

16,13

Магнитная диагностика алмазной наночастицы с поверхностью, модифицированной ионами гадолиния

© В.Ю. Осипов¹, А.Е. Алексенский¹, К. Takai², А.Я. Вуль¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Hosei University, Kajino, Koganei, Tokyo, Japan

E-mail: osipov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 апреля 2015 г.)

Осуществлена модификация поверхности алмазной наночастицы трехвалентными ионами гадолиния путем ионного обмена с протонами карбоксильных групп при реакции гидрозоль наноалмазов с водным раствором нитрата гадолиния. Результаты исследования методами электронного парамагнитного резонанса и статической магнитометрии при низких температурах подтвердили присоединение ионов гадолиния к поверхности алмазной частицы размером ~ 5 nm и позволили предложить пространственную модель расположения ионов, при которой ион удален от поверхности не более чем на 0.4 nm.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00795 “Синтез оптически активных материалов на основе наноалмазов, модифицированных ионами $3d-4f$ элементов”).

1. Введение

Создание многофункциональных наноматериалов, пригодных для применения в качестве средств доставки лекарственных препаратов и биомаркеров, привлекает в последнее десятилетие все большее внимание. Особое место среди таких материалов занимают углеродные структуры, и, в первую очередь, углеродные нанотрубки [1] и алмазные наночастицы, что связано с их химической стабильностью и инертностью, отсутствием токсичности, возможностью создавать в них люминесцентные центры [2].

При этом большое практическое значение приобретают так называемые детонационные наноалмазы (ДНА), получаемые в результате детонации взрывчатых веществ в условиях отрицательного кислородного баланса, и производимые в малотоннажных количествах в ряде индустриально-развитых стран [3,4].

Частицы ДНА являются уникальной платформой, имеющей на своей поверхности большое количество гидроксильных ($-OH$) и карбоксильных ($-COOH$) групп, которые могут химически связывать лекарственные молекулы, другие многоатомные функциональные группы, включая так называемые гиперветвистые, и многозарядные ионы. В работах [5,6] в результате исследования спектров инфракрасного поглощения, электронного парамагнитного резонанса и теоретических расчетов методом функционала плотности была впервые предложена модель пространственного расположения двухзарядных ионов меди, химически связанных с поверхностью частицы ДНА. Было показано, что легирование поверхности ДНА ионами меди удается осуществить до концентрации 2.5 wt.%, и ионы располагаются на расстоянии 0.22–0.38 nm от поверхности алмазной частицы.

Формирование комплексов частиц ДНА с ионами $3d-4f$ -переходных металлов позволяет расширить

функциональные возможности алмазных наночастиц и создать гибридные (люминесцентные и магнитные) маркеры за счет использования внутрицентровых оптических излучательных переходов и больших магнитных моментов ионов. Такие маркеры, в частности, могут быть использованы для магнитно-резонансной томографии (МРТ).

Одним из перспективных в этом отношении и традиционно используемых в МРТ ионном является трехзарядный ион гадолиния (Gd^{+3}). Ион гадолиния с магнитным моментом $\sim 7\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора) является широко распространенным магнито-контрастным агентом, сильно уменьшающим времена релаксации сигналов ядерного магнитного резонанса протонов (1H) молекул, оказавшихся вблизи него. О создании комплекса ДНА– Gd^{+3} в качестве маркера для МРТ впервые сообщалось в работе [7], однако сколько-нибудь подробное изучение магнитных свойств комплекса и экспериментальные доказательства химической связи ионов гадолиния с поверхностью наночастицы ДНА не приводились.

Для создания комплекса в [7] использовались частицы ДНА размером 5 nm, полученные путем механической дезагрегации порошка промышленных ДНА в результате размола микрошарами из оксида циркония [8]. Как было показано нами ранее [9], такой метод связан с неизбежным процессом загрязнения и графитизации поверхности алмазной наночастицы. Альтернативным методом, приводящим к получения стабильных гидрозольей частиц ДНА размером 4–5 nm, является термический отжиг ДНА в различных атмосферах, в том числе в кислородсодержащей и в водороде [9,10].

В настоящей работе мы демонстрируем возможность модификации поверхности одиночных изолированных частиц ДНА размером 4–5 nm трехзарядными ионами гадолиния и подтверждаем химическое присоединение

ионов к поверхности методами статической магнитометрии при низких температурах и электронного парамагнитного резонанса.

2. Образцы и методика эксперимента

Поверхностная модификация частиц ДНА ионами гадолиния производилась следующим образом. В качестве исходного материала использовалась стабильная водная суспензия ДНА, полученная разработанным нами ранее методом [9]. Средний размер частиц в суспензии, определенный методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью спектрометра Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd, UK) составлял 5 nm. Анализ данных ДРС проводился в стандартном приближении гидродинамического радиуса частиц сферической формы. Ширина функции распределения числа частиц по размерам на полувысоте составляла ~ 1.5 nm. Величина рН и электрокинетический потенциал водной суспензии частиц ДНА составляли 7.1 и -48.5 mV соответственно. Близость найденного среднего размера частиц в водной суспензии к среднему размеру кристаллического зерна¹ ДНА (4.3 nm) свидетельствует о том, что основная масса частиц ($> 95\%$) присутствует в суспензии в монодисперсном виде, а индекс полидисперсности суспензии мал (< 0.05).

Процесс модификации поверхности (поверхностного легирования) осуществлялся смешиванием определенного объема водного раствора нитрата гадолиния $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, приготовленного в концентрации 0.189 g/l, водной суспензией ДНА с концентрацией 0.42 wt.%, взятой в фиксированном количестве 19 ml, с последующим отделением твердой фазы и высушиванием при комнатной температуре в техническом вакууме. Концентрации раствора и суспензии выбирались из условия оптимального прохождения хода реакции. В результате на выходе получалось до 80 mg сухого порошка ДНА, с поверхностью, модифицированной ионами гадолиния.

Предполагалось, что при отсутствии выпадения осадка все катионы находящейся в растворе диссоциированной соли взаимодействуют с протонами карбоксильных групп на поверхности ДНА путем ионного обмена и химически связываются с поверхностью наночастиц (так называемое приближение полного расходования реагента). При варьировании объема водного раствора нитрата гадолиния, используемого для смешивания, в диапазоне от 0.6 до 40 ml удалось получить порошки ДНА с расчетным содержанием гадолиния от 0.049 до 3.28 wt.%. Под расчетным подразумевается содержание гадолиния в материале, заданное весовым содержанием ДНА в суспензии и количеством используемой соли гадолиния в приближении ее полного расхода.

¹ Данные рентгеновской дифрактометрии дают размер области когерентного рассеяния в порошках ДНА около 4.3 nm.

Весовое содержание гадолиния в серии полученных образцов $ND-i$, $ND-ii$, $ND-iii$, $ND-iv$ составляло соответственно 0.049, 0.49, 1.64, 3.28 wt.%.

Большие (> 3.5 wt.%) содержания гадолиния в порошке ДНА получить не удалось из-за начинающегося процесса коагуляции частиц и выпадения твердого осадка.

Кривые намагниченности полученных порошков ДНА измерялись с помощью сверхпроводящего квантового интерференционного магнетометра (СКВИД) марки SQUID MPMS-7 (Quantum Design Co., USA) при температуре $T = 2$ K в диапазоне магнитных полей от 0 до 7 T.

Порошок исследуемого вещества (вес ~ 30 mg) запаковывался в капсулу из тонкой алюминиевой фольги (вес ~ 25 mg) и помещался в центр открытой с обеих сторон длинной пластиковой трубки диаметром 5 mm. Образцы порошков не подвергались никакой предварительной обработке с целью сохранения исходного состава функциональных групп на поверхности.

Измерения проводились в камере, заполненной газобразным техническим гелием. Вклад от намагниченности алюминиевой капсулы при обработке экспериментальных данных вычитался из общего значения намагниченности. Вкладом в намагниченность от остаточного парамагнитного кислорода O_2 , возможно сорбированного на поверхности порошков в составе атмосферного воздуха, пренебрегали.

Сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) порошков исследовались с помощью ЭПР спектрометра JEOL JES-TE20 EPR (X-band) на частоте 9–9.5 GHz при комнатной температуре. ЭПР спектры регистрировались при мощности микроволнового излучения 1 mW (в области линейности зависимости пиковой интенсивности сигнала ЭПР от корня квадратного из мощности) и модуляции магнитного поля ~ 0.04 mT на частоте 100 kHz. Время записи спектра в узком интервале магнитного поля ± 10 mT относительно центра основной линии ЭПР ДНА ($g = 2.0028$) составляло 4 min при постоянной времени устройства опроса сигнала 0.03 s. Спектр представлялся в виде массива данных из 1023 точек. Выбор таких параметров позволил с высокой степенью точности зарегистрировать контуры ЭПР сигналов лоренцовского типа в ДНА (шириной до 1.5 mT) без искажений от перемодуляции и насыщения по амплитуде.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Статическая магнитометрия. Развивая модель, предложенную в [6] для двухзарядных ионов меди, можно предположить, что трехзарядные ионы гадолиния должны связываться и необратимо фиксироваться на поверхности ДНА парами или тройками депротонированных карбоксильных групп, расположенных вблизи фиксируемого иона Gd^{+3} или на равном расстоянии вокруг него. Одна из таких возможных конфигураций

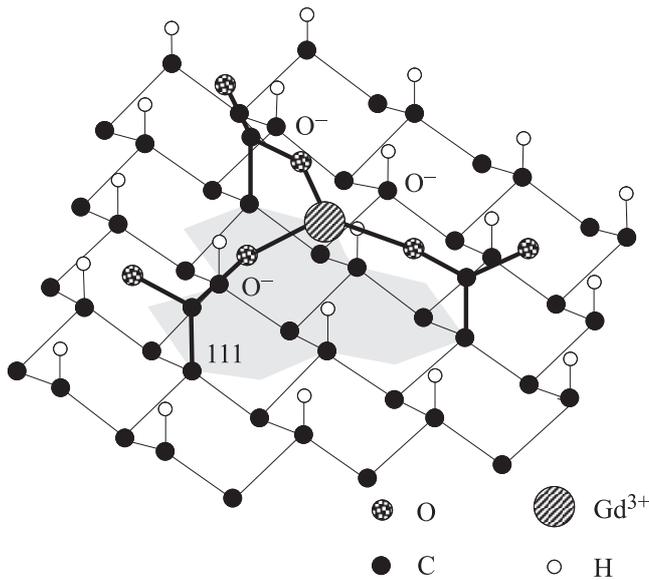


Рис. 1. Модель конфигурации из трех депротонированных карбоксильных групп на поверхности (111) алмаза, образующей устойчивый комплекс с ионом Gd^{+3} . В иллюстративных целях и для улучшения восприятия остальная часть поверхности алмаза терминирована атомарным водородом, а гофрированный рельеф внешнего алмазного слоя в направлении, перпендикулярном плоскости (111), а также длины всех связей показаны без соблюдения масштаба.

показана на рис. 1. В случае пары депротонированных карбоксильных групп ($-COO^-$) с отрицательными зарядами, локализованными на одном из атомов кислорода каждой группы, третий отрицательный заряд в таком комплексе, по-видимому, обеспечивается одним анионом NO_3^- , координирующимся над ионом Gd^{+3} .

Абсолютные содержания ионов трехзарядного гадолиния Gd^{+3} на поверхности частиц ДНА определялись из экспериментальных зависимостей удельной² намагниченности образцов от величины магнитного поля ($M-H$), полученных при $T = 2$ К. При этом из измеренной намагниченности исследуемого образца ДНА-Gd M вычиталась намагниченность M_0 исходного немодифицированного порошка ДНА без металла, содержащего только собственные парамагнитные радикалы со спином $1/2$.

Результирующая зависимость разностной намагниченности $M-M_0$ от величины магнитного поля H для образца $ND-iv$ с наибольшим содержанием гадолиния 3.28 wt.% показана на рис. 2 (кривая 1). Для сравнения там же показаны кривые намагниченности, полученные при $T = 2$ К, для ансамблей ионов Gd^{+3} , фиксированных на поверхности ДНА в меньших концентрациях (от 0.049 до 1.64 wt.%).

Как известно, ориентационная намагниченность „газа“ локализованных спинов при низких температурах, опре-

² Здесь и везде далее имеется в виду удельная намагниченность образца, т.е. отнесенная к единице веса образца.

деляемая средней проекцией магнитных моментов индивидуальных спинов $\langle M_z \rangle$ на направление магнитного поля H , описывается законом Кюри–Бриллюэна [11]

$$M = \langle M_z \rangle = N_S g S \mu_B B_S(x), \quad (1)$$

где $x \equiv g S \mu_B H / k_B T$. Здесь T — температура, μ_B — магнетон Бора, k_B — постоянная Больцмана, S — полный спин³ парамагнитного центра (или $3d-4f$ -иона), превалирующего в системе и ответственного за парамагнетизм в ней, g — множитель Ланде или гиромангнитный множитель, т.е. отношение магнитного момента спинового центра к его механическому моменту количества движения, N_S — концентрация магнитных моментов изолированных парамагнитных центров (спинов), а $B_S(x)$ — функция Бриллюэна

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{(2S+1)x}{2S} - \frac{1}{2S} \coth \frac{x}{2S}. \quad (2)$$

Выражения (1), (2) предполагают больцмановскую статистику для ансамбля магнитных моментов спинов безотносительно их природы, дискретный характер энергетического спектра E_n магнитного момента в магнитном поле, зависящий от дискретной величины проекции магнитного момента спина m на направление поля H в квантовом состоянии n , и ансамбль, состоящий из невзаимодействующих одинаковых магнитных моментов. В слабых магнитных полях или при высоких температурах, когда $x \ll 1$, формулы (1), (2) существенно упрощаются и для $\langle M_z \rangle$ мы имеем выражение

$$M = \langle M_z \rangle = (N_S g^2 \mu_B^2 S(S+1) / 3k_B T) H,$$

т.е. линейную зависимость M от H .

Таким образом, парамагнетизм локализованных спинов, зависящий от магнитного поля нелинейным образом, наиболее четко идентифицируется в своей насыщающейся нелинейности лишь при низких температурах, где вид полевой зависимости уникален и специфичен для спинов разной величины.

Как видно из рис. 2, экспериментальные кривые хорошо приближаются функцией Бриллюэна для системы невзаимодействующих спинов при использовании в качестве подгоночных параметров двух независимых величин — спина S и концентрации спинов N_S . Величина g -фактора принималась равной 2. Так, для кривой 1 получаем $S = 7/2$ и $N_S = 7.85 \cdot 10^{19}$ spin/g.⁴ Найденная величина $S = 7/2$ отлично совпадает с теоретической величиной спина иона гадолиния $7/2$, при этом рассчитанная концентрация соответствует ~ 18 ионам гадолиния на одну алмазную частицу размером 5 nm.

³ В общем случае для ионов лантанидов вместо S в формулах (1), (2) должен фигурировать полный угловой момент J , равный сумме орбитального углового момента и спинового: $J = L + S$. Для такого иона, как гадолиний Gd^{+3} , $L = 0$ и $J = S$. В ряде случаев, однако, орбитальные моменты „заморожены“ (подавлены) и не участвуют в формировании магнитного момента.

⁴ Здесь и далее единица веса относится к весу углеродных атомов.

Расчетные и экспериментально найденные значения концентраций ионов гадолиния в порошках модифицированного ДНА

Образец	Содержание гадолиния в порошке (расчетное технологическое)		Концентрация ионов Gd^{+3} в расчете на грамм атомов углерода (экспер.), g^{-1}	Отношение экспериментальной и расчетной величин
	весовое, wt.%	атомов Gd на грамм атомов углерода, g^{-1}		
<i>ND-i</i>	0.049	$1.88 \cdot 10^{18}$	$1.53 \cdot 10^{18}$	0.814
<i>ND-ii</i>	0.49	$1.88 \cdot 10^{19}$	$1.61 \cdot 10^{19}$	0.856
<i>ND-iii</i>	1.64	$6.27 \cdot 10^{19}$	$5.14 \cdot 10^{19}$	0.820
<i>ND-iv</i>	3.28	$12.54 \cdot 10^{19}$	$7.85 \cdot 10^{19}$	0.626

Кривые 2, 3, 4 (рис. 2) также хорошо и единственным образом сглаживаются функциями Бриллюэна для намагниченности системы изолированных спинов, при использовании параметров $S = 7/2$ и $N_s = 5.14 \cdot 10^{19}$; $1.61 \cdot 10^{19}$; $1.53 \cdot 10^{18}$ spin/g соответственно. Данные параметры соответствуют концентрациям ионов гадолиния на поверхности частиц ДНА в образцах *ND-iii*, *ND-ii*, *ND-i*. Видно, что при использовании магнитометриче-

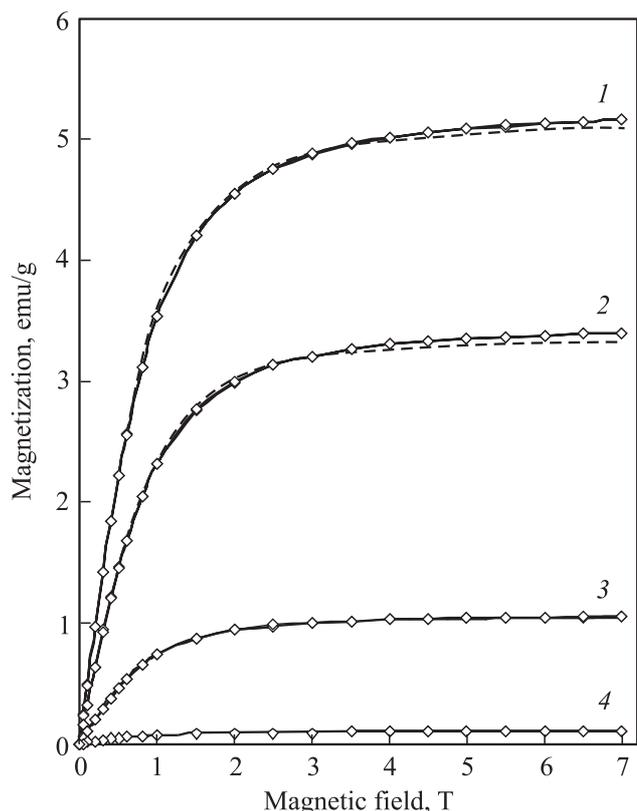


Рис. 2. Кривые намагничивания $M-H$ для ансамблей изолированных ионов Gd^{+3} на поверхности частиц ДНА при $T = 2$ К для разных номинальных содержаний металла в порошке (wt.%): 1 — 3.28, 2 — 1.64, 3 — 0.49, 4 — 0.049. Вычтен вклад от собственной намагниченности алмазной матрицы (немодифицированного ДНА). Штриховыми линиями показаны подгоночные кривые, построенные с использованием формулы Бриллюэна для спинов $S = 7/2$ при различной концентрации спинов.

ских методов ионы гадолиния могут быть обнаружены на поверхности ДНА в широком диапазоне изменения концентрации, начиная с уровня концентраций $\sim 1 \cdot 10^{18} g^{-1}$.

В таблице для всех исследованных образцов приведены найденные концентрации ионов Gd^{+3} (N_s) на поверхности частиц ДНА вместе с расчетными величинами содержания гадолиния в материале w , найденными в приближении полного расходования и абсорбции ионов металла из навесок растворенных солей. Из анализа отношений указанных величин N_s/w , приведенных в таблице, видно, что при расчетном содержании металла до 1.64 wt.% зависимость $N_s(w)$ имеет линейный характер с коэффициентом наклона несколько меньшим единицы (0.82–0.85). Это означает, что около 80% атомов гадолиния от расчетного технологического значения связываются с поверхностью в ионной форме. Аналогичное рассмотрение показывает, что в предельном случае при $w = 3.28$ wt.% уже не более 65% ионов гадолиния связывается с поверхностью частицы ДНА, и, по-видимому, большая часть активных хемосорбционных мест на поверхности частицы становится насыщенной ионами.

3.2. Электронный парамагнитный резонанс. Сигналы ЭПР образцов до и после модификации поверхности характеризуются узкой синглетной линией лоренцовского типа с g -фактором 2.0028 с разной шириной, варьирующей от 0.83 до 1.09 мТ. На рис. 3 представлены для сравнения спектры ЭПР исходного, немодифицированного ДНА и ДНА с максимальным содержанием гадолиния 3.28 wt.%. Величина ΔH_{pp} определялась с точностью ± 0.01 мТ по расстоянию между положениями максимума и минимума на спектре первой производной микроволнового поглощения образца по величине магнитного поля. Основной сигнал ЭПР ($g = 2.0028$) синглетного типа с большой пиковой интенсивностью I_{pp} в ДНА связан с собственными парамагнитными дефектами кристаллической решетки алмаза с неспаренными орбиталями со спином 1/2, находящимися как вблизи поверхности, так и на некотором расстоянии (до 1.5 nm) от нее в толще кристаллита [12–14]. Суммарная концентрация этих парамагнитных дефектов, определяемая двукратным интегрированием сигнала ЭПР, составляет $\sim 6.3 \cdot 10^{19}$ spin/g, что

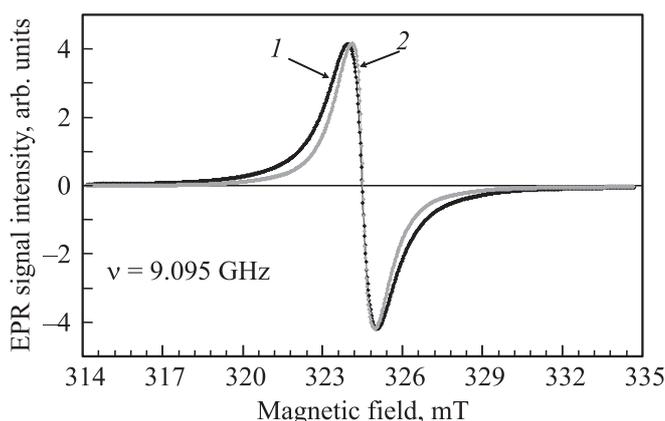


Рис. 3. Спектры ЭПР ДНА с содержанием гадолиния 3.28 wt.% (кривая 1) и исходного, немодифицированного ДНА (кривая 2). $T = 300$ К. Микроволновая частота 9.09541 GHz. Микроволновая мощность 1 mW. Число накоплений сигнала 1. В целях сравнения спектры нормированы на пиковую интенсивность I_{pp} ЭПР сигнала первой производной.

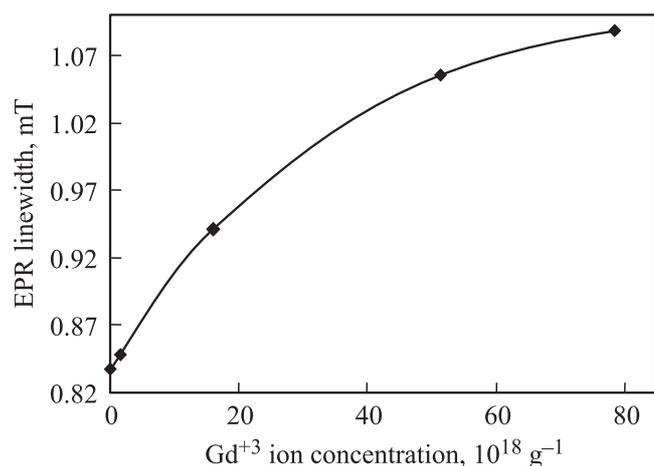


Рис. 4. Зависимость ширины линии ЭПР основного парамагнитного сигнала ДНА ($g = 2.0028$) от концентрации ионов Gd^{+3} со спином $S = 7/2$ на поверхности.

эквивалентно ~ 15 спидам $1/2$, приходящимся на одну частицу ДНА, состоящую из $\sim 10^4$ атомов углерода и весящую $\sim 2.3 \cdot 10^{-19}$ г.

На рис. 4 показана зависимость ширины линии основного сигнала ЭПР от концентрации ионов гадолиния N_s со спином $S = 7/2$ на поверхности. Уширение линии ЭПР ДНА с ростом концентрации ионов гадолиния связано с механизмом диполь-дипольного взаимодействия спинов собственных дефектов алмазной матрицы с магнитными моментами ионов гадолиния. При этом интегральная интенсивность синглетного сигнала ЭПР, определяемая как точным двукратным интегрированием, так и произведением $I_{pp}\Delta H_{pp}^2$, не меняется с точностью 10%. По аналогии с результатами, полученными в [14] для комплексов меди, это свидетельствует о достаточно

близком расположении ионов Gd^{+3} к поверхности наночастицы. Сублинейный характер зависимости $\Delta H_{pp}(N_s)$ можно интерпретировать, как более близкое к поверхности расположение ионов гадолиния при малых концентрациях ($< 2 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$) и удаление от поверхности при концентрациях, превышающих $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$. Такая ситуация становится понятной, если принять во внимание, что количество специфических хемосорбционно-активных мест (пар или троек близкорасположенных карбоксильных групп), наиболее сильно и устойчиво связывающих трехзарядные ионы на поверхности частиц ДНА размером 5 nm, статистически ограничено и не превышает ~ 20 центров связывания (химадсорбции) для одной наночастицы. Оценки, сделанные по наблюдаемому максимальному уширению линии ЭПР ДНА (на ~ 0.25 mT), дают в качестве верхней оценки расстояния ион Gd^{+3} — поверхность ДНА величину не более 0.39–0.40 nm. С поверхностью одной частицы ДНА при этом в среднем химически связывается 18–19 ионов Gd^{+3} .

4. Заключение

Таким образом, впервые доказано атомно-близкое (в составе комплексов) расположение ионов гадолиния на поверхности частиц ДНА с расстоянием от ионов до поверхности порядка постоянной решетки алмаза. Химическая связь ионов Gd^{+3} с поверхностью алмазной наночастицы ДНА оказывается достаточно устойчивой: в течение нескольких лет не было зафиксированного сколько-нибудь существенного (более 15%) изменения концентрации металла $\sim 7 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$ в ионной форме.

В.Ю.О. благодарит исследовательский Центр микро- и нанотехнологий Университета Хосеи (Токио, Япония) за предоставленную возможность использования уникального оборудования.

Список литературы

- [1] Q. Tang, Q. Zhang, Y. Jiang, J. Li, J. Zheng, Y. Li, R. Yang, W. Tan. ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 13470 (2014).
- [2] R. Kaur, I. Badea. Int. J. Nanomedicine **8**, 203 (2013).
- [3] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi. Nat. Nanotechnol. **7**, 11 (2012).
- [4] Detonation Nanodiamonds. Science and Application / Ed. A. Vul, O. Shenderova. Pan Stanford, Singapore (2014).
- [5] V.Yu. Osipov, A.E. Aleksenskiy, A.I. Shames, A.M. Panich, M.S. Shestakov, A.Ya. Vul'. Diam. Relat. Mat. **20**, 1234 (2011).
- [6] I.D. Gridnev, V.Yu. Osipov, A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul, T. Enoki. Bull. Chem. Soc. Jpn. **87**, 6, 693 (2014).
- [7] L.M. Manus, D.J. Mastarone, E.A. Waters, X.-Q. Zhang, E.A. Shultz-Sikma, K.W. Machenaris, Dean Ho, T.J. Meade. Nano Lett. **10**, 484 (2010).
- [8] A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul', E. Ōsawa. Carbon **43**, 1722 (2005).

- [9] A.E. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, A.Ya. Vul'. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **3**, 68 (2011).
- [10] O.A. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jager, L. Kirste, C.E. Nebel. *ACS Nano* **4**, 8, 4824 (2010).
- [11] R.L. Carlin. *Magnetochemistry*. Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—N.Y.—Tokyo (1986). 328 p.
- [12] A.I. Shames, A.M. Panich, W. Kempinski, A.E. Alexenskii, M.V. Baidakova, A.T. Dideikin, V.Yu. Osipov, V.I. Siklitski, E. Osawa, M. Ozawa, A.Ya. Vul'. *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 11, 1993 (2002).
- [13] V.Yu. Osipov, A.I. Shames, T. Enoki, K. Takai, M.V. Baidakova, A.Ya. Vul'. *Diam. Relat. Mater.* **16**, 12, 2035 (2007).
- [14] A.I. Shames, V.Yu. Osipov, A.E. Aleksenskiy, E. Ōsawa, A.Ya. Vul'. *Diam. Relat. Mater.* **20**, 318 (2011).