

Объединенный институт ядерных исследований
Лаборатория нейтронной физики им. И.М.Франка

На правах рукописи

Нармандах
Жаргалан

**КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ И РОСТ КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРАХ
ФУЛЛЕРЕНОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:
доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН
Аксенов Виктор Лазаревич

кандидат физико-математических наук
Тропин Тимур Васильевич

Дубна, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ И ДАННЫХ ПО КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЮ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНА	10
1.1. Теоретические методы описания кинетики агрегации наночастиц в растворах	10
1.2. Фуллерены C_{60} и C_{70} , их свойства.	19
1.2.1. Физические свойства фуллеренов.....	19
1.2.2. Химические свойства фуллеренов	21
1.2.3. Приложение фуллеренов C_{60} и C_{70}	23
1.3. Фуллерены в растворе	25
1.3.1. Обзор исследований растворов фуллерена	25
1.3.2. Растворимость фуллеренов.....	26
1.3.4. Кинетические эффекты в растворах фуллеренов	27
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ.	33
2.1. Обзор кинетической теории нуклеации относительно задачи описания роста кластеров.....	33
2.2. Описание кинетики роста кластеров фуллерена C_{60} в слабополярном растворе ...	39
2.3. Теоретическое описание кинетики роста кластеров в растворах фуллеренов C_{60}/NMP	42
2.3.1. Экспериментальное исследование C_{60}/NMP растворов.	42
2.3.2. Теоретические модели агрегации в растворах C_{60}/NMP	45
2.3.3. Моделирование кривых малоуглового рассеяния нейтронов	51
Выводы.....	53
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ МЕТОДОМ УФ-ВИД СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ.....	54
3.1. Поглощение света в растворах фуллерена C_{60}	54
3.2. Аппаратура, оборудование и материалы	57
3.2.1. Материалы и методы.....	58
3.3. Исследование кинетики растворения фуллерена в слабополярных растворителях	58
3.4. Исследование кинетики растворения и комплексообразования в полярных растворах C_{60}/NMP	63

Выводы.....	69
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНОВ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ.....	70
4.1. Малоугловое рассеяние нейтронов	70
4.3. Обзор современного состояния исследований растворов C_{60} и C_{70} методом МУРН	76
4.2. Материалы и методы	82
4.3.1. Установка юмо (ЛНФ)	82
4.3.2. Материалы.....	83
4.4. Исследование структуры частиц в растворе C_{70}/CS_2 методом МУРН	83
4.5. Образование кластеров в C_{60} /Полярных растворах.....	87
Выводы.....	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	93

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, физика наносистем является не только актуальным направлением в науке, но и направлением, определяющим развитие большинства современных технологий. Ключевыми и важными явлениями в наносистемах часто оказываются необратимые процессы, которые и определяют набор свойств получаемых объектов, их устойчивость. Поэтому активный интерес сегодня проявляется к исследованию кинетических процессов в наносистемах, к возможностям управлять этими процессами. К наиболее актуальным необратимым процессам можно отнести агрегацию наночастиц в жидких системах, а также сопутствующие ей явления. Данные процессы влияют на устойчивость лекарств, продуктов пищевой промышленности, важны в при производстве и использовании различных нанокompозитов.

Экспериментально установлена связь функции распределения по размерам агрегатов в растворе с макроскопическими свойствами системы, ее физическими и химическими параметрами. Теоретическое описание эволюции данной функции в ходе установления кинетического равновесия в системе становится необходимым этапом исследований. В настоящей диссертационной работе данная задача решается в отношении полярных растворов фуллерена – новой аллотропной формы углерода, открытой в конце прошлого века. Фуллерены C_{60} и C_{70} представляют собой уникальные калиброванные наночастицы, размером порядка одного нанометра, и имеют ряд перспективных применений, в том числе в электронике и в биомедицине. Полярные растворы фуллерена в настоящее время рассматриваются как модельные растворы для апробации теоретических подходов к описанию кластерообразования C_{60} , а также могут стать системой, используемой для непосредственного перевода фуллерена в воду для использования в виде лекарств. Систематическое описание кинетики роста кластеров в этих растворах важно и с фундаментальной точки зрения для развития представлений о кластерном состоянии вещества, что является важной задачей современной статистической физики и физики конденсированного состояния вещества.

В этом свете, экспериментальное определение кинетических коэффициентов растворения и комплексообразования (процесса, комплементарного росту кластеров), также является важным для последующего развития количественного описания кинетики в данных системах. В то же время, зависимости данных коэффициентов от температуры и условий приготовления могут быть полезными при выборе режимов приготовления качественно разных с точки зрения агрегации систем. Расширение типов жидкостей, в

которых исследуются растворы фуллеренов, позволяет с разных сторон взглянуть на их свойства по отношению к агрегации.

Образование кластеров в растворах фуллерена C_{60} есть проявление их коллоидных свойств. Однако исследования показывают, что в общем случае не все молекулы фуллерена находятся в составе кластеров. Поэтому растворы фуллерена в ряде случаев необходимо рассматривать как молекулярно-коллоидные. При этом степень и характер кластерообразования различны для разных типов растворителей. По данным признакам условно все растворы фуллерена C_{60} можно разделить на три класса.

Обширным классом растворов фуллерена являются молекулярные растворы фуллерена, то есть растворы C_{60} , где фуллерен растворен в молекулярном состоянии. Сюда относится большое число растворов в неполярных (слабополярных) растворителях - органических ароматических соединений, например толуол, изопропил, бензол, хлорбензол. Ко второму классу относят полярные растворы фуллерена, проявляющие свойства молекулярно-коллоидных растворов. Ярким и хорошо изученным (в дополнении к бензонитрилу и ацетонитрилу) представителем данного класса являются азотсодержащие растворители. Отличительной особенностью данных растворителей является образование между молекулами растворителя (донором электронов) и фуллерена (акцептором электронов) молекулярных комплексов с переносом заряда. Более того, из примеров растворов C_{60} в пиридине (C_5H_5N) и НМП (N-метилпирролидоне) видно, что в данных жидкостях фуллерен проявляет тенденцию к образованию и росту крупных стабильных кластеров. При растворении C_{60} в полярном (азотсодержащем) растворителе фуллерен изначально находится в растворе в виде мономеров и мелких кластеров. По крайней мере, при аккуратном подборе условий растворения, такой молекулярный раствор можно получить на короткое время. Однако равновесной формой C_{60} в таких растворителях являются крупные кластеры ($r \sim 100$ нм). Исследования кинетики роста таких кластеров производятся методом УФ-Вид спектроскопии. В течение порядка 48 часов наблюдается сглаживание «мономерного» спектра фуллерена (с пиком при $\lambda = 330$ нм). Если постоянный во времени спектр поглощения еще не установился, то есть кластерное состояние системы не достигло равновесия, то разбавление раствора приводит к разрушению агрегатов, после чего процессы их роста возобновляются. К третьему классу относятся коллоидные растворы C_{60} в сильнополярных растворах. Преимущественно - это водные коллоидные растворы. Под коллоидными растворами подразумеваются системы, содержащие частицы с размерами в диапазоне 1-100 нм. Для таких частиц существенна доля атомов, расположенных на границах раздела, что приводит к проявлению характерных свойств. Изначально фуллерены – гидрофобные молекулы, однако

существует возможность перевода их в воду в виде коллоидов. Известно несколько приемов перевода фуллерена в водную среду. Так, возможно получение водорастворимых производных или сополимеров фуллеренов, когда к данной макромолекуле присоединяют гидрофильные функциональные группы. Присоединение только одной такой группы делает конечное вещество гидрофильным, но в растворе образуются агрегаты. Для солюбилизации фуллерена также применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Еще один подход к солюбилизации фуллерена основан на образовании комплексов типа «гость-хозяин». Используется также метод приготовления стабильных во времени коллоидных растворов фуллерена в воде - метод замещения растворителя.

Все перечисленные системы в той или иной степени подвержены влиянию ряда кинетических эффектов. Важную роль играет характер растворения фуллерена, тенденции к образованию комплексов с молекулами растворителями, и, конечно, кластерообразование. Как показывают исследования, все эти явления часто протекают на одном временном интервале, и при этом коррелируют между собой. Для эффективного описания и применения любых растворов фуллерена, следовательно, необходимо последовательное теоретическое и детальное экспериментальное исследование данных кинетических явлений в растворах фуллерена. Теоретические методы, применяемые в данной диссертации, основаны на кинетической теории растворов. Что касается экспериментальных методик, то эффективными методами здесь являются спектрофотометрия, малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН, диапазон детектируемых размеров 1-100 нм) и динамическое рассеяние света (ДРС). В работе последовательно применяются как теоретические, так и экспериментальные методы, что позволяет сделать очередной шаг в исследованиях в данной актуальной области физики конденсированного состояния.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы является теоретическое описание и экспериментальное исследование кинетики роста кластеров и сопутствующих процессов в полярных растворах фуллеренов. Ставились следующие задачи:

1. Теоретическое описание кинетики роста кластеров в растворах фуллеренов C_{60} средней полярности. Разработка моделей, учитывающих влияние комплексообразования на кинетику роста кластеров.
2. Развитие метода расчета экспериментальных данных МУРН по полученным функциям распределения кластеров по размерам. Сравнение результатов теоретических моделей с экспериментальными результатами.

3. Исследование кинетики растворения и сопутствующих процессов в слабополярных растворах C_{60} и в полярном растворителе N-метилпирролидон (НМП) методом УФ-Вид спектроскопии. Определение зависимости кинетических коэффициентов от условий приготовления раствора.
4. Экспериментальное исследование агрегатов в растворах фуллеренов C_{60} и C_{70} разной полярности методом МУРН и ДРС. Исследование зависимости агрегации фуллерена от условий приготовления.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Впервые предложено теоретическое описание кинетики кластерообразования в полярных растворах фуллерена, с учетом влияния процессов образования комплексов фуллерен-растворитель.
2. Разработан метод расчета стационарных функций распределения кластеров по размерам в растворах фуллерена средней полярности. Выполнено моделирование данных малоуглового рассеяния нейтронов для предложенных теоретических моделей, и представлено их сравнение с экспериментом.
3. Выполнено исследование растворения и сопутствующих кинетических процессов в слабополярных и полярных растворах фуллеренов C_{60} . Впервые измерена зависимость кинетических коэффициентов от условий приготовления системы.
4. Выполнено исследование растворов фуллеренов в слабополярных и полярных растворителях методом малоуглового рассеяния нейтронов и динамического света рассеяния. Размеры образующихся устойчивых кластеров в полярном растворе C_{60} /НМП превышают 100 нм. Показано, что размер частиц в слабополярных растворах C_{70} не зависит от метода приготовления.

Научная новизна

Предложено теоретическое описание кинетики роста кластеров в полярных растворах фуллерена C_{60} . Рассмотрены две различные кинетические модели, которые включают в себя характерные времена растворения и комплексообразования и по-разному учитывают влияние образования комплексов на агрегацию. Получены стационарные функции распределения кластеров по размерам, которые далее используются для моделирования временной эволюции кривых малоуглового рассеяния нейтронов для раствора C_{60} /НМП. На основании этих расчетов показано, что модель ограниченного роста качественно описывает агрегацию в исследуемых системах.

Методом УФ-Вид спектроскопии исследована кинетика растворения фуллерена C_{60} в слабополярных растворителях при разных условиях приготовления. Определены зависимости коэффициентов растворения от температуры и скорости перемешивания.

Исследована эволюция спектров поглощения для разных концентраций и условий приготовления полярного раствора C_{60}/NMP . Предложена кинетическая модель для описания эволюции пика поглощения при $\lambda=330$ нм, учитывающая образование комплексов. Впервые определена зависимость кинетических коэффициентов системы от температуры и скорости перемешивания, соответственно.

Впервые методом МУРН выполнены систематические исследования размера частиц в растворах C_{70}/CS_2 различных концентраций и приготовленных различными методами (равновесное растворение, перемешивание и ультразвук).

Научно–практическая значимость. Развитие теоретических методов описания кинетики необратимых процессов в жидких наносистемах важно для различных практических задач. Так, точное количественное описание эволюции кластерного состояния различных растворов позволяет оптимизировать производство, хранение и эксплуатацию материалов, например, в пищевой промышленности и фармацевтике. Исследование и описание кинетических эффектов в различных растворах фуллеренов дает понимание взаимодействия между биологическим объектом и фуллеренами, что необходимо для развития биомедицины.

Личный вклад диссертанта. Основные результаты, изложенные в диссертации, получены при непосредственном участии автора. Автор диссертации выполнял работы по приготовлению образцов, обработке и анализу данных при экспериментальных исследованиях методом малоуглового рассеяния нейтронов и УФ-Вид спектроскопии. В теоретической части автор участвовал в разработке обсуждаемых в диссертации моделей и реализации их решения на языке программирования Fortran. Моделирование кривых МУРН по данным от теоретических моделей также выполнено автором диссертации.

Апробация работы. Основные результаты настоящей работы были представлены и доложены диссертантом на Международной научной конференции Нанотех-2011, г. Уланбатор, Монголия, 2011; на “International Conference on Material Science”, г. Уланбатор, Монголия, 2012; на XXII Международном совещании и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния - РНИКС-2012», г. Санкт Петербург, 2012; на V

Международной конференции по вопросам современной физики (V International Conference on Contemporary Physics - ICCP-V), г. Уланбатор, Монголия, 2013; на IV международной молодежной научной школе «Приборы и методы экспериментальной ядерной физики Электроника и автоматика экспериментальных установок», г. Дубна, 2013; на XXXVII и XXXIX заседании ПКК по физике конденсированных сред ОИЯИ, г. Дубна, 2013 и 2014 гг; Международной конференции «Исследований конденсированных сред на реакторе ИБР-2», г. Дубна, 2014 и 2015 гг.; на XIX международной научной конференции молодых ученых и специалистов к 100-летию Ф.Л. Шапиро, г. Дубна, 2015; XII Международной конференции «Современные углеродные наноструктуры», г. Санкт Петербург, 2015; на IX Центральной европейской школе по методам нейтронных исследований, г. Будапешт, Венгрия, 2015.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в российских и международных научных журналах. Часть материалов работы отражена в трудах конференций.

СТРУКТУРА И ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлена основная цель диссертационной работы, обсуждаются преимущества, научная новизна и значимость исследования и теоретического описания кинетических процессов в растворах наночастиц. Обсуждается практическая значимость растворов фуллерена.

В **первой главе** представлен литературный обзор по теме работы. Обсуждаются теоретические методы для описания кинетики необратимых процессов, в частности кинетические уравнения для описания сегрегации частиц в растворах. Описаны свойства молекул фуллерена C_{60} и C_{70} , перечислены актуальные приложения данных макромолекул. Описаны предыдущие теоретические и экспериментальные исследования растворов фуллерена, классификация и некоторые интересные свойства данных систем.

Во **второй главе** представлено теоретическое описание роста кластеров фуллерена в полярных растворах. Базовые кинетические уравнения расширены путем добавления временных коэффициентов формирования кластеров и образования комплексов, соответственно. Показана возможность моделирования экспериментальных кривых малоуглового рассеяния в рамках данных теоретических моделей.

В **третьей главе** исследуется кинетика растворения фуллерена в различных растворителях. В первой части рассмотрена кинетика растворения в слабополярных

растворителях, таких как бензол и толуол, при разных условиях приготовления. Далее, с помощью предложенной в работе модели, исследована и описана температурная зависимость коэффициентов комплексообразования и растворения в полярных растворах для разных скоростей перемешивания.

В **четвертой главе** представлены основные принципы малоуглового рассеяния нейтронов, некоторые приближения и методы обработки экспериментальных данных. В первой части главы рассмотрены экспериментальные результаты исследования раствора фуллерена C_{70} в CS_2 , выполнены обработка и анализ данных. Во второй части главы рассматриваются эксперименты по МУРН и ДСР на полярных растворах C_{60}/NMP , обсуждаются полученные результаты.

В **заключении** кратко обобщены результаты проведенных исследований.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ И ДАННЫЕ ПО КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЮ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНА

В настоящей главе представлен обзор теоретических подходов к статистическому описанию кинетики нуклеации, агрегации и седиментации в растворах, составляющих основу предложенных в диссертации моделей, а также описаны литературные данные, связанные с экспериментальными исследованиями растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} и роста кластеров в этих системах. В первой части обсуждаются методы описания кинетики агрегации частиц в растворах, с акцентом на статистические подходы. Дается понятие функции распределения частиц, приводятся типичные кинетические уравнения метода баланса популяций и кинетической теории нуклеации. Во второй части представлено общее описание структуры фуллеренов, их физических и химических свойств. В третьей части представлен обзор свойств фуллеренов в растворах, таких как образование и рост кластеров, сольватохромизм. Формулируются задачи настоящей диссертационной работы.

1.1. Теоретические методы описания кинетики агрегации наночастиц в растворах

Перспективные практические применения растворов наночастиц требуют от науки предложения методик управления их размерами, и размерами образующихся из них агрегатов. С кластерами в растворах связаны процессы образования, роста, распада, реструктуризации и другие. Понимание и управление этими процессами очень важны для ряда практических применений, когда целью ставится производство искусственных наноразмерных объектов, таких как сверхтонкие пленки, нанокластеры, нанокомпозиты. Контроль над распределением по размерам осуществляется за счет управления внешними параметрами, такими как кислотность раствора, добавки, температура и др. Большое количество экспериментальных работ посвящено изоляции и исследованию описанных процессов по отдельности. Понимание таких систем включает описание как равновесной структуры кластеров, так и ее эволюции на разных этапах развития кластерного состояния, понимание взаимодействий, которые являются причиной тех или иных явлений в системе. С другой стороны, важно и статистическое описание эволюции кластерного распределения по размерам, плотности, составу или иным свойствам. В некоторых случаях, вопросы формулируются на макроскопическом уровне и важна лишь термодинамика раствора. Каждый из описанных случаев требует отдельного теоретического подхода – неравновесной термодинамики, кинетических уравнений для эволюции функций распределения, или компьютерного моделирования (метод функционала плотности, молекулярная динамика, метод Монте-Карло).

Классификация применяемых теоретических методов может быть выполнена по ряду различных признаков – масштабу описываемых явлений, точности, характеру моделирования. Так, можно различать макроскопические и микроскопические методы, и промежуточный подход, основанный на статистике популяций. Можно различать статические и динамические, стохастические и детерминированные методы, аналитическое и имитационное моделирование. Современные методы, основанные на детальном (компьютерном) моделировании далеко продвинулись за несколько десятилетий, однако по-прежнему их пределом является моделирование отдельных процессов для сравнительно небольших ансамблей частиц. Эффективный современный метод крупнозернистого (“coarse-grained”) моделирования, позволяет рассматривать как целое отдельные части макромолекулы, однако возможности его применения к агрегатам частиц (тем более полидисперсным), крайне ограничены. Далее мы коротко остановимся на макроскопическом описании и перейдем к стандартным статистическим методам с целью их последующего эффективного применения к описанию роста кластеров в растворах фуллерена C_{60} и C_{70} .

Состоявшимся в настоящее время методом при описании системы в макроскопических масштабах, является феноменологическое описание, опирающееся на неравновесную термодинамику. Классическая термодинамика описывает равновесные, не существующие в природе и квазиравновесные, модельные, процессы. Для описания необратимого изменения термодинамических характеристик системы во время роста кластеров можно использовать неравновесную термодинамику [1]. Оригинальный подход, описывающий изменение термодинамических функций системы с помощью дополнительных параметров (порядка) впервые предложен в работе [2]. Принципиальное развитие, и успешное использование для описания химических реакций, и других процессов сделано в работах И. Пригожина и Р. Дефэя [1]. К сожалению, данный подход позволяет лишь феноменологически описывать наблюдаемые изменения макроскопических характеристик системы. Измеренные в экспериментах (по большому счету, калориметрических) зависимости термодинамических потенциалов от параметров (как правило - температуры, давления, концентраций компонент) и времени, описываются с помощью одного или нескольких дополнительных параметров, используя заранее заданную их зависимость. Далее, применяя классические выражения из термодинамики, можно получить зависимости всех искомых макроскопических величин.

Большая часть работ, связанная с термодинамикой относится к экспериментальным измерениям термодинамических потенциалов сложных систем при протекании процессов

агрегации [3], [4] и определению фазовых диаграмм системы. Если процесс описывается одним параметром порядка, ξ , то мы имеем феноменологический закон:

$$\xi = \xi(p, T, \dots, t), \quad (1.1)$$

где p , T , t – давление, температура и время соответственно.

Если в системе одновременно протекает несколько неравновесных процессов, то

$$\begin{cases} \xi_1 = \xi_1(p, T, \dots, t), \\ \dots \\ \xi_n = \xi_n(p, T, \dots, t). \end{cases} \quad (1.2)$$

Термодинамический потенциал системы, например энергия Гиббса G в этом случае:

$$G = G(p, T, \xi_1, \dots, \xi_n). \quad (1.3)$$

Зная энергию Гиббса, можно получить другие необходимые характеристики системы.

В настоящее время, наиболее распространенное применение полученного подхода состоит в привлечении термодинамики на этапе, когда закон (1.1) или (1.2) получен из рассмотрения микроскопических моделей. В настоящее время, термодинамика остается классическим подходом для описания макроскопических характеристик исследуемых систем. При агрегации в растворах, ее можно привлекать для описания кинетики изменения термодинамических потенциалов системы для трактовки либо предсказаний результатов экспериментов по калориметрии.

Более информативным является привлечение законов, полученных для параметров порядка из микроскопических, либо статистических моделей агрегации. В качестве классического примера описания системы методом физической кинетики рассмотрим уравнение Больцмана для неравновесных процессов в идеальных газах. Статистическое описание газа осуществляется с помощью *функции распределения* $f(t, q, p)$ молекул газа в их фазовом пространстве, где q – совокупность обобщенных координат молекулы. Произведение f на элемент фазового объема $d\tau$ есть тогда среднее число молекул в этом элементе. В общем случае следует рассматривать функцию $f(t, \mathbf{r}, \Gamma)$, где Γ - совокупность всех переменных, от которых зависит функция распределения, за исключением координат молекулы $\mathbf{r}$ как целого и времени t .

Функция распределения удовлетворяет кинетическому уравнению Больцмана (1872 г.):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \nabla f + St f.$$

Величину $St f$ называют интегралом столкновений:

$$St f = \int \omega(\Gamma, \Gamma'; \Gamma_1, \Gamma_1') (f' f'_1 - f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1'.$$

Равновесное статистическое распределение должно удовлетворять уравнению Больцмана тождественным образом. Поскольку при выводе кинетического уравнения столкновения молекул рассматривались как мгновенные акты, происходящие в одной точке пространства, то оно позволяет следить за изменением функции распределения лишь за промежутки времени, большие по сравнению с длительностью столкновений (т.е. $d/\bar{v}$, где d – радиус действия молекулярных сил, а $\bar{v}$ – средняя скорость движения молекул) и на расстояниях, больших по сравнению с размерами области столкновения (т.е. d). Для качественного рассмотрения кинетических явлений в газе используется грубая оценка интеграла столкновений с помощью понятия длин свободного пробега l (R. Clausius, 1858). Для грубой оценки можно положить:

$$St f \sim -\frac{f - f_0}{\tau} \sim -\frac{\bar{v}}{l}(f - f_0),$$

где τ – время свободного пробега, а f_0 – равновесная функция распределения, для которой интеграл столкновений обращается в нуль. Знак минус выражает тот факт, что столкновения являются механизмом установления статистического равновесия, то есть стремятся уменьшить отклонение функции распределения от равновесной. В этом смысле величина τ играет роль времени релаксации для установления равновесия в каждом элементе объема газа. Переходя к макроскопическим масштабам, опираясь на развитую теорию, можно получить уравнения переноса в различных средах.

Возвращаясь к уравнению Больцмана, в общем случае, для его применения при изучении кинетических процессов в растворах, следует развить описанную теорию, как в смысле уравнения, так и приближенной модели интеграла столкновений, однако более эффективным показал себя подход, основанный на другом виде функций распределения – *функции распределения частиц* по их свойствам. Как правило, в качестве этих свойств рассматриваются размеры, объем, плотность или состав кластеров.

Использование методов статистической физики для описания кинетики роста кластеров является естественным приемом. Как правило, число кластеров обладающих одинаковым признаком, таким как размер и композиция, велико практически на всех диапазонах значений параметров. Описание кинетики эволюции кластерного состояния сопоставляется с эволюцией во времени статистической функции распределение числа (или концентрации) частиц по заданным параметрам $a_1, \dots, a_N - f(a_1, \dots, a_N, t)$. Например, в случае одного параметра, $a_1=r$ – радиус кластера, либо $a_1=n$ – число частиц, молекул, мономеров в кластере. Другими параметрами могут быть: состав кластера для бинарных и более сложных систем, его плотность, параметры формы и другие. По сути, при выборе набора параметров для функции f , необходимо учесть все свойства кластеров, по которым

они будут принципиально различимы с точки зрения поставленной научно-исследовательской задачи. Составленная в итоге модельная функция f должна давать возможность описывать наблюдаемые в реальной системе явления и эффекты.

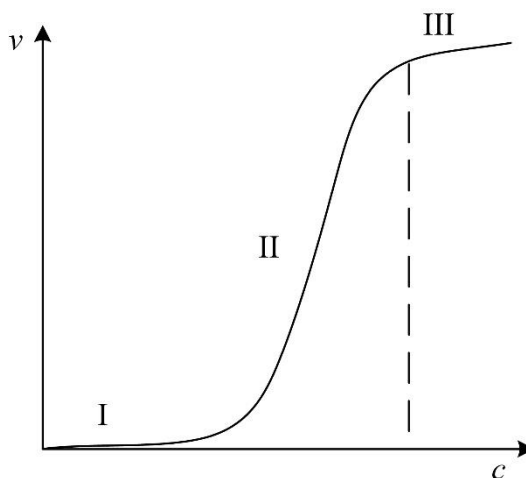


Рис. 1.1. Зоны коагуляции, согласно М. Смолуховскому. I – коагуляция отсутствует, II – зона медленной коагуляции, III – зона быстрой коагуляции, v – скорость коагуляции, c – концентрация частиц [5].

Первыми работами в области статистического описания кластерного роста стали работы 1916-1918 гг. М. Смолуховского [6], [7] посвященные описанию кинетики коагуляции коллоидов. Скоростью коагуляции принято называть скорость убывания числа частиц в растворе со временем: $v = -\frac{dn}{dt}$, где n – число частиц в растворе. В базовом рассмотрении, если в растворе наблюдается коагуляция некоторых частиц, то при увеличении их концентрации от нуля до бесконечности, можно выделить три «зоны» (рис. 1.1) - зону малых концентраций, где скорость коагуляции = 0 (нет агрегации), потом зону, где она растет от нуля до какого-то значения (зона медленной коагуляции) и зону, где она постоянна (зона быстрой коагуляции). В зоне быстрой коагуляции любое столкновение приводит к слипанию частиц, таким образом, для ее описания достаточно считать только число соударений между частицами. В своих работах, М. Смолуховский описал быструю тепловую коагуляцию, рассматривая поток диффузии частиц в монодисперсной системе по направлению к одной частице заданного радиуса. Для случая слипания только изначальных частиц имеем:

$$-\frac{dn}{dt} = -Kn^2, \quad (1.4)$$

где $K=8\pi aD$, a – размер частиц, D – коэффициент диффузии. Интегрируя (1.4) можно получить закон уменьшения числа частиц со временем. Однако необходимо учитывать и новые акты слипания – слипание появившихся кластеров с частицами и между собой. В

этих случаях значения величин a и D другие и проще результирующие уравнения записывать, используя временной параметр τ' соответствующий времени, за которое полная концентрация частиц в растворе уменьшается вдвое. Если обозначить за n_0 начальное число частиц в растворе, за n_1 текущее число мономеров (изначальных частиц), n_2 – число димеров (кластеров из двух мономеров), n_3 – число тримеров, и так далее, то теория Смолуховского дает следующее выражение для n_i :

$$n_i = n_0 \frac{\left(\frac{1}{\tau'}\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau'}\right)^{i+1}}. \quad (1.5)$$

Пример зависимостей суммарной концентрации частиц, а также концентраций $n_1, n_2, \dots$ представлены на Рис. 1.2. Как видно, все концентрации, кроме суммарной и мономерной, проходят через максимум.

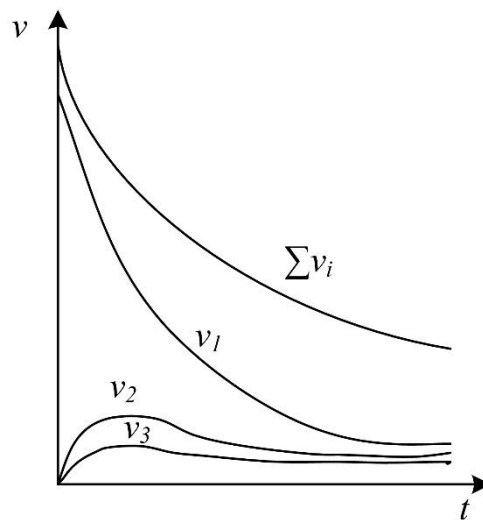


Рис. 1.2. Эволюция распределения частиц ($v_1, v_2, \dots$) и суммарной концентрации агрегатов (Σv_i), согласно теории быстрой коагуляции Смолуховского [5].

Даже в настоящее время теория Смолуховского используется для описания экспериментальных данных [8], [9], [10]. Теоретическое обсуждение, совершенствование и модификации уравнений теории быстрой коагуляции актуальны и по сей день.

Для описания медленной коагуляции первоначально Смолуховский предлагал вводить в уравнения (1.5) коэффициент, отвечающий за эффективность соударений – равный 1 в зоне быстрой и меньший единицы в зоне медленной коагуляции. Однако такой подход не привел к результатам, описывающим экспериментальные факты.

В 1934 г. Н. Фукс предложил теорию медленной коагуляции [11], в которой учитывается взаимодействие частиц путем введения в кинетическое уравнение члена, характеризующего энергетический барьер. В выражение для потока, проходящего через поверхность к центральной частице, вводится градиент потенциальной энергии dU/dr . В

результате поток увеличивается или уменьшается в W раз по сравнению с потоком в отсутствии поля. Решение приводит к сложному выражению, сводящемуся в первом приближении к $W \approx \frac{1}{2\chi a} e^{U/kT}$ - коэффициент замедления коагуляции или фактор устойчивости, показывающий во сколько раз уменьшается скорость процесса по сравнению с быстрой коагуляцией: $W \equiv \frac{V_{быст}}{V_{медл}}$. Видно, что коагуляция резко замедляется с ростом высоты энергетического барьера U (выраженного в единицах kT), а также с увеличением толщины диффузного слоя (торможение на «дальних подступах») и с уменьшением радиуса частицы.

В настоящее время активно развивается обобщенный подход к статистическому описанию кинетики роста кластеров, основанный на так называемых уравнениях динамики популяций (PBE – population balance equations) [12], [13]. Это системы интегро-дифференциальных уравнений, которые определяют развитие популяций (концентраций) различных объектов во времени. В целом, это процессы уничтожения и рождения частиц в этих популяциях, однако также они могут учитывать слипание, распад частиц и многое другое. Чем более сложная функция распределения кластеров выбирается, тем более сложные получаются системы уравнений, а также требуются сложные модели, описывающие явления, протекающие в системе (слипание, распад частиц и др.). В зависимости от условий функции распределения, а следовательно, и уравнения баланса популяций могут быть либо дискретными, либо непрерывными.

Один из общих видов формулировки уравнений динамики популяций [14], [15], [13]:

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial(G(x,t)f(x,t))}{\partial x} = q(x,t)$$

Примером уравнения в общем дискретном виде может быть [16]:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ji-j} \beta_{ji-j} N_j N_{i-j} - \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \beta_{ij} N_i N_j - S_i N_i + \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} S_j N_j, \quad (1.6)$$

где N_i – число частиц заданного размера (определяемого i), α_{ij} и β_{ij} – эффективность и частота соударений между частицами (определяемых параметрами размера i и j), S_i – скорость распада, Γ_{ij} функция распределения фрагментов распада. Эффективность соударений, как и выше, определяет долю соударений, которая приводит к слипанию частиц и может иметь либо некоторый простейший вид (константа, линейная или степенная зависимость от размера), либо может быть рассчитана на основе модельных предположений, как, например, в теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) [5].

Частоты соударений получаются в результате математического описания трех основных механизмов агрегации: Броуновского движения, ортокинетической агрегации и неравномерного роста [12].

Таким образом, современные подходы, опирающиеся на статистические модели кластерообразования, позволяют эффективно описывать агрегацию в растворах в случаях, когда известны явления, приводящие к агрегации и возможно придать представлению о них математическую форму. Одним из видов кинетических подходов, который можно использовать для описания кинетики агрегации частиц в растворах, является система уравнений кинетической теории нуклеации, которая будет использована в данной диссертации. Исходя из развитых в классической теории нуклеации термодинамических моделей, предлагаются кинетические уравнения, описывающие эволюцию во времени функции распределения кластеров по размерам. Развитие кинетической теории нуклеации представляется наиболее перспективным.

Основы классической теории нуклеации были заложены Д. Гиббсом. В 1940-1950-х годах после работ Я.И. Френкеля и Я.Б. Зельдовича эта теория приобрела современный вид. Предметом теории нуклеации является среда («растворитель»), содержащая в себе малую концентрацию «растворимого» вещества. Задавая характеристики рассматриваемой системы, можно описывать процессы образования и роста кластеров, а также процессы, ход которых определяется кластерным состоянием вещества в системе. Отметим, что в ряде задач, «растворитель» может отсутствовать (например, при описании конденсации пара).

В качестве базовых для развития кинетической теории, используются следующие предположения:

1. Кластеры новой фазы имеют форму близкую к сферической и представляют собой плотноупакованные частицы.
2. Изменение размера кластера может протекать только путем добавления в состав кластера или удаление из кластера одной частицы (мономера).
3. На границе раздела кластер-раствор существует локальное равновесное состояние.

На рис. 1.3 представлена иллюстрация этих предположений. Их достаточно, чтобы получить основные кинетические уравнения для эволюции во времени функции распределения кластеров по размерам – $f(n,t)$. Функция $f(n,t)$ - объемная концентрация кластеров, состоящих из n мономеров (далее, «кластеров, размером n »).

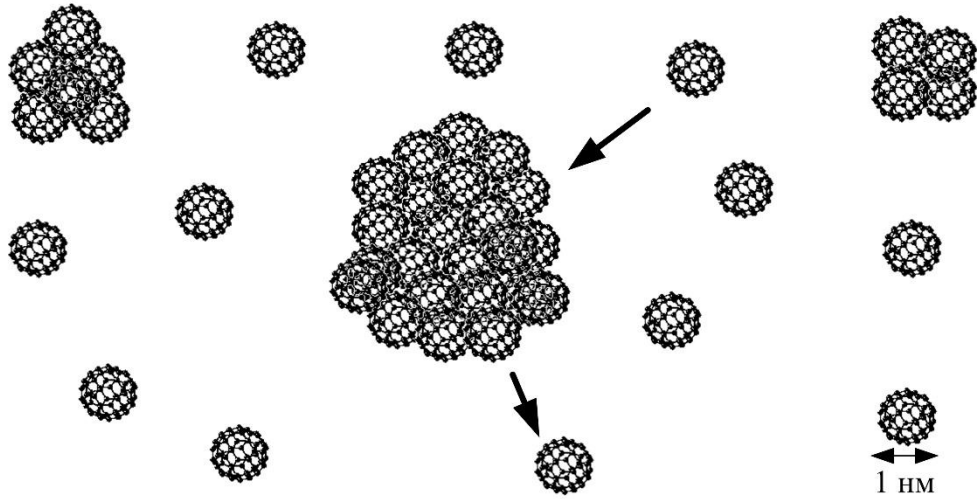


Рис. 1.3. Агрегация наночастиц (мономеров) в рамках кинетической теории нуклеации описывается в рамках трех базовых предположений.

Будем считать процессы поглощения или испускания мономеров независимыми. Вероятность прохождения такого процесса (такие процессы называются элементарными) в интервале времени Δt тогда есть $w\Delta t$. Вероятность того, что за такой же интервал времени произойдут два элементарных процесса одного типа, определяется как $(w\Delta t)^2$. В пределе $\Delta t \rightarrow 0$, такими явлениями, а также явлениями более высокого порядка можно пренебречь.

Таким образом, основываясь на втором предположении, изменение функции распределения $f(n,t)$ определяется следующей системой уравнений

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = w_{n-1,n}^{(+)} f(n-1,t) + w_{n+1,n}^{(-)} f(n+1,t) - w_{n,n+1}^{(+)} f(n,t) - w_{n,n-1}^{(-)} f(n,t). \quad (1.7)$$

$w_{n-1,n}^{(+)}$ есть вероятность в единицу времени того, что к кластеру размера $(n-1)$ добавится мономер. Коэффициенты $w_{n,n-1}^{(-)}$ описывают аналогичный процесс испускания мономеров.

Более компактно данное уравнение можно записать, если ввести понятие потоков $J(n)$ в пространстве размеров кластеров

$$\begin{aligned} J(n-1,t) &= w_{n-1,n}^{(+)} f(n-1,t) - w_{n,n-1}^{(-)} f(n,t), \\ J(n,t) &= w_{n,n+1}^{(+)} f(n,t) - w_{n+1,n}^{(-)} f(n+1,t). \end{aligned} \quad (1.8)$$

Тогда получим

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = -\{J(n,t) - J(n-1,t)\}, \quad n \geq 2. \quad (1.9)$$

Полученное уравнение является частной формой так называемого уравнения Френкеля-Зельдовича:

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ w_{n,n+1}^{(+)} \left[\frac{\partial f(n,t)}{\partial n} + \frac{f(n,t)}{k_B T} \frac{\partial \Delta \Phi(n)}{\partial n} \right] \right\} \quad (1.10)$$

Отметим, что вывод этого уравнения не подразумевает использование принципа детального равновесия и заданных равновесных распределений. Развитие метода, и его приложения к агрегации в растворах фуллерена будет дано в следующей главе диссертации. Здесь лишь отметим, что общий вид полученных уравнений есть ни что иное, как уравнение Фоккера-Планка, применяемое в пространстве размеров кластеров n в предположении непрерывности функции $f(n,t)$ по обоим переменным.

1.2. Фуллерены C_{60} и C_{70} , их свойства.

1.2.1. Физические свойства фуллеренов

Макромолекулы фуллеренов, C_{60} , C_{70} и более сложные, как новая аллотропная форма углерода были открыты в 1985 году. Они представляют собой новый класс соединений, который имеет набор общих признаков. Молекула фуллеренов всегда содержит четное число атомов углерода n , соединенных в полую сферическую форму. Стереометрия фуллереновой макромолекулы следующая – оболочка указанной сферы содержит 12 пятичленных углеродных циклов – пентагонов, окруженных шестичленными углеродными циклами – гексагонами. Общее число гексагонов в структуре определяется по формуле $(n-20)/2$ [17]. Таким образом, размер и форма фуллереновой оболочки зависят от числа углеродных атомов в одной молекуле. Атомы C в составе фуллерена характеризуются sp^2 – гибридизацией, причем каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами. Валентность 4 реализуется за счет π – связей между каждым атомом углерода и одним его соседом. С точки зрения стабильности фуллерены можно разделить на два типа, опираясь на так называемое правило изолированных пентагонов. Согласно этому правилу наиболее стабильны фуллерены, в которых ни один из пентагонов не касается другого (нет смежных ребер), то есть каждый пентагон окружен пятью гексагонами. При этом, наиболее стабильной молекулой является молекула C_{60} , которая в настоящее время и подразумевается в большинстве случаев при упоминании фуллеренов.

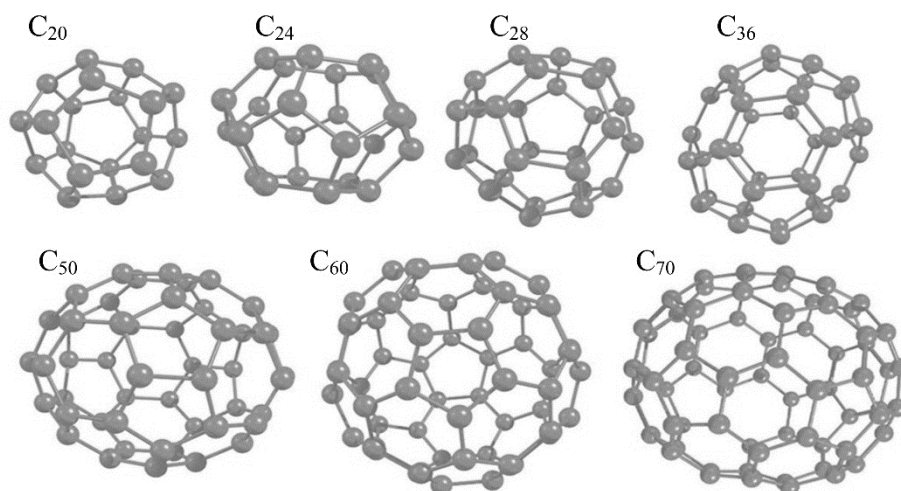


Рис. 1.4. Структура молекул фуллеренов [18].

Наиболее хорошо изученными на сегодняшний день (а также наиболее широко используемыми в исследованиях и, как ожидается, в применениях) являются фуллерены C_{60} и C_{70} . В 1996 году важность открытия этих новых структур была всемирно признана - в виде присуждения Нобелевской премии по химии за открытие фуллеренов трем авторам (Р. Смолли, Г. Крото, Р. Кёрлу).

Опишем фазовую диаграмму состояний этих макромолекул [19]. Разрушение молекул C_{60} и C_{70} в газовой фазе, по данным работы [20], начинается при высоких температурах в 2650 и 2440 К, соответственно, а в конденсированном состоянии, по данным [21]; [22], выше 1000 К. При этих температурах, фуллереновые молекулы переходят в состояние аморфного углерода не вследствие термической диссоциации, а вследствие термодинамической нестабильности твердой фазы.

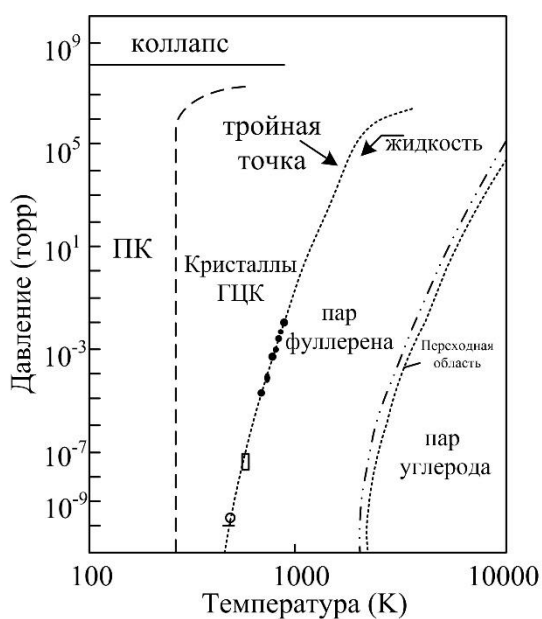


Рис. 1.5. Фазовая диаграмма C_{60} [19].

Затравкой к старту процесса аморфизации служат микропримеси. На рис 1.5, представлена фазовая диаграмма C_{60} [19]. При температурах ниже 1000 К и давлениях до 9 ГПа был обнаружен и исследован определенный набор фазовых превращений. Слева от узкой полосы пар фуллерена устойчив относительно термической диссоциации на аморфный углерод. Справа – происходит полная атомизация фуллерена.

1.2.2. Химические свойства фуллеренов

Перейдем к рассмотрению химических свойств фуллеренов. Эти макромолекулы проявляют в основном акцепторные свойства, их можно рассматривать как π – акцепторы, которые могут образовывать различные нековалентные соединения донорно-акцепторного типа [23]. Можно выделить два основных типа реакций с участием фуллерена: с переносом электрона и присоединения.

Реакции с переносом электрона.

Из сравнения химического поведения фуллерена с другими молекулами можно заключить, что C_{60} обычно будет вести себя как электронодефицитный полиолефин, для которого делокализация электронов не имеет такого же значения, как для бензола. Принимая от одного до шести электронов, фуллерен становится анионом, причем в качестве доноров электронов могут выступать электрический ток, щелочные или щелочноземельные металлы, комплексные соединения переходных металлов или органические молекулы-доноры.

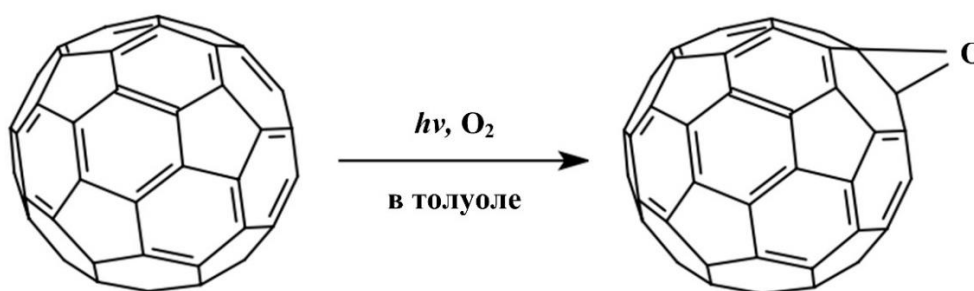
В качестве восстановителей по отношению к фуллерену можно выбирать многие органические вещества, являющиеся достаточно сильными донорами электронов. Первые такие комплексы были синтезированы простым способом, а именно прямым смешиванием реагентов в подходящем неполярном растворителе, например в бензоле. Что характерно, получающиеся при этом комплексы с переносом заряда оказываются достаточно хорошо растворимыми в полярных растворителях. В определенных условиях образование комплексов оказывается обратимым.

Высокое сродство молекул C_{60} и C_{70} к электрону проявляется в склонности к образованию комплексов с переходными металлами. При изучении кристаллической структуры получающихся соединений оказалось, что процесс комплексообразования переходных металлов с фуллереновым ядром тождественен хорошо известной реакции комплексообразования с электронодефицитными алкенами. Проявление молекулой C_{60} окислительных свойств по отношению к щелочным металлам, указывает на то, что фуллерен является электрон-дефицитной молекулой.

Реакции присоединения.

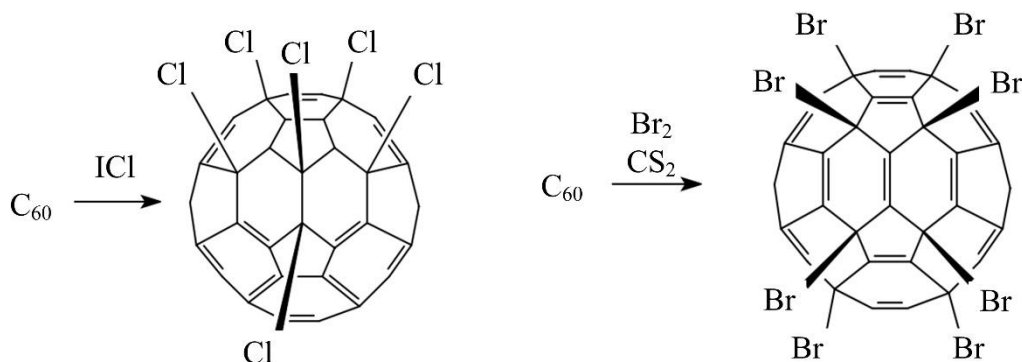
Простейшие реакции присоединения сопровождаются разрывом двойных связей и последующим присоединением двух функциональных групп. Соответственно для реакций гидрирования и галогенирования характерно образование соединений $C_{60}X_{2n}$ с четным количеством присоединенных атомов. Как и алкены, фуллерены достаточно легко образуют продукты циклоприсоединения [24]. В реакциях циклоприсоединения активную роль всегда играют двойные связи шестичленного кольца, выступая в качестве как диенофилов, так и диполярофилов. Огромное число циклоаддуктов, которые при этом можно получить, способствовало повышению интереса исследователей к химии фуллеренов.

Восстановление фуллеренов представляется более легким, учитывая их склонность к принятию электронов (максимально может быть принято шесть электронов), многие реакции окисления, протекающие без разрыва фуллереновой сферы и изменения общего характера связей, оказываются осуществимыми. Продукты окисления фуллеренов $C_{70}O_n$ и $C_{60}O_n$ могут быть найдены в составе фуллеренового экстракта, который получается при обычном (для получения фуллерена) испарении графита в вольтовой дуге. Образование этих оксидов происходит при совместном действии кислорода и света. В стеклянной колбе, в которой в течение полугода на солнечном свету хранили раствор C_{60} в толуоле, на стенках образовался коричневый налет, представляющий собой плохо растворимый в толуоле оксид $C_{60}O$:



Конечно, значительно больший интерес вызывает галогенирование фуллеренов. Для фуллеренов легко можно осуществить реакции хлорирования и бромирования. Например, описан хлорид $C_{60}Cl_6$, бромиды $C_{60}Br_8$, $C_{60}Br_{24}$, причем последняя молекула является высокосимметричной. Все они быстро теряют галоген при нагревании до $150^\circ C$. Полихлорирование C_{60} проводят с помощью пропускания слабого тока хлора в горячей стеклянной трубке при $250-400^\circ C$ или с помощью обработки твердого C_{60} жидким хлором

при температуре в -35°C . Индивидуальный чистый изомер C_{60}Cl_6 был получен реакцией C_{60} с избытком ICl в бензоле или толуоле при комнатной температуре:



Обработка C_{60} жидким бромом дает симметричное желто-оранжевое кристаллическое вещество состава $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$.

При гидрировании фуллеренов были получены новые соединения $\text{C}_{60}\text{H}_{18}$, $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$. При размещении на углеродной сфере малых функциональных групп и при отсутствии стерических затруднений наиболее стабильными оказываются структуры с 18 и 36 присоединенными группами.

Еще один пример, нового раздела химии фуллеренов – химия эндоэдральных соединений. При образовании фуллереновых молекул в результате испарения графита в вольтовой дуге в атмосфере гелия внутри молекулы может оказаться атом инертного газа. Однако такие комплексы, как $\text{He}@\text{C}_{60}$, теряют инертный газ при обычных условиях приблизительно за 90 мс. Если в составе графита присутствуют, например, оксид лантана или карбиды других редкоземельных элементов, образуются комплексы состава $\text{La}@\text{C}_{60}$, $\text{La}@\text{C}_{70}$, $\text{La}@\text{C}_{74}$ или $\text{La}@\text{C}_{82}$.

1.2.3. Приложение фуллеренов C_{60} и C_{70}

Кристаллы фуллерена являются полупроводниками с фотопроводимостью при облучении видимым светом. Значительная делокализация электронов в C_{60} приводит к появлению свободных носителей заряда и достаточно высокой фотопроводимости. Наиболее перспективными для создания материалов с высокой фотопроводимостью могут быть как композиты C_{60} – проводящий полимер, так и донорно–акцепторные комплексы фуллеренов, в которых разделение зарядов со значительным временем жизни [23].

Допированием полистирола фуллереном C_{60} (PS/C_{60}) был создан новый оптический сенсор кислорода [25]. Действие сенсора основано на гашении фотовозбужденного триплетного состояния фуллерена, причем по мере увеличения концентрации кислорода время существования этого состояния падает.

Для покрытия поверхностей, фотопроводящих устройств или для создания новых молекулярных цепей можно использовать материалы с нанодобавками в виде фуллеренов. Перенос заряда в полимерных композитах, содержащих C_{60} , дает возможность эти материалы в ксерографии, а также в качестве молекулярных переключателей [26].

На основе соединения фуллеропирролидин – фталацианин [27] была предложена и сконструирована солнечная батарея, в которой при облучении светом мощностью 80 мВт/см^2 зарегистрированы напряжение 0.32 В и плотность тока 0.2 мА/см^2 . Время жизни комплекса с разделенными зарядами составило 2 мс , что существенно выше, чем в растворах.

Недавно обнаруженные нелинейные оптические свойства растворов, полимеров, жидких кристаллов и стеклянных матриц, в состав которых входят фуллерены, позволяют использовать эти материалы в качестве оптических ограничителей излучения [28]; [29].

В случае использования нефоточувствительного полиимида 81 А, добавление фуллерена C_{60} ($\sim 0.5 \%$) позволяет увеличить его пропускание в 10 раз. Просветление пленок, как считают авторы [30], связано с возбуждением отдельных фуллереновых молекул и комплексов с переносом заряда между донорным фрагментом и фуллереном, обладающим высокой акцепторной силой по сравнению с акцепторным фрагментом.

Эндо- и гетерофуллерены обладающие новыми физическими и химическими свойствами, находят применения в новых видах сверхпроводников, а также в органических ферромагнетиках, нелинейных оптических материалах, биологически активных веществах и также могут оказать существенное влияние на электронику, оптику, электромагнетизм, молекулярную биологию и медицину.

Отметим, что эндоэдральные металлофуллерены, как можно ожидать, будут «выгоднее», чем широко используемые в радиомедицине и рентгенологии хелатные комплексы металлов [31]. Ведь хелатные комплексы диссоциируют внутри организма человека из-за активности атома металла, а вот в эндоэдральном соединении (с фуллереном) металл фактически изолирован от внешней среды сферической углеродной оболочкой, стойкой к метаболизму. Так, в качестве реагента, увеличивающего контрастность изображения при магнитно-резонансной томографии, уже использовано соединение $Gd@C_{82}(OH)_y$ [32], при радиофармацевтических исследованиях – $^{166}\text{Ho}@C_{82}(OH)_y$ и $\text{Tm}@C_{82}(OH)_y$ [33]; [34], при рентгенографическом исследовании – $\text{Ho}@C_{82}(OH)_y$ [35].

Также отметим, что фуллерены способны присоединять большое количество свободных электронов, поэтому они являются сильными окислителями и образуют множество новых химических соединений. Биомедицинское направление практических

применений является одной из важных и перспективных областей приложения водных дисперсий фуллеренов, или водорастворимых соединений, составленных на основе фуллеренов. Как было показано в исследованиях, эти вещества обладают широким спектром биологической активности, а именно - противомикробной, противовирусной, а том числе к ВИЧ [36]; [37]. Водорастворимые производные C_{60} , как было показано, оказывают значительное цитотоксическое действие на раковые клетки [38]; [39] и обладают противоопухолевой активностью [40]. Некоторые соединения C_{60} предотвращают гибель нейронов, действуя как ловушки радикалов NO, избыточно продуцирующихся при нейродегенеративных заболеваниях [41]. Другие убивают различные виды бактерии и грибов, часто резистивных к другим антибактериальным средствам [42].

Таким образом, макромолекулы фуллерена C_{60} и C_{70} в настоящее время активно исследуются как перспективные материалы или в составе материалов для различных актуальных приложений. Растворы фуллеренов, в том числе, играют здесь важную роль.

1.3. Фуллерены в растворе

1.3.1. Обзор исследований растворов фуллерена

Интерес к исследованию поведения фуллеренов обусловлен как фундаментальными, так и прикладными перспективами. Известно, что фуллерены растворимы в различных растворителях. В этом состоит их отличие от других аллотропных форм углерода (графита, алмаза, нанотрубок). Это определяет сравнительно слабое взаимодействие молекул фуллерена в кристалле между собой и, в свою очередь, способствует растворению фуллеренов в органических растворителях, молекулярная структура которых содержит ароматические шестичленные кольца углерода, близкие по форме к элементам поверхностной структуры фуллеренов («подобное растворяется в подобном»).

Экзотическая структура макромолекул фуллеренов приводит также к их необычному поведению в растворах. Поскольку значения удельной поверхностной энергии взаимодействия молекул фуллеренов друг с другом и с молекулами растворителя не сильно отличаются друг от друга, фуллерены в растворах проявляют тенденцию к образованию агрегатов или кластеров, состоящих из нескольких молекул.

Необычные физико-химические особенности поведения фуллеренов в растворах, связанные, с одной стороны, с их экзотической структурой, а с другой, с возможностью образования кластеров, делают их интересным для исследования

объектом химической физики, проявляющим необычные оптические, термодинамические, кинетические и другие свойства. Еще около двадцати лет назад основой интерес в этой области был связан с немонотонной температурной зависимостью растворимости фуллеренов [43], или нелинейной концентрационной зависимостью нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка [44]. Однако, в настоящее время интерес смещается к более актуальным задачам, а именно к исследованию и описанию образования в растворах фуллерена агрегатов разных размеров, а также к исследованию кинетики сольватохромного эффекта [45]; [46]. Этот эффект состоит в резком изменении спектра оптического поглощения фуллерена, растворенного в смеси органических растворителей, при незначительном изменении состава растворителя. Также, сравнительно недавно, к классу этих явлений стали относить и временной сольватохромный эффект, который состоит в эволюции УФ-Вид спектра поглощения полярного раствора C_{60} .

1.3.2. Растворимость фуллеренов

Одна из интересных особенностей поведения фуллеренов в растворах связана с необычной температурной зависимостью их растворимости. Впервые такая зависимость была обнаружена Руофом и коллегами [43] (которые также первыми определили растворимость C_{60} в большинстве жидкостей), где растворимость C_{60} в гексане, толуоле и CS_2 измерялась в диапазоне температур 200-400 К. Результаты этих измерений представлены на рис. 1.6а. Как видно из рисунка, наблюдается сильно немонотонный характер данной температурной зависимости. Пик достигается при температуре ~ 280 К, и, что показалось авторам интересным, возможно наложение кривых, соответствующих разным растворителям (и реализующих растворимость, отличающуюся до двух порядков по величине), друг на друга, получая при этом одинаковую форму зависимости.

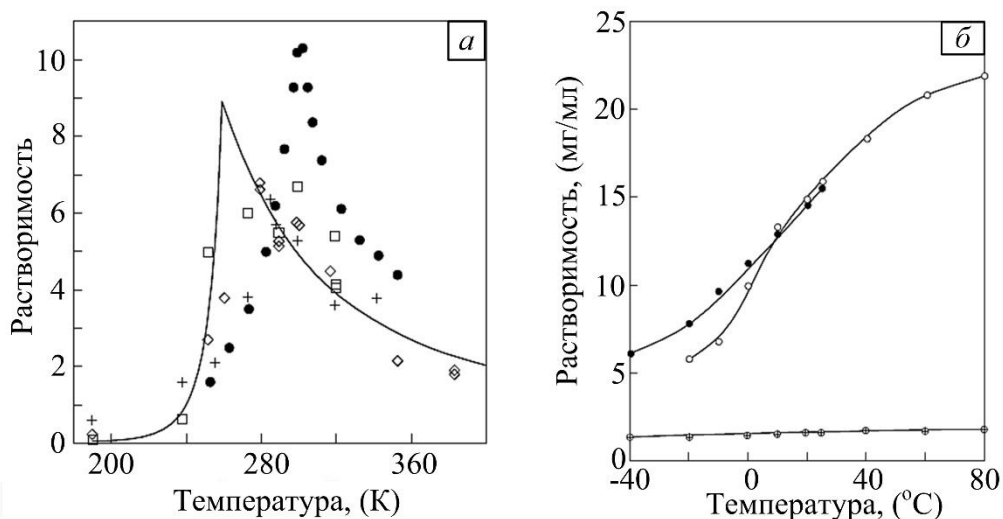


Рис. 1.6. а – немонотонная зависимость растворимости фуллерена C_{60} от температуры для ряда растворителей (бензол, толуол, гексан и др.), б – растворимость фуллерена C_{70} в толуоле, ксилоле и сероуглероде [47].

Как было показано, данная немонотонная температурная зависимость растворимости обнаружена только для C_{60} и не наблюдается для других фуллеренов. Например, на рис. 1.6б показаны температурные зависимости растворимости фуллерена C_{70} в толуоле, ксилоле и CS_2 [48]. Как видно, здесь концентрация монотонно возрастает, что, естественно, является примером «классической» зависимости концентрации растворенного вещества от температуры.

1.3.3. Кластерообразование фуллеренов в растворах

Одним из наиболее интересных эффектов, проявляющихся в растворах фуллеренов является образование и роста в растворах кластеров [49]. Агрегаты фуллеренов C_{60} обнаружены в большом числе разнообразных растворителей – толуоле, бензоле, пиридине, N-метилпирролидоне и различных бинарных смесях. Можно заключить, что это явление носит общий характер, хотя и следует отметить, что агрегация в слабополярных и полярных жидкостях определяется разными механизмами взаимодействия. Есть предположения, что агрегация в слабополярных растворах есть следствие неравновесных процедур приготовления, а в полярных – образования комплексов между молекулами фуллерена и растворителя.

1.3.4. Кинетические эффекты в растворах фуллеренов

Ниже перечислены некоторые интересные кинетические эффекты, наблюдаемые в растворах фуллеренов, дано короткое историческое описание их открытия и исследований.

К наиболее интересным с научной точки зрения свойствам фуллеренов в растворах можно отнести упомянутое выше явление сольватохромизма. Этот эффект состоит в резком изменении оптического или рамановского спектра раствора фуллеренов C_{60} и C_{70} при малом изменении концентрации раствора либо состава растворителя [45]; [46]. Подобные особенности поведения фуллеренов в растворах наблюдаются в ситуации, когда в качестве растворителя используется двухкомпонентная смесь, а также важно, чтобы один из растворителей был полярным. Тогда фуллерены склонны к агрегации, а функции распределения кластеров по размерам зависят не только от концентрации раствора, но и от состава растворителя. Этот факт, как считают некоторые, приводит к зависимости оптических спектров поглощения фуллеренов в растворе от его состава. При определенных условиях данная зависимость имеет критический характер, что проявляется в резком качественном изменении характера спектра при незначительном изменении концентрации раствора либо состава растворителя. Следует отметить, что, возможно, причина этого явления состоит в другом, а именно в организации комплексообразования или других явлениях.

Впервые явление сольватохромизма было обнаружено при измерениях оптических спектров электронного поглощения фуллерена C_{70} , растворенного в смеси ацетонитрила и толуола [45]. Согласно этим измерениям (рис. 1.7) характер спектра критически зависит от состава растворителя. При объемном содержании ацетонитрила в растворителе $>60\%$ спектр электронного поглощения C_{70} достаточно резко демонстрирует дополнительные особенности, которые не наблюдаются при более низкой концентрации спирта. В спектре появляется новая сильная полоса поглощения в диапазоне $\lambda=550-800$ нм. В это же время структура спектра поглощения в области $\lambda=300-400$ нм фактически исчезает. Данные особенности эволюции спектров C_{70} в бинарных растворах авторы [45] в то время связали напрямую с возможностью образования в растворе кластеров, состоящих из десятков молекул фуллеренов. В последствии, детальные исследования сольватохромизма в растворах фуллерена C_{70} были продолжены в последующей работе [46], где вместе со спектрами поглощения и флюоресценции растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в смесях растворителей различного состава измерялась также функция распределения кластеров по размерам. Результаты измерений спектров электронного поглощения раствора C_{70} в смесях ацетонитрила с толуолом представлены на рис. 1.7.

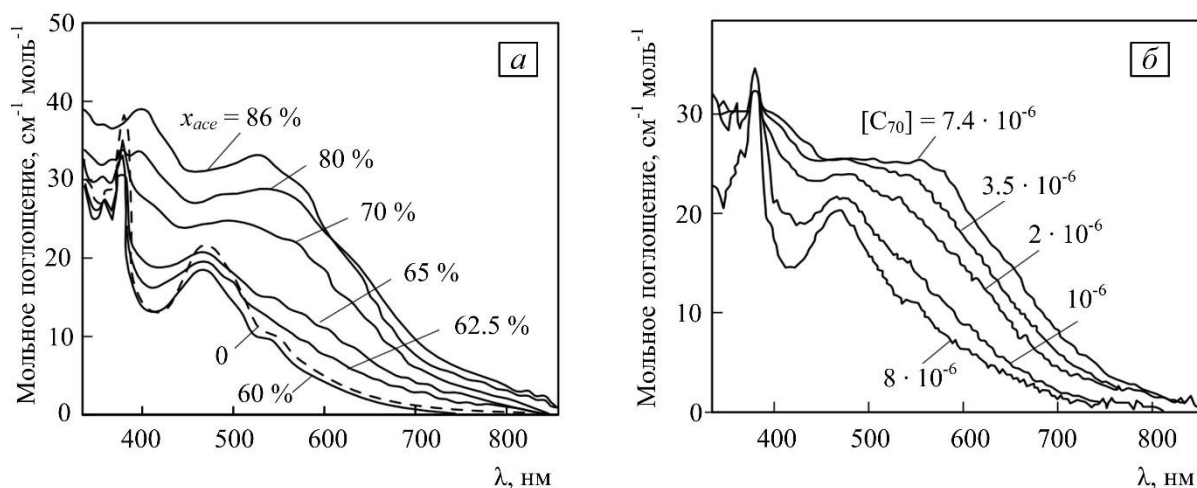


Рис. 1.7. Спектры поглощения C_{70} , растворенного в смеси ацетонитрила с толуолом, измеренные при различных концентрациях ацетонитрила в смеси x_{ace} (а) (мольная концентрация фуллерена $M = 6.6 \cdot 10^{-6}$) и различных концентрациях раствора C_{70} (б) при $x_{ace} = 70\%$ [47].

Из рисунков видно, что спектры поглощения растворенных фуллеренов C_{60} и C_{70} сильно модифицируются в обоих случаях: как в случае изменения состава растворителя, так и в случае изменения концентрации растворенного вещества. При концентрации ацетонитрила в смеси с толуолом свыше 70% обнаружено значительное смещение в красную зону, сопровождаемое уширением максимума спектра поглощения фуллерена. Увеличение доли ацетонитрила в бинарной смеси бензонитрил/ацетонитрилом является причиной размытия особенности в спектре поглощения C_{70} , наблюдаемой при $\lambda = 480$ нм, а также приводит к появлению широкой полосы с максимумом при $\lambda \sim 590$ нм. При добавлении к чистому раствору в толуоле 70% ацетонитрила спектр поглощения C_{60} смещается в красную область, причем особенность, наблюдаемая при 404 нм, уменьшается, а особенность при $\lambda = 600$ нм просто исчезает. При использовании в качестве растворителя смесей бензол/гексан и бензонитрил/гексан никаких изменений в спектрах поглощения C_{70} не обнаружено.

Из работы [46] также следует, что при изменении состава растворителя изменяются не только спектры светопоглощения, но и спектры флюоресценции фуллерена. Это явление представлено рис. 1.8, где показаны спектры возбуждения и эмиссии фуллерена C_{70} , растворенного в чистом толуоле и в смеси толуол/ацетонитрил различного состава.

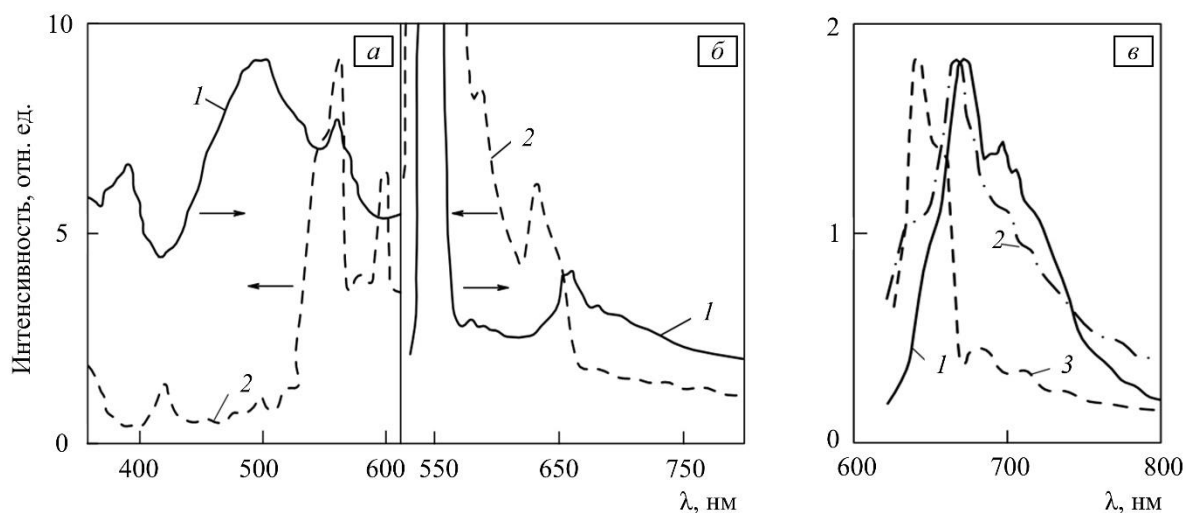


Рис. 1.8. Спектр возбуждения фуллерена C_{70} в смеси толуола и ацетонитрила: 1 – 100% толуола ($\lambda_{em} = 664$ нм), 2 – 30% толуола ($\lambda_{em} = 638$ нм) (а). Спектр эмиссии C_{70} ($\lambda_{ex} = 550$ нм): 1 – ацетонитрила нет, 2 – 70% ацетонитрила (б). Спектр эмиссии C_{70} ($\lambda_{ex} = 550$ нм): 1 – ацетонитрила нет, 2 – 50 ацетонитрила, 3 – 90% ацетонитрила, $C_{70} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ моль $л^{-1}$ (в) [47].

Аналогичные измерения, выполненные с бензонитрила с ацетонитрилом, бензола с метанолом и дихлорбензола с ацетонитрилом, также указывают на снижение интенсивности флюоресценции и увеличение интенсивности рассеяния как следствие увеличения концентрации компонента, не растворяющего фуллерены.

Интересно, что указанные сольватохромные явления сопровождаются также крайне интересными явлениями кластерообразования в растворах фуллерена. Существуют данные по прямым измерениям функции распределения кластеров по размерам C_{70} в бинарной смеси толуол/ацетонитрил, выполненные методом динамического рассеяния света (ДРС) для растворов различного состава и концентрации в работе [45]. Результаты измерений представлены на рис. 1.9. Средний размер кластеров увеличивается вместе с увеличением как содержания ацетонитрила, так и концентрации раствора.

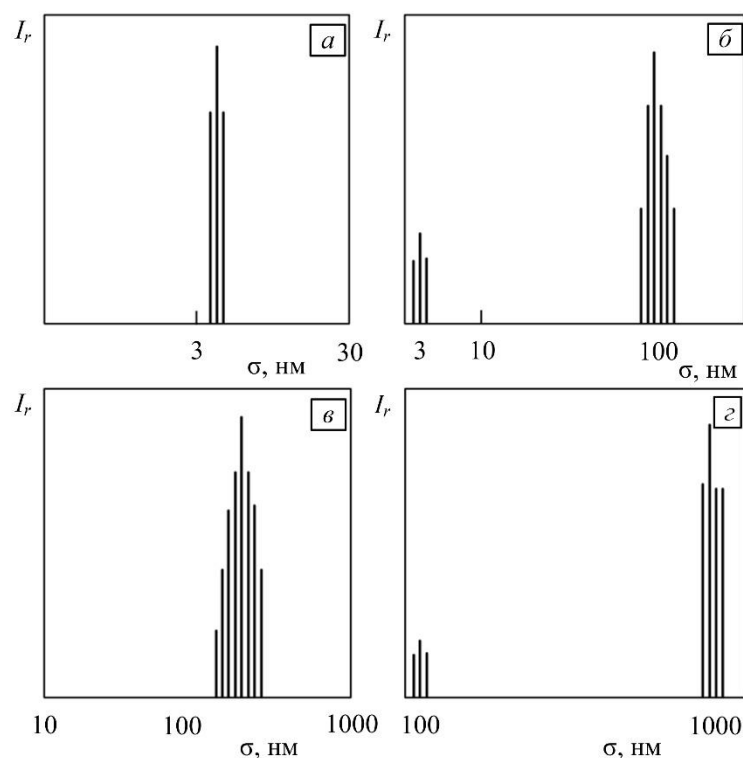


Рис. 1.9. Распределение кластеров фуллерена C_{70} в смеси толуола и ацетонитрила по размерам: (а) 100 % толуола; (б) 70 % ацетонитрила, $C_{70} = 3.5 \cdot 10^{-6}$ моль $л^{-1}$, (в) 70 % ацетонитрила, $C_{70} = 6.6 \cdot 10^{-6}$ моль $л^{-1}$, (г) 90 % ацетонитрила, $C_{70} = 3.5 \cdot 10^{-6}$ моль $л^{-1}$ [47].

Интересным является бимодальный характер распределения кластеров в растворах с определенной концентрацией и содержанием ацетонитрила. Можно выделить два типа кластеров: крупные, диаметром 100 нм (в другом случае — 1000 нм) и малые, диаметром 3 нм (в другом случае — 100 нм). Как предполагают некоторые исследователи, малые кластеры служат строительным материалом для более крупных структур. Отсутствие кластеров промежуточных размеров указывает на нестабильность подобных образований, причину которой еще предстоит выяснить. При этом, с точки зрения некоторых других авторов, данные зависимости могут в своей основе содержать ошибку обработки данных светорассеяния, ведь определяемая функция автокорреляции является достаточно «капризной» величиной и требует аккуратного математического обращения. Также, критическим параметром здесь является концентрация растворов — для измерений, результатам которых можно доверять, необходимо исследовать сильно разбавленные растворы наночастиц.

Таким образом, можно утверждать, что имеется связь между сольватохромными явлениями, наблюдаемых в растворах фуллеренов, и явлениями кластерообразования в растворах. Исследования показывают, что равновесная функция распределения кластеров по размерам сильно изменяется вместе с составом раствора, и его концентрацией. Можно ожидать, что изменение этих параметров в результате изменения состава раствора либо

концентрации растворенного вещества изменяет термодинамические характеристики фуллеренов в растворе, что в свою очередь может привести к изменению вида функции распределения кластеров по размерам, и тем самым влиять на его спектр поглощения и другие характеристики. Однако до настоящего времени прямого доказательства и обстоятельного теоретического обоснования данной гипотезы, не существует.

Таким образом, из представленного обзора видно, что, развитие статистических методов описания кинетики агрегации наночастиц в растворах является актуальной задачей современной физики. С другой стороны, приложение данных методов к описанию актуальных систем может позволить решить не только фундаментальные задачи о кластерном состоянии вещества, но и ответить на некоторые вопросы, важные для практических применений. В этом смысле, применение кинетических уравнений агрегации для описания роста кластеров C_{60} в полярных растворах фуллерена, как модельных растворов, является важной задачей. В настоящей диссертации будут представлены некоторые модели для данных растворов, а также исследована структура частиц в слабополярных растворах и определены зависимости кинетических коэффициентов растворения, комплексообразования и роста кластеров как в слабополярных, так и полярных жидкостях.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ.

В настоящей главе представлены модели для теоретического описание роста кластеров фуллерена в полярных растворах. Вначале дается краткий обзор используемого метода. Далее, базовые кинетические уравнения расширены путем добавления временных коэффициентов формирования кластеров и образования комплексов, соответственно. Рассмотрены две противоположные модели влияния комплексообразования на агрегацию фуллеренов. Продемонстрирована возможность моделирования экспериментальных кривых малоуглового рассеяния в рамках данных теоретических моделей. Результаты этой главы опубликованы в статьях [50], [51], [52].

2.1. Обзор кинетической теории нуклеации относительно задачи описания роста кластеров

В последние тридцать лет растет число работ, в которых тем или иным образом рассматриваются или решаются проблемы, связанные с явлением нуклеации. Эти проблемы касаются огромного числа систем, в которых возможны фазовые переходы первого рода, при которых происходит агрегация частиц. Последняя играет важную роль в различных процессах: зарождения и роста капель в атмосфере, в расширяющихся газах, образования пузырьков в жидкостях, возникновения фаз в твердых телах, фазовых переходов в ядерной материи и ранней вселенной, дегенеративных преобразований в живой материи [53], [54], [55], [56].

За последние 60 лет заметно возросла точность экспериментальных методов исследования. Ожидалось, что и классическая теория нуклеации, наконец, получит свое количественное подтверждение на опыте. Действительно, ведь накоплено множество разнообразных экспериментальных результатов, которые не противоречат этой теории. Теоретическая интерпретация экспериментальных данных о фазовых превращениях, осуществляемая до сих пор, широко основывается на классической теории нуклеации, а также её некоторых модификациях и расширениях [57], [58], [59], [60]. Основы классической теории нуклеации были заложены американским ученым Д. Гиббсом. В 1940-1950-х годах, после фундаментальных работ Я.Б. Зельдовича [61] и Я.И. Френкеля [62] (см. § 1.1), эта теория приобрела свой современный вид.

В основе теории лежит представление о том, что фазовые переходы первого рода происходят в исходной метастабильной фазе («матрице») в результате флуктуационного образования и роста зародышей (кластеров, агрегатов) новой фазы [63]. Для того, чтобы в системе возник новый макроскопический зародыш,

необходимо затратить энергию для формирования поверхности раздела между старой и новой фазами. Впервые процесс образования новой фазы теоретически описал в 1878 г. Гиббс [64]. В том числе, в этой работе, он дал базовые определения и выражения для таких понятий и величин, как критический зародыш или скорость нуклеации. Лишь через 50 лет появилась прорывная работа М. Фольмера и А. Вебера [65] по кинетике нуклеации. В этой работе была последовательно развита модель Гиббса. Рассматривая работу образования зародышей как энергию активации, Фольмер количественно описал рост зародышей новой фазы при кристаллизации [66]. Также, он ввел новые понятия - о трех- и двумерных зародышах новой фазы, связал их флуктуационное возникновение со скоростью зародышеобразования и скоростью кристаллизации. При этом, однако, предложенная Фольмером модель имела ряд недостатков.

В развитой Беккером и Дорингом статистической теории нуклеации, рассмотрена упрощенная *стационарная* модель, согласно которой среднее число зародышей, состоящих из 2, 3, 4, ..., n молекул, со временем не изменяется, хотя и зависит от внешних условий. Кластеры, размерами больше критического, просто выводятся из системы. При этом давление пара (системы) поддерживается постоянным за счет ввода дополнительных мономеров (молекул, атомов). В результате в такой системе для зародышей любого размера устанавливается баланс скоростей испарения и конденсации. Далее, переходя от дискретной задачи к непрерывной и выполнив интегрирование, авторы оценили скорость образования зародышей, J . По определению, скорость зародышеобразования равна числу способных к росту кластеров, образующихся в единице объема (обычно в 1 см^3) в единицу времени (1 с). Рост кластеров, как предполагалось, происходил лишь за счет добавления по одному мономеров к их составу [67]. Описанная теория была завершена в упомянутых выше трудах Зельдовича и Френкеля. Особенности механизма образования кристаллических зародышей из жидкой и газообразной фаз, а также проблема описания гетерогенной нуклеации обсуждены в работах [68], [69]. Теорию в том виде, в котором она была сформулирована Зельдовичем и Френкелем, сейчас называют «классической теорией нуклеации».

Новый метод определения работы по образованию критического зародыша был предложен в рамках обобщенной теории Гиббса в работе [70]. При этом, такое обобщение согласовано с предыдущей теорией, однако избегает некоторых ее недостатков для больших пересыщений системы.

Более современная форма классической теории нуклеации было сформулирована позднее Фоккером и Планком. Как правило, в теории нуклеации предполагается, что рост («конденсация») или уменьшение («испарение») кластеров происходит только за счет добавления или испускания одиночных частиц (мономеров). Таким образом, кинетические уравнения будут иметь стандартную форму [71], [72]:

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = w_{n-1, n}^{(+)} f(n-1, t) - w_{n, n-1}^{(-)} f(n, t) + w_{n+1, n}^{(-)} f(n+1, t) - w_{n, n+1}^{(+)} f(n, t) \quad (2.1)$$

где $f(n, t)$ является функцией распределения кластеров по размерам, (n – число частиц в составе кластера) в момент времени t ; $w_{n-1, n}^{(+)}$ и $w_{n, n+1}^{(+)}$ являются вероятностями того, что в единицу времени одна частица поглощается кластером и число частиц в кластере увеличивается с $n-1$ до n , n до $n+1$, соответственно; $w_{n, n-1}^{(-)}$ и $w_{n+1, n}^{(-)}$ представляют собой вероятности для кластера, выпустить одну частицу в единицу времени, при этом размер агрегата становится $n-1$ или n частиц, соответственно. Уравнение (2.1) является частной формой уравнения Френкеля-Зельдовича (1.10).

Более компактно данное уравнение можно записать, если ввести понятие потоков $J(n)$ в пространстве размеров кластеров:

$$\begin{aligned} J(n-1, t) &= w_{n-1, n}^{(+)} f(n-1, t) - w_{n, n-1}^{(-)} f(n, t), \\ J(n, t) &= w_{n, n+1}^{(+)} f(n, t) - w_{n+1, n}^{(-)} f(n+1, t). \end{aligned}$$

Тогда получим

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = -\{J(n, t) - J(n-1, t)\}, \quad n \geq 2. \quad (2.2)$$

Коэффициенты конденсации или абсорбции, $w_{n-1, n}^{(+)}$ и $w_{n, n+1}^{(+)}$ определяются механизмом кинетики, с помощью которого растут агрегаты. Механизм роста, в целом, хорошо известны и описаны в модельном виде [73]. Соответственно, для полного определения кинетики данной системы, необходимо рассмотреть методы для определения коэффициентов уменьшения размеров, $w^{(-)}$ [73].

Перед решением этой задачи отметим, что частицы новой фазы могут быть разделены на две группы: для частиц с числом атомов $n < n_c$ окружающая фаза является ненасыщенной. Здесь мы ввели n_c - критический размер кластера (зародыша). В макроскопическом детерминированном описании, такие кластеры уменьшаются в размерах и исчезают. Другими словами, концентрация отдельных частиц окружающей

фазы, способных быть включенными в состав кластеров вновь развивающейся фазы слишком мала, чтобы сохранить динамическое равновесие.

Для кластеров (капель) с размером $n > n_c$, окружающая фаза является перенасыщенной и, в рамках детерминированного описания, такие кластеры непрерывно растут. В этом случае концентрация одиночных частиц имеет такие значения, что среднее число процессов агрегации на единичный интервал времени превышает соответствующее значение эмиссии мономеров из данного кластера.

Частицы с размерами $n = n_c$ находятся в состоянии термодинамического равновесия с окружающей фазой данного состава. Следовательно, для критических кластеров средние числа агрегации и эмиссионных процессов совпадают.

В термодинамических равновесных состояниях, за некоторое время устанавливается стационарное распределение кластеров по размерам. Данное распределение описывается следующим образом:

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.3)$$

С другой стороны, это статистическое равновесное распределение кластеров $f^{(eq)}(n)$ может быть определено общими методами статистической физики, как [74]:

$$f^{(eq)}(n) = A \cdot \exp\left(-\frac{R_{rev}(n)}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

Здесь $R_{rev}(n)$ есть работа по формированию кластера размера n для обратимого процесса. Для процессов, протекающих при постоянных значениях давления и температуры, эта величина равна изменению свободной энергии Гиббса. Чтобы метастабильная, по определению Гиббса [64], система приобрела устойчивость, необходимо накопить энергию, достаточную для создания межфазной поверхности раздела. Свободная энергия образования кластеров, фигурирующая в ряде термодинамических соотношений, является одним из основных параметров теории нуклеации.

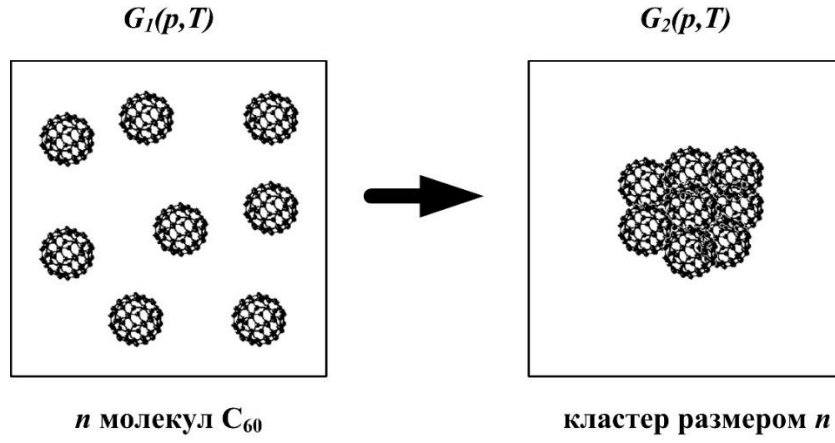


Рис. 2.1. Определение «кластера размером n в теории нуклеации. Энергия Гиббса для работы по образованию кластера.

Из уравнений (2.3) и (2.4) мы получаем для $J_n = 0$, $n > 1$:

$$\frac{w_{n,n+1}^{(+)}}{w_{n+1,n}^{(-)}} = \frac{f^{(eq)}(n+1)}{f^{(eq)}(n)} = \exp\left(-\frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) при образовании кластера из n молекул в замкнутой системе, содержащей пар при температуре T и давлении p , в рамках так называемого «капельного приближения» может быть записано в виде

$$\Delta G = n(\mu_l - \mu_v) + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.6)$$

где μ_l, μ_v - химические потенциалы молекул в составе кластера и составе окружающей фазы, соответственно, r - радиус кластера, σ - поверхностное натяжение.

В рамках капельной модели выражение для работы по образованию кластера, состоящего из n мономеров (далее, «кластер размера n »), определяется как [75]

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \alpha_2 n^{2/3}, \quad \alpha_2 = 4\pi\sigma\left(\frac{3w_s}{4\pi}\right)^{2/3}, \quad (2.7)$$

где $\Delta\mu$ есть разность химического потенциала свободного мономера в растворе и мономера в составе кластера (модель «идеального раствора»):

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(\frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}}\right). \quad (2.8)$$

Здесь $c_{eq}^{(\infty)}$ есть равновесная концентрация частиц в окружающей среде для равновесного сосуществования обеих фаз. Прежде чем решать кинетические уравнения, необходимо определить параметры σ и $c_{eq}^{(\infty)}$ рассматриваемой системы. Если $c_{eq}^{(\infty)}$ выбирается из общих физических соображений (согласно наблюдениям о росте кластеров или по схематической диаграмме типа скорости коагуляции в теории Смолуховского, или по другим данным), то для определения σ нужны дополнительные расчеты, напрямую определить его невозможно. Чтобы его установить, необходимо экспериментально получить величину удельной энтальпии растворения (энтальпии растворения одной частицы) фуллерена в данном растворителе – ΔH . Зная эту величину, можно воспользоваться формулой [73]:

$$\sigma = \frac{\Delta H}{4\pi r^2} \quad (2.9)$$

Данная формула не является точной, однако должна давать величину, сходную по порядку с искомой. Для сравнения, можно привести аналогичную формулу из другого источника [76]:

$$\sigma = \zeta \frac{q_m}{N_A^{1/3} v_m^{2/3}}, \quad \zeta = 0.4 - 0.6, \quad (2.10)$$

где q_m – теплота растворения одного моля вещества, v_m – молярный объем вещества, N_A – число Авогадро.

Таким образом, кинетическая теория нуклеации позволяет описывать процессы образования и роста кластеров различных частиц. Если рост частиц не ограничен, то конечным состоянием системы является один большой агрегат, представляющий собой кусок новой фазы, то есть заверченный фазовый переход вещества. Если же рост частиц на определенной стадии занимает много времени, или замедляется, то мы имеем другой случай – коллоидный раствор. Перечисленных уравнений вида (2.1), а также сопутствующих формул (2.7)-(2.10) в принципе достаточно для качественного описания явлений агрегации в растворах. Применение описанных в данном разделе уравнений к растворам фуллеренов имеет своей целью теоретическое исследование и описание эволюции кластерного состояния в этих системах и будет сильно отличаться для растворов разной полярности. В 2004 году были опубликованы первые работы по решению систем кинетических уравнений для моделирования роста кластеров в слабополярных растворах фуллеренов. В следующем разделе изложены основные результаты этих работ.

2.2. Описание кинетики роста кластеров фуллерена C₆₀ в слабополярном растворе

В первой работе по описанию кинетики роста кластеров фуллерена в растворителях с использованием теории нуклеации, были рассмотрены растворы C₆₀/CS₂ [77].

В данной работе авторы рассматривают две разные модели: описанную выше капельную модель и модель ограниченного роста. После рассмотрения и определения параметров системы, рассматривается описание для ненасыщенного и пересыщенного растворов. На основании этих расчетов сделан вывод о неприменимости капельной модели для описания неполярных растворов C₆₀. Для раствора C₆₀/CS₂ по экспериментальным данным можно заключить, что величина $c_{eq}^{(\infty)}$ должна находиться в интервале 0.06-7.9 мг/мл. Этот интервал определяется диапазоном исследованных концентраций, для которых есть свидетельства от кластерообразования. В теоретических работах для пороговой концентрации кластерообразования выбрана величина 0.06 мг/мл. Эволюция функции распределения кластеров по размерам качественно отличается для ненасыщенных ($\frac{c_0}{c_{eq}} < 1$) и пересыщенных ($\frac{c_0}{c_{eq}} > 1$) растворов. Таким образом, поскольку выбранное значение параметра $c_{eq}^{(\infty)}$ лежит ниже значения концентрации насыщения раствора в сероуглероде, необходимо рассмотреть оба описанных случая.

Результаты расчета представлены на рисунке 2.2. Основная часть концентрации фуллерена находится в форме свободных мономеров, в то время как также присутствует малая концентрация небольших кластеров (димеров, тримеров и так далее).

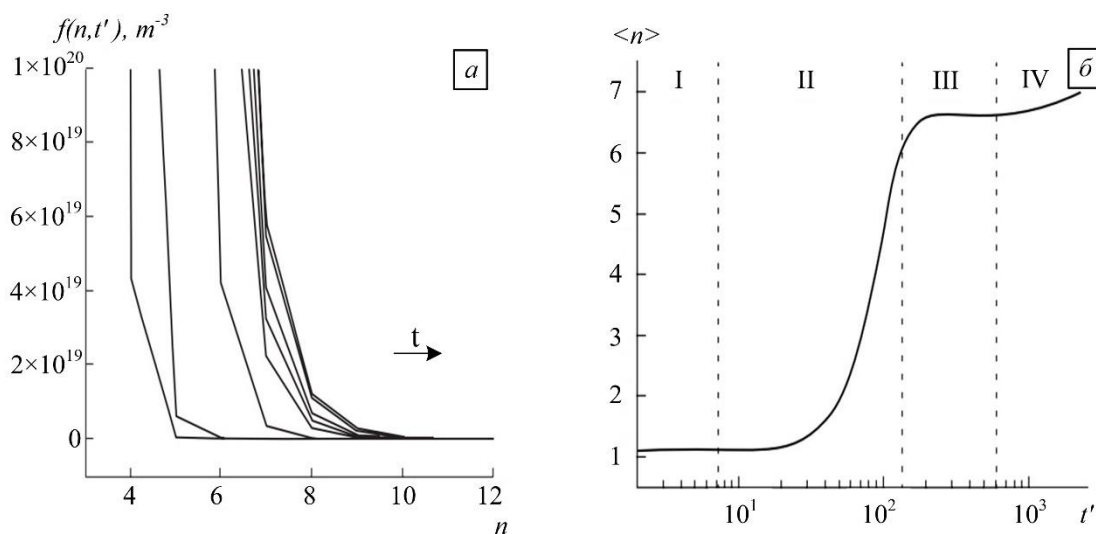


Рис. 2.2. а - эволюция функции $f(n,t)$ для случая ненасыщенного раствора б - эволюция среднего размера кластеров $\langle n \rangle$ в пересыщенном растворе [77].

Эволюция системы при росте кластеров протекает в несколько этапов. Чтобы наглядно отобразить эти стадии, удобно представить эволюцию кластерного состояния системы на графике зависимости среднего размера кластеров в растворе от времени (рис. 2.2б).

Одним из возможных вариантов модификации модели для ограничения роста, является модификация выражения для работы по образованию кластеров в растворе. Добавление дополнительного слагаемого в формуле (2.7), приводит к новому выражению для $\Delta G(n)$:

$$\frac{\Delta G(n)}{k_B T} = -n \ln \frac{c_0(t')}{c_{eq}^\infty} + \frac{\alpha_2}{k_B T} n^{2/3} + \frac{k}{k_B T} n^\beta \quad (2.11)$$

Сравнение вида потенциала $\Delta G(n)$ в случае капельной модели и модели ограниченного роста представлено на рисунке 2.3а.

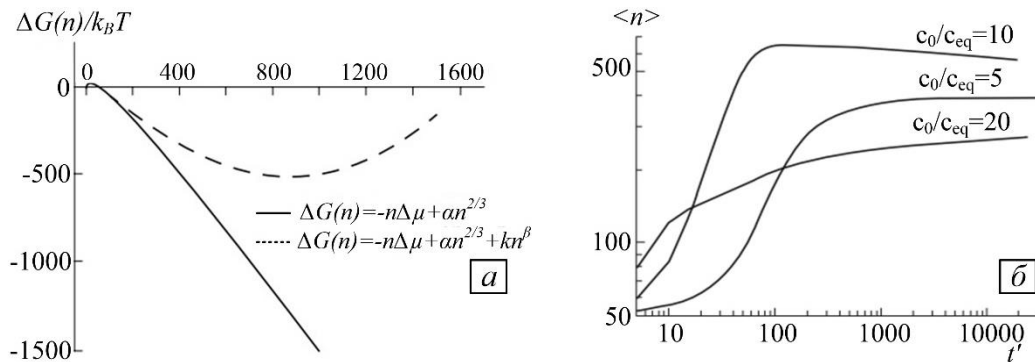


Рис. 2.3. а - сравнение работы по образованию кластера в случае капельной модели и модели ограниченного роста, б - эволюция среднего размера кластера во времени для модель ограниченного роста [77].

Как видно, если в случае капельной модели, после преодоления потенциального барьера при малых n , образовавшийся кластер оказывался в бесконечной потенциальной яме (то есть оказывался в условиях для неограниченного роста), то в случае модели ограниченного роста кластеры не могут расти бесконечно, а имеют некоторый предпочтительный размер n . В случае пересыщенного раствора, имеет место качественно другая картина. Эволюция среднего размера кластеров $\langle n \rangle$ во времени для различных концентраций раствора, представлена на рис. 2.3б. Модель ограниченного роста способна

качественно описать различные экспериментальные данные для растворов фуллерена, в частности агрегацию C_{60} в бензоле [78]; [79], в сероуглероде [80], в толуоле [81], однако получить количественное описание эксперимента на этапе выполненных работ являлось затруднительным – необходимо согласование параметров с экспериментом, а также длительные компьютерные расчеты.

В последующих работах, авторы рассмотрели проблему временной эволюции концентрации фуллеренов в растворе от времени. Экспериментально, явление немонотонной зависимости концентрации было отмечено в работе [82], где концентрация раствора C_{60}/CS_2 определялась методом спектрофотометрии на разных временных интервалах с момента приготовления. Также, данный эффект был косвенно отмечен в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов, проведенных в рамках данной работы [80], [83]. Такое интересное явление также не описывается в рамках стандартного подхода и требует разработки дополнительных моделей.

Для этого случая, авторы расширили кинетическое уравнение с помощью множителя вида $-(e^{n/n'}-1)f(n,t')$, где введен дополнительный параметр n' - размер кластера фуллерена для данного растворителя, начиная с которого кластеры начинают медленно выпадать из раствора. Скорость седиментации кластеров из раствора тем больше, чем больше их размер.

В результате в теоретических расчетах было получено немонотонное растворение фуллерена от времени для данного раствора.

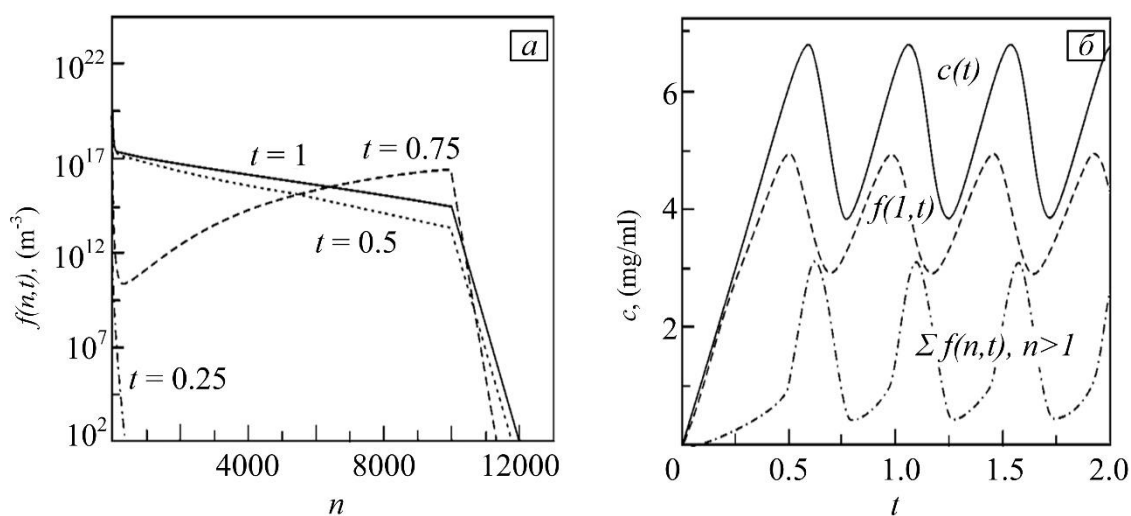


Рис. 2.4. а) Эволюция функции распределения кластеров C_{60} по размерам во времени, б) Зависимость $c(t)$ – полной концентрации фуллерена, $f(1,t)$ – концентрации мономеров C_{60}

и $\Sigma f(n,t), n > 1$ – концентрации кластеров C_{60} в растворе от времени (Параметры модели: $c' = 5.7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_{eq}^{(\infty)} = 5.7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $n' = 10000$, $\dot{c} = 10^{22} \text{ м}^{-3} / dt'$) [84].

В конце концов, в рамках работы [77] получено качественное описание процессов роста кластеров и зависимости концентрации от времени в рамках расширенных уравнений кинетической теории нуклеации. В расчетах, выполненных в рамках диссертации применяется аналогичный подход для описания кинетики роста кластеров и комплексообразования в растворах фуллерена C_{60} в N-метилпирролидоне (НМП) и других полярных растворителях. Экспериментально показано, что имеет место принципиальное отличие данных систем от слабополярных растворов. Именно, наблюдается переход во времени из молекулярного раствора к коллоидному. Начальным состоянием системы (при определенных условиях приготовления) является молекулярный раствор, в котором отсутствуют агрегаты C_{60} , однако со временем происходит медленный рост стабильных кластеров фуллерена. Для описания такого поведения системы необходимо модифицировать развитые модели. В следующем разделе главы, после обзора экспериментальных данных, представлены работы, в которых выполнены необходимые модификации теоретического подхода.

2.3. Теоретическое описание кинетики роста кластеров в растворах фуллеренов C_{60} /НМП

2.3.1. Экспериментальное исследование C_{60} /НМП растворов.

Прежде чем перейти к описанию предложенных моделей, остановимся на изложении экспериментальных фактах по агрегации в растворах фуллерена C_{60} в НМП и аналогичных полярных растворителях. В этих растворах наблюдается медленный рост устойчивых крупных кластеров фуллерена. Для систем C_{60} -НМП, можно выделить несколько важных экспериментальных результатов, полученных разными авторами. Например: азотсодержащие растворы, как НМП ($\epsilon=32.2$) и пиридин ($\epsilon=12.3$), кластеров фуллеренов растут до 500 нм. Эти результаты показано на работе [85] (Рис.2.5) по методам электронной микроскопии и динамическая рассеяния света.

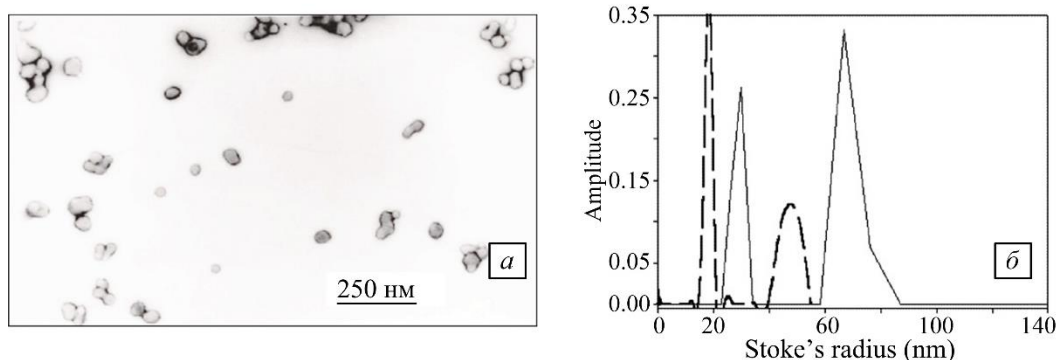


Рис. 2.5. а) ЭМ изображение азотсодержащие растворы как C_{60} /Пиридин и C_{60} /NMP; б) Результаты ДСР, функция распределения по размерами для C_{60} в 2% (пунктирная линия) и 10% (сплошная линия) пиридина [85].

Крупнейшее рост кластеров для этого система относится сольватохромные эффекты. В работе [86] были упомянуты наблюдать сольватохромные эффекты для растворов C_{60} -NMP. Объяснение эффекта было образование комплекса между а молекул фуллерена и молекул растворителя. Комплекс образования (такие как донорно-акцепторной) обеспечить стабильного роста и больших кластеров (Рис. 2.6).

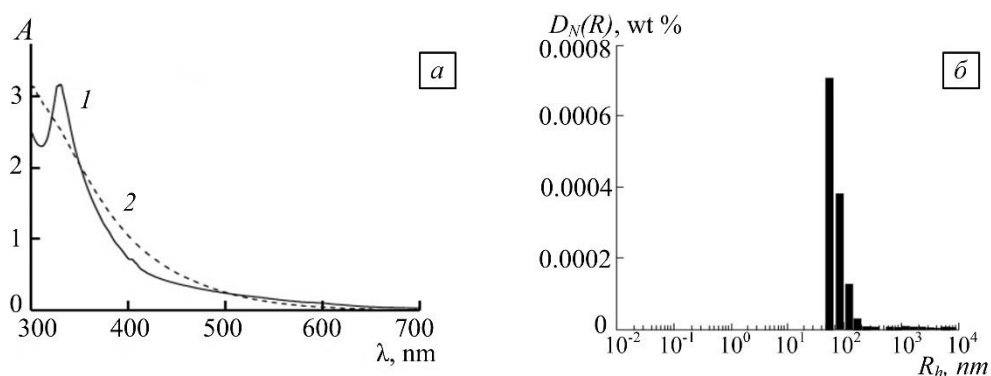


Рис. 2.6. а) Спектр поглощения C_{60} /NMP (1) свежий раствор и (2) раствора через месяц после приготовления [49]; б) Функции распределения по гидродинамического радиуса от форумов ДРС для C_{60} /NMP раствора приготовленные две недели назад [87].

Один из преимущество NMP растворителя это хорошо растворяет к воду. Это свойства нам дает возможности переходить кластеров в водной растворе. На работе [87] МУРН исследовали C_{60} /NMP/Водной растворе, который добавлено вода на C_{60} /NMP растворе (две недели назад приготовлено). Результаты показываются размеры кластеров до 100 нм и совпадает результаты ДРС (Рис.2.6б). Поэтому C_{60} -

NМП самый существенный раствор для исследования растворов фуллеренов как модельные и пригодные

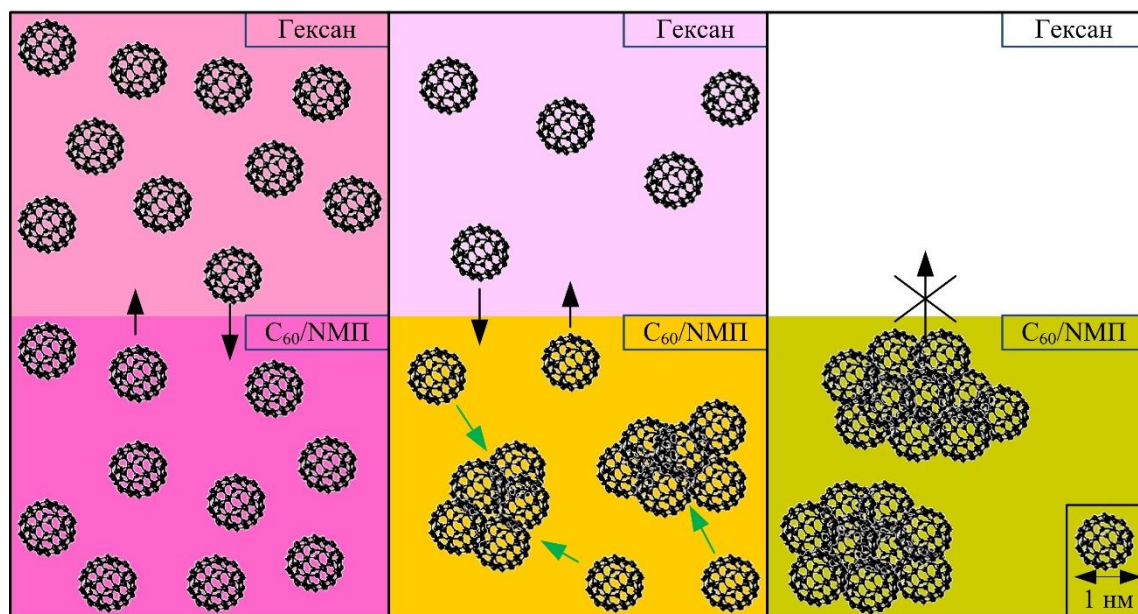


Рис.2.7. Схематическое изображение различных стадий экстракции фуллерена в гексане [51].

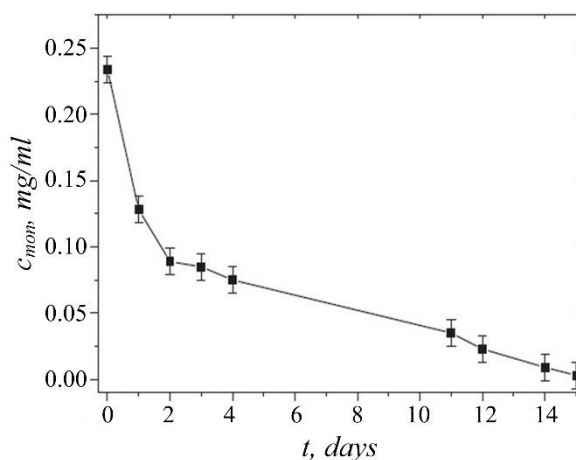


Рис. 2.8. Эволюция концентрации мономера C_{60} в C_{60}/NMP [88].

Одним из интересных результатов получены из экспериментальных работ для определения концентрации фуллерена в [88]. В данной работе исследованы системы с двумя фазами, которые не растворяются друг с другом, такие как C_{60} /Гексан и C_{60}/NMP (Рис.2.7). В растворе гексане, не возможен рост кластеров фуллерена и, следовательно, из эксперимента получают данные о мономерах в растворе. Для второй фазы C_{60}/NMP , образование кластеров наблюдаются вплоть до 500 нм [51]. На конечных стадиях измерений, мономеры в гексане отсутствуют (не регистрируются).

В целом, получена эволюция концентрации мономеров фуллерена от времени. Концентрация фуллерена падает, как экспоненциальное (Рис.2.8).

В наших исследованиях мы модифицируем кинетические уравнения для соответствия полученным ранее экспериментальным результатам для раствора C_{60} /НМП [86], [88]. Предложены две теоретические модели для описания кинетики роста кластеров в растворах C_{60} /НМП и аналогичных системах.

2.3.2. Теоретические модели агрегации в растворах C_{60} /NMP

В настоящем разделе диссертации будут последовательно изложены две модели, разработанные для описания кинетики агрегации фуллерена C_{60} в растворителе НМП и аналогичных полярных растворителях. Как уже отмечалось выше, эти растворы характеризуются не только ростом кластеров, но также и явлением комплексообразования. На момент выполнения данных исследований, не было четкого ответа на вопрос – каким образом связаны эти процессы, какое влияние они оказывают друг на друга. При этом, было очевидно, что эта взаимосвязь имеет место. В серии выполненных теоретических работ, были рассмотрены две противоположных гипотезы: комплексообразование ограничивает рост кластеров в растворе и, наоборот, комплексообразование является предпосылкой, причиной роста кластеров. Сравнение этих моделей между собой и с экспериментом позволило выбрать предпочтительную, с точки зрения теории, гипотезу.

Модель ограниченного роста кластеров

В рамках первой модели, мы предполагаем, что рост кластеров в растворе ограничен характерным временем комплексообразования, то есть образование комплексов между молекулами C_{60} и растворителя приводит к замедлению и, в конце концов, остановке роста кластеров. В исходных уравнениях сегрегации коэффициенты, отвечающие вероятности изменения размера кластера дополняются экспоненциально затухающим множителем [51]:

$$\begin{cases} \frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = w_{n-1,n}^+ f(n-1,t) + w_{n+1,n}^- f(n+1,t) - w_{n,n+1}^+ f(n,t) - w_{n,n-1}^- f(n,t), \\ \sum_{n=1}^{\infty} n f(n,t) = c(t). \end{cases}$$

$$w_{n,m}^{(\pm)} \rightarrow w_{n,m}^{(\pm)} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.10)$$

где $f(n,t)$ - функция распределения кластеров по размерам в момент времени t , $\omega_{n,m}^{(\pm)}$ - вероятность для кластера присоединить или отсоединить мономер в единицу времени. Параметром модели является τ - характерное время образования комплексов в рассматриваемом растворе. Из экспериментальных данных следует, что эта величина достаточно велика и может быть как порядка нескольких часов, так и суток. В рамках теоретических расчетов, время измеряется в относительных единицах, величина которых определяется по формуле [75]:

$$dt' = 4\pi D c_{eq}^{(\infty)} r dt,$$

где D, r - коэффициент диффузии и радиус сегрегирующих частиц, соответственно, c_{eq} - критическая концентрация, выше которых начинается рост кластеров. Последняя величина, как отмечалось выше в этой главе, не является точно определенной для растворов фуллерена, при чем, может отличаться на несколько порядков. Аналогично, нет точных данных по коэффициенту диффузии для полярных растворов. По этой причине, в рамках настоящей работы временные коэффициенты будут оставлены в условных единицах, при этом следует держать в уме, что всегда можно грубо сопоставить их со шкалой реального времени. Следует отметить, что в рамках данной модели, мы рассматриваем раствор как изначально пересыщенный относительно роста кластеров. Характерные значения параметра τ , должны быть от 10^5 у.е. и выше.

Из анализа изменения характера роста кластеров, возникающего после предложенных модификаций, следует, что любые изменения размеров кластеров в растворе экспоненциально затухают, что приводит к установке предельной стационарной функции распределения кластеров по размерам. Форма этой функции, как следует ожидать, не зависит от параметра модели τ , однако при этом средний размер частиц должен напрямую определяться этим параметром.

Двухступенчатая модель роста

Вторая модель, модель двухступенчатого роста, основана на предположении, что рост кластеров происходит в два этапа. На первом этапе молекулы фуллерена образуют комплексы с молекулами растворителя, что способствует (является причиной) дальнейшему росту кластеров [50]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dA(t)}{dt} = k(c_{sat} - A(t)) - k' A(t), \\ \frac{\partial f(1,t)}{\partial t} = w_{2,1}^- f(2,t) - w_{1,2}^+ f(1,t) + k' A(t), \\ \frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = w_{n-1,n}^+ f(n-1,t) + w_{n+1,n}^- f(n+1,t) - w_{n,n+1}^+ f(n,t) - w_{n,n-1}^- f(n,t), \\ f(n,0) = 0, \forall n, \\ \sum_{n=1}^{\infty} n f(n,t) = c(t). \end{array} \right. \quad (2.11)$$

где $A(t)$ – концентрация свободных молекул C_{60} в растворе, c_{sat} – концентрация насыщения, k, k' – коэффициенты растворения и комплексообразования соответственно, $f(1,t)$ – концентрация мономеров – комплексов молекул фуллерена с растворителем.

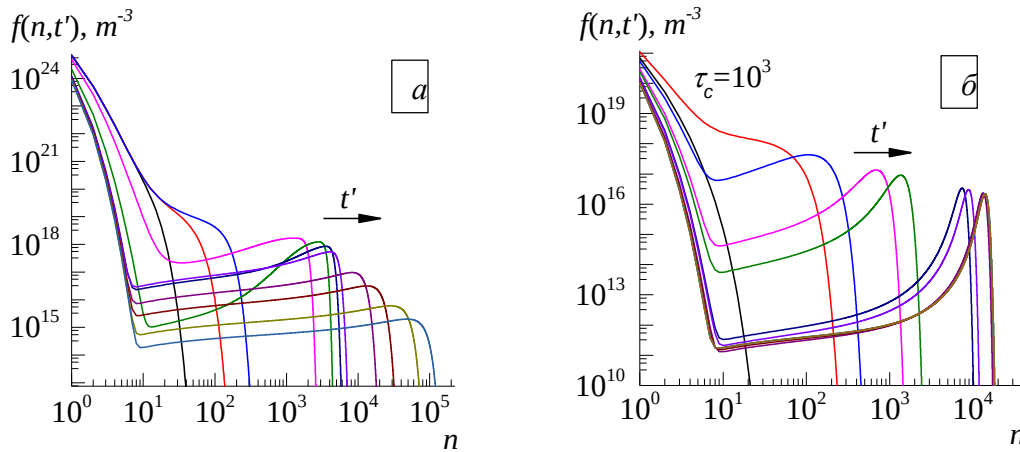


Рис. 2.9. Функция распределения кластеров по размерам в момент времени: а - модель ограничение роста, б - модель двухступенчатая [50]

Таким образом, в рамках данной модели считается, что начальный раствор $C_{60}/\text{НМП}$ является насыщенным, однако постепенное образование комплексов между фуллереном и молекулами растворителя изменяет состояние системы – раствор комплексов является сильно пересыщенным по отношению к росту кластеров. В этом смысле, гипотеза в основе рассматриваемой модели противоположна предыдущей. В результате, в системе наблюдается конкуренция трех процессов – растворения, комплексообразования и роста кластеров. Определение и зависимость параметров моделей рассматриваются аналогично предыдущему разделу. Введение здесь

параметров k , а не характерного времени кинетических процессов просто является более удобным с точки зрения решения уравнений. Очевидно, за этими параметрами находятся аналогичные τ величины.

Далее рассмотрим решение предложенных систем уравнений, опишем методы определения стационарных функций распределения кластеров по размерам и сравнение моделей между собой.

Результаты моделирования

Итак, в работах [89], [50], [51] предложены две модели, отличающиеся представлением о характере влияния комплексов на рост кластеров и начальном состоянии раствора. Если в первой модели предполагается, что раствор $C_{60}/\text{NMП}$ изначально сильно пересыщен, а комплексообразование является причиной ограничения роста кластеров [89], то во второй модели раствор свободных молекул C_{60} является ненасыщенным до концентрации 0.9 мг/мл (растворимость C_{60} в NMП), а пересыщенным является раствор комплексов $C_{60}\text{-NMП}$ в NMП [50]. Параметрами моделей являются времена релаксации – время комплексообразования τ_c для обеих моделей, а также время ограничения роста кластеров, τ , для второй модели. Для обеих моделей выполнены расчеты полной эволюции функции $f(n,t)$ для малых (по сравнению с реализуемыми в эксперименте) значений параметров τ , τ_c и сделаны оценки значений параметров моделей по данным эксперимента (время роста и наблюдаемые размеры кластеров в $C_{60}/\text{NMП}$) [51]. Соответствующие значения параметров: $\tau \sim \tau_c \sim 10^9$.

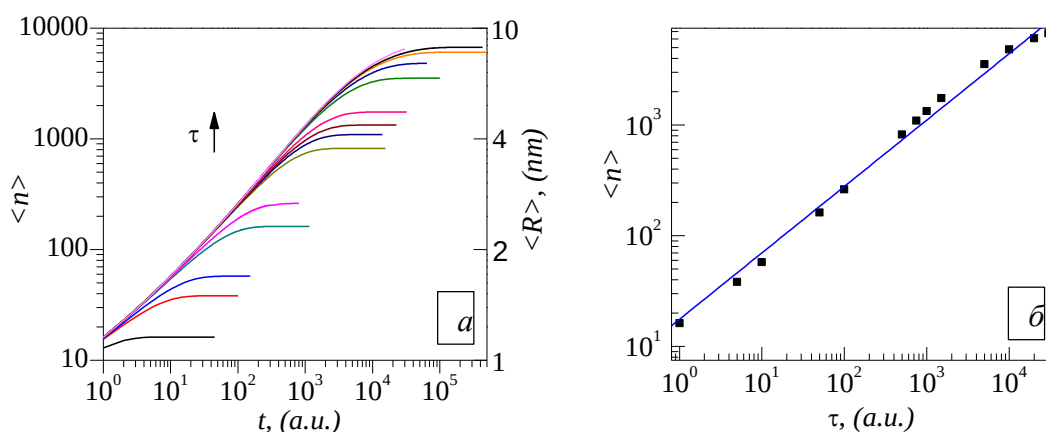


Рис. 2.10. Средний размер кластеров в растворе: а - зависимость от времени с различными τ , б - зависимость от τ [51].

Согласно оценкам необходимых затрат вычислительных ресурсов и времени численное решение кинетических уравнений для данных значений τ до конечных стадий роста кластеров нереализуемо. Однако выполнить оценки функции распределения

кластеров $f(n,t)$ в конечном состоянии раствора можно с помощью экстраполяции – данные расчеты выполнены в настоящей работе.

Оценки функций распределения $f(n,t)$ в настоящей работе выполнялась по следующей процедуре: для нескольких значений параметров модели (τ , τ_c) были выполнены численные расчеты эволюции $f(n,t)$ до конечного состояния раствора, после чего определялась общая для разных τ , τ_c оптимальная форма аппроксимирующей функции $f(n,t)$ кривой. Далее вычислялись зависимости параметров данной кривой от параметров модели. Экстраполяция полученных зависимостей до значений τ , описывающих эксперимент, позволяет получить искомую оценку функции $f(n,t)$. Для обеих моделей численные расчеты были выполнены для значений параметров $\tau < 3 \cdot 10^4$.

Распределение кластеров по размерам фитировалось в виде суммы экспоненциально убывающего распределения мономеров и малых кластеров с функцией, описывающей распределение крупных кластеров в растворе. Экспоненциальное распределение в конечном состоянии не зависит от выбранной модели и представляет собой равновесную с твердой фазой концентрацию мономеров с долей малых кластеров, образующихся в результате температурных флуктуаций. Основное различие между моделями состоит в форме и параметрах пика крупных кластеров C_{60} .

В случае первой модели функции $f(n,t)$ с хорошей точностью описываются функциями Слезова [90], полученными аналитическим образом для описания стадии Оствальда в фазовых превращениях первого рода. В нашем случае, при фитировании конечных состояний эволюции $f(n,t)$ было использовано следующее выражение [90]:

$$f(R) = NP\left(\frac{R}{\bar{R}}\right) \frac{1}{\bar{R}}$$

$$P(u) = \begin{cases} \frac{3^4 e}{2^{5/3}} \frac{u^2 \exp\left(-\frac{1}{1 - \left(\frac{2}{3}u\right)}\right)}{(u+3)^{7/3} \left(\left(\frac{3}{2}\right) - u\right)^{11/3}}, & 0 < u < \frac{3}{2} \\ 0, & u \geq \frac{3}{2} \end{cases} \quad (2.12)$$

Основной является зависимость $\bar{R}$ от τ , которая имеет вид степенного закона с показателем степени ~ 0.3 и коэффициентом пропорциональности порядка радиуса фуллерена, 0.5 нм. В результате расчетов были построены функции $f(R)$ для четырех значений τ , последовательно приближающихся к оценочному по данным работы [51] (Рис. 2.11а). Средний радиус частиц для значения $\tau \sim 10^8$ примерно равен 200 нм, и при

$\tau \sim 10^9$ уже превышает 300 нм. Таким образом, по представленным данным получена альтернативная предыдущей оценка значения параметра модели τ .

В случае второй модели имеет место модификация зависимостей $f(R)$ от функций вида (2.12), при этом сами функции $f(R)$ не так хорошо аппроксимируются типичными для агрегации формами распределения кластеров по размерам. В настоящей работе для фитирования была выбрана логнормальная функция распределения в виде:

$$f(R) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \exp\left(-\frac{\ln^2 R/R_c}{2\sigma^2}\right) \quad (2.13)$$

Как показали расчеты, для разных значений τ точность аппроксимации функции $f(R)$ функцией вида (2.13) сохраняется. Основными в данном случае являются зависимости параметров R_c и σ от τ (в рамках второй модели значения параметров τ и τ_c равны). Значение характерного размера системы увеличивается также степенным образом с аналогичным показателем степени (~ 0.3), однако коэффициент пропорциональности равен примерно 1 нм, то есть примерно в два раза превышает аналогичное значение для первой модели.

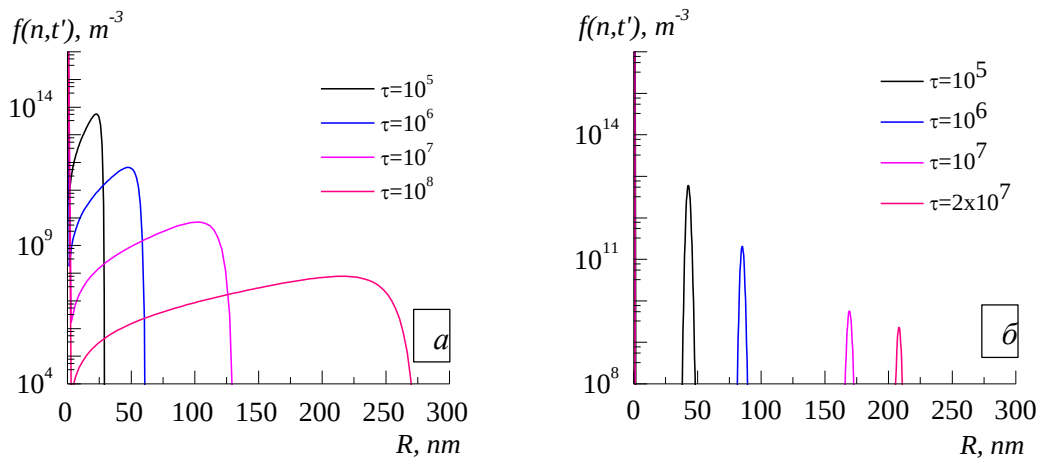


Рис.2.11. Стационарные функции распределения по размерам частиц: а - модель ограниченного роста, б – двухступенчатая модель роста [52].

Параметр σ , определяющий ширину распределения (2.13) убывает с ростом τ . Рассчитанные функции $f(R)$ для четырех значений τ представлены на Рис. 2.11. В данном случае, уже при $\tau \sim 2 \cdot 10^7$ средний радиус частиц превышает 200 нм. Видно, что полученные распределения кластеров по размерам намного уже, чем функции для первой модели (см. Рис.2.11). Данный результат не согласуется с экспериментальными данными

– по данным ДРС распределение шире полученных оценок. Возможно, полученное расхождение обусловлено большой погрешностью выполненных аппроксимаций.

2.3.3. Моделирование кривых малоуглового рассеяния нейтронов

В предыдущем разделе были рассмотрены две модели агрегации в растворах C_{60}/NMP с учетом процессов комплексообразования. По полученным теоретическим стационарным функциям распределения кластеров по размерам $f(R)$ можно выполнить моделирование данных различных экспериментов на данных растворах.

В частности, в работе [52], по полученным функциям $f(R)$ для обеих моделей был выполнен расчет спектров МУРН в приближении кластеров C_{60} однородными шарами заданного радиуса. Интенсивность рассеянных нейтронов в этом случае вычисляется по формуле:

$$I(q) = \int_0^{R_{\max}} (\rho(R) - \rho_{NMP})^2 V^2(R) I_0(qR) f(R) dR, \quad (2.14)$$

где ρ_{NMP} и $\rho(R)$ средние плотности рассеяния нейтронов на растворителе и кластере C_{60} соответственно, $V(R)$ – объем кластера, $I_0(qR)$ – форм-фактор однородного шара радиуса R :

$$I_0(qR) = \left(3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (2.15)$$

Результаты расчетов для каждой из моделей для разных τ по формуле (2.14) представлены на Рис. 2.11а и Рис.2.11б. Видно, что при достижении кластерами фуллерена размеров, соответствующих данным ДСР, интенсивность сигнала МУРН падает до малых, практически нулевых значений, которые в эксперименте зарегистрировать крайне затруднительно, учитывая наличие некогерентного рассеяния. В этом смысле, для значений $\tau \sim 10^8$ (или $\tau \sim 2 \cdot 10^7$) и выше модельные кривые соответствуют экспериментальным данным. На кривых, представленных на Рис. 2.12б, наблюдаются большие осцилляции интенсивности рассеяния нейтронов, что соответствует очень узкому распределению $f(R)$ и не отвечает экспериментальным данным. Расчеты показывают, что увеличение параметра модели σ даже в два раза приводит уже к значительному сглаживанию спектров.

Полученные функции распределения $f(R)$ и спектры МУРН соответствуют конечным состояниям модельных растворов C_{60}/NMP , когда рост кластеров и процессы комплексообразования практически прекращаются (время эволюции системы превышает

времена релаксации моделей в несколько раз). В некотором смысле, результаты оценок для $\tau \sim 10^5$ - 10^7 можно сопоставить с промежуточными состояниями реальной системы, для которой, как видно из настоящей работы, τ имеет порядок 10^8 или выше. И таким образом, результатом настоящей работы можно считать прогноз изменения спектров МУРН на растворе C_{60} /НМП во времени с момента добавления фуллерена в растворитель до стабилизации системы. Тем не менее, чтобы получить настоящие оценки эволюции функции $f(R)$, то есть полную функцию $f(R,t)$ для моделируемой системы, необходим дополнительный подробный анализ зависимостей параметров функции распределения от времени для набора разных параметров τ . Далее, нужно выполнить экстраполяцию уже этих зависимостей по τ до его реальных значений (в отличие от выполненной здесь экстраполяции самих параметров функций распределения). Также, следует отметить, что выбранные в настоящей работе функции (2.12) и (2.13) для аппроксимации $f(R)$ необходимо уточнить в ходе дальнейшей работы либо аналитическим расчетом, аналогичным работе [90], либо выполнять подгонку формы кривой с помощью степенных или других разложений.

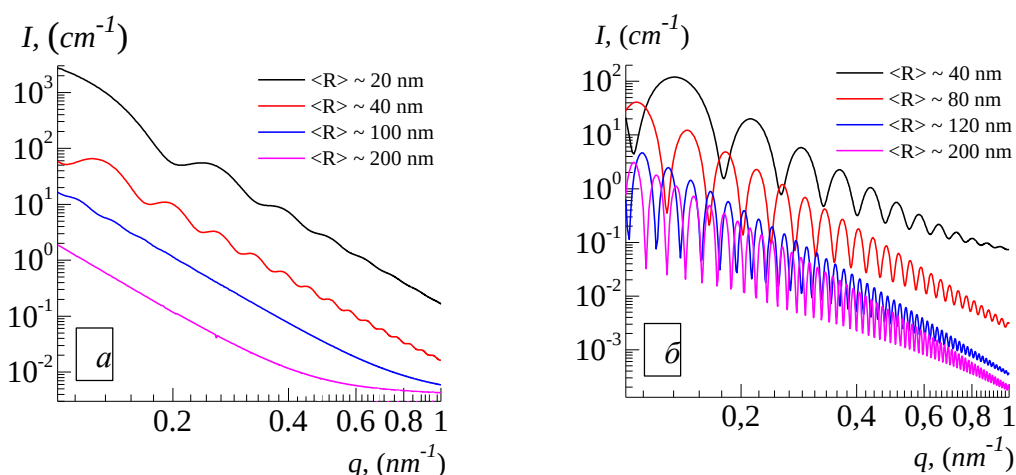


Рис. 2.12. Моделируемые кривые малоуглового рассеяния нейтронов: а - модель ограниченного роста, б - модель двухступенчатого роста [52].

Итак, с помощью предложенных в предыдущих работах моделей для описания кинетики роста кластеров фуллерена в растворах C_{60} /НМП рассчитаны эволюции функций распределения кластеров по размерам, $f(R,t)$, для набора малых, по сравнению с экспериментом, значений параметров модели τ . На основании этих данных выполнена экстраполяция по τ параметров финального, стабильного распределения $f(R)$ и в результате получены оценки $f(R)$ для $\tau \sim 10^8$, что соответствует реальному раствору C_{60} /НМП по средним размерам частиц и времени эволюции. В случае первой модели получены сильно полидисперсные распределения в виде функций Слезова, в случае

второй модели – узкие пики логнормального распределения. По полученным функциям $f(R)$ выполнен расчет кривых МУРН. Представленные на Рис. 2.10 результаты можно рассматривать как первые оценки промежуточных и конечных кривых МУРН на растворах C_{60} /НМП в рамках используемой теории.

Полученные результаты могут быть рассмотрены в качестве моделей для растворов C_{60} /пиридин, где наблюдаются абсолютно аналогичные явления агрегации и комплексообразования [91], [85]. Можно ожидать, что и другие полярные растворы фуллерена, где обнаружено явление медленного роста кластеров (спирты и другие растворители [92]), могут быть описаны в рамках предложенных моделей.

ВЫВОДЫ

Предложено теоретическое описание кинетики кластерообразования в полярных растворах фуллерена, учитывающее влияние процессов образования комплексов фуллерен-растворитель. Рассмотрены две модели для описания данного эффекта: модель ограниченного роста и двухступенчатая модель кластерообразования. Составлены системы кинетических уравнений, отвечающие предложенным моделям, и получены их решения в виде эволюции функции распределения кластеров по размерам на определенном временном интервале.

Разработан метод оценки стационарных функций распределения, отвечающих экспериментальным данным. Получены полидисперсные распределения агрегатов в диапазоне размеров 20-200 нм, что соответствует экспериментальным данным динамического светорассеяния. Выполнено моделирование данных малоуглового рассеяния нейтронов по полученным профилям распределения агрегатов C_{60} по размерам для разных моментов времени и параметров моделей.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ МЕТОДОМ УФ-ВИД СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

В настоящей главе приведены исследования кинетика растворения фуллерена в растворителях различной полярности. В первой части главы представлено измерение кинетики растворения в двух характерных слабополярных растворителях, бензоле и толуоле. При различных условиях приготовления. Далее исследована и описана с помощью предложенной модели температурная зависимость коэффициентов комплексобразования и растворения в полярном растворе C_{60}/N -метилпирролидон для разных скоростей перемешивания. Результаты этой главы опубликованы в статьях [93], [94].

3.1. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

В первой главе диссертации уже приведены исследования поглощения ультрафиолетового (УФ) и видимого (Вид) света для растворов фуллерена [95], [86], [82]. С помощью этого метода может быть получена информация об электронных переходах, определена концентрация сольватированных молекул, измерена кинетика растворов, молярные коэффициенты поглощения света и т.п. Как правило, это делается по УФ-Вид спектрам с помощью закона Бугера-Ламберта-Бера. В результате появляется возможность исследования и теоретического описания различных кинетических эффектов, специфических для данного раствора.

Для фуллерена C_{60} в ультрафиолетовой области (250-400 нм) наблюдаются две интенсивные полосы, соответствующие разрешенным по симметрии электронным переходам. В этом диапазоне проявляется большая чувствительность спектров к температуре в некоторых низкополярных растворителях [23], [96]. Таким образом, возможно определение температурных зависимостей и кинетики растворения из измерений в этом диапазоне длин волн. Также, имеется относительно сильная полоса в видимой области (420-540 нм) с максимумом при $\lambda=450$ нм. Эту полосу связывают с межмолекулярным переносом электрона с одной молекулы фуллерена на другую, соседнюю молекулу C_{60} [97].

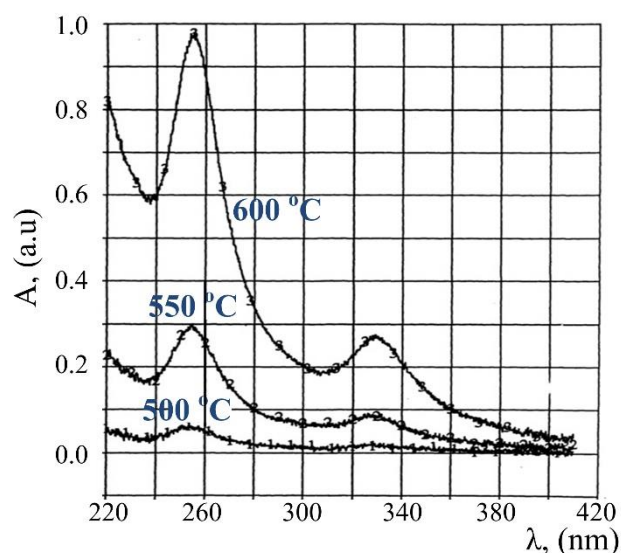


Рис. 3.1. Спектр поглощения фуллерена C_{60} в газовой фазе при разных температурах в диапазоне 500-600 С [98].

Поглощение при $\lambda=540-620$ нм (2.2-2.0 эВ) имеет незначительную интенсивность и относится к запрещенному по симметрии переходу $h_u \rightarrow t_{1u}$ [99]. Проявление этого запрещенного перехода в жидкой и в твердой фазах исследователи связывают с отклонением молекул C_{60} от симметрии I_h . Край поглощения фуллерена в оптических спектрах находится в области 1.95-1.75 эВ, что соответствует длинам волн 640-700 нм [100].

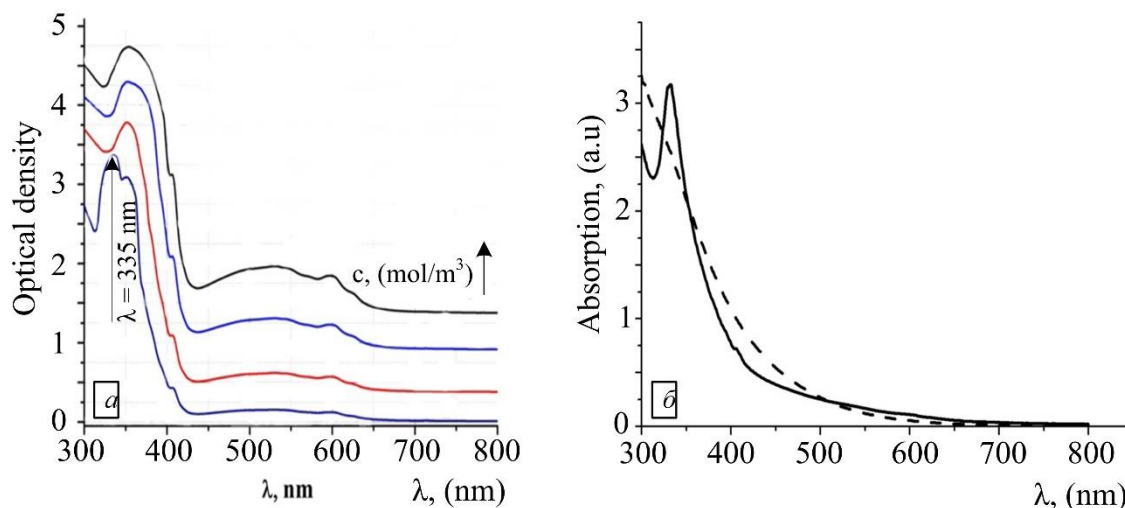


Рис. 3.2. Спектр поглощения фуллерена C_{60} в растворах: а – толуол [95], б – растворитель НМП [86].

Например, для слабополярных растворов (таких как C_{60} /толуол) различной концентрации (Рис. 3.2а) наблюдается шесть характерных полос поглощения с максимумами при $\lambda=335$ нм (соответствует разрешенному переходу $1^1A_g-3^1T_{1u}$), $\lambda=351$ нм

($9^1T_{1g} - 18^1T_{1u}$), $\lambda=407$ нм ($1^1A_g-1^1T_{1u}$), $\lambda=534$ нм ($S_1 \rightarrow S_3$) и $\lambda=625$ нм ($h_u \rightarrow t_{1u} + T_u$). Характер первых двух взаимно конкурирующих оптических полос поглощения с максимумами в длинах волн 335 нм и 351 нм связан с процессами межмолекулярного диполь-дипольного $\pi \sim \pi^*$ взаимодействия “фуллерен – толуол” и “фуллерен – фуллерен”, соответственно [95].

Во всех перечисленных случаях форма и характер спектра поглощения не зависят от температуры, концентрации и времени. Поэтому простым образом можно определить коэффициенты экстинкции для выбранных длин волн и в последствии определять по ним концентрацию раствора.

Однако для некоторых типов растворителей фуллерена наблюдаются другие интересные явления, а именно так называемые временные сольватохромные эффекты, то есть зависимость характера спектра и коэффициентов экстинкции от времени. В особенности данное явление характерно для азот-содержащих растворителей C_{60} , таких как пиридин, НМП и т.д. В рамках этого явления, изначально хорошо обозначенный пик при $\lambda=330$ нм со временем исчезает. Данное явление связано с образованием комплексов между макромолекулами фуллерена и молекулами растворителя (Рис 3.3). Кроме того, как показывает опыт, данные комплексы достаточно стабильны и также сопровождаются процессом роста крупных кластеров фуллерена [86].

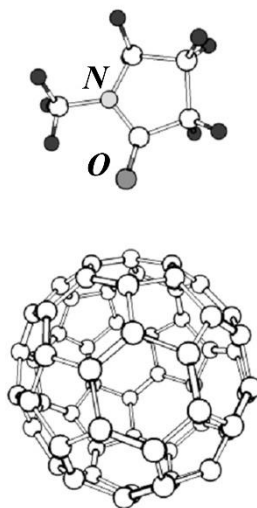


Рис. 3.3. Равновесная структура комплекса C_{60} -NMP [101].

Предложенные в предыдущей главе диссертации модели для описания кинетики агрегации в растворах фуллерена содержат как параметры не только вероятности роста кластеров, но и кинетические коэффициенты растворения, комплексообразования для

рассматриваемых систем. При чем, если для вероятностей $\omega^{\pm}$ записаны общие выражения для расчета их значений (как правило, необходимо знать критическую концентрацию и коэффициенты диффузии), то скорости растворения и комплексообразования необходимо определять «извне теории», из экспериментальных данных. Таким образом, для развития численного описания кинетики агрегации в исследуемых растворах важным становится определение данных коэффициентов. Решению данной задачи были посвящены исследования, представленные в разделах 3.2 и 3.3.

В работе, выполненной в рамках настоящей диссертации, методом УФ-Вид спектrophотометрии исследована кинетика растворения и комплексообразования фуллерена C_{60} в растворителях разной полярности включая бензол (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 2.27$), толуол ($\epsilon = 2.38$), и N-метилпирролидон (НМП) ($\epsilon = 32$) при различных концентрациях раствора, условиях приготовления и температуре.

3.2. АППАРАТУРА, ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Для измерения и приготовления образцов в настоящей работе использовались следующие приборы:

1. Спектрофотометр NanoPhotometer P-360

(IMPLEN, Германия) предназначен для определения спектра поглощения препарата в диапазоне длин волн 190 - 1100 нм (в режиме сканирования 200 - 950 нм). Подходит для анализа образцов сверхмалых (от 0,3 мкл) и стандартных объемов (в 10 мм кювете). Оснащен встроенными



вортексом (2,800 об/мин; для пробирок до 2 мл) и принтером [102]. Для измерений на спектрофотометре в данной работе использовались кюветы Helma толщиной 1 мм.

2. Мешалка магнитная с подогревом IKA “RCT basic”. Магнитная мешалка с подогревом RCT basic (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Германия) может одновременно нагревать (диапазон температур 0 - 300°C) и перемешать образец с помощью магнитных элементов в диапазоне скоростей 0 – 1100 об/мин. Точность установки 10 ± 1 К и точность контроля датчиком 1 ± 1 К. Допустимая температура окружающей среды - 5-40°C, и влажность воздуха - 80%. Размер плитки - Ø135 мм. Максимальная загрузка - 25 кг

(<http://www.tehno.com/product.phtml?uid=B00120033613>). В экспериментах мешалка использовалась для приготовления образцов объемом 5 мл.

3. Ультразвуковая ванночка BRANSON 3210.

Ультразвуковая ванночка BRANSON 3210 имеют частоту 40 кГц и цифровое управление, а также тепла и таймер очистителей, точность показаний температуры составляет $\pm 4^{\circ}\text{C}$. Указывает на возможность текущую температуру раствора (10 - 75°C , $\pm 4^{\circ}\text{C}$) и бака (01 - 69°C). Можно установите ультразвуковой время (01 - 99 мин, 60 мин. по умолчанию) и время Дега (01 - 99 мин, 5 мин. по умолчанию). Оптимальным напряжением для всех очистителей является 60 Гц.



3.2.1. Материалы и методы

Для исследования кинетики растворения и комплексообразования использовались: фуллерен C_{60} (чистота $>99.5\%$, фирма «НеоТекПродакт», Санкт-Петербург), толуол (чистота $>99.8\%$, фирма «SigmaAldrich»), бензол (чистота $>97\%$, фирма «ЭКОС»), и НМП (чистота $>99.5\%$, фирма «Merck»).

3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА В СЛАБОПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В настоящем разделе представлено описание выполненных исследований методом УФ-Вид спектроскопии кинетики растворения фуллерена C_{60} в толуоле и бензоле при разной температуре и условиях приготовления. Очевидно, что для разных методов приготовления, растворение фуллерена происходит с разной скоростью, что соответственно сказывается на скорости поступления в раствор молекул C_{60} . Информация о законе растворения фуллерена, зависимости скорости растворения от текущей концентрации раствора, температуры и других параметров позволит исключить эту информацию из УФ-Вид. Для исследований были выбраны два характерных слабополярных растворителя C_{60} , для которых, как известно из предыдущих работ, УФ-Вид спектр раствора любой концентрации является типичным «молекулярным» спектром, для нескольких пиков поглощения подтверждено выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера. Для серии ненасыщенных и насыщенных растворов $\text{C}_{60}/\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{C}_{60}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ при разных температурах и скоростях перешивания определена кинетика изменения

концентрации раствора. Показано, что растворение хорошо описывается формулой Нойеса-Уитни и определены параметры закона растворения.

Растворимости фуллерена в толуоле и бензоле равны 2.8 мг/мл, 1.7 мг/мл соответственно [103], [47]. Для экспериментов при комнатной температуре с помощью магнитной мешалки готовились насыщенные растворы C_{60} в указанных растворителях, а также растворы, с концентрациями близким к насыщенной, и разбавленные растворы. Перечень приготовленных образцов представлен в таблице 3.1. Дополнительно, было приготовлено и исследовано несколько ненасыщенных растворов C_{60} в бензоле при разных температурах (15°, 25° и 45°C, концентрации 0.12, 0.1 и 0.13 мг/мл соответственно). В таблице 3.1 приняты следующие обозначения условий приготовления:

- N – нормальные условия (комнатная температура, без перемешивания);
- S1, S3, S6 – образцы при комнатной температуре, приготовленные с перемешиванием, скорость перемешивания увеличивается от S1 (~50 об/мин) к S6 (~500 об/мин);
- T – образцы, приготовленные без перемешивания при заданной температуре.

При растворении с перемешиванием готовился избыточный объем раствора, из которого в заданный временной интервал забирался малый объем (менее 5%) для измерений и впоследствии возвращался в раствор. В другой части экспериментов, с ненасыщенными растворами без перемешивания, растворение проходило непосредственно в кварцевой кювете.

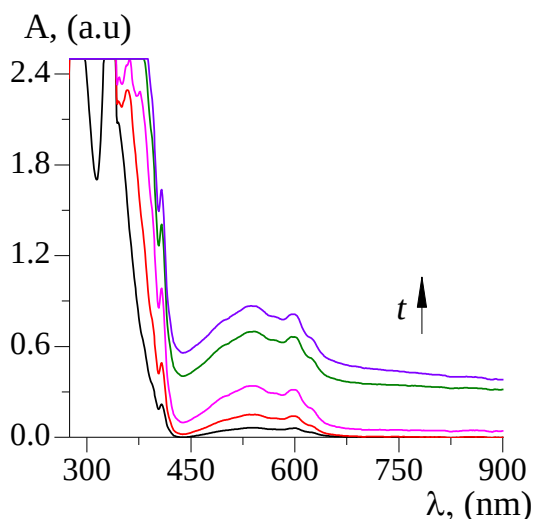


Рис. 3.4. Спектр поглощение насыщенного раствора C_{60}/C_6H_6

Таблица 3.1. Список приготовленных для УФ-Вид измерений растворов C_{60} .

Раствор	c, мг/мл	Условия	S, мг/мл	C, 10^{-4} сек $^{-1}$
$C_{60}/C_6H_5CH_3$	0.15	N	0.173±0.005	3.8±1.3
	0.95	N	0.583±0.009	0.96±0.08
	2.90	N	2.10±0.05	0.0359±0.0016
	0.19	S1	0.170±0.005	9.1±1.7
	1.04	S1	0.90±0.04	2.2±0.4
	2.97	S1	2.23±0.09	1.57±0.23
	2.95	S3	2.29±0.05	3.02±0.28
C_{60}/C_6H_6	2.38	N	2.38	0.0327±0.0022
	2.22	S3	2.22	0.42±0.04
	2.38	S6	2.35±0.12	1.15±0.23
	0.12	T=15°C	0.008±0.002	17.5±1.0
	0.11	T=25°C	0.020±0.009	19.4±1.8
	0.13	T=35°C	0.013±0.004	19.7±1.4

В УФ-Вид спектрах слабополярных растворов фуллерена в бензоле и толуоле присутствуют типичные пики поглощения, при $\lambda \approx 274, 335, 408$ нм и $\lambda \approx 280, 335, 408$ нм, соответственно (рис. 3.5). Первые два пика поглощения насыщенного раствора C_{60}/C_6H_6 быстро превышают максимально регистрируемые значения используемого спектрофотометра (Рис.3.4). Поэтому при УФ-Вид измерениях для определения концентрации растворов C_{60}/C_6H_6 и $C_{60}/C_6H_5CH_3$ использовался пик поглощения $\lambda=408$ нм. Выполнение закона Бугера-Ламберта-Бэра для слабополярных растворов C_{60} проверялось в работах [82], [104], где также были определены соответствующие коэффициенты экстинкции для некоторых жидкостей.

Используя эти результаты, получена эволюция концентрации растворов C_{60} в толуоле и бензоле для разных температур и скоростей перемешивания. Для анализа кинетики растворения было использовано простое уравнение Нойеса и Уитни в форме [105]:

$$\frac{dx}{dt} = C(S - x), \quad (3.1)$$

где x – текущая концентрация раствора, S – концентрация насыщения или максимальная концентрация раствора (если нет избытка фуллерена), C – константа растворения.

В данном случае не было необходимости использовать более сложную модель, например уравнение Нойеса-Нернста или другие, поскольку целью работы являлась оценка характера кинетики растворения фуллерена и общих зависимостей от концентрации, скорости перемешивания и температуры. Параметры уравнения (3.1) определялись для каждого образца и приведены в таблице 3.1.

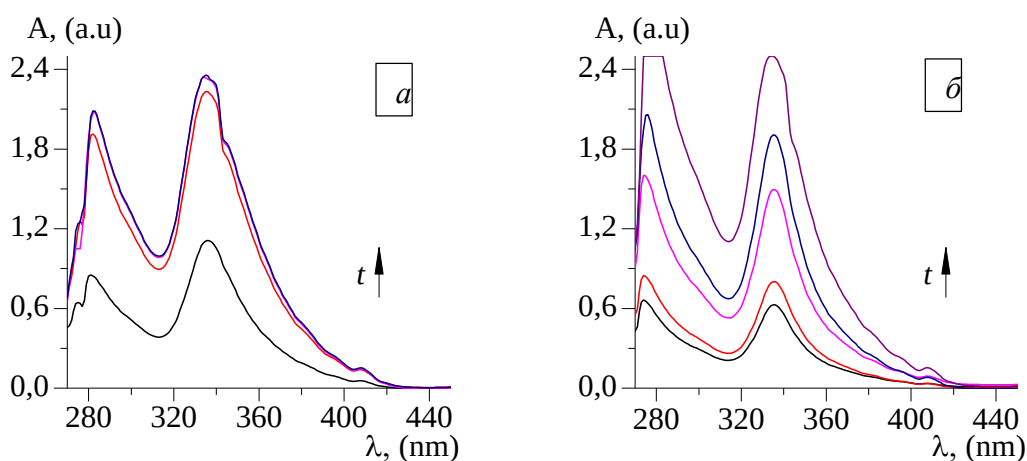


Рис. 3.5. Изменение УФ-Вид спектров слабополярных растворов фуллерена C_{60} в толуоле (а) и бензоле (б) со временем [93].

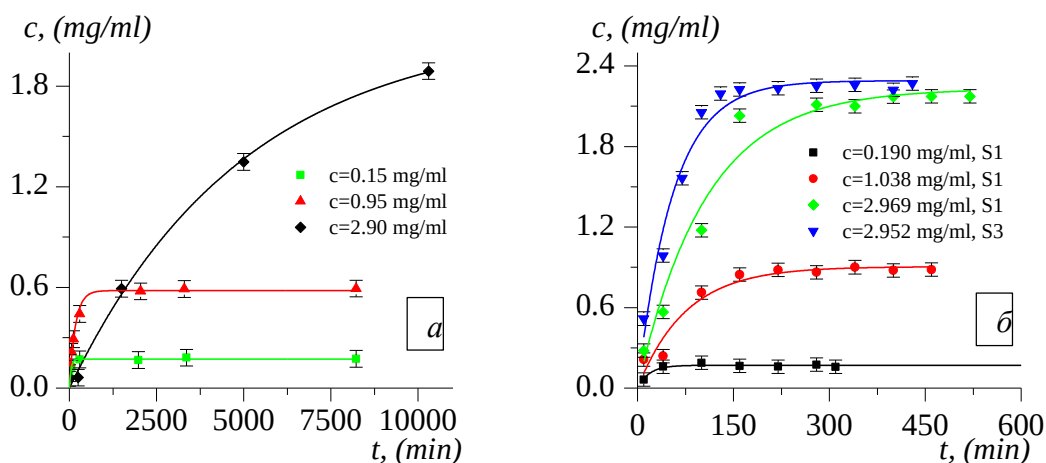


Рис. 3.6. Кинетика изменения концентрации раствора $C_{60}/C_6H_5CH_3$ при равновесных условиях приготовления (а) и при перемешивании с различной скоростью (б). Символы на рисунках соответствуют экспериментальным измерениям, кривые – аппроксимация данных по уравнению Нойеса и Уитни [93].

Кинетика роста концентрации раствора C_{60} в толуоле при растворении представлена на рис. 3.6. Равновесное растворение (рис. 3.6а) протекает медленно, достижение концентрации насыщения не наблюдалось по истечении 7 дней измерений. В то же время, для ненасыщенных растворов получены значительно более высокие скорости растворения, сопоставимые с исследованиями кинетики растворения при перемешивании. Для выяснения причины медленного растворения насыщенного раствора необходимы дополнительные измерения, однако следует отметить, что данный результат не расходится с ранее опубликованными данными [103], [82], [104], [106]. Растворение фуллерена в толуоле при перемешивании происходит достаточно быстро, выход на максимальную концентрацию наблюдается по прошествии нескольких часов (рис. 3.4б). Следует отметить, что полученная оценка концентрации насыщения, 2.2 мг/мл, соответствует результатам работы [82], и ниже, чем приведенные в первоначальных таблицах растворимости фуллерена [103], [47], [104]. Для насыщенных образцов видно значительное увеличение скорости растворения при увеличении скорости перемешивания раствора (см. табл. 3.1).

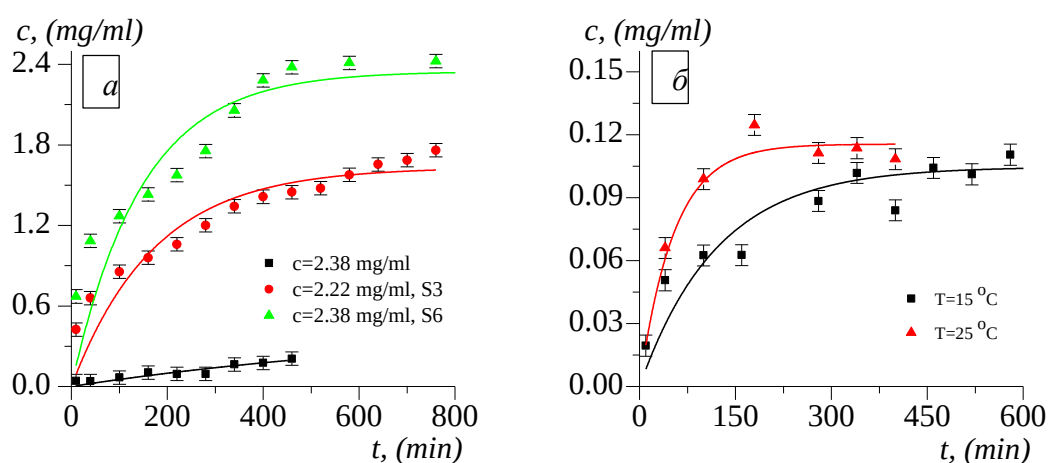


Рис. 3.7. Кинетика изменения концентрации раствора C_{60}/C_6H_6 при равновесных условиях приготовления, при перемешивании с различной скоростью (а) и при равновесном растворении растворов разной температуры (б). Символы на рисунках соответствуют экспериментальным измерениям, кривые – аппроксимация данных по уравнению Нойеса и Уитни [93].

Кинетика растворения фуллерена в бензоле представлена на рис. 3.7. Аналогично раствору C_{60} /толуол, равновесное растворение протекает медленно (рис. 3.7а), перемешивание значительно ускоряет процесс. Для двух образцов (N и S3) концентрация взята по взвешиванию, поскольку величина, определяемая по экспериментальным точкам, содержит большую ошибку. Концентрации насыщения в обоих растворах примерно равны, что позволяет сравнить константы растворения и сделать вывод, что при

одинаковой скорости перемешивания растворение в толуоле происходит быстрее. На Рис. 3.7б представлены кривые растворения для раствора C_{60}/C_6H_6 при разных температурах. Для трех разных температур получены сопоставимые константы растворения для слабых растворов фуллерена. Вместе с тем, интересным представляется эксперимент по оценке скорости растворения насыщенных растворов фуллерена в слабополярных системах.

Полученные данные важны не только как коэффициенты растворения фуллерена в слабополярных растворах, но и в перспективе исследования и описания кинетических процессов в полярных растворах фуллерена. Действительно, если предположить, что кинетика растворения протекает аналогичным образом, то полученные константы и зависимости от скорости перемешивания и температуры можно использовать в дальнейшем для этих работ.

3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ C_{60}/NMP

Из предыдущих исследований известно, что устойчивые характеристические пики поглощения (например, при $\lambda \sim 330$ нм), исчезают для растворов C_{60}/NMP , вследствие образования комплексов между молекулами фуллерена и молекулами растворителя [86]. Этот факт не позволяет непосредственно измерить кинетику растворения в C_{60}/NMP методами спектрофотометрии. В данном разделе представлены полученные в рамках диссертационной работы новые результаты по измерению и теоретическому анализу кинетики эволюции УФ-Вид спектров полярных растворов C_{60}/NMP в ходе растворения и комплексообразования.

Растворимость фуллерена C_{60} в NMP составляет 0.89 мг/мл [104]. Эксперименты по измерению спектра поглощения выполнены в диапазоне длин волн в 200-950 нм с помощью кварцевых кювет толщиной 1 мм. Изначально, были приготовлены образцы различных концентраций при комнатной температуре. Для этого случая, не удалось определить эволюция пики из-за ограниченных возможностей инструмента и нестабильного наблюдения пика на 330 нм (Рис.3.8). В ходе измерений была определена оптимальная концентрация для предстоящих экспериментов, составляющая 0.3 мг/мл для метода УФ-Вид. В качестве условий приготовления были выбраны четыре различные скорости перемешивания (0, 100, 200 и 400 об/мин), и использовались различные температуры (комнатная температура ($\sim 25^\circ C$), 50, 60, 75 и $100^\circ C$).

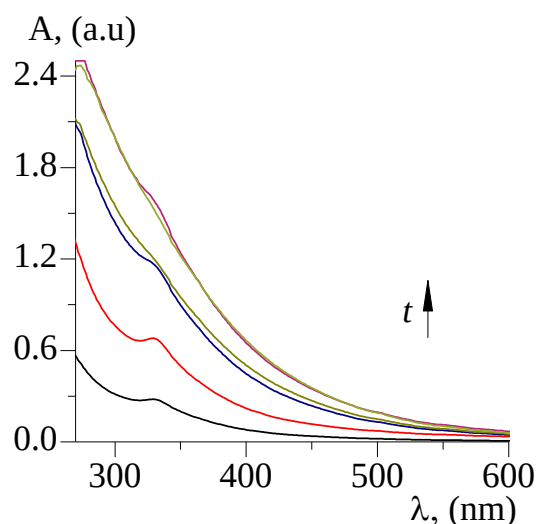


Рис.3.8. Спектр поглощения C_{60}/NMP ($c=0.47$ мг/мл) при комнатной температуре [93]

Влияние эффекта образования комплексов в C_{60}/NMP на характер светопоглощения, и на УФ-Вид спектры не позволяет напрямую применить закон Бугера-Ламберта-Бера для оценки кинетических кривых концентрации. Таким образом, для извлечения кинетических параметров из спектрофотометрических экспериментов, необходимо разработать и применить некоторый новый метод учета этих явлений при анализе спектра.

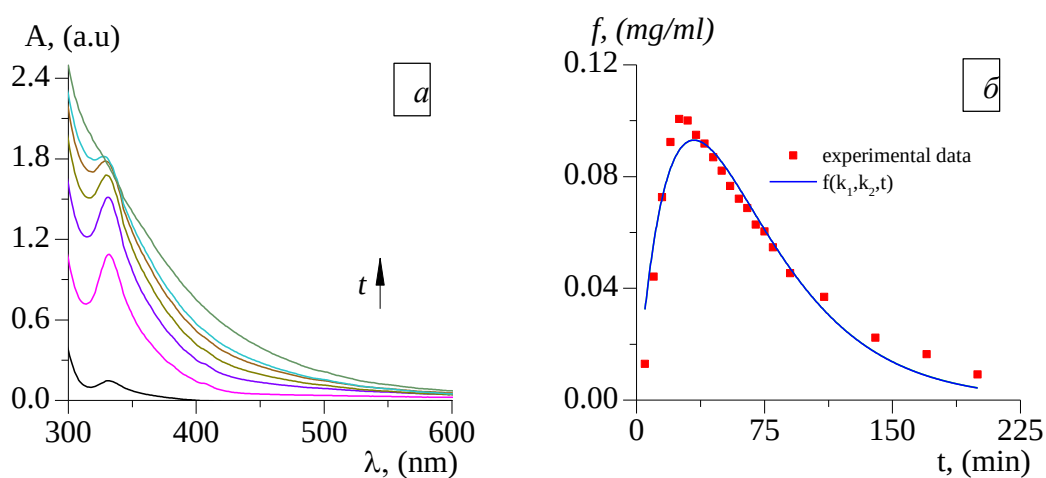


Рис. 3.9. - Спектры поглощения C_{60}/NMP для 400 об/мин при комнатной температуре со временем, б - кривая подгонка для эволюции пика максимума C_{60}/NMP при 400 об/мин при комнатной температуре со временем [94].

Типичная эволюция УФ-Вид спектров раствора C_{60}/NMP представлена на рис. 6а для следующих условий: комнатная температура и перемешивание со скоростью 400 об/мин. Для извлечения кинетических констант из измерений мы предполагаем, что растворение фуллерена определяется уравнением Нойеса-Уитни (скорости растворения k_1), а также о том, что образование комплекса протекает параллельно с растворением

(скорость реакции k_2). Таким образом, можно составить следующую систему кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dc(t)}{dt} = k_1(C_s - c(t)) \\ \frac{dy(t)}{dt} = k_2(c(t) - y(t)) \end{cases}, \quad (3.2)$$

здесь $c(t)$ является концентрацией “свободных” молекул фуллерена в растворе (те, которые еще не сформировали комплексы), $y(t)$ – это концентрация комплексов C_{60} -НМП в системе, C_s – это концентрация насыщения или имеющаяся концентрация C_{60} , если раствор является ненасыщенным. Для моделирования эксперимента, где начальный этап представляет собой добавление фуллерена к жидкости НМП, начальные условия для уравнений (3.2) должны иметь форму: $c(0)=y(0)=0$.

С заданными начальными условиям можно аналитически получить решения уравнений (3.2). Эти решения следующие:

$$\begin{aligned} c(t) &= e^{(-k_1 t)}(-1 + e^{(k_1 t)})C_s, \\ y(t) &= \frac{(k_1 - k_1 e^{(-k_2 t)} + k_2(-1 + e^{(-k_1 t)}))C_s}{(k_1 - k_2)} \end{aligned} \quad (3.3)$$

На рис. 3.9а можно видеть, что после того, как все молекулы фуллерена образуют комплексы с НМП в растворе, УФ-Вид спектр представляет собой монотонно убывающую кривую. Наблюдаемый пик при ~ 330 нм соответствует концентрации “свободных” молекул C_{60} . Таким образом, высота этих пиков в любой момент времени пропорциональна величине $(\varepsilon_1 c(t) - \varepsilon_2 y(t))$, где ε_1 и ε_2 являются коэффициентами поглощения для “свободных” молекул и комплексов, соответственно. Значения этих коэффициентов не известны, и для настоящего моделирования, мы предполагаем, что они будут иметь одинаковый порядок. Это предположение позволяет связать высоту пика при ~ 330 нм над монотонно убывающей кривой в УФ-Вид спектров с концентрацией “свободных” молекул C_{60} , равной $(c(t)-y(t))$.

На рис. 3.6б представлена типичная эволюция высоты соответствующих пиков при температурах $T = 25$ °C и скорости перемешивания $V_s = 400$ об/мин. Коэффициент поглощения нормировано на соответствующие концентрации раствора, таким образом, оно отражает разность $(c(t)-y(t))$. Эта величина может быть получена непосредственно из уравнений (3.2):

$$c(t) - y(t) = f(k_1, k_2, t) = \frac{C_s k_1 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1} \quad (3.4)$$

Качество подгонки экспериментальных данных, представленных на рис. 3.9б, отражает применимость предложенного метода. Полученное выражение использовалось для подгонки различных экспериментальных кривых для получения значений k_1 и k_2 для различных температур и скоростей перемешивание.

Экспериментальные измерения спектров поглощения были выполнены для разных образцов. При измерениях, количество взятого раствора было достаточно мало, чтобы оказывать влияния на кинетику растворения основного образца. Измерения проводились через 5, 10, 15, 20, 30, и т.д. минут после добавления фуллеритовой сажи в растворитель. При высоких температурах, особенно при $T = 100$ °C максимум зависимости $f(k_1, k_2, t)$, достигался в период до 5 минут, соответственно был измерен лишь «хвост» эволюции зависимости, и качество подгонки сильно снижалось. Можно проверить, при каких условиях существует пик в зависимости $f(k_1, k_2, t)$ Эта величина может быть получена из формулы (3.4). Максимум $f(k_1, k_2, t)$ имеет место в точке:

$$t_{\max} = \frac{\log(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (3.5)$$

то есть должен существовать при любых значениях констант скоростей, для которых выполняется условие $k_1 > k_2$.

Из проведенных измерений можно сделать вывод, что типичный характер кинетики растворения, сопровождающейся комплексобразованием, происходит при любой температуре до 100 °C и перемешивании со скоростью до 400 об/мин. Тем не менее, для уверенных оценок k_1 и k_2 в различных точках этого диапазона, потребуется ряд воспроизводимых результатов измерений. На рисунках 3.10 и 3.11 представлены некоторые из полученных результатов.

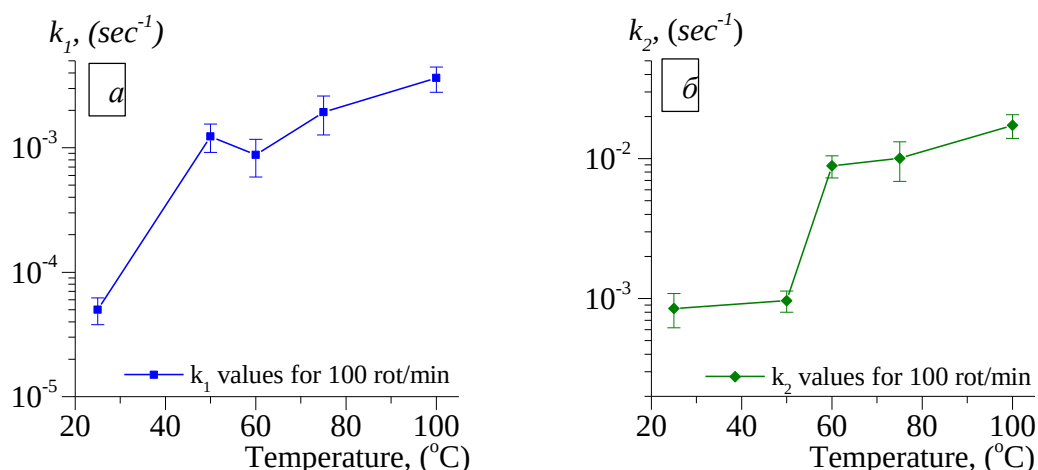


Рис. 3.10. Температурные зависимости коэффициента скорости растворения k_1 (а), и скорости комплексообразования k_2 (б) при скорости перемешивания равной 100 об/мин для раствора C_{60}/NMP [94].

На рис. 3.10 представлены типичные температурные зависимости констант скоростей, полученных с помощью уравнений (3.2), из экспериментальных данных ($V_s = 100$ об/мин). Наблюдается ожидаемый рост значений k_1 и k_2 с температурой. Зависимость носит характер закона Аррениуса в пределах экспериментальной ошибки.

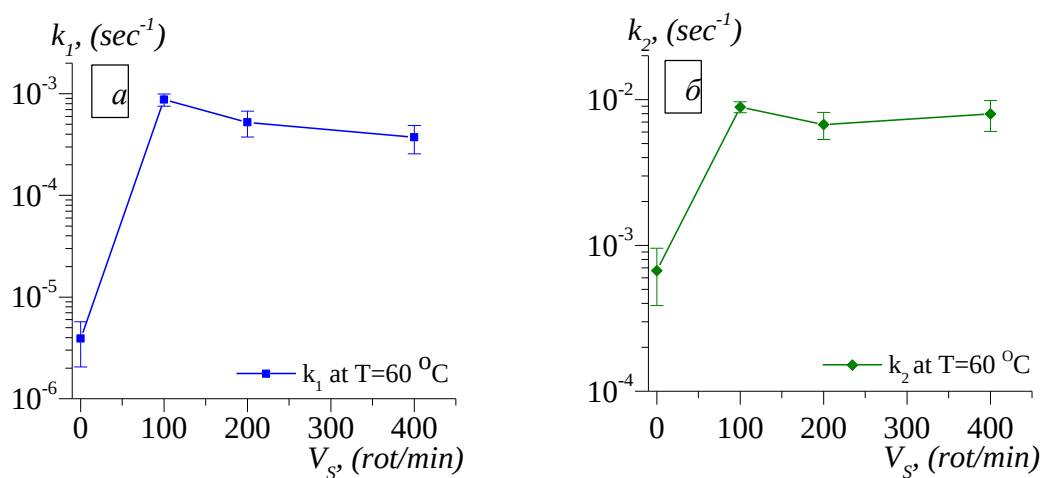


Рис. 3.11. Зависимости констант скорости растворения k_1 (а), и скорости образования комплексов k_2 (б) от скорости перемешивания при $T = 50$ °C для раствора C_{60}/NMP [94].

Зависимости полученных коэффициентов от скорости перемешивания представлены на рис. 3.11. Из рисунков видно, что при отсутствии перемешивания раствора, фуллерены растворяются и образуют комплексы гораздо медленнее (разница коэффициентов в один и более порядков). При скорости перемешивания $V_s \geq 100$ об/мин, значения k_1 и k_2 увеличиваются по порядку величины. Также, качественно, мы получаем из экспериментов и моделирования, что при превышении значения V_s в 100 об/мин, характер растворения и комплексообразования не сильно меняется.

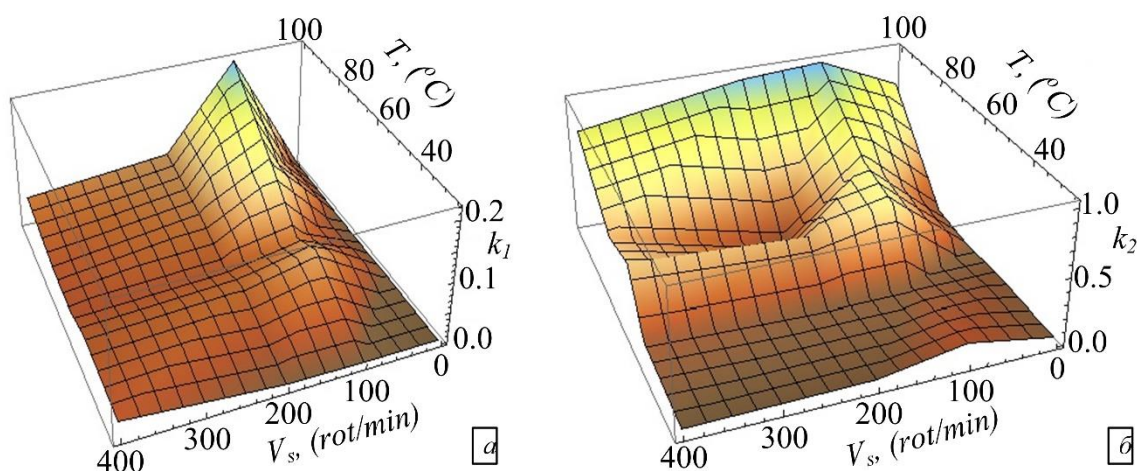


Рис. 3.12. Зависимости константа скорости растворения k_1 (а), и скорость образования комплекса k_2 (б) от скорости вращения и температуры для C_{60} /NMP раствора.

Полученные значения k_1 и k_2 могут быть использованы в дальнейшем для моделировании роста кластеров в растворе C_{60} /NMP и аналогичных полярных растворителях фуллерена. Также, полученные значения должны быть в дальнейшей использованы для развития данных моделей и их апробации для прямого описания экспериментальных данных по малоугловому рассеянию нейтронов, динамическому светорассеянию. Итак, получены приближенные значения для образцов, приготовленных перемешиванием: $k_1 \sim (0.50 \pm 0.15) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$, $k_2 \sim (1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ при комнатной температуре, $k_1 \sim (0.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, $k_2 \sim (0.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ при более высоких температурах. Данные значения следует использовать для дальнейшего теоретического моделирования.

ВЫВОДЫ

Методом спектрофотометрии исследована кинетика растворения фуллерена C_{60} в слабополярных растворах – бензоле (C_6H_6), толуоле ($C_6H_5CH_3$) различных концентраций в диапазоне температур 15 – 35 °С и при различных скоростях перемешивания. Определены зависимости скорости растворения от скорости перемешивания раствора и температуры.

Методом спектрофотометрии исследована кинетика растворения и комплексообразования C_{60} в полярном ($\epsilon = 32.2$) растворителе N-метил-2-пирролидон (NMP). Предложен метод определения кинетических коэффициентов по эволюции коэффициента поглощения при $\lambda=330$ нм. Получена диаграмма зависимостей скоростей растворения и образования комплексов от скорости перемешивания раствора и температуры.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНОВ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

В настоящей главе диссертации представлены результаты исследования слабополярных и полярных растворов фуллерена методом малоуглового рассеяния нейтронов. Вначале изложены основные принципы малоуглового рассеяния нейтронов, некоторые актуальные приближения, методы обработки экспериментальных данных. Далее представлен обзор выполненных ранее исследований структуры частиц в растворах фуллерена C_{60} в сероуглероде (CS_2). В основной части главы представлены результаты экспериментального исследования растворов фуллеренов C_{70} в CS_2 и C_{60} в N-метилпирролидоне (NMP), выполнена обработка и проведен анализ полученных данных, представлено их сравнение с данными моделирования методом молекулярной динамики, а также сравнение с результатами предыдущих экспериментальных работ. Результаты этой главы опубликованы в статье [107].

4.1. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Рентгеноструктурный анализ, являясь бесспорно хорошим методом исследований, не способен решить несколько задач. К ним относится определение магнитной структуры вещества, определение распределения легких атомов на фоне тяжелых элементов, анализ изотопной структуры материала. В настоящее время, такие проблемы эффективно решаются с помощью метода малоуглового рассеяния тепловых нейтронов. Малоугловым называется упругое рассеяние на неоднородностях вещества, размеры которых существенно превышают длину волны излучения. Этот метод эффективно используется для исследований в области физики конденсированных сред. В большинстве исследовательских реакторов, нейтронные пучки из источника попадают в замедлитель (обычно водяной), и теряют свою энергию. Энергия нейтронов становятся равной $0.5 - 5 \cdot 10^{-3}$ эВ ($\lambda \sim 0.41 - 4.05$ Å), в зависимости от свойств замедлителя [108].



Рис 4.1. Сравнение характерных размеров исследуемых объектов и методы исследования конденсированных сред [108].

Для исследований, как правило, применяются нейтроны с длинами волн в интервале 1-10 Å. Межатомные расстояния в конденсированной фазе вещества имеют такой же порядок величины, поэтому для исследования надатомной структуры достаточно регистрировать дифракционную картину в области малых углов рассеяния. Отсюда и сам метод исследований получил название «малоуглового». Важнейшей особенностью метода малоуглового рассеяния является возможность анализа внутренней структуры разупорядоченных систем, и зачастую его применение - единственный способ получения прямой структурной информации о системах с хаотическим расположением неоднородностей плотности коллоидного размера (порядка 10^{-7} - 10^{-4} см).

В 50-х годах прошлого столетия, в работах Г. Порода, П. Дебая и О. Кратки были развиты основные принципы и подходы, лежащие в основе метода. Новый этап развития малоуглового рассеяния начался в конце 60-х годов и продолжается до сих пор. Этот этап характеризуется принципиально новыми возможностями как в эксперименте (мощные нейтронные пучки, синхротронное излучение, координатные детекторы), так и в методах структурной интерпретации (вариация контраста и изоморфные замещения, прямые методы, анализ характеристических функций) [109].

ПРИНЦИПЫ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

В настоящем разделе представлены принципы метода МУРН, а также основные приближения, используемые при обработке данных. Для эксперимента при малых углах рассеяния, информация о структуре, форме и свойствах изучаемых объектов получается из анализа интенсивности или амплитуды падающих и рассеянных пучков. Если

падающую волну можно рассматривать как плоскую, то рассеянная волна будет сферической [109]:

$$A_0 e^{ik_0 r} + \frac{A_0 b}{|r|} e^{ikr} \quad (4.1)$$

Где k_0 , A_0 и k , $\frac{A_0 b}{|r|}$ - волновой вектор и амплитуды падения и рассеянных лучей, соответственно. Модуль волнового вектора выражается через длину волны λ :

$$|k_0| = |k| = 2\pi / \lambda \quad (4.2)$$

Как правило, рассеяние происходит на многих центрах. В этом случае вводится понятие пространственного распределения плотности когерентной амплитуды рассеяния $\rho(\vec{r}) = \bar{b} \times N_a(\vec{r})$, где $\bar{b}$ - средняя когерентная амплитуда рассеяния нейтронов для частицы (или растворителя), а $N_a(\vec{r})$ - распределение атомной плотности в частице (или растворителе). В этом случае, амплитуда рассеяния выражается следующим образом:

$$A(q) = \int \rho(r) e^{2\pi i q r} dr \quad (4.3)$$

где $\rho(r)$, q - есть распределение плотности длины рассеяния рассеивающих центров и, соответственно, вектор рассеяния. Квадрат модуля амплитуды рассеяния волны пропорционален интенсивности рассеяния волн и равен дифференциальному сечению рассеяния:

$$I(q) \sim \frac{d\sigma}{d\Omega} = |A(q)|^2 = \left| \int \rho(r) e^{2\pi i q r} dr \right|^2 \quad (4.4)$$

Основная цель эксперимента при малых углах рассеяния состоит в определении $\rho(r)$ по измеренной интенсивности $I(q)$. С математической точки зрения, эта задача является некорректной, и возможность ее решения зависит от многих факторов. Поэтому, в настоящее время существует набор упрощенных подходов к решению данной задачи.

Если плотность рассеяния для объекта изотропна, то можно усреднить сечение рассеяния по всем возможным пространственным ориентациям частиц относительно вектора рассеяния q и получить сечение рассеяния в следующем виде:

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = \int_{V_1} \int_{V_2} \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{\sin q r_{1,2}}{q r_{1,2}} dr_1 dr_2 \quad (4.5)$$

Данное выражение называется формулой Дебая. Из этого уравнения можно получить несколько важных свойств малоуглового рассеяния. Так, при $qr_{1,2} \ll 1$, интенсивность пропорциональна $\rho^2 V^2$ и, следовательно, интенсивность рассеяния не зависит от формы исследуемых частиц; при $qr_{1,2} \approx 1$, интенсивность определяется формой и структурой частиц. При $qr_{1,2} \gg 1$, возникает чувствительность к деталям внутренней структуры частицы, но осциллирующий характер $(\sin x)/x$ приводит к быстрому затуханию интенсивности с ростом q , в общем случае пропорционально $\sim 1/(qr)^4$. Наиболее высокая интенсивность рассеяния наблюдается в области $qr \leq 1$, которая и есть область исследования метода МУРН.

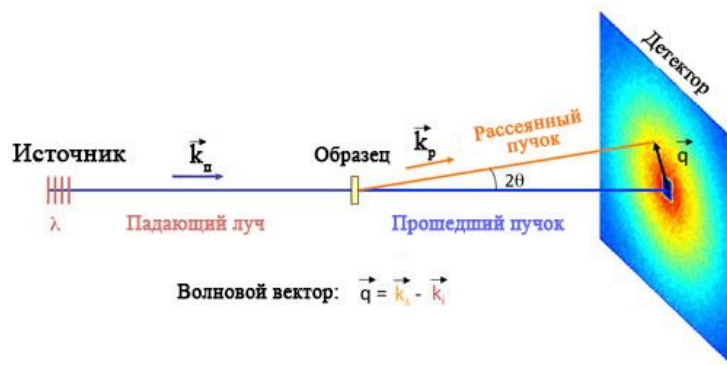


Рис.4.2. Принципиальная схема метода малоуглового рассеяния [110].

Одним из важных параметров при малоугловом рассеянии нейтронов является так называемый контраст. Он определяется различием плотности длины рассеяния между изучаемым объектом и средой («матрицей»):

$$\Delta\rho = \langle \rho(\vec{r}) - \rho_s \rangle = \frac{1}{V} \int (\rho(\vec{r}) - \rho_s) d\vec{r} = \bar{\rho} - \rho_s \quad (4.6)$$

При «хорошем» (высоком) контрасте с помощью метода малоуглового рассеяния мы можем получить качественную информацию об исследуемых частицах. Соответственно, при «слабом» контрасте, метод будет неэффективен.

Приближение однородной частицы

Для получения приближения однородной частицы, средняя плотность рассеяния принимается в упрощенном виде: $\rho(r) = \text{const} = \bar{\rho}$. Формула рассеяния тогда изменяется следующим образом:

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = (\bar{\rho} - \rho_s) \left\langle \left| \int_V e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \right\rangle = (\bar{\rho} - \rho_s)^2 V^2 F^2(q) \quad (4.7)$$

где $F^2(q)$ есть форм-фактор частиц, который определяет закон рассеяния. Для набора простых форм, известны аналитические выражения для формфактора. Так, для сферического приближения:

$$F^2(q) = \left(\frac{3 \sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right) \quad (4.8)$$

где R – радиус сферы. Для диска заданного радиуса:

$$F^2(q) = \frac{2}{q^2 R^2} \left(1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right) \quad (4.9)$$

где R – радиус диска, $J_1(x)$ - функция Бесселя первого порядка.

Для тонкого стержня длиной $2H$ имеем:

$$F^2(q) = \frac{\text{si}(2qH)}{qH} - \frac{\sin(qH)}{(qH)^2}$$

$$\text{si}(x) = \int_0^x \frac{\sin(u)}{u} du \quad (4.10)$$

Приближение Гинье

В 1939 году А. Гинье рассмотрел приближение в уравнении Дебая для диапазон $qr_{1,2} \ll 1$:

$$\frac{\sin(x)}{x} = 1 - \frac{x^2}{3!} + \frac{x^4}{5!} - \dots \quad (4.11)$$

$$I(q) \sim \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = \left(\int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right)^2 \left(1 - \frac{1}{3} q^2 \frac{\int_V \rho(\vec{r}) r^2 d\vec{r}}{\int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r}} + \dots \right) = \left(\int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right)^2 \left(1 - q^2 \frac{R_g^2}{3} + \dots \right) \quad (4.12)$$

Если в полученном выражении отбросить все члены старшего порядка, то получим так называемый закон рассеяния Гинье:

$$I(q) \sim \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = I_0 \exp \left(q^2 \frac{R_g^2}{3} \right)$$

где R_g - радиус инерции частиц. Приближение Гинье является основным методом для определения размера частиц. Как следует из вывода закона, это приближение справедливо в диапазоне рассеяния $qr_{1,2} \ll 1$.

Инвариант Порода

Далее, рассмотрим особенности поведения интенсивности рассеяния $I(q)$ при $q \rightarrow \infty$. Одной из наиболее важных интегральных характеристик интенсивности рассеяния является так называемый инвариант Порода:

$$A = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \int_V (\rho(\vec{r}) - \rho_s)^2 d\vec{r} \quad (4.13)$$

Инвариант Порода служит характеристикой полной рассеивающей способности исследуемого объекта и пропорционален квадрату контраста частицы относительно растворителя. В более общем случае значение A характеризует среднеквадратичную флуктуацию плотности по всей исследуемой системе. Инвариант Порода широко используется при расчете целого ряда структурных параметров. В частности, для однородной частицы значение A непосредственно связано с объемом частицы:

$$A = 2\pi^2 (\bar{\rho} - \rho_s)^2 V \quad (4.14)$$

Кроме того, в пределе $q \rightarrow \infty$ для однородной по плотности частицы получается выражение

$$I(q) = \frac{2\pi}{q^4} (\bar{\rho} - \rho_s)^2 S \quad (4.15)$$

где S – площадь поверхности частицы. Таким образом, для однородной частицы возможно определить площадь ее поверхности по асимптотическому поведению интенсивности малоуглового рассеяния. График зависимости $I(q^2)$ в области больших значений q часто называются кривой Порода.

На рис. 4.3 схематично показана информация, содержащаяся в различных частях спектра малоуглового рассеяния.

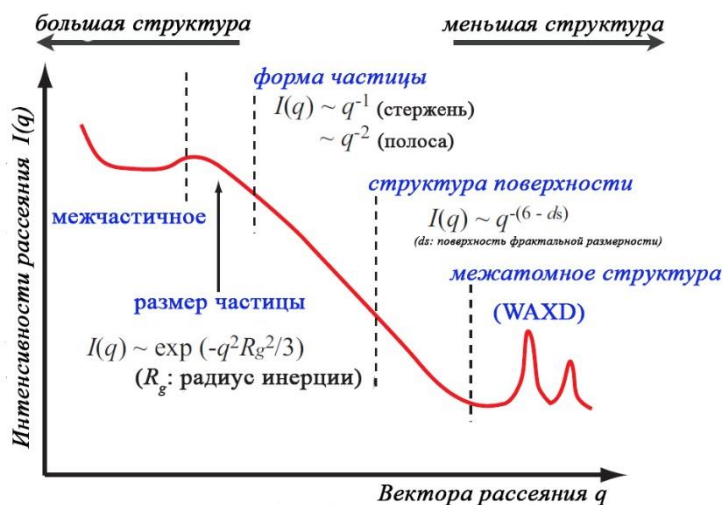


Рис. 4.3. Кривая МУРН и возможности получения информации о частицы в различных диапазонах значений вектора рассеяния.

4.3. ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ РАСТВОРОВ C₆₀ И C₇₀ МЕТОДОМ МУРН

Метод малоуглового рассеяния является эффективным методом исследования наночастиц в растворах с целью определения их размеров и структуры. Как обсуждалось в предыдущих главах, растворы фуллеренов можно разделить на три типа по диэлектрической проницаемости растворителя и размерам образующихся в системе кластеров. Агрегация фуллеренов обычно наблюдается для растворов второго ($\epsilon > 10$) или третьего ($\epsilon > 80$) типа. Основной целью исследований растворов фуллерена низкой полярности ($\epsilon < 10$) методом МУРН исторически является определение размера молекул в жидкостях, а также исследование сопутствующих эффектов.

Характерным представителем первого класса растворителей фуллерена является толуол. Вопреки ожиданиям, в работе [81] была обнаружена и исследовалась методом МУРН агрегация фуллерена в слабополярном растворе C₆₀/C₇H₈. Одной из причин образования крупных агрегатов может быть приготовления пересыщенного раствора сильно неравновесными методами. Для исследований этой системы методом МУРН и определения R_g частиц необходимо рассмотреть вопрос о сильном некогерентном рассеянии молекул растворителя. Авторами получено, что в растворе присутствуют кластеры фуллеренов размером ~ 30 Å, которые включают в себя ~ 50 молекул фуллерена.

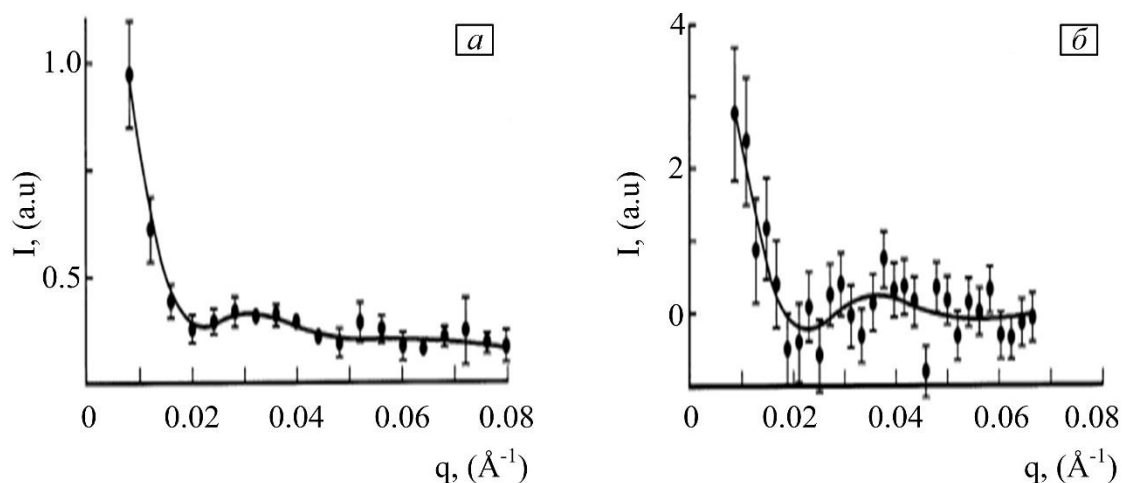


Рис. 4.4. Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) на растворах C_{60} /толуол, концентрация – 2.8 mg/ml. а – измерения на свежеприготовленном растворе, б – измерения на растворе в течение года [81].

За год в растворе в толуоле, по данным авторов работы, образуются цепи из кластеров фуллерена, которые содержат небольшие кластеры. Характерный размер цепочек составляет до 100 Å.

При планировании эксперимента по МУРН и выборе подходящего объекта исследований, необходимо учитывать три важных параметра, которые дают определяющий вклад в успешность измерений – это концентрация частиц в растворе, величина некогерентного фона и контраст между растворителем и объектом исследований. Для качественных экспериментов необходимо провести аккуратный анализ чтобы выбрать оптимальную систему. По комбинации этих трех параметров можно определить целесообразность использование нейтронного рассеяния для исследований конкретной системы. Для исследований растворов фуллеренов C_{60} этот выбор особенно важен, поскольку сам размер одиночной макромолекулы находится на границе разрешения метода (радиус C_{60} ~5 Å). Поэтому поиск оптимального растворителя крайне важен. Было показано [111], что по сочетанию трех указанных параметров, оптимальным растворителем является сероуглерод CS_2 . В составе растворителя отсутствует водород, что приводит к низкому некогерентному фону, при этом концентрация насыщения фуллерена в данной жидкости достаточно высока. Оба этих фактора настолько важны, что компенсируют достаточно низкий контраст, в сравнении с другими растворителями фуллерена. Итак, первые эксперименты по МУРН на растворах C_{60} и C_{70} были выполнены именно в этом растворителе.

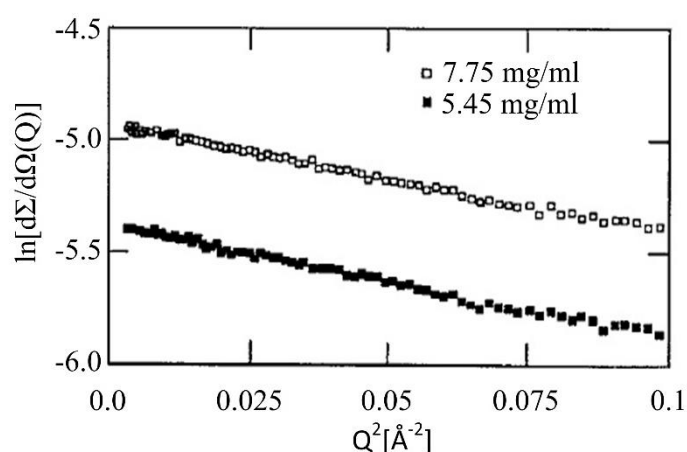


Рис. 4.5. График Гинье для растворов C_{60}/CS_2 различной концентрации [111].

В работе [111], представлены результаты исследований методом МУРН структуры частиц в растворах фуллеренов двух концентраций: ~ 5 и ~ 8 мг/мл. Экспериментальные данные были обработаны с помощью закона Гинье. Полученный радиус инерции (R_g) находится в диапазоне 3.80 - 4.10 Å. При этом, авторы отметили, что экспериментальные результаты на 8-10% превышают теоретические расчеты. Различие между теоретическими и экспериментальными результатами не исследовалось подробно в данной работе, лишь были указания на возможные сольватные оболочки, либо полимеризацию фуллерена в жидкости.

В следующей работе [112] один из авторов предыдущих исследований вернулся к этому вопросу. Эксперименты проводились на нескольких источниках тепловых нейтронов. Приведенные различия между теоретическим и экспериментальным значениями радиуса инерции объясняются образованием вокруг каждой молекулы фуллерена специфической сольватной оболочки. По полученным значениям плотности рассеяния была сделана оценка числа молекул растворителя в составе оболочки [113]: $R_g = 3.56 \pm 0.05$ Å. В последующих работах [113], полученные результаты подвергались сомнению и пересматривались, делая данную задачу тем самым довольно интересной для научной общественности.

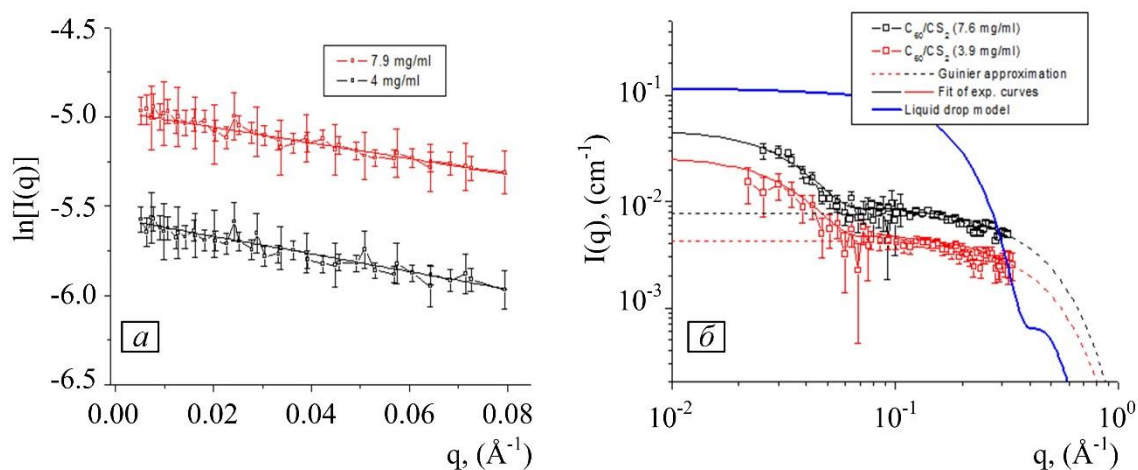


Рис. 4.6. Кривые МУРН растворов C_{60}/CS_2 для двух концентраций образцов: а – графики Гинье, б – пунктирные линии соответствуют расчетным кривым рассеяния на соответствующем молекулярном растворе фуллерена заданных концентраций. Сплошные линии соответствуют подгонке экспериментальных данных с помощью модельных кривых для раствора C_{60}/CS_2 [114].

В работе [114], было выполнено исследование растворов C_{60} методом МУРН, а также представлено сравнение этих данных с результатами моделирования методом молекулярной динамики (МД). Привлечение метода МД, а также анализ данных позволил заключить, что формирование сольватной оболочки не может быть причиной завышенного значения радиуса инерции частиц, определяемых из эксперимента. Были рассмотрены другие гипотезы. В результате было показано, что отличия экспериментальных и теоретических значений R_g обусловлено формированием в растворе малых кластеров фуллерена (кластеров, состоящих из нескольких частиц – димеров, тримеров).

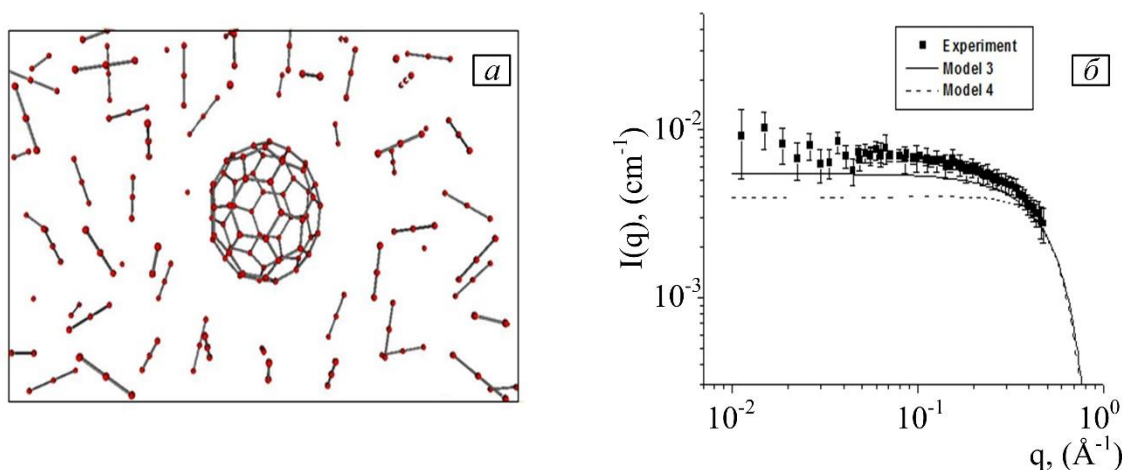


Рис. 4.7. а – мгновенный «снимок» моделируемого методом молекулярной динамики для раствора C_{60}/CS_2 ; б – сравнение экспериментальных данных для раствора C_{60}/CS_2 с модельными кривыми рассеяния из данных молекулярной динамики [115].

Исследования полярных растворов фуллерена, в большинстве случаев, относятся к измерениям растворов C_{60} в N-метилпирролидоне (НМП) [116]; [117]. Общим результатом исследований является заключение о том, что в растворах фуллерена средней полярности после растворения наблюдается медленный рост крупных кластеров. Следует отметить, что контраст между фуллереном и растворителем в этом случае крайне слабый, что делает систему не самой удобной для исследований методом рассеяния тепловых нейтронов. Куда более перспективными для нейтронного рассеяния являются исследования растворов $C_{60}/НМП$, разбавленных водой, или, что еще лучше, дейтерированной водой. Также хорошей системой являются водные растворы C_{60} . Методом МУРН проведены исследования, и получены размеры устойчивых агрегатов в диапазоне 20-70 нм в зависимости от концентрации фуллерена.

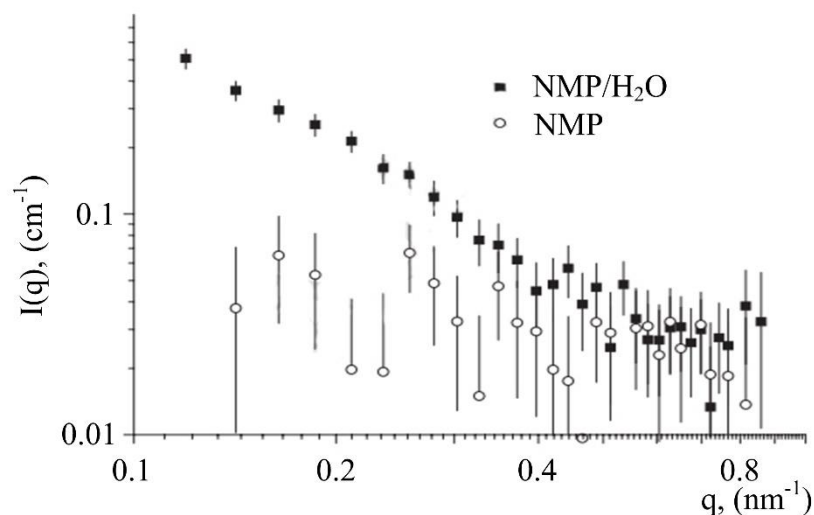


Рис. 4.8. Эксперименты по МУРН на растворах C_{60} /NMP и тройной системе C_{60} /NMP/ H_2O с содержанием воды 50% по объему [117].

В растворах C_{60} /NMP фуллерен образует более крупные кластеры, средний размер которых может составлять сотни нанометров (до ~ 500 нм). Добавление воды не только улучшает контраст, но и разрушает кластеры. В результате, в тройной системе C_{60} /NMP/ H_2O обнаружены кластеры размерами ~ 100 нм [117].

В исследованиях, выполненных в рамках данной диссертации изучались растворы C_{70} /CS₂ методом МУРН. Интерес к данной системе обусловлен тем, что если для растворов C_{60} /CS₂, как представляется в настоящий момент, точка в исследованиях поставлена [115], то вопрос с определением радиуса инерции в слабополярных растворах фуллерена C_{70} остается открытым. Выполненные ранее исследования [111] также относились к этому виду фуллеренов, однако диапазон покрытых векторов рассеяния недостаточен, чтобы ответить на поставленные вопросы.

Образцы были получены при различных условиях приготовления с различными концентрациями. Эти действия также обусловлены отдельной задачей – одной из гипотез, выдвинутых в работах [49], являлось утверждение о том, что образование крупных кластеров фуллерена C_{60} в неполярных жидкостях обусловлено пересыщением, либо использованием сильно неравновесных процедур приготовления образцов. Авторы считают, что при достаточно медленном («равновесном») растворении фуллерена крупных устойчивых агрегатов в растворах не образуется.

Таким образом, эксперименты по МУРН, выполненные на растворах C_{70} /CS₂ были призваны ответить на вопросы: имеет ли место сольватация или рост кластеров в

растворах сложных фуллеренов C_{70} в сероуглероде? Зависит ли образование кластеров в этих системах, если оно есть, от условий приготовления?

Кроме того, для продолжения исследований в области коллоидных полярных растворов фуллерена, были выполнены короткие эксперименты на растворах C_{60}/NMP различной концентрации и «возраста» методом малоуглового рассеяния нейтронов на установке ЮМО.

4.2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов были выполнены на малоугловом дифрактометре ЮМО импульсного реактора ИБР-2М в Лаборатории нейтронной Физики им. И.М.Франка, Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Московской области).

4.3.1. УСТАНОВКА ЮМО (ЛНФ)

Схема установки ЮМО представлена на рисунке 4.9. Модуль вектора рассеяния есть функция длины волны нейтрона и угла рассеяния, поэтому сканирование по q можно вести как по длине волны λ , так и по углу рассеяния θ . На импульсных источниках нейтронов, к классу которых относится реактор ИБР-2М, используются оба вида сканирования одновременно.

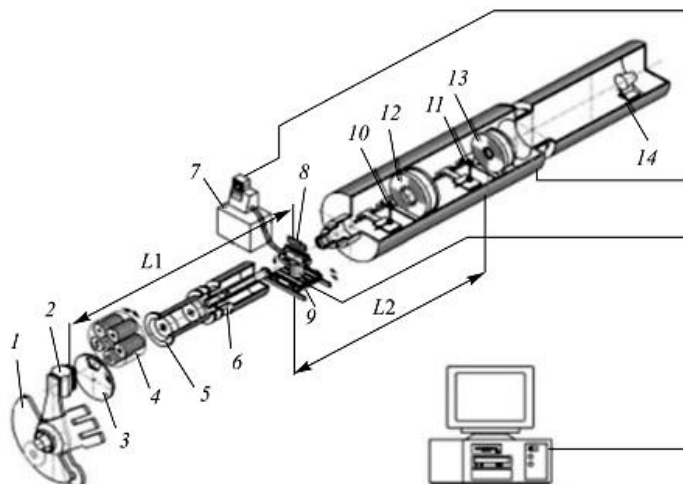


Рис. 4.9. Схема малоугловой установки по методу времени пролета ЮМО импульсного реактора ИБР-2М ЛНФ ОИЯИ [118].

Далее приведено описание узлов на схеме 4.3, обозначенных числами:

1 – два отражателя;

- 2 – зона реактора с водяным замедлителем;
- 3 – прерыватель;
- 4 – первый коллиматор;
- 5 – вакуумная труба;
- 6 – второй коллиматор;
- 7 – термостат;
- 8 – стол образцов;
- 9 – гониометр;
- 10, 11 – калибровочный ванадиевый стандарт;
- 12 – кольцевой детектор;
- 13 – позиционно-чувствительный детектор "Волга";
- 14 – детектор прямого пучка ($L_1 = 13,5$ м, $L_2 = 1,5 \div 12,5$ м).

Характеристики установки ЮМО: длина волны нейтрона – $0.7 \div 7$ Å; диапазон q – $0.007 \div 0.7$ Å⁻¹; средний поток на образце – $1.0 \cdot 10^7$ см⁻² с⁻¹; детектор – кольцевой 8-проволочный ³Не детектор с радиальным усреднением, радиус $5 \div 22$ см, разрешение 2 см.

4.3.2. МАТЕРИАЛЫ

Для исследований структуры частиц, кинетики растворения и комплексобразования использовались следующие материалы: фуллерен C₇₀ (чистота >99.5%, фирма «НеоТекПродакт», Санкт-Петербург), CS₂ (чистота > 99%, фирма «Sigma-Aldrich») и НМП (чистота >99.5%, фирма «Merck»).

4.4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ В РАСТВОРЕ C₇₀/CS₂ МЕТОДОМ МУРН

Для измерений слабополярных систем были приготовлены растворы фуллеренов C₇₀ в сероуглероде CS₂. Следуя результатам предыдущих исследований, где заключалось, что образование крупных агрегатов в неполярных растворах фуллерена C₆₀ обусловлено неравновесными процедурами приготовления, была выбрана следующая схема: растворы в CS₂ были приготовлены различными методами: за день до эксперимента (равновесное растворение), с помощью ультразвукового воздействия, и с помощью перемешивания в течение 12 часов до эксперимента МУРН. Растворимость фуллерена C₇₀ в CS₂ составляет ~9.9 мг/мл [119].

Каждым методом были приготовлены образцы различных концентраций – от насыщенной, до слабых растворов. Концентрация раствора определялась методом взвешивания. Сводная таблица условных обозначений образцов, их концентраций и

методов приготовления приведена на таб. 4.1. Образцы S1-S3 были приготовлены при комнатной температуре за день до измерений, S4-S6 подвергались ультразвуковому воздействию в течение 10 минут, а образцы S7-S8 растворялись перемешиванием магнитной мешалкой в течение 12 часов до измерений МУРН.

Таб. 4.1. Список образцов C_{70}/CS_2 для исследований методом МУРН

Метод приготовления	Концентрация (мг/мл)	Обозначение
Равновесное растворение	1.01	S1
	4.80	S2
	10.80	S3
Ультразвуковое воздействие (10 мин)	0.97	S4
	4.70	S5
	10.51	S6
Перемешивание	5.06	S7
	10.20	S8

Измерения выполнялись на инструменте МУРН (ЮМО) в рамках российско-монгольского сотрудничества, в рамках пользовательской политики ЛНФ.

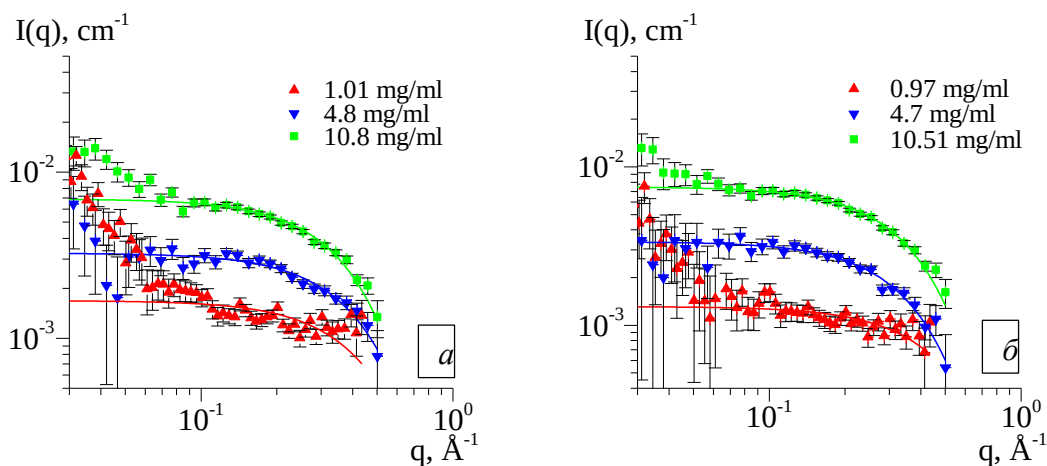


Рис. 4.10. Кривые интенсивности МУРН для растворов C_{70}/CS_2 : а - полученные при нормальных условиях, б - обработанные ультразвуком, в - перемешивание, д – сравнение результатов для близких по концентрации растворов, приготовленных разным методом.

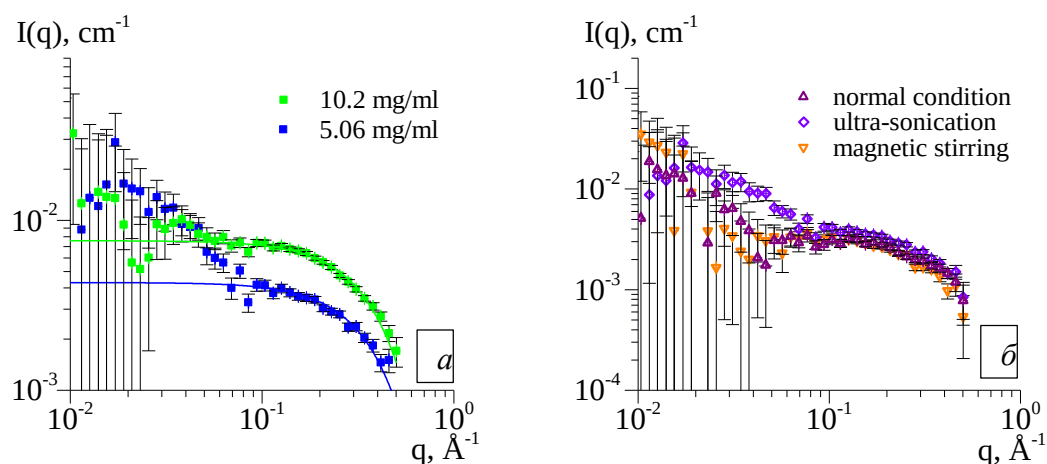


Рис. 4.11. Кривые интенсивности МУРН для растворов C_{70}/CS_2 : а - перемешивание, б – сравнение результатов для близких по концентрации растворов, приготовленных разным методом.

Полученные в результате экспериментов кривые МУРН представлены на рис. 4.10-11. В результате эксперимента проявилось неожиданное поведение кривых рассеяния при низких значениях q – для каждого образца наблюдается рост интенсивности рассеяния. Режим Гинье в этой зависимости для данных q не обнаружен. При обработке результатов эта часть кривых МУРН не рассматривалась, и, по нашему мнению, относится к артефакту измерений, а не к структуре исследуемых частиц.

Таб. 4.2. Полученные значения R_g и $I(0)$ из экспериментальных данных МУРН. Сравнение с данными других исследователей.

Образец	$I(0), 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	$I(0), 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ [[111]]		$R_g, \text{ \AA}$	$R_g, \text{ \AA}$ [[111]]	
		7.59 мг/мл	4.78 мг/мл		7.59 мг/мл	4.78 мг/мл
S1	1.69±0.15	8.11	4.18	3.732±0.699	4.14	4.10
S2	3.27±0.06			3.920±0.103		
S3	6.90±0.09			4.319±0.070		
S4	1.31±0.07			3.319±0.449		
S5	4.24±0.10			4.243±0.103		
S6	7.60±0.08			4.332±0.058		
S7	3.39±0.07			4.477±0.106		
S8	7.51±0.11			4.453±0.075		

Следует отметить, что, к сожалению, удаление данного интервала сказывается на точности определения радиуса инерции частиц в растворе.

Полученные из экспериментов значения радиуса инерции C_{70} в сероуглероде для различных концентраций раствора и условий приготовления представлены в Таблице 4.2. При подгонке, по причине указанной выше, обрабатывались лишь значения $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Значение радиуса инерции R_g находятся в интервале $\sim 3,9 \text{ \AA}$ и $\sim 4,5 \text{ \AA}$. Полученные значения R_g аналогичны результатам предыдущих измерений.

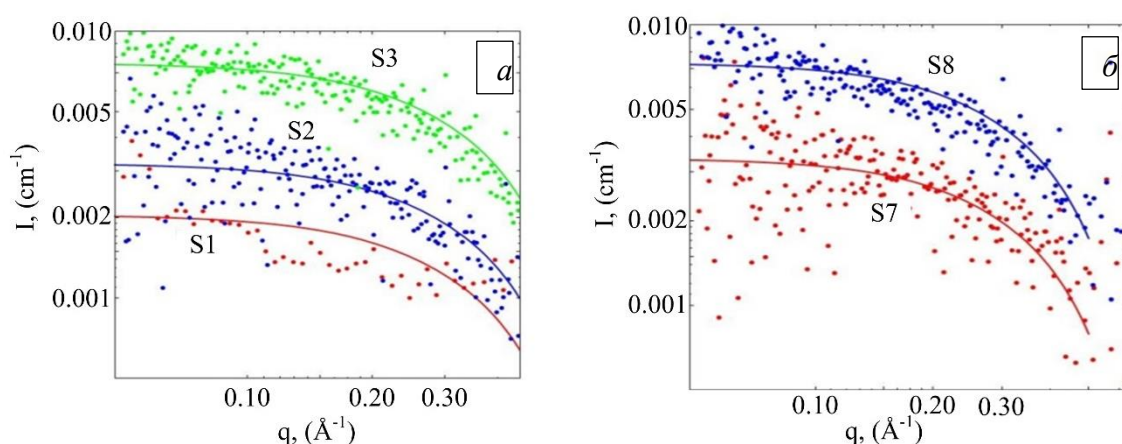


Рис 4.12. Экспериментальные данные МУРН сравниваются кривые с МД на основе одного по изучению растворов.

Для образцов, полученных при одинаковых концентрациях при различных условиях приготовления разность значений R_g достаточно мала (5-10%). Таким образом, показано, что размеры частиц не зависят от условий приготовления. Более точно из полученных данных МУРН заключить о наличие в растворе в сероуглероде малых агрегатов достаточно затруднительно. Поэтому, эффективным является сравнение полученных результатов с моделированием методом молекулярной динамики. На рис. 4.12, показывает подгонки кривые полученный моделированием методом молекулярной динамики. Как видно, кривые МУРН рассчитаны только с изменением концентрации соответствуют хорошо экспериментально измеренным. С другой стороны, полученные из данных MD $R_g = 4.20 \text{ \AA}$, хорошо соответствуют с экспериментальным результатам.

4.5. ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ В C_{60} /ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Два образца раствора C_{60} /NMP с концентрациями ~ 1 мг/мл для исследования методом МУРН были приготовлены двумя различными методами. Образец 1 был получен за 4 часа до эксперимента МУРН с использованием магнитной мешалки, второй образец приготовлен за день до измерений и хранился в темноте. Экспериментальные кривые представлены на Рис. 4.13. Как ожидалось, возможно, на этом интервале кластеры фуллерена еще достаточно малы, чтобы попадать в области «видимости» метода МУРН (1-100 нм), однако, как видно из полученных профилей интенсивности нейтронного рассеяния, это не так.

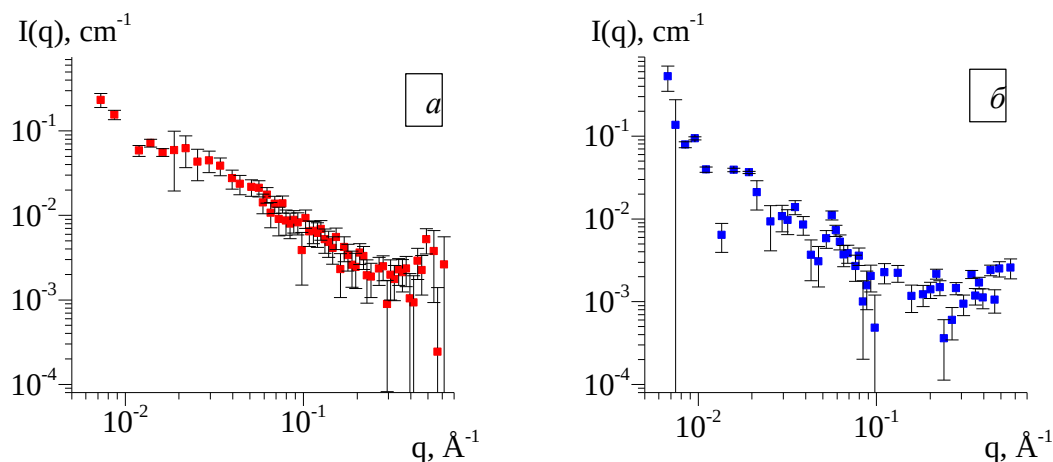


Рис. 4.13. кривые МУРН двух образцов раствора C_{60} /NMP: а) растворение выполнялось с использованием магнитной мешалки за 4 часа до эксперимента, б) раствор приготовлен с помощью равновесного растворения за день до измерений.

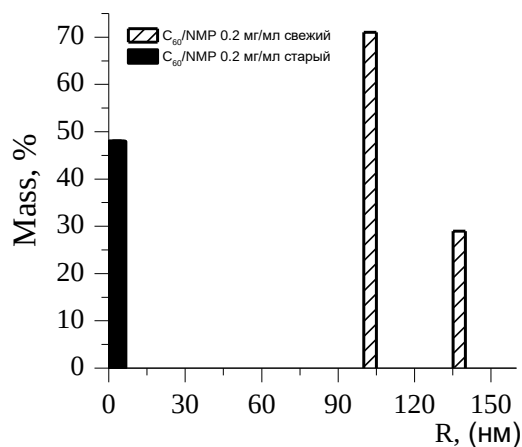


Рис. 4.14. Экспериментально исследования агрегации в растворах C_{60} /NMP измерения методом ДРС для растворов разного возраста.

Как видно, интенсивность рассеяния нейтронов для данных растворов мала, поскольку размеры агрегатов C_{60} , в большей части, находятся за пределом разрешения метода (>100 нм). Приведенные результаты получены за короткое время измерений и используются для сравнения с данными МУРН при разбавлении C_{60} /NMP водой и кинетических предстоящем анализе кинетических измерений. В настоящей работе, размер частиц в данных растворах также определялся методом динамического рассеяния света (ДРС). Эксперименты ДРС были выполнены на образцах «возрастом» в 15 дней и для свежего раствора. Результаты экспериментов динамического светорассеяния приведены и подтверждают результаты экспериментов по МУРН – размеры наблюдаемых кластеров превышают 100 нм (Рис. 4.14).

ВЫВОДЫ

Методом малоуглового рассеяния нейтронов проведено исследование растворов фуллерена C_{70} в слабополярном растворителе сероуглероде CS_2 . Для нескольких серий образцов, приготовленных различными методами (равновесное растворение, перемешивание и ультразвук) определены радиусы инерции частиц в растворе. Полученные значения радиуса инерции (R_g) находятся в интервале 3.72-4.55 Å (погрешность измерения – 0.24 Å), корреляции с методом приготовления не установлено. Различия в полученных значениях составляют не более 10% и объясняются наличием в растворе малых кластеров – димеров, тримеров, и так далее. Таким образом, размер частиц в слабополярных растворах C_{70} не зависит от метода приготовления.

Методами малоуглового рассеяния нейтронов и динамического светорассеяния выполнено исследование двух полярных растворов C_{60} /НМП разного возраста. Для обеих систем показано, что размеры образующихся устойчивых кластеров превышают 100 нм. На основании этих данных выполнено сравнение предложенных теоретических моделей роста кластеров C_{60} с экспериментом. Показано, что модель ограниченного роста лучше соответствует экспериментальным данным малоуглового рассеяния нейтронов, чем двухступенчатая модель.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложено теоретическое описание кинетики кластерообразования в полярных растворах фуллерена, учитывающее влияние процессов образования комплексов фуллерен-растворитель. Рассмотрены две модели для описания данного эффекта: модель ограниченного роста и двухступенчатая модель кластерообразования. Составлены системы кинетических уравнений, отвечающие предложенным моделям, и получены их решения в виде эволюции функции распределения кластеров по размерам на определенном временном интервале.
2. Разработан метод оценки стационарных функций распределения, отвечающих экспериментальным данным. Получены полидисперсные распределения агрегатов в диапазоне размеров 20-200 нм, что соответствует экспериментальным данным динамического светорассеяния. Выполнено моделирование данных малоуглового рассеяния нейтронов по полученным профилям распределения агрегатов C_{60} по размерам для разных моментов времени и параметров моделей.
3. Методом малоуглового рассеяния нейтронов проведено исследование растворов фуллерена C_{70} в слабополярном растворителе сероуглероде CS_2 . Для нескольких серий образцов, приготовленных различными методами (равновесное растворение, перемешивание и ультразвук) определены радиусы инерции частиц в растворе. Полученные значения радиуса инерции (R_g) находятся в интервале 3.72-4.55 Å (погрешность измерения – 0.24 Å), корреляции с методом приготовления не установлено. Различия в полученных значениях составляют не более 10% и объясняются наличием в растворе малых кластеров – димеров, тримеров, и так далее. Таким образом, размер частиц в слабополярных растворах C_{70} не зависит от метода приготовления.
4. Методами малоуглового рассеяния нейтронов и динамического светорассеяния выполнено исследование двух полярных растворов C_{60} /НМП разного возраста. Для обеих систем показано, что размеры образующихся устойчивых кластеров превышают 100 нм. На основании этих данных выполнено сравнение предложенных теоретических моделей роста кластеров C_{60} с экспериментом. Показано, что модель ограниченного роста лучше соответствует экспериментальным данным малоуглового рассеяния нейтронов, чем двухступенчатая модель.
5. Методом спектрофотометрии исследована кинетика растворения фуллерена C_{60} в слабополярных растворах – бензоле (C_6H_6), толуоле ($C_6H_5CH_3$) различных концентраций в диапазоне температур 15 – 35 °С и при различных скоростях

перемешивания. Определены зависимости скорости растворения от скорости перемешивания раствора и температуры.

6. Методом спектрофотометрии исследована кинетика растворения и комплексообразования C_{60} в полярном ($\epsilon = 32.2$) растворителе N-метил-2-пирролидон (NMP). Предложен метод определения кинетических коэффициентов по эволюции коэффициента поглощения при $\lambda=330$ нм. Получена диаграмма зависимостей скоростей растворения и образования комплексов от скорости перемешивания раствора и температуры.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям профессору В.Л. Аксенову и к.ф.-м.н. Т.В. Тропину, а также соавторам и коллегам д.ф.-м.н. М.В. Авдееву, к.ф.-м.н. В.И. Петренку, к.ф.-м.н. О.А. Кизиму, к.ф.-м.н. О. Иванкову, к.ф.-м.н. А.В. Томчуку за постоянное внимание и поддержку. Автор признателен всему коллективу ЛНФ ОИЯИ за творческую научную обстановку и дружескую атмосферу.

Я бесконечно благодарен моему учителю профессору д.ф.-м.н. Д. Сангаа и коллегам Институт Физики и Технологии МАН, Полномочным представителям правительства Монголии в ОИЯИ академику С. Энхбату и профессору С. Даваа, и руководителю национальной группы Монголии в ОИЯИ д.ф.-м.н. О. Чулуунбаатару, а также своей жене к.ф.-м.н. Э.Уянга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, Москва: Наука, 1966.
- [2] Th. de Donder, P. van Rysselberghe, Thermodynamic Theory of Affinity, Stanford: Stanford University Press, 1936.
- [3] I.T. Koponen, "Cluster growth poised on the edge of break-up, II: From reaction kinetics to thermodynamics," *Physica A*, vol. 388, pp. 2659-2665,, 2009.
- [4] J. Miguel Rubi, "Non-equilibrium thermodynamics of small-scale systems," *Energy*, vol. 32, pp. 297-300, 2007.
- [5] Д.А. Фридрихсберг, Курс коллоидной химии, Санкт-Петербург: ХИМИЯ, 1995, р. 400.
- [6] M.V. Smoluchowski, "Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen," *Phys. Z.*, vol. 17, no. 577, p. 585, 1916.
- [7] M.V. Smoluchowski, "Versuch einer mathematischen Theorie der Kogulationskinetik kolloider Lösungen," *Z. Phys. Chem.*, vol. 92, pp. 129-168, 1917.
- [8] R. Amal, J.A. Raper, T.D. Waite, "Fractal structure of hematite aggregates," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 140, p. 158–168, 1990.
- [9] J.H.E. Promislow, A.P. Gast, M. Fermigier, "Aggregation kinetics of paramagnetic colloidal particles," *J. Chem. Phys.*, vol. 102, p. 5492, 1995.
- [10] M.A. Anisimov, I.K. Yudin, V. Nikitin, et al., "Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, p. 9576–9580, 1995.
- [11] N.A. Fuchs, *Physikalische Zschr. U.S.S.R.*, vol. 6, pp. 224-231, 1934.
- [12] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. Williams, Particle deposition and aggregation: measurement, modeling and simulation, Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd., 1995.
- [13] D. Ramkrishna, Population balances: theory and applications to particulate systems in

engineering, San Diego: Academic Press, 2000, p. 355.

- [14] S. Qamar, M.P. Elsner, I.A. Angelov, G. Warnecke, A. Seidel-Morgenstern, "A comparative study of high resolution schemes for solving population balances in crystallization," *Computers and Chemical Engineering*, vol. 30, pp. 1119-1131, 2006.
- [15] R. Gunawan, I. Fusman, R. Braatz, "High Resolution Algorithms for Multidimensional Population Balance Equations," *AIChE Journal*, vol. 50, pp. 2739-2749, 2004.
- [16] P. Taboada-Serrano, C.-J. Chin, S. Yiacoumi, C. Tsouris, "Modeling aggregations of colloidal particles," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 10, pp. 123-132, 2005.
- [17] T.G. Schmalz, W.A. Seitz, et al., "Elemental carbon cage," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, no. 4, pp. 1113-1127, 1988.
- [18] A. Tapia, C. Villanueva, R. Peón-Escalante et. al, "The bond force constant and bulk modulus of small fullerenes using density functional theory and finite element analysis," *Journal of molecular modeling*, vol. 21, no. 139, pp. 1-10, 2015.
- [19] Л.Н. Сидоров и др., Фуллерены, Москва: Изд. Экзамен, 2005, p. 688.
- [20] T. Sommer, T. Kruse, et al., "Thermal stability of fullerenes: a shock tube study on the pyrolysis of C60 and C70," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 29, pp. 4955-4964, 1996.
- [21] J.S. Tse, D.D. Klug, et al., "Phase transitions in solid C60," *J. Chem. Phys. Lett.*, vol. 183, no. 5, pp. 387-390, 1991.
- [22] I. Mochida, M. Egashira, et al., "Structural changes of fullerene by heat-treatment up to graphitization temperature," *Carbon*, vol. 35, no. 12, pp. 1707-1712, 1997.
- [23] Д.В. Конарев, Р.Н. Любовская, "Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов," *Успехи хими*, vol. 68, no. 1, pp. 23-44, 1999.
- [24] М.А. Юровская, "Методы получения производных фуллеренов," *Соросовский образовательный журнал*, vol. 6, no. 5, pp. 26-30, 2000.
- [25] Y. Amao, K. Asai, et al., "High sensitive oxygen sensor based on quenching of triplet-triplet absorption of fullerene C60-polystyrene film," *J. Chem. Lett.*, vol. 28, no. 1, pp. 95-

96, 1999.

- [26] N.S. Sariciftci, Handbook of organic conductive molecules and polymers, NY: Wiley Press, 1997, p. 414.
- [27] M.A. Loi, P. Denk, H. Hoppe, et al., "A Fulleropyrrolidine-phthalocyanine dyad for photovoltaic applications," *Synthetic metals*, vol. 137, no. 1-3, pp. 1491-1492, 2003.
- [28] M. Cha, N.S. Sariciftci, et al., "Enhanced nonlinear absorption and optical limiting in semiconducting polymer/methanofullerene charge transfer films," *J. Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, pp. 3850-3852, 1995.
- [29] B. Sahraoui, I. Fuks-Janczarek, et al., "Enhancement of third-order optical susceptibility of C60-TTF compounds using nematic liquid crystal," *J. Chem. Phys. Lett.*, vol. 365, no. 3-4, pp. 327-332, 2002.
- [30] Н.В. Каманина, Е.Л. Александровна, и др., "Эффект оптического ограничения в тонких пленках C70-полиимид. Влияние фуллеренов на пропускание фуллеренсодержащих пленок азидов," *Письма в ЖТФ*, vol. 26, no. 9, pp. 87-94, 2000.
- [31] L.J. Wilson, D.W. Cagle, et al., "Metallofullerene drug design," *Coordination Chemistry Reviews*, Vols. 190-192, pp. 199-207, 1999.
- [32] T. Wharton, et al., Recent advance in chemistry and physics of fullerenes and related materials, NJ: Pennington, 2000, p. 258.
- [33] D.W. Cagle, S.J. Kennel, et al., "In vivo studies of fullerene-based materials using endohedral metallofullerene radiotracers," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 96, no. 9, pp. 5182-5187, 1999.
- [34] G.J. Erhardt, Nuclear & Radiation Chemical Approaches to Fullerene Science, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000, p. 174.
- [35] L.J. Wilson, "Medical applications of fullerenes and metallofullerenes," *Interface - Electrochem. Soc.*, vol. 8, no. 4, pp. 24-28, 1999.
- [36] S. Thakral, R.M. Mehta, "Fullerenes: An introduction and overview of their biological properties," *Ind. J. Pharm. Sci.*, vol. 68, no. 1, pp. 13-19, 2006.

- [37] B.G. Turnel , M.F. Summers, "Structural biology of HIV," *J. Mol. Biol.*, vol. 285, no. 1, pp. 1-32, 1999.
- [38] C.M. Sayes, J.D. Fortner, et al., "The Differential Cytotoxicity of Water-Soluble Fullerenes," *Nano Letters*, vol. 4, no. 10, pp. 1881-1887, 2004.
- [39] X.L. Yang, C.H. Fan, et al., "Photo-induced cytotoxicity of malonic acid [C60]fullerene derivatives and its mechanism," *Toxicology in Vitro*, vol. 16, no. 1, pp. 41-46, 2002.
- [40] Y. Tabata, Y. Murakami, et al., "Antitumor Effect of Poly(Ethylene Glycol)-Modified Fullerene," *Fullerene Science and Technology*, vol. 5, no. 5, pp. 989-1007, 1997.
- [41] K. Irie, Y. Nakamura, et al., "Photocytotoxicity of Water-soluble Fullerene Derivatives," *Biosci. Biotech. Biochem.*, vol. 60, no. 8, pp. 1359-1361, 1996.
- [42] D.Y. Lyon, L.K. Adams, et al., "Antibacterial Activity of Fullerene Water Suspensions: Effects of Preparation Method and Particle Size," *Environ. Sci. Tech.*, vol. 40, no. 14, pp. 4360-4366, 2006.
- [43] R.S. Ruoff, R. Malhotra, et al., "Anomalous Solubility Behavior of Fullerene C60," *Nature*, vol. 362, pp. 140-141, 1993.
- [44] W.J. Blau, H.J. Byrne, et al., "Large infrared nonlinear optical response of C60," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, pp. 1423-1425, 1991.
- [45] Y-P. Sun, C.E. Bunker, "C70 in solvent mixtures," *Nature*, vol. 365, p. 398, 1993.
- [46] H.N. Ghosh , A.V. Sapre, et al., "Aggregation of C70 in Solvent Mixtures," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 22, pp. 9439-9443, 1996.
- [47] В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, и др., "Фуллерены в растворах," *Усп. Физ. Наук*, vol. 168, no. 11, pp. 1195-1220, 1998.
- [48] X. Zhou, J. Liu, et al., "Solubility of Fullerene C60 and C70 in Toluene, o-Xylene and Carbon Disulfide at Various Temperatures," *Fullerene Science and Technology*, vol. 5, no. 1, pp. 285-290, 1997.
- [49] M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, T.V. Tropin, "Models of cluster formation and growth in fullerene solutions," *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 84, no. 8, pp. 1273-

1283, 2010.

- [50] T.V. Tropin, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, R.A. Yeremin, N. Jargalan, et. al., "Towards deskription of kinetics of dissolution and cluster growth in C60/NMP solutions," *Physics Status Solidi B*, vol. 248, no. 11, pp. 2728-2731, 2011.
- [51] T.V. Tropin, N. Jargalan, et al., "Kinetics of cluster growth in polar solutions of fullerene: Experimental and theoretical study of C60/NMP solution," *J. Mol. Liq.*, vol. 175, p. 4, 2012.
- [52] T.V. Tropin, N. Jargalan, M.V. Avdeev, et. al., "Calculation of the cluster size distribution functions and small angle neutron scattering data for C60-NMP," *Russ. J. Physics Solid State*, vol. 56, no. 1, pp. 148-151, 2014.
- [53] A.G. Khachaturian, Theory of phase transition and structure of solid solutions, Moscow: Nauka, 1979.
- [54] Б.М. Смирнов, "Процессы в расширяющемся и конденсирующемся газе," *Усп. Физ. Hayк*, vol. 164, no. 7, pp. 665-703, 1994.
- [55] J.W.P. Schmelzer, G. Ropke, et al., "Nuclear multifragmentation processes and nucleation theory," *Phys. Rev. C*, vol. 55, no. 4, p. 19171927, 1997.
- [56] P. W. M. Kulmala, "Nucleation and Atmospheric Aerosols," in *Proceedings of Internation Conferences on Nucleation and Atmospheric Aerosols*, Helsinki, London, 1996.
- [57] G. Wilemski, "The Kelvin equation and self-consistent nucleation theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 3, pp. 1119-1126, 1995.
- [58] G. Wilemski, B.E. Wyslouzil, "Binary nucleation kinetics. I. Self-consistent size distribution," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 3, pp. 1127-1136, 1995.
- [59] G. Wilemski, B.E. Wyslouzil, "Binary nucleation kinetics. II. Numerical solution of the birth–death equations," *J. Chem. Phys*, vol. 103, no. 3, pp. 1137-1151, 1995.
- [60] B.E. Wyslouzil, G. Wilemski , "Binary nucleation kinetics. III. Transient behavior and time lags," *J. Chem. Phys*, vol. 105, no. 3, pp. 1090-1100, 1996.

- [61] Я.Б. Зельдович , "К теории образования новой фазы. Кавитация," *ЖЭТФ*, vol. 12, no. 11/12, pp. 525-538, 1942.
- [62] Я. И. Френкеля, Кинетическая теория жидкостей, Ленинград, СССР: АН СССР, 1945, p. 301.
- [63] V.I. Roldugin, "Homogeneous nucleation theory," *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 74, no. 3, pp. S522-S532, 2000.
- [64] Д. Гиббс, Термодинамические работы, Ленинград, СССР: Гостехиздат, 1950, p. 494.
- [65] M. Volmer, A. Weber, *J. Phys. Chem. A*, vol. 199, p. 277, 1926.
- [66] M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden, 1926.
- [67] R. Kaischew, I.N. Stranski, *J. Chem. Phys.*, vol. 26, p. 317, 1934.
- [68] Н.О. Фукс, "О зарождении кристаллов," *Усп. Физ. Наук*, vol. 15, no. 4, pp. 496-521, 1935.
- [69] В. Даннинг, Химия твердого состояния, Москва: Изд. Иностр. Лит., 1961.
- [70] J.W.P. Schmelzer, J. Schmelzer, I.S. Gutzow, "Reconciling Gibbs and van der Waals: A new approach to nucleation theory," *J. Chem. Phys.* , vol. 112, p. 3820, 2000.
- [71] V.V. Slezov, J.W.P. Schmelzer, "Kinetics of formation and growth of a new phase with a definite stoichiometric composition," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 55, no. 3, pp. 243-251, 1994.
- [72] V.V. Slezov, J. Schmelzer, et al., "Number of clusters formed in nucleation-growth processes," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 18, pp. 8340-8351, 1996.
- [73] V.V. Slezov, J.W.P. Schmelzer, "Comments on nucleation theory," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 59, no. 9, pp. 1507-1519, 1998.
- [74] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика. Статистическая физика, Москва: Наук, 1964, p. 583.
- [75] J.W.P. Schmelzer, G. Ropke, V.B. Priezhev, *Nucleation theory and applications*, Dubna,

Russia: Publishing Department JINR, 1999, p. 510.

- [76] I. Gutzow, J. Schmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*, Berlin: Springer, 1995, p. 565.
- [77] V.L. Aksenov, T.V. Tropin, et al., "Kinetics of Cluster Growth in Fullerene Molecular Solutions," *Physics of Particles and Nuclei*, vol. 36, no. 1, p. 52, 2005.
- [78] Q. Ying, J. Marecek, et al., "Solution behavior of buckminsterfullerene C₆₀ in benzene," *J. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 4, pp. 2665-2672, 1994.
- [79] Q. Ying, J. Marecek, et al., "Slow aggregation of buckminsterfullerene (C₆₀) in benzene solution," *J. Chem. Phys. Lett.*, vol. 219, no. 3-4, pp. 214-218, 1994.
- [80] D. Alok, A. Patnaik, "Microscopic diffusion model applied to C₆₀ fullerene fractals in carbon disulfide solution," *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 8, pp. 4529-4358, 2003.
- [81] G. Torok, В.Т. Лебедев, и др., "Исследование аномальной кластеризации C₆₀ в толуоле методом малоуглового рассеяние нейтронов," *Физика твердого тела*, vol. 44, no. 3, pp. 546-547, 2002.
- [82] T. Tomiyama, S. Uchiyama, et al., "Solubility and partial specific volumes of C₆₀ and C₇₀," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 264, pp. 143-148, 1997.
- [83] M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, et al., BNC press, Budapest, 2003.
- [84] T.V. Tropin, M.V. Avdeev, et al., "Nonmonotonic Behavior of the Concentration in the Kinetics of Dissolution of fullerenes," *JETP*, vol. 83, no. 9, pp. 467-472, 2006.
- [85] V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, M. Mihailovich, et. al., "Study of fullerene aggregates in pyridine/water solutions," *AIP Conference Proceedings*, vol. 591, pp. 66-69, 2001.
- [86] O. A. Kyzyma, M.V. Korobov, et al., "Solvatochromism and fullerene cluster formation in C₆₀/N-methyl-2-pyrrolidon," *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, vol. 18, pp. 458-461, 2010.
- [87] A.A. Kaznacheevskaya, O.A. Kyzyma, L.A. Bulavin et. al., "Reorganization of the Cluster State in a C₆₀/NMP/Water solution: Comparative characteristics of dynamic light scattering and SANS data," *Journal of surface investigations: X-ray, synchrotron and*

neutron techniques, vol. 7, no. 6, pp. 1131-1136, 2013.

- [88] O.A. Kyzyma, M.V. Korobov, et al, "Aggregate development in C60/N-methyl-2-pyrrolidone solution and its mixture with water as revealed by extraction and mass spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 493, pp. 103-106, 2010.
- [89] T.V. Tropin, M.V. Avdeev, et al., "Nucleation theory models for describing kinetics of cluster growth in C60/NMP solutions," *J. Phys. Status Solidi B*, vol. 247, no. 11-12, pp. 3022-3025, 2010.
- [90] B.B. Слезов, В.В. Сагалович, "Диффузионный распад твердых растворов," *Усп. Физ. Наук*, vol. 151, no. 1, pp. 67-104, 1987.
- [91] A. Mrzel, A. Mertelj, A. Omerzu et. al., "Investigation of encapsulation and solvatochromism of fullerenes in binary solvent mixtures.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 11256-11260, 1999.
- [92] S. Nath, H. Pal, A.V. Sapre, "Effect of solvent polarity on the aggregation of C60," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 327, pp. 143-148, 2000.
- [93] N. Jargalan, T.V. Tropin, et al, "Investigation of the dissolution kinetics of fullerene C60 in solvents with," *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron, and Neutron techniques*, vol. 9, no. 1, pp. 12-16, 2015.
- [94] N. Jargalan, T.V. Tropin, et al., "Investigation and modeling of evolution of C60/NMP solution UV-Vis spectra," *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, vol. 7, no. 1, pp. 99-103, 2016.
- [95] U. Makhmanov, O. Ismailova, et al., "Features of self-aggregation of C60 molecules in toluene prepared by different methods," *J. Phys. Lett. A*, vol. 380, pp. 2081-2084, 2016.
- [96] V. S. Pavlovich, E.M. Shpilevsky, "Absorption and fluorescence spectra of C60 fullerene concentrated solutions in hexane and polystyrene at 77–300 K," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 77, pp. 335-342, 2010.
- [97] H.J. Byrne, *Progress in fullerene research*, Singapore: World scientific, 1995, p. 183.
- [98] A.L. Smith, "Chemical properties of the fullerenes," ERDEC, Philadelphia, 1993.

- [99] M. S. Dresselhaus, J. Dresselhaus, et al., "Fullerenes," *Journal of Material Research*, vol. 8, no. 8, p. 2054, 1993.
- [100] S. Leach, M. Vervloet, et al., "Electronic spectra and transitions of the fullerene C₆₀," *J. Chem. Phys.*, vol. 160, pp. 451-466, 1992.
- [101] О.Б. Карпенко, В.В. Трачевский, и др., "ЯМР исследования неравновесного состояния фуллерена C₆₀ в N-Метил-2-пирролидоне," *Укр. Физ. Журн*, vol. 57, no. 8, pp. 863-866, 2012.
- [102] Thomas Sahiri, "Nanophotometer P Class User manual 2.1," Implen GmbH, 2011.
- [103] Y. Marcus, A. L. Smith, et al., "Solubility of C₆₀ Fullerene.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 13, pp. 2499-2506, 2001.
- [104] R. S. Ruoff, D.S. Tse, et al., "Solubility of C₆₀ in a Variety of Solvents," *J. Phys. Chem*, vol. 97, pp. 3379-3383, 1993.
- [105] A.A. Noyes, W.R. Whitney, "The rate of solution of solids substances in their own solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 19, no. 12, p. 930, 1897.
- [106] T. V. Tropin, V.B. Priezzhev, et al., "Fullerene cluster formation in carbon disulfide and toluene," *Fullerenes, Nanotube, Carbon nanostructures*, vol. 14, pp. 481-488, 2006.
- [107] N. Jargalan, T.V. Tropin, R.A. Eremin, et al., "Investigation of C₇₀/CS₂ solutions by small-angle neutron scattering," in *XIX международная научная конференция молодых ученых и специалистов к 100-летию Ф.Л. Шафиро, Сборник тезисов*, Дубна, 2015.
- [108] А.В. Белушкин, Д. Сангаа, Методы нейтронных исследований наноматериалов, Улан-Батор: Изд. Университет Науки и Технологии, 2011, p. 256.
- [109] Д.И. Свергун, Л.А. Фейген, Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние, Москва: Наука, 1986, p. 280.
- [110] I. Grillo, "Small-angle neutron scattering and application in soft condensed matter," in *Soft-Matter Characterization*, Press Springer, 2008, pp. 707-764.
- [111] K.A. Affholter, S.J. Henderson, et al., "Structural characterization of C₆₀ and C₇₀ fullerenes by small-angle neutron scattering," *J. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 11, pp. 9224-

9229, 1993.

- [112] S.J. Henderson, "Measurement of the Second Virial Coefficient of C₆₀ in CS₂ Solution from Small-Angle Neutron Scattering," *Langmuir*, vol. 13, pp. 6139-6145, 1997.
- [113] Y.B. Melnichenko et al., "Characterization of fullerenes and fullerene derivatives by small-angle neutron scattering and transmission measurements," *J. Chem. Phys.*, vol. 111, no. 10, pp. 4724-4728, 1999.
- [114] М.В. Авдеев, Т.В. Тропин и др., "К вопросу об образовании кластеров фуллерена в сероуглероде: данные малоуглового рассеяния нейтронов и молекулярной динамики," *Поверхность: Рентгеновские Синхротронные и Нейтронные Исследования*, vol. 12, pp. 1-8, 2008.
- [115] M.V. Avdeev, T.V. Tropin, I.A. Bodnarchuk, et. al., "On structural features of fullerene C₆₀ dissolved in carbon disulfide: Complementary study by SANS and MD," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, p. 164515, 2010.
- [116] A.O. Khokhryakov, M.V. Avdeev, et al., "Structural organizatino of colloidal solution of fullerene C₆₀ in water by data of small angle neutron scattering.," *J. Mol. Liq.*, vol. 127, pp. 73-78, 2006.
- [117] V.L. Aksenov, et al, "Formation of clusters in the systems C₆₀/NMP/Water by SANS," *Phycica B*, vol. 385, pp. 795-797, 2006.
- [118] A.I. Kuklin, A.Kh. Islamov, V.I. Gordeliy, "Two-detector system for small angle neutron scattering instrument," *Neutron news*, vol. 16, no. 3, pp. 16-18, 2005.
- [119] N. Sivaraman, R. Dhamodaran, et al., "Solubility of C₇₀ in organic solvents," *Fullerene Science and Technology*, vol. 2, no. 3, pp. 233-246, 1994.