

17,09

Кинетика самосборки кластеров эндоэдральных металлофуллеренов в полярном растворителе

© Э.К. Алиджанов¹, И.Е. Кареев^{2,¶}, В.П. Бубнов², А.И. Котов², С.Н. Летута¹,
Ю.Д. Лантух¹, Д.А. Раздобреев¹

¹ Оренбургский государственный университет,
Оренбург, Россия

² Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

¶ E-mail: kareev@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 14 июня 2023 г.

В окончательной редакции 3 июля 2023 г.

Принята к публикации 13 июля 2023 г.

Методами динамического и статического светорассеяния исследована эволюция морфологических свойств растворов эндоэдрального металлофуллерена $\text{La}@C_{82}$ в N, N -диметилформамиде в присутствии коагулянта. На основе экспериментальных результатов, временной эволюции интенсивности светорассеяния и величины гидродинамического радиуса кластеров эндоэдральных металлофуллеренов определены константы их ассоциации и скорости агрегации. На основе анализа угловых зависимостей светорассеяния растворов эндоэдральных металлофуллеренов проведена оценка фрактальной размерности кластеров $\text{La}@C_{82}$ в растворах различной концентрации на начальном и конечном этапах их агрегации.

Ключевые слова: фрактальные кластеры, константы агрегации, динамическое и статическое светорассеяние, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56261.112

1. Введение

Агрегация наночастиц фуллеренов в растворах и физико-химические свойства таких наноструктур привлекают пристальное внимание исследователей ввиду реальной перспективы их практического использования [1–4]. Установлено, что если энергия взаимодействия между частицами сравнима с энергией теплового поля, реализуется модель агрегации, ограниченная диффузией (DLA). Если для роста кластера требуется стадия активации системы, приводящая к необратимой коагуляции, имеет место агрегация, ограниченная реакционной способностью (RLA) [2]. В зависимости от продолжительности периода агрегации процесс можно рассматривать либо как кинетический, либо как квазиравновесный [2,5].

Раствор фуллерена представляет собой высокодисперсную систему, содержащую кластеры фуллеренов, гидродинамические радиусы которых варьируются от единиц до сотен нанометров [2,6,7]. Агрегация фуллеренов характеризуется образованием кластеров фрактального типа с фрактальным числом D_f в диапазоне от 1.2 до 2.8 [6,8,9].

Согласно имеющимся литературным сведениям, количественные характеристики агрегации фуллеренов до сих пор оценивались с использованием исключительно кинетического подхода, а основные количественные параметры агрегации получены методами неравновесной термодинамики. Однако модель агрегации DLA предполагает, что в течение короткого времени наблюдения

агрегацию можно рассматривать как квазиравновесный процесс, для которого применимы методы равновесной термодинамики. Ключевыми параметрами, характеризующими равновесную агрегацию, являются свободная энергия Гиббса G_F , соответствующие изменения энтальпии ΔH_F и энтропии ΔS_F , константа равновесной агрегации K_F коллоидной системы.

Несмотря на хорошо разработанную область обратной агрегации малых молекул в растворе, в литературе отсутствует информация относительно определения изменения энергии Гиббса ΔG_F или K_F для любого типа фуллеренов, за исключением нескольких теоретических работ [10–12].

В последнее время, с развитием нанотехнологий, особый интерес представляет установление фундаментальных законов и выявление физико-химических особенностей синтеза наноразмерных структур с заданными свойствами. В качестве основных высокочувствительных методов контроля наноструктур выступают методы динамического и статического рассеяния излучения [13–15], сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии [16,17].

Целью данной работы является экспериментальное изучение самоорганизации молекул эндоэдрального металлофуллерена (ЭМФ) $\text{La}@C_{82}$ во фрактальные кластеры в растворах полярных растворителей при изменении их ионной силы. Продемонстрировано, что некоторые ключевые характеристики агрегации фуллеренов могут быть получены непосредственно из экспериментальных данных.

2. Методика эксперимента

Сажу, содержащую ЭМФ с лантаном, получали испарением композитных графитовых электродов в разработанном и изготовленном нами электродуговом реакторе [18–20]. ЭМФ выделяли из сажи экстракцией о-дихлорбензолом ($\geq 99\%$ (GC), Sigma-Aldrich) в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя. Изомерно чистый ЭМФ $\text{La}@C_{82}(C_{2v})$ получали методом многостадийной полупрепаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с последовательным использованием колонок с двумя типами сорбентов Cosmosil Buckyprep (10×250 mm) и Riges Buckyclutcher (10×250 mm). В качестве подвижной фазы использовался толуол (ОСЧ), длина волны УФ-детектора составляла 310 nm. ЭМФ $\text{La}@C_{82}$ (изомер C_{2v}) в толуоле был охарактеризован по методике, подробно описанной в [21,22].

Исходный раствор $\text{La}@C_{82}$ в *N,N*-диметилформамиде (ДМФА, ХЧ фирмы АО ЭКОС-1) был приготовлен с концентрацией $3 \cdot 10^{-4}$ М. В дальнейшем концентрация ЭМФ-растворов варьировалась путем разбавления. Дополнительно количество ЭМФ в растворах контролировалось по спектрам оптического поглощения с использованием литературных данных коэффициента молярной экстинкции $\text{La}@C_{82}$ [23].

Методом динамического светорассеяния (ДС) изучалось распределение нанокластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам в растворе. Измерения проводились на приборе Photocor Compact-Z при угле рассеяния 90° . В качестве источника излучения использовался полупроводниковый лазер $\lambda = 654$ nm.

Метод многоуглового ($40\text{--}130^\circ$) статического светорассеяния был реализован на лабораторной установке собственной конструкции с использованием гелий-неонового лазера ($\lambda = 632$ nm) и ФЭУ-68 в комплексе с интерференционным фильтром.

Процесс формирования нанокластеров ЭМФ на подложке из слюды исследовался методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводились с помощью прибора SMM-2000 в режиме контактной моды. Образцы готовились поливом растворов ЭМФ на поверхность слюды с последующим удалением растворителя.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследована эволюция фотофизических и морфологических свойств раствора ЭМФ $\text{La}@C_{82}$ в ДМФА при добавлении соляной кислоты в качестве коагулянта. Из теории коагуляции известно, что, варьируя концентрацию коагулянта, можно изменять скорость агрегации частиц в коллоидном растворе.

Исследованы растворы с тремя различными концентрациями: № 1 — $C_0 = 1.5 \cdot 10^{-5}$ М; № 2 — $C_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ М; № 3 — $C_0 = 5.5 \cdot 10^{-5}$ М. Установлено,

что во всех растворах, независимо от концентрации, наблюдается идентичное монодисперсное распределение ЭМФ-кластеров по гидродинамическим радиусам $R \approx 100$ nm (рис. 1, *a* и *b*).

Для фрактальных кластеров, в случае, когда для волнового вектора рассеяния $q = 4\pi n/\lambda \sin(\theta/2)$ (здесь λ — длина волны света, θ — угол рассеяния, n — коэффициент преломления раствора) выполняется условие $q^{-1} \leq R$, имеет место степенная зависимость интенсивности рассеяния от q [24]:

$$I(q) \propto q^{-D_f}. \quad (1)$$

Были измерены угловые зависимости интенсивности светорассеяния растворов ЭМФ трех концентраций. Результаты измерений корректировались с учетом интенсивности рассеяния растворителем и увеличения объема раствора, формирующего полезный сигнал, при отклонении от угла $\theta = \pi/2$. Полученные зависимости интенсивности светорассеяния от $\sin(\theta/2)$, построенные в логарифмической шкале, представлены на рис. 1, *c*.

Экспериментальные данные удовлетворительно аппроксимируются линейными зависимостями, по угловому коэффициенту которых оценивалась фрактальная размерность ЭМФ-кластеров. Установлено, что фрактальная размерность ЭМФ-кластеров возрастает при увеличении концентрации раствора с $D_f = 2.2$ до $D_f = 2.4$. При этом характер распределения ЭМФ-кластеров по гидродинамическим радиусам остается неизменным.

В работе [25] показано, что ЭМФ-кластеры устойчивы к внешним температурным и ультразвуковым воздействиям. Измерения электрокинетического потенциала кластеров ЭМФ в растворе ДМФА показали наличие отрицательного дзета-потенциала $\xi = -25 \text{--} -26$ mV, что, вероятно, и обуславливает их стабильность. Добавление коагулянта в растворы сопровождается уменьшением дзета-потенциала до $\xi = -5$ mV, что, вероятно, и инициирует процесс агрегации ЭМФ-кластеров.

Кинетика изменения величины гидродинамических радиусов ЭМФ-кластеров, в процессе их агрегации исследована методом ДС. Параллельно регистрировалась кинетика изменения интенсивности светорассеяния коллоидной системы.

На рис. 2 приведены нормированные кинетические зависимости изменения относительной интенсивности светорассеяния растворов ЭМФ в ДМФА после добавления коагулянта. На этом же рисунке представлены графики кинетики изменения величины гидродинамических радиусов ЭМФ-кластеров в процессе их агрегации.

На рис. 2, *a* приведены данные для ЭМФ-раствора № 1, полученные после добавления к исходному объему (2 mL) 1/10 части соляной кислоты. При этом время выхода в режим стабилизации (время выхода кинетики изменения интенсивности светорассеяния на плато) составило $t_{\text{stab}} = 3400$ s, начальный гидродинамический радиус кластеров — $R_0 \approx 100$ nm, фрактальная размерность кластеров $D_f = 2.2$. Как видно из представленных

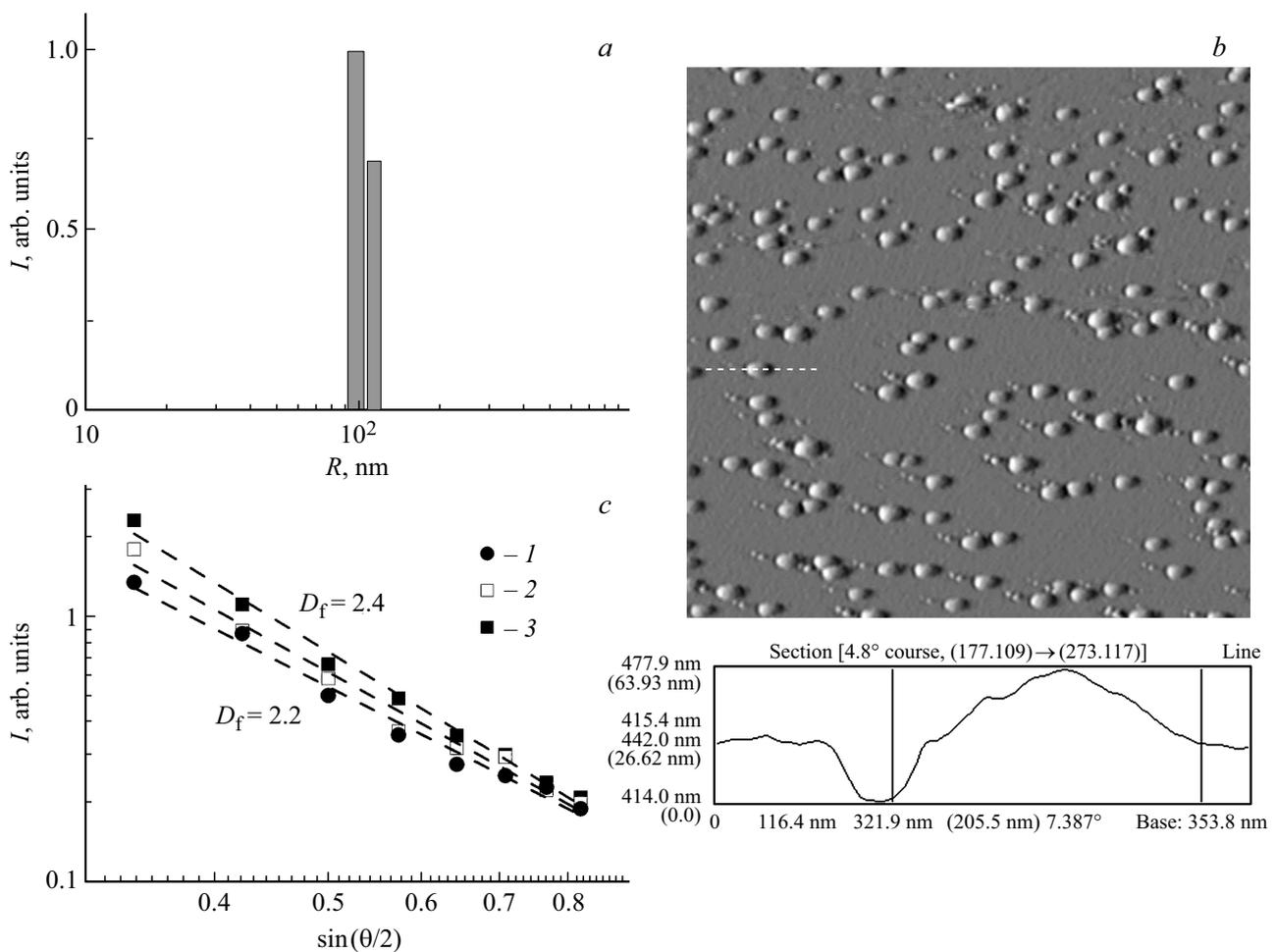


Рис. 1. *a* — гистограмма распределения кластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам R nm в исходном растворе; *b* — АСМ-изображение $6 \times 6 \mu\text{m}$ поверхности слюды, политой ЭМФ-раствором, полученное после удаления растворителя, и распределение профиля высот ЭМФ-кластера, измеренное по направлению штриховой линии; *c* — угловые зависимости нормированной интенсивности светорассеяния исходных растворов ЭМФ различной концентрации: 1 — $C_0 = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M; 2 — $C_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ M; 3 — $C_0 = 5.5 \cdot 10^{-5}$ M.

на рис. 2, *a* данных, кинетика роста гидродинамических радиусов ЭМФ-кластеров описывается степенной зависимостью $R \propto t^{1/D_f}$, что соответствует модели агрегации, ограниченной диффузией (DLA) [26].

На рис. 2, *b* приведены данные для ЭМФ-раствора № 2, полученные после добавления к исходному объему (2 mL) 1/20 части соляной кислоты. В данном случае время выхода в режим стабилизации составило $t_{\text{stab}} = 14\,000$ s, начальный гидродинамический радиус кластеров — $R_0 \approx 100$ nm, фрактальная размерность кластеров $D_f = 2.3$. Кинетика роста гидродинамического радиуса ЭМФ-кластеров в этом случае имеет линейный вид, что соответствует промежуточному случаю между DLA- и RLA-моделями агрегации.

На рис. 2, *c* приведены данные для ЭМФ-раствора № 3, полученные после добавления к исходному объему (2 mL) 1/40 части соляной кислоты. Для данного раствора время выхода в режим стабилизации составило $t_{\text{stab}} = 14\,500$ s, начальный гидродинамический радиус

кластеров $R_0 \approx 100$ nm, фрактальная размерность кластеров $D_f = 2.4$. Кинетика изменения величины гидродинамического радиуса ЭМФ-кластеров в этом случае описывается экспонентой $R \propto R_0 e^{Ct}$, что соответствует модели агрегации, ограниченной реакционной способностью (RLA) [26].

На рис. 3, *a* и *b* представлена гистограмма распределения кластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам и их АСМ-изображение. Измерения выполнены после стабилизации процесса агрегации ЭМФ-растворов. Установлено, что во всех исследованных растворах, независимо от концентрации, наблюдается идентичное моодисперсное распределение ЭМФ-кластеров по гидродинамическим радиусам. Видно, что имеет место десятикратное увеличение размеров ЭМФ-кластеров $R \approx 1000$ nm.

При этом распределение кластеров по гидродинамическим радиусам остается близким к моодисперсному. На рис. 3, *c* представлены угловые зависимости

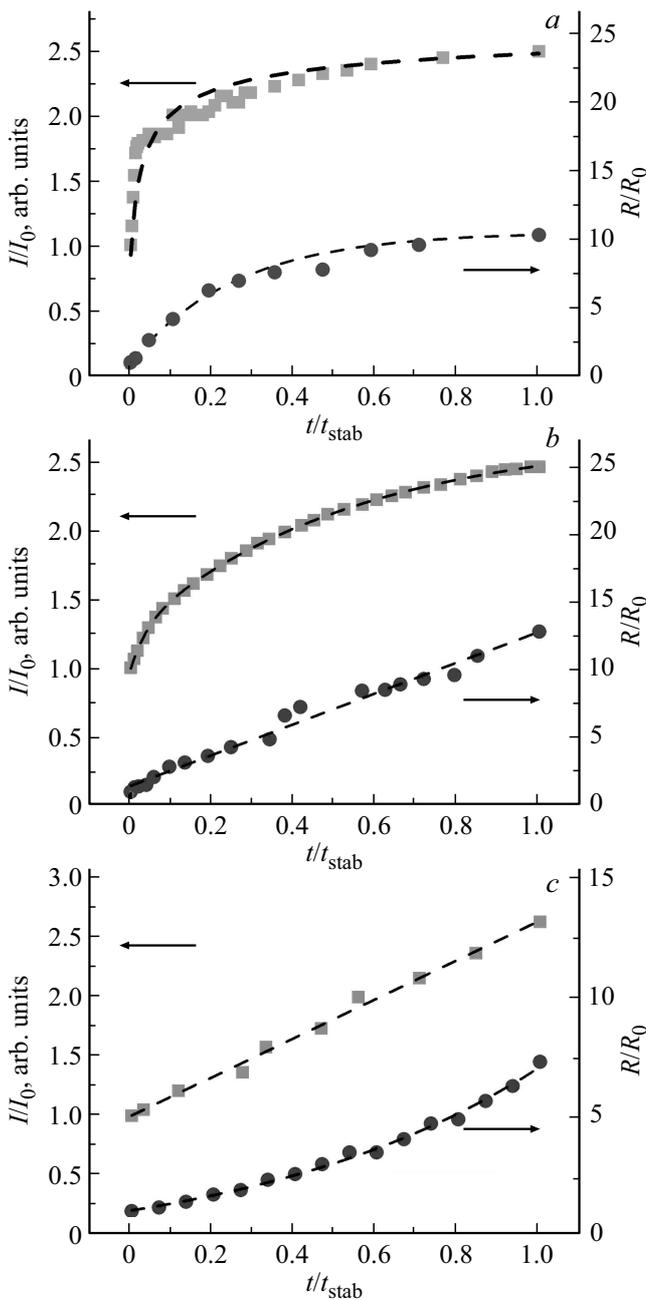


Рис. 2. Левая ось — кинетика изменения интенсивности светорассеяния ДМФА раствора ЭМФ после добавления к раствору коагулянта. Правая ось — кинетика изменения величины гидродинамического радиуса ЭМФ-кластеров. а) $C_0 = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $R_0 = 100 \text{ nm}$, добавлено $200 \mu\text{L}$ соляной кислоты, $t_{\text{stab}} = 3400 \text{ s}$; б) $C_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $R_0 = 100 \text{ nm}$, добавлено $100 \mu\text{L}$ соляной кислоты, $t_{\text{stab}} = 14000 \text{ s}$; в) $C_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $R_0 = 100 \text{ nm}$, добавлено $50 \mu\text{L}$ соляной кислоты, $t_{\text{stab}} = 14500 \text{ s}$.

интенсивности светорассеяния, измеренные для трех растворов.

Экспериментальные данные удовлетворительно аппроксимируются линейными зависимостями, по угловому коэффициенту которых проводилась оценка фрак-

тальной размерности ЭМФ-кластеров. Фрактальная размерность ЭМФ-кластеров после выхода процесса агрегации в режим стабилизации составила: для раствора № 1 $D_f = 1.9$; для раствора № 2 $D_f = 2.2$; для раствора № 3 $D_f = 2.4$.

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что интенсивность сигнала светорассеяния коллоидных растворов ЭМФ в процессе коагуляции при выходе коллоидного раствора в стабильное состояние увеличивается в 2.5–2.6 раза. Причем величина усиления сигнала светорассеяния не зависит от концентрации раствора и количества коагулянта. Изменяется только ход кинетики коагуляции.

На основе анализа результатов одновременного измерения временной эволюции интенсивности светорассеяния $I(q, t)$ и величины гидродинамического радиуса кластеров $R_h(t)$ можно оценить константы скорости агрегации ЭМФ-кластеров на различных этапах этого процесса. В работах [27,28] предложен алгоритм расчета константы скорости агрегации коллоидных растворов на основе анализа зависимостей $I(q, t)$ и $R_h(t)$ с использованием теории рассеяния Релея–Дебая–Ганса (RDG) [29]. Однако для крупных фрактальных кластеров с размерами от 100 до 1000 nm использование теории RDG некорректно. На наш взгляд, более конструктивно проводить анализ полученных результатов на основе подхода масштабирования с использованием концепции фрактальной размерности кластеров [24]. В рамках этого подхода количество элементарных рассеивателей в кластере определяется как

$$N = \left(\frac{R}{a}\right)^{D_f}, \quad (2)$$

здесь R — радиус кластера, a — радиус элементарных рассеивателей (молекул ЭМФ), D_f — фрактальная размерность кластера.

В мономолекулярном состоянии интенсивность светорассеяния раствором пропорциональна концентрации в нем элементарных рассеивателей $I(q) \propto N_0$. В случае формирования фрактальных кластеров элементарные рассеиватели группируются в компактные системы из N мономеров. Если N рассеивающих центров находятся в пределах расстояния q^{-1} друг от друга, то фаза рассеянных волн будет, по существу, одинаковой. При этом вторичные волны будут находиться в фазе и складываться конструктивно. Тогда общая интенсивность рассеяния будет пропорциональна $I(q) \propto N^2$. При $R > q^{-1}$ интенсивность рассеяния будет возрастать пропорционально количеству q^{-1} областей составляющих кластер. Это учитывается путем введения структурного фактора.

$$I(q) \propto N^2(qR)^{-D_f}. \quad (3)$$

Исходя из изложенного, проведем оценку изменения интенсивности светорассеяния коллоидного раствора после его полного перевода из мономолекулярного состояния в кластерное.

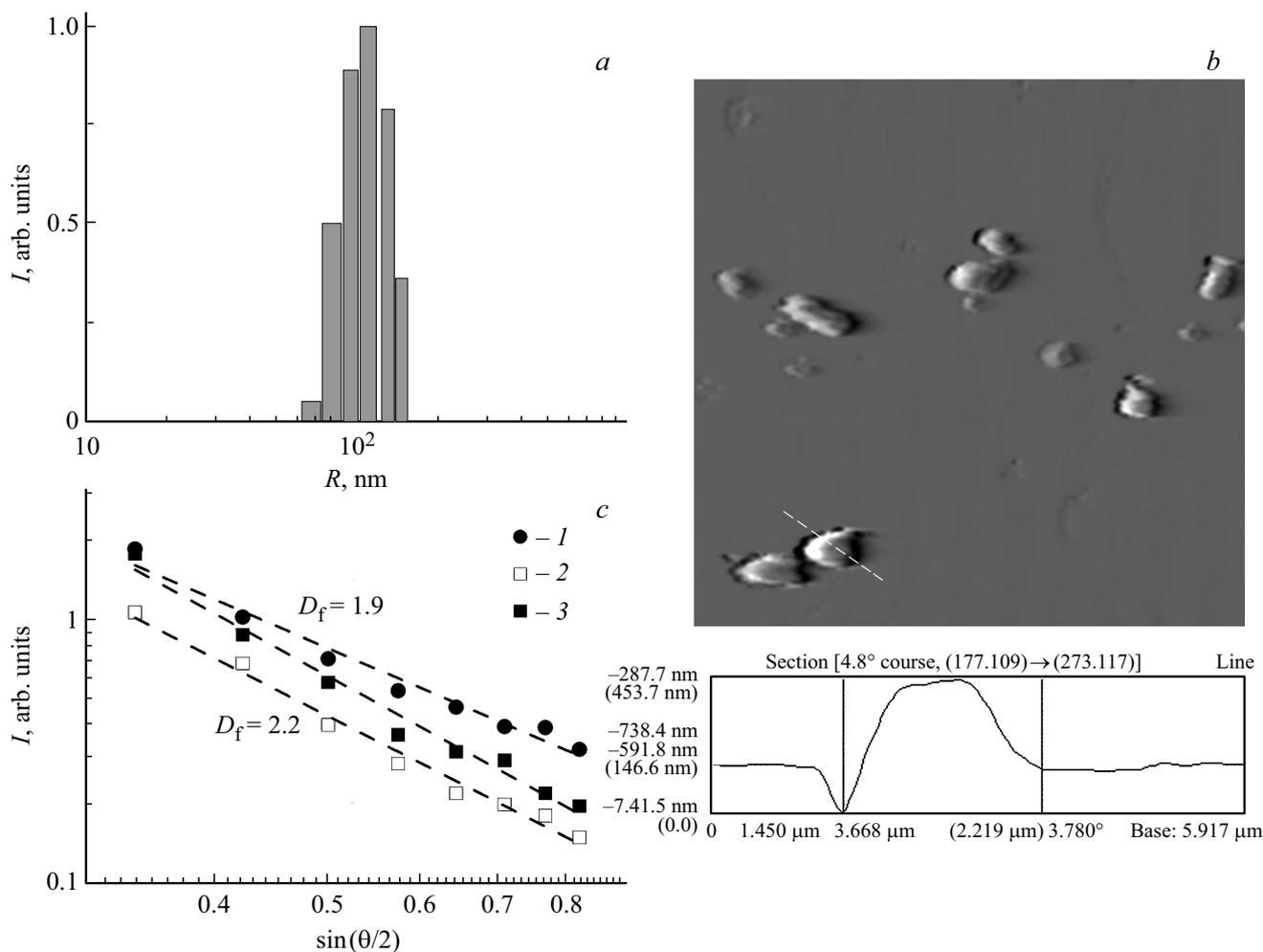


Рис. 3. *a* — гистограмма распределения кластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам ($R \approx 1000$ nm) в растворе после выхода в режим стабилизации; *b* — АСМ-изображение $16 \times 16 \mu\text{m}$ поверхности слюды, политой ЭМФ-раствором, полученное после удаления растворителя, и распределение профиля высот ЭМФ-кластера, измеренное по направлению штриховой линии; *c* — угловые зависимости нормированной интенсивности светорассеяния ЭМФ-растворов № 1, 2 и 3, измеренные на конечной стадии агрегации.

Для нашего случая радиус кластеров удовлетворяет условию $R_k > q^{-1}$. Если предположить, что все мономеры N_0 в растворе переходят в кластерную форму, получаем следующее выражение:

$$I(qR) \propto \frac{N_0}{(R_k/a)^{D_f}} (R_k/a)^{2D_f} (qR_k)^{-D_f} = N_0 (R_k/a)^{D_f} (qR_k)^{-D_f} = N_0 \frac{1}{(aq)^{D_f}}. \quad (4)$$

Т.е. имеет место усиление сигнала светорассеяния в $(aq)^{-D_f}$ раз (в нашем случае — в $\sim 10^3$ раз) по отношению к исходному сигналу светорассеяния раствора в мономерной форме. При этом (при условии $R > q^{-1}$) интенсивность светорассеяния раствора не зависит от радиуса сформированных кластеров R_k . Интенсивность светорассеяния коллоидного раствора зависит только

от количества мономеров, перешедших в кластерную форму.

Для исследуемых ЭМФ-растворов интенсивность светорассеяния на начальном этапе складывается из сигнала от кластерной и мономерной компоненты ($I_0 = I_K + I_M$).

Согласно предложенной модели,

$$I_K \propto (N_0 - N_1)(aq)^{-D_f}, \quad I_M \propto N_1$$

(здесь N_0 — полная концентрация мономеров, N_1 — доля некластеризованных мономеров).

На конечной стадии кинетики агрегации предположительно все мономеры переходят в агрегатное состояние.

$$I_{\max} = I_K \propto N_0(aq)^{-D_f}. \quad (5)$$

При этом, как видно из рис. 2, интенсивность сигнала светорассеяния увеличивается в 2.5–2.6 раза. Следова-

тельно, можно составить следующую пропорцию:

$$\frac{I_0}{I_{\max}} \propto \frac{(N_0 - N_1)(aq)^{-D_f} + N_1}{N_0(aq)^{-D_f}} \approx \frac{(N_0 - N_1)}{N_0} \approx 0.4 \quad (6)$$

(здесь учтено, что $I(N_1)$ имеет третий порядок малости).

Отсюда $N_1 \approx 0.6N_0$, что соответствует коэффициенту ассоциации $K_F \approx (0.1-0.4) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$.

В процессе измерения кинетики роста кластеров методом ДС формирования кластеров малых размеров не наблюдалось. Исходя из приведенных результатов, можно сделать предположение, что кинетика изменения сигнала светорассеяния определяется степенью ассоциации мономеров в кластерную фазу. На начальной стадии, до добавления коагулянта, в формировании кластеров было задействовано $I_0/I_{\max} \approx 0.4$ часть мономеров (часть 0.6 оставалась незадействованной). В конечной фазе коагуляции все частицы в растворе оказывались в кластерном состоянии. Количество мономеров, переходящих в кластерную форму, можно определить как $\frac{I(t)}{I_{\max}} N_0$ (здесь $N_0, \text{ cm}^{-3} = C_0 N_A / 1000$ — количество мономеров в единице объема исходного раствора). Концентрация кластеров N_k в растворе может быть определена по соотношению общего количества мономеров в кластерной форме к количеству мономеров в отдельном кластере

$$N_k(t) = \frac{I(t)}{I_{\max}} N_0 \left(\frac{R(t)}{a} \right)^{-D_f} \quad (7)$$

На начальной стадии процесса коагуляции можно предположить, что процесс коагуляции происходит как за счет присоединения свободных мономеров к кластерам, так и за счет кластер-кластерной агрегации.

На конечной стадии коагуляции практически все мономеров переходят в кластерную фракцию, и имеет место только кластер-кластерная агрегация. Изменение концентрации ЭМФ-кластеров N_k от начального значения N_{k0} для кластер-кластерной агрегации можно описать уравнением Смолуховского следующего вида:

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{k_{nn}}{2} N_k^2, \quad (8)$$

где k_{nn} — константа скорости кластер-кластерной агрегации.

При присоединении мономеров к крупным кластерам вероятность обратного процесса чрезвычайно мала [28]. Поэтому, в отличие от кинетики химических процессов, в уравнении Смолуховского константа скорости агрегации умножается на 1/2. Решение данного кинетического уравнения можно представить в виде

$$1/N_k = 1/N_{k0} + \frac{k_{nn}}{2} t. \quad (9)$$

На рис. 4 приведен расчет временной эволюции обратной концентрации ЭМФ-кластеров, исходя из экспериментальных данных, представленных на рис. 2.

Начальные и конечные участки полученной кинетической зависимости можно аппроксимировать линейными зависимостями, тангенс угла наклона которых определяет константу скорости кластер-кластерной агрегации в ЭМФ-растворах.

Для случая быстрой (DLA) коагуляции константа скорости кластер-кластерной агрегации на

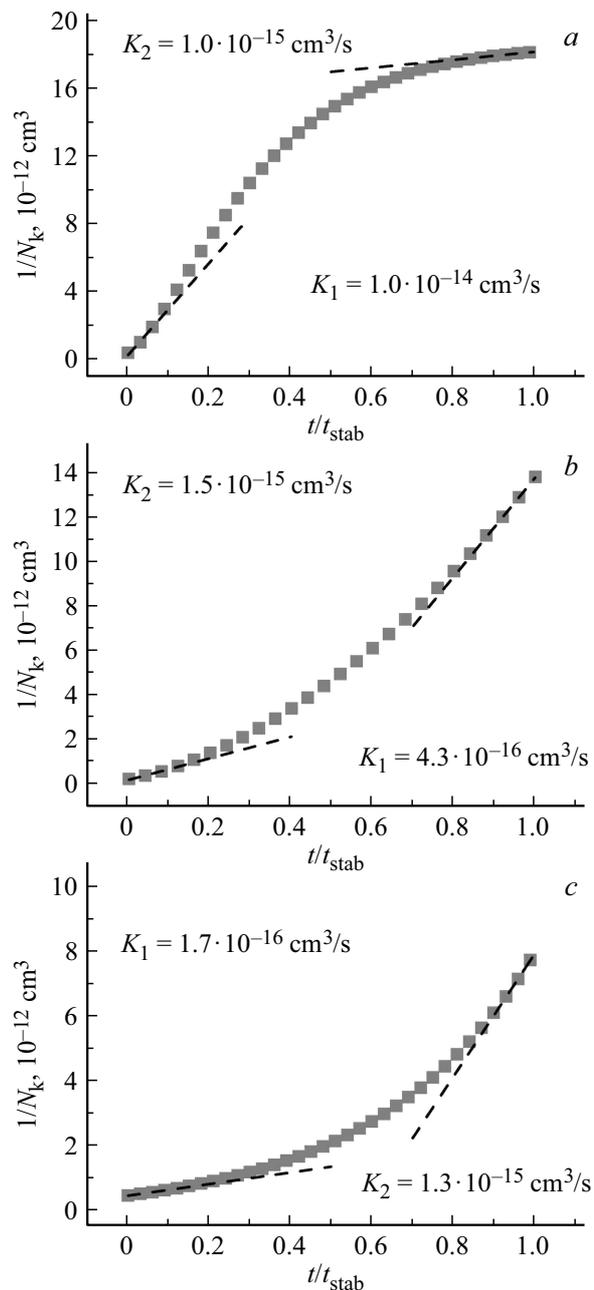


Рис. 4. Расчет кинетики изменения концентрации ЭМФ-кластеров в ДМФА-растворе в процессе агрегации. Значения K_1 и K_2 соответствуют тангенсу угла наклона начальных и конечных участков построенных кинетических зависимостей. а) $C_0 = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, добавлено $200 \mu\text{L}$ соляной кислоты, $t_{\text{stab}} = 3400 \text{ s}$; б) $C_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, добавлено $100 \mu\text{L}$ соляной кислоты, $t_{\text{stab}} = 14000 \text{ s}$; в) $C_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, добавлено $50 \mu\text{L}$ соляной кислоты, $t_{\text{stab}} = 14500 \text{ s}$.

начальной стадии коагуляции принимает значение $k_{nn}/2 = 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$, на конечном этапе — $k_{nn}/2 = 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ (рис. 4, а).

Для случая медленной (RLA) коагуляции константа скорости кластер–кластерной агрегации на начальной стадии равна $k_{nn}/2 = 1.7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$, на конечном этапе — $k_{nn}/2 = 1.3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ (рис. 4, с).

Для промежуточного случая (рис. 4, б) константа скорости кластер–кластерной агрегации на начальной стадии коагуляции принимает значение $k_{nn}/2 = 4.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$, на конечном этапе — $k_{nn}/2 = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Процесс агрегации свободных мономеров с ЭМФ-кластерами можно описать уравнением Смолуховского следующего вида:

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{k_{1n}}{2} N_1 N_k, \quad (10)$$

здесь N_1 и N_k — начальная концентрация мономеров и кластеров, k_{1n} — константа скорости мономер–кластерной агрегации.

Используя взаимосвязь кинетической зависимости интенсивности светорассеяния с концентрацией кластеров в исследуемом ЭМФ-растворе, можно записать

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{d\left(\frac{I(t)}{I_{\max}}\right) N_0 \left(\frac{R_k}{a}\right)^{-D_f}}{dt} = \frac{k_{1n}}{2} N_k N_1. \quad (11)$$

Если в последнем выражении концентрацию кластеров и свободных мономеров выразить через начальную концентрацию мономеров, получим следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \frac{dN_k}{dt} &= \frac{d\left(\frac{I(t)}{I_{\max}}\right) N_0 \left(\frac{R_k}{a}\right)^{-D_f}}{dt} = \frac{k_{1n}}{2} N_k N_1 \\ &= \frac{k_{1n}}{2} N_0 \frac{I(t)}{I_{\max}} \left(\frac{R_k}{a}\right)^{-D_f} N_0 \left(1 - \frac{I(t)}{I_{\max}}\right). \end{aligned} \quad (12)$$

После сокращения подобных сомножителей в левой и правой части приведенного выше соотношения, получим выражение для оценки константы скорости коагуляции

$$\frac{k_{1n}}{2} = \frac{d\left(\frac{I(t)}{I_{\max}}\right)}{dt} N_0^{-1} \left(\frac{I(t)}{I_{\max}} - \left(\frac{I(t)}{I_{\max}}\right)^2\right)^{-1}. \quad (13)$$

Производная $\frac{d\left(\frac{I(t)}{I_{\max}}\right)}{dt}$ определяется из соответствующего графика кинетической зависимости интенсивности светорассеяния (рис. 2).

Расчет показывает, что для случая быстрой (DLA) коагуляции константа скорости мономер — кластерной агрегации принимает значение $k_{n1}/2 = 8.4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$. Для случая медленной (RLA) коагуляции константа скорости агрегации равна $k_{n1}/2 = 2.7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{s}$. Для промежуточного случая константа скорости агрегации принимает промежуточное значение $k_{n1}/2 = 1.1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Из полученных значений k_{n1} следует, что мономер–кластерная агрегация дает малый вклад в изменение размеров кластеров, но при этом вносит определяющий вклад в изменение величины сигнала светорассеяния.

4. Заключение

Изучена временная эволюция интенсивности светорассеяния и величины гидродинамических радиусов ЭМФ-кластеров в ДМФА при добавлении в исходный раствор коагулянта. Показано, что, варьируя количество коагулянта и концентрацию ЭМФ в растворе, можно формировать условия для реализации различных моделей кинетики коагуляции (DLA, RLA). Смоделированы зависимости интенсивности светорассеяния системой N_0 элементарных рассеивателей, переведенных во фрактальную кластерную форму, от величины эффективного радиуса кластеров и их фрактальной размерности. На основании сформированных модельных представлений и полученных кинетических зависимостей определен коэффициент ассоциации молекул ЭМФ в кластерную форму. Изучена кинетика изменения концентрации ЭМФ-кластеров в процессе их агрегации для трех различных моделей коагуляции (DLA, RLA, промежуточный случай). Определены константы скорости агрегации ЭМФ-кластеров на начальном и конечном этапах процесса. На основе анализа угловых зависимостей светорассеяния растворами ЭМФ оценена фрактальная размерность кластеров $\text{La}@C_{82}$ для растворов различной концентрации на начальном и конечном этапах их агрегации.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственных заданий Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ государственной регистрации АААА-А19-119092390079-8 и FSGU-2023-0003, № государственной регистрации 123012500132-4).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.Y. Lyon, L.K. Adams, J.C. Falkner, P.J.J. Alvarez. Environ. Sci. Technol. **40**, 14, 4360 (2006).
- [2] N.O. Mchedlov-Petrosyan. Chem. Rev. **113**, 7, 5149 (2013).
- [3] A. Astefanei, O. Núñez, M.T. Galceran. Anal. Chim. Acta **882**, 1 (2015).
- [4] N. Aich, L.K. Boateng, I.V. Sabaraya, D. Das, J.R. Flora, N.B. Saleh. Environ. Sci. Technol. **50**, 7, 3562 (2016).
- [5] S. Nath, H. Pal, A.V. Sapre, J.P. Mittal. J. Photosci. **10**, 1, 105 (2003).

- [6] M.B. Суясова, Ю.В. Кульвеллис, В.Т. Лебедев, В.П. Седов. ЖПХ **88**, *11*, 1626 (2015). [M.V. Suyasova, Y.V. Kul'Velis, V.T. Lebedev, V.P. Sedov. Russ. J. Appl. Chem. **88**, *11*, 1839 (2015)].
- [7] U. Ritter, Y.I. Prylutskiy, M.P. Evstigneev, N.A. Davidenko, V.V. Cherepanov, A.I. Senenko, A.G. Naumovets. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. **23**, *6*, 530 (2015).
- [8] Z. Meng, S.M. Hashmi, M. Elimelech. J. Colloid Interface Sci. **392**, *27* (2013).
- [9] J. Gigault, B. Grassl. J. Colloid Interface Sci. **502**, 193 (2017).
- [10] X. Zhao, A. Striolo, P.T. Cummings. Biophys. J. **89**, *6*, 3856 (2005).
- [11] D.P. Voronin, A.S. Buchelnikov, V.V. Kostjukov, S.V. Khrapatiy, D. Wyrzykowski, J. Piosik, M.P. Evstigneev. J. Chem. Phys. **140**, *10*, 104909 (2014).
- [12] Y.I. Prylutskiy, A.S. Buchelnikov, D.P. Voronin, V.V. Kostjukov, U. Ritter, J.A. Parkinson, M.P. Evstigneev. Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, *23*, 9351 (2013).
- [13] Yu.I. Prylutskiy, V.V. Cherepanov, M.P. Evstigneev, O.A. Kuzyma, V.I. Petrenko, V.I. Styopkin, L.A. Bulavin, N.A. Davidenko, D. Wyrzykowski, A. Woziwodzka, J. Piosik, R. Kaźmierkiewicz, U. Ritter. Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, *39*, 26084 (2015).
- [14] Z. Luo, D. Marson, Q.K. Ong, A. Loiudice, J. Kohlbrecher, A. Radulescu, A. Krause Heuer, T. Darwish, S. Balog, R. Buonsanti, D.I. Svergun, P. Posocco, F. Stellacci. Nature Commun. **9**, *1*, 1343 (2018).
- [15] M.J. Hollamby, C.F. Smith, M.M. Britton, A.E. Danks, Z. Schnepf, I. Grillo, B.R. Pauw, A. Kishimura, T. Nakanish. Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, *5*, 3373 (2018).
- [16] D.A. Olyanich, V.V. Mararov, T.V. Utas, A.V. Zotov, A.A. Saranin. Surf. Sci. **653**, 138 (2016).
- [17] V.D. Pham, V. Repain, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, S. Rousset, S. Campidelli, J.S. Lauret, C. Voisin, M. Terrones, M.C. dos Santos, J. Lagoute. J. Phys. Chem. C **121**, *43*, 24264 (2017).
- [18] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Д.Н. Федутин. ЖТФ **79**, *11*, 134 (2009). [I.E. Kareev, V.P. Bubnov, D.N. Fedutin. Tech. Phys. **54**, *11*, 1695 (2009)].
- [19] V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, I.E. Kareev, V.K. Koltover, T.G. Prokhorova, E.B. Yagubskii, Y.P. Kozmin. Chem. Mater. **14**, *3*, 1004 (2002).
- [20] И.Е. Кареев, В.М. Некрасов, В.П. Бубнов. ЖТФ **85**, *1*, 104 (2015). [I.E. Kareev, V.M. Nekrasov, V.P. Bubnov. Tech. Phys. **60**, *1*, 102 (2015)].
- [21] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.Б. Ягубский. Изв. АН. Сер. хим. **11**, 2067 (2007). [I.E. Kareev, V.P. Bubnov, E.B. Yagubskii. Russ. Chem. Bull. **56**, *11*, 2140 (2007)].
- [22] И.Е. Кареев, В.М. Некрасов, А.Е. Дутлов, В.М. Мартыненко, В.П. Бубнов, Е. Laukhina, J. Veciana, C. Rovira. Журн. физ. химии **91**, *3*, 492 (2017). [I.E. Kareev, V.M. Nekrasov, A.E. Dutlov, V.M. Martynenko, V.P. Bubnov, E. Laukhina, J. Veciana, C. Rovira. Russ. J. Phys. Chem. **91**, *3*, 536 (2017)].
- [23] K. Akiyama, K. Sueki, T. Kodama, K. Kikuchi, I. Ikemoto, M. Katada, H. Nakahara. J. Phys. Chem. A **104**, *31*, 7224 (2000).
- [24] S.M. Sorensen. Aerosol Sci. Technol. **35**, *2*, 648 (2001).
- [25] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.К. Алиджанов, С.Н. Пашкевич, Ю.Д. Лантух, С.Н. Летута, Д.А. Раздобреев. ФТТ **58**, *9*, 1859 (2016). [I.E. Kareev, V.P. Bubnov, E.K. Alidzhanov, S.N. Pashkevich, Yu.D. Lantukh, S.N. Letuta, D.A. Razdobreev. Phys. Solid State **58**, *9*, 1924 (2016)].
- [26] Q. Ying, J. Marecek, B. Chu. J. Chem. Phys. **101**, *4*, 2665 (1994).
- [27] S. Xu, Z. Sun. Soft Matter **7**, *24*, 11298 (2011).
- [28] H. Holthoff, A. Schmitt, A. Fernández-Barbero, M. Borkovec, M.Á. Cabrerizo-Vilchez, P. Schurtenberger, R. Hidalgo-Álvarez. J. Colloid Interface Sci. **192**, *2*, 463 (1997).
- [29] H. Holthoff, M. Borkovec, P. Schurtenberger. Phys. Rev. E **56**, *6*, 6945 (1997).

Редактор Е.В. Толстякова