

Л. А. Булавін<sup>1,2</sup>, Т. В. Нагорна<sup>1,3,\*</sup>, Д. Худоба<sup>3,4</sup>, О. А. Кизима<sup>1,3</sup>, О. І. Іваньков<sup>2,3</sup><sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна<sup>2</sup> Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, Київ, Україна<sup>3</sup> Об'єднаний інститут ядерних досліджень, Дубна, Росія<sup>4</sup> Університет імені Адама Міцкевича, Познань, Польща

\*Відповідальний автор: nagorna@jinr.ru

**МАЛОКУТОВЕ РОЗСІЯННЯ НЕЙТРОНІВ РІДИННИМИ СУМІШАМИ  
З ФУЛЕРЕНАМИ C<sub>60</sub> ТА C<sub>70</sub>**

Представлено результати дослідження кластерного стану фулеренів C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub> у розчині толуолу з ацетонітрилом, виконані методом малокутового розсіяння нейтронів. Експеримент проводився на спектрометрі малокутового розсіяння ЮМО реактора ІБР-2 в Об'єднаному інституті ядерних досліджень (Дубна). Показано, що з підвищенням вмісту ацетонітрилу в розчині збільшується вміст агломерованої фракції і при досягненні певної порогової концентрації спостерігається стрімка агрегація. Проведено порівняння процесів кластероутворення фулеренів C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub>.

*Ключові слова:* рідинні системи фулеренів, кластероутворення фулеренів, малокутове розсіяння нейтронів.

**1. Вступ**

Сьогодні активно вивчаються можливості застосування фулеренів у різних напрямках, зокрема електроніці, оптиці, косметології та медицині [1 - 3]. Інтерес до фулеренів викликаний низкою властивостей, серед яких необхідно відзначити розчинність в ароматичних розчинниках [4 - 7], що значно розширює області їхнього потенційного використання. Інтерес до вивчення розчинів фулеренів обумовлений також технологією отримання та очищення фулеренів та процедурою синтезу водних розчинів для біологічного застосування [8, 9].

Дослідження розчинів фулеренів в азотовмісних розчинниках (ацетонітрил, N-метил-2-пірролідон) указують на низку цікавих явищ. Зазначено, що ці системи характеризуються утворенням кластерів фулеренів [10 - 17] упродовж місяця після змішування та змінами у спектрах поглинання в ультрафіолетовому діапазоні, які відомі як сольватохромний ефект. Оптичні властивості систем на основі фулеренів C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub> чутливі до змін середовища при додаванні до нього змішуваних розчинників. Подібна поведінка спостерігалася для систем фулеренів у толуолі за умови незначного додавання іншого розчинника – ацетонітрилу [18]. У роботі було встановлено пороговий об'єм (концентрація за об'ємом) полярного розчинника 70 об. %, вище якого починаються значні зміни у спектрі поглинання ультрафіолетового випромінювання.

Ефекти, які можна спостерігати в розчинах фулеренів у полярних і неполярних розчинниках,

можуть бути пов'язані з можливою появою донор-акцепторних комплексів між молекулами фулеренів C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub> та молекулами розчинника [19 - 21]. У той же час, унаслідок залежності стану системи від її віку [11, 12, 14, 22, 23], властивості рідинних сумішей фулеренів можуть бути спричинені їхньою агрегацією або реорганізацією агрегатів. Таким чином, наявність сольватохромізму в рідинних системах C<sub>60</sub>/толуол/ацетонітрил і C<sub>70</sub>/толуол/ацетонітрил визначається двома конкуруючими факторами: агрегацією фулеренів та утворенням комплексів із переносом заряду.

У даній роботі методами малокутового розсіяння нейтронів досліджено структурні особливості рідинних сумішей із фулеренами на основі двокомпонентних розчинів толуолу в ацетонітрилі при поступовому збільшенні частки другого розчинника. Було визначено вплив полярної компоненти розчинника системи на утворення та реорганізацію існуючих кластерів.

**2. Експеримент**

Для приготування зразків використовувалися: фулерени C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub> (компанія «НеоТекПродакт», чистота C<sub>60</sub> > 99,9 %, C<sub>70</sub> > 99 %), толуол та ацетонітрил (компанія «Химтехимпорт», чистота > 99 %). Початкові суміші C<sub>60</sub>/толуол та C<sub>70</sub>/толуол були виготовлені механічним перемішуванням упродовж 20 хв за кімнатної температури. Потім до стартового розчину додавався ацетонітрил, у результаті було отримано трикомпонентні системи C<sub>60</sub>/толуол/ацетонітрил (концентрація C<sub>60</sub> 1,19 мг/мл) та C<sub>70</sub>/толуол/ацетоні-

© Л. А. Булавін, Т. В. Нагорна, Д. Худоба,  
О. А. Кизима, О. І. Іваньков, 2018

рил (0,99 мг/мл). Для експерименту використовувалися зразки із різною об'ємною часткою толуолу в ацетонітрилі у співвідношенні 3 : 1, 3 : 2, 7 : 3 та суміш фулеренів у толуолі без ацетонітрилу.

Для досліджень використовувалися розчинники на основі протонованого водню, що максимізувало нейтронний контраст виключно для вуглецевої складової рідинних сумішей (фулерену), а зміна полярності рідинного середовища здійснювалася зміною співвідношення між указаними розчинниками. Експерименти з малокутової дифракції проводилися на рівноважних розчинах C<sub>70</sub>/толуол та C<sub>60</sub>/толуол, через тиждень після їхнього приготування. Ацетонітрил до початкового розчину фулерену додавали за 1 год до нейтронного експерименту.

Експерименти з малокутового розсіяння нейтронів проводилися на спектрометрі ЮМО [24 - 26] імпульсного реактора на швидких нейтронах ІБР-2 [27] Об'єднаного інституту ядерних досліджень (Дубна). В експерименті визначалися залежності інтенсивності розсіяння (диференціального перерізу розсіяння одиниці об'єму зразка)  $(d\sigma/d\Omega)/V = I(q)$  від модуля вектора розсіяння  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , де  $\theta$  – кут розсіяння,  $\lambda$  –

довжина нейтронної хвилі. Особливістю даної установки є можливість набору статистики за методом «часу прольоту», коли для фіксованих кутів розсіяння вимірюються залежності кількості сигналів від зареєстрованих нейтронів у кільцевих <sup>3</sup>He газорозрядних детекторах як функція затримки сигналів відносно початку реакторного спалаху – так званого старту. Знаючи відстань від джерела до детектора, часова затримка перераховується в довжини хвиль нейтронів  $\lambda$ . Одержані залежності для обраних кутів розсіяння усереднювали, унаслідок чого формували результуючу криву малокутового розсіяння нейтронів. Експериментальний діапазон зміни векторів переданих імпульсів у межах 0,05 – 5 нм<sup>-1</sup> забезпечується за допомогою збору даних із двох кільцевих детекторів. Результуючі спектри малокутового розсіяння нейтронів зводилися до абсолютних величин шляхом калібрування їх за допомогою ванадієвого зразка [28].

### 3. Результати та їхнє обговорення

Результати малокутового розсіяння теплових нейтронів рідинними сумішами фулеренів на основі толуолу та розчину толуолу в ацетонітрилі наведено на рис. 1.

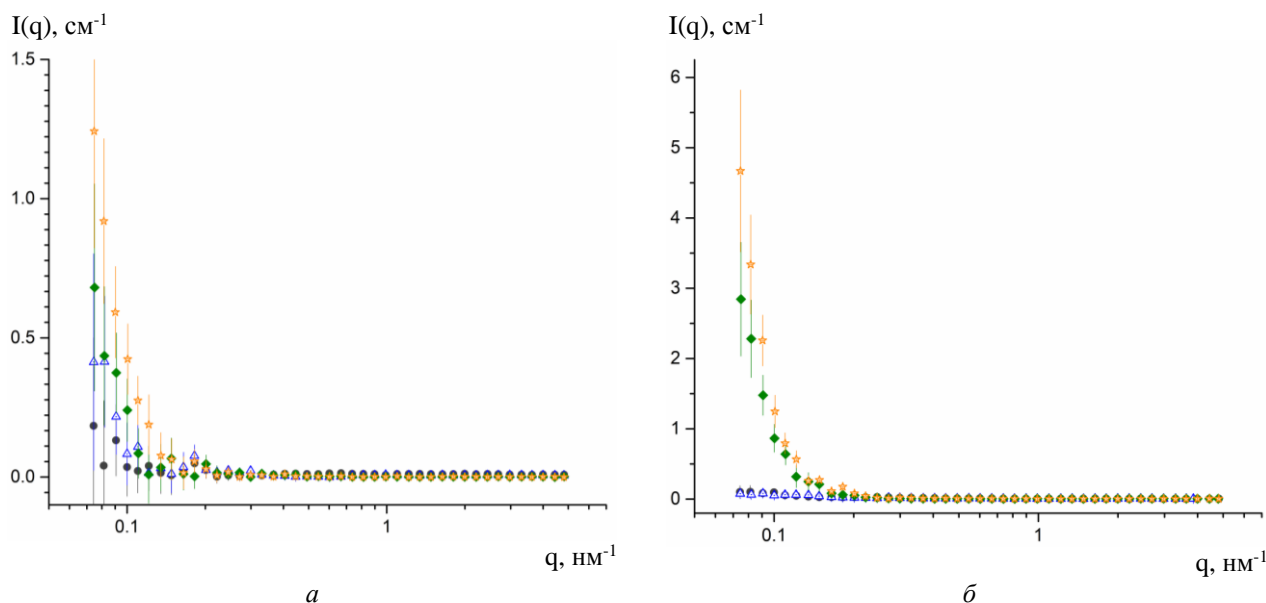


Рис. 1. Спектри малокутового розсіяння нейтронів рідинними сумішами фулеренів C<sub>70</sub>/толуол та C<sub>70</sub>/толуол/ацетонітрил (а); C<sub>60</sub>/толуол та C<sub>60</sub>/толуол/ацетонітрил (б). Криві відповідають зразкам із різним вмістом ацетонітрилу 0 % (круги), 25 % (трикутники), 30 % (ромби) та 40 % (зірки) за об'ємом – у порядку зростання інтенсивності на початкових ділянках спектрів. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Згідно із загальними положеннями теорії малокутового розсіяння нейтронів на неупорядкованих монодисперсних частинках, які становлять нейтронно-оптичні неоднорідності, інтенсивність розсіяння визначається числом частинок в одиниці об'єму зразка  $n$ , об'ємом частинок  $V$ , різницею нейтронно-оптичних характеристик

(густини довжини когерентного розсіяння нейтронів для речовини) однорідного середовища  $\rho_c$  та об'єктів у ньому  $\rho_n$  – міри нейтронного контрасту:

$$I(q) = nV^2(\rho_c - \rho_n)^2 F(q, r)^2 S(q, r), \quad (1)$$

де  $F(q, r)$  та  $S(q, r)$  – форм-фактор об'єкта та структурний фактор системи частинок відповідно, які описують внески в загальний закон розсіювання від розсіювання на формі об'єктів та скорельованості їхніх положень. За умови, що об'єкти не взаємодіють між собою та кореляція між ними відсутня,  $S(q, r)$  покладають рівним 1. Форм-фактор за визначенням має задовольняти умові  $F(q, r) \rightarrow 1$ , коли  $q \rightarrow 0$ . Крім того, часом зручно переходити до іншого представлення у формулі (1). Враховуючи, що  $nV = \phi$  – об'ємна концентрація частинок полідисперсної системи, маємо вираз для оцінки інтенсивності розсіювання в нульовий кут (коли  $q \rightarrow 0$ ):

$$I(0) = \phi \langle V \rangle (\rho_c - \rho_f)^2, \quad (2)$$

де  $\langle V \rangle$  – усереднений об'єм об'єктів, а величина  $(\rho_c - \rho_f)^2$  – нейтронний контраст.

Як бачимо з рис. 1, загальною ознакою спектрів малокутового розсіювання нейтронів є зростання параметра інтенсивності розсіювання в нульовий кут зі зростанням об'ємної частки ацетонітрилу в системі. Слід зазначити, що зареєстрована у спектрах інтенсивність швидко спадає до рівня залишкового некогерентного фону. Це свідчить про відсутність сигналу розсіювання нейтронів на відносно малих об'єктах, а саме на фулеренах та їхніх невеликих агрегатах. Така поведінка у спектрах є нетиповою, оскільки відомо, що фулерени розчиняються в толуолі дуже добре [18, 29 - 32]. Враховуючи, що приготування зразків відповідних серій (для  $C_{60}$  та  $C_{70}$ ) здійснювалося так, аби концентрація фулеренів була однаковою за різного вмісту полярної компоненти (ацетонітрилу), зміни у спектрах відображають той факт, що при додаванні ацетонітрилу у систему зростає частка великих кластерів. Подібна проблема з реєстрацією сигналу малокутового розсіювання рідинними сумішами фулеренів є розповсюдженою саме для нейтронного методу і пов'язана, передусім, із фактором контрастування. Дійсно, можна оцінити значення нейтронного контрасту малих агрегатів та молекул фулеренів, які забезпечать помітний сигнал. Припустимо, що весь фулерен  $C_{70}$  (0,99 мг/мл) повністю розчинений у толуолі, тоді його об'ємна частка  $\phi$  становитиме 0,1184 об. %. Об'єм молекул можна оцінити, поклавши за модель еліпсоїд обертання з малою піввіссю 0,71 нм та великою 0,79 нм [33]. Тоді, аби очікувати появу сигналу не нижче  $1 \text{ см}^{-1}$ , нейтронний контраст молекул фулерену має сягати значення  $5 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-4}$ , що відповідало б густині довжини когерентного розсіювання для фулерену  $C_{70}$   $7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (значення для толуолу становить  $9 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ). Аналогічно вираховане значення

для фулерену  $C_{60}$   $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Оцінки густини довжини когерентного розсіювання нейтронів для фулеренів  $C_{60}$  наводилися в роботах [34, 35], де вказано межі зміни значень густини довжини когерентного розсіювання: від  $5,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  для агломерованого,  $5,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  щільно упакованого фулерену до теоретично оціненого значення  $7,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  для поодиноких молекул  $C_{60}$  [32]. Логічно припустити, що реальні межі для фулерену  $C_{70}$  матимуть той же порядок, що і для  $C_{60}$ . Отже, для одержання помітного сигналу малокутового розсіювання нейтронів рідинною системою із фулеренами, що перебувають у молекулярному стані, необхідно, щоб молекули фулерену мали неприродно високий нейтронний контраст. Альтернативним шляхом збільшення інтенсивності розсіювання на фулеренах міг би бути шлях підвищення їхньої концентрації в розчині, але це неможливо внаслідок низького порога розчинності фулеренів навіть у неполярних розчинниках. У зв'язку з цим в експерименті було вибрано максимальну концентрацію фулеренів у зразках, яка є близькою до порогової.

Незважаючи на складнощі реєстрації сигналу малокутового розсіювання нейтронів від мономерних частинок, одержані спектри дають інформацію, що є достатньою для оцінки процесів кластероутворення в розчинах фулеренів, оскільки, відповідно до рівняння (2), параметр інтенсивності розсіювання в нульовий кут пропорційний об'ємній концентрації частинок. Так, зміна інтеграла інтенсивності, вирахована в межах, де сигнал перевищує фон, може слугувати мірою кількості агрегованого матеріалу. На рис. 2 представлено залежності інтегралів інтенсивності від концентрації ацетонітрилу в системі.

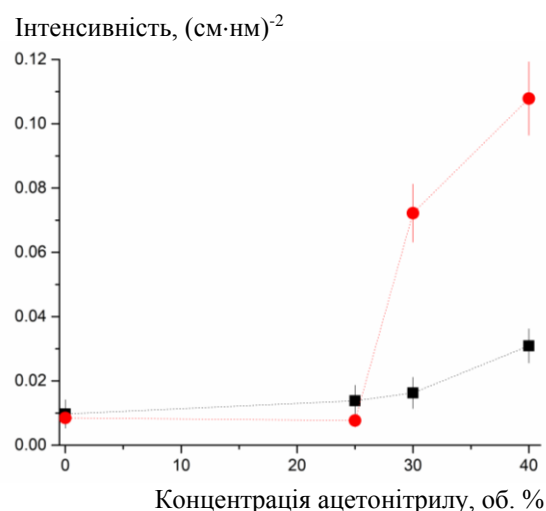


Рис. 2. Залежності інтегралів інтенсивності малокутового розсіювання нейтронів рідинними сумішами фулеренів  $C_{60}$  (кружки) та  $C_{70}$  (квадрати) від концентрації одного з компонент розчинника, а саме ацетонітрилу. Інтегрування здійснювалося в межах  $q$  від 0,07 до 0,3  $\text{нм}^{-1}$ .

Для зменшення впливу залишкового некогерентного фону чисельне інтегрування здійснювалося лише на початкових ділянках спектрів до значення  $q = 0,3 \text{ nm}^{-1}$  включно. Залежності вказують на зростання агломерованої фракції з підвищенням вмісту ацетонітрилу. При цьому діелектрична проникність рідинної суміші з толуолом  $\epsilon = 2,3$  збільшується до  $\epsilon \approx 7,1$  для рідинної суміші толуолу з ацетонітрилом, при відношенні їхніх часток у розчині, як 3 : 2. Таким чином, при досягненні певної об'ємної порогової концентрації ацетонітрилу в розчині, що знаходиться в межах від 25 до 30 %, відбувається різке утворення кластерів із молекул  $C_{60}$ , у той час як для фулерену  $C_{70}$  таке утворення не спостерігається навіть при досягненні концентрації 40 об. %. Такі відмінності в поведінці фулеренів за присутності ацетонітрилу можуть бути пояснені процесами сольватації, які більш детально можуть бути досліджені за допомогою методів квантово-хімічних обчислень (розрахунку функціонала

густини) та молекулярно-динамічного моделювання.

#### 4. Висновки

Досліджено малокутове розсіяння нейтронів рідинними сумішами фулеренів  $C_{60}$  та  $C_{70}$  за умови зміни розчинника. Проаналізовано залежність інтенсивності малокутового розсіяння нейтронів від концентрації толуолу в ацетонітрилі. Показано, що в рідинних сумішах частка агломерованих фулеренів, що перебувають у термодинамічній рівновазі з їхніми поодинокими молекулами та малими кластерами, зростає при збільшенні концентрації полярної компоненти розчину – ацетонітрилу. При цьому досліджувана залежність для рідинної системи на основі фулерену  $C_{60}$  має пороговий характер, у той час як аналогічна залежність для рідинної суміші на основі  $C_{70}$  є монотонною в діапазоні зміни об'ємної концентрації ацетонітрилу до 40 %.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. L. Wang. Solvated fullerenes, a new class of carbon materials suitable for high-pressure studies: A review. *J. Phys. Chem. Solids* 84 (2015) 85.
2. M. Xing, R. Wang, J. Yu. Application of fullerene  $C_{60}$  nano-oil for performance enhancement of domestic refrigerator compressors. *Int. J. Refrigeration* 40 (2014) 398.
3. S. Afreen et al. Functionalized fullerene ( $C_{60}$ ) as a potential nanomediator in the fabrication of highly sensitive biosensors. *Biosensors and Bioelectronics* 63 (2015) 354.
4. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Фуллерены и структура углерода. *УФН* 165(9) (1995) 977.
5. Y. Marcus. Solubilities of buckminsterfullerene and sulfur hexafluoride in various solvents. *J. Phys. Chem. B* 101(42) (1997) 8617.
6. Y. Marcus et al. Solubility of  $C_{60}$  fullerene. *J. Phys. Chem. B* 105(13) (2001) 2499.
7. А.Н. Кинчин, А.М. Колкер, Н.И. Исламова. Корреляция термодинамических параметров растворения фуллерена  $C_{60}$  со свойствами неводных растворителей. *Журн. физ. химии* 76(10) (2002) 1772.
8. J. Labille et al. Affinity of  $C_{60}$  fullerenes with water. *Fullerenes Nanotubes Carb. Nanostr* 14 (2006) 307.
9. И.Э. Сердюк и др. Получение и биологическая активность водных коллоидных растворов смесей фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . *Биотехнология* 4(5) (2011) 64.
10. M. Alfe, B. Apicella, R. Barbella. Aggregation and interactions of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes in neat N-methylpyrrolidinone and N-methylpyrrolidinone/toluene mixtures. *Chem. Phys. Lett.* 405 (2005) 193.
11. A. Mrzel et al. Investigation of encapsulation and solvatochromism of fullerenes in binary solvent mixtures. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 11256.
12. N.P. Yevlampieva et al. Aggregation of fullerene  $C_{60}$  in N-methylpyrrolidone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 209 (2002) 167.
13. V.L. Aksenov et al. Study of fullerene aggregates in pyridine/water solutions. *AIP Conf. Proc.* 591 (2001) 66.
14. V.L. Aksenov et al. Effect of the age of the  $C_{60}$ /N-methyl-2-pyrrolidone solution on the structure of clusters in the  $C_{60}$ /N-methyl-2-pyrrolidone/water system according to the small-angle neutron scattering data. *Crystallogr. Rep.* 52(3) (2007) 479.
15. V.L. Aksenov et al. Formation of fullerene clusters in the system  $C_{60}$ /NMP/water by SANS. *Physica B: Condensed Matter* 385-386 (2006) 795.
16. Е.А. Кизима и др. Реорганизация кластеров фуллерена в системе  $C_{60}$ /N-метил-2-пирролидон/вода. *Поверхность* 12 (2008) 1.
17. H.N. Glosch, A.V. Sapre, J.P. Mittal. Aggregation of  $C_{70}$  in Solvent Mixtures. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9439.
18. В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь. Фуллерены в растворах. *УФН* 168 (1998) 1195.
19. Y. Wang. Photophysical Properties of Fullerenes and Fullerene/N,N-Diethylaniline Charge-Transfer Complexes. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 764.
20. Y.-P. Sun, C. E. Bunker, B. Ma. Quantitative Studies of Ground and Excited State Charge Transfer Complexes of Fullerenes with N,N-Dimethylaniline and N,N-Diethylaniline. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9692.
21. L.A. Bulavin et al. Fullerene Clustering in  $C_{70}$ /N-methyl-2-pyrrolidone/toluene Liquid System. *Ukr. J. Phys.* 63(2) (2018) 116.
22. V.L. Aksenov et al. Formation of  $C_{60}$  Fullerene Clusters in Nitrogen Containing Solvents. *Physics of*

- the Solid State 52(5) (2010) 1059.
23. T.V. Nagorna et al. Temporal solvatochromic effect in ternary C<sub>70</sub>/toluene/N-methyl-pyrrolidine-2-one solution. *J. Mol. Liq.* 235 (2017) 111.
  24. Y.M. Ostanevich. Time-of-flight small-angle scattering spectrometers on pulsed neutron sources. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 15 (1988) 91.
  25. А.И. Куклин и др. Оптимизация двухдетекторной системы малоуглового нейтронного спектрометра ЮМО для исследования нано-объектов. *Поверхность* 6 (2006) 73.
  26. A. Kuklin et al. Analysis of neutron spectra and fluxes obtained with cold and thermal moderators at IBR-2 reactor: Experimental and computer-modeling studies. *Physics of Particles and Nuclei Letters* 8 (2011) 119.
  27. V.N. Shvetsov. Neutron Sources at the Frank Laboratory of Neutron Physics of the Joint Institute for Nuclear Research. *Quantum Beam Sci.* 1(1) (2017) 6.
  28. Yu.I. Prylutskyy et al. On the origin of C<sub>60</sub> fullerene solubility in aqueous solution. *Langmuir* 30(14) (2014) 3967.
  29. R.S. Ruoff et al. Solubility of C<sub>60</sub> in a variety of solvents. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3379.
  30. X. Zhou et al. Solubility of Fullerene C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in Toluene, o-Xylene and Carbon Disulfide at Various Temperatures. *Fullerene Sci. Technol.* 5(1) (1997) 285.
  31. W.A. Scrivens, J.M. Tour. Potent solvents for C<sub>60</sub> and their utility for the rapid acquisition of <sup>13</sup>C NMR data for fullerenes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 15 (1993) 1207.
  32. N. Sivaraman et al. Solubility of C<sub>70</sub> in organic solvents. *Fullerene Sci. Technol.* 2(3) (1994) 233.
  33. A.V. Nikolaev et al. Molecular structure of the C<sub>70</sub> fullerene. *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 143.
  34. A.A. Kaznacheevskaya et al. Reorganization of the cluster state in a C<sub>60</sub>/N-Methylpyrrolidone/water solution: Comparative characteristics of dynamic light scattering and small-angle neutron scattering data. *J. Surf. Invest.* 7(6) (2013) 1133.
  35. M.V. Avdeev et al. Structural features of molecular-colloidal solutions of C<sub>60</sub> fullerenes in water by small-angle neutron scattering. *Langmuir* 20 (2004) 4363.

Л. А. Булавин<sup>1,2</sup>, Т. В. Нагорная<sup>1,3,\*</sup>, Д. Худоба<sup>3,4</sup>, Е. А. Кизима<sup>1,3</sup>, А. И. Иваньков<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

<sup>2</sup> Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Киев, Украина

<sup>3</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>4</sup> Университет имени Адама Мицкевича, Познань, Польша

\*Ответственный автор: nagorna@jinr.ru

#### МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ ЖИДКОСТНЫМИ СИСТЕМАМИ С ФУЛЛЕРЕНАМИ C<sub>60</sub> И C<sub>70</sub>

Представлены результаты исследований кластерного состояния фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в растворе толуола с ацетонитрилом, выполненные методом малоуглового рассеяния нейтронов. Эксперимент проводился на спектрометре малоуглового рассеяния ЮМО реактора ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна). Показано, что при увеличении содержания ацетонитрила в растворе увеличивается содержание агломерированной фракции и при достижении некоторой пороговой концентрации наблюдается резкая агрегация. Проведено сравнение процессов кластерообразования фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>.

*Ключевые слова:* жидкостные системы фуллеренов, кластерообразование фуллеренов, малоугловое рассеяние нейтронов.

L. A. Bulavin<sup>1,2</sup>, T. V. Nagorna<sup>1,3,\*</sup>, D. Chudoba<sup>3,4</sup>, O. A. Kyzyma<sup>1,3</sup>, O. I. Ivankov<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup> Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

<sup>4</sup> Adam Mickiewicz University in Poznan, Poznan, Poland

\*Corresponding author: nagorna@jinr.ru

#### SMALL-ANGLE NEUTRON SCATTERING BY LIQUID SYSTEMS OF FULLERENES C<sub>60</sub> AND C<sub>70</sub>

Results of studies of the cluster state of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in a solution of toluene with acetonitrile, performed by small-angle neutron scattering are presented. The experiment has been carried out using the small-angle scattering spectrometer YuMO, located at the IBR-2 reactor of the Joint Institute for Nuclear Research (Dubna). It has shown that a content of acetonitrile in the solution is increased, the agglomerated fraction was increasing. Sharp tendency to aggregation was observed after the certain threshold value of acetonitrile concentration was exceeded. The processes of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes' cluster formation were analyzed in comparison.

*Keywords:* liquid systems of fullerenes, fullerene clusterization, small-angle neutron scattering.

## REFERENCES

1. L. Wang. Solvated fullerenes, a new class of carbon materials suitable for high-pressure studies: A review. *J. Phys. Chem. Solids* 84 (2015) 85.
2. M. Xing, R. Wang, J. Yu. Application of fullerene C<sub>60</sub> nano-oil for performance enhancement of domestic refrigerator compressors. *Int. J. Refrigeration* 40 (2014) 398.
3. S. Afreen et al. Functionalized fullerene (C<sub>60</sub>) as a potential nanomediator in the fabrication of highly sensitive biosensors. *Biosensors and Bioelectronics* 63 (2015) 354.
4. A.V. Elets'kiy, B.M. Smirnov. Fullerenes and carbon structure. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* 165(9) (1995) 977. (Rus)
5. Y. Marcus. Solubilities of buckminsterfullerene and sulfur hexafluoride in various solvents. *J. Phys. Chem.* 101(42) (1997) 8617.
6. Y. Marcus et al. Solubility of C<sub>60</sub> fullerene. *J. Phys. Chem. B.* 105(13) (2001) 2499.
7. A.N. Kinchin, A.M. Kolker, N.I. Islamova. Correlation of the thermodynamic parameters of the fullerene C<sub>60</sub> solution with the properties of non-aqueous solvents. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii* 76(10) (2002) 1772. (Rus)
8. J. Labille et al. Affinity of C<sub>60</sub> fullerenes with water. *Fullerenes Nanotubes Carb. Nanostr* 14 (2006) 307.
9. I.E. Serdyuk et al. Preparation and biological activity of aqueous colloidal solutions of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> mixtures. *Biotekhnologiya* 4(5) (2011) 64. (Rus)
10. M. Alfe, B. Apicella, R. Barbella. Aggregation and interactions of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes in neat N-methylpyrrolidinone and N-methylpyrrolidinone/toluene mixtures. *Chem. Phys. Lett.* 405 (2005) 193.
11. A. Mrzel et al. Investigation of encapsulation and solvatochromism of fullerenes in binary solvent mixtures. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 11256.
12. N.P. Yevlampieva et al. Aggregation of fullerene C<sub>60</sub> in N-methylpyrrolidinone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 209 (2002) 167.
13. V.L. Aksenov et al. Study of fullerene aggregates in pyridine/water solutions. *AIP Conf. Proc.* 591 (2001) 66.
14. V.L. Aksenov et al. Effect of the age of the C<sub>60</sub>/N-methyl-2-pyrrolidone solution on the structure of clusters in the C<sub>60</sub>/N-methyl-2-pyrrolidone/water system according to the small-angle neutron scattering data. *Crystallogr. Rep.* 52(3) (2007) 479.
15. V.L. Aksenov et al. Formation of fullerene clusters in the system C<sub>60</sub>/NMP/water by SANS. *Physica B: Condensed Matter* 385-386 (2006) 795.
16. E.A. Kizima et al. Reorganization of fullerene clusters in the C<sub>60</sub>/N-methyl-2-pyrrolidone/water system. *Poverkhnost* 12 (2008) 1. (Rus)
17. H.N. Glosch, A.V. Sapre, J.P. Mittal. Aggregation of C<sub>70</sub> in Solvent Mixtures. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9439.
18. V.N. Bezmelnitsyn, A.V. Elets'kiy, M.V. Okun. Fullerenes in solutions. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* 168 (1998) 1195. (Rus)
19. Y. Wang. Photophysical Properties of Fullerenes and Fullerene/N,N-Diethylaniline Charge-Transfer Complexes. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 764.
20. Y.-P. Sun, C. E. Bunker, B. Ma. Quantitative Studies of Ground and Excited State Charge Transfer Complexes of Fullerenes with N,N-Dimethylaniline and N,N-Diethylaniline. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9692.
21. L.A. Bulavin et al. Fullerene Clustering in C<sub>70</sub>/N-methyl-2-pyrrolidone/toluene Liquid System. *Ukr. J. Phys.* 63(2) (2018) 116.
22. V.L. Aksenov et al. Formation of C<sub>60</sub> Fullerene Clusters in Nitrogen Containing Solvents. *Physics of the Solid State* 52(5) (2010) 1059.
23. T.V. Nagorna et al. Temporal solvatochromic effect in ternary C<sub>70</sub>/toluene/N-methyl-pyrrolidine-2-one solution. *J. Mol. Liq.* 235 (2017) 111.
24. Y.M. Ostanevich. Time-of-flight small-angle scattering spectrometers on pulsed neutron sources. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 15 (1988) 91.
25. A.I. Kuklin et al. Optimization of the two-detector system of a small-angle neutron spectrometer Yu-MO for the study of nanoobjects. *Poverkhnost* 6 (2006) 73. (Rus)
26. A. Kuklin et al. Analysis of neutron spectra and fluxes obtained with cold and thermal moderators at IBR-2 reactor: Experimental and computer-modeling studies. *Physics of Particles and Nuclei Letters* 8 (2011) 119.
27. V.N. Shvetsov. Neutron Sources at the Frank Laboratory of Neutron Physics of the Joint Institute for Nuclear Research. *Quantum Beam Sci.* 1(1) (2017) 6.
28. Yu.I. Pryluts'kiy et al. On the origin of C<sub>60</sub> fullerene solubility in aqueous solution. *Langmuir* 30(14) (2014) 3967.
29. R.S. Ruoff et al. Solubility of C<sub>60</sub> in a variety of solvents. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3379.
30. X. Zhou et al. Solubility of Fullerene C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in Toluene, o-Xylene and Carbon Disulfide at Various Temperatures. *Fullerene Sci. Technol.* 5(1) (1997) 285.
31. W.A. Scrivens, J.M. Tour. Potent solvents for C<sub>60</sub> and their utility for the rapid acquisition of <sup>13</sup>C NMR data for fullerenes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 15 (1993) 1207.
32. R. Dhamodaran Sivaraman et al. Solubility of C<sub>70</sub> in organic solvents. *Fullerene Sci. Technol.* 2(3) (1994) 233.
33. A.V. Nikolaev et al. Molecular structure of the C<sub>70</sub> fullerene. *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 143.
34. A.A. Kaznacheevskaya et al. Reorganization of the cluster state in a C<sub>60</sub>/N-Methylpyrrolidone/water solution: Comparative characteristics of dynamic light scattering and small-angle neutron scattering data. *J. Surf. Invest.* 7(6) (2013) 1133.
35. M.V. Avdeev et al. Structural features of molecular-colloidal solutions of C<sub>60</sub> fullerenes in water by small-angle neutron scattering. *Langmuir* 20 (2004) 4363.

Надійшла 02.05.2018

Received 02.05.2018