноподобных кластеров. Так, в работах [6—9] посредством явлений самоорганизации получены фуллереновые пленки и исследованы процессы образования их агрегатов в растворах. Для практического получения фуллереносодержащих материалов с разнообразными составом и морфологией представляет интерес исследовать процессы самоорганизации фуллеренов на линии трехфазного контакта, где свойства растворов существенно отличаются от таковых в объеме и в поверхностных слоях на границе раздела фаз [10, 11]. Перспективно также использование межмолекулярных взаимодействий растворов фуллеренов с подложкой для управления процессами самоорганизации. Так, подбирая субстраты, различающиеся по удельной поверхностной энергии, по функциональным группам, на которых будут происходить процессы межмолекулярного взаимодействия, а также регулируя скорость удаления растворителя и достижения насыщения отдельными компонентами, можно получить системы, самоупорядочивающиеся по составу и морфологии, представляющие собой точную "запись" истории изменений исходного раствора.

Цель данной работы — исследование образования ансамблей кристаллов на линии трехфазного контакта при испарении растворов фуллеренов C_{60} , C_{70} на подложках с различной удельной поверхностной энергией.

Объектами исследования были бензольные растворы фуллеренов, полученных на установке дугового разряда [12], масс-спектры которых представлены на рис. 1, *a*. В качестве низкоэнергетической подложки использовали тефлон, а в качестве высокоэнергетических — алюминий и стекло. На предварительно обезжиренные поверхности подложек наносили капли раствора фуллеренов. Испарение капель проводили на открытом воздухе при комнатной температуре в течение 2—3

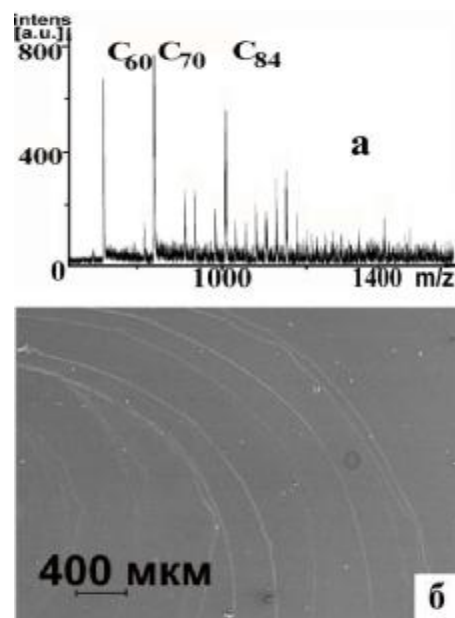


Рис. 1. Масс-спектр исследуемых в растворе фуллеренов (*a*); фрагменты концентрических колец, сформированных фуллеренами на стеклянной подложке (*b*).

мин (режим быстрой сушки) и в парах бензола в течение 60—70 мин (режим медленной сушки).

Полученные структуры исследовали с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и оптической микроскопии. Анализ данных атомной силовой микроскопии и фрактальной размерности (D) производили с помощью программы WSxM 4.0 Develop 4.5.

При испарении в течение 2—3 мин растворителя кристаллизация растворенного вещества из капли на тефлоновой подложке происходит преимущественно в области первоначальной линии трехфазного контакта (рис. 2, *a*). Вещество, образовавшееся по периметру капли, характеризуется наличием непрерывно расположенных крупных кристаллов размером до 80 мкм, имеющих форму пластинок, совпадающую с формой кристаллов фуллерита [13]. В основном пластинки расположены параллельно друг другу и перпендикулярно к поверхности подложки. Кристаллы, расположенные горизонтально, направлены внутрь капли. Небольшое количество осадка образуется внутри границ капли в виде нескольких прерывающихся тонких полос. На рис. 2, *b* видно, что они представлены структурами фрактального типа. При повторном нанесении капли раствора того же объема происходит увеличение размеров кристаллов по периметру без появления новых

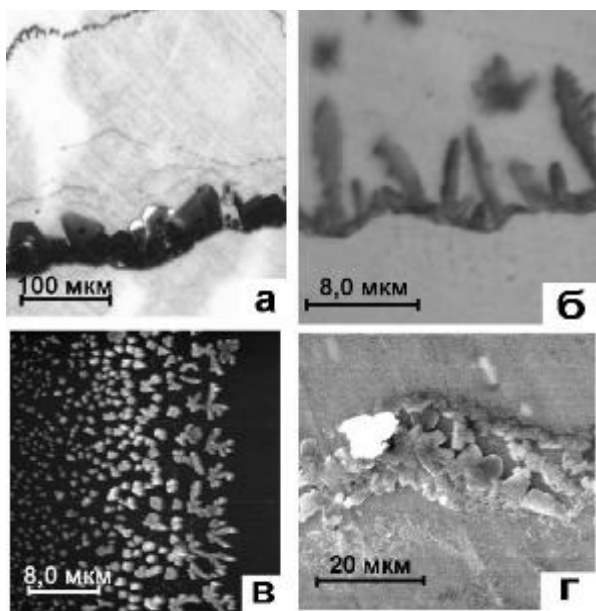


Рис. 2. Микрофотографии осадка, полученного на линии трехфазного контакта в режиме быстрой сушки на подложках из тефлона (оптическая микроскопия) (а, б); стекла (АСМ) (в); алюминия (СЭМ) (г).

кристаллов в площади капли. Увеличение времени испарения до 60 мин приводит лишь к незначительному осаждению углеродных структур в области начального периметра капли, тогда как основное количество вещества аккумулируется в центре.

На стеклянных пластинках в режиме быстрой сушки выделение осадка происходит в виде неравномерно отстоящих друг от друга концентрических колец. Между концентрическими кольцами наблюдаются разрывы, в которых фактически отсутствует вещество или его плотность намного ниже, чем в кольцах. Первое кольцо по размеру совпадает с начальным периметром капли. Кристаллы фуллеренов имеют разнообразную форму и размер и не образуют сплошного покрытия (рис. 2, в). Наиболее типичными являются пластинчатые и звездчатые образования, аналогичные наблюдаемым в работах [9, 13]. Присутствуют также структуры фрактального типа ($D=1.51$). По данным АСМ высота кристаллов не превышает 300–800 нм, тогда как в длину или ширину они могут достигать 8 мкм. В пределах каждого концентрического кольца от внешнего края к внутреннему кристаллы укрупняются. Наблюдаются также одиночные кристаллы фрактального типа, которые направлены в сторону движения линии смачивания. Повторное нанесение

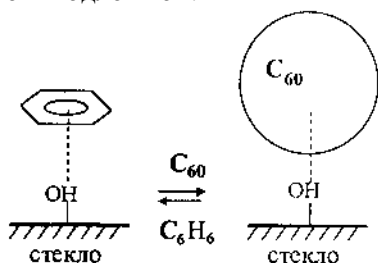
капли на место высохшей приводит не к укрупнению имеющихся кристаллов, а к их растворению и зарождению большего количества новых кристаллов, практически не отличающихся по форме и размерам. При медленной сушке наблюдается островковое распределение осадка по всей площади капли.

Кристаллизация фуллеренов на подложке из алюминия при быстрой сушке также происходит в виде концентрических колец, состоящих из кристаллов размером до 5 мкм. Из рис. 2, в видно, что области кристаллизации характеризуются значительной извилистостью, что вызвано наличием дефектов поверхности и оксидного слоя на подложке. Кристаллы имеют форму пластинок и звезд (образования фрактального типа обнаружены не были). Вне концентрических колец происходит довольно интенсивная хаотичная кристаллизация вещества. Повторное нанесение капли на подложку в прежнее место приводит к разрушению образовавшихся структур и формированию новых, сходных по геометрии и размеру. При медленной сушке кристаллизация фуллеренов происходит по всей площади капли.

Наблюдаемые явления мы объясняем тем, что после нанесения раствора фуллеренов устанавливается достаточно равномерное распределение растворенного вещества в объеме, однако перемещение растворенного вещества под действием капиллярных и поверхностных сил при сушке его существенно изменяет. Поскольку в режиме быстрой сушки диффузионные эффекты можно не принимать во внимание, в зоне испарения происходит накопление растворенного компонента, а после достижения концентрации насыщения — его осаждение. Образование кольцевых структур обусловлено тем, что наименьшая работа образования зародыша новой фазы наблюдается при гетерогенном зародышеобразовании на линии трехфазного контакта [11].

Разнообразие структур, полученных на различных подложках мы объясняем различным взаимодействием жидкости с поверхностью. Так, раствор контактирует с низкоэнергетическим тефлоном (критическое поверхностное натяжение смачивания $18 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [14]) и поверхностью образованного на линии смачивания углеродного осадка, который имеет более высокую удельную поверхностную энергию (для фуллерена $C_{60} = 28 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [15]) и, соответственно, лучше смачивается. Это приводит к увеличению продолжительности нахождения линии трехфазного контакта в первоначальных пределах. Известно, что работа ге-

терогенного образования критического зародыша новой фазы максимальна при полном несмачивании и минимальна при полном смачивании [14]. Вследствие этого рост кристаллов происходит преимущественно на сформировавшемся фуллерите, что приводит к появлению крупных кристаллов (до 80 мкм). Образование структур фрактального типа в области окончания испарения можно объяснить изменением концентрации раствора и формы капли. Стекло и алюминий, напротив, обладают более высокой удельной поверхностной энергией по сравнению с фуллеритом (коэффициент поверхностного натяжения стекла $130 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [16]), что не способствует длительному нахождению линии смачивания в первоначальных пределах. Наличие в фуллеренах π -электронной системы [17], использование ароматического растворителя бензола приводит к тому, что на поверхности стекла и алюминия возможно образование широкого спектра межмолекулярных взаимодействий за счет гидроксильных групп [18]. Это обеспечивает большое количество центров кристаллизации и приводит к образованию на стекле и алюминии кристаллов меньшего размера, чем на тефлоне (на стекле — до 8 мкм, на алюминии — до 5 мкм). Ниже в масштабе приведена одна из возможных схем взаимодействия бензольного раствора фуллеренов со стеклянной подложкой:



Поскольку краевой угол смачивания раствора отличен от нуля, капля в процессе испарения может принимать форму, далекую от равновесной, которая за счет флуктуаций давления в поверхностном слое жидкости быстро меняется до достижения равновесной. Подобное явление наблюдали при движении мениска жидкости в гофрированном капилляре ("прыжки Хейнса") [19]. В местах задержки линии испарения происходит рост кристаллов, причем она имеет определенную ширину, внутри которой имеются положения, отличающиеся по энергии, что приводит к изменению формы и размера образующихся кристаллов (от 20 Å до 8 мкм). По-видимому, этим

и объясняется направленность структур фрактального типа в сторону центра капли. В условиях медленной сушки за счет диффузии растворенных фуллеренов их концентрация в объеме капли успевает выровняться, что приводит к более равномерному осаждению вещества на поверхности подложки по площади капли.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что за счет изменения природы поверхности подложки и режима испарения растворителя возможно целенаправленное получение разнообразных по морфологии и структуре ансамблей кристаллов фуллеренов (на поверхности алюминия размером до 5 мкм, стекла — до 8 мкм, тефлона — 80 мкм), что важно для их использования при получении конечных композиционных материалов, покрытий, а также применения этих структур как промежуточных в последующих физико-химических превращениях.

РЕЗЮМЕ. Досліджено ансамблі кристалів фулеренів, утворених при випаровуванні їх бензольних розчинів на лінії трьохфазного контакту пара—розчин—тверді підложки (тефлон, скло, алюміній). Встановлено, що морфологія одержаних ансамблів залежить від природи підложки та режиму випаровування розчинника.

SUMMARY. Ensembles of fullerene crystals formed at the steam—solution—solid substrate (teflon, glass, aluminium) three-phase contact line by their benzene solutions evaporation have been investigated. It has been found that the morphology and size of obtained ensembles depend on substrate material and evaporating regime of solvent.

1. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -72, № 8. -С 731—762.
2. Seul M., Andelman D. // Science. -1995. -267. -P. 476—483.
3. Sear R.P., Chung S.-W., Markovich G. et al. // Phys. Rev. E. -1999. -59, № 6. -P. R6255—R6258.
4. Maillard M., Motte L., Ngo A.T., Pileni M.P. // J. Phys. Chem. B. -2000. -104. -P. 11871—11877.
5. Ролдугин В.И. // Успехи химии. -2004. -73, № 2. -С 123—156.
6. Obeng Y.S., Bard A.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1991. -113. -P. 6279, 6280.
7. Chen K., Caldwell W.B., Mirkin C.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -115. -P. 1193, 1194.
8. Безмелицын В.Н., Елецкий А.В., М.В. Окунь // Успехи физ. наук. -1998. -168, № 11. -С 1195—1220.
9. Vokare A.D., Patnaik A. // J. Phys. Chem. B. -2003. -107. -P. 6079—6086.
10. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. -М.: Наука, 1985.
11. Современная теория капиллярности: к 100-летию

- теории капиллярности Гиббса / Под ред. А.И. Русанова, Ф.Ч. Гудрича. -Л.: Химия, 1980.
12. *Chujko A.A., Dyumenko V.V., Kasumov M.M. et al.* // МЕЕ-2002. Proceed. of Conf. -Р. 226.
 13. *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // Nature. -1990. -**347**. -Р. 354—358.
 14. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. -М.: Химия, 1976.
 15. *Perevertailo V.M., Ostrovskaya L.Yu., Matveeva L.A. et al.* // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. -Минск: УП

- Технопринт, 2002. -С. 147—150.
16. *Таблицы физических величин. Справочник/* Под ред. И.К. Кикоина. -М.: Атомиздат, 1976.
 17. *Соколов В.И., Станкевич И.В.* // Успехи химии. -1993. -**62**, № 5. -С. 455—473.
 18. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.
 19. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. -М.: Химия, 1982.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 18.07.2005

УДК 541.4.9:546.742

Н.В. Царик, А.Н. Козачкова, Н.А. Костромина, В.И. Пехньо

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И КОНСТАНТ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

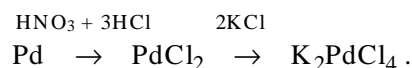
Методами рН-потенциометрии, электронной спектроскопии изучено комплексообразование аквахлоридов палладия ($C_{Pd(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, H_4L) в водных растворах при различных отношениях Pd к ОЭДФ и рН раствора от 1 до 5. Рассчитаны константы образования комплексов и диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов палладия.

Комплексы ОЭДФ с различными металлами интенсивно исследуются, что связано с широким применением их в промышленности, сельском хозяйстве, медицине. Систематически изучены комплексы 3d- и щелочно-земельных металлов в водных растворах и кристаллах [1—5]. Получены данные о составе, устойчивости и строении большого числа комплексов с депротонированными формами лиганда H_3L^- , H_2L^{2-} , HL^{3-} , L^{4-} . Изучение многообразных форм комплексов, образующихся при координации ОЭДФ с ионами металлов, представляет интерес как для координационной химии, так и для объяснения биологической активности ОЭДФ и ее соединений.

В литературе практически отсутствуют данные о взаимодействии ОЭДФ с платиновыми металлами. В единственной статье по изучению состава и устойчивости комплексов палладия (II) с ОЭДФ [6] не указано исходное состояние палладия (II), что не позволяет сделать вывод о составе внутренней координационной сферы комплексов.

Целью настоящей работы было определение методами спектрофотометрии и рН-потенциометрии состава и устойчивости комплексов палладия с ОЭДФ.

В качестве исходных веществ использовали ОЭДФ (ч.) и K_2PdCl_4 , полученный по схеме [7]:



Содержание палладия в $PdCl_2$ определяли восстановлением хлорида в токе водорода до металлического палладия [8].

Исследования проводили для растворов с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 , равной $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и переменной концентрацией ОЭДФ от $1 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л с добавлением двух и трех эквивалентов КОН по отношению к ОЭДФ.

Также исследовали серии растворов, содержащие K_2PdCl_4 и ОЭДФ в соотношении 1:1, 1:2 и 2:1 ($C_{Pd(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{H_4L} = 5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), при добавлении щелочи от 0 до 4 эквивалентов КОН по отношению к ОЭДФ. Фоновый электролит не вводили.

Измерения рН и съемку электронных спектров поглощения растворов проводили через 24 и 48 ч после приготовления. Совпадение данных, полученных через 24 и 48 ч после приготовления растворов, указывает на установление равновесия.

рН растворов снимали на Seven Easy рН-ме-

© Н.В. Царик, А.Н. Козачкова, Н.А. Костромина, В.И. Пехньо, 2006