

81609

T-742

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

14-2007-19

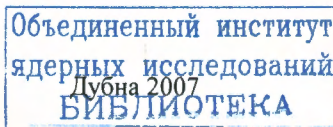
На правах рукописи
УДК 538.97

ТРОПИН
Тимур Васильевич

ОБРАЗОВАНИЕ И КИНЕТИКА РОСТА КЛАСТЕРОВ
В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНА

Специальность: 01.04.07 — физика конденсированного
состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка
Объединенного института ядерных исследований.

Научные руководители:

доктор физико-математических наук, профессор В.Л. Аксенов
кандидат физико-математических наук М.В. Авдеев

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Соменков А.В.
доктор физико-математических наук, профессор Холмуродов Х.Т.

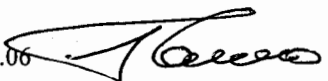
Ведущая организация:

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,
г. Гатчина

Защита диссертации состоится “ ” _____ 2007 года в ____ часов на заседании
диссертационного совета Д 720.001.06 при Лаборатории нейтронной физики и
Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных
исследований (141980, г. Дубна Московской области).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан “ ” _____ 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 720.001.06  А.Г. Попеко

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В современной физике конденсированного состояния большой интерес проявляется к изучению наноструктур - систем с характерными размерами в диапазоне 1-100 нм. В частности, к таким системам относятся кластеры фуллеренов. Сами молекулы фуллеренов являются новой аллотропной формой углерода, открытой в 1985 году в саже после испарения графита лазерным излучением. Это устойчивые симметричные образования с различным числом атомов С. Наиболее стабильной из них является фуллерен C_{60} .

Важной особенностью данных молекул явилось то, что, в отличие от других форм углерода (графит, алмаз), фуллерены хорошо растворяются в широком классе органических и неорганических растворителей. Эту особенность связывают со структурой фуллеренов, которая приводит к сравнительно слабому взаимодействию молекул в кристалле между собой и способствует их растворению. На сегодняшний день определены и проанализированы растворимости фуллеренов в большом количестве жидкостей. Показано, что в целом она падает с ростом полярности растворителя. Выявлен ряд необычных свойств растворов фуллерена C_{60} (аномальная зависимость растворимости от температуры, сольватохромный эффект, нелинейная концентрационная зависимость оптической восприимчивости третьего порядка).

Интересным явлением, наблюдаемым в растворах фуллерена C_{60} , стали процессы образования и роста кластеров, которые указывают на близость многих растворов C_{60} к классу коллоидных систем. Кластеры C_{60} наблюдаются в большом числе растворителей и имеют широкий набор структурных свойств. Их размеры колеблются в диапазоне от 1 нм до нескольких мкм. Они могут быть плотно упакованными или иметь фрактальную структуру.

Изучение кластерообразования в растворах фуллерена C_{60} имеет как фундаментальный, так и прикладной характер. С одной стороны, исследование этого явления может дать полезную информацию о кластерном состоянии вещества. Образующей единицей кластеров является хорошо определенная, компактная и симметричная молекула, что обуславливает многие упрощения, принимаемые при описании кластерных систем. С другой стороны, практический интерес связан с перспективой использования биологической активности фуллерена в медицинских приложениях. Для реализации этого необходимо присутствие фуллерена в биологических средах на основе воды. В последнее десятилетие были разработаны методы получения водных дисперсий C_{60} , в которых фуллерен присутствует в кластерном состоянии. Таким образом, перспективы медицинских приложений фуллерена напрямую связаны с проблемой управления их кластерообразованием.

Подробные исследования свойств и структуры кластеров C_{60} в растворителях различной полярности являются актуальной задачей. Несмотря на большое количество экспериментальных данных, полного понимания причин образования кластеров и их структуры в настоящее время нет. Решение этой проблемы требует привлечения различных экспериментальных методов, а также расширения круга исследуемых систем, где наблюдается образование кластеров

фуллеренов. В частности, эффективно может использоваться малоугловое рассеяние нейтронов, чувствительное к диапазону размеров 1-100 нм. Также является актуальной и проблема построения теоретических моделей, описывающих образование и рост кластеров в растворах фуллерена, которые могли бы использоваться для решения задачи об управлении кластерообразованием фуллерена C_{60} на практике.

Цель работы. Целью настоящей работы является исследование методом малоуглового рассеяния нейтронов свойств и структуры кластеров фуллерена C_{60} в растворах, отличающихся полярностью растворителя (слабополярный растворитель - сероуглерод, растворитель средней полярности - N-метилпирролидон, сильнополярный растворитель - вода); теоретическое описание кинетики образования и роста кластеров в растворах C_{60} с использованием подходов теории нуклеации и поиск модели для описания кинетики растворения фуллерена с учетом процессов кластерообразования.

Результаты, выносимые на защиту.

1. Показано, что образование в растворах фуллерена C_{60} в сероуглероде CS_2 значительных концентраций крупных кластеров (размер 10-100 нм) обусловлено термодинамически неравновесными методами приготовления (использование ультразвука или интенсивного перемешивания). В случае, когда раствор готовится без использования какого-либо внешнего воздействия, эффекта влияния крупных кластеров на кривую рассеяния не обнаруживается. Из данных малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) определена величина радиуса инерции фуллерена в растворе (0.38 ± 0.05 нм), более чем на 15% превышающая расчетное значение. Показано, что наблюдаемая разница может быть объяснена влиянием малых кластеров C_{60} (димеры, тримеры и т. д.).
2. Показано, что классическая капельная модель кластера дает характерное время жизни квазистационарных кластеров ~ 1 мкс и не может быть использована для описания наблюдаемого в эксперименте кластерного состояния фуллерена. Рассмотрена модификация данной модели, описывающая качественно появление кластеров и их стабильное состояние.
3. Впервые предложена модель растворения фуллерена в слабополярном растворителе. Модель учитывает седиментацию крупных кластеров и объясняет немонотонное поведение концентрации фуллерена во времени при растворении.
4. С помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов обнаружен эффект преобразования кластеров в системе C_{60} - N-метилпирролидон при добавлении в нее воды. Показано, что крупные кластеры C_{60} в чистом N-метилпирролидоне (характерный размер > 100 нм), частично разрушаются. Эффект носит резкий характер и наблюдается, когда объемная доля воды в смеси превышает 40%. Проведены качественные оценки плотности

агрегатов методом вариации контраста на основе замещения водород-дейтерий, которые указывают на плотную упаковку фуллерена в кластерах.

5. С помощью малоуглового рассеяния нейтронов исследованы дисперсии фуллерена в воде, приготовленные методом замены растворителя. Подтверждена репродуктивность метода и высокая стабильность дисперсий. Показано, что имеет место большая полидисперсность распределения кластеров по размерам - от 1 до 84 нм, со средним значением порядка 70 нм. По данным вариации контраста на основе замещения водород-дейтерий предложен ряд моделей строения кластеров. С учетом данных дополняющих методов выбрана модель, в которой кластеры имеют плотную упаковку фуллерена.

Научная новизна. На основании экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов на растворе фуллерена C_{60} в сероуглероде CS_2 показано, что образование крупных кластеров (размер 10-100 нм) обусловлено термодинамически неравновесным методом приготовления растворов. В случае, когда раствор готовится без использования какого-либо внешнего воздействия (равновесное растворение), эффекта крупных кластеров C_{60} на кривые рассеяния не обнаруживается. Для такого раствора радиус инерции частиц (0.38 ± 0.05 нм) более чем на 15% превышает теоретическое значение радиуса инерции фуллерена. Показано, что наблюдаемая разница может быть объяснена влиянием малых кластеров C_{60} (димеры, тримеры и т. д.).

Предложена теоретическая модель кинетики образования и роста кластеров в слабополярных растворах фуллерена C_{60} . Показано, что классическая капельная модель кластера дает характерное время жизни квазистационарных кластеров ~ 1 мкс и не может быть использована для описания наблюдаемого в эксперименте кластерного состояния. Предложена модификация капельной модели, модель ограниченного роста, описывающая качественно появление кластеров и их стабильное состояние.

Впервые предложена модель кинетики растворения фуллерена в слабополярном растворителе, учитывающая процессы кластерообразования. С помощью данной модели качественно описано немонотонное поведение концентрации в кинетике растворения фуллерена в сероуглероде.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов обнаружен эффект преобразования кластеров в системе C_{60} - N-метилпирролидон при добавлении в нее воды. Показано, что крупные кластеры C_{60} в чистом N-метилпирролидоне (характерный размер > 100 нм), частично разрушаются. Для новых кластеров проведены качественные оценки их плотности с использованием метода вариации контраста на основе замещения водород-дейтерий, которые указывают на плотную упаковку фуллерена в кластерах.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследованы дисперсии фуллерена в воде. Показано, что имеет место большая полидисперсность распределения кластеров фуллерена в растворе по размерам (1-84 нм). Кластеры слабо анизотропны, их средний размер составляет порядка 70 нм. По данным вариации контраста на основе замещения водород-дейтерий предложен ряд

моделей строения кластеров. С учетом данных дополняющих методов выбрана модель, в которой кластеры имеют плотную упаковку фуллерена.

Практическая ценность. Полученные экспериментальные и теоретические знания о процессах образования и роста кластеров в растворах фуллерена могут быть использованы для оптимизации процессов экстракции и выделения C_{60} , используемых при синтезе фуллерена. Эксперименты на водных дисперсиях C_{60} являются важной компонентой поиска методов эффективного использования биологической активности фуллерена. Анализ растворов фуллерена C_{60} в N-метилпирролидоне и смеси N-метилпирролидон-вода важен в работе по поиску растворителей для перевода фуллерена C_{60} в водную биологическую среду.

Апробация работы. Основные результаты настоящей работы были представлены и доложены диссертантом на XVII и XIX Сессиях по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, г. Гатчина и Обнинск, 2002 и 2006 гг., на XVII и XVIII NATO ASI школах по конденсированному состоянию вещества, г. Гейло, Норвегия, 2003 и 2005 гг., на Боголюбовской Конференции «Проблемы теоретической и математической физики», г. Дубна 2004, на XVIII конференции IWEPNM: Молекулярные Наноструктуры, г. Киркберг, Австрия, 2004, на VII Исследовательском Совете «Теория Нуклеации и Приложения», г. Дубна, 2004, на VIII и IX Научных Конференциях молодых ученых и специалистов, г. Дубна, 2004 и 2005 гг., на IV и V Сессиях по Исследованиям на реакторе ИБР-2, г. Дубна, 2005 и 2006 гг., на VII Международном Совете «Фуллерены и атомные кластеры», г. Санкт Петербург, 2005, на VII Всероссийской конференции: Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем, г. Ершово, 2005, на V Летней Школе по Исследованию Конденсированного Состояния Вещества, г. Цуоц, Швейцария, 2006.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в российских и международных научных журналах.

Личный вклад автора. Основные результаты, изложенные в диссертации, получены при непосредственном участии автора. Он принимал активное участие в этапах экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов, проведении измерений, интерпретации полученных данных. Автором предложен ряд объяснений завышенного значения радиуса инерции частиц в растворе фуллеренов в сероуглероде и показано, что этот эффект обусловлен образованием малых кластеров C_{60} .

При исследовании кластерного состояния фуллеренов в растворах автором освоен подход теории нуклеации, предложены модели описания кинетики кластерообразования и растворения фуллерена в неполярном растворителе.

Структура и основное содержание работы.

Диссертационная работа изложена на 102 страницах машинописного текста (в том числе 60 рисунков) и состоит из введения, четырех глав, включающих обзор экспериментальных данных, экспериментальную часть, теоретическую часть, заключения и списка цитируемой литературы.

Во введении кратко представлено состояние проблемы исследования кластерного состояния фуллерена в растворах, обоснована актуальность темы, формулируется цель и основные задачи исследования, обосновывается выбор изучаемых объектов, излагается научная новизна и практическое значение работы.

В главе I представлены основные сведения о растворах фуллерена C_{60} в различных растворителях. Опираясь на эти сведения, рассматривается классификация растворителей фуллерена, основанная на характеристиках жидкостей, а также на способности фуллерена образовывать кластеры в растворе. Дан обзор экспериментальных методов, применяемых для исследования растворов фуллерена. Показывается, что метод малоуглового рассеяния нейтронов является эффективным методом исследования растворов C_{60} .

В главе II представлены результаты экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов на растворах фуллерена C_{60} в слабополярном растворителе сероуглероде (CS_2). В ходе этих экспериментов выявлено образование кластеров в данной системе и влияние на кластерное состояние C_{60} условий приготовления растворов. Проведено сравнение обнаруженных кластеров с кластерами, описанными в литературе. Обсуждаются причины отклонения радиуса инерции частицы в растворе, полученного с помощью малоуглового рассеяния нейтронов, от расчетного значения радиуса C_{60} из данных рентгеновской дифракции на кристалле фуллерена. Проводится сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования системы с помощью молекулярной динамики.

В главе III представлено теоретическое описание процессов образования и роста кластеров в растворах фуллерена в слабополярном растворителе в рамках теории нуклеации. Рассматриваются капельная модель кластера и модель ограниченного роста. Проводится сравнение этих моделей, а также анализ возможностей их применения для описания кластерообразования фуллерена в неполярном растворителе. Предложена модель кинетики растворения фуллерена в неполярном растворителе с учетом формирования кластеров. Результаты моделей сравниваются с экспериментальными наблюдениями для растворов фуллерена C_{60} в сероуглероде.

В главе IV представлены результаты исследования растворов фуллерена C_{60} в N-метилпирролидоне (NMP) и водных дисперсиях C_{60} с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов и дополняющих методов. Приводятся найденные структурные параметры кластеров, наблюдаемых в данных системах. Для нейтронного рассеяния используется вариация контраста на основе замещения водород-дейтерий. Также исследованы смеси NMP/вода, где можно регулировать полярность растворителя и анализировать ее влияние на структуру образуемых кластеров.

Характеристика использованных материалов.

Для приготовления растворов использованы образцы фуллерена C_{60} фирмы ООО «Компания фуллереновые технологии», чистота 99.5%. Сероуглерод CS_2 очищенный, для ИК-спектроскопии и N-метилпирролидон были приобретены в компании ООО «Химмед», Москва.

Коллоидные растворы C_{60} в воде – FWS – были предоставлены к.х.г. Г.В. Андриевским (Институт терапии АМН Украины).

Аппаратура и оборудование.

Экспериментальная часть данной работы выполнена на трех установках для малоуглового рассеяния нейтронов: малоугловой установке ЮМО на импульсном реакторе ИБР-2 Лаборатории Нейтронной Физики им. И.М. Франка, Объединенного Института Ядерных Исследований, г. Дубна, малоугловом дифрактометре Yellow Submarine (YS) стационарного реактора Будапештского Нейтронного Центра (БНЦ), г. Будапешт, Венгрия, а также на малоугловой установке SANS-1 в GKSS Research Center (Исследовательский Центр GKSS), Германия.

I. Обзор экспериментальных данных по наблюдению кластеров в растворах фуллерена C_{60}

Фуллерен C_{60} растворяется в большом классе веществ, образуя в некоторых из них кластеры. По этому признаку была предложена [1] следующая классификация растворителей C_{60} .

Большим классом растворов фуллерена являются молекулярные растворы, то есть растворы C_{60} , где фуллерен растворен в молекулярном состоянии. Сюда относится большое число неполярных и слабополярных растворителей, ароматических и органических соединений. Для всех этих веществ определены концентрации насыщения фуллерена в растворах [2,3]. Несмотря на название класса, в литературе можно встретить противоречивые экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии и отсутствии кластеров при растворении C_{60} в одном и том же растворителе [4-8].

Вторым классом согласно предложенной классификации являются кластерные растворы фуллерена C_{60} в азотсодержащих растворителях. Отличительной особенностью данных растворителей является образование между молекулами растворителя (донором электронов) и фуллерена (акцептором электронов) молекулярных комплексов с переносом заряда. Из примеров исследования растворов C_{60} в пиридине (C_5H_5N) [9] и NMP (N-метилпирролидоне) [1,3] видно, что в представленном классе растворителей фуллерены проявляют тенденцию к образованию и росту крупных устойчивых кластеров. При растворении C_{60} в азотсодержащем растворителе, изначально в равноравновесной форме фуллерены в виде мономеров и мелких кластеров. Однако равновесной формой C_{60} в таких растворителях являются крупные кластеры ($r \sim 100$ нм). Растворы C_{60}/NMP и $C_{60}/NMP/H_2O$ в последнее время привлекают к себе интерес, поскольку являются очень удобными модельными системами для исследования кластерного состояния фуллерена и его свойств в различных

растворителях и в водных растворах в частности. Как известно, NMP смешивается с водой в любых пропорциях, что позволяет исследовать систему $C_{60}/NMP/H_2O$ в большом диапазоне концентраций фуллерена и соотношений $NMP:H_2O$.

В отдельный класс выделяются коллоидные растворы фуллерена в воде. Фуллерен гидрофобен, однако в целях применения в биологии и медицине необходимо получать водные растворы C_{60} . Существует несколько приемов перевода фуллерена в водную среду. Так, Андриевским с сотрудниками [10] предложен метод приготовления стабильных во времени коллоидных растворов фуллерена в воде без использования химической модификации (FWS), который получил название метода замены растворителя. Исследования свидетельствуют о формировании крупных кластеров в таких растворах. Особый интерес к растворам фуллерена в воде, и в особенности к обсуждаемым здесь растворам FWS, обусловлен перспективами их применений в медицине.

Важным этапом исследования растворов фуллеренов является определение их растворимости. Зачастую данные по растворимости, приводимые в литературе, расходятся, что, по-видимому, является следствием различия в методических особенностях приготовления насыщенных растворов и свойствах используемых твердых образцов. Типичные методики определения растворимости включают перемешивание растворов, содержащих избыток фуллерена при 298 К в течение 5-48 часов и определение концентрации фуллерена в предварительно профильтрованном насыщенном растворе методами спектрофотометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и методом взвешивания насыщенных растворов до и после полного удаления растворителя. Некоторые работы [2,11] свидетельствуют о том, что установление равновесия в насыщенном растворе требует значительного времени (более 48 часов). В этой связи следует относиться с осторожностью к результатам по определению растворимости фуллерена, полученным с использованием сильно неравновесных воздействий.

Экспериментальный метод исследования растворов с помощью УФ-Вид спектроскопии часто используется в работах по изучению растворов фуллерена. Он позволяет измерять концентрацию приготовленного раствора, а также делать заключение, в каком состоянии, молекулярном или кластерном, находится фуллерен в исследуемой системе. Примером определения концентрации растворов по УФ-Вид спектру является работа [11], в которой исследовались растворы фуллеренов в сероуглероде. Измеряя спектры для растворов с заранее известными концентрациями, авторы работы проверили выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера для длины волны света около 450 нм. Это позволило в дальнейшем воспользоваться методом УФ-Вид спектроскопии для определения концентрации растворов при растворении фуллерена в сероуглероде на протяжении нескольких суток. Другим примером применения УФ-Вид спектроскопии является исследование растворов C_{60} в NMP [1]. В этом случае наблюдается сглаживание начального «мономерного» спектра фуллерена. Данный результат, по мнению авторов работ, свидетельствует об образовании в исследуемом растворе устойчивых кластеров.

Использование метода электронной микроскопии при исследованиях растворов фуллерена ставит ряд вопросов. Авторы работы [7] использовали

просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) высокого разрешения для исследования растворов фуллерена в сероуглероде. Во время эксперимента по ПЭМ, каплю раствора помещали на подложку и выпаривали с нее растворитель, исследуя оставшийся образец [7]. Сам процесс выпаривания растворителя сильно воздействует на состояние фуллерена в растворе, и может приводить к сильно неравновесному состоянию фуллеренов и образованию их агрегатов в системе.

Метод динамического светорассеяния применяется в исследованиях растворов фуллерена для определения размеров кластеров. Характерные размеры, которые исследуются в этих случаях, соответствуют сотням нанометров. Как правило, гидродинамический размер, определяемый данным методом, отражает некоторую среднюю величину довольно широкого распределения кластеров по размерам. Ограничение по чувствительности метода не позволяет получать информацию о функции распределения кластеров по размерам в очень важном диапазоне 1-10 нм.

Этот пробел может быть восполнен использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов. Кроме определения размера и полидисперсности, данный метод позволяет определить особенности формы исследуемых частиц и характер их поверхности. Важной особенностью метода является возможность получения информации о внутренней структуре частиц с использованием вариации контраста (изменение рассеивающей способности растворителя посредством изотопного замещения водород-дейтерий). Исследования растворов фуллерена C_{60} в толуоле [8], сероуглероде [4-6], N-метилпирролидоне [1], воде свидетельствуют об эффективности метода МУРН в отношении тематики работы.

Таким образом, актуальные в настоящее время с точки зрения практических применений, а также теоретических знаний о кластерном состоянии вещества растворы фуллерена интенсивно исследуются с использованием разнообразных экспериментальных методов. В большом объеме накопленной информации можно встретить противоречивые факты. Отсутствие общей теории описания растворов фуллерена, а также теории образования и роста кластеров в этих растворах, не позволяет четко структурировать исследуемые системы. Необходима работа, как в экспериментальной области, с использованием наиболее эффективных методик, так и в теоретической, для понимания протекающих в растворах C_{60} процессов.

II. Малоугловое рассеяние нейтронов на растворе фуллерена C_{60} в сероуглероде

Для исследования растворов C_{60}/CS_2 образцы готовились при помощи двух различных процедур растворения. Первая серия образцов готовилась растворением фуллерена в сероуглероде при помощи ультразвука в течение 10 минут, либо растворением перемешиванием в течении суток. Такой метод приготовления растворов был выбран, опираясь на литературные данные [2,4]. Процедура приготовления образцов второй серии была спланирована таким образом, чтобы избежать любого неравновесного воздействия на систему C_{60}/CS_2 на протяжении всего периода растворения. Такой метод приготовления, в

сравнении с образцами первой серии, позволил проверить зависит ли образование кластеров C_{60} в растворе от метода приготовления образца.

Результаты малоуглового рассеяния нейтронов на образцах первой серии представлены на Рис. 1. В отличие от предыдущих экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов на данной системе [4-6], настоящие эксперименты проведены в более широком диапазоне модуля вектора рассеяния $0.01 < q < 0.06 \text{ \AA}^{-1}$. Отклонение экспериментальных данных от модельных кривых рассеяния для раствора свободных мономеров C_{60} в области $q < 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ свидетельствует о наличии в растворе кластеров с радиусом $r > 50 \text{ \AA}$. Как показывают расчеты, концентрация этих кластеров мала по сравнению с концентрацией свободных молекул C_{60} в растворе.

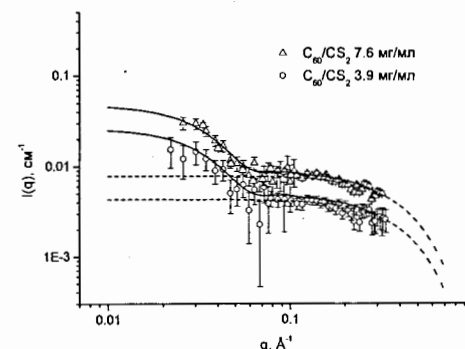


Рис. 1. Интенсивность рассеяния нейтронов на образцах первой серии. Пунктирные линии – приближение Гинье для свободных мономеров.

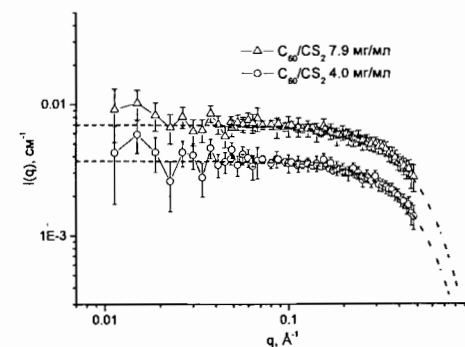


Рис. 2. Интенсивность рассеяния нейтронов на образцах второй серии. Пунктирные линии – приближение Гинье для свободных мономеров.

Кривые рассеяния для двух образцов второй серии представлены на Рис. 2. Как видно, для этих растворов не наблюдается большого отклонения экспериментальных кривых рассеяния от модельных расчетов для предполагаемого случая растворения фуллерена в сероуглероде в форме

мономеров на всем диапазоне q . Итак, можно заключить, что образование и рост крупных кластеров C_{60} в растворе зависит от способа приготовления образца.

Методом Гинье определяли радиус инерции частиц в растворах, приближая к экспериментальным данным зависимость:

$$I(q) = I(0) \exp(-R_g^2 q^2 / 3) \quad (1)$$

Для раствора с концентрацией 7.9 мг/мл получили $R_g = (3.84 \pm 0.18) \text{ \AA}$, для раствора с концентрацией 4 мг/мл получили $R_g = (3.92 \pm 0.18) \text{ \AA}$. Сравнивая полученные значения R_g с теоретически рассчитанной величиной для молекулы $C_{60} - R_g = 3.57 \text{ \AA}$, получаем, что экспериментальные величины на ~20% выше. Этот результат совпадает с данными предыдущих экспериментов [4-6]. Ранее для его объяснения предполагалось [5] присутствие в растворе сольватированных молекул C_{60} . Однако, тщательный анализ предыдущих экспериментов [6] и данные настоящей работы не подтверждают эту гипотезу.

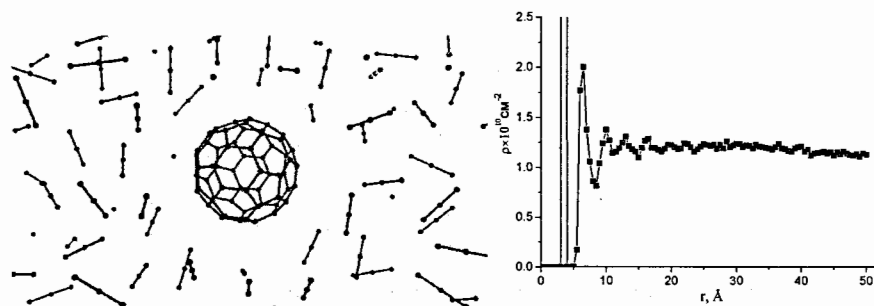


Рис. 3. Моделирование раствора C_{60}/CS_2 методом молекулярной динамики. Слева – мгновенный «снимок» системы [12]. Справа - плотность рассеяния нейтронов на расстоянии r от центра молекулы C_{60} .

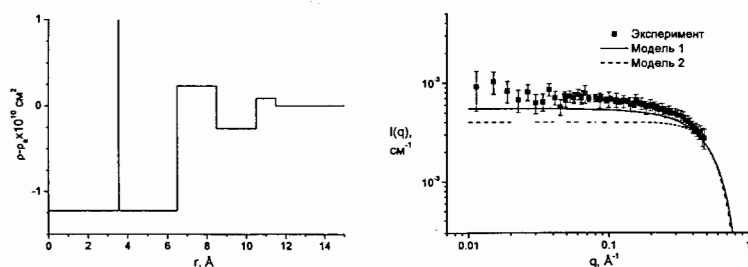


Рис. 4. Слева - профиль плотности рассеяния молекулой C_{60} из данных молекулярной динамики. Справа - сравнение экспериментальных данных для раствора фуллерена в сероуглероде, концентрация 7.9 мг/мл с модельными кривыми рассеяния из данных молекулярной динамики.

Принимая во внимание, что размер растворителя не сильно отличается от размера растворенного фуллерена, можно предположить влияние на видимый радиус инерции фуллерена в сероуглероде эффектов исключенного объема. В

работе [12] раствор фуллерена в сероуглероде концентрацией 1.2 мг/мл моделировался методами молекулярной динамики с помощью программы DL POLY. Мгновенный «снимок» системы представлен на Рис. 3, слева. По данным молекулярной динамики в настоящей работе рассчитано распределение плотности рассеяния нейтронов как функция расстояния от центра молекулы C_{60} (Рис. 3, справа).

Показано, что эффекты исключенного объема, как результат ориентации молекул сероуглерода около поверхности C_{60} , не оказывают существенного влияния на эффективный радиус фуллерена в растворе. Вместе с тем, возле поверхности молекулы C_{60} имеет место ближний порядок в организации молекул растворителя CS_2 (Рис. 3). Наличие отклонений плотности длины рассеяния от средней величины для сероуглерода около поверхности фуллерена также влияет на его эффективный радиус, регистрируемый методом МУРН.

Рассмотрены две модели профиля плотности рассеяния нейтронов молекулой C_{60} , опираясь на данные молекулярной динамики. Первая модель учитывает только исключенный объем молекулы (радиусом 6 Å). Вторая модель использует приближение к профилю плотности рассеяния в виде сферических оболочек постоянной плотности (Рис. 4, слева). Рассчитанные на основе двух моделей кривые рассеяния значительно отличаются от экспериментальных данных (Рис.4, справа). Таким образом, учет упорядочивания молекул CS_2 около поверхности фуллерена приводит к уменьшению эффективного радиуса инерции фуллерена в растворе.

В настоящей работе завышение значения радиуса инерции частиц в растворах C_{60}/CS_2 предложено объяснять присутствием некоторой концентрации небольших кластеров – димеров, тримеров и т.д. В этом случае полученному радиусу инерции R_g соответствует эффективное среднее значение радиуса инерции по всем частицам, присутствующим в растворе. Величина этого среднего размера определяется концентрациями кластеров. Так, предполагая наличие только димеров, для видимого радиуса инерции R_g получаем:

$$R_g^2 = R_g'^2 + \frac{2\alpha}{1+\alpha} R_g'^2 \quad (2)$$

где R_g' – радиус инерции одиночного фуллерена, α - доля фуллеренов в димерах. В рамках данного приближения из разницы наблюдаемого радиуса инерции и радиуса инерции одиночного фуллерена получаем, что около 10 % фуллеренов в растворе должны находиться в димерах.

Еще одним интересным эффектом, который наблюдался в ходе экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов на растворах C_{60}/CS_2 , было понижение концентрации исследуемых растворов во времени после приготовления раствора. Данный эффект наблюдался на протяжении трех суток. Полученный результат сравним с работой [11], в которой аналогичные данные были получены методом УФ-Вид спектроскопии. Таким образом, при равновесном растворении фуллерена C_{60} в сероуглероде наблюдается эффект немонотонной зависимости концентрации от времени – а именно в определенный

момент времени концентрация достигает максимума, после чего начинает медленно понижаться до некоторого равновесного значения.

III. Кинетика образования кластеров C_{60} в слабополярном растворителе в рамках теории нуклеации

Для описания кинетики образования и роста кластеров в растворах фуллерена развивается подход теории нуклеации. Кинетические уравнения теории описывают эволюцию во времени функции распределения кластеров по размерам $f(n,t)$. $f(n,t)$ определяется как объемная концентрация в растворе кластеров, состоящих из n мономеров. Изменение функции распределения $f(n,t)$ определяется следующей системой уравнений [13]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n,t')}{\partial t'} = & \frac{c(t')}{c_{eq}^{(\infty)}} (n-1)^{1/3} g(n-1) f(n-1,t') + \\ & + \frac{c(t')}{c_{eq}^{(\infty)}} n^{1/3} g(n) f(n+1,t') \exp\left[\frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{k_B T}\right] - \\ & - \left(\frac{c(t')}{c_{eq}^{(\infty)}}\right) \left\{ (n-1)^{1/3} g(n-1) \exp\left[\frac{\Delta G(n) - \Delta G(n-1)}{k_B T}\right] + n^{1/3} g(n) \right\} f(n,t'). \end{aligned} \quad (3)$$

где $c(t')$ есть концентрация фуллеренов в растворе в данный момент времени t' , $g(n)$ – нормировочная функция, $c_{eq}^{(\infty)}$ есть концентрация сегрегирующих частиц на плоской границе раздела с твердой фазой, $\Delta G(n)$ есть работа по образованию в растворе кластера размером n .

Выражение для работы $\Delta G(n)$ определяется рассматриваемой моделью роста кластеров. В третьей главе диссертации рассмотрены две модели – классическая капельная модель кластера [13,14] и модель ограниченного роста [13]. Зависимость среднего размера кластеров в пересыщенном растворе от времени для этих моделей представлена на рис. 5.

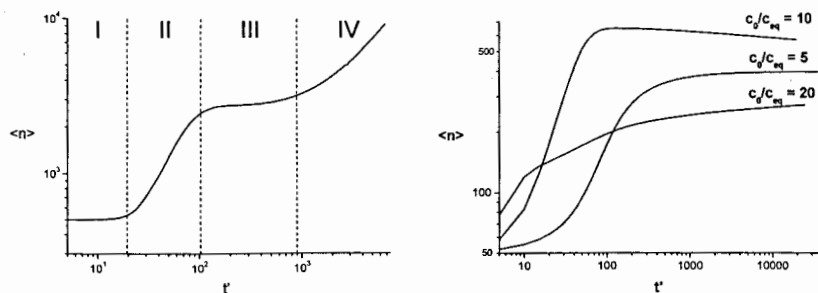


Рис. 5. Пересыщенный раствор ($c_0/c_{eq}^{(\infty)} > 1$), эволюция среднего размера кластера во времени. Слева - капельная модель кластера. Справа - модель ограниченного роста.

Для капельной модели конечным состоянием пересыщенного раствора является образование сегрегирующими частицами твердой фазы, что в нашем случае представляется, как один большой кластер с концентрацией $c_{eq}^{(\infty)}$ окружающих его мономеров. Возможно такое сочетание параметров, что время протекания стадии независимого роста (III) имеет порядок часов, дней, месяцев и средний размер частиц, постоянный на этой стадии, регистрируется в эксперименте. В случае рассматриваемых растворов фуллерена в неполярном растворителе время протекания стадии независимого роста не превышает 10^{-3} сек. Данный результат противоречит экспериментальным данным. Следовательно, капельная модель не описывает рассматриваемые растворы фуллеренов C_{60} .

В случае модели ограниченного роста за короткий интервал времени устанавливается состояние системы, в котором средний размер кластеров медленно приближается к равновесному, то есть постепенно все кластеры в системе приближаются по размеру к наиболее энергетически выгодному (рис. 5, справа). Модель ограниченного роста качественно описывает экспериментальные данные для некоторых растворов фуллерена, в частности агрегацию C_{60} в бензоле [15,16], в сероуглероде [7], в толуоле [8].

Немонотонная кинетика растворения фуллерена в сероуглероде, отмеченная в работе [11] и подтверждаемая результатами данной работы, качественно объясняется моделью растворения, предложенной в третьей главе диссертации. В рамках этой модели описываются потоки частиц из твердой фазы и обратно. Во-первых предполагается, что из твердой фазы C_{60} в раствор идет поток молекул фуллерена, который прекращается при достижении концентрации насыщения в растворе. Во-вторых, в уравнениях (3) дополнительно учитывается выпадение из раствора больших кластеров фуллерена из-за их седиментации. В результате получается система уравнений с граничными и начальными условиями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n,t')}{\partial t'} = & \frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}} (n-1)^{1/3} g(n-1) f(n-1,t') + \\ & + \frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}} n^{1/3} g(n) f(n+1,t') \exp\left[\frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{k_B T}\right] - \\ & - \left(\frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}}\right) \left\{ (n-1)^{1/3} g(n-1) \exp\left[\frac{\Delta G(n) - \Delta G(n-1)}{k_B T}\right] + n^{1/3} g(n) + \left(e^{2/n} - 1\right) \right\} f(n,t') \end{aligned} \quad (4)$$

$$f(n,0) = 0, \forall n; \quad \sum_{n=1}^{\infty} n f(n,t) = c(t); \quad \dot{f}(1,t) = \begin{cases} \dot{c}, & c(t) < c' \\ 0, & c(t) > c' \end{cases}$$

Здесь c' – величина концентрации насыщения, $\dot{f}(1,t)$ – скорость поступления молекул C_{60} из твердой фазы в раствор в момент времени t , n' – размер кластера фуллерена, начиная с которого кластеры начинают медленно выпадать из раствора.

Для всего диапазона набора параметров модели ($c', c_{eq}^{(\infty)}, \dot{c}, n'$), существуют четыре качественно различных режима кинетики растворения, подробно

описанные в диссертации. Для первых двух режимов имеет место монотонная зависимость концентрации от времени.

При увеличенном значении величин n' , $c'/c_{eq}^{(\infty)}$ и уменьшенном значении \dot{c} реализуется немонотонный режим поведения $c(t)$ (рис. 6).

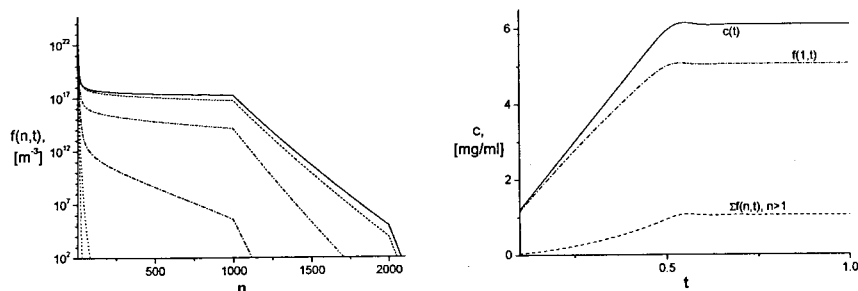


Рис. 6. Слева - эволюция функции распределения кластеров C_{60} по размерам во времени. Справа - зависимость $c(t)$ - полной концентрации фуллерена, $f(1,t)$ - концентрации мономеров C_{60} и $\Sigma f(n,t), n>1$ - концентрации кластеров C_{60} в растворе от времени. Параметры модели: $c' = 5.7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_{eq}^{(\infty)} = 5.7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $n' = 1000$, $\dot{c} = 10^{22} \text{ м}^{-3} / \text{дт}$.

В этом случае на кривой $c(t)$ наблюдаются затухающие колебания концентрации вокруг предельной величины. Именно эту величину определяют экспериментально и приравнивают к концентрации насыщения раствора. В нашем же случае, максимум концентрации на графике $c(t)$ соответствует концентрации насыщения c' . Такое поведение качественно соответствует экспериментальным данным по кинетике растворения фуллерена в неполярном растворителе [11], когда для $c(t)$ наблюдается максимум.

Наконец, когда процессы седиментации крупных кластеров и поступления молекул C_{60} в раствор становятся полностью рассогласованными, наблюдается автоколебательный режим, когда концентрация частиц в растворе непрерывно колеблется между двумя предельными значениями. Возможность наблюдения такого режима на практике обсуждается. Для его реализации необходима система с очень низким темпом поступления легких молекул в раствор из твердой фазы, сопровождающимся медленными процессами образования и роста кластеров. Как известно, существует отдельный класс химических реакций, называемых колебательными (например, реакция Белоусова-Жаботинского), в которых наблюдается аналогичные зависимости концентраций промежуточных соединений и скорости реакции от времени [17].

IV. Малоугловое рассеяние нейтронов на растворах фуллерена C_{60} в N-метилпирролидоне, в смеси N-метилпирролидон-вода, и коллоидных растворах C_{60} в воде

Растворы C_{60}/NMP готовились прямым растворением и разбавлением насыщенного раствора. Обнаружено, что фуллерен не растворяется при прямом помещении его в смесь $NMP-H_2O$, поэтому единственным способом приготовления растворов $C_{60}-NMP-H_2O$ было разбавление водой раствора C_{60}/NMP .

Кривые интенсивности рассеяния нейтронов на растворах C_{60}/NMP двух концентраций (Рис. 7, слева) обнаруживают крайне слабый сигнал рассеяния, соответствующий кластерам с размерами более 100 нм. При добавлении в систему воды с объемной долей от 40% и выше наблюдается значительное увеличение интенсивности рассеяния в измеряемом интервале q (Рис. 7, справа), что свидетельствует об изменении функции распределения кластеров по размерам в растворе и образовании в растворе кластеров размером < 100 нм.

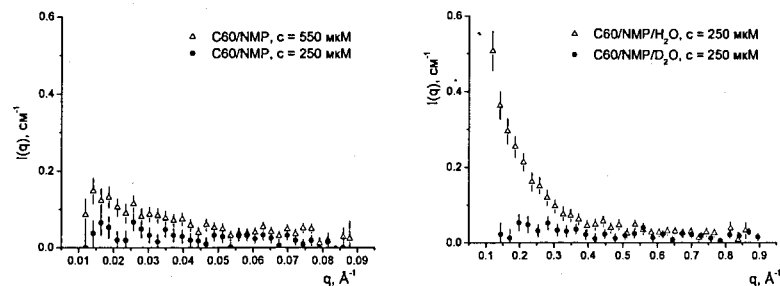


Рис. 7. Исследование методом малоуглового рассеяния нейтронов растворов C_{60}/NMP двух концентраций (слева) и $C_{60}/NMP/H_2O$ и $C_{60}/NMP/D_2O$ (справа).

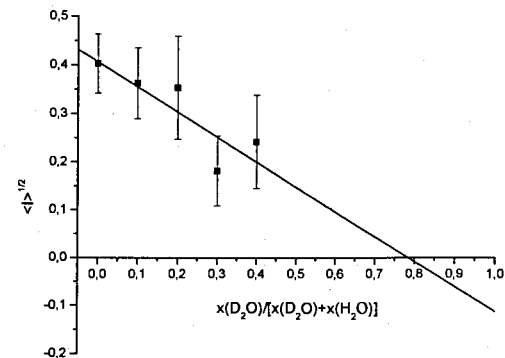


Рис. 8. Вариация контраста для системы $C_{60}-NMP-H_2O-D_2O$. Средняя интенсивность рассеяния растворов с 50%-ным содержанием NMP ($C_{60}/NMP : H_2O/D_2O = 1 : 1$) и разным содержанием D_2O .

Интересно, что при добавлении дейтерированной воды вместо обычной легкой воды сигнал практически исчезает, т.е. контраст между растворителем NMP/D₂O и кластерами C₆₀ близок к нулю, в то время как контраст с растворителем NMP/H₂O достаточно велик для проявления сигнала. Использование метода вариации контраста (рис. 8) системы C₆₀-NMP-H₂O-D₂O дает возможность оценить среднюю плотность длины рассеяния кластеров фуллеренов. Из найденной точки компенсации $x=0.78\pm 0.2$ (значение относительной доли D₂O в растворе, при котором частицы становятся невидимыми) определили среднюю плотность длины рассеяния кластеров по формуле:

$$\rho = x\rho_{D_2O} + (1-x)\rho_{H_2O} + 2\rho_{NMP} \quad (5)$$

где ρ_{D_2O} , ρ_{H_2O} , ρ_{NMP} есть плотности длины рассеяния дейтерированной воды, легкой воды и NMP соответственно. Формула (5) дает $\rho = (5.6\pm 1.4) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Эта величина близка к плотности длины рассеяния нейтронов для кристалла C₆₀, что позволяет предположить, что молекулы фуллерена в составе кластера находятся в плотно упакованном кристаллическом состоянии. Однако, точность измерений не дает возможности делать строгий вывод об отсутствии в кластерах компоненты отличной от кристалла. Тем не менее, расчеты показывают, что, согласно полученной точности, возможная доля такой компоненты, не превышает 5%.

Два образца водной дисперсии фуллерена приготавливались согласно процедуре «замена растворителя», описанной в [10]. Полученные растворы FWS не проявили значимых изменений в УФ-Вид спектрах в течении как минимум трех месяцев. Для исследования зависимости малоуглового рассеяния нейтронов от концентрации первичный раствор растворялся водой. Также для осуществления вариации контраста было приготовлено несколько растворов разбавлением первичного раствора до концентрации 126 мкМ смесями легкой и тяжелой воды так, что содержание D₂O изменялось в интервале 0-40%.

Графики интенсивности рассеяния нейтронов для двух образцов растворов FWS концентрации 252 мкМ, полученные на различных малоугловых установках, представлены на Рис. 9, слева.

Отсутствие особенностей на кривых рассеяния свидетельствует о сильной полидисперсности кластеров. Для сравнения на Рис. 9 показаны модельные кривые рассеяния для монодисперсных частиц различной формы. Аппроксимация кривых рассеяния степенным законом на интервале векторов рассеяния $q=0.02-0.2 \text{ \AA}^{-1}$ дает показатель степени $-(3.96\pm 0.07)$, что соответствует показателю -4 закона Порода [18] и говорит о том, что поверхность частиц является гладкой.

Сравнительно высокий фон в кривых рассеяния значительно уменьшается при растворении первичного образца (Рис. 9, справа). Происхождение этого фона может быть связано с присутствием в растворе значительной концентрации частиц малых размеров ($\sim 1 \text{ нм}$). Этот вывод согласуется с результатами экспериментов по электронной микроскопии, где в исследуемых растворах была выявлена полидисперсность кластеров по размерам в интервале 1-72 нм [19].

Как показывает эксперимент по вариации контраста, средний радиус инерции частиц в растворе ($28 \pm 3 \text{ нм}$) не меняется при варьировании процентного

содержания D₂O в растворителе, что свидетельствует об однородности частиц по отношению к внутреннему распределению плотности длины рассеяния. Определение средней плотности длины рассеяния частиц с использованием различных соотношений смеси H₂O и D₂O показано на Рис. 10, где представлена зависимость величины $(I(0)/c)^{1/2}$ от концентрации D₂O в растворе. Полученная доля D₂O в растворе в точке компенсации $\gamma=0.87$ подставлялась в формулу:

$$\rho = \gamma\rho_{D_2O} + (1-\gamma)\rho_{H_2O}, \quad (6)$$

где ρ_{D_2O} и ρ_{H_2O} есть плотности длины рассеяния дейтерированной и легкой воды соответственно. Полученная плотность составила $\rho=(5.44\pm 0.20)\times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что, как и в случае растворов C₆₀/NMP/H₂O, совпадает с плотностью кристалла фуллерена. Исходя из точности эксперимента, объемная доля второго возможного компонента в кластерах не превышает 5%.

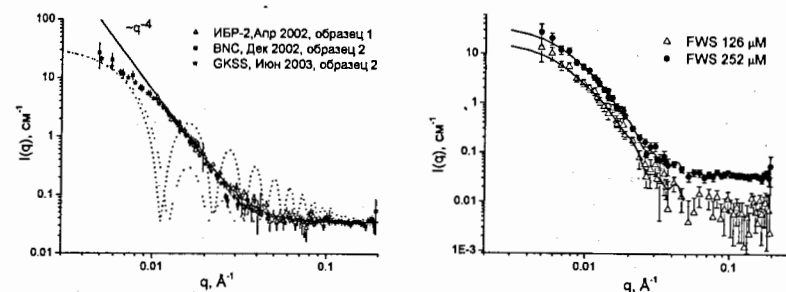


Рис. 9. Слева - кривые малоуглового рассеяния нейтронов полученные на различных установках для двух образцов концентрации 252 мкМ. Справа - кривые малоуглового рассеяния нейтронов на двух растворах FWS различной концентрации.

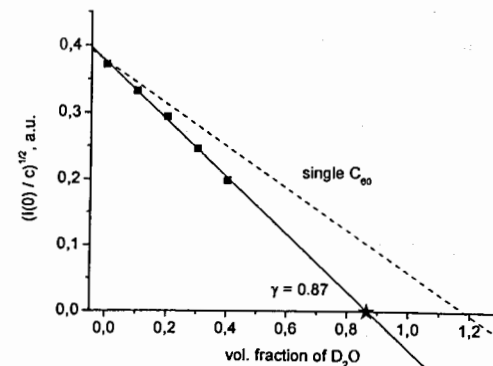


Рис. 10. Зависимость $(I(0)/c)^{1/2}$ от объемной доли D₂O в растворителе. Сплошная линия – аппроксимация линейной зависимостью. Пунктирная линия – расчетная кривая для случая, когда все молекулы C₆₀ находятся в растворе в свободном состоянии.

В настоящей работе рассмотрены и проанализированы три модели структуры кластеров C_{60} в воде, предложенные на основе других методов.

Совпадение средней плотности длины рассеяния для кластеров фуллерена в растворе и для кристалла C_{60} является мощным аргументом в пользу существования фуллеренов в изучаемых дисперсиях в виде кристаллитов. В качестве фактора, ответственного за стабилизацию раствора, может быть рассмотрено формирование донорно-акцепторных комплексов вида $C_{60}@-\{H_2O\}_n$, предложенных в [10,20], на поверхности кластеров. Расчеты показывают, что объемная доля оболочки не превышает 0.1%, и, следовательно, она не вносит заметного вклада в рассеяние.

В работе [10] предполагалось, что такая оболочка образуется вокруг каждого фуллерена, и, таким образом, агрегаты состоят из одиночных гидратированных фуллеренов $[C_{60}@-\{H_2O\}_n]_m$. В этом случае эффективная стабилизация частиц в растворе FWS может иметь место на стадии независимого роста, которая описывается в рамках теории нуклеации (глава 3), т.е. сами кластеры не стабильны, но реализуется режим, когда на длительном интервале времени средний размер кластеров в системе постоянен. Количество молекул воды, соответствующее одной гидратированной молекуле фуллерена оценивается как 24 [10]. Вместе с тем, чтобы удовлетворить данным малоуглового рассеяния нейтронов, необходимо предположить, что лишь несколько молекул (около 6) из этой оболочки связываются с фуллереном и не участвуют в дейтерообмене при добавлении D_2O . Плотность упаковки гидратированных фуллеренов в кластере при этом должна лежать в диапазоне 0.64 – 0.74.

Третья модель частиц в растворе FWS основывается на результатах экспериментов по дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), проведенных на геле-подобном веществе, осажденном из раствора [3]. В работе обнаружены два эндотермических пика около $T=273K$. Один из них, соответствующий температуре $T=270.7 K$, может быть объяснен плавлением наноразмерных кластеров воды, заключенных в фуллереновую оболочку [3]. Оценка размеров частиц из ДСК дает величину 54 нм, которая в общем согласуется с результатами малоуглового рассеяния нейтронов. С другой стороны, поскольку результаты наших экспериментов показывают, что частицы в растворе в общем однородны, можно сделать вывод, что частицы второй компоненты (воды), не могут формировать крупные изолированные вкрапления размером больше чем 2 нм. Следовательно, должен иметь место обмен молекулами воды между внутренней частью предложенной структуры и внешним растворителем, что делает довольно экзотичной предлагаемую модель.

На основе проведенного анализа предложенных моделей делается вывод, что для водных дисперсий фуллеренов самой предпочтительной является модель, в которой кластеры имеют плотную упаковку фуллерена (кристаллиты), а за стабилизацию раствора отвечает химическое взаимодействие фуллерен-вода на поверхности кластеров, инициируемая в ходе приготовления растворов. Подобное взаимодействие осуществляется и в системе $C_{60}/NMP/H_2O$.

Основные результаты работы

1. Методом малоуглового рассеяния нейтронов проведено систематическое исследование раствора фуллерена C_{60} в слабополярном растворителе - сероуглерод (CS_2). Показано, что образование в растворе значительных концентраций крупных кластеров (размер 10-100 нм) обусловлено термодинамически неравновесными методами приготовления. В случае, когда раствор готовится без использования какого-либо внешнего воздействия, эффекта влияния крупных кластеров на кривую рассеяния не обнаруживается. Тем не менее, определенная из эксперимента величина радиуса инерции фуллерена в растворе (0.38 ± 0.05 нм) более, чем на 15% превышает расчетное значение. Показано, что наблюдаемая разница может быть объяснена влиянием малых кластеров C_{60} (димеры, тримеры и т.д.).
2. В рамках теории нуклеации рассмотрен ряд моделей кинетики образования и роста кластеров в слабополярных растворах фуллерена C_{60} . Показано, что классическая капельная модель кластера дает характерное время жизни квазистационарных кластеров ~ 1 мкс и не может быть использована для описания наблюдаемого в эксперименте кластерного состояния. Предложена модификация данной модели, описывающая качественно появление кластеров и их стабильное состояние.
3. Рассмотрена кинетика растворения фуллерена C_{60} в слабополярном растворителе с учетом возможного образования кластеров. Предложена модель, которая учитывает седиментацию крупных кластеров и объясняет немонотонное поведение концентрации фуллерена во времени при растворении.
4. С помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов обнаружен эффект преобразования кластеров в системе C_{60} – N-метилпирролидон при добавлении в нее воды. Показано, что крупные кластеры C_{60} в чистом N-метилпирролидоне (характерный размер > 100 нм), частично разрушаются. Эффект носит резкий характер и наблюдается, когда объемная доля воды в смеси превышает 40%. Для новых кластеров проведены качественные оценки их плотности с использованием метода вариации контраста на основе замещения водород-дейтерий, которые указывают на плотную упаковку фуллерена в кластерах.
5. С помощью малоуглового рассеяния нейтронов исследованы дисперсии фуллерена в воде, приготовленные методом замены растворителя. Подтверждена репродуктивность метода и высокая стабильность дисперсий. Показано, что имеет место большая полидисперсность распределения кластеров по размерам – от 1 до 84 нм, со средним

значением порядка 70 нм. По данным вариации контраста на основе замещения водород-дейтерий рассмотрен ряд моделей строения кластеров. С учетом данных дополняющих методов выбрана модель, в которой кластеры имеют плотную упаковку фуллерена.

Цитируемая литература

1. M.V. Avdeev, M.V. Korobov et. al. // BNC progress report 2003/2004.
2. R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents // J. Phys. Chem. V.97, PP. 3379-3383 1993.
3. Korobov M.V., Stukalin E.B., Ivanova N.I., Avramenko N.V., Andrievsky G.V., in The exciting world of Nanocages and Nanotubes, Proceedings of the 201st meeting of The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2002; Kamat P., Guldi D., Kadish K. Eds.; Electrochemical Society: Pennington, NJ, 2002, vol. 12, pp. 799-804.
4. Affholter, K.A., S.J. Henderson, G.D. Wignall, G.J. Bunick, R.E. Haufler, R.N. Compton. // J Chem. Phys., V.99 P.9224 1993.
5. Stephen J. Henderson // Langmuir V.13, PP.6139-6145 1997.
6. Y.B. Melnichenko, G.D. Wignall, R.N. Compton, G. Bakale // J. Chem. Phys, V.111(10), P.4724 1999.
7. Alok D. Bokare and Archita Patnaik // J. Chem. Phys. V.119(8), P.4529 2003.
8. G. Torok, B.T. Лебедев, L. Cser // ФТТ V.44(3) 2002.
9. A. Mrzel, A. Mertelj, A. Omerzu, M.Opi, D. Mihailovic // J. Phys. Chem. V. 103 P. 11256 1993.
10. G.V. Andrievsky, M.V. Kosevich, O.M. Vovk, V.S. Shelkovsky and L. A. Vashchenko, J. // Chem. Soc., Chem. Commun. PP. 1281 1995.
11. T. Tomiyama, S. Uchiyama, H. Shinohara // Chem. Phys. Lett. V.264 P.143 1997.
12. A.Yu.Teterev, M.V.Avdeev, M.Kholmurodov, V.L.Aksenov, "Organization of solvent at interface with fullerene in solutions C60/carbon disulfide by molecular dynamics simulations." In Proceedings of the International Workshop "Molecular Simulation Studies in Material and Biological Sciences" Ed. KhT. Kholmurodov, Nova Publishers: 2005.
13. J.W.P. Schmelzer, Gerd Röpke, V.B. Priezzhev, "Nucleation Theory and Applications", JINR, Dubna, 1999. Chapters 2-3.
14. Френкель Я.И., "Кинетическая теория жидкостей", Изд. АН СССР, 1959, Глава VII.
15. Q. Ying, J. Marecek, B. Chu // Chem. Phys. Lett V.219, PP.214-218 1994.
16. Q. Ying, J. Marecek, B. Chu, J. // Chem. Phys., V.101(4) 1994.
17. Жаботинский А. М., "Концентрационные автоколебания", М.: Наука, 1974.
18. Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин, "Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние" // Москва «Наука», 1986.
19. Andrievsky, G.V.; Klochkov, V.K.; Karyakina, E.L.; Mchedlov-Petrosyan, N.O. // Chem.Phys.Lett. V.300 PP.392-396 1999.
20. N.O. Mchedlov-Petrosyan, V.K. Klochkov, G.V. Andrievsky, A.A. Ishchenko // Chem. Phys. Lett. V.341 P.237 2001.

Материалы диссертации отражены в следующих публикациях:

1. V.L. Aksenov, T.V. Tropin, M.V. Avdeev, V.B. Priezzhev, J.W.P. Schmelzer "Kinetics of cluster growth in fullerene molecular solutions" // Физика элементарных частиц и атомного ядра, т. 36, вып. 7А, с. 108-125 2005.
2. V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, T.V. Tropin, V.B. Priezzhev, J.W.P. Schmelzer "Model of aggregation in fullerene solutions" // in Electronic Properties of Molecular Nanostructures-2005, edited by H. Kuzmany et al., AIP Conference Proceedings PP.37-41 2005.
3. T.V. Tropin, V.B. Priezzhev, M.V. Avdeev, J.W.P. Schmelzer, V.L. Aksenov "Fullerene cluster formation in carbon disulfide and toluene" // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanoclusters, proceedings of the 7th biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters", vol. 14 PP. 481-488 2006.
4. Т.В. Тропин, М.В. Авдеев, В.Б. Приезжев, В.Л. Аксенов "Немонотонное поведение концентрации в кинетике растворения фуллерена" // Письма в ЖЭТФ, т. 83, вып. 9, с. 467-472 2006.
5. V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, T.V. Tropin, V.B. Priezzhev, J.W.P. Schmelzer, "Cluster growth and dissolution of fullerenes in non-polar solvents" // Journal of Molecular Liquids 127 PP. 142-144 2006.
6. 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 "Structural features of molecular-colloidal solutions of C₆₀ fullerenes in water by small-angle neutron scattering" // Langmuir V.20 PP.4363-4368 2004.
7. V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, T.V. Tropin, M.V. Korobov, N.N. Kozhemyakina, N.V. Avramenko, L.Rosta "Formation of fullerene clusters in the system C60-NMP-water" // Physica B V.385-386 PP.795-797 2006.
8. Т.В. Тропин, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов "Кластеры фуллерена в слабополярных растворах фуллерена по данным малоуглового рассеяния нейтронов" // Кристаллография 2006 (в печати).

Получено 5 февраля 2007 г.