

УДК 532.783:548.0:541.12:541.15:538.6

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-2-156-167>

О диффузионной модели кластеризации фуллерена C_{60} в жидкостях

Л. В. Ельникова^{1,2} ✉, В. Г. Шевченко³, А. П. Кузьменко²

¹ НИЦ «Курчатовский институт»

ул. Большая Черемушkinsкая, д. 25, г. Москва 117218, Российская Федерация

² Юго-Западный государственный университет

ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

³ Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н. С. Ениколопова

ул. Профсоюзная, д. 70/2, г. Москва 117393, Российская Федерация

✉ e-mail: elnikova@itep.ru

Резюме

Цель исследования – объяснение механизмов кластеризации молекул фуллерена в жидких средах, наблюдаемых с помощью различных структурных ядерно-физических методов, а также трактовка экспериментальных данных в рамках микроскопической диффузионной модели.

Методы. В статье дается краткий обзор результатов методов позитронной аннигиляционной спектроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов, просвечивающей электронной микроскопии, с помощью которых устанавливались геометрические параметры кластеров фуллерена в растворах. Теоретическим методом исследования является микроскопическая диффузионная модель «ограниченная диффузией агрегация», описывающая кинетические процессы кластеризации.

Результаты. Модель агрегации, ограниченной диффузией, адекватно отображает механизм образования кластеров молекул C_{60} в форме фрактальных агрегатов в объеме жидкости, наблюдаемый в экспериментах по позитронной аннигиляционной спектроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов. Проанализированы структурные показатели агрегированных частиц фуллерена в дисульфиде углерода, о-ксилоле, толуоле, воде и других растворителях. Рассмотрены свойства различных диффузионных моделей (модели агрегации, ограниченной реакцией, и агрегации, ограниченной диффузией) и их сочетание применительно к оценкам кинетики агрегации фуллерена в растворах. Проведено количественное сравнение результатов обсуждаемых моделей на примере дисульфида углерода.

Заключение. Диффузионные микроскопические модели адекватно описывают явление агрегации фуллерена в растворах полярных и неполярных растворителей, которые регистрируются различными ядерными методами (позитронной аннигиляционной спектроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов), наиболее достоверной является модель агрегации, ограниченной диффузией, более того, она является основой численного определения структурных параметров агрегатов. По сравнению с нейтронным рассеянием при аннигиляции позитронов в агрегации фуллерена в растворе участвует молекулярный комплекс позитрония и фуллерена $[Ps-C_{60}]$, но это не влияет на изменение размера кластера и достоверность результатов.

Ключевые слова: позитронная аннигиляционная спектроскопия; малоугловое рассеяние нейтронов; растворы фуллерена; кластеризация; диффузионная модель.

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFSM-2027-0002).

Благодарности: Авторы благодарят профессора А. Т. Пономаренко за обеспечение литературными источниками.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Ельникова Л. В., Шевченко В. Г., Кузьменко А. П. О диффузионной модели кластеризации фуллерена C₆₀ в жидкостях // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 2 С. 156–167. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-2-156-167>.

Поступила в редакцию 19.04.2024

Подписана в печать 22.05.2024

Опубликована 17.06.2024

On the diffusive model of C₆₀ fullerene clusterization in liquids

Liliia V. Elnikova^{1,2} ✉, Vitaliy G. Shevchenko³, Aleksander P. Kuzmenko²

¹ NRC-Kurchatov institute

25 Bolshaya Cheremushkinskaya Str., Moscow 117218, Russian Federation

² Southwest State University

50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

³ N. S. Enikolopov Institute of Synthetic and Polymer Materials of Russian Academy of Sciences

70/2 Profsoyuznaya Str., Moscow 117393, Russian Federation

✉ e-mail: elnikova@itep.ru

Abstract

Purpose of research. The purpose of the study is to explain the mechanisms of clustering of fullerene molecules in liquid media observed using various structural nuclear -physical methods, as well as the interpretation of experimental data within the framework of a microscopic diffusion model.

Methods. The article gives a brief overview of the results of positron annihilation spectroscopy, small-angle neutron scattering, translucent electron microscopy, with which the geometric parameters of fullerene clusters in solutions were established. The theoretical method of research is the microscopic diffusion model "Limited diffusion aggregation", which describes the kinetic processes of clusterization.

Results. The diffusion limited aggregation model displays adequately the mechanism of formation of C₆₀ molecules in the form of fractal units in the volume of fluid, observed in experiments on positron annihilation spectroscopy and small-angle neutron scattering. The structural indicators of aggregate fullerene particles in carbon disulfide, o-Xylene, toluene, water and other solvents are analyzed. The properties of various diffusion models (the reaction limited aggregation model and the diffusion limited aggregation model) are considered and their combination in relation to the assessments of the kinetics of fullerene aggregation in solutions. A quantitative comparison of the results of the discussed models was carried out using the example of carbon disulfide.

Conclusion. The diffusion microscopic models adequately describe the phenomenon of fullerene aggregation in polar and non-polar solvents, which are recorded by various nuclear methods (positron annihilating spectroscopy and small-angle neutron scattering), the most reliable is the diffusion limited aggregation model, more than that, it is the basis of a numerical definition of structural structures parameters of units. Compared to neutron scattering, with the annihilation of positrons, in the aggregation of fullerene the [Ps–C₆₀] molecular complexes participate in the clusterization, but this does not affect the change in the size of the cluster and the reliability of the results.

Keywords: positron annihilation spectroscopy; small-angle neutron scattering; fullerene solutions; clusterization; diffusive model.

Funding: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic No. FFSM-2027-0002).

Acknowledgements: The authors thank Professor A. T. Ponomarenko for providing literary sources.

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Elnikova L.V., Shevchenko V.G., Kuzmenko A.P. On the diffusive model of C_{60} fullerene clusterization in liquids. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2024;14(2):156–167. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-2-156-167>

Received 19.04.2024

Accepted 22.05.2024

Published 17.06.2024

Введение

Растворы фуллерена имеют широкое применение в медицинских приложениях [1], солнечных батареях, органической фотоэлектронике [2] и других народно-хозяйственных сферах. Данные о размерах наночастиц и агрегатном состоянии фуллерена в жидкостях служат для характеристики его противоопухолевой активности, определяют его использование в качестве антиамилоидогенных препаратов и др. [3]

На основании данных ядерных методов позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) [4] для растворов фуллерена в дисульфиде углерода [5], *о*-ксилоле [6] и других растворителях, и данных малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) [7], а также оптических методов и методов просвечивающей электронной микроскопии [5] получены сведения о типе и свойствах фазовых переходов при кластеризации C_{60} .

Особенностью применения метода ПАС является его способность регистрации образующихся молекулярных комплексов $Ps-C_{60}$ [4], аннигиляционные характеристики на которых выражают агрегацию C_{60} , ограниченную диффузией [5].

Также важной характеристикой кластерных наночастиц частиц $(C_{60})_n$ является их аналогия с мицеллами в растворах, экспериментальные методики и теоретические модели фазового поведения которых хорошо разработаны как для методов ПАС, так и для МУРН.

Диффузионная микроскопическая модель, обсуждаемая в нашей статье, применяется для теоретического анализа результатов ПАС и МУРН. Она позволяет выполнить количественное термодинамическое описание фазовых переходов при образовании агрегатов фуллерена в объеме жидкости.

Аналогичные эффекты агрегации фуллерена при синтезе полимерных композитов зарегистрированы в эксперименте МУРН [8], поэтому мотивацией подобных исследований может служить поиск универсальных моделей самоорганизованного поведения, трактовки различных явлений самоорганизации с перспективами их практического использования.

Материалы и методы

В работе обсуждаются данные методов позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для растворов фуллерена C_{60} при различных концентрациях в растворителях: воде, толуоле $C_6H_5CH_3$, дисульфиде углерода CS_2 и других полярных и неполярных жидкостях. Метод просвечивающей электронной микроскопии применялся для контроля размеров образованных агрегатов, измеренных методом ПАС [5].

Метод ПАС

Позитрон и атом позитрония можно называть «зондами» структуры вещества: позитронная аннигиляционная спектроскопия позволяет получить информацию о распределении электронной плотности в объеме материала, которая отражает конфигурацию неоднородностей, включая фазы и границы их раздела, дефектные структуры, свободные объемы и пр. [9] Методами ПАС являются: спектроскопия времени жизни, метод углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) и метод доплеровского уширения спектральной линии. Для реализации ПАС необходим источник позитронов (например, ядра изотопов ^{22}Na (период полураспада 2,6 года), ^{68}Co , ^{64}Cu , ^{44}Ti) и установка для регистрации и счета аннигиляционных γ -квантов, как описано, например, в [9].

Аннигиляция позитронов (e^+) в веществе происходит либо в результате квазисвободных соударений с электронами среды, либо из связанных состояний [9]. Связанным состоянием электрона и свободного позитрона является атом позитрония Ps. Другими словами, Ps – это простейший водородоподобный атом, в котором протон замещен позитроном. Ps чувствителен к локальному изменению электронной плотности, поэтому в сочетании с другими структурными методами метод ПАС может быть полезен для исследования полярных жидких сред [10] на масштабах аннигиляции от 1 Å до масштабов молекулярных структур.

Позитроний может находиться в пара- и ортосостояниях (p -Ps и o -Ps), отличающихся ориентацией спина. Спины p -Ps ориентированы антипараллельно, у o -Ps – параллельно. Парапозитронию присущи короткие времена жизни (0,125 нс), он распадается на 2 γ -кванта. Ортопозитроний в вакууме живет 142 нс и распадается на 3 γ -кванта [11]. Вероятности образования Ps в орто- и парасостояниях соотносятся как 3:1.

При торможении летящего позитрона e^+ в непроводящей молекулярной среде на конечном участке его трека может произойти взаимодействие термализованного e^+ с трековым электроном с образованием атома Ps. Если o -Ps, находящийся в образовавшейся нанопоре, проаннигилировал не со «своим» электроном, входящим в состав Ps, а с молекулярным электроном среды с противоположным спином, то происходит так называемая *pick-off* аннигиляция, при этом время жизни o -Ps сильно сокращается в зависимости от размера полости, в которой он находится. Парапозитроний аннигилирует на собственном электроном, а энергия аннигилирующей пары также определяется

размером полости. Аннигиляционные параметры, определяемые угловым методом ПАС (время жизни, энергия (импульс)), отражают искомые структурные свойства сред, в конечном счете интерпретируемых с помощью модели Тао [12] и Элдруса [13]. В модели полость с локализованным e^+ (Ps) аппроксимируется потенциальной ямой радиуса R_0 и бесконечно высоким потенциальным барьером. На стенках ямы волновая функция e^+ (Ps) равна нулю. При этом предполагается, что аннигиляция позитронов происходит на внешних электронах молекул среды, образующих стенку полости с толщиной электронного слоя ΔR [12].

По эмпирической формуле Тао – Элдруса [12] размер поры R (или свободный объем) связан с временем жизни позитрона [14]:

$$\tau = \tau_0 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где τ_0 – время жизни o -Ps вне пузырька.

При исследовании растворов фуллерена аннигиляция позитронов универсальным способом описывается суперпозицией нескольких компонент:

$$y(t) = N \sum_{i=1}^n \alpha_i \lambda_i I(t) * \exp(-\lambda_i t), \quad (2)$$

где α_i – вероятность различных каналов аннигиляции; $I(t)$ – инструментальная функция разрешения (* – свертка двух членов); λ_i – скорость аннигиляции позитронов; здесь $n = 3$ [5].

Метод МУРН

Явление кластеризации фуллерена в растворах в виде фрактальных наноразмерных частиц может быть обнаружено и интерпретировано на основе спектров МУРН.

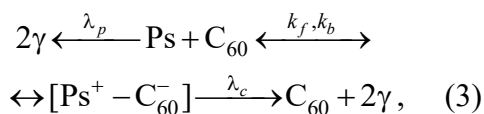
Эксперименты МУРН на растворах фуллерена C_{60} с применением метода контраста осуществлялись на различных ядерных установках по всему миру, некоторые спектрометры (на реакторах ИБР-2 (Дубна), ВНС (Будапешт), GKSS (Гестахт)) подробно описаны в [7]. Использовался метод МУРН вариации контраста, рассеяние от кластеров накладывается на некогерентное рассеяние от протонов растворителя.

Результаты и их обсуждение

Метод ПАС

Для фуллерена, взятого в диапазоне концентраций $0,02\text{--}2,16\text{ г/дм}^3$, в растворе дисульфида углерода CS_2 в [5] получены данные ПАС времени жизни. Образование фрактальных агрегатов в коллоидном диапазоне приблизительно $90\text{--}125\text{ нм}$ наблюдалось в критическом диапазоне концентраций фуллерена C_{60} $0,06\text{--}0,36\text{ г/дм}^3$, за пределами которого происходит разрушение кластеров [5]. Зафиксированы ассоциативные механизмы, при увеличении концентрации C_{60} подчиняющиеся межмолекулярным взаимодействиям в растворах.

Сформировавшиеся агрегированные частицы разделяют на 3 категории: кластеры докритического размера ($n < n_c$), критические кластеры ($n = n_c$) и сверхкритические ($n > n_c$) ядра новой фазы. Критические показатели агрегации зависят от типа растворителя, полярности его молекул и пр. С точки зрения метода ПАС время жизни $o\text{-Ps}$ сильно зависит от физико-химических свойств с локальными различиями электронной структуры среды, где стабилизируются комплексы $[Ps\text{--}C_{60}]$. Реакции позитрония Ps с молекулой фуллерена C_{60} (рис. 1) описываются донорно-акцепторной схемой [5]



где λ_p , k_f , k_b – скорость *pick-off* аннигиляции, константы прямой и обратной реакции соответственно. Образование комплекса $[Ps\text{--}C_{60}]$ происходит в результате частичного переноса электрона от Ps к C_{60} . Структурные перестройки в жидкости отображаются на параметрах спектров (интенсивности и времени жизни e^+/Ps) в методике ПАС времени жизни в зависимости от концентрации, например, критическая концентрация фуллерена в CS_2 по компоненте I_3 достигает минимума при $0,06\text{ г/дм}^3$, размер кластера C_{60} при этом составляет 125 нм , при увеличении концентрации C_{60} до $0,14\text{ г/дм}^3$ кластер C_{60} уменьшается до 110 нм , при $0,36\text{ г/дм}^3$ – до 90 нм . Соответствующее уменьшение агрегационного числа n для этих концентраций найдено в [5]: $3,2 \cdot 10^4$; $2,5 \cdot 10^4$; $1,2 \cdot 10^4$.

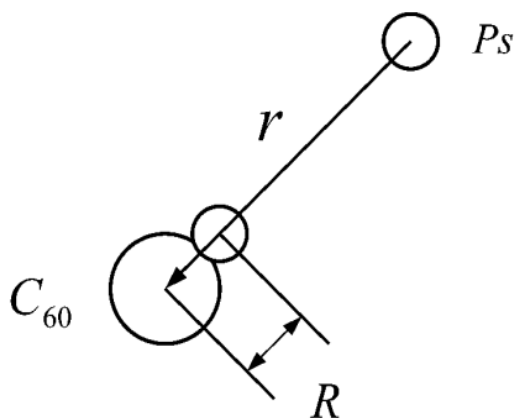


Рис. 1. Взаимодействие позитрония Ps с фуллереном C_{60} : R – расстояние между частицами, при котором происходит реакция; $R = r_{Ps} + r_{fullC60}$ (рисунок заимствован из [4])

Fig. 1. Interaction of positronium Ps with C_{60} fullerene: R is the distance between the two particles at which the reaction occurs; $R = r_{Ps} + r_{fullC60}$ (The figure is borrowed from [4])

Структурные параметры агрегатов C_{60} , найденные методом ПАС, в некоторых растворителях приведены в таблице 1, они получены из измерений при постоянной комнатной температуре.

Таблица 1. Структурные параметры агрегатов C_{60} в растворах по данным ПАС времени жизни [5]**Table 1.** Structure parameters of C_{60} aggregates in solutions due to the data of positron annihilation lifetime spectroscopy [5]

Растворитель	Концентрация C_{60} , г/дм ³	I_3 , %	Коэффициент σ -диффузии	τ_p/τ_s (эксп)	Фрактальная размерность кластера d_f
Дисульфид углерода CS_2	0,02–2,16	~23 (при 0,06 г/дм ³)	0,012	1,03	1,9
		~26 (при 0,14 г/дм ³)	0,015	0,96	
		~22 (при 2,16 г/дм ³)	0,022	0,94	

В [5] установлено, что сферические агрегаты образуются по сценарию модели «агрегации, ограниченной диффузией» и находятся в пошаговом динамическом равновесии с мономером C_{60} . Агрегаты стабильны в течение 1 нс. Причем σ -Ps может проаннигилировать как в растворителе, так и быть захваченным внутрь кластера и проаннигилировать в нем. Метод ПАС, описанный в [5], кроме того, идентифицирует ориентацию агрегата по отношению к границе раздела «агрегат – растворитель».

Аннигиляционные параметры, измеренные угловым методом ПАС (энергия пузырька и расчетные значения его ради-

уса R с учетом комплексов $[Ps-C_{60}]$), приведены в [4] для фуллерена в растворе σ -, p - и m -ксилола, толуола, дисульфида углерода и σ -дихлорбензола.

Метод МУРН

Известны результаты МУРН [15], показывающие, что в растворе толуола фуллерен образует компактные кластеры с характеристическим радиусом $R_C \sim 25\text{--}30 \text{ \AA}$, которые образуют фрактальные структуры, а также имеются некоторые расчетные значения молекул в кластере в разных режимах насыщения раствора [16] (табл. 2). В обзоре [17] приводятся данные для растворителей фуллерена C_{60} различной полярности.

Таблица 2. Структурные параметры агрегатов C_{60} в растворителях, полученные методом МУРН при комнатной температуре**Table 2.** Structure parameters of C_{60} aggregates in solutions due to the SANS data at room temperature

Растворитель	Концентрация C_{60} , мг/мл ³	Размер кластера R_C , нм, с учетом полидисперсности	Число мономеров в кластере, включая фракталы
Толуол $C_6H_5CH_3$ [15]	2,8	2,5–100	
Дисульфид углерода CS_2 [16,18]	0,06	125	$3,2 \times 10^4$
	0,14	110	$2,5 \times 10^4$
	0,6	90	$1,7 \times 10^4$
Вода H_2O [7]		<70	

Механизм кластеризации и диффузионная модель

Результаты ПАС для системы $C_{60} - CS_2$ [5] подтверждены методом просвечивающей электронной микроскопии.

В [5], в согласии с [19], для модели мицелл в додецилсульфате натрия, где использовался метод ПАС, а также на примере системы $C_{60} - CS_2$ отмечена возможность анализа кластеризации с помощью моделей агрегации, ограниченной реак-

цией, и агрегации, ограниченной диффузией. Но доказана достоверность последней.

При интерпретации результатов метода ПАС имеем, что часть *o*-Ps Q аннигилирует в растворе, а другая часть $(1 - Q)$ – в агрегатах C_{60} . Функция плотности *o*-Ps в растворе с агрегатами C_{60} есть

$$T_3(t) = (1 - Q)T^c(t) + QT^s(t), \quad (4)$$

где $T^c(t)$ и $T^s(t)$ – функции плотности времени жизни в кластерах фуллерена и в растворителе соответственно. $T^c(t) = \lambda_c \exp(-\lambda_c t)$; где скорость аннигиляции $\lambda_c = 1/\tau_c$; τ_c – время жизни *o*-Ps в кластере фуллерена. Относительная диффузия *o*-Ps (D_{o-Ps}) и агрегата (D_c) происходит попарно и функция плотности времени жизни (4) имеет вид [19]

$$T_3(t) = \varphi_s(t)\lambda_s \exp(-\lambda_s(t)) + \varphi_c(t)\lambda_c \exp(-\lambda_c(t)), \quad (5)$$

где $\varphi_s(t) = Q\hat{w}_N(t)$; $\hat{w}_N(t)$ означает вероятность обнаружить *o*-Ps в фазе растворителя. Знак « $\hat{}$ » относится к конфигурационному среднему по координатам агрегата $r_1, r_2, \dots, r_N$. Аналогичные соотношения [5] записаны и для угловой ориентации агрегата относительно границы раздела фаз.

Среднее время жизни позитронов с учетом ориентации кластеров фуллерена записывается в виде

$$\tau_p = \int_0^\infty x \varphi_s(x) \lambda_s \exp(-\lambda_s x) + \int_0^\infty x \varphi_c(x) \lambda_c \exp(-\lambda_c x). \quad (6)$$

Для единичного агрегата формулы (2) $N = 1$, для реалистической агрегации $N \gg 1$.

Для уединенного агрегата вероятность обнаружить позитрон в растворе за время t ($r_1 > R_c$) есть

$$w_1(t; r_1, R_c, D) = 1 - \frac{r_1}{R_c} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_1 - R_c}{2(Dt)^{1/2}}\right); \quad (7)$$

$$\tau_p = \tau_s \left[1 + \left(\frac{\tau_c}{\tau_s} \right) \rho \exp\left(-\frac{\rho - 1}{\Delta^{1/2}}\right) \right], \quad (8)$$

где $\rho = r_1/R_c$; $\Delta = D\tau_s/R_s^2$ – безразмерный коэффициент; τ_s – среднее время жизни позитрона в чистом растворителе.

После серии арифметических преобразований во втором приближении для двухчастичной функции вероятности типа (7) агрегатов для N агрегатов в растворе имеем [5]

$$\begin{aligned} \hat{w}_1(t) &= \hat{w}_1(t; R_c, D) = \\ &= \frac{3}{(R_c + R_p)^3 - R_c^3} \times \\ &\times \int_{R_c}^{R_c + R_p} x^2 w_1(t; x, R_c, D) dx, \end{aligned} \quad (9)$$

где R_c и $R_c + R_p$ – внутренний и внешний радиусы соответственно в эффективном объеме V_0 элемента, где происходят реакции позитрона. $V_0 = 4\pi/3[(R_c + R_p)^3 - R_c^3]$.

По данным просвечивающей электронной микроскопии [5], достоверно зарегистрировавшей рост кластеров C_{60} в интервале 0,03–0,6 г/дм³, равновесие агрегатов и мономеров в CS_2 с константой равновесия ($K_m = [(C_{60})_m]/[C_{60}]^m$) и распад кластеров, свободная энергия кластеризации эквивалентна свободной энергии переноса ΔG_m^0 молекулы C_{60} в кластер размера m $[C_{60}]^m$. $-RT \ln K_m = m[C_{60}]^m$, ΔG_m^0 – функция размера агрегата и переменных среды. Зависимость размера агрегата (125–90 нм) от концентрации C_{60} близка к функции распределения по размерам.

Однако при обработке результатов метода МУРН в рамках модели Бьюки (см. монографию [20] и ссылки в ней) имеется возможность автоматически получить информацию о перекрытии вкладов рассеяния на разных структурных уровнях морфологии фрактальных систем.

При этом метод обработки [17] спектров предусматривает использование

диффузионной модели, или модели «агрегации, ограниченной диффузией» [21], предложенной Пинским и Виттенем.

В капельной модели [16] изменение энергии Гиббса при образовании кластеров есть

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu\alpha_2 n^{3/2};$$

$$\alpha_2 = 4\pi\sigma \left[\frac{3w_s}{4\pi} \right]^{3/2}, \quad (10)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе кластера и окружающей среды; $\Delta\mu$ – разность химпотенциала мономера в свободном состоянии в растворе и химпотенциала мономера в кластере.

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left(\frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}} \right), \quad (11)$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. Ненасыщенный раствор реализуется при $c^0/c_{eq}^{(\infty)} < 1$ и, наоборот, насыщение – $c^0/c_{eq}^{(\infty)} > 1$.

Распределение кластеров по размерам и средний размер кластера, соответственно, есть [16]

$$f^{(eq)}(n) = B \exp \left\{ -\frac{\Delta G(n)}{k_B T} \right\},$$

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} f^{(eq)}(n)n}{\sum_{n=1}^{\infty} f^{(eq)}(n)}, \quad (12)$$

где B – непостоянный слабо меняющийся от n коэффициент. В [16] рассчитаны параметры модели для раствора толуола и дисульфида углерода.

В то же время изменение свободной энергии ΔG системы при образовании кластеров размером n или $(n-1)$ равно отношению вероятности добавления мономера к кластеру и вероятности покидания мономером кластера [21]:

$$\frac{w_{n-1,n}^+}{w_{n,n-1}^-} = \exp \left\{ -\frac{\Delta G(n) - \Delta G(n-1)}{k_B T} \right\}. \quad (13)$$

Вероятность в числителе левой части (13) зависит от кинетики роста агрегата. Для капельной модели [21] рассмотрены оба подхода («агрегации, ограниченной диффузией» и «агрегации, ограниченной кинетикой»), а также их комбинация. Приведем их смысл ниже. Модель агрегации, ограниченной реакцией, дает вероятность добавления мономера к кластеру в виде

$$w_{n,n+1}^+ = 4\pi D c \left(\frac{3w_s}{4\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}, \quad (14)$$

где D – коэффициент диффузии; c – концентрация свободных мономеров в растворе в данный момент времени; w_s – исключенный объем молекулы C_{60} .

Модель «агрегации, ограниченной диффузией»:

$$w_{n,n+1}^+ = 4\pi D' c a_m \left(\frac{w_s}{w_m} \right)^{2/3} n^{2/3}, \quad (15)$$

где D' – коэффициент диффузии, описывающий скорость присоединения частицы к агрегату; m относится к параметрам агрегата.

Для промежуточного (смешанного) режима авторы [21] получили

$$w_{n,n+1}^+ = 4\pi D' c \left(\frac{3w_s}{4\pi} \right)^{1/3} n^{1/3} \times$$

$$\times \left\{ \frac{(a_s / a_m) n^{1/3}}{1 + [D' / D] (a_s / a_m) n^{1/3}} \right\}. \quad (16)$$

Рост кластеров по модели (14) происходит быстрее [21]. Но режимы роста (15), (16) практически совпадают.

При расчетах по модели «агрегации, ограниченной диффузией» можно заметить, что она, по сути, аналогична алгоритму свободных блужданий.

Выводы

Отличие в применимости диффузионной модели типа «агрегация, ограниченная диффузией» для метода ПАС времени жизни и обработки данных МУРН состоит в участии в реальной кластеризации и в кинетических уравнениях дополнитель-

ной структуры, комплекса $[Ps-C_{60}]$, в позитронном методе. Существуют различные трактовки кластеризации, наблюдаемой методом ПАС (и временным, и угловым), которые могут давать разные результаты в модели «агрегации, ограниченной реакцией», и в модели «агрегации, ограниченной диффузией», например, в отношении фрактальной размерности ча-

стиц. Метод ПАС не является независимым, но его результаты должны быть верифицированы другими методами, например, методом электронной микроскопии. Совпадение масштабных свойств «визуализированных» частиц с расчетом дало возможность оценить преимущества модели «агрегации, ограниченной диффузией» при всей ее эмпиричности.

Список литературы

1. C_{60} Fullerene as an effective nanoplatform of alkaloid berberine delivery into leukemic cells / A. Grebinyk, S. Prylutska, A. Buchelnikov, N. Tverdokhle, S. Grebinyk, M. Evstigneev, O. Matyshevska, V. Cherepanov, Y. Prylutsky, V. Yashchuk, A. Naumovets, U. Ritter, Th. Dandekar, M. Frohme // *Pharmaceutics*. 2019. Vol. 11. P. 586–1–586–23. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11110586>
2. Mchedlov-Petrosyan N. O. Fullerenes in liquid media: an unsettling intrusion into the solution chemistry // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. P. 5149–5193. <https://doi.org/10.1021/cr3005026>
3. Mchedlov-Petrosyan N. O. Fullerenes in molecular liquids. Solutions in “good” solvents: Another view // *Journal of Molecular Liquids*. 2011. Vol. 161. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.04.001>
4. Bokare A. D., Patnaik A. Evidence for C_{60} aggregation from solvent effects in $[Ps-C_{60}]$ molecular complex formation // *Carbon*. 2003. Vol. 41. P. 2643–2651. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00384-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00384-1)
5. Bokare A. D., Patnaik A. Microscopic diffusion model applied to C_{60} fullerene fractals in carbon disulphide solution // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119. P. 4529–4538. <https://doi.org/10.1063/1.1594177>
6. Bokare A. D., Patnaik A. C_{60} Aggregate structure and geometry in nonpolar o-Xylene // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109. P. 87–92. <https://doi.org/10.1021/jp047033b>
7. Molecular-colloidal solutions of C_{60} fullerenes in water by small-angle neutron scattering / M. V. Avdeev, A. A. Khokhryakov, T. V. Tropin, G. V. Andrievsky, V. K. Klochkov, L. I. Derevyanchenko, L. Rosta, V. M. Garamus, V. B. Priezzhev, M. V. Korobov, V. L. Aksenov // *Langmuir*. 2004. Vol. 20. P. 4363–4368. <https://doi.org/10.1021/la0361969>
8. Spatial structure and aggregation of carbon allotrope nanofillers in isotactic polypropylene composites by small-angle neutron scattering / L. V. Elnikova, A. N. Ozerin, V. G. Shevchenko, P. M. Nedorezova, A. T. Ponomarenko, V. V. Skoi, A. I. Kuklin // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2021. Vol. 29, no. 1. P. 783–792. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1896496>
9. Grafutin V.I., Prokop'ev E.P. Positron annihilation spectroscopy in materials structure studies // *Physics-Uspekhi*. 2002. Vol. 45, no. 1. P. 59–74. <https://doi.org/10.1070/PU2002v045n01ABEH000971>
10. Изучение структуры ряда жидких молекулярных сред методами позитронной спектроскопии // В. И. Графутин, Л. В. Ельникова, О. В. Илюхина, Г. Г. Мясищева, Е. П. Прокопьев, Ю. В. Фунтиков // *Химия высоких энергий*. 2013. Vol. 47, no. 4. P. 268–274. <https://doi.org/10.7868/S0023119713040054>
11. Lightbody D., Sherwood H. N. Temperature and phase dependence of positron lifetimes in solid cyclohexan // *Chem. Phys.* 1985. Vol. 93. P. 475–484.

12. Tao S. J. Positronium annihilation in molecular substances // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56. P. 5499–5510. <https://doi.org/10.1063/1.1677067>
13. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J. N. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid // *J. Chem. Phys.* 1981. Vol. 63. P. 51–58. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80307-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80307-2)
14. Deng Q., Jean Y. C. Free volume distribution of an epoxy polymer probed by positron annihilation by positron annihilation spectroscopy: pressure dependence // *Macromolecules*. 1993. Vol. 26, no. 1. P. 30–34. <https://doi.org/10.1021/ma00053a005>
15. Török Gy., Lebedev V. T., Cser L. Small-angle neutron-scattering study of anomalous C₆₀ clusterization in Toluene // *Physics of the Solid State*. 2002. Vol. 44, no. 3. P. 572–573.
16. Tropin T. V., Aksenov V. L., Schmelzer J. W. P Kinetic processes in fullerene solutions // *Physics of Particles and Nuclei*. 2021. Vol. 52, no. 2. P. 315–329. <https://doi.org/10.1134/S1063779621020076>
17. Witten T. A., Sander L. M. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon // *Physical Review Letters*. 1981. Vol. 47, no. 19. P. 1400–1403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1400>
18. Структура и токсичность водных растворов фуллерена C₆₀ / Е. А. Кизима, А. А. Томчук, Л. А. Булавин, В. И. Петренко, Л. Алмаши, М. В. Коробов, Д. С. Волков, И. В. Михеев, И. В. Кошлань, Н.А. Кошлань, П. Блаха, В.Л. Аксенов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015. Vol. 1. P. 5–9. <https://doi.org/10.1134/S1027451015010127>
19. Vass Sz. Microscopic diffusion model for calculating orthopositronium lifetimes in micellar solutions // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. P. 1099–1106.
20. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные структуры. Ч. II / А. П. Шпак, В. В. Шилов, О. А. Шилова, Ю. А. Куницкий. Киев: Академперіодика, 2004. 112 с.
21. Model description of aggregation in fullerene solutions / V. L. Aksenov, M. V. Avdeev, T. V. Tropin, V. B. Priezzhev, J. W. P. Schmelzer // *AIP Conf. Proc.* 2005. Vol. 786. P. 37–40. <https://doi.org/10.1063/1.2103816>

References

1. Grebinyk A., Prylutska S., Buchelnikov A., Tverdokhle N., Grebinyk S., Evstigneev M., Matyshevska O., Cherepanov V., Prylutsky Yu., Yashchuk V., Naumovets A., Ritter U., Dandekar Th., Frohme M. C₆₀ fullerene as an effective nanoplatfrom of alkaloid berberine delivery into leukemic cells. *Pharmaceutics*. 2019;11:586-1–586-23. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11110586>
2. Mchedlov-Petrosyan N.O. Fullerenes in liquid media: an unsettling intrusion into the solution chemistry. *Chem. Rev.* 2013;113:5149–5193. <https://doi.org/10.1021/cr3005026>
3. Mchedlov-Petrosyan N.O. Fullerenes in molecular liquids. Solutions in “good” solvents: Another view. *Journal of Molecular Liquids*. 2011;161:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.04.001>
4. Bokare A.D., Patnaik A. Evidence for C₆₀ aggregation from solvent effects in [Ps–C₆₀] molecular complex formation. *Carbon*. 2003;41:2643–2651. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00384-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00384-1)
5. Bokare A.D., Patnaik A. Microscopic diffusion model applied to C₆₀ fullerene fractals in carbon disulphide solution. *J. Chem. Phys.* 2003;119:4529–4538. <https://doi.org/10.1063/1.1594177>
6. Bokare A.D., Patnaik A. C₆₀ Aggregate structure and geometry in nonpolar o-Xylene. *J. Phys. Chem. B*. 2005;109:87–92. <https://doi.org/10.1021/jp047033b>
7. Avdeev M.V., Khokhryakov A.A., Tropin T.V., Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Derevyanchenko L.I., Rosta L., Garamus V.M., Priezzhev V.B., Korobov M.V., Aksenov V.L. Molecular-colloidal solutions of C₆₀ fullerenes in water by small-angle neutron scattering. *Langmuir*. 2004;20:4363–4368. <https://doi.org/10.1021/la0361969>

8. Elnikova L.V., Ozerin A.N., Shevchenko V.G., Nedorezova P.M., Ponomarenko A.T., Skoi V.V., Kuklin A.I. Spatial structure and aggregation of carbon allotrope nanofillers in isotactic polypropylene composites by small-angle neutron scattering. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2021;29(10):783–792. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1896496>
9. Grafutin V.I., Prokop'ev E.P. Positron annihilation spectroscopy in materials structure studies. *Physics-Uspekhi*. 2002;45(1):59–74. <https://doi.org/10.1070/PU2002v045n01ABEH000971>
10. Grafutin V.I., El'nikova L.V., Ilyukhina O.V., Myasisheva G.G., Prokopiev E.P., Fun-tikov Yu.V. Study of structure of simple fluids with positron annihilation spectroscopy. *Khimiya vysokikh energii = High energy chemistry*. 2013;47(4):156–161. (In Russ.) <https://doi.org/10.7868/S0023119713040054>
11. Lightbody D., Sherwood H.N. Temperature and phase dependence of positron lifetimes in solid cyclohexane. *Chem. Phys.* 1985;93:475–484.
12. Tao S.J. Positronium annihilation in molecular substances. *J. Chem. Phys.* 1972;56:5499–5510. <https://doi.org/10.1063/1.1677067>
13. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid. *J. Chem. Phys.* 1981;63:51–58. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80307-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80307-2)
14. Deng Q., Jean Y.C. Free volume distribution of an epoxy polymer probed by positron annihilation by positron annihilation spectroscopy: pressure dependence. *Macromolecules*. 1993;26(1):30–34. <https://doi.org/10.1021/ma00053a005>
15. Török Gy., Lebedev V.T., Cser L. Small-angle neutron-scattering study of anomalous C₆₀ clusterization in Toluene. *Physics of the Solid State*. 2002;44(3):572–573.
16. Tropin T.V., Aksenov V.L., Schmelzer J.W.P. Kinetic processes in fullerene solutions. *Physics of Particles and Nuclei*. 2021;52(2):315–329. <https://doi.org/10.1134/S1063779621020076>
17. Witten T.A., Sander L.M. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Physical Review Letters*. 1981;47(19):1400–1403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1400>
18. Kyzyma E.A., Tomchuk A.A., Bulavin L.A., Petrenko V.I., Almasy L., Korobov M.V., Volkov D.S., Miheev I.V., Koshlan I.V., Koshlan N.A., Blaha P., Aksenov V.L. Structure and toxicity of aqueous fullerene solutions. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2015;9:1–5. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S1027451015010127>
19. Vass Sz. Microscopic diffusion model for calculating orthopositronium lifetimes in micellar solutions. *J. Phys. Chem.* 1986;90:1099–1106.
20. Shpak A.P., Shilov V.V., Shilova O.A., Kunitsky Yu.A. Diagnostics of nanosystems. Multi-level fractal structures. Part II. Kiev: Akademperiodica; 2004. 112 p.
21. Aksenov V.L., Avdeev M.V., Tropin T.V., Priezzhev V.B., Schmelzer J.W.P. Model description of aggregation in fullerene solutions. *AIP Conf. Proc.* 2005;786:37–40. <https://doi.org/10.1063/1.2103816>

Информация об авторах / Information about the Authors

Ельникова Лилия Вячеславовна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, НИЦ Курчатовский институт, г. Москва; старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: elnikova@itep.ru, ORCID: 0000-0003-4525-5755

Liliia V. Elnikova, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Scientific Researcher, NRC Kurchatov Institute, Moscow; Senior researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: elnikova@itep.ru, ORCID: 0000-0003-4525-5755

Шевченко Виталий Георгиевич, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: shev@ispm.ru, ORCID 0000-0002-1895-9872

Кузьменко Александр Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: apk3527@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7089-0692

Vitaliy G. Shevchenko, Doctor of Sciences (Chemistry), Professor, Leading Researcher, N. S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation, e-mail: shev@ispm.ru, ORCID 0000-0002-1895-9872

Aleksander P. Kuzmenko, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: apk3527@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7089-0692