

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА УМЕНЬШЕНИЯ РАЗМЕРА КЛАСТЕРОВ ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ РАСТВОРА ВОДОЙ

Т. В. Тропин^{a*}, *В. Л. Аксенов*^{a,b**}

*^a Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка,
Объединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Московская обл., Россия*

*^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123098, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 июля 2018 г.,
после переработки 7 сентября 2018 г.
Принята к публикации 11 сентября 2018 г.

Представлено теоретическое описание порогового эффекта уменьшения среднего размера кластеров в растворах при разбавлении водой. Данный эффект, обнаруженный экспериментально, в растворах C_{60} в *N*-метилпирролидоне, состоит в скачкообразном уменьшении размеров агрегатов, когда объемная доля добавленной воды превышает определенное пороговое значение. Это явление изучается в рамках развитой ранее модели ограниченного роста кластеров, основанной на кинетической теории нуклеации. В настоящей работе эффект разбавления рассматривается в общем смысле и объясняется с помощью степенной зависимости концентрации насыщения системы.

DOI: 10.1134/S0044451019020111

1. ВВЕДЕНИЕ

При описании кинетики роста кластеров, состоящих из большого числа частиц (сотни, и более), эффективными являются методы, основанные на системах кинетических уравнений, описывающих эволюцию функции распределения кластеров по размерам или по другим свойствам. Первые подобные уравнения были составлены Смолуховским для кинетики быстрой коагуляции. Для развития теории большое значение имеют экспериментальные данные о реальных системах и новых наблюдаемых в них эффектах.

Хорошим примером являются растворы фуллеренов C_{60} в различных жидкостях [1]. В этих растворах наблюдается формирование как стабильных, так и медленно меняющихся во времени кластеров. Большое влияние на характер кластерообразования в этих растворах оказывает полярность растворителя. Дипольный момент высокосимметричных молекул C_{60} практически равен нулю, что опреде-

ляет лиофобный характер взаимодействия данного фуллерена с полярными растворителями и влияет на их растворимость. Так, концентрации насыщения растворов C_{60} в слабополярных жидкостях с диэлектрической проницаемостью $\epsilon < 10$ (толуол, бензол, сероуглерод, нафталин) лежат в диапазоне 1–50 мг/мл. В полярных растворителях с $\epsilon > 10$ (спирты, пиридин, *N*-метилпирролидон) растворимость значительно меньше и составляет не более 1 мг/мл. В отношении воды ($\epsilon \approx 80$) молекулы C_{60} проявляют полную гидрофобность (растворимость менее 10^{-11} мг/мл). Последний факт является одной из главных проблем для биомедицинских применений фуллеренов.

В полярных растворителях характерен упомянутый выше медленный рост кластеров из молекул C_{60} . Хорошо исследованы растворы фуллерена в пиридине (C_5H_5N) и *N*-метилпирролидоне (НМП, C_5H_9NO). Начальным состоянием данных систем является молекулярный раствор C_{60} , который со временем переходит в коллоидный — наблюдается достаточно медленный рост крупных устойчивых кластеров (конечные размеры 100–500 нм, размер молекулы $C_{60} \sim 1$ нм).

* E-mail: ttv@jiur.ru

** E-mail: aksenov@nf.jiur.ru

В работе [2] с помощью нейтронного рассеяния был обнаружен интересный с точки зрения кинетики кластерообразования эффект: при разбавлении водой некоторых полярных растворов C_{60} происходит уменьшение размера кластеров в растворе — от размеров более 100 нм до размеров в интервале 10–100 нм. Сам эффект носит пороговый характер и происходит, когда объемная доля добавленной воды примерно превышает 0.4. Разрушение кластеров происходит сразу же после разбавления. Долгое время этот эффект оставался без объяснения, хотя данное явление, по-видимому, носит общий характер.

В настоящей работе предложена кинетическая модель разбавления коллоидного раствора водой для качественного объяснения данного эффекта. Ключевым фактором, влияющим на изменение размеров кластеров, является характерная для некоторых бинарных жидкостей сильная зависимость растворимости от состава смеси. Получены оценки изменения размеров кластеров на разных стадиях роста для разных объемных долей добавляемой воды. Результаты модели применяются для описания эффекта разбавления раствора C_{60} в НМП водой и сравниваются с экспериментом.

2. МОДЕЛЬ РОСТА КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРЕ

Метод описания кинетики образования и роста кластеров основывается на модели ограниченного роста, развитой ранее для описания кластерообразования в полярных растворах фуллерена [3, 4]. Данный метод и модель описывают кинетику мелкодисперсных систем в общем виде, а растворы фуллеренов разной полярности являются ее частным случаем. Применимость подхода к растворам фуллерена обусловлена фиксированным размером частиц.

Используется система дифференциальных уравнений, описывающая эволюцию функции распределения кластеров по размерам, $f(n, t)$, где $f(n, t)$ — объемная концентрация «кластеров размера n » (состоящих из n атомов или молекул-мономеров) в момент времени t . В рамках данной модели допустим, что рост кластеров возможен только путем агрегации или испускания мономеров (отдельных молекул, из которых образуются кластеры в растворе). Тогда можно записать следующее уравнение:

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

где $w^{(+)}$ и $w^{(-)}$ — вероятности кластера соответственно присоединить и отсоединить мономер в единицу времени. Отношение этих вероятностей определяется формулой

$$\frac{w_{n-1, n}^{(+)}}{w_{n, n-1}^{(-)}} = \exp \left\{ - \frac{\Delta G(n) - \Delta G(n-1)}{k_B T} \right\}, \quad (2)$$

где $\Delta G(n)$ — работа по образованию кластера размером n [5], равная изменению термодинамического потенциала Гиббса при образовании в растворе кластера из n мономеров. Классическое выражение для $\Delta G(n)$ определяет так называемая капельная модель:

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \alpha_2 n^{2/3}, \quad \alpha_2 = 4\pi\sigma r_0^2, \quad (3)$$

где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов свободного мономера в растворе и мономера в составе кластера, σ — поверхностное натяжение, r_0 — радиус мономера. Величина $\Delta\mu$ задается выражением

$$\Delta\mu = k_B T \ln \frac{c(t)}{c_{eq}}, \quad (4)$$

где $c(t) = f(1, t)$ — концентрация мономеров в растворе, а c_{eq} — концентрация мономеров в растворе при равновесном сосуществовании обеих фаз. Замыкает систему уравнений выбор выражения для вероятности $w^{(+)}$ роста кластера. Выбор $w^{(+)}$ определяет режим агрегации в системе (в настоящей работе — рост, ограниченный диффузией):

$$w_{n, n+1}^{(+)}(t) = 4\pi D c(t) r_0 n^{1/3}, \quad (5)$$

где D — коэффициент диффузии частиц в растворе. Граничные условия определяют сохранение числа частиц в растворе:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n f(n, t) = c_0, \quad (6)$$

где c_0 — концентрация раствора. В качестве начальных условий зададим $f(1, 0) = c_0$.

Сформулированная таким образом кинетическая теория описывает нуклеацию и рост кластеров для большого числа различных систем. Для описания кинетики агрегации в полярных растворах фуллеренов мы ранее ввели модифицированную модель [4, 6], в которой учитывается влияние образования комплексов фуллерен–растворитель на рост кластеров. Ограничение процессов роста и распада кластеров, обусловленное комплексобразованием, влияет на вероятности $w^{(+)}$ и $w^{(-)}$ по закону

$$w_{n, m}^{(\pm)}(t) = w_{n, m}^{(\pm)}(0) e^{-t/\tau}, \quad (7)$$

где $w_{n,m}^{(\pm)}(t)$ — модифицированные зависимости вероятности от времени, а τ — параметр модели, отвечающий характерному времени образования комплексов в растворе.

Уравнения (1)–(7) решаются для приведенной шкалы времени, где коэффициент масштабирования определяется законом (5) и равен $4\pi D c_{eq} r_0$. Далее в статье, под t будет подразумеваться данное безразмерное время.

В работе [6] предложен метод расчета полной эволюции $f(n, t)$, использующий аналитический расчет асимптотики поздних стадий роста кластеров, развитый в работе [7], в которой показано, что эволюция среднего размера кластеров, рост которых описывается уравнениями (1)–(6), определяется законом $\bar{R} = \bar{R}_0 + \beta t$, где β — константа, \bar{R} — средний размер кластера, \bar{R}_0 — размер, который имеют кластеры в системе на стадии, когда распад можно описать асимптотическими уравнениями. В работе [7] полученный результат принято называть «законом $t^{1/3}$ ». Для модели ограниченного роста (добавляется формула (7)) будут иметь место отклонения от этой зависимости на временах $t > \tau$. В работе [6] показано, что функции распределения в модели ограниченного роста (1)–(7) соответствуют функциям Слезова, а эволюция среднего размера кластеров может быть сведена к «закоу $t^{1/3}$ » путем преобразования шкалы времени по формуле

$$t' = \tau \left(1 - e^{-t/\tau} \right). \quad (8)$$

Это позволяет для любого значения τ получить функции $f(n, t)$ для любого значения t . Функции $f(n, t)$, где n — число мономеров в кластере, можно переписать в переменных r, t , где r — радиус кластера. Именно функции $f(r, t)$, как правило, регистрируются в эксперименте.

С помощью данного подхода был выполнен предварительный расчет эволюции кластерного состояния в модельном полярном растворе со следующими параметрами: $D_{SOL} = 9 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $c_{eq}^{SOL} = 7.5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, $\tau \approx 2 \cdot 10^3 \text{ с}$, $\alpha_2/k_B T = 8$, $c_0/c_{eq}^{SOL} = 10$. Размеры частиц-мономеров взяты равными 1 нм. Значения данных параметров близки к параметрам растворов C_{60} в НМП и будут использоваться для описания его разбавления водой. Отметим, что характер эволюции функции $f(n, t)$ будет получен в общем виде и может применяться в дальнейшем для описания произвольных коллоидных систем.

3. МОДЕЛЬ РАЗБАВЛЕНИЯ РАСТВОРА ВОДОЙ

Разбавление рассматриваемого коллоидного раствора водой изменяет физико-химические свойства растворителя, что сказывается и на распределении кластеров по размерам. Введем безразмерный параметр X , определяющий долю добавленной воды по формуле

$$X = \frac{V_{H_2O}}{V_{H_2O} + V_{SOL}}, \quad (9)$$

где V_{H_2O} — объем добавленной воды, а V_{SOL} — объем исходного раствора до разбавления. Таким образом, значения X лежат на отрезке $[0, 1]$, где 0 и 1 — предельные значения: $X = 0$ соответствует случаю, когда вода в раствор не добавлялась; $X = 1$ — бесконечно большому объему добавленной воды. Далее обсудим изменения, происходящие в модельной системе при разбавлении.

Во-первых, в момент разбавления изменяются значения функции $f(n, t)$, поскольку добавление жидкости в раствор меняет концентрацию растворенного вещества:

$$f'(n, t) = f(n, t) \frac{1 - X}{1 + X}. \quad (10)$$

Во-вторых, изменяются значения параметров D , c_{eq} , $\alpha_2/k_B T$ и τ . Отношение коэффициентов диффузии частиц в воде и в исходном растворителе можно оценить по формуле Стокса–Эйнштейна. Как правило, коэффициент диффузии не изменяется более чем в два раза. Далее будем считать, что этот параметр изменяется линейно:

$$D' = D_{SOL} + X(D_{H_2O} - D_{SOL}), \quad (11)$$

где D' — значение коэффициента диффузии частиц в смешанном растворителе. Изменение τ в рамках данной работы не рассматривается, однако при разбавлении водой мы восстанавливаем исходные значения вероятностей $w^{(+)}$ и $w^{(-)}$ (приравниваем к нулю показатель экспоненты в формуле (7)).

Основными параметрами, определяющими поведение функции распределения после разбавления, являются поверхностное натяжение (параметр $\alpha_2/k_B T$) и равновесная концентрация c_{eq} . Из выражения (3) видно, что данные параметры влияют на форму потенциала, определяющего рост и распад кластеров в растворе. При этом первое слагаемое в формуле (3) изменяется не только при изменении размера кластера, но и при изменении концентрации мономеров $c(t)$. Значение параметра α_2 влияет

на размер критического кластера в системе. В первом приближении отношение величин α_2 в исходном растворителе и в воде равно отношению диэлектрических проницаемостей этих жидкостей. В большинстве случаев изменение второго члена в выражении (3) не оказывает значительного влияния на размеры крупных кластеров (сотни нанометров). Основное значение для описания эффекта распада кластеров при разбавлении играет изменение концентрации c_{eq} .

Для полной формулировки модели необходимо предположить характер изменения c_{eq} при разбавлении исходного растворителя водой. Фуллерен — гидрофобная молекула, т. е. не растворим в чистой воде. Однако перевод фуллерена из полярного растворителя в воду не эквивалентен растворению в воде. Например, в случае с растворителя НМП в воду переходят комплексы фуллерен – растворитель, которые имеют уже ненулевую растворимость в H_2O . В рамках общей модели предположим, что концентрация c_{eq} должна непрерывным образом изменяться от c_{eq}^{SOL} при $X = 0$ до некоторого неизвестного значения $c_{eq}^{H_2O}$ при $X = 1$. Для выбора зависимости воспользуемся результатами работ [8, 9], в которых описывается применение НМП как жидкости, значительно улучшающей растворимость в воде медицинских препаратов и других веществ. Выражение для концентрации, описывающее данное свойство, имеет вид

$$\frac{c_{eq}^{MIX}}{c_{eq}^{SOL}} = \left(\frac{c_{eq}^{H_2O}}{c_{eq}^{SOL}} \right)^X \quad (12)$$

Величина $c_{eq}^{H_2O}/c_{eq}^{SOL}$, таким образом, является параметром модели. Введем для дальнейших оценок безразмерный параметр $S = c_{eq}^{SOL}/c_{eq}^{H_2O}$. Набор уравнений (1)–(12) представляет полную модель разбавления коллоидного раствора водой.

4. ЭВОЛЮЦИЯ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Моделирование исследуемого эффекта проведем в два этапа. Сначала получим функции распределения кластеров по размерам в исходном полярном растворе. Для этого необходимо провести расчеты для времени эволюции системы $t > 3\tau$. Далее уже будет исследоваться непосредственно разбавление коллоидного раствора водой. Для удобства на этом этапе вновь примем $t = 0$, не вводя переобозначений. Поскольку эффект реорганизации кластерного состояния, согласно экспериментам, происходит сразу

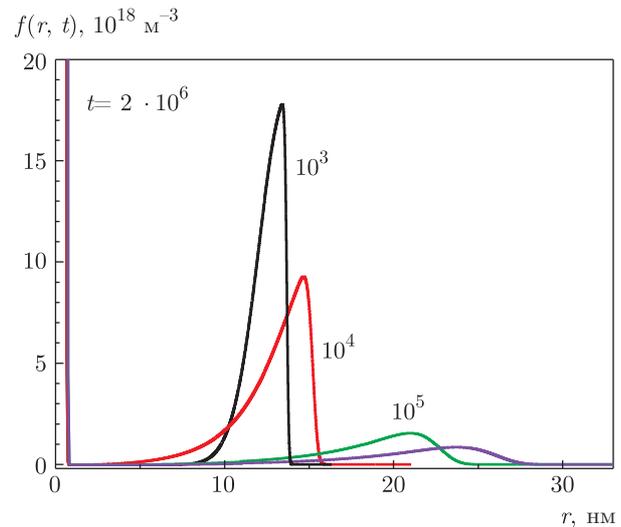


Рис. 1. (В цвете онлайн) Эволюция функций распределения кластеров по размерам, $f(r, t)$, для модельного раствора фуллеренов; характерное время комплексообразования $\tau = 10^5$

после разбавления, нас будут интересовать времена $t \ll \tau$.

Численные расчеты для реальных значений времени τ комплексообразования подразумевают решение более 10^7 уравнений, что потребует неадекватно большого времени и вычислительных ресурсов. Однако, следуя результатам работы [6], можно рассматривать систему меньшего размера, распространяя выводы из ее поведения на интересующие нас растворы. В настоящей работе возьмем $\tau = 10^5$. На рис. 1 представлена эволюции функции распределения кластеров по размерам в исходном модельном растворе с выбранным значением τ . При $t = 10^6 \gg \tau$ комплексообразование в растворе фактически прекращает рост кластеров. Данная функция распределения используется далее для моделирования разбавления раствора водой.

Разбавление в рамках предложенного подхода моделировалось для разных значений параметра $c_{eq}^{H_2O}$. Кроме выражения (12) для зависимости $c_{eq}^{MIX}(X)$ проверялась также и линейная зависимость, однако только результаты, полученные для степенной зависимости, качественно соответствуют описываемому эффекту и будут обсуждаться далее. Напомним, что t далее соответствует второму этапу моделирования и отражает время, прошедшее с момента разбавления исходного раствора.

На рис. 2 представлена рассчитанная эволюция среднего размера кластеров в растворе в бинарной смеси SOL– H_2O для нескольких значений X . При

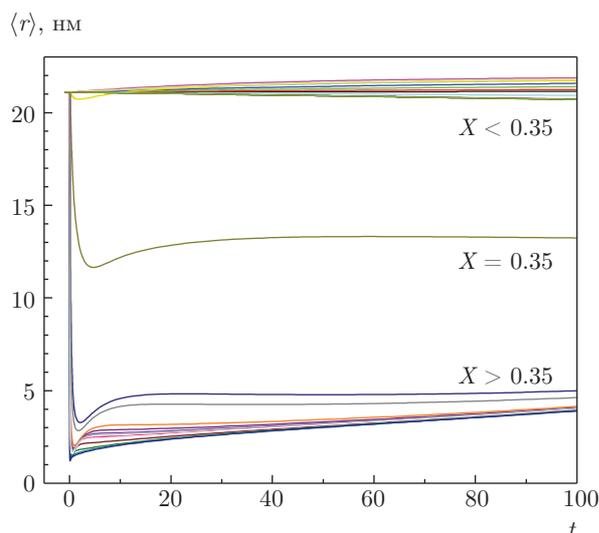


Рис. 2. (В цвете онлайн) Эволюция среднего размера кластеров в растворе после разбавления водой для разных значений параметра X

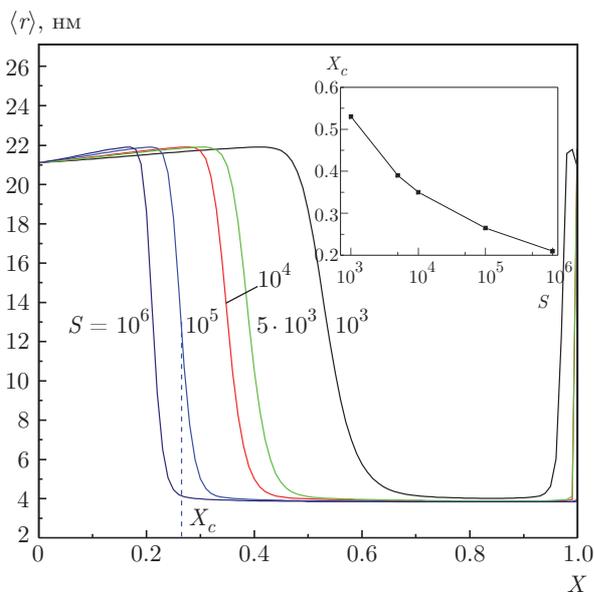


Рис. 3. (В цвете онлайн) Зависимость среднего размера кластеров в растворе после разбавления водой в момент времени $t = 1$ от степени разбавления X для $S = 10^3, 5 \cdot 10^3, 10^4, 10^5, 10^6$ (кривые справа налево). Вставка — зависимость порогового значения X_c коэффициента разбавления от S

слабых разбавлениях водой кластерное состояние не претерпевает изменений. Начиная с определенного (порогового) значения X наблюдается разрушение кластеров при добавлении воды. В случае, представленном на рис. 2, это происходит в обла-

сти $X_c = 0.35$. Интересно отметить, что при $X > 0.4$ средний размер кластеров уменьшается до определенного значения и не зависит от X . На рис. 2 представлен также последующий рост среднего размера кластеров, который в большей степени определяется значением D' , мало зависит от X и протекает достаточно медленно.

Пороговое значение X_c , при котором происходит разрушение кластеров, определяется отношением концентраций насыщения $c_{eq}^{H_2O}$ и c_{eq}^{SOL} . Чтобы оценить характер этой зависимости, были выполнены расчеты для разных значений S . Результаты представлены на рис. 3 в виде зависимости среднего размера агрегатов в растворе от X при $t = 1$ после разбавления. Положение и ширина области, в которой происходит переход к режиму уменьшения размеров кластеров, изменяются по мере роста S . Зависимость порогового значения коэффициента разбавления X_c от отношения концентраций насыщения представлена на вставке к рис. 3.

Причиной наблюдаемого на рис. 3 поведения интегральных характеристик кластерного состояния является изменение по мере разбавления отношения концентрации насыщения в смеси растворителя и концентрации мономеров $f'(n = 1)$. На рис. 4а представлены зависимости отношений $f'(n = 1)/c_{eq}^{MIX}$ сразу после разбавления раствора и концентрации насыщения смешанного растворителя для разных значений X и S . В зависимости от соотношений параметров может существовать область значений X , в которой реализуется область сильного пересыщения раствора ($f'(n = 1) \gg c_{eq}^{MIX}$). В этой области (выше штриховой горизонтальной линии на рис. 4а) нуклеация и рост кластеров заново проходят свои начальные стадии, что приводит к формированию нового пика на кривой $f'(r, t)$. Формируется бимодальное распределение (рис. 4б), оба пика в котором медленно растут со временем. При этом, как отражено на рис. 3, в этой области средний размер кластеров $\langle r \rangle$ уменьшается по сравнению с его значением до разбавления.

На рис. 4а также видно, что в области больших значений X существует пороговое значение, выше которого бимодальное распределение не образуется. Например, для $S \sim 10^4$ это происходит в области $X \approx 0.999-0.9995$. При $X > 0.9995$ разбавление переводит раствор в ненасыщенное состояние, в результате чего крупные кластеры должны уменьшаться в размерах, испуская частицы-мономеры в жидкую фазу.

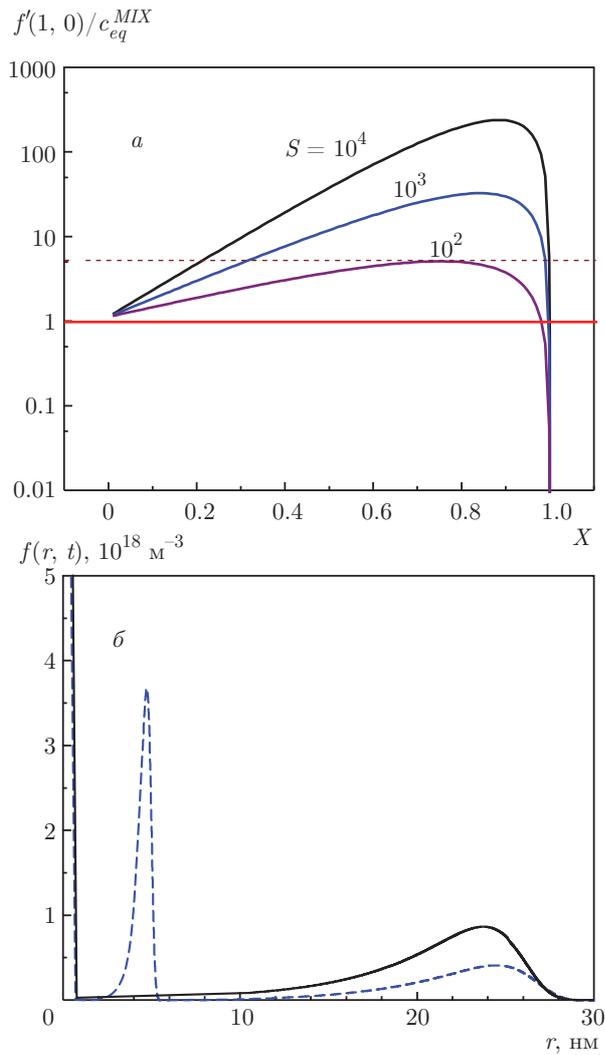


Рис. 4. (В цвете онлайн) *а*) Зависимости отношения $f'(n = 1)/c_{eq}^{MIX}$ от X для разных значений S . Сплошная горизонтальная линия — линия пересыщения, штриховая линия — граница, выше которой реализуется уменьшение размеров кластеров за счет бимодального распределения частиц. *б*) Распределение кластеров по размерам, $f(r, t)$, в растворе до (черная сплошная кривая) и после (синяя штриховая кривая) разбавления водой в области критического эффекта

5. ОПИСАНИЕ ЭФФЕКТА ДЛЯ РАСТВОРА C_{60}/NMP

Экспериментально наблюдаемому эффекту в растворах фуллерена в NMP (разрушение кластеров при $X \sim 0.4$ [2]) качественно соответствует отношение $S \sim 10^4$ (см. рис. 3). Для сравнения с данными малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) необходимо смоделировать кривые зависимости интенсивности рассеяния I от вектора

рассеяния q . Метод расчета для растворов фуллерена описан в работе [10]. С учетом разбавления водой, формула для $I(q)$ принимает вид

$$I(q, X) = \int_0^{R_{max}} [\rho(R) - \rho_{MIX}(X)]^2 \times V^2(R) I_0(qR) f(R) dR, \quad (13)$$

где $\rho_{MIX}(X)$ и $\rho(R)$ — средние плотности длины рассеяния нейтронов соответственно на смешанном растворителе и кластере C_{60} , $V(R)$ — объем кластера, $I_0(qR)$ — форм-фактор однородного шара радиуса R :

$$I_0(qR) = \frac{3 [\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3}. \quad (14)$$

Обоснованность приближения однородных шаров обусловлена исследованиями в работе [2], где методом вариации контраста показано, что плотность кластеров фуллерена в растворах соответствует плотной упаковке в кристалле C_{60} . Квазисферическая форма агрегатов есть следствие высокой симметрии структуры молекулы фуллерена, что подтверждается в ряде работ [2, 11, 12], в том числе с использованием методов нейтронного рассеяния, электронной и атомно-силовой микроскопии.

Расчет интенсивности МУРН представляет собой численное интегрирование функции (14), взвешенной по концентрации кластеров в растворе, их объему и контрасту для рассеяния нейтронов. Плотность длины рассеяния нейтронов растворителем вычислялась по формуле

$$\rho_{MIX}(X) = X\rho_{H_2O} + (1 - X)\rho_{NMP}, \quad (15)$$

где ρ_{H_2O} и ρ_{NMP} — плотность длины рассеяния соответственно для воды и NMP. В рамках сферического приближения для кластеров плотность длины рассеяния $\rho(R) = 5.37 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-2} = \text{const}$ соответствует плотности длины рассеяния для плотного кластера C_{60} , которая, как было показано в работе [2], имеет место в данных растворах.

Для расчетов по формуле (15) необходимо знать длины рассеяния нейтронов на соответствующих атомах: $b_C = 0.665 \cdot 10^{-12} \text{ см}$, $b_H = -0.374 \cdot 10^{-12} \text{ см}$, $b_O = 0.94 \cdot 10^{-12} \text{ см}$ и $b_N = 0.58 \cdot 10^{-12} \text{ см}$. Расчет плотностей длины рассеяния жидкостей для формулы (15) проводится с учетом числа молекул в единице объема: $\rho_{H_2O} = -0.56 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-2}$ и $\rho_{NMP} = 0.92 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-2}$. При разбавлении контраст плотности длины рассеяния между частицами и раство-

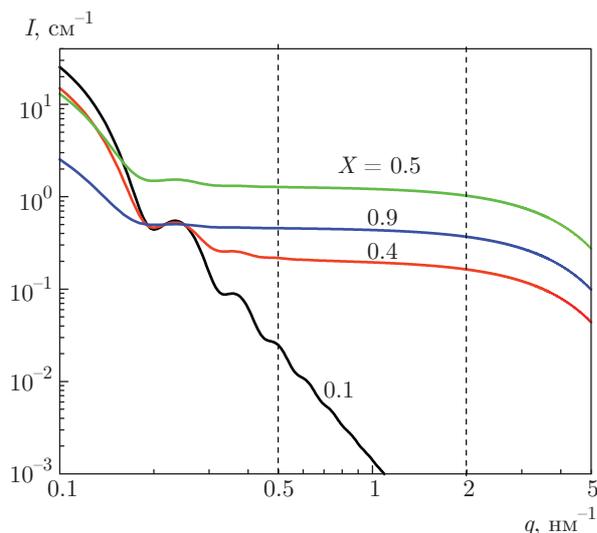


Рис. 5. (В цвете онлайн) Модельная интенсивность МУРН на кластерах фуллерена в растворе C_{60}/NMP после разбавления водой для $X = 0.1, 0.4, 0.5, 0.9$. Вертикальными линиями обозначен диапазон векторов рассеяния q , по которому усреднялась интенсивность для сравнения с экспериментом

рителем, равный разности $\rho(R) - \rho_{MIX}$, уменьшается примерно на 25 %, по-прежнему оставаясь достаточно высоким.

С помощью формул (13), (14) были выполнены расчеты интенсивности $I(q, X)$ в интервале $q = 0.1-5 \text{ nm}^{-1}$ (в работе [2] измерения выполнялись для $q = 0.1-1 \text{ nm}^{-1}$). Характерные кривые интенсивности МУРН приведены на рис. 5. Как видно, в области векторов рассеяния $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ основной вклад в интенсивность дает рассеяние на крупных кластерах (в модельном растворе это частицы радиуса 20–30 нм). Уже в этой области интенсивность рассеяния на больших агрегатах падает как $I(q) \propto 1/q^4$. В области $q > 0.4 \text{ nm}^{-1}$ превалирует рассеяние на малых кластерах размерами менее 10 нм. Можно предположить, что именно это рассеяние приводит к росту интенсивности МУРН в работе [2]. Отдельно отметим, что в реальных растворах C_{60}/NMP размеры крупных кластеров превышают 100 нм и поэтому рассеяние на них не регистрируется методом МУРН (фактически, $I(q) = 0$). В то же время при разбавлении водой появляется сигнал МУРН, что свидетельствует об уменьшении размеров агрегатов фуллерена.

Учитывая, что настоящие теоретические расчеты выполнены для модельной системы, в которой размеры частиц примерно в 10 раз меньше, чем в растворах фуллеренов, усреднение интенсивности

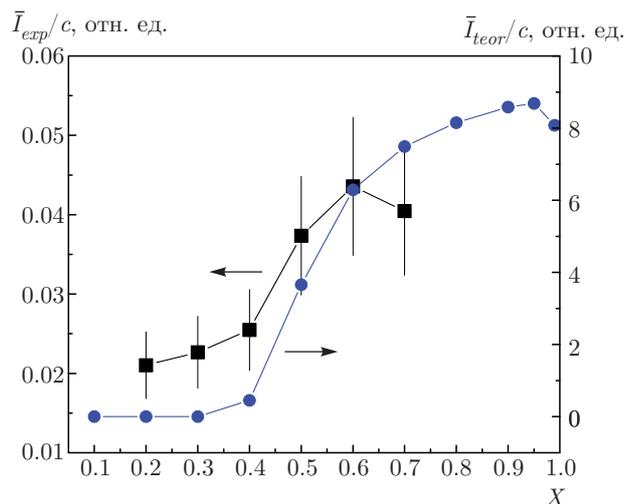


Рис. 6. (В цвете онлайн) Сравнение экспериментальной средней интенсивности МУРН [2] (■) при разбавлении раствора C_{60}/NMP водой для разных значений X с результатами модельных расчетов (●) (c — концентрация раствора после разбавления)

было выполнено в диапазоне $q = 0.5-2 \text{ nm}^{-1}$ (в работе [2] усреднение выполнялось в интервале $q = 0.14-44 \text{ nm}^{-1}$). Именно этот диапазон, как видно из рис. 5, отражает влияние эффекта разбавления водой на кластерное состояние в растворе, исключая из усреднения недоступный для реальных экспериментов сигнал от крупных кластеров. В этом случае актуально сравнение не абсолютных значений интенсивностей, а характера их поведения. Данные зависимости для эксперимента и модельных расчетов для $t = 1$ представлены на рис. 6. Как видно, характер зависимости усредненной интенсивности МУРН качественно воспроизводится в рамках предложенной модели разбавления.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена модель, описывающая пороговый эффект уменьшения размеров кластеров при разбавлении коллоидных растворов водой. Результаты модельных расчетов справедливы, если зависимость концентрации насыщения растворенных частиц в смешанном растворителе описывается степенным законом вида (12).

Проведенный анализ показывает, что для определенных значений коэффициента S — отношения равновесных концентраций мономеров в исходном растворителе и воде — существует область значений разбавления X , в которой реализуется бимодальное

распределение кластеров по размерам, что приводит к эффективному уменьшению среднего размера частиц в системе. Данный результат качественно описывает экспериментальные наблюдения для тройной системы $C_{60}/NMP/H_2O$, полученные при исследованиях методом малоуглового рассеяния нейтронов.

Смоделированный эффект носит общий характер и может наблюдаться в системах, в которых стадия созревания Оствальда протекает достаточно долго. В этих случаях добавление в систему растворителя, по отношению к которому частицы лиофобны, приведет к значительному уменьшению концентрации c_{eq} и, следовательно, к реализации бимодальных распределений частиц по размерам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-54-44024).

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Авдеев, В. Л. Аксенов, Т. В. Тропин, ЖФХ **84**, 1405 (2010).
2. V. L. Aksenov, T. V. Tropin, M. V. Avdeev et al., Physica B **385–386**, 795 (2006).
3. V. L. Aksenov, T. V. Tropin, V. V. Avdeev et al., Phys. Particles Nuclei **36**, suppl. 1, S52 (2005).
4. T. V. Tropin, N. Jargalan, M. V. Avdeev, et al., J. Mol. Liq. **175**, 4 (2012).
5. V. V. Slezov, *Kinetics of First-Order Phase Transitions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany (2009).
6. Т. В. Тропин, М. В. Авдеев, В. Л. Аксенов, Поверхность вып. 2 (2019), в печати.
7. В. В. Слезов, В. В. Сагалович, УФН **151**(1), 67 (1987).
8. P. Jain and S. H. Yalkowsky, Int. J. Pharm. **342** (1–2), 1 (2007).
9. R. Sanghvi, R. Narazaki, S. G. Machatha et al., Amer. Association Pharm. Sci. **9**(2), 366 (2008).
10. Т. В. Тропин, Н. Жаргалан, М. В. Авдеев и др., ФТТ **56**, 147 (2014).
11. J. Brant, H. Lecoanet, and M. R. Wiesner, J. Nanoparticle Res. **7**, 545 (2005).
12. N. O. Mchedlov-Petrosyan, J. Mol. Liq. **161**(1), 1 (2011).