

09,12

Оптические свойства гидрозолей детонационных наноалмазов

© А.Е. Алексенский¹, А.Я. Вуль¹, С.В. Коняхин¹, К.В. Рейх¹, Л.В. Шаронова¹, Е.Д. Эйдельман^{1,2}

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

Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: AlexanderVul@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2011 г.

В окончательной редакции 11 августа 2011 г.)

В результате исследований оптических свойств гидрозолей 4 nm частиц детонационных наноалмазов в диапазоне 0.2–1.1 μm удалось обнаружить новый эффект — резкое возрастание поглощения на краях спектрального диапазона и объяснить этот эффект поглощением излучения на цепочках димеров (так называемых цепочках Панди), расположенных на поверхности одиночной наноалмазной частицы. Проанализировано влияние распределения частиц по размерам в гидрозоле на соотношение рэлеевского рассеяния и поглощения света наноалмазными частицами в указанном диапазоне.

Исследования, результаты которых приведены в данной статье, были поддержаны программами президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“; госконтрактами Минобрнауки (ГК № 16.740.11.0216 от 25.11.2009 г. и ГК № 02.740.11.0108).

1. Введение

В последние годы исследования алмазных наночастиц, получаемых при детонации взрывчатых веществ, так называемых детонационных наноалмазов (ДНА), становятся все более популярными во всем мире [1]. Кроме очевидной связи такой популярности с развитием нанотехнологий и появлением ряда новых журналов, в названии которых используется модное слово „нано“, существуют и более веские причины.

К ним относятся, во-первых, коммерческая доступность ДНА [2], которые в настоящее время производятся не только в России, но в целом ряде других стран. Во-вторых, алмазные наночастицы, в силу их биосовместимости [3], обладают существенным преимуществом перед полупроводниковыми квантовыми точками в качестве маркеров [4], а также в качестве переносчиков в системах доставки лекарственных препаратов [5].

Как правило, ДНА поставляются в виде водных суспензий (гидрозолей), а в биологии и медицине эти суспензии используются или непосредственно или после их определенной обработки и функционализации. Именно поэтому внимание исследователей в самые последние годы было сосредоточено на изучении свойств суспензий ДНА [6–8]. В процессе этих исследований была решена проблема деагломерации частиц ДНА: удалось сравнительно простой химической обработкой почти полностью расщепить агломераты ДНА промышленного синтеза со средним размером 100–200 nm, на составляющие их кристаллиты со средним размером 3–5 nm [8,9].

Отметим, что до 2010 года существовал только один метод деагломерации ДНА, использующий помол в

шаровой мельнице [10], который с неизбежностью приводил к загрязнению поверхности частиц ДНА следами материала мелющих шаров из двуокиси циркония.

Оптические методы являются естественными неразрушающими методами контроля и анализа суспензий. Действительно, во всех работах последних лет [6–11] распределение частиц по размерам определяется методом динамического светового рассеяния (DLS) [12].

Однако, как нами было показано в [11], естественным дополнением метода DLS является анализ спектральной зависимости оптической плотности. Именно параллельный анализ распределения частиц ДНА по размерам и соответствующего спектра оптической плотности показал, что для интерпретации экспериментальных результатов необходим учет как рассеяния, так и поглощения света частицами ДНА.

Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей спектров оптической плотности гидрозолей деагломерированных ДНА выявило определенные несоответствия.

Во-первых, оказалось, что примененный для объяснения поглощения слой sp^2 гибридного углерода, покрывающий каждую частицу ДНА, должен иметь толщину менее одного атомного слоя или быть не сплошным. Более того, осталось непонятным происхождение sp^2 -слоя в случае, когда деагломерация происходит без размалывания, то есть без локального разогрева поверхности частиц. Именно локальный разогрев и вызванный им фазовый переход на поверхности частицы ДНА указывался ранее как причина возникновения sp^2 -слоя [13,14]. Таким образом, природа поглощения света в гидрозолях с частицами ДНА оставалась загадкой.

Во-вторых, выяснилось, что определение методом DLS распределения частиц по размерам, если в суспензии присутствуют частицы разных размеров и количеств, может привести к неверным результатам.

Исследования, результаты которых изложены в данной работе, были предприняты с целью преодолеть указанные трудности.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методика эксперимента. Измерение распределения частиц нанодиамаза методом динамического светового рассеяния (DLS) и электрокинетического (зета) потенциала проводилось на приборе Malvern Zetasizer ZN 3600. Прибор калибровался по стандартным образцам US NIST 60 nm и 200 nm, а также по молекулам полисахаридов и полимеров (поливинилпирролидон) с известными характеристиками.

Измерение оптической плотности суспензий $\alpha d = -\lg(I_0/I)$, где α — коэффициент поглощения, d — толщина слоя, I_0 , I — интенсивности падающего и прошедшего через образец излучения, проводилось в диапазоне длин волн 200–1100 nm (энергии фотонов 6.20–1.15 eV).

Использовался однолучевой спектрофотометр UNICO (модель UV-2800) в режиме сканирования с графическим и числовым выводом на компьютер. Фотометрический диапазон по оптической плотности составлял 0.3–2.8. Суспензии помещались в кварцевые кюветы. Толщина слоя суспензии составляла 10 mm. В качестве образца сравнения при каждом снятии спектра использовалась идентичная кювета, заполненная дистиллированной водой.

Для оценки влияния рассеяния при интерпретации измерений оптической плотности гидрозоля был проведен расчет индикатрисы рассеяния. Такой расчет был выполнен с использованием теории рассеяния Ми [15].

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности излучения одной частицы размером 100 nm, рассеивающей вперед в конус с углом θ в зависимости от этого угла при длине волны излучения 200 nm. Выбранный для расчета размер частицы нанодиамаза является наибольшим из возможных размеров агломератов ДНА и соответствует наихудшему из возможных вариантов рассеяния.

Расчеты показывают, что в конус с раствором, равным реальной апертуре использованного прибора (около 2°), попадает не более двух процентов рассеянного излучения. Это позволяет не учитывать индикатрису рассеяния при интерпретации экспериментальных спектральных зависимостей оптической плотности гидрозоля.

2.2. Методика подготовки образцов. Исследуемые образцы ДНА были приготовлены методом, аналогично описанным в [9].

В качестве исходного материала использовались нанодиамазы производства СКТБ „Технолог“ (С.-Петербург),

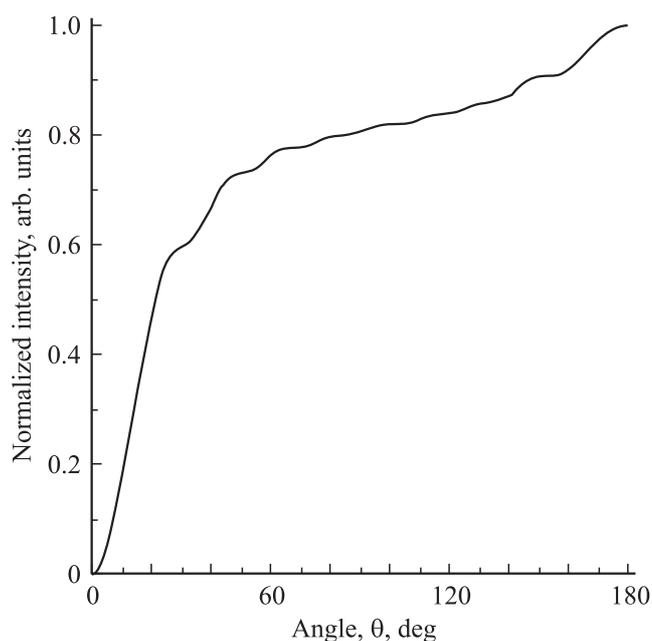


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения одной частицы, наибольшей из возможных размеров (100 nm), рассеивающей вперед в конус с углом θ в зависимости от этого угла при длине волны излучения 200 nm.

полученные детонацией стандартной смеси ТГ 60/40 в водной среде („мокрый“ синтез), и выделенные методом окисления неалмазного углерода азотной кислотой под давлением на установке непрерывного действия.

Для удаления примесей тяжелых металлов из ДНА использовался процесс дополнительной очистки [16], включающий в себя многократную обработку в 40%-ной соляной кислоте при ультразвуковом облучении с последующей промывкой высокочистой соляной кислотой до отрицательной реакции на железо по роданидной пробе. Конечной стадией очистки являлась промывка ДНА деионизованной водой до получения устойчивого гидрозоля. Полнота очистки ДНА от примесей металлов контролировалась методом ЭПР [17].

Для получения деагломерированного ДНА очищенный продукт отжигался на воздухе при температуре 430°C или в атмосфере водорода при 500°C в течение нескольких часов. Отожженный продукт диспергировался в деионизованной воде при ультразвуковом облучении (при концентрации ДНА в водной суспензии около 1%). Деагломерированный продукт отделялся центрифугированием при ускорении $1.8 \cdot 10^4 g$. Полученный гидрозоль нанодиамаза представляет собой темно-коричневую слабо опалесцирующую жидкость.

На рис. 2, *a, b* приведены результаты измерений распределения частиц ДНА в гидрозолях, полученных из отожженного на воздухе и отожженного в водороде порошка.

Как видно, вне зависимости от атмосферы термообработки (на воздухе или в водороде), удастся разрушить

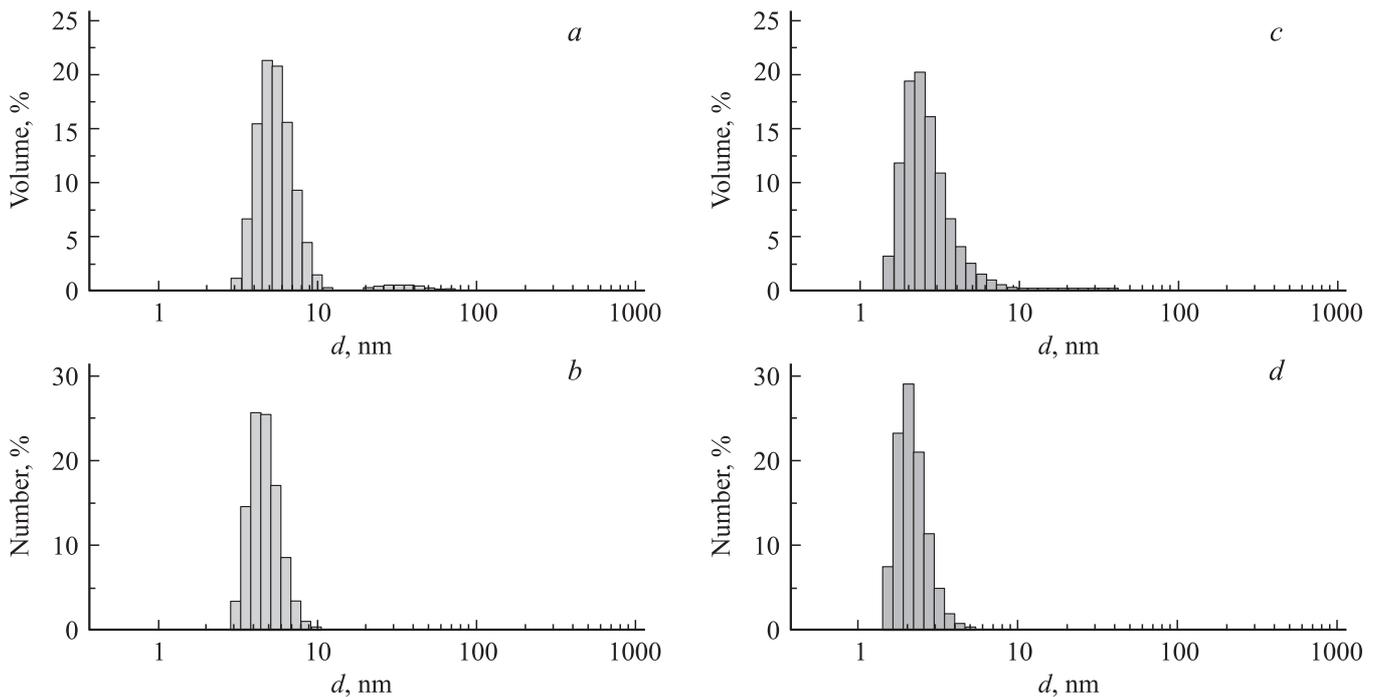


Рис. 2. Распределение частиц в гидрозоль, полученном из промышленного ДНА, отожженного в водороде: по объему (a) и по количеству частиц (b); распределение частиц в гидрозоль, полученном из наноалмаза, отожженного на воздухе: по объему (c) и по количеству частиц (d).

агломераты ДНА и получить гидрозоль с максимумом распределения около 4 nm. Гидрозоли, полученные при разных термообработках, отличались только знаком электрокинетического потенциала, но не его абсолютной величиной $|\xi| \cong 40$, при этом оказалось, что $\xi > 0$ при обработке в водороде и $\xi < 0$ при обработке на воздухе.

Деагломерированные гидрозоли заметно не изменяют своих свойств при хранении в нормальных условиях в течение года.

2.3. Спектральные зависимости оптической плотности. На рис. 3 приведены спектры оптической плотности трех образцов суспензий, в которых максимум распределения частиц от размеров изменялся от 200 до 4 nm. Спектры приведены в двойных логарифмических координатах, удобных при анализе степенных зависимостей. Из рисунка хорошо видно, что при уменьшении размеров частиц наблюдается тенденция к уменьшению экстинкции и приближение к закону рэлеевского рассеяния $\propto \lambda^{-4}$, характерного для рассеяния на частицах с размерами меньше длины волны. Поэтому мы считаем, что спектральная зависимость, соответствующая кривой 2, определяется исключительно рэлеевским рассеянием. При дальнейшем уменьшении размера частиц изменяется характер спектра: в двойных логарифмических координатах зависимость не спрямляется в указанных координатах. Более того, на краях спектрального диапазона наблюдаются особенности, которые можно связать с поглощением на фоне рэлеевского рассеяния уменьшающегося с размером частиц.

Для того чтобы выделить поглощение, была проведена операция вычитания из эксперимента базовой линии, подчиняющейся закону $\propto \lambda^{-4}$ и совпадающей с экспериментом в средней части спектра.

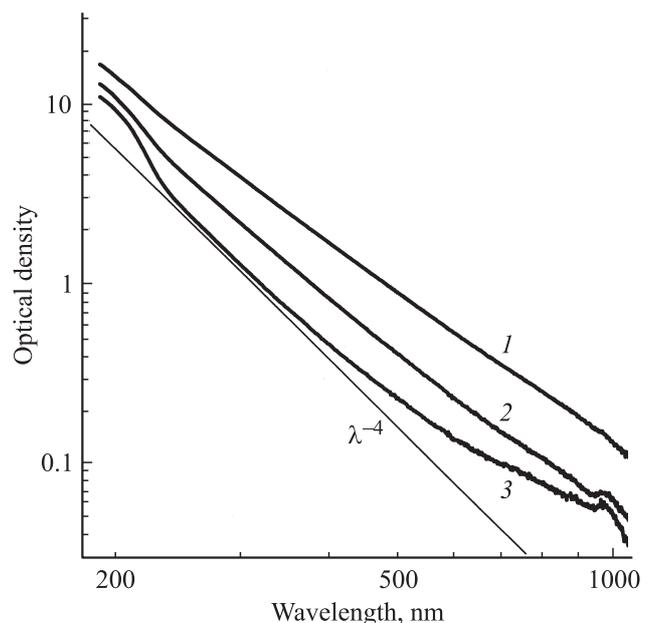


Рис. 3. Спектры оптической плотности водных суспензий ДНА с массовой концентрацией 0.05%. 1–3 — разные стадии деагломерирования ДНА, максимум распределения частиц по размерам последовательно смещается от 200 (1) к 4 nm (3). Тонкая прямая — закон рэлеевского рассеяния.

Видно, по крайней мере, две характерные особенности: пропорциональность оптической плотности λ^{-4} , что соответствует общеизвестному закону рэлеевского рассеяния, и появление в областях менее 300 nm и более 600 nm заметных максимумов. Очевидно, что эти максимумы связаны с поглощением излучения в суспензии. Как и следовало ожидать, поглощение становится заметным при уменьшении числа частиц большого размера, поскольку рассеяние пропорционально шестой степени размера частицы ($\propto d^6$). На фоне сильного рассеяния (кривые 1, 2) максимумы, связанные с поглощением, не обнаруживаются.

На рис. 4, *a* представлены спектральные зависимости оптической плотности для суспензии, а на рис. 4, *b* — аналогичные зависимости для слоя наночастиц ДНА, полученного при осаждении этой суспензии на кварцевую подложку.

Как хорошо видно, типичные черты, отмеченные выше, — степенная зависимость оптической плотности от длины волны $\propto \lambda^{-4}$ и характерные максимумы на краях спектрального диапазона — проявляются и в этих случаях.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Обсудим вначале причину качественного совпадения спектральных зависимостей оптической плотности в гидрозолях и осажденных слоях ДНА (рис. 4).

Рассмотрим спектр оптической плотности системы алмазных наночастиц, осажденных на подложку.

В условиях эксперимента расстояние между осажденными алмазными частицами и размер частиц много меньше длины волны падающего излучения, поэтому рассматриваемая задача в общем случае аналогична задаче о дифракции Фраунгофера [18], которая отличается от рассеяния Рэля наличием интерференционных слагаемых в оптической плотности.

Электрическое поле, создаваемое системой рассеивателей (осажденными алмазными частицами), имеет вид

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \cdot \exp(i\varphi_i + i\omega t), \quad (1)$$

где каждый из N рассеивателей характеризуется своими амплитудой E_i и фазой φ_i .

Тогда оптическая плотность этого поля запишется как

$$I \sim \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N E_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N E_i E_j \cdot \exp(i\varphi_i - i\varphi_j). \quad (2)$$

Так как распределение алмазных наночастиц на подложке имеет случайный характер, второе слагаемое в спектре оптической плотности обращается в нуль, а первое дает сумму интенсивностей (без учета интерференции) от системы алмазных наночастиц, осажденных

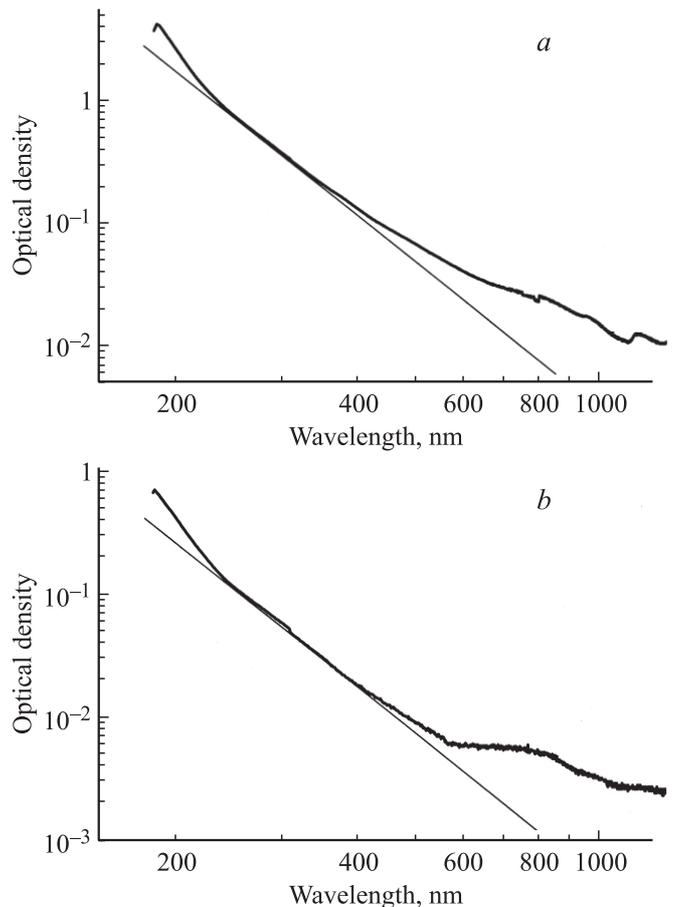


Рис. 4. Спектральные зависимости оптической плотности для суспензии с массовой концентрацией 0.02% (*a*), и для слоя, полученного осаждением частиц ДНА из этого гидрозоля на подложку из кварца (*b*). Для сравнения на график нанесена базовая прямая, соответствующая зависимости λ^{-4} .

на подложку. Этим и можно объяснить совпадение спектров оптической плотности для частиц на подложке и в гидрозоле.

Таким образом, для качественного совпадения спектров оптической плотности гидрозоля ДНА и слоя частиц ДНА на подложке необходимо, чтобы и размер самих частиц и расстояние между ними были существенно меньше длины волны света. Это условие и соблюдается в нашем случае при осаждении частиц из гидрозоля методом электрофореза.

Перейдем теперь к обсуждению природы полос поглощения на краях исследуемого спектрального диапазона $\lambda > 0.60 \mu\text{m}$ и $\lambda < 0.25 \mu\text{m}$.

Как подчеркивалось во Введении, природа оптического поглощения в суспензии наноалмазов, полученной дроблением агломератов [10] была объяснена наличием sp^2 (графитоподобного) слоя, образующегося при размалывании агломератов из-за локального нагрева поверхности. Следует подчеркнуть, что наличие sp^2 -слоя было подтверждено и измерениями ядерного магнитного

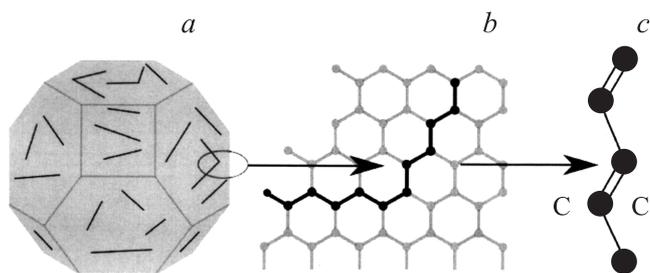


Рис. 5. Схематическое представление наноалмазной частицы (a) и ее поверхности, покрытой цепочками димеров. Соседние атомы углерода на реконструированной поверхности алмаза (111) образуют цепочку димеров (b); схематическое изображение части отдельной цепочки (c).

резонанса и зависимостью вязкости таких суспензий от концентрации [14,19].

Использованный нами метод подготовки суспензий исключал такой локальный нагрев и соответственно образование sp^2 -слоя. Поэтому наблюдаемое поглощение на краях примененного оптического диапазона 200–1000 nm требует иного объяснения.

Мы исходили из того, что природа поглощения связана с наличием на поверхности 4 nm алмазных частиц цепочек димеров (так называемых цепочек Панди). Возможность образования таких цепочек на поверхности частиц детонационных наноалмазов обсуждалась в [20], теоретическое рассмотрение оптического поглощения на таких цепочках было дано в [21].

Рассмотрим механизм такого поглощения более подробно.

Отметим, во-первых, что из-за большой ширины запрещенной зоны $E_g = 5.4 \text{ eV}$ оптическое поглощение в беспримесном алмазном кристалле не должно наблюдаться во всем исследованном диапазоне и единственно возможный вклад в сечение экстинкции может давать только указанное выше рассеяние λ^{-4} .

Результаты последних теоретических и экспериментальных исследований показали, что 4 nm алмазные частицы обладают достаточно четко выраженной ограникой [22,23].

Эти результаты позволяют отказаться от ранее предложенной на основе компьютерного моделирования модели, согласно которой свободные связи на поверхности алмазного нанокристалла, замыкаясь, образуют несколько фуллереноподобных „шапочек“ [24]. Наличие граней говорит о том, что эффектами кривизны наноалмазных частиц можно пренебречь и, следовательно, поверхность наноалмазной частицы должна быть по своим свойствам близкой к хорошо изученной поверхности объемного кристалла алмаза.

Хорошо известно, что уменьшение поверхностной энергии сопровождается в кристаллах реконструкцией поверхности. В частности, на грани (111) алмаза соседние атомы углерода перестраиваются с образованием

цепочек димеров Панди [25], как это схематично показано на рис. 5. При этом каждую отдельную цепочку можно рассматривать отдельно от остальных, так как расстояние между цепочками в два раза больше расстояния между атомами в цепочке. Базис такой одномерной решетки состоит из двух атомов углерода.

В реальных условиях поверхность частиц ДНА покрыта различными функциональными группами [2], тем не менее, димеры, образованные атомами углерода неизбежно должны присутствовать. Единственное отличие от чистой поверхности алмаза, по нашему мнению, может заключаться в меньшей вероятности выстраивания димеров в длинные цепочки.

Рассмотрим гамильтониан, описывающий поведение электрона в одной цепочке, при отсутствии взаимодействия между цепочкой на поверхности и ядром частицы ДНА

$$H = t_1 \sum_i a_i^\dagger b_i + t_2 \sum_i a_{i+1}^\dagger b_i + \text{h.c.}, \quad (3)$$

где, как обычно, введены операторы рождения и уничтожения для электрона на подрешетках A и B: a^\dagger , a и b^\dagger , b соответственно (h.c. означает аналогичные эрмитово-сопряженные слагаемые). Интегралы перекрытий между орбиталями атомов углерода в одной элементарной ячейке — t_1 , в соседних — t_2 .

Такой гамильтониан легко диагонализуется, если переписать его через операторы рождения и уничтожения в векторном пространстве

$$H = \sum_k \varepsilon(k) (a_k^\dagger b_k + \text{h.c.}), \quad (4)$$

где $\varepsilon(k) = t_1 + t_2 \exp(ika)$, a — параметр решетки. Спектр электрона в такой решетке определяется выражением $E(k) = \pm |\varepsilon(k)|$.

Отсюда немедленно следует, что такая цепочка представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны $E_g = 2(t_1 - t_2)$.

Пренебрежение взаимодействием между цепочкой и ядром частицы ДНА возможно для электронов, находящихся в вершине валентной зоны, которая должна быть далеко от вершины валентной зоны объемного алмаза. Для учета взаимодействия между электронами в ядре алмаза и поверхностными электронами введем формально дополнительный член в уравнение (4)

$$\delta H = - \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} c_k^\dagger c_k + t_3 \sum_k c_k^\dagger (a_k + b_k) + \text{h.c.} \quad (5)$$

Здесь c_k^\dagger , c_k — операторы рождения и уничтожения для электрона в объемном кристалле, m^* — масса дырки в объемном кристалле алмаза, t_3 — интеграл перекрытия между объемными и поверхностными состояниями. Первая сумма в выражении (5) соответствует кинетической энергии электронов в кристалле алмаза, вторая сумма отражает возможность перехода электронов с поверхностных состояний в объемные и обратно.

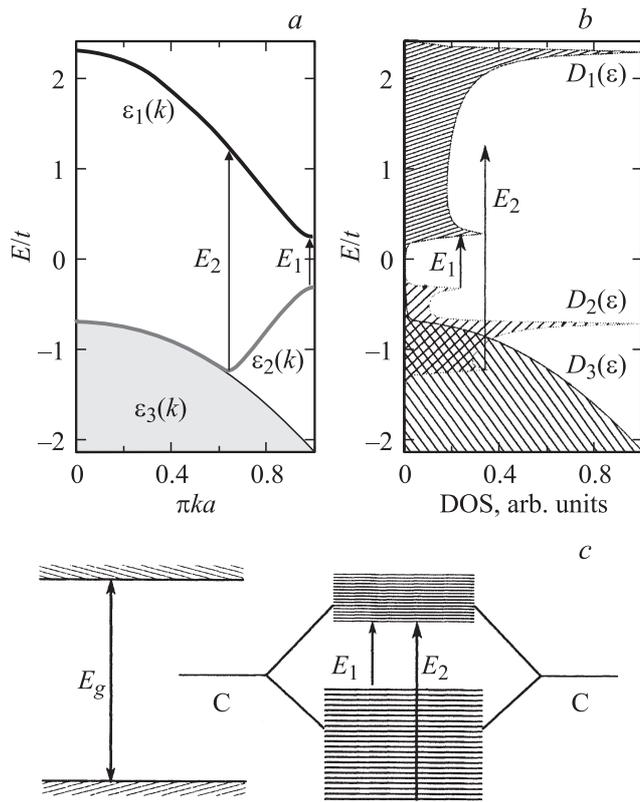


Рис. 6. Энергетическая диаграмма (а), плотности состояний (b) и схема уровней (с) наноалмазной частицы. Кроме характерного перехода зона–зона, присущего объемному алмазу E_g в частице ДНА существуют электронные переходы E_1, E_2 , соответствующие переходам в поверхностных состояниях — димерах, образованных на реконструированной поверхности алмаза.

Диагонализация полученного гамильтониана даст кубическое уравнение для спектра электрона в приповерхностной зоне. Численное решение такого уравнения показано на рис. 6, а, где параметры подобраны так, чтобы наилучшим образом аппроксимировать *ab initio* расчеты, приведенные в статье [26].

Перейдем теперь к рассмотрению оптического поглощения. Коэффициент оптического поглощения σ , в основном, определяется плотностью состояний D , которая для одномерных систем задается выражением

$$D(\varepsilon) = \int \delta(\varepsilon - \varepsilon(k)) dk = \frac{1}{|\varepsilon'(k_0)|}, \quad \varepsilon(k_0) = \varepsilon. \quad (6)$$

Соответствующая зависимость $D(\varepsilon)$ приведена на рис. 6, b. Из рисунка видно, что в поглощении цепочки Панди должно присутствовать два характерных пика. Наличие таких пиков можно понять и из качественных соображений.

После реконструкции поверхности оборванные связи поверхности алмаза (111) перекрываются, что приводит к образованию поверхностных зон, как это показано на

рис. 6. Отметим, что наибольшая плотность состояний ожидается на краях зоны. Поэтому, хотя поверхность наноалмаза будет поглощать во всем диапазоне видимых волн, должны существовать два оптических перехода, характерные для поверхностных состояний в наноалмазе, с энергиями E_1 и E_2 . Энергия первого перехода E_1 отвечает ширине запрещенной зоны между поверхностными состояниями и составляет около 1.5 eV, как это показано экспериментально [27].

На оптический переход с энергией $E_2 \approx 5$ eV, соответствующий переходу нижний край валентной зоны–зона проводимости, влияет несколько факторов.

Во-первых, как схематически показано на рис. 6, верхний край валентной зоны поверхностных состояний находится относительно далеко от характерных энергий для электрона в объеме алмаза. Это не так для нижнего края валентной зоны. Энергия электронов на поверхности перекрывается с энергией для электронов в объеме. Иными словами, образуются резонансные поверхностные состояния, что и наблюдается в алмазе [28]. Поэтому оптический переход E_2 должен быть существенно больше по амплитуде оптического перехода E_1 , так как дополнительно подмешиваются объемные состояния.

Во-вторых, переход E_2 практически совпадает по энергии с переходом валентная зона–зона проводимости для объемного алмаза. Однако существенный вклад в край поглощения должны давать только электронные переходы на поверхности, поскольку их зависимость от энергии падающего света E резкая: $1/\sqrt{E_2 - E}$ (см. (5) в [21]), как для поглощения в одномерном случае.

Таким образом, хотя поверхность наноалмаза должна обладать поглощением во всей исследованной области спектра, по причинам, указанным выше, в спектре должны проявляться два максимума с энергиями около 1.5 и 5 eV, при этом последний должен быть заметно больше по амплитуде. Именно такие особенности наблюдаются в эксперименте (рис. 7).

4. Заключение

Таким образом, в результате исследований оптических свойств гидрозолей 4 nm частиц детонационных наноалмазов в диапазоне 0.2–1.1 μm нам удалось обнаружить новый эффект — резкое возрастание поглощения на краях оптического диапазона и объяснить этот эффект поглощением излучения на цепочках димеров.

Релеевское рассеяние и поглощение света в указанном диапазоне — конкурирующие процессы, и из-за сильной зависимости рассеяния от размера частиц поглощение на фоне сильного рассеяния трудно обнаружить при размере частиц ДНА более 20–60 nm. Это было показано нами ранее в [11].

Как известно, сечение рассеяния пропорционально квадрату объема частицы V , а концентрация при фиксированном суммарном количестве вещества обратно

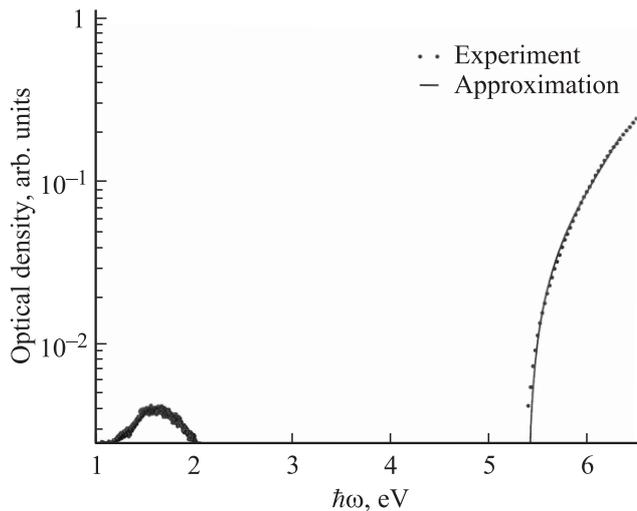


Рис. 7. Спектральная зависимость оптической плотности для пленки ДНА, осажденной из суспензии на подложку из кварца (рис. 4) после вычитания базовой линии λ^{-4} . На график нанесена расчетная зависимость $1/\sqrt{E_2 - E}$.

пропорциональна объему. Отсюда следует, что более крупные частицы дают существенно больший вклад в рассеяние. Например, 10^6 частиц дадут вклад в рассеяние такой же, как одна единственная частица десятикратно большего размера. Это означает, что при очистке гидрозоля от крупных частиц рассеяние будет радикальным образом уменьшаться.

В то же время поглощение на поверхности частицы должно быть пропорционально $V^{2/3}$. Это приводит к очевидному заключению, что удаление из гидрозоля крупных частиц не сказывается существенно на поглощении света.

Указанный вывод экспериментально подтверждается (см. рис. 3, 4). По мере уменьшения размеров частиц на спектре оптической плотности все отчетливее выявляются особенности в областях 0.2 и $1.0 \mu\text{m}$, не описываемые с помощью рассеяния. Эти особенности можно объяснить лишь поглощением.

По-видимому, именно рассеяние света на частицах различных размеров при их послыном распределении объясняет радужную окраску гидрозолей ДНА, обнаруженную в [29].

В то же время заметное поглощение излучения в видимом диапазоне спектра, обусловленное цепочками димеров (цепочками Панди) должно обуславливать темную окраску гидрозоля при достаточной концентрации частиц ДНА в гидрозолях, что многократно наблюдалось в экспериментах. Модель, привлекаемая для объяснения эффекта поглощения, основанная на представлении об образовании фуллереноподобной оболочки на наноалмазном ядре [24] и использованная нами ранее [13,14], может быть оправдана только в случае гидрозолей, полученных при механическом размельчении агломератов ДНА — метод Осавы [13,14,30]. Ис-

следованные нами гидрозоли были получены методом, исключаящим локальный разогрев поверхности частиц ДНА [9].

Изложенные выше данные позволяют по-новому подойти к проблеме получения прозрачных суспензий ДНА, что важно для ряда приложений.

Список литературы

- [1] O.A. Shenderova, D.M. Gruen. In: *Ultrananocrystalline Diamond. Synthesis, Properties and Applications* / Ed. W. Andrew. Norwich, N.Y. (2006).
- [2] А.Я. Вуль, А.Е. Алексенский, А.Т. Дидейкин. *Детонационные наноалмазы: технология, свойства и применения*. В кн.: *Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения*. Изд. дом „Магистр-пресс“, М. (2009). 832 с.
- [3] *Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine* / Ed. D. Ho Springer, USA (2010). 284 p.
- [4] N. Mohan, Chao-Sheng Chen, Hsiao-Han Hsieh, Yi-Chun Wu, Huan-Cheng Chang. *Nano Lett.* **10**, 3692 (2010).
- [5] R. Martin, M. Alvaro, J.R. Herance, H. Garcia. *ACS Nano* **4**, 1, 65 (2010).
- [6] Y. Liang, T. Meinhardt, G. Jarre, M. Ozawa, P. Vrdoljak, A. Schöll, F. Reinert, A. Krueger. *J. Colloid Interf. Sci.* **354**, 23 (2011).
- [7] O. Shenderova, S. Hens, G. McGuire. *Diamond and Related Mater.* **9**, 260 (2011).
- [8] O.A. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jäger, L. Kirste, C.E. Nebel. *ACS Nano* **4**, 8, 4824 (2010).
- [9] А.Е. Алексенский, Е.Д. Ейдельман, А.Я. Вуль. *Nanosci. Nanotechn. Lett.* **3**, 68 (2011).
- [10] E. Osawa. *Pure. Appl. Chem.* **80**, 1365 (2008).
- [11] А.Я. Вуль, Е.Д. Ейдельман, Л.В. Шаронова, А.Е. Алексенский, С.В. Конахкин. *Diamond Related Mater.* **20**, 279 (2011).
- [12] B.J. Berne, R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Wiley, N.Y. (1976).
- [13] Е.Д. Ейдельман, В.И. Сиклитский, Л.В. Шаронова, М.А. Яговкина, А.Я. Вуль, М. Takahashi, М. Inakuma, М. Ozawa, Е. Osawa. *Diamond Related Mater.* **14**, 1765 (2005).
- [14] А.Я. Вуль, Е.Д. Ейдельман, М. Inakuma, Е.Осавы. *Diamond and Related Mater.* **16**, 2035 (2007).
- [15] C.F. Bohren, D. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, N.Y. (1983).
- [16] А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль, М.А. Яговкина. Способ очистки наноалмазов. Патент РФ 2322389 от 20.04.2006 с приоритетом от 13.10.2006.
- [17] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.И. Вейнгер, А.Я. Вуль, С.П. Вуль, М.А. Яговкина. Способ контроля содержания магнитных примесей в наноалмазах детонационного синтеза. Патент № 2388688 от 10.05.2010 с приоритетом от 16.10.2008.
- [18] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория поля*. Физматлит, М. (2003). 536 с.
- [19] А.М. Panich, А.И. Shames, Н.-М. Vieth, Е. Osawa, М. Takahashi, А.Я. Вуль. *Eur. Phys. J. B* **52**, 397 (2006).

- [20] V. Osipov, M. Baidakova, T. Enoki, K. Takai, A. Vul'. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures **14**, 565 (2006).
- [21] К.В. Рейх. Письма в ЖЭТФ **94**, 23 (2011).
- [22] A.S. Barnard. J. Mater. Chem. **18**, 4038 (2008).
- [23] L.Y. Chang, E. Osawa, A.S. Barnard. Nanoscale **33**, 958 (2011).
- [24] J.-Y. Raty, G. Galli, C. Bostedt, T.W. van Buuren, L.J. Terminello. Phys. Rev. Lett. **90**, 037401 (2003).
- [25] K.C. Pandey. Phys. Rev. B **25**, 4338 (1982).
- [26] M. Marsili, O. Pulci, F. Bechstedt, R. Del Sole. Phys. Rev. B **78**, 205414 (2008).
- [27] G. Bussetti, C. Goletti, P. Chiaradia, T. Derry. Eur. Phys. Lett. **79**, 57002 (2007).
- [28] R. Graupner, M. Hollering, A. Ziegler, J. Ristein, L. Ley. Phys. Rev. B **55**, 10841 (1997).
- [29] V. Grichko, T. Tyler, V.I. Grishko, O. Shenderova. Nanotechnology **19**, 225201 (2008).
- [30] A. Krueger, M. Ozawa, G. Jarre, Y. Liang, J. Stegk, L. Lu. Phys. Status Solidi A **204**, 2881 (2007).