

11,16

## Кинетика фрагментации кластеров эндоэдральных металлофуллеренов в полярном растворителе

© Э.К. Алиджанов<sup>1</sup>, И.Е. Кареев<sup>2</sup>, В.П. Бубнов<sup>2</sup>, А.И. Котов<sup>2</sup>, С.Н. Летута<sup>1</sup>,  
Ю.Д. Лантух<sup>1</sup>, Д.А. Раздобреев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Оренбургский государственный университет,  
Оренбург, Россия

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
Черноголовка, Россия

E-mail: kareev@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 11 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 23 декабря 2024 г.

Принята к публикации 24 декабря 2024 г.

Методами динамического и статического светорассеяния исследована эволюция морфологии кластеров эндоэдрального металлофуллерена  $\text{La}@C_{82}$  в  $N,N$ -диметилформамиде при добавлении диэтиламина. Обнаружено, что добавление в раствор эндоэдрального металлофуллерена диэтиламина приводит к уменьшению эффективного значения гидродинамического радиуса кластеров от 100 до 35 nm, а интенсивность светорассеяния раствора падает в 30 раз при условии сохранения постоянства его молярной концентрации. Из анализа угловых и концентрационных зависимостей светорассеяния растворов эндоэдрального металлофуллерена проведена оценка фрактальной размерности кластеров  $\text{La}@C_{82}$  на начальном и конечном этапах их фрагментации. Результаты измерений временной эволюции интенсивности светорассеяния и величины гидродинамического радиуса кластеров эндоэдрального металлофуллерена легли в основу оценки скорости фрагментации ЭМФ кластеров.

**Ключевые слова:** эндоэдральные металлофуллерены, кластеры, скорость фрагментации кластеров, динамическое и статическое светорассеяние.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59993.302

### 1. Введение

Уникальная структура эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ), разнообразие их химических и физических свойств вызывают большой интерес исследователей [1]. ЭМФ могут найти применение в качестве молекулярных проводников, магнетиков, ферроэлектриков и контрастных материалов для ЯМР-томографии. Весьма эффективным может оказаться применение ЭМФ в радиомедицине и томографии [2,3]. Однако физические и особенно химические свойства ЭМФ до сих пор слабо изучены.

Известно, что в полярных растворителях ЭМФ формируют крупные агрегаты ( $R \approx 100$  nm), которые имеют отрицательный эффективный заряд, характеризующийся большим значением дзета-потенциала  $\xi \approx -26$  mV [4]. Дзета-потенциал является одной из важнейших характеристик двойного электрического слоя (ДЭС), который возникает при контакте двух фаз коллоидного раствора. С увеличением ионной силы растворителя (например, при добавлении соляной кислоты) наблюдается снижение абсолютной величины дзета-потенциала и происходит укрупнение коллоидных частиц [5,6]. При этом для истощения ДЭС требуются высокие ( $\sim 0.5$  M) концентрации хлоридных анионов.

В дополнение к использованию индифферентных электролитов (например, HCl) дестабилизация коллоида может быть вызвана ионами, которые избирательно

реагируют с определенными участками поверхности коллоидных частиц. В работах [6,7] показано, что суспензии оксида алюминия агрегируют в присутствии менее чем  $10^{-3}$  M сульфата натрия, анионы которого специфически связываются с молекулами оксида и нейтрализуют силы отталкивания, действующие между коллоидными частицами. Чорвер и др. [8] описывают процесс агрегации гематита, которая вызвана специфической адсорбцией фосфата с предельно малой ( $10^{-3}$  M) концентрацией.

Фуллерены и их производные являются хорошими акцепторами электронов и образуют с азотсодержащими молекулами комплексы с переносом заряда [9]. На основе исследования электронных спектров поглощения анионов и катионов  $\text{La}@C_{82}$  в работе [10] показано, что окисление и восстановление ЭМФ протекает посредством присоединения или отдачи электрона с углеродного каркаса. Как установлено в [11], молекулы азотсодержащих растворителей формируют с молекулами ЭМФ комплексы с переносом заряда, переводя последние в анионное состояние.

Таким образом, специфическое взаимодействие молекул ЭМФ с азотсодержащими молекулами может привести к нарушению термодинамического равновесия коллоидной системы, вызывая ее эволюцию. Ключевыми параметрами, характеризующими такой процесс, являются свободная энергия Гиббса, соответствующие изменения энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$ , константы равновесной агрегации  $K$  коллоидной системы [12].

В последнее время, с развитием нанотехнологий, особый интерес представляет установление фундаментальных законов и выявление физико-химических особенностей синтеза наноразмерных структур с заданными свойствами. В качестве основных высокочувствительных методов контроля наноструктур выступают методы динамического и статического рассеяния света [13], электронной и атомно-силовой микроскопии [14,15].

Ранее авторами [5] был детально исследован процесс агрегации кластеров  $\text{La@C}_{82}$  при добавлении  $\text{HCl}$  в качестве коагулянта. В настоящей работе представлено экспериментальное изучение процесса фрагментации кластеров ЭМФ  $\text{La@C}_{82}$  в растворе полярного растворителя при добавлении диэтиламина в концентрации  $10^{-5}$  М. Ключевые характеристики процессов диссоциации и агрегации ЭМФ получаются непосредственно из экспериментальных данных по динамическому и статическому светорассеянию.

## 2. Методика эксперимента

Сажу, содержащую ЭМФ с лантаном, получали испарением композитных графитовых электродов в разработанном и изготовленном нами электродуговом реакторе [16,17]. ЭМФ выделяли из сажи экстракцией *o*-дихлорбензолом ( $\geq 99\%$  (GC), Sigma-Aldrich) в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя. Изомерно чистый ЭМФ  $\text{La@C}_{82}(C_{2v})$  получали методом многостадийной полупрепаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с последовательным использованием колонок с двумя типами сорбентов Cosmosil Buckyprep ( $10 \times 250$  mm) и Riges Buckyclutcher ( $10 \times 250$  mm). В качестве элюента использовался толуол (ОСЧ), длина волны УФ-детектора составляла 310 nm. ЭМФ  $\text{La@C}_{82}$  (изомер  $C_{2v}$ ) в толуоле был охарактеризован по методике, подробно описанной в [18].

Исходный раствор  $\text{La@C}_{82}$  в *N,N*-диметилформамиде (ДМФА, ХЧ фирмы АО ЭКОС-1, Россия) заданной концентрации готовился в атмосфере аргона следующим образом. Производилось взвешивание навески ЭМФ на аналитических весах с ее последующим разведением в 3 mL растворителя. Используемый ДМФА предварительно перегонялся в вакууме, а чистота растворителя подтверждалась отсутствием аминоксодержащих примесей.

Раствор ЭМФ подвергался ультразвуковой обработке при температуре  $40^\circ\text{C}$ . Виала с раствором выдерживалась несколько дней при комнатной температуре для выпадения нерастворенной части ЭМФ в осадок. Монодисперсность раствора контролировалась методом динамического светорассеяния. Верхняя часть раствора переливалась в чистую виалу. Растворитель из нерастворенной части осадка выпаривался. После чего производилось взвешивание остатка ЭМФ. По весу растворенной части ЭМФ и объему растворителя высчитывалась концентрация раствора. Дальнейшее изменение концентрации раствора производилось методом разведений. Дополнительно концентрация ЭМФ в растворе контролировалась

по спектрам оптического поглощения и известному коэффициенту молярной экстинкции  $\text{La@C}_{82}$  [19] на длине волны 630 nm.

Исследовался процесс фрагментации кластеров  $\text{La@C}_{82}$  в растворе ДМФА (концентрация  $C_0 = 1.5 \cdot 10^{-5}$  М) методами динамического и статического светорассеяния. Фрагментация ЭМФ кластеров инициировалась добавлением в исходный раствор ЭМФ (объемом 2 mL)  $5 \mu\text{L}$  диэтиламина. Молекулы диэтиламина формируют с молекулами ЭМФ комплексы с переносом заряда, переводя последние в анионное состояние [11]. Вероятно, это ослабляет межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие молекул в ЭМФ кластерах, стимулируя процесс их фрагментации.

Методом динамического светорассеяния (ДРС), изучалась кинетическая зависимость распределения нанокластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам. Измерения проводились на приборе Photocor Compact-Z при угле рассеяния  $90^\circ$ . В качестве источника излучения использовался полупроводниковый лазер  $\lambda = 654$  nm. На этом же приборе проводили измерение кинетики изменения интенсивности светорассеяния.

Величина фрактальной размерности ЭМФ кластеров  $D_f$  определялась методом многоугольного ( $40-130^\circ$ ) статического светорассеяния (СРС) на установке собственной конструкции с использованием гелий-неонового лазера ( $\lambda = 632$  nm) и ФЭУ-68 в комплексе с интерференционным фильтром.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для исходного раствора  $\text{La@C}_{82}$  методом ДРС было установлено, что распределение ЭМФ кластеров является относительно монодисперсным со средним гидродинамическим радиусом  $R_0 \approx 100$  nm (рис. 1, *a*). Для крупных кластеров  $R > q^{-1}$  угловая зависимость интенсивности светорассеяния имеет вид [20]:

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

здесь  $q = 4\pi n \sin(\Theta/2)/\lambda$  — модуль волнового вектора рассеяния,  $D_f$  — фрактальная размерность кластеров.

Таким образом, измеряя угловую зависимость интенсивности светорассеяния исходного ЭМФ раствора и представляя полученные экспериментальные данные в двойной логарифмической шкале, получаем набор точек, которые аппроксимируются прямой линией (рис. 1, *b*). Согласно (1) тангенс угла наклона полученного графика определяет значение фрактальной размерности ЭМФ кластеров —  $D_f = 2.2$ .

Добавление диэтиламина ( $2.4 \cdot 10^{-5}$  М) в раствор  $\text{La@C}_{82}$  в ДМФА ( $1.5 \cdot 10^{-5}$  М) инициирует процесс фрагментации ЭМФ кластеров. На рис. 2 представлены результаты измерения кинетической зависимости интенсивности светорассеяния  $I(t)$  (кривая 1) и величины гидродинамических радиусов  $R(t)$  (кривая 2) в процессе такой эволюции коллоидной системы.

Кинетическая кривая изменения радиусов ЭМФ кластеров (рис. 2, кривая 2) строилась исходя из положения максимумов гистограмм распределения ЭМФ кластеров по гидродинамическим радиусам, которые измерялись на различных этапах процесса фрагментации методом ДРС. Согласно полученным экспериментальным результатам в процессе фрагментации сохранялась относительная монодисперсность системы ЭМФ кластеров. На всех полученных гистограммах присутствовал одиночный максимум с разбросом кластеров по радиусам 10–15%.

Из представленных на рис. 2 экспериментальных результатов видно, что имеет место поэтапное уменьшение гидродинамических радиусов ЭМФ кластеров от  $R \approx 100$  nm до  $R \approx 35$  nm, сопровождаемое тридцатикратным уменьшением интенсивности светорассеяния. Сохранение относительной монодисперсности коллоидной системы указывает на то, что изменение размера ЭМФ кластеров происходит в основном за счет отделения от них одиночных молекул либо малых фрагментов. После того как гидродинамический радиус ЭМФ кластера достигает величины  $R \approx 35$  nm процесс фрагментации прекращается.

Кинетическая зависимость интенсивности светорассеяния  $I(t)$ , представленная на рис. 2, удовлетворительно аппроксимируется суперпозицией двух экспонент. Полученную кинетическую кривую условно можно разделить на две области. Область I соответствует процессу быстрого спада интенсивности светорассеяния (быстрая кинетика). В области II наблюдается замедление на порядок скорости спада интенсивности светорассеяния (замедленная кинетика).

Граница перехода от быстрой кинетики изменения  $I(t)$  к замедленной обозначена на рис. 2 пунктирной линией. Место пересечения пунктирной линии и кинетической кривой  $R(t)$  приходится на область гидродинамических радиусов кластеров  $R \approx 60–50$  nm.

Для реализуемых условий измерений (угол рассеяния  $\theta = \pi/2$ , длина волны излучения  $\lambda = 654$  nm, коэффициент преломления растворителя  $n = 1.493$ ) обратная величина волнового вектора рассеяния  $q = 4\pi n \sin(\Theta/2)/\lambda$  соответствует масштабу  $q^{-1} = 50$  nm. То есть область I соответствует раствору, состоящему из крупных ЭМФ кластеров ( $q^{-1} < R$ ), а область II раствору — малых ( $q^{-1} > R$ ) ЭМФ кластеров.

Для фрактальных кластеров, состоящих из  $N$  частиц, интенсивность рассеяния света описывается следующим соотношением [20]:

$$I(q) = N^2 P_q S_q, \quad (2)$$

где  $S_q \propto (qR)^{-D_f}$  — структурный фактор,  $P_q$  — форм-фактор, который для малых частиц, радиусом много меньше длины волны рассеиваемого света ( $a \ll \lambda$ ), можно положить равным единице.

Процесс фрагментации ЭМФ кластеров выходит на плато за период времени  $t_{stab} = 24000$  s, величина среднего значения гидродинамического радиуса ЭМФ кластеров уменьшается до значения  $R \approx 35$  nm (рис. 3, а).

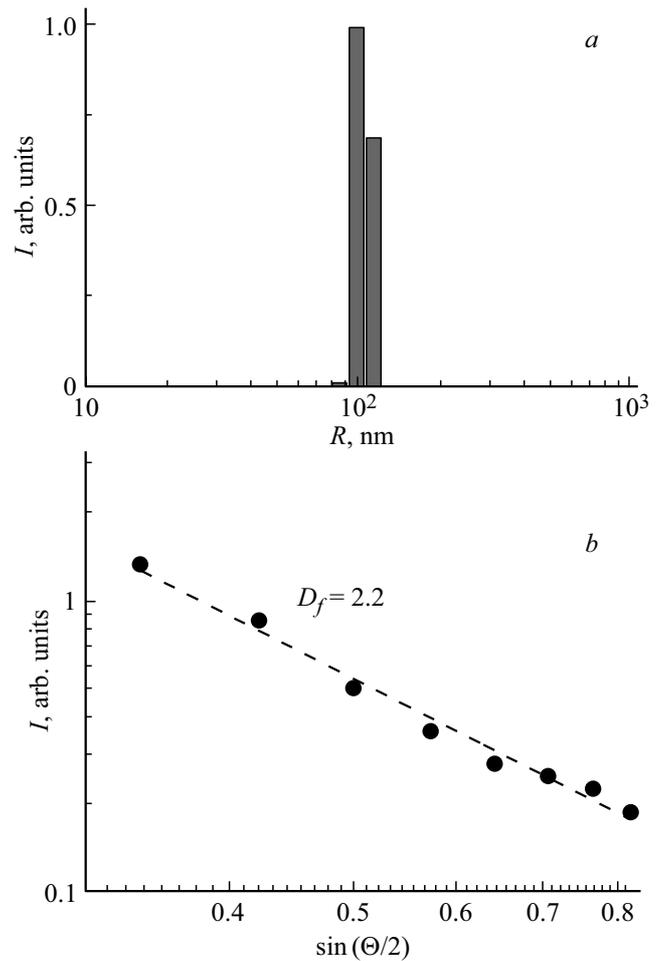


Рис. 1. а — гистограмма распределения кластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам  $R$  в исходном растворе; б — угловая зависимость нормированной интенсивности светорассеяния исходного раствора ЭМФ ( $C_0 = 1.5 \cdot 10^{-5}$  M).

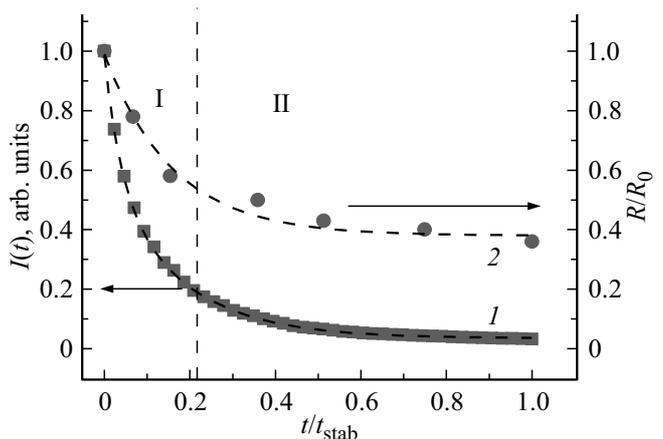
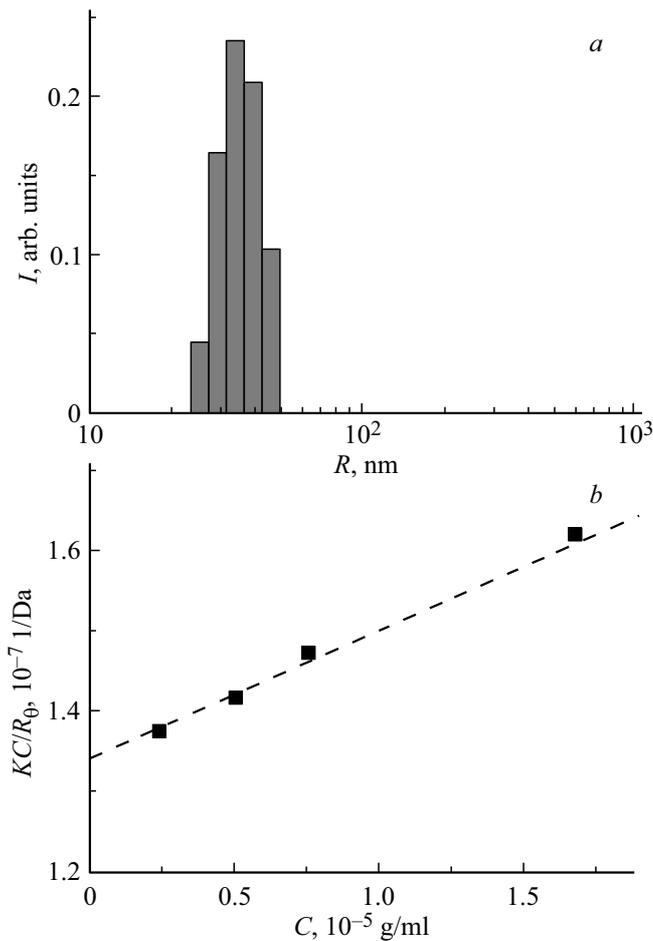


Рис. 2. 1 — кинетика изменения нормированной интенсивности светорассеяния в процессе фрагментации ЭМФ кластеров; 2 — кинетика изменения гидродинамических радиусов ЭМФ кластеров. Область I соответствует быстрому спаду интенсивности светорассеяния ( $q^{-1} < R$ ). В области II наблюдается замедление спада интенсивности светорассеяния ( $q^{-1} > R$ ).  $R_0 = 100$  nm,  $t_{stab} = 24000$  s.



**Рис. 3.** *a* — гистограмма распределения ЭМФ кластеров по гидродинамическим радиусам для ЭМФ раствора после завершения процесса их фрагментации; *b* — построение Дебая для ЭМФ раствора, выполненное после завершения процесса фрагментации.

Для малых ЭМФ кластеров ( $q^{-1} > R$ ) структурный фактор рассеяния можно положить равным единице  $S = 1$  [21], а информацию о молекулярной массе рассеивающих центров и их фрактальной размерности можно получить, используя построение Дебая. Для этого был проведен анализ концентрационных зависимостей статического светорассеяния в коллоидном ЭМФ растворе на конечном этапе его фрагментации. Основой методики является соотношение:

$$\frac{KC}{R_\Theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2C, \quad (3)$$

где  $K = 4\pi^2 n^2 (\partial n / \partial c)^2 / \lambda^4 N_A$  — оптическая константа;  $n$  — показатель преломления растворителя;  $\partial n / \partial c$  — инкремент показателя преломления раствора;  $\lambda$  — длина волны излучения;  $N_A$  — постоянная Авогадро;  $R$  — коэффициент Релея исследуемого раствора;  $M_w$  — молекулярная масса рассеивающих центров;  $A_2$  — второй вириальный коэффициент.

Оценка инкремента показателя преломления раствора ЭМФ может быть выполнена по формуле [22]:

$$\frac{\partial n}{\partial c} = \frac{1}{\rho} (n_f - n_s), \quad (4)$$

где  $\rho$  = удельная плотность ЭМФ кластеров,  $n_f$  и  $n_s$  показатели преломления ЭМФ и раствора соответственно. Согласно [23] оптические характеристики простых и эндодральных фуллеренов в области длин волн 600–700 nm практически совпадают  $n_f = 2.1$  [22]. Коэффициент преломления раствора ЭМФ в ДМФА в первом приближении можно приравнять к коэффициенту преломления растворителя. Удельная плотность ЭМФ кластеров выше чем для простых фуллеренов (1.65 g/ml [22]). Корректировку  $\rho$  можно провести исходя из соотношения молярных масс простого и эндодрального фуллерена. Тогда оценка инкремента показателя преломления раствора ЭМФ согласно (4) дает  $(\partial n / \partial c) = 0.26$  ml/g. Полученное значение инкремента показателя преломления совпадает с аналогичным показателем, полученным для раствора  $C_{60}$  в бензоле [24].

На рис. 3, *b* представлена зависимость  $KC/R_\Theta$  от концентрации ЭМФ кластеров с гидродинамическими радиусами  $R \approx 35$  nm. Экстраполяция графика до пересечения с осью абсцисс дает обратную величину молярной массы  $1/M_w$  кластеров. Из полученных данных следует, что кластеры ЭМФ имеют молярную массу  $M_w = 0.74 \cdot 10^7$  (g/mol). Следовательно, они сформированы из  $N \approx 6.6 \cdot 10^3$  отдельных молекул. Оценка фрактальной размерности ЭМФ кластеров по формуле  $N \approx (R/a)^{D_f}$  дает величину  $D_f \approx 2.3$ . Здесь и далее  $a = 0.8$  nm — эффективный радиус молекулы La@C<sub>82</sub> [25]. Положительная величина наклона графика Дебая свидетельствует о том, что в исследуемом растворе процессы сольватации преобладают над агрегацией.

Полученные результаты показывают, что в процессе фрагментации ЭМФ кластеров значительных изменений их фрактальной размерности не наблюдается.

Оценку кинетики изменения концентрации ЭМФ кластеров в процессе их фрагментации проводили, используя подход масштабирования и фрактальной размерности [21].

Интенсивность светорассеяния большими кластерами ( $q^{-1} < R$ ), в случае перехода в кластерную форму всех мономеров  $N_0$ , описывается следующим выражением [5]:

$$\begin{aligned} I(R) &\propto \frac{N_0}{(R_k/a)^{D_f}} \left(\frac{R_k}{a}\right)^{2D_f} (qR_k)^{-D_f} \\ &= N_0 \left(\frac{R_k}{a}\right)^{D_f} (qR_k)^{D_f} (qR_k)^{-D_f} \\ &= N_0 \frac{1}{(aq)^{D_f}} = \text{const}. \end{aligned} \quad (5)$$

Согласно (5) при переходе всех мономеров в кластерную форму получаем усиление сигнала светорассеяния

ЭМФ раствором в  $1/(aq)^{D_f}$  раз ( $a$  — радиус ЭМФ молекулы). Таким образом, для раствора больших кластеров интенсивность светорассеяния не зависит от радиуса кластера, а определяется только долей ЭМФ молекул, перешедших в кластерную форму.

Для случая ЭМФ раствора малых кластеров ( $q^{-1} > R$ ) структурный фактор  $S_q \propto (qR)^{-D_f}$  равен единице и выражение (4) приобретает вид:

$$I(R) \propto \frac{N_0}{(R_k/a)^{D_f}} \left(\frac{R_k}{a}\right)^{2D_f} = N_0 \left(\frac{R_k}{a}\right)^{D_f}. \quad (6)$$

Согласно (6) для случая малых кластеров интенсивность светорассеяния зависит как от их размеров  $I(R) \sim R^D$ , так и от доли молекул ЭМФ, перешедших в кластерную форму.

Моделирование кинетики изменения доли кластеризованных ЭМФ молекул, а затем и кинетики изменения концентрации ЭМФ кластеров в процессе их фрагментации выполним, используя полученные экспериментальные кинетические зависимости  $I(t)$  и  $R(t)$  (рис. 2). Интенсивность светорассеяния исследуемым ЭМФ раствором складывается из сигнала от мономерной и кластерной компоненты ( $I_t = I_K + I_M$ ). Для раствора больших ( $q^{-1} < R$ ) кластеров, согласно (5):

$$I_K \propto \left(1 - \frac{N_M}{N_0}\right) (aq)^{-D_f}, \quad I_M \propto \frac{N_M}{N_0}.$$

Здесь  $N_0$  — полная концентрация мономеров,  $N_M$  — число не кластеризованных мономеров.

Тогда кинетику изменения интенсивности светорассеяния для области I (рис. 2) можно представить следующим образом:

$$I_t \propto \left(1 - \frac{N_M}{N_0}\right) \frac{1}{(aq)^{D_f}} + \frac{N_M}{N_0}. \quad (7)$$

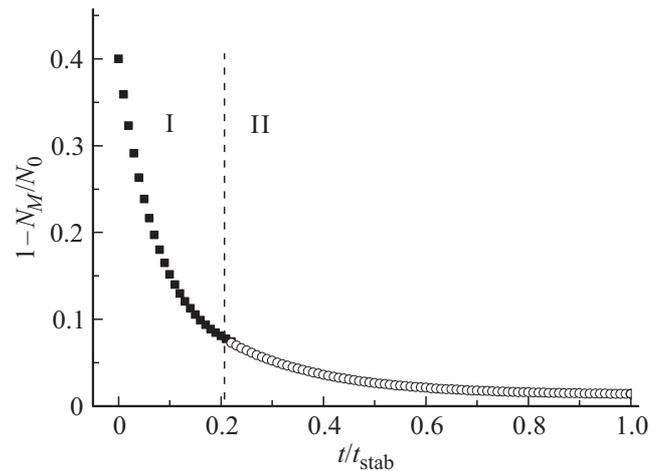
Для области II, раствор малых кластеров ( $q^{-1} > R$ ), кинетику изменения интенсивности светорассеяния, согласно (2), можно представить следующим образом:

$$I_t \propto \left(1 - \frac{N_M}{N_0}\right) \left(\frac{R_k(t)}{a}\right)^{D_f} + \frac{N_M}{N_0}. \quad (8)$$

Вторые слагаемые с правой стороны в выражениях (7) и (8) имеют второй порядок малости и ими можно пренебречь.

Как указывалось выше, интенсивность светорассеяния для ЭМФ раствора больших кластеров определяется только долей кластеризованной компоненты мономеров. В работе [5] показано, что для исследуемого раствора La@C<sub>82</sub> в чистом ДМФА ( $R_0 = 100$  nm,  $C_0 = 1.5 \cdot 10^{-5}$  M) доля кластеризованной компоненты составляет  $(1 - N_M/N_0) = 0.4$ .

Настоящие измерения показывают, что с уменьшением размера ЭМФ кластеров до  $R = 50$  nm интенсивность светорассеяния падает в 5 раз (рис. 2). Это соответствует



**Рис. 4.** Кинетика изменения доли кластеризованных молекул La@C<sub>82</sub> в процессе фрагментации ЭМФ кластеров. Для области I выполняется условие  $R > q^{-1}$ , для области II —  $R < q^{-1}$ .

пятикратному уменьшению доли кластеризованных мономеров до значения  $(1 - N_M/N_0) = 0.08$ . При этом для области I кинетика изменения интенсивности светорассеяния соответствует кинетике изменения доли кластеризованных молекул ЭМФ с точностью до постоянного множителя:

$$I_t \propto \left(1 - \frac{N_M}{N_0}\right). \quad (9)$$

Для области малых кластеров ( $R < 50$  nm) кинетика изменения доли мономеров перешедших в кластерную форму, согласно (8), определяется (с точностью до постоянного множителя) отношением кинетики светорассеяния к кинетике изменения количества мономеров в ЭМФ кластере:

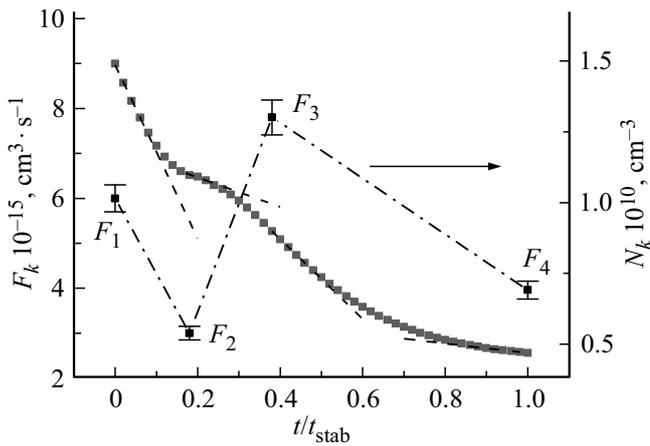
$$\frac{I_t}{(R_k(t)/a)^{D_f}} \propto \left(1 - \frac{N_M}{N_0}\right). \quad (10)$$

При этом для данной области нормированный сигнал светорассеяния изменяется от 0.2 до 0.03 (рис. 2).

Смоделированная (на основе вышеизложенных данных) кинетика изменения доли кластеризованных ЭМФ молекул в процессе фрагментации исходного коллоидного раствора представлена на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что на конечном этапе процесса фрагментации кластеров ЭМФ в растворе ДМФА доля кластеризованных молекул уменьшается до значения 0.014. Средний радиус кластера составляет  $R \approx 35$  nm и по-прежнему интенсивность светорассеяния от кластерной компоненты раствора более чем на два порядка превышает интенсивность светорассеяния мономерной части раствора.

Кинетику изменения концентрации ЭМФ кластеров в процессе фрагментации исходного коллоидного раствора получаем умножением доли кластеризованных молекул на концентрацию молекул в исходном растворе и последующим делением на количество молекул в кластере с



**Рис. 5.** Кинетика изменения концентрации ЭМФ кластеров в процессе сольватации. Штриховыми линиями показаны касательные, проведенные к кинетической кривой, по тангенсу угла наклона которых проводилась оценка скорости фрагментации ЭМФ кластеров  $k_F$  ( $F_1 = 1.1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $F_2 = 0.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $F_3 = 1.3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $F_4 = 0.6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Штрих-линия показывает характер временной эволюции скорости фрагментации.

текущим значением гидродинамического радиуса  $R_k(t)$ :

$$N_k = N_0 \left(1 - \frac{N_M}{N_0}\right) \left(\frac{R_k(t)}{a}\right)^{-D_f}. \quad (11)$$

Полученный график кинетики изменения концентрации ЭМФ кластеров в процессе их фрагментации представлен на рис. 5.

В процессе фрагментации кластеров, как показывают результаты ДРС измерений, относительная монодисперсность коллоидного ЭМФ раствора сохраняется. Необычен тот факт, что концентрация ЭМФ кластеров в процессе их фрагментации убывает. Можно предположить, что фрагментация кластеров происходит путем перехода молекул ЭМФ из кластерезованного состояния в мономерное.

Из графика кинетической зависимости представленной на рис. 4 можно сделать оценку среднего количества ЭМФ молекул покидающих кластер в процессе фрагментации за единицу времени. Для этого следует взять производную от кинетической зависимости  $(1 - N_0/N_k)$  в начальный момент времени и нормировать полученное значение на полное время фрагментации, полную концентрацию мономеров и текущую концентрацию кластеров:

$$\frac{d(1 - N_M/N_0)}{dt_0} \frac{N_0}{t_{\text{stab}} N_k} \approx 15-20. \quad (12)$$

Из (12) следует, что в начальный момент процесса фрагментации за секунду кластер в среднем покидает несколько десятков ЭМФ молекул.

Фрагментация кластеров может происходить спонтанно за счет тепловых флуктуаций, а также за счет столкновения агрегатов, когда кинетическая энергия

поступательного движения кластеров переходит в кинетическую энергию их фрагментов. Такого рода процессы описываются модифицированным уравнением Смолуховского [26]:

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{i,j} n_i n_j - \sum_{i \geq 1} (K_{i,k} + F_{i,k}) n_i n_k - F_k n_k, \quad (13)$$

здесь  $K_{i,j}$  — коэффициент скорости агрегации,  $F_{i,k}$  — коэффициент скорости ударной (столкновительной) фрагментации,  $F_k$  — коэффициент скорости спонтанной фрагментации.

Ввиду отсутствия в гистограммах распределения кластеров ЭМФ по радиусам пиков соответствующих крупным агрегатам представляется возможным процесс агрегации из рассмотрения исключить. Скорость спонтанной фрагментации, при соблюдении прочих равных условий, соответствует фактору второго порядка малости, что также позволяет пренебречь этим процессом. Тогда (13) можно представить в виде:

$$\frac{dN_k}{dt} = - \sum_{i \geq 1} F_{i,k} n_i n_k. \quad (14)$$

Для монодисперсной кластерной системы на начальной стадии фрагментации можно записать:

$$\frac{dN_k}{dt} = -F_k N_k^2, \quad (15)$$

здесь  $N_k$  — полное количество кластеров радиуса  $R_k$  в интервале  $\Delta R$ . Тогда:

$$-F_k = \frac{dN_k/dt}{N_k^2}. \quad (16)$$

Производную  $dN_k/dt$  определяли как тангенс угла наклона касательных к кинетической кривой  $N_k(t)$  (рис. 5 пунктирные линии). Текущее значение концентрации кластеров также находили из графика  $N_k(t)$ .

Из рис. 5 видно, что график зависимости концентрации ЭМФ кластеров  $N_k$  от времени может быть аппроксимирован линейными функциями на начальном, конечном и промежуточных участках (рис. 5, пунктирные линии). Выражение (15) может быть также использовано для описания процесса фрагментации на ее отдельных этапах. Полученные оценки коэффициентов скорости фрагментации ЭМФ кластеров  $F_k$  на различных стадиях этого процесса, выполненные по описанной схеме (рис. 5, штрих-пунктирная кривая), варьируются в следующих пределах:  $F_1 = 1.1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $F_2 = 0.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $F_3 = 1.3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $F_4 = 0.6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

## 4. Заключение

Установлено что добавление диэтиламина ( $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) в ДМФА раствор  $\text{La}@C_{82}$  инициирует

процесс фрагментации ЭМФ кластеров. Методами ДРС и СРС показано, что в процессе фрагментации происходит трехкратное уменьшение радиусов ЭМФ кластеров (от 100 до 35 nm) и 30-ти кратное уменьшение интенсивности светорассеяния коллоидным раствором. Методом СРС определено значение фрактальной размерности ЭМФ кластеров ( $D_f \approx 2.2$ ).

На основе концепции фрактальной размерности и масштабирования сформированы модельные представления о зависимости интенсивности светорассеяния от эффективного радиуса кластеров и доли ЭМФ молекул задействованных в их формировании. На основе полученных экспериментальных данных о кинетической зависимости интенсивности светорассеяния коллоидным раствором  $I(t)$  и эффективной величины радиуса  $R(t)$  ЭМФ кластеров, проведено построение графиков кинетики изменения доли кластеризованных молекул и концентрации  $N_k(t)$  ЭМФ кластеров в процессе их фрагментации. Показано, что процесс фрагментации кластеров сопровождается уменьшением их концентрации в 3.5 раза. При этом доля кластеризованных ЭМФ молекул уменьшается от значения 0.4 до 0.014.

Проведен анализ кинетической зависимости концентрации ЭМФ кластеров  $N_k(t)$  на основе модифицированного кинетического уравнения Смолуховского. Установлено значение константы скорости фрагментации ЭМФ кластеров на начальной стадии этого процесса и проведена оценка временной эволюции коэффициента скорости фрагментации ЭМФ кластеров на его различных этапах.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: государственное задание для Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН (номер государственной регистрации 124013100858-3) и государственное задание для Оренбургского государственного университета № FSGU-2023-0003 (номер государственной регистрации 123012500132-4, тема исследования „Альтернативные физико-химические методы инактивации патогенных микроорганизмов“).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch. *Chem. Rev.* **113**, 8, 5989 (2013).
- [2] M. Mikawa, H. Kato, M. Okumura, M. Narazaki, Y. Kanazawa, N. Miwa, H. Shinohara. *Bioconjugate Chem.* **12**, 510 (2001).

- [3] X. Lu, L. Feng, T. Akasaka, S. Nagase. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7723 (2012).
- [4] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.К. Алиджанов, С.Н. Пашкевич, Ю.Д. Лантух, С.Н. Летуга, Д.А. Раздобреев. *ФТТ* **58**, 9, 1859 (2016).
- [5] Э.К. Алиджанов, И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, А.И. Котов, С.Н. Летуга, Ю.Д. Лантух, Д.А. Раздобреев. *ФТТ* **65**, 9, 1618 (2023).
- [6] B.J. Olivier, C.M. Sorensen. *Phys. Rev. A* **41**, 4, 20093 (1990).
- [7] T.D. Waite, J.K. Cleaver, J.K. Beattie. *J. Colloid Interf. Sci.* **241**, 333 (2001).
- [8] J. Chorover, J. Zhang, M.K. Amistadi, J. Buffle. *Clays Clay Miner.* **45**, 690 (1997).
- [9] Y.J. Wang. *Phys. Chem.* **96**, 764 (1992).
- [10] T. Akasaka, T. Wakahara, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Waelchli, K. Yamamoto, M. Kondo, S. Shirakura, Y. Maeda, T. Kato, M. Kako, Y. Nakadaira, X. Gao, E.V. Caemelbecke, K.M. Kadish. *J. Phys. Chem. B* **105**, 15, 2971 (2001).
- [11] S.P. Solodovnikov, S.F. Lebedkin. *Russ. Chem. Bull.* **52**, 5, 1111 (2003).
- [12] В.Н. Безмельницын, А.Б. Елецкий, М.В. Окунь. *УФН* **168**, 1195 (1998).
- [13] J. Gregory. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **147**, 109 (2009).
- [14] D.A. Olyanich, V.V. Mararov, T.V. Utas, A.V. Zotov, A.A. Saranin. *Surf. Sci.* **653**, 138 (2016).
- [15] V.D. Pham, V. Repain, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, S. Rousset, S. Campidelli, J.S. Lauret, C. Voisin, M. Terrones, M.C. dos Santos, J. Lagoute. *J. Phys. Chem. C* **121**, 43, 24264 (2017).
- [16] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Д.Н. Федутин. *ЖТФ* **79**, 11, 134 (2009).
- [17] И.Е. Кареев, В.М. Некрасов, В.П. Бубнов. *ЖТФ* **85**, 1, 104 (2015).
- [18] И.Е. Кареев, В.М. Некрасов, А.Е. Дутлов, В.М. Мартыненко, В.П. Бубнов, Е. Laukhina, J. Veciana, C. Rovira. *ЖФХ* **91**, 3, 492 (2017).
- [19] K. Akiyama, K. Sueki, T. Kodama, K. Kikuchi, I. Ikemoto, M. Katada, H. Nakahara. *J. Phys. Chem. A* **104**, 31, 7224 (2000).
- [20] В.И. Ролдугин. *Успехи химии* **72**, 11, 1027 (2003).
- [21] C.M. Sorensen. *Aerosol Sci. Technol.* **35**, 2, 648 (2001).
- [22] Q. Ying, J. Marecek, B. Chu. *J. Chem. Phys.* **101**, 4, 2665 (1994).
- [23] C. Du, K. Jin, X. Liu. *J. Mater. Sci.* **55**, 12980 (2020).
- [24] Н.П. Евлампиева, С.К. Филипов, Т.С. Дмитриева, И.И. Зайцева, Е.Ю. Меленевская, О.В. Назарова, Е.И. Рюмцев. *Высоком. соед. А* **49**, 6, 977 (2007).
- [25] A. Taninaka, T. Ochiai, K. Kanazawa, O. Takeuchi, H. Shigekawa. *Appl. Phys. Express* **8**, 12, 125503 (2015).
- [26] V. Stadnichuk, A. Bodrova, N. Brilliantov. *Int. J. Mod. Phys. B* **29**, 29, 1550208 (2015).

Редактор Ю.Э. Кумаев