

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Т. В. Тропин^{1, *}, *В. Л. Аксенов*¹, *Ю. В. П. Шмельцер*²

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

² Институт физики, Университет Росток, Росток, Германия

Растворы фуллеренов, углеродных наночастиц размером порядка 1 нм, выявляют ряд интересных свойств и кинетических эффектов. Большая их часть обусловлена способностью этих макромолекул образовывать кластеры, в которых наночастицы связаны дисперсионным взаимодействием. В настоящем обзоре представлены результаты моделирования кинетики образования и роста кластеров в растворах C_{60} различной полярности. Базовым подходом является численное решение системы кинетических уравнений теории нуклеации, применяемых здесь для описания агрегации фуллеренов и сопутствующих эффектов. Исследовалась немонотонная временная зависимость концентрации фуллеренов при растворении, описан переход молекулярный–коллоидный раствор в полярных системах, а также пороговый эффект разрушения агрегатов фуллерена при разбавлении исследуемых растворов водой.

In solutions, fullerenes, carbon nanoparticles with size of the order of 1 nm, exhibit a number of interesting properties and kinetic effects. A large part of these effects is connected with the ability of these macromolecules to form aggregates (or clusters), in which the nanoparticles are bound together by dispersion interactions. In this review, we present results of modeling of the kinetics of clusters formation and growth in fullerene C_{60} solutions of different polarity. The basic approach is the numerical solution of a system of kinetic equations of nucleation theory, applied here for the description of aggregation of fullerenes and accompanying effects. The non-monotonous time dependence of fullerene concentration during dissolution was investigated. A molecular-colloidal solution transition in polar systems is described. In addition, a model description of the critical effect of cluster decomposition after water addition to certain fullerene solutions is presented.

PACS: 61.48.+c; 64.60.Qb; 68.55.A–; 64.60.My; 64.75.+g; 82.70.Dd; 05.20.Dd; 05.70.Ln

*E-mail: ttv@jinr.ru

*Данная статья посвящена памяти
Вячеслава Борисовича Приезжева*

ВВЕДЕНИЕ

Процессы агрегации (слипания, коагуляции) частиц различных размеров известны и исследуются очень давно. В XX в. были достигнуты значительные результаты в понимании, описании и применении данных явлений. Одним из ярких примеров таких систем являются растворы фуллеренов в различных жидкостях. Фуллерены, новая аллотропная форма углерода, были открыты в конце прошлого века [1]. Они представляют собой семейство симметричных молекул размерами порядка 1 нм. Наиболее стабильной и распространенной из них является молекула C_{60} (рис. 1), образованная 60 атомами углерода, расположенными в вершинах симметричной геометрической фигуры — усеченного икосаэдра («футбольный мяч» радиусом $\sim 0,35$ нм) [2]. В отличие от «классических» аллотропных форм углерода (графит, алмаз), фуллерены способны растворяться в широком классе растворителей [3]. Это их свойство вызвало дополнительный интерес, связанный с предполагаемым применением антиоксидантных и противоопухолевых свойств этих макромолекул.

Вместе с тем в растворах фуллерены проявляют ряд интересных дополнительных свойств, в том числе наблюдается формирование стабильных или меняющихся во времени кластеров молекул C_{60} [4]. За последние 30 лет накоплен значительный объем экспериментальных данных об этих явлениях, исследована структура кластеров и кинетика их роста [5–7]. Накопленные данные не только дополняют, но и нередко противоречат друг другу. Такие противоречия в данных свидетельствуют о сложном характере растворения и кластерообразования в исследуемых растворах и о значительном влиянии внешних факторов на данные процессы. Следовательно, развитие теоретического описания кинетических процессов, проходящих в растворах фуллеренов, в первую очередь, образования и роста кластеров, является интересной и весьма актуальной задачей.

В настоящей работе мы представляем методы описания кинетики образования и роста кластеров в разных растворах фуллеренов. Излагаемые подходы, основанные на теории нуклеации, развивались в рамках совместной научной работы ученых из ОИЯИ (ЛНФ и ЛТФ), Киевского национального университета (Украина) и Уни-

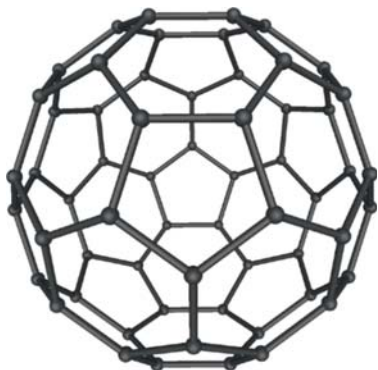


Рис. 1. Структура молекулы фуллерена C_{60}

верситета Росток (Германия). На протяжении значительного периода активного участия в этих исследованиях принимал В. Б. Приезжев.

Структура обзора следующая: поскольку основой настоящих исследований являются модифицированные кинетические уравнения для функции распределения кластеров по размерам классической теории нуклеации и роста кластеров, в разд. 1 описывается их происхождение, основные черты и результаты. Далее показывается, как этот общий метод может применяться для описания сегрегации в растворах фуллеренов. В разд. 2 представлены результаты теоретического описания кинетических процессов в некоторых растворах фуллеренов. В начале каждого раздела коротко дана информация о рассматриваемой системе — экспериментальные наблюдения, для описания которых разрабатываются теоретические модели. В заключении статьи обсуждаются перспективы настоящих исследований.

1. ТЕОРИЯ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА КЛАСТЕРОВ

В настоящем разделе представлены основы теории образования и роста кластеров в различных средах. В качестве первого шага кратко излагаются основы теории нуклеации. Последовательно изложены основные компоненты теории: обсуждаются работа по образованию кластеров, кинетические уравнения теории нуклеации, вероятности присоединения и отсоединения частиц. Первые три части раздела, по сути, представляют собой классическую теорию нуклеации. Четвертая часть посвящена уравнению Френкеля–Зельдовича. Завершает раздел обсуждение этапов эволюции системы, в частности стадии роста, следующей за образованием зародышей новой фазы.

1.1. Работа по образованию кластера. Открытие и подробные исследования переохлажденных жидкостей и пересыщенных паров, накопленные уже в XIX в. (см., например, [8]), позволили Гиббсу сформулировать термодинамические основы теории зародышеобразования, или нуклеации. За прошедшие 150 лет эта теория значительно развилась, включив кинетическое описание не только процессов образования, но и роста частиц новой фазы. В настоящем разделе изложены основы данной теории в свете приложений к описанию кинетики образования и роста агрегатов из атомов, молекул, коллоидных частиц в растворах. Эти основы были заложены (в свою очередь, на базе исследований Гиббса [9, 10]) в работах Фольмера и Вебера [11], Фаркаша [12], Каишева и Странского [13, 14], Беккера и Доринга [15] и позднее в трудах Зельдовича [16], Френкеля [17], Турнбула и Фишера [18].

Нуклеация (образование зародышей новой фазы) — первый этап фазового перехода — во многом определяет характер и свойства данного явления. Поэтому его аккуратное описание представляет большой интерес [19]. Образование зародышей в однородной фазе носит флуктуационный характер. Одна из базовых гипотез Гиббса состоит в том, что эти зародыши, сколь

угодно малого размера, являются равновесными частицами новой фазы, находящимися внутри однородной метастабильной среды — исходной фазы. Поскольку мы рассматриваем условия, при которых происходит переход (переохлажденная жидкость, пересыщенный пар или раствор), то термодинамически устойчивым (и предпочтительным) состоянием является новая фаза. Следовательно, для атомов или молекул системы справедливо следующее неравенство для химических потенциалов: $\mu_\beta(p, T, X) > \mu_\alpha(p, T, X)$. Здесь индекс β обозначает свойства исходной, а индекс α — новой образующейся фазы, p — давление, T — температура системы, а X — набор дополнительных термодинамических параметров, описывающих состояние системы. Разность $\Delta\mu = \mu_\beta(p, T, X) - \mu_\alpha(p, T, X)$ иногда называется движущей силой перехода и во многом определяет его скорость.

При фиксированных давлении, температуре и числе частиц состояние системы описывается свободной энергией Гиббса $G(p, T)$. Запишем изменение G при образовании из n частиц исходной фазы зародыша (кластера) новой фазы (работа по образованию новой фазы) [20]:

$$\Delta G(n) = G_{\text{nuc1}}(n) - n\mu_\beta(p, T, X), \quad (1.1)$$

где $G_{\text{nuc1}}(n)$ — вклад кластера из n частиц в потенциал Гиббса всей системы. Величина $\Delta G(n)$, записанная в общем виде (1.1), определяет минимальную работу для образования зародыша при обратимом изменении в системе. Образование зародышей в исходной фазе — флуктуационный процесс, малые кластеры (как правило — наночастицы) с плотностью, близкой к плотности новой фазы, образуются стохастически в случайных местах системы. Работа по их образованию, $\Delta G(n)$, определяет равновесное распределение кластеров по размерам в системе [21]:

$$f^{\text{eq}}(n) \sim \exp\left(-\frac{\Delta G(n)}{k_B T}\right), \quad (1.2)$$

где $f(n)$ здесь и далее — функция распределения кластеров по размерам (n — число частиц в составе кластера). Она равна числу кластеров, состоящих из n мономеров (атомов, молекул, частиц исходной фазы) в единице объема.

Для работы по образованию кластера $\Delta G(n)$ широко используется приближение — капельная модель [8, 22]:

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sigma A, \quad (1.3)$$

где A — площадь поверхности кластера, а σ — поверхностное натяжение на плоской границе раздела двух фаз. Зависимость $\Delta G(n)$, описываемая выражением (1.3), представлена на рис. 2. Поскольку фазовый переход выгоден термодинамически ($\Delta\mu > 0$), достаточно большие частицы новой фазы будут

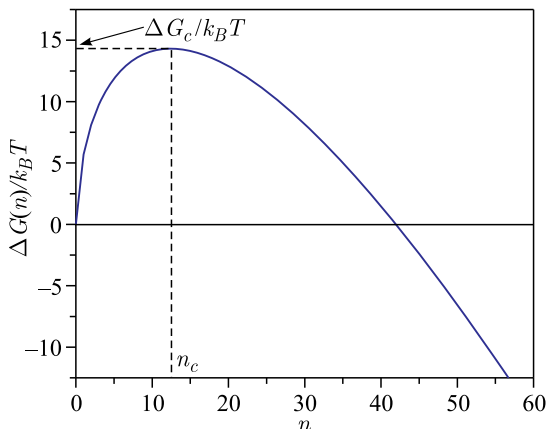


Рис. 2. Работа по образованию зародыша (кластера) в исходной фазе в зависимости от числа частиц n

иметь свободную энергию ниже, чем такое же количество частиц в исходной фазе. Однако для малых частиц большую роль играет граница раздела фаз — число частиц на границе значительно по сравнению с общим числом частиц в небольшом кластере. При этом частицы на границе раздела фаз находятся в энергетически менее выгодном положении, чем те, которые находятся в объеме. В результате для образования малых кластеров новой фазы требуется положительная работа, которая определяется затратами на образование границы раздела фаз.

Формулу (1.3) можно преобразовать, записав выражение для площади A [23]:

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + 4\pi\sigma \left(\frac{3}{4\pi}\omega_\alpha\right)^{2/3} n^{2/3} = -n\Delta\mu + \alpha_2 n^{2/3}, \quad (1.4)$$

$$\alpha_2 = 4\pi\sigma \left(\frac{3}{4\pi}\omega_\alpha\right)^{2/3},$$

где ω_α — объем, приходящийся на один мономер в составе новой фазы, и введено обозначение α_2 . В метастабильном состоянии первое слагаемое в (1.4) всегда отрицательно, второе — положительно, следовательно, в зависимости $\Delta G(n)$ всегда будет наблюдаться максимум, так называемый барьер нуклеации (см. рис. 2). Этот барьер определяет размер критического зародыша n_c и работу по его образованию ΔG_c :

$$n_c = \left(\frac{2\alpha_2}{3\Delta\mu}\right)^3, \quad \Delta G_c = \Delta G(n_c) = \frac{1}{3}\alpha_2 n_c^{2/3}. \quad (1.5)$$

Кластеры, образующиеся в системе в результате флуктуаций, можно разделить на три категории: подкритические ($n < n_c$), критические кластеры ($n = n_c$) и сверхкритические ($n > n_c$) зародыши новой фазы. Для подкритических кластеров система является ненасыщенной, и они распадаются, в то время как сверхкритические агрегаты будут, как правило, непрерывно расти в размерах; критический кластер ($n = n_c$) находится в термодинамически неустойчивом равновесии с окружающей фазой. Вероятность флуктуационного образования в системе критического зародыша, таким образом, есть

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right), \quad (1.6)$$

и, следовательно, скорость нуклеации — число образующихся зародышей новой фазы в единицу времени — имеет вид

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right). \quad (1.7)$$

Таким образом, выражение (1.7) дает возможность исследовать зависимость скорости нуклеации от термодинамических параметров и свойств системы. Оно было впервые дано Фольмером и Вебером [11]. Дальнейшее развитие теории нуклеации связано с составлением системы кинетических уравнений, описывающих рост и уменьшение зародышей новой фазы, а также определением предэкспоненциального множителя J_0 на этой основе.

1.2. Кинетический подход. Впервые в работах Фаркаша [12], Каишева и Странского [13, 14], Беккера и Доринга [15] характер образования зародышей описывается в представлении цепочек столкновений и объединений отдельных атомов или молекул в кластеры, состоящие (в простейшем случае фазообразования в однокомпонентных системах) из n частиц исходной (окружающей) фазы [12, 15]. Такой же подход может применяться и для многокомпонентных систем [24], однако в настоящей работе мы ограничиваемся рассмотрением однокомпонентного случая. Введем функцию распределения кластеров по размерам, $f(n, t)$, и запишем для нее основное кинетическое уравнение (систему уравнений) в предположении того, что распад и рост зародышей возможен только в результате бинарных реакций с мономерами — отдельными частицами исходной фазы:

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = w_{n-1, n}^{(+)} f(n-1, t) + w_{n+1, n}^{(-)} f(n+1, t) - w_{n, n+1}^{(+)} f(n, t) - w_{n, n-1}^{(-)} f(n, t), \quad (1.8)$$

где $w_{n, n+1}^{(+)}$ есть вероятность в единицу времени присоединения к кластеру размером n одного мономера, а $w_{n, n-1}^{(-)}$ — наоборот, вероятность, что от кластера размером n отсоединится одна частица. Вводя потоки $J(n)$ частиц

в пространстве размеров кластеров:

$$J(n, t) = w_{n,n+1}^{(+)} f(n, t) - w_{n+1,n}^{(-)} f(n+1, t), \quad (1.9)$$

мы можем переписать уравнение (1.8) в виде

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = -\{J(n, t) - J(n-1, t)\}, \quad n \geq 2. \quad (1.10)$$

Беккер и Доринг [15], рассматривая стационарное состояние системы ($\forall n > 1 : J(n-1) = J(n)$), в приближении детального равновесия, применяемого для получения выражений для коэффициентов отщепления мономеров (см. п. 1.3), получили выражение для скорости нуклеации с конкретным значением предэкспоненциального множителя:

$$I(t) = \frac{a_0 f(1, t)}{n_c} \sqrt{\frac{1}{3\pi} \frac{\Delta G_c}{k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right), \quad (1.11)$$

где a_0 — вероятность присоединения частицы к кластеру (в единицу времени на единицу поверхности). Отметим, что впервые аналогичное выражение (1.7) было получено из общих соображений Фольмером и Вебером, которые также получили выражение $I_0 \sim w^{(+)} f(1)$ для предэкспоненциального множителя.

1.3. Отношение вероятностей роста и распада кластеров. Одним из самых обсуждаемых вопросов теории нуклеации и роста является метод определения коэффициентов $w_{n,n+1}^{(+)}$, $w_{n,n-1}^{(-)}$, входящих в уравнения (1.8). Действительно, задание выражений для вероятностей изменения размеров кластеров замыкает систему уравнений и, следовательно, определяет успешность теории. Если определенные выражения для $w_{n,n+1}^{(+)}$ достаточно легко получить из физического анализа моделей рассматриваемой системы (роста пузырька в жидкости, капли пара, зародыша кристалла в растворе), то аналогичный подход для определения коэффициента $w_{n,n-1}^{(-)}$ не приводит к успешным результатам. Поэтому с самых ранних работ был предложен следующий, основанный на принципе детального равновесия, подход. Из равенства взвешенных вероятностей перехода получаем цепочку выражений вида

$$w_{n+1,n}^{(+)} f^{\text{eq}}(n) = w_{n+1,n}^{(-)} f^{\text{eq}}(n+1) \quad (1.12)$$

или, используя (1.2),

$$\frac{w_{n+1,n}^{(+)}}{w_{n+1,n}^{(-)}} = \exp\left(-\frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{k_B T}\right), \quad (1.13)$$

где предэкспоненциальный фактор сокращен в предположении, что он значительно слабее экспоненциального множителя зависит от n и параметров системы. Выражение (1.13) позволяет рассчитывать коэффициенты $w_{n,n-1}^{(-)}$, используя выражения для работы по образованию кластера и вероятностей роста кластера. Отметим, что представленный вывод справедлив только для стационарных и, более того, равновесных состояний, что сильно снижает его значимость. Тем не менее он применяется в расчетах и для кинетических процессов повсеместно, т. е. выводы для равновесных систем достаточно смело распространялись на неравновесные состояния без достаточного теоретического обоснования. Важно отметить, что некоторое время назад в работах [20, 25–27] был предложен альтернативный метод, позволяющий получить отношение вероятностей роста и распада для неравновесного случая. С помощью концепции виртуальных состояний окружающей фазы, равновесных к кластерам новой фазы разных размеров, удалось показать, что в действительности выражение (1.13) справедливо в общем случае эволюции системы. Таким образом, было найдено решение одной важной проблемы (см., например, [28]) для получения фундаментальных выражений для описания кинетики образования новой фазы.

Имея в распоряжении выражения для коэффициентов агрегации и распада кластеров, (1.13), можно приступить к анализу (аналитическому или численному) системы уравнений (1.8) после задания выражений для вероятностей роста частиц, $w_{n,n+1}^{(+)}$. Например, для классического случая конденсации капель пара справедливо выражение

$$w_{n,n+1}^{(+)} = \frac{1}{4} N_1 \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} 4\pi R_n^2, \quad (1.14)$$

где N — объемная плотность отдельных частиц пара (т. е. $N_1 = f(1, t)$); m — их масса; R_n — радиус капли. В настоящей работе будет использоваться другое выражение для $w_{n,n+1}^{(+)}$, определяющее вероятность присоединения молекул к растущему твердому кластеру в растворе фуллеренов. Оно будет приведено позднее.

1.4. Уравнение Зельдовича–Френкеля. Математический анализ уравнений (1.8), (1.10), в особенности кинетических эффектов, связанных, например, с изменением состояния системы (внешних параметров, композиции, пересыщения) или с зависимостью нуклеации от начальных и граничных условий, затруднен их дискретным характером. Поэтому, согласно работе Зельдовича [16], было выполнено большое число исследований для непрерывного приближения. Рассматривая n в уравнении (1.8) как непрерывную переменную, разложим последние два слагаемых в ряд. Сохраняя члены первого и второго порядка, получаем аналог уравнения Фоккера–Планка для

функции $f(n, t)$ [16, 17, 29]:

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n} \left\{ \left(w_{n-1, n}^{(+)} - w_{n+1, n}^{(-)} \right) f(n, t) \right\} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} \left\{ \left(w_{n-1, n}^{(+)} + w_{n+1, n}^{(-)} \right) f(n, t) \right\}. \quad (1.15)$$

Следовательно, в пространстве размеров кластеров величина $v_n = \left\langle w_{n-1, n}^{(+)} - w_{n+1, n}^{(-)} \right\rangle$ имеет смысл средней скорости роста кластеров размера n , а величина $D_n = (w_{n-1, n}^{(+)} + w_{n+1, n}^{(-)})/2$ — смысл коэффициента диффузии (стохастических движений в пространстве размеров n). Диффузионная часть уравнения наиболее значима в окрестности размера критического кластера. Действительно, по определению имеем

$$w_{n-1, n}^{(+)} \Big|_{n=n_c} \cong w_{n+1, n}^{(-)} \Big|_{n=n_c} \quad (1.16)$$

и, следовательно, $v_n \approx 0$, в то время как $D_n = w_{n-1, n}^{(+)} \Big|_{n=n_c}$. Вдали от n_c , в частности, при $n > n_c$ стохастическое слагаемое теряет значение и рост кластеров определяется величиной v_n . Можно записать:

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} \Big|_{n > n_c} \cong -\frac{\partial}{\partial n} \left\{ \left(w_{n-1, n}^{(+)} - w_{n+1, n}^{(-)} \right) f(n, t) \right\}, \quad (1.17)$$

т. е. характер эволюции функции распределения определяется уравнением непрерывности в пространстве размеров кластеров.

Пренебрегая вторым членом в разложении, с помощью выражений (1.9), (1.11) и (1.12) получаем широко известное уравнение Зельдовича–Френкеля [16, 17]:

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ w_{n, n+1}^{(+)} f^{\text{eq}}(n) \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{f(n, t)}{f^{\text{eq}}(n)} \right) \right\}, \quad (1.18)$$

или, в другом виде, как

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ w_{n, n+1}^{(+)} \left[\frac{\partial f(n, t)}{\partial n} + \frac{f(n, t)}{k_B T} \frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n} \right] \right\}. \quad (1.19)$$

Уравнение (1.19) аналогично уравнению диффузии в силовом поле, где производная $\partial \Delta G(n)/\partial n$ выражает обобщенную термодинамическую «силу». Уравнение Зельдовича–Френкеля, фактически эквивалентное по своим следствиям основным кинетическим уравнениям (1.8), позволяет получить важные аналитические оценки, не доступные из анализа дискретных уравнений (1.8). Так,

успешно рассмотрены частные случаи переменного пересыщения системы, что позволило, например, оценить индукционное время нуклеации.

1.5. Образование и рост кластеров в растворах. Рассмотрим применение теории нуклеации для описания кинетики образования и роста кластеров в растворах коллоидов и наночастиц. Для этого необходимо записать выражения для движущей силы $\Delta\mu$ и вероятности присоединения мономеров к кластеру.

Рассматривая идеальный раствор, можно записать [16]

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left(\frac{c_{\text{mon}}(t)}{c_{\text{eq}}} \right), \quad (1.20)$$

где $c_{\text{mon}}(t) \equiv f(1,t)$, а c_{eq} — концентрация в растворителе растворенных частиц в равновесии с твердой фазой. Выражение для $w_{n,n+1}^{(+)}$ получают с помощью классического рассмотрения потока частиц в растворе в направлении кластера радиуса R_n , помещенного в начало координат [16, 19, 23, 29]. Решая данную задачу, получают выражения для $w_{n-1,n}^{(+)}$ для различных режимов роста кластеров. В режиме диффузионно-ограниченного роста кластеров имеем

$$w_{n-1,n}^{(+)} = 4\pi D c_{\text{mon}}(t) r n^{1/3}, \quad (1.21)$$

где r — размер отдельной сегрегирующей частицы; D — ее коэффициент диффузии в растворе. Для нуклеации, ограниченной кинетикой присоединения частицы к кластеру, можно записать

$$w_{n,n+1}^{(+)} = 4\pi D^* c_{\text{mon}}(t) r \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right) n^{2/3}, \quad (1.22)$$

где D^* — эффективный коэффициент диффузии, определяющий скорость присоединения частицы к кластеру (часто справедливо соотношение $D^* < D$); ω_s — объем частицы в растворе; ω_m — объем частицы в составе кластера.

Рассчитанные кривые для модельного раствора фуллеренов представлены на рис. 3. Хорошо видно, что при $n < n_c$ распад кластеров более вероятен, чем их рост, а при $n > n_c$ имеет место обратное соотношение. Отметим, что коэффициенты при n в формулах (1.21), (1.22) используются для приведения шкалы времени в кинетических уравнениях к безразмерному виду. Далее, при представлении результатов численных расчетов, под t будет пониматься именно приведенная шкала, если не указано иначе.

Зависимости, приведенные на рис. 2 и 3, в реальной системе, в особенности в слабых растворах, изменяются со временем. Действительно, концентрация мономеров в системе $c_{\text{mon}}(t)$ непрерывно падает за счет образования и роста сверхкритических кластеров, что изменяет как величину движущей силы системы (см. (1.20)) в частности, так и зависимости $\Delta G(n)$, $w_{n,n+1}^{(+)}$

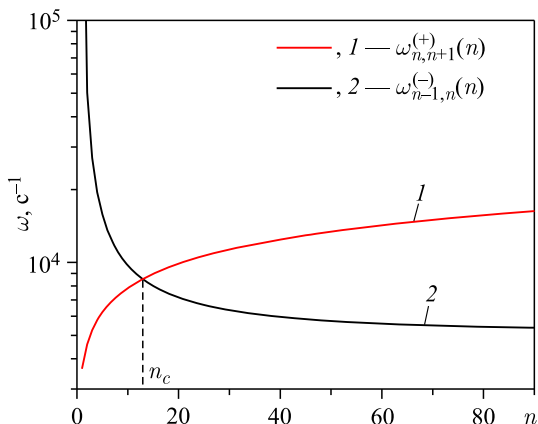


Рис. 3. Зависимость вероятности роста (1) и распада (2) кластера от его размера при образовании и росте кластеров в растворе

и $w_{n+1,n}^{(-)}$ в целом. При этом если эти зависимости не играют важной роли на ранних этапах эволюции системы — во время нуклеации, то при росте достаточно крупных кластеров уменьшение пересыщения в системе приводит к новым кинетическим явлениям. Система проходит через несколько этапов эволюции, которые можно различить, исследуя динамику отдельных характеристик кластерного состояния, например, среднего радиуса частиц в растворе, $\langle R \rangle$. Эта величина задается выражением

$$\langle R(t) \rangle = \frac{1}{\sum_{n=1}^{\infty} n f(n, t)} \sum_{n=1}^{\infty} R_n f(n, t). \quad (1.23)$$

Сделаем два замечания. Во-первых, в то время как выражение (1.23) определяет истинный средний радиус частиц в системе, следует учитывать, что наблюдаемые средние размеры дополнительно определяются разрешением используемого экспериментального метода. Как правило, для конкретного экспериментального метода диапазон измеряемых величин ограничен — как снизу, так и сверху. Отметим, что хотя и в формуле (1.23) суммирование, очевидно, ограничено сверху максимальным размером присутствующих в растворе кластеров, этот размер может значительно превышать предел «разрешения» экспериментального метода. Во-вторых, формула (1.23) включает в сумму по n малые кластеры, которые, по сути, представляют собой мономеры и стохастически возникающие в системе частицы. Эти малые частицы не характеризуют эволюцию системы. Хорошо отражает данную эволюцию, а также может соответствовать отдельным экспериментальным методам сле-

дующая формула:

$$\langle R(t) \rangle = \frac{1}{\sum_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} n f(n, t)} \sum_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} R_n f(n, t), \tag{1.24}$$

где пределы суммирования n_{\min} и n_{\max} определяются из соображений, представленных выше.

Численное решение уравнений (1.8) — мощный метод, позволяющий сравнительно просто отслеживать переход системы от этапов нуклеации к последующим этапам роста кластеров. Для его применения необходимо дополнить систему уравнений (1.8) начальными и граничными условиями. Часто эти условия выбираются таким образом:

$$\begin{cases} f(1, 0) = c_0, \\ f(n, 0) = 0, \quad n > 1, \end{cases} \quad \sum_{n=1}^{\infty} f(n, t) n = c_0. \tag{1.25}$$

Сформулированные в таком виде начальные условия отвечают начальному состоянию с отсутствием кластеров: вся дисперсная фаза находится в форме отдельных частиц — мономеров. Граничные условия в (1.25) отвечают сохранению концентрации раствора.

Результаты модельных расчетов для пересыщенного раствора представлены на рис. 4. Эволюция системы осуществляется в четыре этапа. Первый этап (I) состоит из так называемой задержки нуклеации и стационарной нуклеации. На этом этапе сначала происходит формирование исходной функции

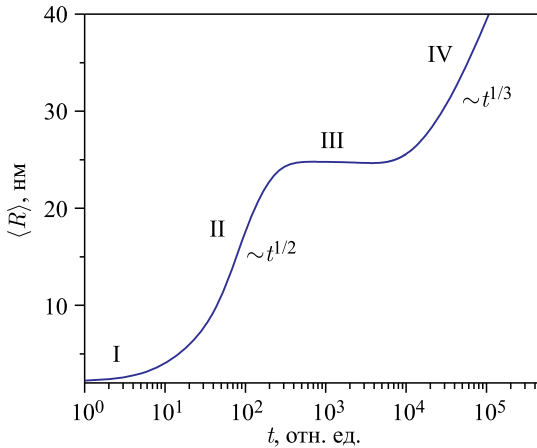


Рис. 4. Зависимость среднего радиуса кластеров в системе от времени при нуклеации и росте [30]. Зависимости $t^{1/2}$ и $t^{1/3}$ приведены для агрегации, ограниченной диффузией

распределения из начальных условий (только одиночные частицы). Далее при стационарной нуклеации в растворе образуется значительная концентрация сверхкритических кластеров, которые и будут затем расти в системе. На второй стадии (II), называемой стадией независимого роста, растущие кластеры «поглощают» пересыщение $c(t)/c_{\text{eq}}$ системы. Соответственно, критический размер n_c начинает «догонять» некоторые кластеры. Когда он их догоняет, рост кластеров перестает быть независимым, а в системе появляется концентрация крупных, но подкритических кластеров. На третьем этапе эволюции в системе формируется новое распределение кластеров по размерам, соответствующее механизму конкурентного роста. Меньшие кластеры распадаются (растворяются), за счет чего продолжают свой рост другие, более крупные агрегаты. При этом на протяжении всей стадии III средний размер частиц в растворе остается постоянным. После третьей стадии наступает завершающая стадия эволюции системы, так называемая стадия созревания Оствальда [31]. На этой стадии продолжается конкурентный рост агрегатов, но при этом средний размер частиц в растворе со временем растет по степенному закону. Конечное состояние системы — один кластер новой фазы (вместе с равновесной концентрацией мономеров). Последняя стадия характерна для ряда фазовых переходов первого рода. Аналитическое исследование кинетики роста на данной стадии было выполнено В.В.Слезовым, И.М.Лифшицем в работах [32, 33]. В их работах показано, что для агрегации, ограниченной диффузией, на стадии IV выполняется так называемый «закон $t^{1/3}$ »:

$$\langle R \rangle^3 = \langle R_0 \rangle^3 + \frac{4}{9} D \alpha t, \quad \langle R \rangle \gg \langle R_0 \rangle, \quad (1.26)$$

где $\langle R_0 \rangle$ — средний радиус кластеров на конечном этапе стадии независимого роста. Также получены аналитические выражения для функции распределения частиц по размерам:

$$f(R, t) = N(t) P \left(\frac{R}{\langle R \rangle} \right) \frac{1}{\langle R \rangle},$$

$$P(u) = \begin{cases} \frac{3^4 e}{2^{5/3}} \frac{u^2 \exp \left(-\frac{1}{1 - (2/3)u} \right)}{(u + 3)^{7/3} ((3/2) - u)^{11/3}}, & 0 < u < 3/2, \\ 0, & u \geq 3/2, \end{cases} \quad (1.27)$$

где $N(t)$ — зависимость числа частиц в системе от времени.

Сформулированные уравнения и аналитические оценки позволяют выполнить качественное и количественное описание кинетики фазовых переходов первого рода и, как их частный случай, кинетики агрегации частиц в растворах. Приложение данного подхода к описанию агрегации фуллеренов C_{60} в

различных растворах, а также ряда интересных явлений, связанных с этими процессами, выполнялось в совместных работах сотрудников ОИЯИ (Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка и Лаборатории теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова) в последние 15 лет. В следующем разделе представлен обзор нескольких полученных результатов.

2. КИНЕТИКА РОСТА КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ

В слабополярных и полярных жидкостях фуллерены, в отличие от других аллотропных форм углерода, проявляют сравнительно хорошую растворимость [34, 35]. Изначально имела место несогласованность ряда экспериментальных данных для растворов C_{60} и C_{70} [4, 36, 37], а также значительное различие в первых измерениях макроскопических параметров растворов фуллеренов (коэффициента диффузии, растворимости) [3, 34, 36]. Сейчас известно, что одной из причин этих расхождений является наблюдаемое в этих системах кластерообразование [4, 38, 39]. В особенности в слабополярных жидкостях ($\varepsilon < 20$) рост кластеров сильно зависит от условий растворения, в частности, от внешних воздействий (ультразвук, воздействие кислорода и света). Последовательное описание роста кластеров в этих системах, таким образом, — актуальная и интересная задача.

Впервые кинетическая теория нуклеации использовалась в работах [30, 40] для объяснения кластерного состояния фуллеренов в растворах в рамках капельной модели и модели ограниченного роста [10–13]. Последующие исследования позволили описать ряд наблюдаемых явлений [7, 41, 42]. В настоящем разделе представлены три примера применения кинетической теории образования и роста кластеров к растворам фуллеренов.

2.1. Немонотонное поведение концентрации в слабополярных растворах фуллеренов. Одно из наиболее интересных явлений, связанных с неравновесным кластерообразованием в слабополярных растворах фуллеренов, — немонотонный характер изменения во времени концентрации фуллеренов при растворении. Так, в насыщенном растворе фуллерена C_{60} в сероуглероде (CS_2) после достижения максимальной концентрации в течение приблизительно 3 суток концентрация фуллерена начинает падать (около 20 % в сутки), приближаясь к стабильному равновесному значению. Данный эффект наблюдался с помощью спектроскопии видимого и ультрафиолетового излучений [43] и был позже подтвержден в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов [44–46]. В работе [47] предложена модель растворения фуллерена C_{60} для качественного объяснения данного эффекта. Для этого процесс растворения фуллерена описывается с учетом седиментации крупных частиц (наряду с формированием кластеров в растворе). Численное решение

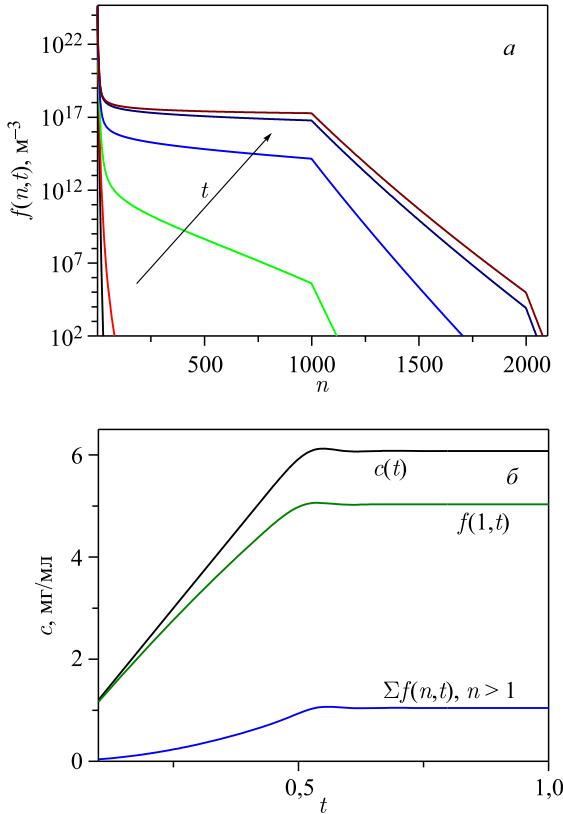


Рис. 5 (цветной в электронной версии). а) Эволюция функции распределения кластеров C_{60} по размерам во времени. б) Зависимость $c(t)$ — полной концентрации фуллеренов, $f(1, t)$ — концентрации мономеров C_{60} и $\Sigma f(n, t), n > 1$, — концентрации кластеров C_{60} в растворе от времени. Параметры модели: $c' = 5,7 \cdot 10^{24} \text{ M}^{-3}$, $c_{\text{eq}}^{(\infty)} = 5,7 \cdot 10^{23} \text{ M}^{-3}$, $n' = 1000$, $\dot{c} = 10^{22} \text{ M}^{-3}/dt'$

Предложенная модель описывает кинетику мелкодисперсных систем в общем виде, а ее частным случаем являются рассматриваемые растворы фуллеренов в неполярных растворителях.

2.2. Влияние образования комплексов фуллерен–растворитель на кинетику роста кластеров. В ряде полярных растворов фуллеренов наблюдается кинетический переход от молекулярного раствора к устойчивому коллоидному раствору. Хорошими примерами растворов данного класса являются растворы C_{60} в азотсодержащих растворителях N-метилпирролидоне ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, НП) [48, 49] и пиридине ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Начальное состояние молекулярного раствора неустойчиво, и через некоторый промежуток времени (ми-

нуты, иногда часы) наблюдается медленный переход к коллоидному раствору крупных агрегатов фуллерена. Экспериментальные исследования данной системы [48, 50] позволили заключить, что в растворе образуются комплексы с переносом заряда между молекулами фуллерена и молекулами растворителя [38, 48, 51]. В работах [42, 52, 53] разработана модель кинетики агрегации фуллеренов в таких растворах. Модификация базовых уравнений для учета влияния образования комплексов на кластерообразование основана на введении дополнительного параметра модели — времени комплексообразования τ . Важно отметить, что величина данного параметра может быть измерена экспериментально [7, 54]. В рамках модели ограничение процессов роста кластеров, вызванное комплексообразованием, учитывается с помощью формулы

$$w'_{n,m}(\pm)(t) = w_{n,m}(\pm)(t) e^{-t/\tau}. \quad (2.3)$$

Согласно формуле (1.21) вероятность роста кластера пропорциональна концентрации отдельных частиц в растворе, $f(1, t)$. Эта концентрация монотонно снижается со временем (фуллерены из раствора переходят в кластеры, следовательно, и вероятности роста уменьшаются со временем). Однако асимптотически они стремятся не к нулю, а к некоторой константе, которая отвечает детальному равновесию в системе, например, из (1.21) имеем $w_{n-1,n}^{(+)} \rightarrow 4\pi D c_{\text{eq}} r n^{1/3}$. Напротив, новые вероятности переходов (введенные в (2.3)) стремятся к нулю на больших временах $t \gg \tau$. Отметим, что похожие модели уже рассматривались, например, в работах [55, 56] при исследовании кинетики роста кластеров на стадии созревания Оствальда в пористых материалах под воздействием упругих напряжений.

В полярных растворах фуллерена (C_{60}/NMP и др.) разными исследователями наблюдались крупные кластеры размерами от 100 и до 500 нм [48, 49]. Для числа частиц в кластере можно сделать оценки: $n \sim 10^6$ для 100 нм, $n \sim 4 \cdot 10^6$ для 150 нм и $n \sim 10^7$ для 200 нм. Численные расчеты полной зависимости $f(n, t)$, таким образом, подразумевают решение для $t \gg \tau$ системы из как минимум 10^7 кинетических уравнений, что невозможно даже на современных вычислительных кластерах. В работах [7, 42, 52] предложен метод расчета функций $f(n, t)$ для рассматриваемой здесь модели с комплексообразованием. Показано, что при правильном масштабировании временной шкалы средний размер частиц сводится к «закону $t^{1/3}$ », полученному Слезовым [32].

Оценка параметра модели из существующих экспериментальных данных дает величину $\tau \sim 10^8 - 10^9$ [42] (в приведенной шкале времени). Для полного расчета эволюции функции $f(n, t)$ для таких значений τ сначала последовательно изучались модельные системы с меньшими временами комплексообразования (набор значений τ : 10^4 , $5 \cdot 10^4$, 10^5 , $3 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^5$). Из анализа зависимости среднего радиуса частиц $\langle R \rangle$ и концентрации мономеров, $f(1, t)$, для разных τ было показано, что масштабирование приведенной шкалы вре-

мени по формуле

$$t' = \tau(1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.4)$$

сводит все кривые к одной мастер-кривой (рис. 6). При этом для большого значения времени t' выполняется закон (1.26). Также в работе [42] показано, что функции распределения кластеров по размерам, на достаточно поздних стадиях роста (стадия IV), идентичны аналитически полученным Слезовым функциям (1.27). При этом время в формулах (1.26), (1.27) необходимо брать по масштабирующему закону (2.4). Таким образом, если для стадий роста кластеров I–III и переходной стадии между III и IV взять результаты

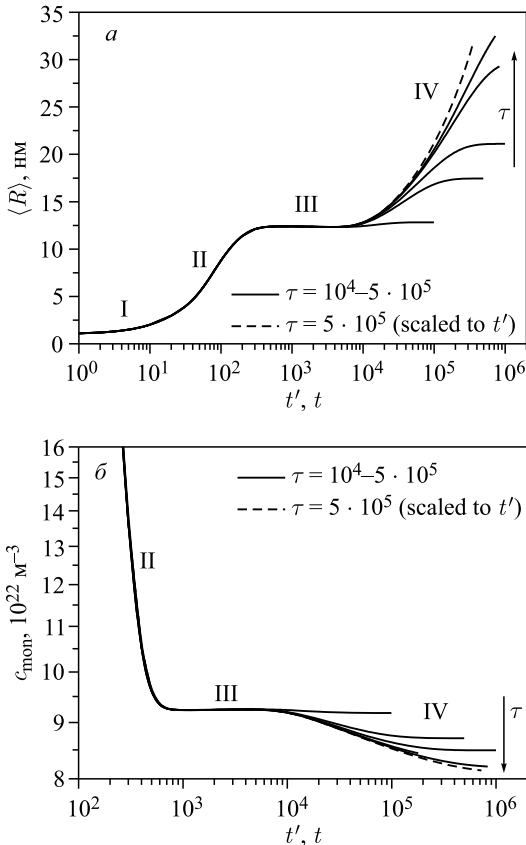


Рис. 6. Результаты численных расчетов кинетики роста кластеров в модельном растворе для разных значений параметра τ . Штриховой кривой показаны зависимости для масштабированной шкалы времени (см. (2.4)). а) Эволюция среднего радиуса агрегатов в растворе со временем. б) Эволюция концентрации мономеров в растворе со временем

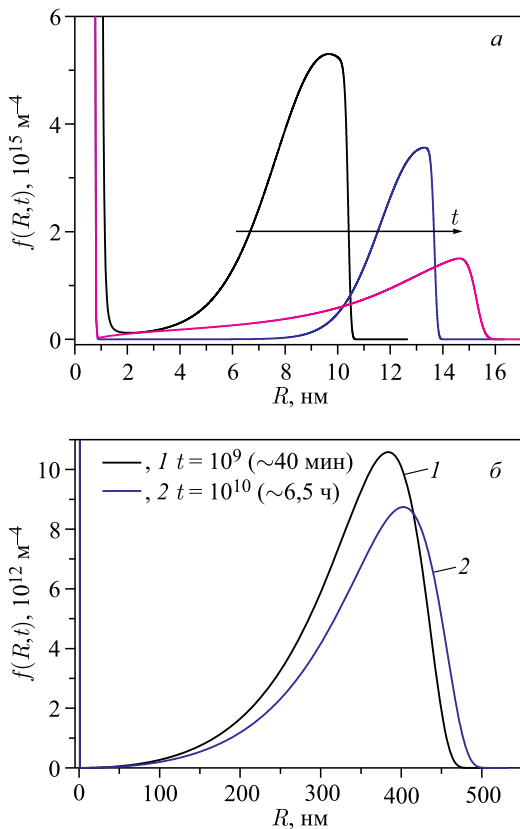


Рис. 7. Функции распределения кластеров C_{60} по размерам в модельном полярном растворе. *a*) Начальные стадии роста кластеров (время менее 1 с); *б*) рост крупных кластеров, время эволюции системы указано на рисунке

численных расчетов и дополнить их аналитическими функциями для поздних этапов, мы получим полную эволюцию функций распределения кластеров по размерам для любых, сколь угодно больших, значений τ .

С помощью предложенного метода в работе [42] выполнены расчеты всей эволюции функции распределения $f(R, t)$ для модельной системы, соответствующей раствору фуллеренов C_{60} в N-метилпирролидоне. Результаты расчетов представлены на рис. 7. Полученные функции распределения качественно соответствуют полярным растворам фуллерена C_{60} [48, 50, 57]. При этом отметим, что в последних структурных исследованиях кластеров в данных растворах [51] выявлена их более сложная (многоуровневая) структура, которая, по-видимому, потребует дальнейшей доработки теоретических моделей.

2.3. Модель разрушения кластеров при разбавлении раствора водой.

Полученные выше результаты, наконец, использовались в работе [41] для описания обнаруженного в 2004 г. с помощью нейтронного рассеяния [58, 59] интересного эффекта разрушения кластеров фуллерена при разбавлении полярного раствора C_{60} водой. Эффект носит пороговый характер и наблюдается, когда доля добавленной в раствор воды превышает 40 об. %. Разрушение кластеров происходит сразу после разбавления. В работе [60] показано, что в случае линейных зависимостей свойств системы от степени разбавления порогового поведения не наблюдается. Поэтому в основу работы [41] положены нелинейные зависимости. Рассмотрим эту модель.

Разбавление коллоидного раствора водой изменяет физико-химические свойства растворителя, что сказывается и на распределении кластеров по размерам. Безразмерный параметр модели X , определяющий долю добавленной воды, имеет вид

$$X = \frac{V_{H_2O}}{V_{H_2O} + V_{sol}}, \quad (2.5)$$

где V_{H_2O} — объем добавленной воды; V_{sol} — объем чистого раствора до разбавления. Из определения следует, что значения X лежат на отрезке $[0, 1]$, где 0 и 1 — предельные значения: $X = 0$ соответствует случаю, когда раствор не разбавлялся; $X = 1$ — бесконечно большому объему добавленной воды. Рассмотрим изменения параметров и свойств системы при разбавлении.

1. Изменяются значения функции распределения $f(n, t)$, так как изменяется концентрация растворенного вещества:

$$f'(n, t) = f(n, t) \frac{1 - X}{1 + X}. \quad (2.6)$$

2. Изменяются значения параметров D , c_{eq} , $\alpha_2/k_B T$ и τ :

а) Коэффициенты диффузии кластеров в воде и исходном растворителе можно оценить с помощью формулы Стокса–Эйнштейна — коэффициент диффузии не изменяется более чем в два раза. В рамках модели будем считать, что этот параметр изменяется линейно:

$$D' = D_{sol} + X(D_{H_2O} - D_{sol}), \quad (2.7)$$

где D' — значение коэффициента диффузии частиц в смешанном растворителе.

б) Изменение τ в рамках модели [41] не рассматривалось. Однако после разбавления скачкообразно восстанавливались исходные значения вероятностей w^+ и w^- (обнулялся показатель экспоненты в (2.3)).

в) Значение параметра α_2 влияет на размер критического кластера в системе. В первом приближении отношение α_2 в исходном растворителе и воде равно отношению диэлектрических проницаемостей этих жидкостей.

Изменение поверхностного слагаемого α_2 также моделировалось линейной зависимостью.

2) Основное значение для описания эффекта распада кластеров при разбавлении имеет изменение концентрации c_{eq} . Фуллерен гидрофобен, не растворяется в чистой воде. Однако при разбавлении полярного раствора водой в нее переходят комплексы фуллерен–растворитель, которые имеют уже ненулевую растворимость в H_2O . Естественно предположить, что концентрация c_{eq} непрерывным образом изменяется от $c_{\text{eq}}^{\text{sol}}$ при $X = 0$ до некоторого (достаточно малого) неизвестного значения $c_{\text{eq}}^{\text{H}_2\text{O}}$ при $X = 1$. Выбор этой зависимости основан на результатах работ [61, 62], в которых исследовалось применение растворителя N-метилпирролидона для улучшения растворимости в воде медицинских препаратов. Выражение для концентрации, описывающее данное свойство, имеет вид

$$\frac{c_{\text{eq}}^{\text{mix}}}{c_{\text{eq}}^{\text{sol}}} = \left(\frac{c_{\text{eq}}^{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{eq}}^{\text{sol}}} \right)^X. \quad (2.8)$$

Величина $c_{\text{eq}}^{\text{H}_2\text{O}} < c_{\text{eq}}^{\text{sol}}$, таким образом, является параметром модели. Для дальнейших оценок введем безразмерный параметр $S = c_{\text{eq}}^{\text{sol}} / c_{\text{eq}}^{\text{H}_2\text{O}}$.

Моделирование разбавления выполнялось с использованием функций распределения, полученных в предыдущем разделе. Рассматривалась модельная система с достаточно малым значением $\tau = 10^5$ (при этом результаты моделирования можно экстраполировать на сколько угодно большие τ). Для удобства, после разбавления примем $t = 0$. Эффект реорганизации кластерного состояния происходит сразу после разбавления, следовательно, нас интересуют времена $t \ll \tau$.

На рис. 8 представлена рассчитанная эволюция среднего размера кластеров в растворе в бинарной смеси sol– H_2O для большого числа разных значений X на всем отрезке $[0,1]$. Видно, что при слабых разбавлениях водой кластерное состояние не изменяется. Однако, начиная с определенного, порогового, значения X , происходит быстрое разрушение кластеров при добавлении воды (область $X_c = 0,35$ на рис. 8). Интересно отметить, что в интервале $X > 0,4$ средний размер кластеров падает до определенного значения и не зависит от X . Последующий рост среднего размера кластеров в большей степени определяется значением D' , мало зависит от X и протекает достаточно медленно.

Пороговое значение X_c , при котором кластеры разрушаются, сильно зависит от параметра S (отношения концентраций насыщения $c_{\text{eq}}^{\text{H}_2\text{O}}$ и $c_{\text{eq}}^{\text{sol}}$). Были выполнены расчеты для разных значений S . Зависимость порогового значения коэффициента разбавления X_c от отношения величин концентраций насыщения представлена на рис. 9 [41].

Причиной разрушения кластеров является изменение по мере разбавления взаимного отношения концентрации насыщения в смеси растворителя

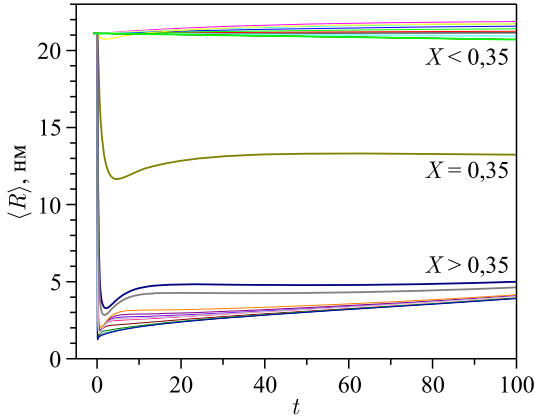


Рис. 8 (цветной в электронной версии). Модель разбавления раствора сегрегирующих частиц водой: зависимость среднего радиуса кластеров от времени после разбавления для разных значений параметра X [41]

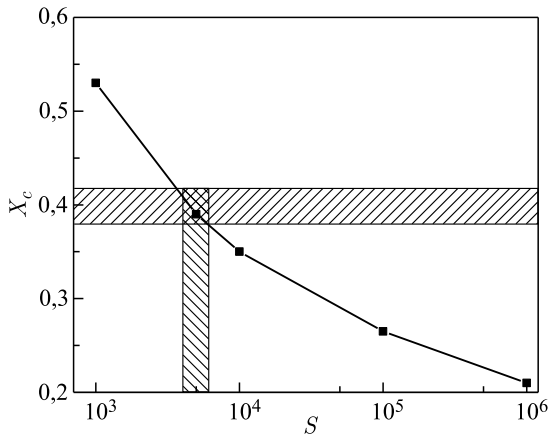


Рис. 9. Зависимость порогового значения коэффициента разбавления X_c (при котором начинается разрушение кластеров) от параметра модели S . Выделены области значений параметров, соответствующие экспериментальным данным

и концентрации мономеров $f'(n=1)$. Может существовать такой диапазон значений X , в котором реализуется сильное пересыщение разбавленного водой раствора ($f'(n=1) \gg c_{\text{eq}}^{\text{mix}}$). В этой области X заново происходят нуклеация и рост кластеров (начальные стадии), что приводит к формированию нового пика в $f'(n, t)$ — образуется бимодальное распределение (рис. 10), оба пика которого медленно растут со временем. Это и приводит к уменьшению

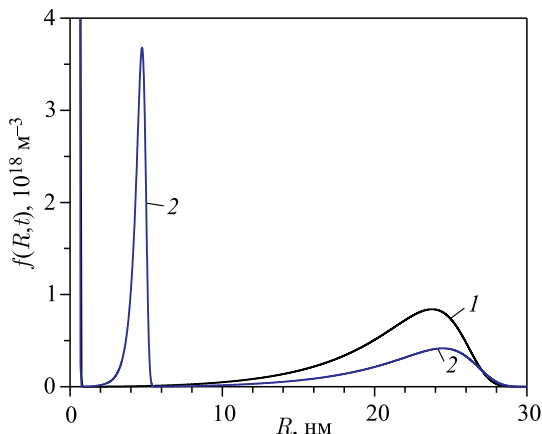


Рис. 10. Функция распределения кластеров по размерам в растворе до (1) и после (2) разбавления водой в области порогового эффекта [41]

наблюдаемого среднего размера частиц в растворе. Фактически крупные кластеры отдают часть мономеров, из которых начинают вновь расти агрегаты. Этот результат модели качественно соответствует экспериментальным данным, из которых также следует, что разрушение крупных кластеров должно протекать за счет отсоединения отдельных молекул C_{60} .

Итак, предложенная модель описывает пороговый эффект уменьшения размеров кластеров при разбавлении коллоидных растворов водой [41]. Результаты модели справедливы, если зависимость концентрации насыщения растворенных частиц в смешанном растворителе описывается степенным законом вида (2.8). Отметим, что смоделированный эффект носит общий характер и может наблюдаться в системах, в которых стадия созревания Оствальда протекает достаточно долго. Добавление в систему растворителя, по отношению к которому частицы лиофобны, может значительно уменьшить концентрацию c_{eq} , что приведет к развитию бимодальных распределений частиц по размерам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе представлены результаты приложения теории образования и роста кластеров к описанию ряда интересных кинетических процессов, связанных с агрегацией фуллеренов в растворах. Применение изложенной в разд. 1 теории даже для качественного описания наблюдаемых явлений потребовало некоторых модификаций. В заключение обсудим ряд вопросов, связанных с перспективами применения данного под-

хода к растворам фуллеренов и агрегации наночастиц в жидких средах в целом. Отметим, что в последнее время активно обсуждается применение теории нуклеации к описанию агрегации в растворах белков и других органических молекул, или солей [63]. Сравнивается применение классического подхода с предложенным двухступенчатым механизмом нуклеации [63, 64]. Аналогичный подход также обсуждался в одной из наших работ по полярным растворам фуллеренов [65].

Стоит сделать отдельное замечание относительно применения методов компьютерного моделирования в исследованиях нуклеации и роста. Метод молекулярной динамики в настоящее время активно применяется в исследованиях необратимых процессов в физике конденсированных сред [66], в частности, и для исследований нуклеации. Обзор актуальных результатов для нуклеации в растворах представлен в работе [67]. Отмечается, что молекулярная динамика — эффективный метод, позволяющий детально исследовать начальные стадии образования и роста зародышей в модельных системах на микроскопическом уровне, оценивать, например, скорость образования зародышей, а также применимость классических и модифицированных теорий. Обсуждается ряд вопросов, связанных с приложением метода, в частности, необходимость выбора и уточнения потенциалов взаимодействия и методов семплирования. Примеры исследования кристаллизации и плавления системы частиц с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса можно найти в работах [68, 69]. Отметим, что исследования роста крупных кластеров на больших временах ограничены вычислительной мощностью современных ресурсов. Так, детальное исследование роста крупных агрегатов C_{60} вряд ли возможно. Поэтому кинетические уравнения, обсуждаемые в настоящем обзоре, играют важную и незаменимую роль. В то же время и для растворов фуллеренов методы молекулярной динамики находят свое применение. Так, еще в работе [70] исследовалась устойчивость малых кластеров C_{60} , взаимодействие которых описывалось классическим для фуллеренов потенциалом Гирифалко. Современные работы больше сосредоточены на исследовании структуры и динамических характеристик сольватных оболочек, образующихся вокруг отдельной молекулы фуллерена в растворе. Например, для сероуглерода данные исследования выполнены в работах [39, 46], для трех других слабополярных растворителей — в работе [71] и для этанола — в работе [72]. Эти результаты дают достаточно важную информацию, которую в дальнейшем можно учитывать при анализе экспериментальных данных и моделировании агрегации фуллеренов.

Применительно к подходу теории нуклеации и роста модификация выражения для работы по образованию кластеров в растворе, $\Delta G(n)$, могут рассматриваться как шаг в направлении количественной теории. По расчетам размер критического зародыша в растворах фуллерена составляет $\sim 15-20$ мономеров, поэтому выражения для $\Delta G(n)$ для малых кластеров могут играть

значительную роль. Здесь возможно, например, применение атомистических подходов. Также обсуждению подлежит выражение для движущей силы в рассматриваемых системах. Применение выражения для случая идеального раствора (1.20) привносит дополнительный параметр c_{eq} , который не совпадает с величиной концентрации насыщения растворов фуллерена [7]. В расчетах он берется из условия $c_{\text{eq}} \ll c_{\text{sat}}$ и отражает тот факт, что при разных условиях агрегация наблюдается даже в сильно разбавленных растворах. Вопрос о максимальном значении c_{eq} обсуждался в работе [50], но, тем не менее, по-прежнему нет достоверных оценок этой величины. Рассмотрение другого выражения для $\Delta\mu$ может быть оправданно.

Проблемой также является дополнение уравнений (1.8) для учета процессов агрегации кластеров между собой, т. е. модификация классического подхода, предложенного в теории нуклеации. Действительно, на ранних этапах (нуклеация, начало роста кластеров) преобладающими становятся процессы присоединения и отсоединения мономеров, однако по мере роста числа агрегатов в системе необходимо учитывать и их взаимодействие между собой. Вероятности столкновения кластер–кластер, пренебрежимо малые на этапе нуклеации, непрерывно растут и на стадии IV эволюции (см. рис. 4) могут играть важную роль. Запись уравнений, учитывающих такого рода процессы в общем виде, следующая:

$$\frac{df(n, t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} \alpha_{m, n-m} \beta_{m, n-m} f(m, t) f(n-m, t) - \sum_{m=1}^{n_{\text{max}}} \alpha_{nm} \beta_{nm} f(n, t) f(m, t) - S_n f(n, t) + \sum_{m=n+1}^{n_{\text{max}}} \Gamma_{mn} S_m f(m, t),$$

где α_{nm} и β_{nm} — эффективность и частота соударений между частицами (определяемых параметрами размера n и m); S_n — скорость распада; Γ_{mn} — функция распределения фрагментов распада. Эффективность соударений α определяет долю соударений, которая приводит к слипанию частиц. Выражения для параметров данной системы уравнений можно получить из классической теории нуклеации.

Исследования с данной системой уравнений являются актуальными в отношении растворов фуллеренов еще и в связи с результатами структурных исследований агрегатов C_{60} в растворах, которые показывают, что кластеры имеют двухуровневую структуру [51]. Компактные квазисферические кластеры фуллеренов небольшого размера образуют рыхлые фрактальные агрегаты размерами в сотни нанометров. В случае такой структуры уравнения (1.8) могут использоваться для описания первого этапа эволюции системы — образования плотных агрегатов, а представленные выше уравнения — для описания роста фрактальных кластеров.

Наконец, отметим недавние экспериментальные результаты по росту кластеров в растворах фуллерена в толуоле [73]. В данной работе обобщены результаты предыдущих исследований и достаточно убедительно показано, что агрегация в слабополярных растворах фуллеренов происходит вследствие образования оксидов $C_{60}O_x$. Именно эти ковалентные комплексы являются причиной роста кластеров. Наши исследования с двумя другими растворителями — бензолом и хлорбензолом — позволяют предположить, что это явление — достаточно общее для молекул фуллерена. С точки зрения теоретического описания мы должны рассматривать систему, в которой присутствуют два вида сегрегирующих частиц примерно одинакового размера — типа А (просто фуллерен C_{60}) и типа Б (оксид $C_{60}O$). Сил притяжения между частицами А недостаточно для их слипания, однако частицы Б между собой и частицы А с Б слипаются. Развитие моделей для описания кинетики роста кластеров в таких системах требует модификации рассматриваемых уравнений.

В целом можно отметить, что кинетические процессы в растворах фуллеренов представляют собой интересные объекты для описания с помощью системы кинетических уравнений для образования и роста кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C_{60} : Buckminsterfullerene // *Nature*. 1985. V. 318. P. 162.
2. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены // УФН. 1993. Т. 163, № 2. С. 33–60.
3. Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C. Solubility of C_{60} in a Variety of Solvents // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97, No. 13. P. 3379–3383.
4. Авдеев М. В., Аксенов В. Л., Тропин Т. В. Модели кластерообразования фуллеренов в растворах // ЖФХ. 2010. Т. 84, № 8. С. 1405–1416.
5. Mchedlov-Petrossyan N. O., Kamneva N. N., Al-Shuuchi Y. T. M., Marynin A. I., Zozulia O. S. Formation and Ageing of the Fullerene C_{60} Colloids in Polar Organic Solvents // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 235. P. 98–103.
6. Mchedlov-Petrossyan N. O. Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry // *Chem. Rev.* 2013. V. 113, No. 7. P. 5149–5193.
7. Tropin T. V., Avdeev M. V., Jargalan N., Kuzmenko M. O., Aksenov V. L. Kinetics of Cluster Growth in Fullerene Solutions of Different Polarity // *Modern Problems of the Physics of Liquid Systems*. 2019. V. 36. P. 249–272.
8. Volmer M. *Kinetik der Phasenbildung*. 1939.
9. Gibbs J. W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances // *Trans. Connect. Acad. Arts Sci.* 1876. V. 3. P. 108–248.
10. Gibbs J. W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances // *Trans. Connect. Acad. Arts Sci.* 1878. V. 3. P. 343–524.
11. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden // *Z. Phys. Chem.* 1926. V. 119U, No. 1.
12. Farkas L. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen // *Z. Phys. Chem.* 1927. V. 125U, No. 1.

13. *Kaischew R., Stranski I.N.* Zur kinetischen Ableitung der Keimbildungsgeschwindigkeit // *Z. Phys. Chem.* 1934. V. 26, No. 1. P. 317–326.
14. *Kaischew R., Stranski I.N.* Zur Theorie der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit // *Z. Phys. Chem. A.* 1934. V. 170, No. 1. P. 295–299.
15. *Becker R., Döring W.* Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen // *Ann. Phys.* 1935. V. 416, No. 8. P. 719–752.
16. *Зельдович Я.Б.* К теории образования новой фазы. Кавитация // *ЖЭТФ.* 1942. Т. 12, № 11–12. С. 525–538.
17. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. 592 с.
18. *Turnbull D., Fisher J.C.* Rate of Nucleation in Condensed Systems // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17, No. 1. P. 71–73.
19. *Gutzow I.S., Schmelzer J.W.P.* The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization. 2nd ed. Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. 554 p.
20. *Nucleation Theory and Applications* / Ed. J.W.P. Schmelzer. Wiley-VCH, 2005. 470 p.
21. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
22. *Schmelzer J.W.P., Abyzov A.S.* Crystallization of Glass-Forming Liquids: Thermodynamic Driving Force // *J. Non. Cryst. Solids.* 2016. V. 449. P. 41–49.
23. *Schmelzer J.W.P., Ropke G., Priezhev V.B.* Nucleation Theory and Applications / Eds. J.W.P. Schmelzer, G. Ropke, V. B. Priezhev. Dubna: JINR, 1999. P. 1–525.
24. *Slezov V.V., Schmelzer J.W.P.* Kinetics of Formation of a Phase with an Arbitrary Stoichiometric Composition in a Multicomponent Solid Solution // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 65, No. 3. P. 1–13.
25. *Slezov V.V., Schmelzer J.W.P.* Kinetics of Formation and Growth of a New Phase with a Definite Stoichiometric Composition // *J. Phys. Chem. Solids.* 1994. V. 55, No. 3. P. 243–251.
26. *Slezov V.V., Tkatch Y.J., Schmelzer J.W.P.* The Kinetics of Decomposition of Solid Solutions // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32, No. 14. P. 3739–3747.
27. *Möller J., Jacob K.I., Schmelzer J.W.P.* Ostwald Ripening in Porous Viscoelastic Materials // *J. Phys. Chem. Solids.* 1998. V. 59, Nos. 6–7. P. 1097–1103.
28. *Wu D.T.* Nucleation Theory // *Solid State Physics.* New York, 1996. P. 37–187.
29. *Slezov V.V.* Kinetics of First-Order Phase Transitions. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2009.
30. *Aksenov V.L., Tropin T.V., Avdeev M.V., Priezhev V.B., Schmelzer J.W.P.* Kinetics of Cluster Growth in Fullerene Molecular Solutions // *Phys. Part. Nucl.* 2005. V. 36, No. 1. P. S52–S61.
31. *Schmelzer J.W.P., Möller J.* Evolution of the Cluster Size-Distribution Function for Ostwald Ripening in Viscoelastic Media // *Phase Transitions.* 1992. V. 38, No. 4. P. 261–272.
32. *Слезов В.В., Сагалович В.В.* Диффузионный распад твердых растворов // *УФН.* 1987. Т. 151, № 1. С. 67–104.
33. *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* Кинетика диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // *ЖЭТФ.* 1958. Т. 35. С. 479–492.
34. *Korobov M.V., Smith A.L.* Solubility of Fullerenes // *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology* / Eds. K. M. Kadish, R. S. Ruoff. John Wiley & Sons, 2000. P. 53–89.

35. *Semenov K. N., Charykov N. A., Keskinov V. A., Piartman A. K., Blokhin A. A., Kopyrin A. A.* Solubility of Light Fullerenes in Organic Solvents // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55, No. 1. P. 13–36.
36. *Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Окунь М. В.* Фуллерены в растворах // *УФН*. 1998. Т. 168, № 11. С. 1195–1220.
37. *Affholter K. A., Henderson S. J., Wignall G. D., Bunick G. J., Haufler R. E., Compton R. N.* Structural Characterization of C₆₀ and C₇₀ Fullerenes by Small-Angle Neutron Scattering // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99, No. 11. P. 9224.
38. *Mchedlov-Petrosyan N. O.* Fullerenes in Molecular Liquids. Solutions in “Good” Solvents: Another View // *J. Mol. Liq.* 2011. V. 161, No. 1. P. 1–12.
39. *Avdeev M. V., Tropin T. V., Bodnarchuk I. A., Yaradaikin S. P., Rosta L., Aksenov V. L., Bulavin L. A.* On Structural Features of Fullerene C₆₀ Dissolved in Carbon Disulfide: Complementary Study by Small-Angle Neutron Scattering and Molecular Dynamic Simulations // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132, No. 16. P. 164515.
40. *Tropin T. V., Priezhev V. B., Avdeev M. V., Schmelzer J. W. P., Aksenov V. L.* Fullerene Cluster Formation in Carbon Disulfide and Toluene // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*. 2006. V. 14, No. 2–3. P. 481–488.
41. *Тропин Т. В., Аксенов В. Л.* Теоретическое исследование эффекта уменьшения размера кластеров при разбавлении раствора водой // *ЖЭТФ*. 2019. Т. 155, № 2. С. 313–320.
42. *Тропин Т. В., Авдеев М. В., Аксенов В. Л.* Моделирование эволюции функций распределения кластеров по размерам в полярных растворах фуллерена C₆₀ // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исслед.* 2019. Т. 2. С. 16–21.
43. *Tomiyama T., Uchiyama S., Shinohara H.* Solubility and Partial Specific Volumes of C₆₀ and C₇₀ // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 264, No. 1–2. P. 143–148.
44. *Tropin T. V., Avdeev M. V., Aksenov V. L.* Small Angle Neutron Scattering Study of C₆₀/CS₂ Solutions // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*. 2008. V. 16, Nos. 5–6. P. 616–621.
45. *Тропин Т. В., Авдеев М. В., Аксенов В. Л.* Кластеры C₆₀ в слабополярных растворах фуллеренов. Данные малоуглового рассеяния нейтронов // *Кристаллография*. 2007. Т. 52, № 3. С. 528–531.
46. *Авдеев М. В., Тропин Т. В., Аксенов В. Л., Рошта Л., Холмуродов М. Т.* К вопросу об образовании кластеров фуллерена в сероуглероде: данные малоуглового рассеяния нейтронов и молекулярной динамики // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исслед.* 2008. Т. 12. С. 1–8.
47. *Тропин Т. В., Авдеев М. В., Приезhev В. Б., Аксенов В. Л.* Немонотонное поведение концентрации в кинетике растворения фуллеренов // *Письма в ЖЭТФ*. 2006. Т. 83, № 9. С. 467–472.
48. *Yevlampieva N. P., Biryulin Yu. F., Melenevskaja E. Yu., Zgonnik V. N., Rjuntsev E. I.* Aggregation of Fullerene C₆₀ in N-methylpyrrolidone // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2002. V. 209, Nos. 2–3. P. 167–171.
49. *Кузума О. А., Bulavin L. A., Aksenov V. L., Tropin T. V., Avdeev M. V., Korobov M. V., Snegir S. V., Rosta L.* Aggregation in C₆₀/NMP, C₆₀/NMP/Water and C₆₀/NMP/Toluene Mixtures // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*. 2008. V. 16, Nos. 5–6. P. 610–615.

50. *Kuzyma O. A., Korobov M. V., Avdeev M. V., Garamus V. M., Snegir S. V., Petrenko V. I., Aksenov V. L., Bulavin L. A.* Aggregate Development in C₆₀/N-methyl-2-pyrrolidone Solution and Its Mixture with Water as Revealed by Extraction and Mass Spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 493, Nos. 1–3. P. 103–106.
51. *Snegir S. V., Tropin T. V., Kuzyma O. A., Kuzmenko M. O., Petrenko V. I., Garamus V. M., Korobov M. V., Avdeev M. V., Bulavin L. A.* On a Specific State of C₆₀ Fullerene in N-methyl-2-pyrrolidone Solution: Mass Spectrometric Study // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 481. P. 1566–1572.
52. *Tropin T. V., Avdeev M. V., Kuzyma O. A., Yeregin R. A., Jargalan N., Korobov M. V., Aksenov V. L.* Towards Description of Kinetics of Dissolution and Cluster Growth in C₆₀/NMP Solutions // Phys. Status Solidi B. 2011. V. 248, No. 11. P. 2728–2731.
53. *Tropin T. V., Jargalan N., Avdeev M. V., Kuzyma O. A., Eremin R. A., Sangaa D., Aksenov V. L.* Kinetics of Cluster Growth in Polar Solutions of Fullerene: Experimental and Theoretical Study of C₆₀/NMP Solution // J. Mol. Liq. 2012. V. 175. P. 4–11.
54. *Jargalan N., Tropin T. V., Avdeev M. V., Aksenov V. L.* Investigation and Modeling of Evolution of C₆₀/NMP Solution UV-Vis Spectra // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2016. V. 7, No. 1. P. 99–103.
55. *Schmelzer J. W. P., Gutzow I. S.* On the Kinetic Description of Ostwald Ripening in Elastic Media // Z. Phys. Chem. 1988. V. 2690, No. 1.
56. *Pascova R., Gutzow I. S., Schmelzer J. W. P.* A Model Investigation of the Process of Phase Formation in Photochromic Glasses // J. Mater. Sci. 1990. V. 25, No. 2. P. 921–931.
57. *Mrzel A., Mertelj A., Omerzu A., Copic M., Mihailovic D.* Investigation of Encapsulation and Solvatochromism of Fullerenes in Binary Solvent Mixtures // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103, No. 51. P. 11256–11260.
58. *Aksenov V. L., Avdeev M. V., Tropin T. V., Korobov M. V., Kozhemyakina N. V., Avramenko N. V., Rosta L.* Formation of Fullerene Clusters in the System C₆₀/NMP/Water by SANS // Phys. B: Condens. Matter. 2006. V. 385–386. P. 795–797.
59. *Тропин Т. В., Курей Т. А., Кизима Е. А., Феоктистов А. В., Авдеев М. В., Булавин Л. А., Рошта Л., Аксенов В. Л.* Исследование смешанных растворов C₆₀/NMPP/толуол методами УФ-Вид спектроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исслед. 2013. Т. 1. С. 1–4.
60. *Аксенов В. Л., Тропин Т. В., Кизима О. А., Авдеев М. В., Коробов М. В., Рошта Л.* К вопросу об образовании кластеров фуллерена C₆₀ в азотсодержащих растворителях // ФТТ. 2010. Т. 52, № 5. С. 992–995.
61. *Jain P., Yalkowsky S. H.* Solubilization of Poorly Soluble Compounds Using 2-pyrrolidone // Intern. J. Pharm. 2007. V. 342, Nos. 1–2. P. 1–5.
62. *Sanghvi R., Narazaki R., Machatha S. G., Yalkowsky S. H.* Solubility Improvement of Drugs Using N-methyl Pyrrolidone // Am. Association Pharm. Sci. 2008. V. 9, No. 2. P. 366–376.
63. *Davey R. G., Schroeder S. L. M., ter Horst J. H.* Nucleation of Organic Crystals — A Molecular Perspective // Angew. Chem. Int. 2013. V. 52. P. 2–16.
64. *Davey R. J., Schroeder S. L. M., Ter Horst J. H.* Nucleation of Organic Crystals — A Molecular Perspective // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52, No. 8. P. 2167–2179.

65. *Tropin T. V., Avdeev M. V., Кузума О. А., Aksenov V. L.* Nucleation Theory Models for Describing Kinetics of Cluster Growth in C_{60} /NMP Solutions // *Phys. Status Solidi B*. 2010. V. 247, No. 11–12. P. 3022–3025.
66. *Норман Г. Э., Стегайлов В. В.* Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // *Матем. моделирование*. 2012. Т. 26, вып. 6. С. 3–44.
67. *Sosso G. C., Chen J., Cox S. J., Fitzner M., Pedevilla P., Zen A., Michaelides A.* Crystal Nucleation in Liquids: Open Questions and Future Challenges in Molecular Dynamics Simulations // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 7078–7116.
68. *Tipeev A. O., Zanutto E. D., Rino J. P.* Diffusivity, Interfacial Free Energy, and Crystal Nucleation in a Supercooled Lennard–Jones Liquid // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. P. 28884–28894.
69. *Baidakov V. G., Tipeev A. O.* Molecular Dynamics Simulation of Homogeneous Nucleation in a Superheated Lennard–Jones Crystal // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. V. 503–504. P. 302–307.
70. *Rey C., Gallego L. J., Alonso J. A.* Molecular-Dynamics Study of the Structure, Binding Energy, and Melting of Small Clusters of Fullerene Molecules Using Girifalco’s Spherical Model // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49, No. 12. P. 8491–8494.
71. *Wang C. L., Hua C. C., Chen S. A.* Dynamic Solvation Shell and Solubility of C_{60} in Organic Solvents // *J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 118. P. 9964–9973.
72. *Malaspina T., Fileti E. E., Rivelino R.* Structure and UV-Vis Spectrum of C_{60} Fullerene in Ethanol: A Sequential Molecular Dynamics/Quantum Mechanics Study // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 11935–11939.
73. *Dattani R., Gibson K. F., Few S., Borg A. J., DiMaggio P. A., Nelson J., Kazarian S. G., Cabral J. T.* Fullerene Oxidation and Clustering in Solution Induced by Light // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 446. P. 24–30.