

УДК 544.77:541.18

МОНИТОРИНГ КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

© 2024 г. Э. К. Алиджанов*, С. Н. Летута, Ю. Д. Лантух, Д. А. Раздобреев

Оренбургский государственный университет, 460018, Оренбург, Россия,

**e-mail: ekaalid@yandex.ru*

Поступила в редакцию 29.04.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 10.07.2024 г.

Обсуждается оригинальная методика исследования кинетики агрегации коллоидных растворов, основанная на совместном применении методов динамического и статического светорассеяния. Теоретическое обоснование предлагаемой методики проводится на основе концепции фрактальной размерности и масштабирования. Ее экспериментальная реализация осуществляется на примере процесса агрегации коллоидного раствора золота, инициированного изменением ионной силы раствора. По угловым и кинетическим зависимостям статического светорассеяния (СРС) определяется фрактальная размерность кластеров Au. Гидродинамические радиусы кластеров определяются методом динамического рассеяния света (ДРС). На основе экспериментальных результатов и сформированной модельной зависимости интенсивности светорассеяния от размеров кластеров осуществляется построение кинетической зависимости концентрации кластеров Au и проводится оценка скорости их агрегации. Предлагаемая методика может быть применена для изучения кинетики агрегации фрактальных кластеров в различных коллоидных системах.

Ключевые слова: статическое и динамическое рассеяние света, коллоидное золото, кинетика агрегации, фрактальная размерность

ВВЕДЕНИЕ

Практический интерес к процессам в коллоидных растворах обусловлен их широким применением в различных отраслях производства, включая фармацевтику, пищевую промышленность, производство керамических и полимерных материалов, изготовление аэрозолей и красок [1]. Результаты теоретических исследований коллоидных систем востребованы в качестве модельных систем при изучении сложных межчастичных и фазовых взаимодействий, фазовых переходов [2]. Агрегация – одно из наиболее интересных и важных явлений, которое имеет место в коллоидных суспензиях. Большое внимание исследователи уделяют как экспериментальному изучению основных особенностей процессов агрегации, так и их компьютерному моделированию [3, 4].

Подход к описанию геометрии кластеров, образующихся в процессе агрегации, в пределах определенных масштабов, был существенно упрощен с введением понятия фрактальной размерности [5]. Фрактальное масштабирование позволяет соотнести массу кластера с его характерным размером по параметру фрактальной размерности – D_f . Известны примеры применения концепции масштабирования и фрактальной размерности для описания результатов экспериментальных исследований коллоидных систем [6, 7, 8].

Подробное описание различных методов исследования коллоидных систем, основанных на рассеянии света, приведено в работе [9]. Методика измерения скорости коагуляции коллоидных частиц с форм-фактором отличным от единицы $P_{\Theta} \neq 1$, реализуемая путем совместного применения методов ДРС и СРС с использованием теории Рэлея-Ганса-Дебая (РГД), описана в [10].

В литературе, посвященной вопросам рассеяния света, в основном, обсуждаются модельные представления, касающиеся характеристик интенсивности рассеяния света одиночными частицами (кластерами). Практика показывает, что интенсивность светорассеяния коллоидной системой при агрегации может быстро нарастать с выходом

на плато, медленно меняться в течение всего процесса агрегации, не претерпевать изменений или убывать [11].

В настоящей работе рассмотрены некоторые возможные пути эволюции интенсивности светорассеяния коллоидным раствором в процессе его агрегации с использованием известной концепции фрактальной размерности и масштабирования [12]. На основе сформулированных модельных представлений предлагается оригинальная методика изучения процессов агрегации фрактальных кластерных систем, состоящих из элементарных рассеивателей, размер которых ($a \ll \lambda$) много меньше длины волны зондирующего излучения (молекулы, атомы, наночастицы), а форм-фактор $P_{\Theta}=1$. Методика основана на совместном применении методов ДРС и СРС. Экспериментальная реализация предлагаемой методики проведена на водном растворе коллоидного золота.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ

Рассмотрим некоторые аспекты теории рассеяния света на фрактальных кластерах согласно [12]. Фрактальная размерность кластера D_f связывает количество мономеров N (элементарных рассеивателей) в кластере с его размером следующим образом:

$$N = k_0 \left(\frac{R}{a} \right)^{D_f}, \quad (1)$$

где R – радиус кластера, a – радиус элементарных рассеивателей, k_0 – префактор, который близок к единице (1.2–1.3) [13].

Важной характеристикой рассеяния света частицами является вектор рассеяния \mathbf{q} , который представляет собой разность между волновыми векторами падающей и рассеянной волны (рис. 1).

Рис. 1. Диаграмма, иллюстрирующая рассеяние света рассеивающим центром в направлении детектора с волновым вектором k_s под углом Θ . Первичная световая волна с волновым вектором k_i распространяется слева. Волновой вектор рассеяния $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s = 4\pi n \sin(\Theta/2) / \lambda$ (n – коэффициент преломления среды).

Первичная световая волна с волновым вектором k_i ($k_i = 2\pi n / \lambda$) распространяется слева. Волновой вектор рассеяния $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ представляет собой разность между волновыми векторами падающей и рассеянной волны. При этом амплитуда падающей волны:

$$E_i(\vec{r}) \propto e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \quad (2)$$

На детектор, положение которого задаётся радиус-вектором \vec{R} , падает волна $E_s(\vec{R}) \propto E(\vec{r}) e^{i\vec{k}_s \cdot (\vec{R} - \vec{r})}$. Используя выражение для первичной волны, последнее выражение можно представить в виде:

$$E_s(\vec{R}) \propto e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{R}} \quad (3)$$

Отсюда следует, что амплитуда волны, рассеянной в направлении детектора, может быть представлена в виде $E_s \propto e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$, и характеризуется волновым вектором рассеяния $q = 4\pi n \lambda^{-1} \sin(\Theta/2)$, где n – коэффициент преломления среды.

Следовательно, поле световой волны, рассеянной в направлении детектора, имеет вид:

$$E_{\text{scat}} \propto e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (4)$$

Если рассеяние происходит от совокупности N рассеивающих центров, то интегральная интенсивность сигнала светорассеяния имеет следующий вид:

$$I_q \propto \sum_j^N \sum_i^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}, \quad (5)$$

где вектора r_i и r_j задают позиции одиночных рассеивающих центров. Из (4) следует, что если рассеивающие центры располагаются на расстоянии порядка q^{-1} , то разность фаз вторичных волн будет, по существу, одинаковой и они будут складываться конструктивно (интерферировать с усилением). При этом интенсивность рассеяния пропорциональна N^2 :

$$I(q) \propto N^2 \quad (6)$$

Если N рассеивающих центров разделены расстояниями большими чем q^{-1} , фазы рассеянных волн будут случайными. Вторичные волны будут складываться случайным образом, и общая интенсивность сигнала рассеяния пропорциональна N :

$$I(q) \propto N \quad (7)$$

Выражение (6) соответствует случаю малых кластеров, радиус которых меньше или равен обратной величине вектора рассеяния $R < q^{-1}$.

В случае кластеров больших размеров $R > q^{-1}$ интенсивность рассеянного света:

$$I(q) \propto n_q N_q^2, \quad (8)$$

где N_q – количество мономеров в q^{-1} области, а n_q – количество q^{-1} областей, содержащихся в кластере. Используя соотношение (1), последнее выражение можно преобразовать следующим образом [12]:

$$I(q) \propto n_q N_q^2 = \left(\frac{R}{q^{-1}} \right)^{D_f} \left(\frac{N}{\left(\frac{R}{q^{-1}} \right)^{D_f}} \right)^2 \rightarrow I(q) \propto N^2 (qR)^{-D_f} \quad (9)$$

Сомножитель $(qR)^{-D_f}$ в (9) принято называть структурным фактором $S(q)$ (с точностью до постоянного множителя), который описывает угловую зависимость интенсивности светорассеяния кластером.

Покажем, как изложенные выше закономерности светорассеяния фрактальными кластерами можно использовать для исследования кинетики агрегации коллоидных растворов.

Будем учитывать следующие ограничения:

- кластеры формируются из мономеров, размер которых много меньше длины волны зондирующего света;
- коллоидный раствор преимущественно монодисперсный (в рамках концепции фрактальной размерности рассмотрение агрегации полидисперсных систем также возможно [12], но процедура расчетов существенно усложняется);
- используется приближение однократного рассеяния (коллоидный раствор имеет малую концентрацию).

Предположим, что на начальном этапе коллоидный раствор малой концентрации C_M , состоит преимущественно из мономеров (наночастиц, молекул) радиуса a . Интенсивность светорассеяния такой системой будет иметь вид:

$$I(qa) \propto C_M, \quad (10)$$

где C_M – концентрация мономеров. Если в процессе агрегации из мономеров формируется система кластеров малого радиуса $R_k < q^{-1}$ с фрактальной размерностью D_f , интенсивность рассеяния изменится следующим образом:

$$I(qR) \propto N_M^2 C_K \quad (11)$$

$$\text{или } I(qR) \propto (R_k / a)^{2D_f} \frac{C_M}{(R_k / a)^{D_f}} = C_M (R_k / a)^{D_f}, \quad (12)$$

где N_M – количество мономеров в кластере, C_K – концентрация кластеров. Переход от (11) к (12) осуществлен с использованием концепции фрактальной размерности (1).

Согласно (12) интенсивность светорассеяния коллоидным раствором, при формировании малых кластеров, растет с увеличением размера кластера – $I(qR) \sim R^{D_f}$, при постоянной величине его массовой концентрации.

Если в процессе агрегации из мономеров формируется система кластеров большого радиуса ($q^{-1} < R$) изменение интенсивности светорассеяния раствором можно представить следующим выражением:

$$I(qR) \propto \frac{C_M}{\left(\frac{R_k}{a}\right)^{D_f}} \left(\frac{R_k}{a}\right)^{2D_f} (qR_k)^{-D_f} = C_M \left(\frac{R_k}{a}\right)^{D_f} (qR_k)^{-D_f} = C_M \frac{1}{(aq)^{D_f}} = const \quad (13)$$

Согласно (13) при формировании больших кластеров имеет место усиление сигнала светорассеяния в $(aq)^{-D_f}$ раз по отношению к исходному сигналу светорассеяния раствора в мономерной форме. При этом интенсивность светорассеяния раствора не зависит от радиуса сформированных кластеров.

В рамках изложенных модельных представлений кинетику изменения концентрации кластеров в коллоидном растворе можно построить, исходя из величины начальной концентрации мономеров в исходном растворе, зависимости изменения радиусов кластеров $R_k(t)$ от времени и интенсивности светорассеяния $I(qR)$.

Для случая формирования системы малых кластеров $R_k < q^{-1}$ кинетика их концентрации определяется следующим образом:

$$C_k(t) = \frac{C_M}{\left(\frac{R_k(t)}{a}\right)^{D_f}} \quad (14)$$

Фрактальную размерность мелких кластеров можно оценить, исходя из величины изменения интенсивности светорассеяния при переходе от системы мономеров к системе кластеров радиуса $R = q^{-1}$:

$$\frac{I(qa)}{I(qR)} \approx \frac{C_M}{C_M \left(\frac{R_k}{a}\right)^{D_f}} = \frac{1}{\left(\frac{q^{-1}}{a}\right)^{D_f}} \rightarrow D_f \approx \frac{\log \frac{I(qR)}{I(qa)}}{\log \left(\frac{q^{-1}}{a}\right)} \quad (15)$$

Для точного определения фрактальной размерности следует учесть префактор k_0 подстановка которого в формулу (15) уменьшает значение D_f . С другой стороны

асимметрия в распределении коллоидных частиц по размерам (обычно описывается распределением Пуассона) со смещением в сторону больших размеров приводит к обратному эффекту (уменьшению усиления сигнала светорассеяния при достижении $R=q^{-1}$ по отношению к истинному). Поскольку точное значение k_0 неизвестно можно положить, что выражение (15) дает оценку величины фрактальной размерности, а не ее точное значение.

При формировании системы крупных кластеров $R_k > q^{-1}$ интенсивность светорассеяния выходит на плато, а кинетика их концентрации определяется соотношением (14). Фрактальная размерность крупных кластеров может быть определена согласно (9) по результатам измерения угловой зависимости интенсивности светорассеяния, представленным в логарифмическом масштабе:

$$\log I(q) = \text{const} + (-D_f) \log(q) \quad (16)$$

Применимость описанного подхода к изучению кинетики агрегации коллоидных систем проиллюстрируем на примере водного монодисперсного раствора наночастиц коллоидного золота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ

Коллоидный раствор золота был получен цитратным методом путём восстановления из HAuCl_4 [14]. Исследованиям растворов коллоидного золота посвящено большое количество публикаций [15]. Цитратным методом получают компактные коллоидные частицы размером 15–30 нм.

Исследовалась агрегация водного раствора наночастиц золота (*НЧЗ*) после добавления в него соляной кислоты в качестве коагулянта. Методом ДРС изучалась зависимость распределения кластеров *НЧЗ* по гидродинамическим радиусам в процессе их агрегации. Измерения проводились на приборе Photocor Compact-Z при угле рассеяния

90°. В качестве источника излучения использовался полупроводниковый лазер $\lambda=654$ нм.

На этом же приборе исследована кинетика изменения интенсивности светорассеяния.

Методом многоугольного (40°–130°) статического светорассеяния, реализованном на лабораторной установке собственной конструкции с использованием гелий-неонового лазера ($\lambda=632$ нм) и ФЭУ-68 в комплексе с интерференционным фильтром, определялась фрактальная размерность кластеров $HЧЗ - D_f$.

Дополнительно измерялись спектры электронного поглощения исследуемого коллоидного раствора на спектрофлуориметре СМ 2300.

Исходный коллоидный раствор золота предварительно фильтровался через фильтр «Владипор» с порами 200 нм. Затем 2 миллилитра раствора помещалась в вialу диаметром 10 миллиметров. Включалась магнитная мешалка, которой опционально оснащено кюветное отделение измерительного прибора. Скорость мешалки оптимизировалась так, чтобы не создавать помех при проведении измерений. На начальном этапе методом ДСР измерялось распределение $HЧЗ$ по радиусам в исходном растворе. Полученная гистограмма представлена на рис. 2 под индексом 1.

Рис. 2. 1 – гистограмма распределения $HЧЗ$ по радиусам в исходном растворе ($\langle R \rangle = 17$ нм); 2 – гистограмма распределения кластеров коллоидного золота по гидродинамическим радиусам на конечном этапе агрегации ($\langle R \rangle = 500$ нм).

Затем в вialу добавляли 15 микролитров соляной кислоты в качестве коагулянта. Процедуру ДКС измерений начинали через 2–5 секунд необходимых для приведения прибора в рабочее состояние. Каждое измерение гистограммы распределения кластеров $HЧЗ$ по радиусам занимало 10–20 секунд. За время процесса агрегации таких гистограмм было построено более 20. На рис. 2 под индексом 2 представлена гистограмма,

полученная на конечном этапе агрегации. Промежуточные гистограммы не приводятся, чтобы не загромождать рисунок.

По положению максимумов на гистограммах распределения кластеров *НЧЗ* по гидродинамическим радиусам, измеренных на различных этапах агрегации, была построена кинетическая кривая изменения радиусов *НЧЗ* кластеров (рис. 3).

Рис. 3 Кинетика изменения гидродинамического радиуса кластеров золота в процессе их агрегации после добавления в коллоидный раствор коагулянта.

Полученная кинетическая кривая хорошо аппроксимируется степенной зависимостью $R \sim t^{z/Df}$ (где z – динамический показатель), что соответствует модели агрегации ограниченной диффузией [16]. При этом в [16] показано, что в чистом виде быстрой коагуляции коллоидного золота не удастся достичь даже при максимально больших (0,5 М) концентрациях коагулянта.

В серии полученных гистограмм распределения кластеров *НЧЗ* по радиусам наблюдается относительно небольшой разброс (10–15%) по размерам, что позволяет сделать допущение о сохранении относительной монодисперсности коллоидного раствора в процессе его агрегации.

На рис. 4 приведена кинетика изменения нормированной интенсивности светорассеяния $I(q, t)$ коллоидного раствора *НЧЗ* в процессе его агрегации. Из приведенного графика видно, что на начальном этапе агрегации имеет место резкое усиление сигнала светорассеяния более чем в 6 раз. В дальнейшем интенсивность светорассеяния остается постоянной на протяжении всего процесса агрегации.

Рис. 4. Кинетика изменения нормированной интенсивности светорассеяния раствора коллоидного золота $I(q, t)$ после добавления коагулянта.

Полученный результат подтверждает справедливость выражений (12) и (13). Усиление сигнала светорассеяния в процессе агрегации происходит до момента достижения радиусов кластеров $НЧЗ$ масштаба $R=q^{-1}$. В дальнейшем, при формировании более крупных кластеров, интенсивность светорассеяния, согласно (13), должна оставаться неизменной. Для наших условий эксперимента $q^{-1} = (4\pi n \sin(\Theta / 2) / \lambda)^{-1} \approx 54$ нм. Согласно (13) по усилению сигнала светорассеяния можно провести оценку фрактальной размерности кластеров $НЧЗ$:

$$D_f \approx \frac{\log 6.3}{\log \left(\frac{54}{17} \right)} \approx 1.6 \quad (17)$$

Следует отметить, что полученная ступенчатая форма кинетической кривой изменения интенсивности светорассеяния коллоидного раствора $НЧЗ$ характерна для процесса агрегации, при котором коагулируют одновременно все мономеры. В работах [17, 18] описан процесс агрегации коллоидного раствора простых и эндоэдральных фуллеренов, при котором происходит постепенное увеличение доли мономеров, переходящих во фрактальную кластерную форму, что обуславливает постоянный медленный рост интенсивности светорассеяния при формировании крупных $R \gg q^{-1}$ кластеров.

На рис. 5 приведены спектры электронного поглощения раствора коллоидного золота на начальном (кривая 1) и конечном (кривая 2) этапах агрегации. На кривой 1 присутствует пик плазмонного поглощения на 525 нм, что соответствует сферической симметрии $НЧЗ$ [19]. После их агрегации коэффициент поглощения уменьшается в 5 раз и

появляется дополнительный пик на длине волны 703 нм, что соответствует формированию кластеров с протяженной геометрией [19].

Рис. 5. Спектры электронного поглощения раствора коллоидного золота, измеренные на начальном (1) и конечном (2) этапах агрегации. Кривая (2) приведена в пятикратном увеличении.

Согласно литературным данным, коэффициент молярной экстинкции раствора *НЧЗ* размером 20-30 нм на длине волны 506 нм составляет $\epsilon=3 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [20]. Исходя из спектра электронного поглощения исходного раствора коллоидного золота (рисунок 4 кривая 1) и значения коэффициента молярной экстинкции выполнена оценка концентрации *НЧЗ* в исходном коллоидном растворе – $C_k=8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 6 представлена угловая зависимость интенсивности светорассеяния коллоидным раствором золота, полученная на конечном этапе его агрегации ($R_k \approx 500 \text{ нм}$). Согласно (16), для крупных кластеров ($R \gg \lambda^{-1}$), тангенс угла наклона линейной аппроксимации экспериментальных данных $I(q)$ (рис. 6) определяет значение их фрактальной размерности $D_f=1.6$. Можно сделать вывод, что фрактальная размерность кластеров в процессе агрегации *НЧЗ* не изменяется и составляет $D_f=1.6$.

Рис. 6. Угловая зависимость интенсивности светорассеяния коллоидного раствора золота после его агрегации $R_k \approx 500 \text{ нм}$. Тангенс угла наклона линейной аппроксимации графика соответствует фрактальной размерности кластеров $D_f=1.6$.

На рис. 7 (кривая 1) представлен график зависимости концентрации кластеров *НЧЗ* от времени. Построение кинетической кривой $N_k(t)$ проводили согласно (14), исходя из

экспериментальных данных о временной эволюции гидродинамических радиусов кластеров ($R_k(t)$ - рисунок 3) и величины их фрактальной размерности.

Кинетику агрегации коллоидных растворов обычно описывают с помощью кинетического уравнения Смолуховского [21]:

$$\frac{dN_n}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=n} k_{ij} N_i N_j - N_n \sum_{i=1}^{\infty} k_{in} N_i \quad (18)$$

Первое слагаемое (18) описывает образование n -мера в результате бинарных столкновений i -мера и $(n-i)$ -мера. Второй представляет собой истощение n -мера из-за случайных столкновений с другими кластерами.

На ранней стадии агрегации, когда коллоидная система представлена в основном мономерами, следует учитывать только второе слагаемое в (16). В этом случае истощение мономеров $HЧЗ$ можно описать следующим выражением [9]:

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_{11} N_1^2 \quad (19)$$

Для случая необратимой агрегации вторым слагаемым в (18) можно пренебречь.

Смолуховским показано [9], что в случае, когда скорость агрегации является константой, кинетику процесса на начальной стадии можно описать следующим образом:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_a N_t^2 \quad (20)$$

здесь N_t относится к полному числу частиц со средним радиусом R в диапазоне ΔR .

Решение (18) дает следующее выражение [9]:

$$\frac{1}{N_k(t)} = \frac{1}{N_{k0}} + k_a t \quad (21)$$

Для определения константы скорости агрегации, согласно (21), построен график зависимости обратной концентрации кластеров $HЧЗ-1/N_k(t)$ от времени, который представлен на рис. 7 кривой 2.

Рис. 7. Кинетическая зависимость прямой (1) и обратной (2) концентрации кластеров *НЧЗ* в растворе в процессе их агрегации. Тангенсы угла наклона линий аппроксимации (пунктирные линии) начальной и конечной части графика обратной кинетической зависимости дают значения констант скорости агрегации:

$$k_1=2.8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}, k_2=1.9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Из рисунка видно, что график зависимости обратной концентрации кластеров *НЧЗ* $1/N_k$ от времени может быть аппроксимирован линейными функциями на начальном и конечном участках (рис. 7 – пунктирные линии). По-видимому, выражение (21) может быть использовано также для описания агрегации на ее конечном этапе. При этом тангенсы углов наклона линий аппроксимации дают следующие значения:

$$k_1=2.8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}; k_2=1.9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Полученные значения константы скорости агрегации на несколько порядков меньше значения константы скорости быстрой агрегации по Смолуховскому ($k_b \approx 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), что соответствует коэффициенту стабильности $W=k_b/k_a \approx 10^3$. Этот результат коррелирует с результатами работы [22] где показано, что на различных стадиях агрегации коллоидного золота коэффициент стабильности, в зависимости от условий эксперимента, может варьироваться от 10^2 до 10^7 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена методика исследования кинетики агрегации фрактальных кластеров, сформированных из мелких элементарных рассеивателей, основанная на совместном применении методов динамического и статического светорассеяния. Работоспособность предлагаемого метода продемонстрирована на примере изучения кинетики агрегации водного раствора

коллоидного золота. Методом динамического светорассеяния изучена кинетика эволюции распределения кластеров *НЧЗ* по их гидродинамическим радиусам в процессе агрегации. На основе результатов измерений угловых и кинетических зависимостей статического светорассеяния определена фрактальная размерность кластеров золота на начальном и конечном этапах их агрегации.

Экспериментальные результаты, полученные методом СРС и ДРС, хорошо коррелируют со сформированными модельными представлениями о характере изменения интенсивности светорассеяния в процессе агрегации коллоидной системы.

По полученным экспериментальным данным, на основе концепции фрактальной размерности и масштабирования рассеивающих агрегатов, построена кинетическая зависимость концентрации кластеров *НЧЗ* в процессе их агрегации. Сделаны оценки констант скорости агрегации исследуемого коллоидного раствора на начальном и конечном этапах этого процесса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) - Проект № FSGU-2023-0003. Тема исследования «Альтернативные физико-химические методы инактивации патогенных микроорганизмов».

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Russel W.B, Saville D.A.S., Schowalter W.R., Colloidal Dispersions:Cambridge Univ. Press, London, 1991.
2. W. Hess, R. Klein. Generalized hydrodynamics of systems of Brownian particles // Adv. Phys. 1983. V. 32. P. 173–283.
<https://doi.org/10.1080/00018738300101551>
3. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., Ball R.C., Klein R., Meakin P. Universal reaction-limited colloid aggregation. //Phys. Rev. A. 1990. V. 41. P. 2005–2020.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.41.2005>
4. Huang Z., Zhang Q., Whatmore R.W. Studies of lead zirconate titanate sol aging Part II: Particle growth mechanisms and kinetics// J. Sol–Gel Sci. Technol. 2002. V.24. P. 49–55.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1015161532663>
5. Ролдугин В.И. Свойства фрактальных дисперсионных систем. // Успехи химии 2003, Т. 72. № 11. С. 1027-1054.
<https://doi.org/10.1070/RC2003v072n11ABEH000829>
6. Carpineti M., Giglio M. Spinodal-type dynamics in fractal aggregation of colloidal clusters// Phys. Rev. Lett. 1992. V.68. P. 3327–3330.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.3327>
7. Carpineti M., Giglio M., Degiorgio V. Correlation and anticorrelation of fractal aggregates. A model for spinodal-type- aggregation // Nuovo Cimento D. 1994. V. 16 P. 1243–1246.
<https://doi.org/10.1007/BF02458807>
8. Axford S.D.T. Aggregation of colloidal silica: Reaction-limited kernel, stability ratio and distribution moments //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 303–311.
<https://doi.org/10.1039/A606195H>

9. John Gregory. Monitoring particle aggregation processes // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. V. 147–148. P. 109–123.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.003>
10. Holthoff H., Egelhaaf S. U., Borkovec M. Schurtenberger P. and Sticher H. Coagulation rate measurements of colloidal particles by simultaneous static and dynamic light scattering // *Langmuir*, 1996. V. 12. №. 23. P. 5541–5549.
<https://doi.org/10.1021/la960326e>
11. Gregor Trefalt, Istvan Szilagy, Michal Borkovec. Probing colloidal particle aggregation by light scattering // *Polymers, Colloids and Interfaces, Chimia*, 2013. V.67. P. 772–776.
<http://dx.doi.org/10.2533/chimia.2013.772>
12. Sorensen C.M., Light scattering by fractal aggregates: A Review // *Aerosol Science & Technology*. 2001. V. 35:2. P. 648-687.
<http://dx.doi.org/10.1080/02786820117868>
13. Sorensen C.M. and Gregory C. R. The prefactor of fractal aggregates // *Journal of Colloid and Interface Science* 1997. V. 186. P. 447–452.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4664>
14. John Turkevich, Peter Cooper Stevenson, James Hillier. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discussions of the Faraday Society*, 1951. V. 11. P. 55-75.
15. Krishnendu Saha, Sarit S. Agasti, Chaekyu Kim, Xiaoning Li, and Vincent M. Rotello. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing // *Chem. Rev.* 2012. V. 112, N.5. P. 2739–2779.
<https://doi.org/10.1021/cr2001178>

16. Olivier B.J. and Sorensen C. M. Variable aggregation rates in colloidal gold: Kernel homogeneity dependence on aggregant concentration // *Physical Review A*. 1990. V.41. N. 4, P. 2093-20100.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.41.2093>
17. Qicong Ying, James Marecek, Benjamin Chu. Slow aggregation of buckminsterfullerene (C60) in benzene solution // *Chemical Physics Letters* 219 (1994) 214-218.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)87047-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)87047-0)
18. Э.К. Алиджанов, И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, А.И. Котов, С.Н. Летуца, Ю.Д. Лантух, Д.А. Раздобреев. Кинетика самосборки кластеров эндоэдральных металлофуллеренов в полярном растворителе // *Физика твердого тела*. 2023., Т. 65, №. 9, С.1618-1625.
<https://doi.org/10.21883/ftt.2023.09.56261.112>
19. Sakineh Alizadeh, Zahra Nazari. A Review on gold nanoparticles aggregation and its applications // *Journal of Chemical Reviews*. 2020. V. 2, Issue 4. P. 228-242.
<https://doi.org/10.22034/jcr.2020.108561>
20. Xiong Liu, Mark Atwater, Jinhai Wang, Qun Huo. Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligand // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2007. V.58. P. 3–7.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.08.005>
21. R. Hidalgo-Alvarez a, Martln A., Fernandez A., Bastos D., Martinez F., de las Nieves F.J. Electrokinetic properties, colloidal stability and aggregation kinetics of polymer colloids // *Advances in Colloid and Interface Science*, 1996. V. 67. P. 1-118.
<https://doi.org/10.1016/0001-8686%2896%2900297-7>
22. Taehoon Kim, Chang-Ha Lee, Sang-Woo Joo, Kangtaek Lee. Kinetics of gold nanoparticle aggregation: Experiments and modeling // *Journal of Colloid and Interface Science* 2008. V. 318. P. 238–243.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.10.029>

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Диаграмма, иллюстрирующая рассеяние света рассеивающим центром в направлении детектора с волновым вектором \vec{k}_s под углом Θ . Первичная световая волна с волновым вектором \vec{k}_i распространяется слева (I_0). Волновой вектор рассеяния $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s = 4\pi n \sin(\Theta/2) / \lambda$ (n – коэффициент преломления среды).

Рис. 2. 1 – гистограмма распределения *НЧЗ* по радиусам в исходном растворе ($\langle R \rangle = 17$ нм); 2 – гистограмма распределения кластеров коллоидного золота по гидродинамическим радиусам на конечном этапе агрегации ($\langle R \rangle = 500$ нм).

Рис. 3. Кинетика изменения гидродинамических радиусов кластеров золота в процессе их агрегации после добавления в коллоидный раствор коагулянта.

Рис. 4. Кинетика изменения интенсивности светорассеяния коллоидного раствора золота после добавления коагулянта.

Рис. 5. Спектры оптической плотности раствора коллоидного золота, измеренные на начальном (1) и конечном (2) этапах агрегации. Кривая (2) приведена в пятикратном увеличении.

Рис. 6. Угловая зависимость интенсивности светорассеяния коллоидного раствора золота после его агрегации $R_k \approx 500$ нм. Тангенс угла наклона линейной аппроксимации графика соответствует фрактальной размерности кластеров $D_f = 1.6$.

Рис. 7. Кинетическая зависимость прямой (1) и обратной (2) концентрации кластеров *НЧЗ* в растворе в процессе их агрегации. Тангенсы угла наклона линий аппроксимации (пунктирные линии) начальной и конечной части графика обратной кинетической зависимости дают значения констант скорости агрегации:

$$k_1 = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}, k_2 = 1.9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

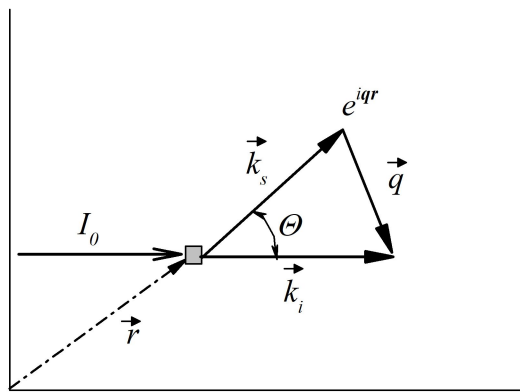


Рисунок 1. Алиджанов

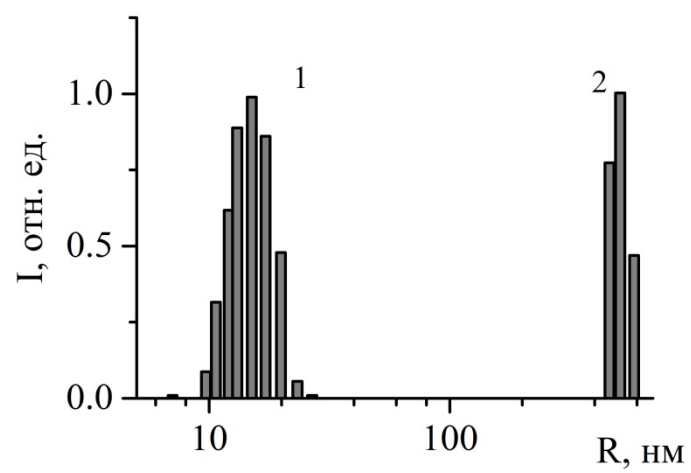


Рисунок 2. Алиджанов

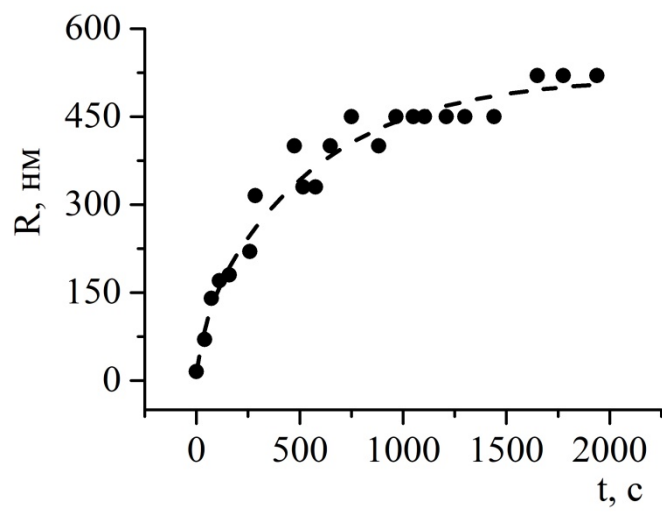


Рисунок 3. Алиджанов

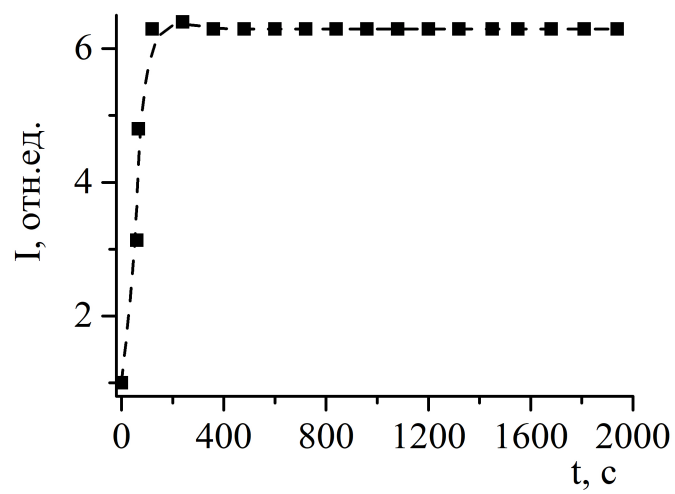


Рисунок 4. Алиджанов

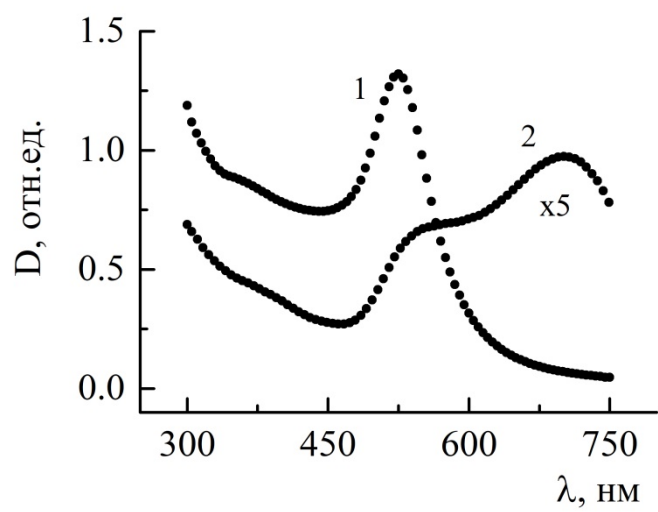


Рисунок 5. Алиджанов

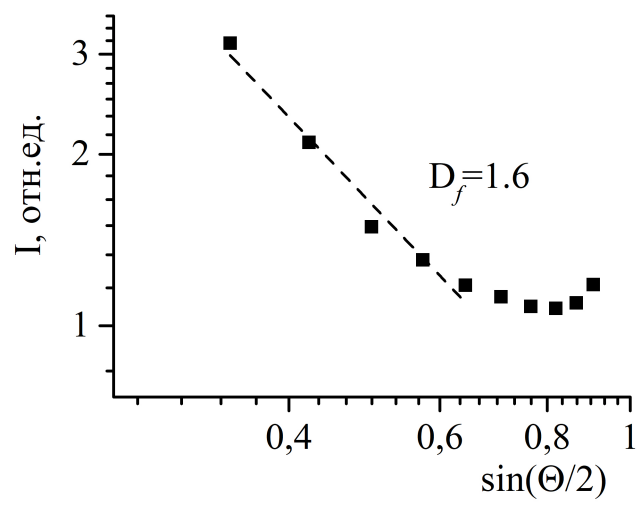


Рисунок 6. Алиджанов

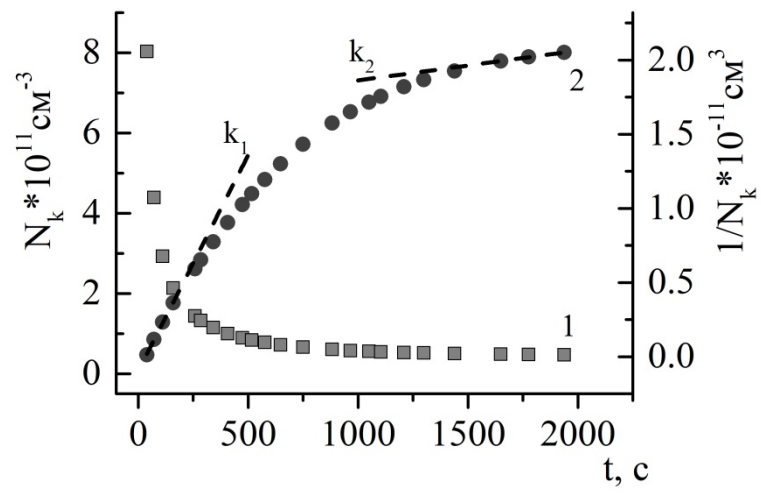


Рисунок 7. Алиджанов