

УДК 532.787,536-12,536-33,532-73

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КЛАСТЕРОВ ПО РАЗМЕРАМ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

© 2019 г. Т. В. Тропин^{1,*}, М. В. Авдеев¹, В. Л. Аксенов^{1,2}

¹Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123098 Москва, Россия

*E-mail: ttv@jinr.ru

Поступила в редакцию 15.01.2018 г.

После доработки 15.01.2018 г.

Принята к публикации 15.01.2018 г.

Предложен метод расчета эволюции функций распределения кластеров фуллерена C_{60} по размерам в полярном растворителе в рамках предложенной ранее модели ограниченного роста. Данный метод позволяет рассчитать функцию распределения $f(r, t)$ в произвольный момент времени для любых заданных параметров системы. В качестве примера рассчитаны эволюция среднего размера кластеров, концентрации мономеров и функции $f(r, t)$ для раствора фуллерена в модельном полярном растворе, получены спектры малоуглового рассеяния нейтронов в разные моменты времени с начала агрегации в растворе.

Ключевые слова: растворы фуллеренов, агрегация, рост кластеров, кинетические уравнения.

DOI: 10.1134/S020735281902015X

ВВЕДЕНИЕ

Открытие в конце прошлого века фуллеренов, новой аллотропной формы углерода, можно считать одним из важнейших открытий в области физики наносистем [1]. Интерес к исследованию этих углеродных наночастиц поддерживается как открытием новых форм углерода (углеродные нанотрубки и графен), так и перспективами их практических применений. Отчасти эти перспективы связаны с тем, что фуллерены C_{60} , C_{70} сравнительно хорошо растворяются в широком классе органических и неорганических растворителей [2]. В некоторых растворах фуллерены проявляют ряд интересных свойств, например сольватохромизм и образование, и рост кластеров. В результате экспериментальных исследований этих явлений предложена классификация растворов фуллерена по типу кластерообразования [3]. С точки зрения наблюдаемых кинетических явлений наиболее интересным является второй класс растворов – растворы фуллеренов в полярных растворителях, таких как N-метилпирролидон (НМП) [4] и пиридин [5]. Исследование и описание кинетики образования и роста кластеров в этих системах важно с точки зрения практических биомедицинских применений, а также является интересной задачей для применения теории кластерообразо-

вания. При моделировании процесса роста кластеров в этих растворах необходимо учитывать влияние образования комплексов фуллерен–растворитель на агрегацию C_{60} .

В работах [6–8] предложены модели для описания кинетики агрегации фуллерена в полярных растворителях. В частности, из сравнения двух моделей, по-разному учитывающих влияние комплексообразования на рост кластеров, показано, что модель ограниченного роста может использоваться для описания экспериментальных данных для раствора C_{60} в НМП [9]. Однако численные расчеты полной временной эволюции функции распределения кластеров $f(r, t)$ по размерам в растворе невозможны с точки зрения любых современных вычислительных мощностей – требуется решение $\sim 10^8$ кинетических уравнений на большом интервале времени. Поэтому в [7, 9] оценка функций $f(r, t)$ выполнялась методом численной экстраполяции расчетных данных. Этот метод позволяет получить искомые функции, однако может вносить ошибку, поскольку функция для экстраполяции выбиралась произвольно, закон экстраполяции не был известен. Кроме того, сама функция экстраполяции меняется при изменении любых параметров системы.

В настоящей работе предложен метод расчета эволюции функций распределения кластеров фуллерена C_{60} по размерам в полярном растворителе, в котором устранены указанные недостатки. Предложен метод масштабирования временной шкалы, приводящий зависимость среднего размера частиц от времени к типичному “закону $t^{1/3}$ ”, полученному Слезовым [10]. При этом показано, что функции распределения точно описываются с помощью аналитических выражений, полученных в [10]. Таким образом, для расчета полной эволюции кластерного состояния в растворе необходимо численно рассчитать $f(r, t)$ до стадии созревания Оствальда, после чего воспользоваться полученными оценками. В качестве примера применения предложенного метода рассчитаны функции распределения и кривые малогоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для модельного раствора C_{60} , близкого по параметрам к раствору C_{60}/NMP .

МОДЕЛЬ ОГРАНИЧЕННОГО РОСТА КЛАСТЕРОВ

Модель ограниченного роста кластеров для растворов фуллерена предложена в [3, 7, 8]. В качестве базового подхода используется метод кинетических уравнений для сегрегации в однокомпонентной системе [11]. Уравнения описывают временную эволюцию функции распределения кластеров по размерам $f(n, t)$:

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

где n – число частиц (“мономеров”) в составе кластера, $f(n, t)$ – объемная концентрация кластеров в растворе в момент времени t , $w^{(+)}$ и $w^{(-)}$ – вероятности кластера соответственно присоединить или отсоединить мономер в единицу времени. Отношение этих вероятностей определяется так называемой работой по образованию кластера размером $n - \Delta G(n)$ [12]. Выражение для $\Delta G(n)$ задано в классической форме капельной модели:

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

где $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов свободного мономера в растворе и мономера в составе кластера, σ – поверхностное натяжение, r_0 – радиус мономера; $\Delta\mu$ задается выражением $\Delta\mu = k_B T \ln(c(t)/c_{\text{eq}})$, где $c(t)$ – концентрация мономеров в растворе, а c_{eq} – концентрация частиц в растворе при равновесном сосуществовании обеих фаз. Замыкает систему уравнений выбор выражения для вероятности роста кластера $w^{(+)}$. Этот выбор определяет режим агрегации в систе-

ме (в настоящей работе – рост, ограниченный диффузией):

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

где D – коэффициент диффузии частиц в растворе.

Сформулированная таким образом кинетическая теория описывает нуклеацию и рост кластеров для большого числа различных систем [12]. Для описания кинетики агрегации в полярных растворах фуллеренов необходимо рассмотреть модифицированную модель, в которой учитывается влияние образования комплексов фуллерен–растворитель на рост кластеров. Согласно [6–8] ограничение процессов роста и распада кластеров, обусловленное комплексообразованием, можно качественно учесть, если изменить вероятности $w^{(+)}$ и $w^{(-)}$ по формуле

$$w_{n, m}^{(\pm)}(t) = w_{n, m}^{(\pm)}(t) e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4)$$

где τ – параметр модели, отвечающий характерному времени образования комплексов в растворе.

Уравнения (1) решаются для приведенной шкалы времени, где коэффициент масштабирования равен $4\pi D c_{\text{eq}} r_0$. Далее в большинстве случаев под t подразумевается данное безразмерное время, для избегания недоразумений будут указываться единицы.

Как отмечено во введении, получить полную эволюцию $f(n, t)$ с помощью численных расчетов невозможно, поэтому в настоящей работе предложен метод, опирающийся на аналитический расчет асимптотики поздних стадий роста кластеров, развитый Слезовым, Лифшицем и Сагаловичем [10]. Для применения этого метода показано, что функции распределения соответствуют функциям Слезова, а эволюция среднего размера кластеров может быть сведена к закону $t^{1/3}$ путем преобразования шкалы времени. Это позволяет для любого τ получить функции $f(r, t)$ для любого значения t . В качестве примера применения данного метода выполнены расчеты эволюции кластерного состояния фуллеренов C_{60} в полярном растворе.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ C_{60}

Для моделирования агрегации фуллерена в определенном растворителе необходимо задать следующие параметры системы: энергию поверхностного натяжения σ , степень пересыщения начального раствора $c(t=0)/c_{\text{eq}}$, коэффициент диффузии C_{60} в жидкости D , а также время образования комплекса фуллерен–растворитель τ . Для таких полярных растворителей, как пиридин или NMP, значения первых трех параметров модели неизвестны, поэтому будем рассматривать некоторый “модельный” растворитель фуллерена, для

которого σ оценивается из расчетов энтальпии растворения C_{60} в бензоле ($\alpha_2/k_B T = 8$), коэффициент диффузии также взят для бензола $D = 9.1 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, равновесная концентрация оценена как 1/10 от максимальной концентрации раствора в НМП: $c_{\text{eq}} = 7.525 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Характерное время комплексообразования C_{60} –НМП измерялось в [13]: $\tau \sim 2 \times 10^3 \text{ с}$. Радиус молекулы C_{60} в растворе равен 0.5 нм. В результате можно оценить коэффициент перехода от приведенного времени к реальному: $4\pi D c_{\text{eq}} r_0 \approx 4.3 \times 10^5$. Таким образом, $\tau \approx 8.6 \times 10^8$. Необходимо получить функции распределения кластеров по радиусам $f(r, t)$ для данного τ . Для этого выполнялись последовательные расчеты $f(n, t)$ для следующего набора значений τ : $10^4, 5 \times 10^4, 10^5, 3 \times 10^5, 5 \times 10^5$. Данного набора достаточно для выполнения полной оценки эволюции функций $f(r, t)$.

Анализ хода эволюции кластерного состояния в растворе начнем с временной зависимости среднего радиуса частиц:

$$\langle r \rangle = \frac{\sum_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} f(n, t) r_0 (n\gamma)^{1/3}}{\sum_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} f(n, t) n}, \quad (5)$$

где $\gamma \approx 0.86$ – плотность упаковки частиц в кластере, n_{\max} – максимальный размер частиц в растворе, а n_{\min} – минимальный размер, с которого начинается суммирование – используется для исключения влияния на значение $\langle r \rangle$ равновесной концентрации мономеров, которые всегда присутствуют в растворе (в настоящей работе $n_{\min} = 10$). Рассчитанные зависимости $\langle r \rangle$ для разных τ представлены на рис. 1.

Как видно, зависимость $\langle r \rangle$ определяется значением τ : на временах t , превышающих τ в два–три раза, достигается стабильное значение размера частиц (и функции распределения кластеров) в растворе. В целом рост кластеров проходит в четыре стадии, последней является стадия созревания Оствальда, на которой имеет место устойчивый рост крупных агрегатов [11]. В [10] показано, что для агрегации, ограниченной диффузией, на этой стадии выполняется так называемый “закон $t^{1/3}$ ”:

$$\bar{R}^3 = \bar{R}_0^3 + \frac{4}{9} D \alpha t, \quad \bar{R} \gg \bar{R}_0, \quad (6)$$

где \bar{R}_0 – средний радиус кластеров на стадии III (стадии независимого роста). Чтобы привести зависимость среднего размера частиц к виду (6) для модели ограниченного роста, нужно масштабировать

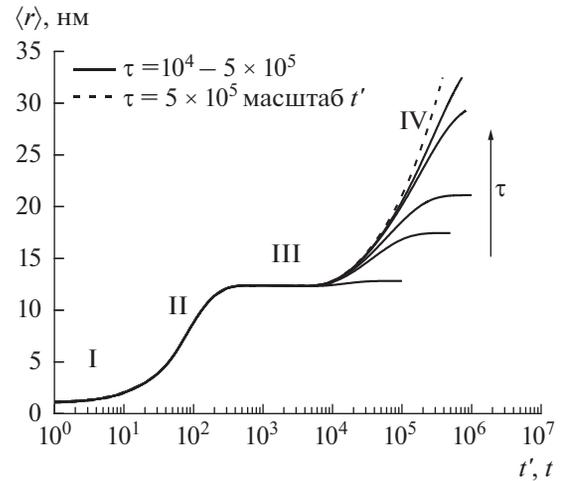


Рис. 1. Зависимость среднего радиуса частиц в модельном растворе от времени для разных значений параметра модели τ (жирные кривые), и для случая приведенной шкалы времени t' (пунктирная кривая, см. формулу (7)). Римскими цифрами обозначены разные стадии эволюции системы [10,11]. Значения $\tau = 10^4, 5 \times 10^4, 10^5, 3 \times 10^5, 5 \times 10^5$ последовательно изменяются от нижней сплошной кривой вверх.

временную шкалу с учетом параметра τ . Можно показать, что для этого нужно ввести время t' :

$$t' = \tau(1 - e^{-t/\tau}). \quad (7)$$

В терминах t' все кривые $\langle r \rangle$, независимо от значения τ , совпадают. Более того, для достаточно большого значения времени t' будет выполняться закон (6). Таким образом, если взять начальные стадии роста кластеров I–III, а также переходную стадию между III и IV (из численных расчетов), и далее добавить выражение вида (6), можно получить полную зависимость $\langle r \rangle$ от t' . Для заданного τ обратное преобразование к шкале времени t выполняется по формуле

$$t = -\tau \ln\left(1 - \frac{t'}{\tau}\right), \quad t' < \tau. \quad (8)$$

Аналогичным образом можно выполнить расчеты для зависимости числа мономеров в растворе, для которых также выполняется аналог “закона $t^{1/3}$ ”. Концентрация мономеров в системе требуется для расчета экспоненциально затухающей функции распределения малых кластеров по размерам (для $n < n_{\min}$). На рис. 2 представлены полученные описанным методом зависимости $\langle r \rangle$ и $c(t)$ для $\tau = 5 \times 10^8$, что примерно соответствует $2 \times 10^3 \text{ с}$ – времени образования комплексов фуллерен–НМП в растворе C_{60} /НМП [13]. Также на рис. 2 штрихпунктирной линией представлена общая зависимость $\langle r \rangle$ от t' до применения формулы (8).

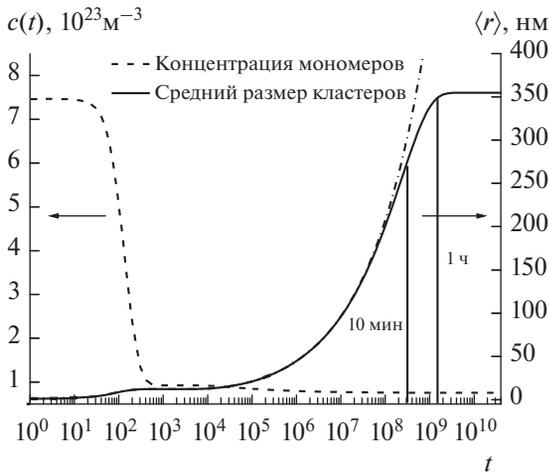


Рис. 2. Временная эволюция среднего радиуса кластеров и концентрации мономеров в растворе, выполненная с помощью нового предложенного метода расчетов. Значение параметра $\tau = 5 \times 10^8$ соответствует экспериментально определенному времени комплексообразования в растворе C_{60}/NMP .

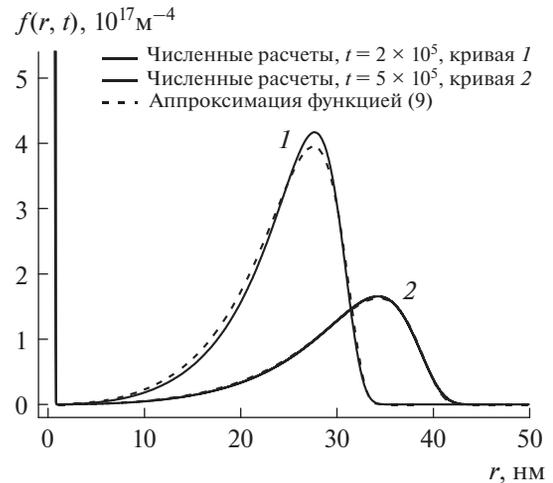


Рис. 3. Функции распределения кластеров по радиусам $f(r, t)$, полученные из численных расчетов для $\tau = 5 \times 10^5$, при $t = 2 \times 10^5$, $t = 5 \times 10^5$ (жирные кривые) и их аппроксимация асимптотической функцией распределения (9) (пунктирные кривые).

Поскольку после преобразования шкалы времени зависимость основных параметров модельной системы совпала с асимптотическими расчетами для обычной агрегации, можно ожидать, что и функции распределения кластеров по размерам совпадут с функцией, предложенной в [10]:

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

$$P(u) = \begin{cases} \frac{3^4 e}{2^{5/3}} \frac{u^2 \exp\left(-\frac{1}{1-(2/3)u}\right)}{(u+3)^{7/3} ((3/2)-u)^{11/3}}, & 0 < u < 3/2 \\ 0, & u \geq 3/2, \end{cases} \quad (9)$$

где $n(t)$ – зависимость числа частиц в системе от времени. Результат аппроксимации двух расчетных функций распределения формулой (9) представлен на рис. 3. Как видно, уже при $t = 2 \times 10^5$ достигается достаточно хорошее совпадение, а при $t = 5 \times 10^5$ кривые совпадают практически полностью.

Таким образом, пользуясь зависимостью, представленной на рис. 2, можно получить функцию распределения кластеров по размерам $f(r, t)$ для любого значения времени t : при $t < t_0$ необходимо пользоваться результатами численных расчетов, а при $t > t_0$ – аналитическими выражениями. Значение t_0 , зависящее от параметров расче-

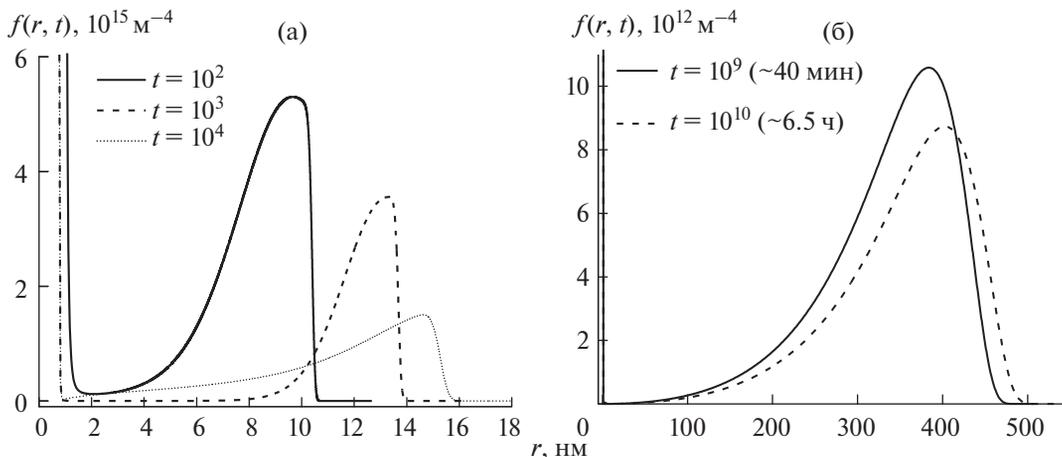


Рис. 4. Рассчитанные функции распределения кластеров C_{60} по размерам в модельном полярном растворе. а – начальные стадии роста кластеров (время менее 1 с); б – рост крупных кластеров, время эволюции системы указано на рисунке.

тов, в настоящей работе выбрано как $t_0 = 3 \times 10^5$. На рис. 4 представлены расчетные функции распределения кластеров по радиусам в системе.

С помощью предложенного метода расчетов и полученных функций распределения $f(r, t)$ можно выполнять оценку данных для разных экспериментальных методов. В [9] предложен метод вычисления спектров МУРН для растворов фуллерена. Интенсивность рассеянных нейтронов в рамках приближения, рассматривающего кластеры фуллерена как однородные шары, вычисляется по формуле

$$I(q) = \int_0^{R_{\max}} (\rho(R) - \rho_{NMP})^2 V^2(R) I_0(qR) f(R) dR, \quad (10)$$

где ρ_{NMP} и $\rho(R)$ – средние плотности рассеяния нейтронов на растворителе и кластере C_{60} соответственно, $V(R)$ – объем кластера, $I_0(qR)$ – форм-фактор однородного шара радиуса R . Рассчитанные по формуле (10) кривые МУРН для разных моментов времени представлены на рис. 5. Как видно, на разных этапах эволюции системы могут быть получены различные результаты измерений. Эффективность измерений методом МУРН можно оценить по интегральной интенсивности спектра $\int I(q) dq$, представленной на вставке к рис. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в предыдущем разделе функции распределения, данные об эволюции среднего радиуса частиц и данные МУРН можно сравнить с опубликованными экспериментальными результатами для раствора C_{60}/NMP . Так, в [14] методом динамического светорассеяния наблюдался достаточно быстрый рост агрегатов C_{60} в смесях NMP /толуол. Максимальный размер агрегатов, порядка 60 нм, достигался за первый час экспериментов. По другим сведениям размер агрегатов в чистом NMP составляет более 200 нм при аналогичной по скорости кинетике роста. Такие же по порядку и значения скорости растворения и комплексообразования в этом растворе [13] (по данным спектрофотометрии). С другой стороны, есть результаты, указывающие на более медленную кинетику – уменьшение концентрации мономеров в указанных системах [4] протекает в течении нескольких суток. В целом можно заключить, что в настоящее время недостаточно сведений о кинетике роста кластеров фуллерена в чистом NMP , пиридине или другом полярном растворителе. Данные спектрофотометрии должны быть дополнены, например, данными динамического светорассеяния и МУРН, что позволит качественно сравнить теоретические расчеты с экспериментом. Когда будет получена новая ин-

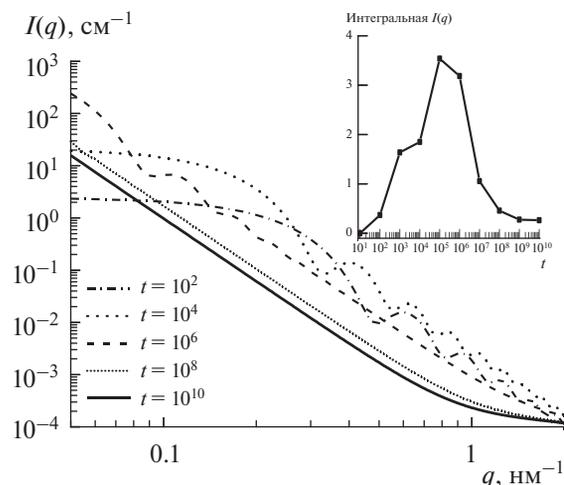


Рис. 5. Модельные спектры МУРН для раствора фуллерена C_{60} на разных этапах роста кластеров. Вставка – временная эволюция интегральной интенсивности.

формация, по закону роста среднего размера кластеров можно будет также заключить о механизме их роста.

Отметим, что в настоящей работе расчеты выполнены для “модельного” раствора, который отличается от раствора в NMP . Причиной отличий от реальной системы могут стать другая степень пересыщения и другие значения коэффициента диффузии D и поверхностной энергии σ . Необходимо определить данные параметры системы для дальнейших расчетов.

Другим направлением исследований должно стать моделирование разбавления раствора жидкостями разной полярности в различных пропорциях. В [15] обнаружен и исследован эффект критического разрушения кластеров при добавлении в систему воды объемной долей более 40%. Серия аналогичных исследований была впоследствии выполнена для случая разбавления слабополярным растворителем – толуолом [16]. Очевидно, что результаты настоящей работы позволяют выполнить моделирование разбавления, распространяя результаты на реальные системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод расчета полной эволюции функций распределения по размерам кластеров C_{60} в полярном растворе. Рассмотрена модельная система, по некоторым параметрам соответствующая раствору фуллерена в NMP . Получена эволюция среднего радиуса кластеров и функций $f(r, t)$, а также выполнен расчет спектров МУРН для данной системы.

Численные расчеты функций распределения кластеров по размерам выполнены на гетероген-

ном вычислительном кластере HybriLIT, Лаборатория информационных технологий, ОИЯИ (hybrilit.jinr.ru).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-23-01015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
2. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3379.
3. Авдеев М.В., Аксенов В.Л., Тропин Т.В. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 8. С. 1405.
4. Кузума О.А., Коробов М.В., Авдеев М.В. et al. // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 493. P. 103.
5. Mrzel A., Mertelj A., Omerzu A. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 11256.
6. Tropin T.V., Avdeev M.V., Кузума О.А., Аксенов В.Л. // Phys. Status Solidi. B. 2010. V. 247. P. 3022.
7. Tropin T.V., Avdeev M.V., Кузума О.А. et al. // Phys. Status Solidi. B. 2011. V. 248. P. 2728.
8. Tropin T.V., Jargalan N., Avdeev M.V. et al. // J. Mol. Liq. 2012. V. 175. P. 4.
9. Тропин Т.В., Жаргалан Н., Авдеев М.В. и др. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 1. С. 147.
10. Слезов В.В., Сагалович В.В. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. Вып. 1. С. 67.
11. Schmelzer J.W.P. // Mater. Phys. Mech. 2003. V. 6. P. 21.
12. Slezov V.V. Kinetics of First-Order Phase Transitions. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 415 p.
13. Jargalan N., Tropin T.V., Avdeev M.V. et al. // Nanosyst. Physics Chem. Math. 2016. V. 7. P. 99.
14. Alfè M., Apicella B., Barbella R. et al. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 405. P. 193.
15. Аксенов В.Л., Авдеев М.В., Тропин Т.В. et al. // Phys. B. Condens. Matter. 2006. V. 385–386. P. 795.
16. Кузума О.А., Кырей Т.О., Авдеев М.В. et al. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 556. V. 178.

Modeling of the Evolution of Cluster-Size Distribution Functions in Polar Fullerene C₆₀ Solutions

T. V. Tropin, M. V. Avdeev, V. L. Aksenov

We propose a method for calculation of the evolution of cluster-size distribution function of fullerene C₆₀ aggregates in polar solutions within the previously developed confined growth model. This method allows for calculating the distribution function $f(r, t)$ at arbitrary moments of time for the given systems parameters. As an example, we calculate the evolution of mean cluster size, monomers concentration and $f(r, t)$ for a model polar solution of fullerenes. The small-angle neutron scattering curves at different intervals since the start of C₆₀ aggregation in the media were obtained.

Keywords: fullerene solutions; aggregation; cluster growth; kinetic equations.