

05;07;12

## Маркировка суспензий детонационных наноалмазов оптическими методами

© С.В. Коняхин, Л.В. Шаронова, Е.Д. Эйдельман

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия  
E-mail: eidelman@mail.ioffe.ru

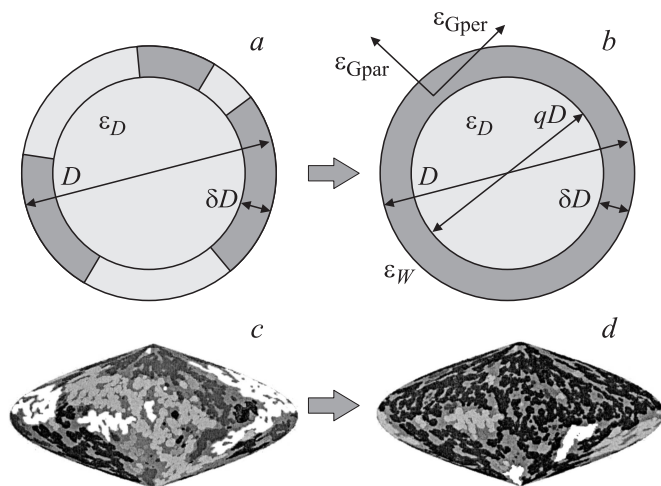
Поступило в Редакцию 6 июня 2012 г.

Доля больших частиц в суспензии алмазных наночастиц в воде во многом определяет возможности использования таких суспензий в технике и медицине. Показано, что при измерениях методом динамического светового рассеяния (DLS) распределения частиц по размерам доля алмазных наночастиц больших размеров в водной суспензии регистрируется неверно. Предложен метод маркировки таких суспензий, основанный на дополнении измерений DLS снятием оптического спектра в видимой области. Маркировка позволяет определить долю больших частиц в суспензии более достоверно.

Гидрозоли алмазных наночастиц с характерными размерами менее 10 nm необходимы для ряда применений в биологии и медицине [1]. Такие гидрозоли детонационных наноалмазов (DND) были получены в последние годы двумя методами: помолом порошка промышленных DND в шаровой мельнице микрошарами  $ZrO_2$  [2] и специальной химической обработкой [3,4]. Оптические исследования [5,6] показали, что как при первом, так и при втором способе получения в гидрозолях DND наблюдается поглощение в видимой области спектра, хотя алмаз и вода прозрачны во всем видимом диапазоне.

Наблюдаемое поглощение, как было показано [5,6], связано с областями  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, возникающими в результате действия двух разных механизмов. Во-первых, очевидно, что при любой механической обработке поверхность алмазных наночастиц, в той или иной степени, графитизируется [5]. Во-вторых, хорошо известно, что уменьшение поверхностной энергии сопровождается в кристаллах реконструкцией поверхности [7,8].

Практическому использованию гидрозолей DND с характерными размерами частиц менее 10 nm препятствует присутствие небольшой



**Рис. 1.** Переход от модели с неполной графитизацией (*a*), где присутствует ряд не связанных между собой графитизированных областей, к двухслойной модели со связанной графитоподобной оболочкой (*b*). Показана частица (*c*), частично покрытая несвязанными  $sp^2$ -областями. После дальнейшего воздействия происходит преодоление порога перколяции (*d*).

доли частиц существенно большего размера (50–100 nm). Поэтому с неизбежностью возникает потребность оценить относительно простым методом доли частиц большого размера в гидрозоле DND и тем самым „маркировать“ суспензии алмазных наночастиц, указав все их основные параметры.

Как уже было сказано, на поверхности частицы образуются области с  $sp^2$ -гибридизованными углеродными атомами (рис. 1). Однако даже для наноразмерных частиц эти области можно считать малыми.

Поскольку оптическое поглощение может быть вызвано появлением на поверхности частицы связанной графитоподобной оболочки [9–11], было проведено моделирование с целью выявить возможность появления такого поглощения.

Именно области  $sp^2$ -гибридизованных атомов можно считать проводящими и, следовательно, поглощающими, тогда как однородное алмазное ядро можно считать рассеивающим.

Моделирование проводилось путем размещения на поверхности шарообразной алмазной частицы случайным образом графитоподобных областей (пятна на рис. 1) размером много меньше диаметра частицы [9]. Эти области сливались в единую оболочку, когда поверхность становилась покрытой ими на 70%. Эта критическая величина — порог протекания, по смыслу близка к порогу протекания из теории перколяции [10]. Величина порога протекания не зависит от размеров размещаемых графитоподобных дефектов и близка к значению величины порога протекания гексагональной решетки: 0.65 для задачи о протекании по ребрам и 0.7 для протекания по узлам.

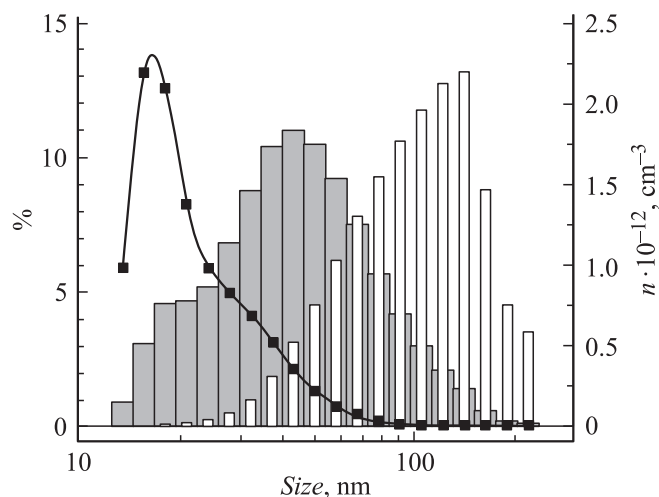
Момент перехода через порог протекания представлен на рис. 1.

В итоге принята модель, в которой ядро образовано  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода, а поверхностная область состоит из  $sp^3$ -гибридизованных атомов. Конечно, в поглощение дают вклад только те наночастицы, на поверхности которых преодолен порог протекания.

Как известно, сечение рассеяния света частицей пропорционально квадрату ее объема. Отсюда следует, что более крупные частицы дают существенно больший вклад в рассеяние. Например,  $10^6$  мелких частиц дадут вклад в рассеяние такой же, как единственная частица десятикратного большего размера. Это означает, что при очистке гидрозоля от крупных частиц рассеяние будет радикальным образом уменьшаться. Вместе с тем на поглощении света удаление из гидрозоля крупных частиц скажется не столь существенно, так как поглощение, в отличие от рассеяния, определяется не объемом, а поверхностью частиц, содержащей  $sp^2$ -фазу.

Обычное распределение DND в суспензии определяется методом динамического лазерного рассеяния (DLS). На рис. 2 для примера приведена гистограмма одного из гидрозолей, показывающая объемные доли вещества, включающие частицы определенного размера, а зависимости от размера частиц (распределение по размерам объемной доли частиц). Такая гистограмма является главным результатом измерений с применением DLS, и она может быть пересчитана в распределение по размерам числа частиц (численной концентрации). Типичная кривая зависимости численной концентрации частиц в гидрозоле от размера также приведена на рис. 2. Там же в форме гистограммы приведено распределение по размерам интенсивности. Размер частиц  $D_{\max}$ , на который приходится максимум значений численной концентрации, очевидно, сдвигается в область малых частиц относительно размера,

3\* Письма в ЖТФ, 2013, том 39, вып. 5

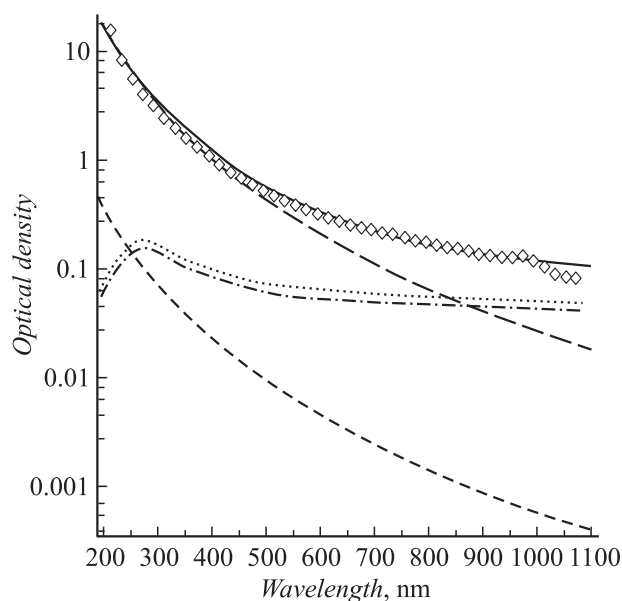


**Рис. 2.** Типичная гистограмма распределения доли интенсивности рассеяния („пустые“ столбики), объемной доли („закрашенные“ столбики) и значения численной концентрации алмазных наночастиц (квадратики) в суспензии по размерам. Частицы получены без размалывания. Общая массовая доля алмаза 0.05%.

соответствующего максимуму гистограммы объемной доли. Максимум интенсивности, напротив, сдвинут в область крупных частиц.

Таким образом, из рис. 2 видно, что объемная доля вещества в крупных частицах меньше доли в мелких частицах, концентрация же крупных частиц меньше на много порядков. Кроме того, необходимо помнить, что, возможно, не все крупные частицы имеют поглощающую поверхность. Все это дает основание для использования формальной упрощенной бимодальной модели распределения частиц в гидрозоле при описании оптических спектров. Эта модель позволяет не рассматривать погрешности определения размеров методом DLS и определять доли частиц, дающих вклад в поглощение.

На рис. 3 показан характерный спектр оптической плотности гидрозоля с распределением по размерам, приведенным на рис. 2. Для объяснения поглощения и рассеяния света наличия частиц только одного основного вида с размером  $D_1 = 15 \text{ nm}$  недостаточно: в



**Рис. 3.** Характерная зависимость оптической плотности суспензии от длины волны  $\lambda$ . Расчеты: рассеяние больших частиц — пунктир, рассеяние малых — малый пунктир, поглощение больших частиц — точки, поглощение малых — штрихпунктир. Сплошной линией представлена результирующая экстинкция. Расчет проведен в рамках бимодальной модели. „Ромбики“ — результаты эксперимента.

коротковолновой области, где главную роль играет рассеяние, экспериментальные значения оптической плотности выше расчетных на 1–2 порядка. Необходимо обязательно учесть наличие крупных частиц, что можно сделать введением в расчет второй группы частиц с эффективным размером  $D_2$ , много большим, чем размер основных частиц  $D_1$ . Алмазные наночастицы с эффективным размером  $D_2$  заменяют в выбранной модели как имеющиеся в суспензии сильно рассеивающие крупные частицы, так и агрегаты мелких частиц. Концентрация  $n_1$  малых частиц значительно превосходит концентрацию  $n_2$  больших частиц. Строение частиц обсуждалось выше (рис. 1), и в соответствии с принятой моделью частицы обоих видов (независимо

от размера) считаются состоящими из алмазного (алмазоподобного) ядра и поверхностной области из графитоподобного материала. Размер алмазного ядра составляет долю  $q_i$  ( $i = 1, 2$ ) от размера частицы соответствующего вида. Толщина графитоподобной области будет соответственно  $\delta_i D_i = 0.5 D_i (1 - q_i)$ . Мы считаем толщину графитоподобной оболочки параметром задачи.

Численные значения оптической плотности  $y = \ln(I_0/I)$  при различных длинах волн  $\lambda$  могут быть получены с учетом присутствия в гидрозоле частиц двух видов следующим образом:

$$y = n_1 \sigma_{ext1}(\lambda) + n_2 \sigma_{ext2}(\lambda).$$

Сечения экстинкции малых и больших частиц,  $\sigma_{ext1}$  и  $\sigma_{ext2}$  соответственно, являются в свою очередь суммой сечений поглощения и рассеяния, точные формулы для их вычисления приведены в [11].

На рис. 3 показаны результаты сопоставления экспериментального и расчетных спектров оптической плотности в бимодальной модели для образца, которому соответствуют распределения по размерам, приведенные на рис. 2.

Параметры расчета таковы: диаметр мелких частиц 10–15 nm (соответствует максимуму распределения численной плотности на рис. 1), их концентрация практически 100%. Диаметр крупных частиц и их концентрация являются параметрами. Таким образом, в бимодальной модели мы получили расчетный спектр, описывающий экспериментальный результат.

Длинноволновый край определяется поглощением, по нему можно определить параметры, характеризующие крупные частицы. Можно предположить следующий рецепт маркировки суспензий. Методом DLS находятся распределения частиц по размерам в гидрозоле и измеряется спектр оптической плотности гидрозоля. Характерный размер малых частиц определяется по максимуму распределения численной концентрации из DLS-измерений. Обычно можно принимать, что он составляет около 10–15 nm. Эффективный размер крупных частиц может быть оценен как соответствующий максимуму в распределении интенсивности рассеяния. Обычно можно принять, что размер больших частиц составляет около 100–150 nm [1]. По согласованию расчета с измеренным спектром в синей части спектра подбирается доля крупных частиц. Далее из согласования спектров в красной области

спектра при  $\lambda \approx 800$  nm находим долю графитизации. Принимается, что толщина графитоподобного слоя у частиц обоих видов совпадает:  $\delta_1 D_1 = \delta_2 D_2$ , и обыкновенно эта величина составляет доли ангстрема, что соответствует тому, что графитизирована лишь малая часть поверхности частицы. Это интересный результат, но именно доля крупных частиц является основным результатом маркировки. Такая маркировка позволяет стандартизировать суспензии алмазных наночастиц, что может открыть возможности их применения в биологии, медицине и фармации.

Важно, что без графитизации (наличие поглощающей области (слоя) из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода) согласовать расчет и эксперимент невозможно ни в какой из рассмотренных моделей. Это подтверждает предположения (гипотезы) о наличии графитизации, сделанные ранее на основе совершенно других соображений. Долю действительно графитизированной поверхности легко вычислить по величинам  $\delta_i$ . Для этого достаточно величину  $\delta_i D_i$  разделить на постоянную решетки.

Таким образом, для согласования экспериментальных и расчетных результатов в естественной модели с учетом вклада всех столбцов гистограммы приходится при расчетах отбрасывать столбцы, соответствующие частицам с большими размерами. Это свидетельствует о том, что имеется погрешность в определении размеров частиц методом DLS. Это заключение подтверждается тем, что именно для частиц с такими размерами измерения дифракционным методом дают существенно другие результаты [11]. Можно сделать вывод, что предложенная в работе маркировка определения доли больших частиц близка к реальности.

Такая маркировка поможет точнее предсказывать следствия применения конкретных суспензий детонационных алмазных наночастиц в воде.

Авторы благодарят А.Я. Вуля, инициировавшего эту работу. Мы признательны А.Е. Алексенскому за измерения.

Работа выполнена при поддержке программ президиума РАН „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“ и „Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы“, а также РФФИ (грант 12-08-00174-а).

**Список литературы**

- [1] *Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A.* // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2009. V. 34. N 1. P. 18–74.
- [2] *Osawa E.* // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. Springer, Utrecht, The Netherlands, 2005. P. 231–240.
- [3] *Aleksenskiy A.E., Eidelman E.D., Vul' A.Ya.* // Nanosci. Nanotechn. Lett. 2011. V. 3. P. 68.
- [4] *Williams O.A., Httis J., Dieker C., Jager W., Kirste W., Nebel C.E.* // ACS Nano. 2010. V. 4. N 8. P. 4824.
- [5] *Vul' A.Ya., Eydelman E.D., Inakuma M., Osawa E.* // Diamond and Relat. Mater. 2007. V. 16. P. 2023–2028.
- [6] *Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Коняхин С.В., Рейх К.В., Шаронова Л.В., Эйдельман Е.Д.* // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 3. С. 541–548.
- [7] *Pandey K.C.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 4338.
- [8] *Рейх К.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. В. 1. С. 23–27.
- [9] *Коняхин С.В., Эйдельман Е.Д.* // Вестник Полоцкого государственного университета. 2008. № 9. С. 93–97.
- [10] *Эфрос А.Л.* Физика и геометрия беспорядка. М.: УРСС, 1994. 183 с.
- [11] *Vul' A.Ya., Eidelman E.D., Sharonova L.V., Aleksenskiy A.E., Konyakhin S.V.* // Diamond Related Mater. 2011. V. 20. N 3. P. 279–284.