КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2024, том 86, № 2, с. 153–161

УДК 541.18.535

РЕФРАКЦИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ С ЧАСТИЦАМИ СОСТАВА АЛМАЗ/АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД

© 2024 г. О. С. Везо[1], А. В. Войтылов[1], В. В. Войтылов[1], М. П. Петров[1, *], А. А. Трусов[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет, Ульяновская ул., 1, Петродворец, Санкт-Петербург, 198504 Россия

**e-mail: m.p.petrov@spbu.ru*

Поступила в редакцию 08.12.2023 г.
После доработки 29.12.2023 г.
Принята к публикации 29.12.2023 г.

В данной работе проведены рефрактометрические исследования гидрозолей, содержащих наночастицы алмаза. Образцы для исследования были получены из порошка алмаза статического синтеза, прошедшего предварительную стандартную очистку отмыванием в сильных кислотах и ультразвуковую обработку. После дополнительного многократного отмывания, центрифугирования, ультразвуковой обработки и отстаивания в течение месяца были получены образцы, частицы которых отличались долей аморфного углерода в них. Размер частиц в образцах был менее 100 нм. Для анализа данных рефрактометрических исследований были получены формулы, позволяющие по результатам измерений показателя преломления и плотности золей, содержащих частицы алмаза, определять долю аморфного углерода в частицах и толщину поверхностного слоя, который он образует. Согласно проведенным рефрактометрическим исследованиям, определены соотношения между долями кристаллического алмаза и аморфного углерода в частицах. Проведенные исследования показали, что рефрактометрический анализ состава частиц может быть использован для контроля качества при промышленном получении наноалмазов.

Ключевые слова: наноалмаз, аморфный углерод, рефракция, рассеяние света, электрооптический метод, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0023291224020014, **EDN:** DHVOWX

ВВЕДЕНИЕ

Оптические методы являются мощными инструментами, позволяющими проводить неразрушающий анализ коллоидов и суспензий, контролировать их устойчивость.

Золи алмаза, получаемые различными способами, обладают ярко выраженными оптическими свойствами. К таким свойствам относятся люминесценция [1], поглощение и рассеяние света [2–5], электрооптический эффект [6–8]. Люминесцентное излучение большой интенсивности создается дефектами внутри и на поверхности частиц алмаза [9–12]. Высокая коагуляционная устойчивость гидрозолей алмаза и инертность частиц создали широкие перспективы для их использования в качестве меток для биосистем в медицине взамен полупроводниковых квантовых точек, обладающих высокой токсичностью [13, 14]. Изучение оптической плотности золей наноалмаза позволило подтвердить гипотезу о существовании на поверхности частиц цепочек Панди [15]. Также отмечалось, что на поверхности частиц алмаза возможны модификации углерода, содержащие π-электроны, способные перемещаться по поверхности аналогично свободным электронам в металлах [16]. Важными задачами являются получение устойчивых золей наноалмаза и изучение кинетики образования агрегатов из частиц. Методы статического и динамического светорассеяния используются при анализе размеров и формы частиц, определении порога их коагуляции [17]. Электрооптические методы позволяют определять функции распределения частиц по размерам и значениям поляризуемости в полидисперсных системах, а также изучать кинетику коагуляции золей алмаза на стадии образования агрегатов из малого числа частиц [18]. Они также использованы при исследовании поляризуемости и поверхностной проводимости частиц алмаза в водных электролитах [19].

Широкий научный интерес представляют композитные материалы, в состав которых входят алмаз и аморфный углерод [20, 21]. Такие композиты используются при производстве пленок. Структурные оболочки некристаллического углерода на поверхности частиц алмаза во многом определяют

свойства самих частиц и материалов, содержащих такие частицы [22, 23]. Как показали исследования, функциональные группы определяют оптические свойства как нано-, так и микроалмазов, а также дисперсных систем, в которые они входят [24]. Если в жидких дисперсных системах, содержащих микрочастицы, интенсивное рассеяние света частицами определяет их основные оптические свойства, то в случае жидких дисперсных систем с наночастицами, слабо рассеивающими свет, рефрактометрические исследования могут предоставить важную информацию как о внутреннем, так и поверхностном составе частиц. Результаты исследований показателя преломления гидрозолей, содержащих наноразмерные частицы, в состав которых входят кристаллический алмаз и аморфный углерод, представлены и анализируются в данной работе.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Если дисперсная система содержит малые по сравнению с длиной световой волны частицы (релеевские частицы), то они рассеивают свет как диполи, помещенные в однородное электрическое поле световой волны. Если концентрация частиц достаточно высокая, в сфере, диаметр которой не превышает длину световой волны, находится большое число частиц, а наведенные световой волной их электрические дипольные моменты усиливаются полями других частиц, то рефракция света в такой дисперсной системе аналогична рефракции молекулярного раствора [25]. Такой подход ранее рассматривался при изучении сажи для определения показателя преломления графита [26]. При малых концентрациях частиц в дисперсной системе они рассеивают свет как одиночные частицы.

Показатель преломления таких дисперсных систем следует считать комплексным, даже если частицы и дисперсионная среда не поглощают свет, так как проходящий через дисперсную систему световой луч теряет интенсивность по причине рассеяния света частицами. При описании рефракции света дисперсных систем можно использовать амплитудную функцию рассеяния, которая определяется суммой амплитудных функций рассеяния частиц. Для отдельной сферической частицы амплитудная функция рассеяния $S_j(\vartheta, \varphi)$, если полагать амплитуду падающей волны равной единице, определена формулой [27]:

$$u = S_j(\vartheta, \varphi)\frac{e^{-ikr+i\omega t}}{ikr},$$

где u – рассеянная волна на большом расстоянии от частицы, k – волновой вектор, r – расстояние до частицы, ω – частота падающей световой волны. При описании рефракции необходимо рассматривать рассеяние вперед, что соответствует $\vartheta = 0$ и $\varphi = 0$.

При низкой концентрации частиц показатели преломления дисперсной системы m_s и дисперсионной среды m_0 близки и можно полагать, что [27]

$$m_s - m_0 = -i \cdot 2\pi k'^{-3} S(0), \qquad (1)$$

где $S(0) = \sum_{j=1}^{N} S_j(0)$, $k' = 2\pi|m_0|/\lambda$, λ – длина световой волны в вакууме, N – число частиц в единице объема.

Для монодисперсных систем с малыми частицами, которые поляризуются в поле световой волны как отдельные частицы, амплитудную функцию для дисперсной системы $S(0)$ можно представить соотношением [27]:

$$S(0) = \alpha N\left(ik'^3 + \frac{2}{3}k'^6\alpha\right). \qquad (2)$$

При определении поляризуемости частицы α, входящей в (2), можно использовать соотношение [28]:

$$\alpha = \frac{3V}{4\pi} \cdot \frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2}, \qquad (3)$$

в котором V – объем частицы и m_p – показатель преломления частицы. Если частицы поглощают свет, то m_p – это комплексная величина.

Учитывая (3), αN можно представить соотношением

$$\alpha N = \frac{3\theta}{4\pi} \cdot \frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2}, \qquad (4)$$

в котором $\theta = V \cdot N$ – объемная доля частиц в дисперсной системе.

Подставив (4), (3) и (2) в (1), приходим к соотношению:

$$m_s - m_0 = \frac{3\theta}{2}\left(\frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2} - i\frac{k'^3 V}{2\pi}\left(\frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2}\right)^2\right). \qquad (5)$$

Если $V \ll \lambda^3$, то второй член в скобках мал, и им можно пренебречь. Объемную долю частиц можно определить, если известны плотности дисперсионной среды ρ_0, дисперсной системы ρ_s и частиц ρ_p. Величину θ можно представить соотношением:

$$\theta = \frac{\rho_s - \rho_0}{\rho_p - \rho_0}, \qquad (6)$$

а с учетом (5) инкремент показателя преломления M можно представить соотношением:

$$M = \frac{m_s - m_0}{\rho_s - \rho_0} = \frac{3}{2(\rho_p - \rho_0)} \cdot \frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2}. \qquad (7)$$

Правая часть (7) не зависит от m_s и ρ_s. График зависимости m_s от ρ_s – это прямая линия, тангенс угла наклона которой – это правая часть соотношения (7). Левая часть (7) может быть определена экспериментально, если варьировать концентрацию частиц в исследуемой дисперсной системе и экспериментально определять возникающие при этом изменения m_s и ρ_s. Если значения ρ_p, ρ_0 и m_0 известны, то m_p может быть определено как решение уравнения (7). В соотношение (7) не входят размеры частиц, и оно применимо к полидисперсным системам, если частицы малы.

Если частицы соизмеримы с длиной световой волны, то вклад частиц в показатель преломления дисперсной системы существенно снижается при увеличении размеров частиц. В случае монодисперсной системы, содержащей сферические частицы, общее соотношение (1) можно преобразовать к виду

$$m_s - m_0 = -i\frac{3S_p(0)\theta}{2(k'r)^3}. \qquad (8)$$

Здесь r – радиус частиц, $S_p(0)$ – их амплитудная функция.

При определении $S_p(0)$ можно использовать теорию Ми, главы VI и VII в [29]. Определив зависимость $m_s - m_0$ от размеров частиц, можно оценить область их изменения, для которой соотношение (7) применимо. Численными методами, согласно теории Ми, были проведены расчеты действительных частей показателей преломления частиц n_s при использовании (8), для наибольшей длины волны (λ = 657.2 нм) используемого нами рефрактометра. Зависимости от размера r разности $n_s - n_0 = \mathrm{Re}(m_s - m_0)$ для водных дисперсных систем с частицами алмаза и графита представлены на рис. 1. При расчетах полагалось, что объемная доля θ не меняется.

Как можно видеть из рис. 1, при $r < 100$ нм изменение размеров частиц слабо влияет на $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$. В этой области размеров частиц можно использовать соотношение (7) при длине волны 657.2 нм. При больших длинах волн соотношение (7) также применимо. Однако, как следует из рис. 1, увеличение размеров r в области 100–200 нм приводит к существенному уменьшению $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$. При $r > 200$ нм, как видно из рис. 1, в дисперсных системах с частицами алмаза отношение $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$ – пренебрежимо малая величина, а в случае частиц графита она уменьшается более чем в два раза.

При определении мнимой части показателя преломления m_s можно использовать нефелометрический метод. Однако при исследованиях полидисперсных систем этим методом необходимо учитывать распределение частиц по размерам, даже если частицы малы. Это связано с тем, что рассеянная частицами световая энергия, которая определяет интенсивность проходящего сквозь дисперсную систему луча, существенно зависит от размеров частиц. В данной работе представлены результаты исследования действительной части m_s.

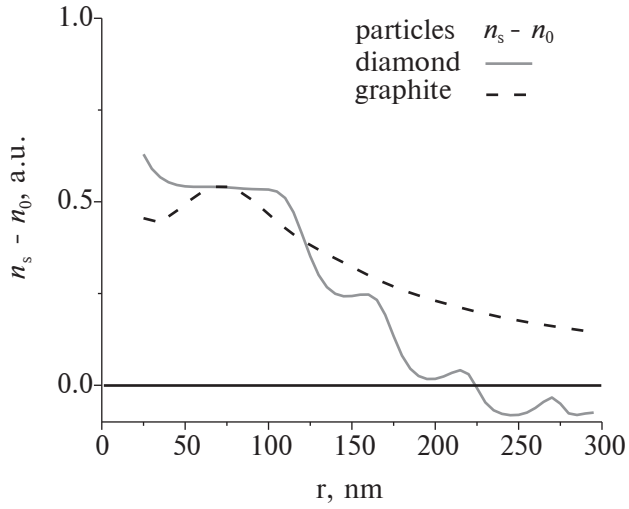

Рис. 1. Зависимость $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$ от r при λ = 657.2 нм.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При экспериментальных исследованиях определялись: показатели преломления водных дисперсных систем алмаза, объемная доля частиц в них, кривые релаксации электрооптического эффекта, наблюдаемого в дисперсных системах, электронно-микроскопические снимки частиц и спектры рентгеноструктурного анализа дисперсной фазы.

При определении объемной доли частиц использовалось соотношение (6). Входящие в это соотношение плотности дисперсных систем и дисперсионной среды были определены при помощи плотномера DMA 5000M с точностью 5×10^{-6} г/см^3.

При определении абсолютных значений показателей преломления исследованных дисперсных систем и дисперсионной среды был использован рефрактометр Abbemat WR/MW. Точность измерений показателя преломления дисперсной системы составляла 4×10^{-5} nD. Для относительных измерений был использован метод Релея. Измерения были проведены с помощью рефрактометра интерференционного типа – ИТР-2. Точность таких измерений была не ниже 1×10^{-6} nD.

При определении средних размеров r частиц наноалмаза использован стандартный метод

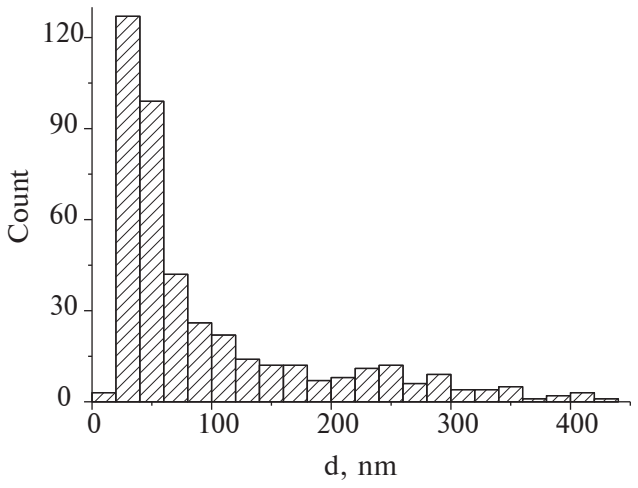

Рис. 2. Распределение частиц алмаза по размерам.

динамического рассеяния света (ДРС метод). При проведении экспериментальных исследований был использован серийный прибор Photocor Complex.

Электрооптический метод (ЭО метод) использован для определения функций распределения по размерам частиц наноалмаза и агрегатов из них в области размеров более 25 нм. Точность ее определения ЭО методом выше, чем ДРС методом, но ЭО метод не применим к дисперсным системам, которые разрушаются при воздействии на них импульсных электрических полей, создающих ориентационную упорядоченность частиц. Исследованные в данной работе дисперсные системы не обладали высокой электропроводностью и были устойчивы к воздействию на них электрических полей. В золях алмаза и графита ярко выражен электрический дихроизм (ЭД). А именно, при ориентации частиц в электрическом поле появляется свойственная дихроизму разность значений оптической плотности для лучей света, поляризованных параллельно и перпендикулярно электрическому полю, создающему ориентационную упорядоченность частиц. ЭД можно определить как разность наведенных электрическим полем относительных изменений оптической плотности для этих лучей. Релаксационная зависимость ЭД связана с функцией распределения частиц по размерам соотношением [30]:

$$N(t) = \int \exp(-6D_r t)\,\Delta K(r)\,\varphi(r)\,dr. \qquad (9)$$

Здесь $N(t)$ – релаксационная зависимость ЭД, $\varphi(r)$ – функция распределения частиц по размерам, D_r – константа вращательной диффузии частиц и агрегатов (она меняется обратно пропорционально r^3). Если при определении $N(t)$ используется белый свет, то $\Delta K(r) = C r^2$, C – коэффициент нормировки [31]. Определив зависимость $N(t)$ экспериментально, можно рассчитать $\varphi(r)$ как решение интегрального уравнения (9). В данной статье при определении $N(t)$ использовалась созданная авторами экспериментальная установка [19], а функция $\varphi(r)$ определялась методом регуляризации [8].

При проведении рентгеноструктурного анализа частиц использован дифрактометр R-axis Rigaku (в исследованиях было использовано CoK_α–излучение, $\lambda = 1.789$ Å), а при получении электронно-микроскопических снимков использован сканирующий микроскоп Zeiss Supra 40VP.

ИССЛЕДУЕМЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

При получении образцов для исследования был использован коммерческий порошок, содержащий частицы наноалмаза статического синтеза, прошедший предварительную очистку. Для проведения исследований потребовалась его дополнительная очистка. Согласно литературным данным, частицы, образовавшиеся в процессе синтеза, после их очистки кислотами и механической очистки содержат внутреннюю кристаллическую структуру алмаза, покрытую оболочкой из углерода иных форм [32]. После дополнительной очистки, включающей отмывание в дистиллированной воде и многократные и чередующиеся ультразвуковую обработку и центрифугирование, была получена дисперсная фаза, не содержавшая крупных частиц и агрегатов из них. Гистограмма распределения частиц алмаза в дисперсной фазе по размерам d (d – средний размер на снимке), полученная по результатам обработки электронно-микроскопических снимков частиц, представлена на рис. 2.

С целью определения в дисперсной фазе аллотропных форм углерода, отличных от кристаллического алмаза, был проведен ее рентгеноструктурный анализ, который показал, что дисперсная фаза алмаза содержала поликристаллическую структуру, свойственную агрегатам из малых частиц, содержащим добавки аморфного углерода. Далее в процессе седиментации в течение месяца взвешенная в воде дисперсная фаза фракционировалась на слои, однородные по составу и различающиеся по цвету, разделенные четко выраженными границами. Для исследований были выделены четыре образца, полученных в ходе седиментации изначальной дисперсной системы. Оттенок изменялся от темного-серого для верхнего слоя (образец № 1) до светло-серого для нижнего слоя (образец № 4). Полученные образцы были использованы для приготовления гидрозолей с содержанием частиц менее 0.01% по массе. Встряхивание и ультразвуковая обработка позволяли поддерживать золи с неизменными оптическими свойствами в течение длительного и необходимого для исследований времени.

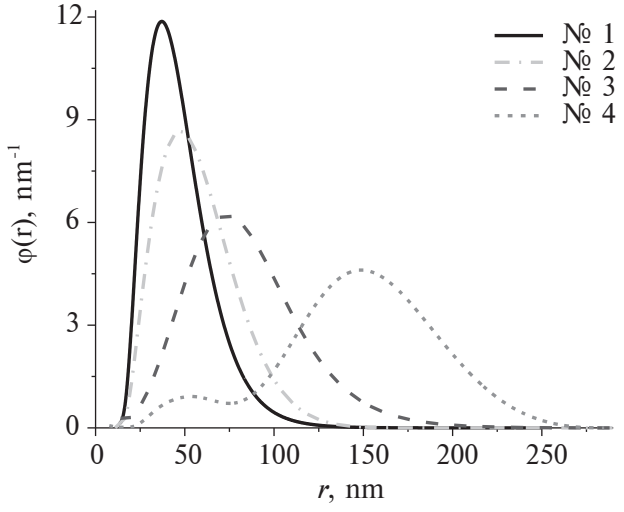

Рис. 3. Функции распределения частиц по размерам.

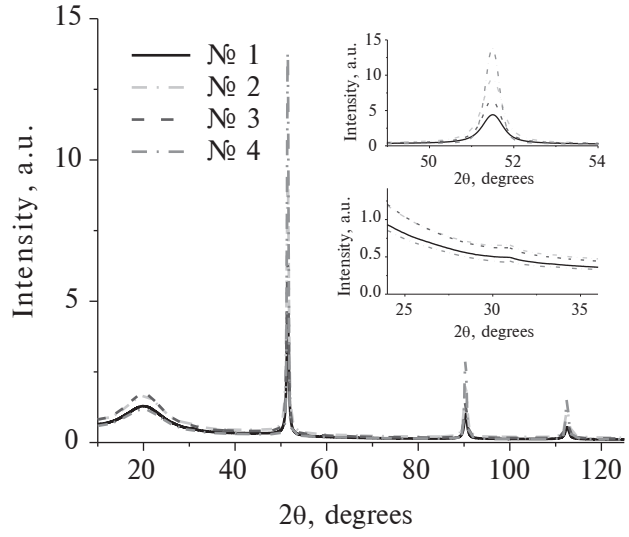

Рис. 4. Дифрактограмма дисперсной фазы.

Ранее проведенные исследования светорассеяния золей алмаза [33] позволили заключить, что частицы алмаза рассеивают свет как сферические частицы, несмотря на то, что имеют неправильную форму. Это позволяет использовать при исследовании водных дисперсных систем алмаза формулы (7) и (8), полученные в предположении, что частицы поляризуются в поле световой волны как сферические.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для всех выделенных фракций электрооптическим методом были определены функции распределения частиц по размерам $\varphi(r)$. Образцы № 1, № 2, № 3 и № 4 содержали частицы и агрегаты, отличающиеся по размерам. Функции $\varphi(r)$ этих образцов представлены на рис. 3.

Контрольные измерения методом ДРС соответствовали представленным на рис. 3 результатам. Дифрактограмма, полученная при рентгеноструктурном анализе (CoK_α–излучение, λ= 1.789 Å) дисперсной фазы этих образцов, представлена на рис. 4.

Как видно из рис. 4, в области углов дифракции 51.3°, 90.3° и 112.3° для всех образцов наблюдаются пики, свойственные алмазу. В области угла 30.5° для всех образцов присутствует пик, характерный для графита 2H (30.5°) и 3R (31.0°). Широкой полосе с максимумом при 20°соответствует аморфный углерод. Пики, характерные для графитоподобной структуры и аморфного углерода, указывают на то, что часть углерода в частицах всех образцов находится в состоянии отличном от алмазной кристаллической решетки. Количественная оценка содержания аморфного углерода в этом случае не представляется возможной. Однако можно утверждать, что для первого образца доля аморфного углерода в частицах больше, чем для остальных.

Объемная доля частиц в исследованных образцах θ менялась их разбавлением дистиллированной водой. Максимально допустимая для измерения показателя преломления образцов объемная доля частиц зависела от мутности образцов и не превышала $3 \cdot 10^{-4}$. Разбавлением образцов дистиллированной водой были получены дисперсные системы, для которых экспериментально определялись их плотность ρ_s и показатель преломления $n_s = \mathrm{Re}(m_s)$. Для образца № 4, размеры частиц в котором близки к длине световой волны, влияния частиц на показатель преломления выявлено не было. Это связано с крайне малым отличием показателя преломления дисперсных систем, полученных из этого образца, от показателя преломления воды, даже при максимально допустимой по мутности для данного образца объемной доле частиц $\theta = 0.33 \cdot 10^{-4}$. Для дисперсных систем, содержащих частицы остальных образцов, зависимости n_s от ρ_s были линейными. Зависимость n_s от ρ_s, определенная для образца № 2, представлена на рис. 5.

На рис. 5 также представлены теоретически рассчитанные при использовании (7) изменения действительной части показателя преломления дисперсных систем для случая частиц, состоящих из аморфного углерода, и частиц, состоящих из алмаза, для которых инкремент показателя преломления $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$ был равен 0.87 и 0.26 см^3/г соответственно.

Для образцов № 1, № 2 и № 3 значения $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$, полученные при λ = 657.2 нм, представлены

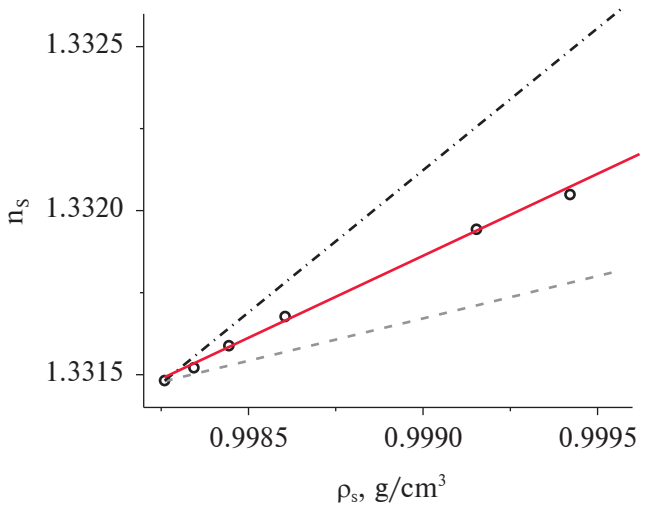

Рис. 5. Зависимость n_s от ρ_s при $\lambda = 657.2$ нм. Точки – эксперимент, частицы алмаза – штрих, частицы аморфного углерода – штрихпунктир.

в табл. 1. Погрешность представленных значений составляла 2%.

Здесь следует учитывать, что если частица имеет поверхностный слой, то его влияние на поляризацию частицы в электрическом поле существенно выше влияния внутренней части частицы. В случае малых коллоидных частиц даже мономолекулярный слой, содержащий адсорбированные молекулы поверхностно-активных веществ и имеющий дополнительные химические связи, может заметно повлиять на поляризуемость частиц в дисперсионной среде, а значит, на разность показателей преломления $m_s - m_0$. Такую частицу можно рассматривать как многослойную, и входящий в соотношение (7) показатель преломления m_p должен учитывать оптические свойства поверхностного слоя частиц.

Как следует из теории, основной вклад в поляризацию двухслойного шара вносит поляризация внешнего слоя, а поляризация внутренней части шара – лишь малая добавка к общей поляризации шара [27, 34]. Формула (3), позволяющая определить поляризуемость частицы, применима, если размер частиц мал по сравнению с длиной световой волны как вне, так и внутри частицы, а именно: $2\pi|m_0|r \ll \lambda$ и $2\pi|m_p|r \ll \lambda$. Если же частица или ее поверхностный слой высокоэлектропроводные, то электрическое поле световой волны не проникает в частицу, и второе неравенство меняется на обратное [27]. Следует заметить, что для алмаза и аморфного углерода значения $\mathrm{Re}(m^2)$ близки и поляризация частицы алмаза, покрытой слоем аморфного углерода, слабо зависит от толщины слоя. Поглощение $\mathrm{Im}(m^2)$ наружным слоем световой энергии только ослабляет влияние

Таблица 1. Экспериментально определенные значения $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$

Образец	№ 1	№ 2	№ 3
$(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$	0.49	0.44	0.43

поляризуемости внутренней части частицы на ее поляризуемость.

Для однородных частиц алмаза следует полагать $m_p = n_p = 2.42$, если частицы покрыты слоем аморфного углерода, то $m_p = 2.70 - i \cdot 1.29$, а для частиц с электропроводной поверхностью $|m_p| \approx \infty$.

Плотность частицы с поверхностным слоем (двуслойный шар) существенно зависит от толщины слоя, так как плотности алмаза и аморфного углерода существенно различаются.

Были рассчитаны значения $M = (m_s - m_0)/(\rho_s - \rho_0)$ для водных дисперсных систем, содержащих частицы, отвечающие всем трем рассмотренным случаям. Полагалось, что поверхностный слой тонкий и плотность частицы равна плотности алмаза ρ_p =3.5 г/см^3. Результаты расчета M по формуле (7) представлены в табл. 2.

Возрастание толщины h поверхностного слоя слабо влияет на показатель преломления частиц, однако его влияние на плотность ρ_p частиц необходимо учитывать, так как плотности алмаза и аморфного углерода существенно отличаются. Учитывая плотности алмаза ρ_A и аморфного углерода $\rho_Г$, а также объемную долю β поверхностного слоя в частице, ее плотность ρ_p можно представить соотношением:

$$\rho_p = (1 - \beta)\rho_A + \beta\rho_Г. \qquad (10)$$

Подставив значение ρ_p из соотношения (10) в соотношение (7) и учитывая, что $\mathrm{Re}(M) = (n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$, объемную долю β можно представить соотношением:

$$\beta = \frac{\rho_A - \rho_0}{\rho_A - \rho_Г} - \frac{3}{2(\rho_A - \rho_Г)}\left(\frac{n_s - n_0}{\rho_s - \rho_0}\right)^{-1} \times \mathrm{Re}\left(\frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2}\right). \qquad (11)$$

Отношение h/r для сферической частицы:

$$\frac{h}{r} = 1 - \sqrt[3]{1 - \beta} \qquad (12)$$

позволяет определить толщину h поверхностного слоя частиц заданного размера.

Для образцов № 1, № 2 и № 3 значения β и h/r представлены в табл. 3. При расчетах, выпол-

Таблица 2. Рассчитанные значения M при разной поляризации поверхностного слоя частиц алмаза в водных золях

Поверхностный слой частиц	Отсутствует	Аморфный углерод	Электропроводный слой
m_p	2.42	$2.70 - i\cdot 1.29$	∞
M, см^3/г	0.26	$0.38 - i\cdot 0.17$	0.60

Таблица 3. Объемная доля и толщина слоя аморфного углерода в составе частиц

Образец	№ 1	№ 2	№ 3
β Метод рефракции	(0.40–0.45)	(0.25–0.27)	(0.21–0.24)
h/r	0.16	0.06	0.08
h, нм	4.8	3.9	6.8

ненных по формулам (11) и (12), полагалось, что $m_p = 2.70 - i\cdot 1.29$, а плотность слоя аморфного углерода $\rho_Г = 2.15 \pm 0.08$ г/см^3 [35]. Необходимые при расчете β значения $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$ для этих образцов представлены в табл. 1. При определении толщины h поверхностного слоя частиц использованы наиболее вероятные значения r частиц в образцах № 1, № 2 и № 3. Значения h также представлены в табл. 3. Погрешность определения β, учитывающая неточность определения $\rho_Г$, составляла 8%.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что рефрактометрический метод применим к исследованию дисперсных систем, частицы которых малы по сравнению с длиной световой волны. В сочетании с электрооптическим методом или методом динамического светорассеяния рефрактометрический метод может быть использован при изучении свойств поверхностного слоя частиц и структуры агрегатов из них. При исследовании водных дисперсных систем алмаза была определена доля аморфного углерода в частицах и произведена оценка толщины слоя из него.

Рассмотренная в данной работе методика позволяет проводить экспресс-анализ качества очистки наноалмазов при их промышленном производстве для частиц малых по сравнению с длиной световой волны. Она связана только с измерением плотности и показателя преломления коллоидных растворов алмаза, которые можно выполнить быстро и точно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Анализ частиц и их поверхности проводился при поддержке ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета: Междисциплинарного ресурсного центра по направлению “Нанотехнологии”; Оптических и лазерных методов исследования вещества; Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники; Физических методов исследования поверхности; Рентгенодифракционных методов исследования. Авторы благодарны сотрудникам центров за оказанную поддержку.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при ее финансировании из средств Санкт-Петербургского государственного университета.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Михеев К.Г., Шендерова О.А., Когай В.Я., Могилева Т.Н., Михеев Г.М.* Раман-спектры наноалмазов детонационного и статического синтеза и влияние лазерного воздействия на их спектры люминсценции // Химическая Физика и Мезоскопия. 2017. Т. 19. № 3. С. 397–408.
2. *Рейх К.В.* Оптические свойства суспензий наноалмазов // Письма ЖЭТФ. 2011 Т. 94. № 1. С. 23–27. https://doi.org/10.1134/S0021364011130169
3. *Михеев Г.М., Ванюков В.В., Могилева Т.Н., Пузырь А.П., Бондарь В.С., Свирко Ю.П.* Насыщающееся поглощение в водных суспензиях детонационных наноалмазов при облучении фемтосекундными лазерными импульсами // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 24. С. 9–16. https://doi.org/10.1134/S1063785015120263
4. *Гриняев Н.С., Нявро А.В., Копцев А.П., Черепанов В.Н.* Широкополосное поглощение нанокластеров алмаза // Изв. ВУЗов. Физика. 2012. Т. 55. № 8/2. С. 173–174.
5. *Mikheev G.M., Vanyukov V.V., Mogileva T.N., Mikheev K.G., Aleksandrovich A.N., Nunn N.A., Shenderova O.A.* Femtosecond optical nonlinearity of nanodiamond suspensions // Applied Sciences. 2021. V. 11. № 12. P. 5455. https://doi.org/10.3390/app11125455
6. *Klemeshev S.A., Petrov M.P., Trusov A.A., Vojtylov V.V.* Light scattering in colloids of diamond and

graphite // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2012. V. 400. P. 52–57. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.02.045

7. *Петров М.П., Войтылов В.В., Клемешев С.А.* Влияние электрического поля на рассеяние света водными коллоидами алмаза и графита // Опт. Спектр. 2011. Т. 111. № 5. С. 871–879. https://doi.org/10.1134/S0030400X11090207
8. *Babadzhanyants L.K., Voitylov A.V., Voitylov V.V., Trusov A.A.* Analysis of polydispersity of macromolecular and nanodisperse systems by electrooptical methods // Polymer Science Series C. 2010. V. 52. P. 93–104. https://doi.org/10.1134/S181123821001011X
9. *Vlasov I.I., Shenderova O., Turner S., Lebedev O.I., Basov A.A., Sildos I., Rähn M., Shiryaev A.A., Van Tendeloo G.* Nitrogen and luminescent nitrogen-vacancy defects in detonation nanodiamond // Small. 2010. V. 6. № 5. P. 687–694. https://doi.org/10.1002/smll.200901587
10. *Baranov P.G., Soltamova A.A., Tolmachev D.O., Romanov N.G., Babunts R.A., Shakhov F.M., Kidalov S.V., Vul' A.Y., Mamin G.V., Orlinskii S.B., Silkin N.I.* Enormously high concentrations of fluorescent nitrogen-vacancy centers fabricated by sintering of detonation nanodiamonds // Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany). 2011. V. 7. № 11. P. 1533–1537. https://doi.org/10.1002/smll.201001887
11. *Boudou J.P., Curmi P.A., Jelezko F., Wrachtrup J., Aubert P., Sennour M., Balasubramanian G., Reuter R., Thorel A., Gaffet E.* High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds // Nanotechnology. 2009. V. 20. № 23. P. 235602. https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/23/235602
12. *Tisler J., Balasubramanian G., Naydenov B., Kolesov R., Grotz B., Reuter R., Boudou J.-P., Curmi P.A., Sennour M., Thorel A., Börsch M., Aulenbacher K., Erdmann R., Hemmer P.R., Jelezko F., Wrachtrup J.* Fluorescence and spin properties of defects in single digit nanodiamonds // ACS Nano. 2009. V. 3. № 7. P. 1959–1965. https://doi.org/10.1021/nn9003617
13. *Vaijayanthimala V., Lee D.K., Kim S.V., Yen A., Tsai N., Ho D., H.-Ch. Chang, Shenderova O.* Nanodiamond-mediated drug delivery and imaging: challenges and opportunities // Expert Opinion on Drug Delivery. 2015. V. 12. № 5. P. 735–749. https://doi.org/10.1517/17425247.2015.992412
14. *Chao J.I., Perevedentseva E., Chung P.H., Liu K.K., Cheng C.Y., Chang C.C., Cheng C.L.* Nanometer-sized diamond particle as a probe for biolabeling // Biophysical J. 2007. V. 93. № 6. P. 2199–2208. https://doi.org/10.1529/biophysj.107.108134
15. *Pandey K.C.* New dimerized-chain model for the reconstruction of the diamond (111)-(2×1) surface // Phis. Rev. B. 1982. V. 25. № 6. P. 4338–4346. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.4338
16. *Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Коняхин С.В., Рейх К.В., Шаронова Л.В., Эйдельман Е.Д.* Оптические свойства гидрозолей детонационных наноалмазов // ФТТ. 2012. Т. 54. № 3. С. 541–548.
17. *Williams O.A., Hees J., Dieker C., Jager W., Kirste L., Nebel C.E.* Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles // ACS nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4824–4830. https://doi.org/10.1021/nn100748k
18. *Везо О.С., Войтылов А.В., Войтылов В.В., Петров М.П., Трусов А.А.* Агрегация частиц алмаза и графита в водных электролитах $AlCl_3$. Электрооптические исследования // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 3. С. 251–262. https://doi.org/10.31857/S0023291222030132
19. *Petrov M.P., Shilov V.N., Trusov A.A., Voitylov A.V., Vojtylov V.V.* Electro-optic research of polarizability dispersion in aqueous polydisperse suspensions of nanodiamonds // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016. V. 506. P. 40–49. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.087
20. *Popov C., Kulisch W., Gibson P.N., Ceccone G., Jelinek M.* Growth and characterization of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by MWCVD // Diamond and Related Materials // 2004. V. 13 № 4–8. P. 1371–1376. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.11.040
21. *Popov C., Kulisch W., Boycheva S., Yamamoto K., Ceccone G., Koga Y.* Structural investigation of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films // Diamond and Related Materials // 2004. V. 13. № 11–12. P. 2071–2075. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.04.001
22. *Xu H., Zang J., Yuan Y., Yan S., Tian P., Wang Y., Xu X.* Fabrication and microstructural characterization of the diamond@amorphous carbon nanocomposite core/shell structure via in-situ polymerization // Ceramics International. 2019. V. 45. № 15. P. 18430–18438. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.060
23. *Vul' A.Ya., Eydelman E.D., Sharonova L.V., Aleksenskiy A.E., Konyakin S.V.* Absorbtion and scattering of light in nanodiamond hydrosols // Diamond and Related Materials. 2011. V. 20. № 3. P. 279–284. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.01.004
24. *Calderón-Martínez M.C., Gil-Tolano M.I., Navarro-Espinoza S., Meléndrez R., Chernov V., Barboza-Flores M.* Optical properties and functional groups characterization of commercial HPHT micro-diamond samples // Optical Materials. 2022. V. 131. P. 112592. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112592
25. *Вукс М.Ф.* Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1984.
26. *Graham S.C.* The refractive indices of isolated and of aggregated soot particles // Combustion Science and Technology. 1974. V. 9. № 3–4. P. 159–163. https://doi.org/10.1080/00102207408960351

27. *Ван де Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. М.: Наука, 1961. 536 с.

28. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1973. 720 с.

29. *Шифрин К.С.* Рассеяние света в мутной среде. М.: Гослитиздат, 1951.

30. *Vezo O.S., Voitylov A.V., Voitylov V.V., Petrov M.P., Trusov A.A.* Aggregation of diamond and graphite particles in aqueous $AlCl_3$ electrolytes. Electrooptical studies // Colloid Journal. 2022. V. 84. № 3. P. 243–253. https://doi.org/10.1134/S1061933X22030139

31. *Trusov A.A., Vojtylov V.V.* Electrooptics and conductometry of polydisperse systems, CRC Press, 1993. 145 p.

32. *Денисов С.А., Дзидзигури Э.Л., Спицын Б.В., Соколина Г.А., Болдырев Н.Ю.* Очистка и модификация продукта детонационного синтеза алмаза // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2011. № 2. С. 89–98.

33. *Klemeshev S.A., Petrov M.P., Rolich V.I., Trusov A.A., Voitylov A.V., Vojtylov V.V.* Static, dynamic and electric light scattering by aqueous colloids of diamond // Diamond and Related Materials. 2016. V. 69. P. 177–182. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.08.016

34. *Шифрин К.С.* Рассеяние света на двуслойных частицах // Изв. АН СССР. Серия геофизическая. 1952. № 2. С. 15–21.

35. *Iwaki M.* Estimation of the atomic density of amorphous carbon using ion implantation, SIMS and RBS // Surface and Coatings Technology. 2002. V. 158. P. 377–381. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00247-5