

## МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙЯНИЕ НЕЙТРОНОВ ФРАКТАЛЬНЫМИ КЛАСТЕРАМИ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ НАНОАЛМАЗОВ

*А. В. Томчук<sup>а, б, 1</sup>, М. В. Авдеев<sup>а</sup>, Л. А. Булавин<sup>б</sup>,  
В. Л. Аксенов<sup>а, в</sup>, В. М. Гарамус<sup>г</sup>*

<sup>а</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>б</sup> Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, Киев

<sup>в</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

<sup>г</sup> Исследовательский центр HZG, Гестхафт, Германия

Рассмотрено влияние выбора модели на обработку данных малоуглового рассеяния нейтронов на водных дисперсиях детонационных нанодIAMAZOV. Кривые рассеяния анализировались с помощью общего подхода, объединяющего структуру нанодIAMAZOV, фрактальную организацию их кластеров и взаимодействие между кластерами. Влияние взаимодействия между кластерами на рассеяние рассматривалось в рамках приближения Гинье.

We considered how the choice of a model affects the treatment of data of small-angle neutron scattering in aqueous dispersions of detonation nanodiamonds. The scattering curves were analyzed using a general approach that combines the structure of nanodiamonds, the fractal organization of their clusters, and the interaction of clusters. The effect of the interaction between clusters on scattering was treated within the Guinier approximation.

PACS: 81.05.ug; 81.05.uj

Детонационные нанодIAMAZOV (ДНА) образуются в результате взрыва кислородно-несбалансированных взрывчатых веществ без наличия дополнительных источников углерода. Частицы ДНА являются нанокристаллитами размером 5–10 нм, которые образуют в процессе взрыва трудноразделимые агрегаты через неалмазные компоненты. В последнее время развиваются методы «осветления» дисперсий, которые основаны на перемалывании ДНА в «мокрых» условиях [1]. В результате синтезируются стабильные коллоидные растворы на основе различных растворителей, где, однако, отдельные наночастицы из-за высокой свободной поверхности объединяются в кластеры. Отметим общий интерес к дисперсиям углеродных наноматериалов, связанный с широкими возможностями модификации поверхности наночастиц для различных применений.

В работе [2] система вода–нанодIAMAZOV исследовалась с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Для анализа фрактальной структуры кластеров использовалась неполная двухуровневая модель [3]. Из качественного сравнения кривых рассеяния при разной концентрации растворов был сделан вывод о частичном проникновении кластеров друг в друга при концентрировании. Также из качественного сравнения анализировалось изменение кривых рассеяния при разном соотношении протонированной

---

<sup>1</sup>E-mail: tomchuk@jinr.ru

и дейтерированной компонент буфера (вариация контраста), которая в рамках однородного приближения позволила оценить состав кластеров. Целью настоящей работы ставилось одновременное исследование фрактальной структуры наноалмазных кластеров и эффекта взаимодействия кластеров на основе полной двухуровневой модели [3]. Использовались кривые МУРН, полученные с помощью малоуглового дифрактометра SANS-1 Исследовательского центра GKSS (Гестхахт, Германия). Анализировалось изотропное дифференциальное сечение рассеяния на единицу объема (интенсивность рассеяния) как функция модуля переданного волнового вектора  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ , где  $\lambda$  — длина волны де Бройля нейтрона,  $\theta$  — угол рассеяния.

На кривых МУРН для разных концентраций раствора (рис. 1, а) наблюдается два участка степенной зависимости, которые в двойном логарифмическом масштабе линейны, а также режим Гинье в области малых  $q$ . Рассеяние отображает двухуровневую организацию частиц в водной суспензии ДНА: уровень кластеров и уровень наноалмазных частиц. Степенной характер кривых на первом уровне (малые  $q$ ) указывает на то, что исследованная система проявляет фрактальные свойства [4].

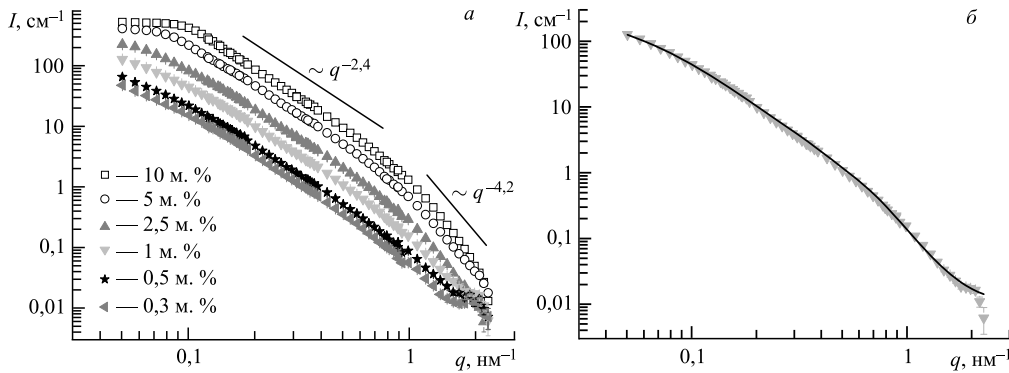


Рис. 1. Кривые МУРН для жидкостных систем вода–наноалмаз с разными концентрациями ДНА (а) и пример аппроксимации выражением (1) для системы с содержанием ДНА 1 м. % (б)

Кривые описывали в рамках универсального экспоненциально-степенного приближения (рис. 1, б) [3]:

$$I(q) = G \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + B \exp\left(-\frac{q^2 R_{gS}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{q^*}\right)^P + G_S \exp\left(-\frac{q^2 R_{gS}^2}{3}\right) + B_S \left(\frac{1}{q_S^*}\right)^{P_S} + I_{\text{bkg}}, \quad (1)$$

$R_g$  и  $R_{gS}$  — радиусы инерции кластеров и субчастиц;  $P_S$  — показатель, который характеризует поверхность частиц ДНА;  $P$  связан с фрактальной размерностью агрегатов ДНА;  $G$ ,  $G_S$ ,  $B$ ,  $B_S$  — параметры, пропорциональные плотности рассеивающих центров и контрасту. Параметры без индекса характеризуют рассеяние кластерами ДНА (первый уровень), а параметры с индексом «S» относятся к самим наночастицам (второй уровень).  $I_{\text{bkg}}$  — остаточный некогерентный фон.  $q^* = q/[\text{erf}(kqR_g/6^{1/2})]^3$ ,

$q_S^* = q/[\text{erf}(k_S q R_{gS}/6^{1/2})]^3$ , где  $k = 1,06$ ,  $k = 1$  — эмпирические константы. В отличие от [2] взаимодействие кластеров рассматривалось в рамках приближения Гинье (первое слагаемое в (1)).

Из полученного значения показателя  $P = 2,4 < 3$  следует, что организация нанодиазных частиц в агрегатах отвечает массовым фракталам (разветвленные кластеры) с размерностью  $D = P$ , не зависящей от концентрации ДНА. Последнее означает: амплитуда степенного спада на уровне кластеров ( $B$ ) зависит только от содержания нанодиазных частиц в дисперсии [4]. Действительно, наблюдаем линейную зависимость  $B$  от концентрации нанодиазов (рис. 2, а). Значение  $D$  указывает на механизм диффузионно-ограниченной кластер-кластерной агрегации при формировании исследуемых агрегатов [5]. Значение показателя на другом уровне  $P_S = 4,2 > 4$  указывает на так называемый диффузный характер поверхности ДНА, составляющих агрегаты [4].

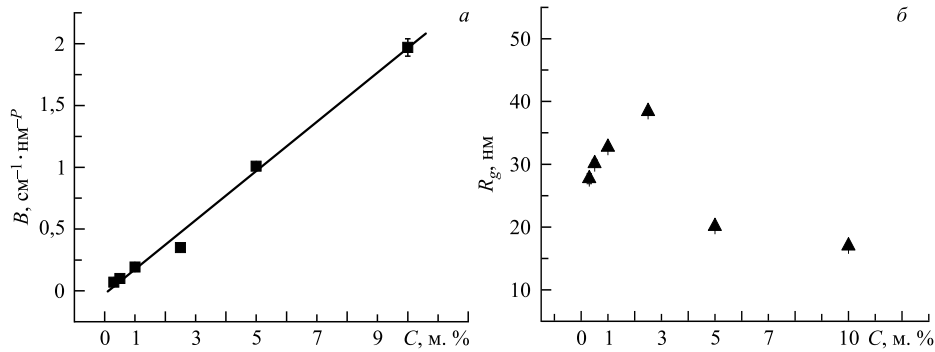


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров  $B$  (а) и  $R_g$  (б)

Начальный участок спектра дает так называемый «видимый» радиус инерции  $R_g$ . При малых концентрациях (т. е. слабое взаимодействие между кластерами) он соответствует размеру кластеров. Для однородных частиц сферической формы радиус частицы связан с  $R_g$  как  $R = (5/3)^{1/2} R_g$ , откуда получаем оценку размера кластеров на уровне 35–50 нм. Наблюдаемый  $R_g$  агрегатов сначала растет с увеличением концентрации ДНА (рис. 2, б), что эффективно соответствует довольно сильной компоненте притяжения в потенциале взаимодействия между кластерами. Вместе с тем из анализа рассеяния в нулевой угол  $G$  делаем вывод об общем отталкивании кластеров, что совпадает с качественным анализом в [2]. Такая же ситуация наблюдается, например, при взаимодействии свободных монокарбоновых кислот в жидких коллоидных растворах магнитных наночастиц [6]. Для концентраций свыше 5 м. % радиус инерции начинает уменьшаться, причем он становится меньше, чем начальный  $R_g$  при наименьшей концентрации. Это говорит о том, что эффективный радиус взаимодействия становится меньше, чем радиус кластера, и согласуется с выводом о частичном перекрытии разветвленных кластеров [2]. Остальные величины  $G_S$ ,  $B_S$  растут линейно с концентрацией, отражая увеличение частиц ДНА в растворе.

Процедура вариации контраста позволила найти точку компенсации агрегатов (рис. 3). Интенсивность рассеяния в нулевой угол для каждой кривой МУРН выражается через

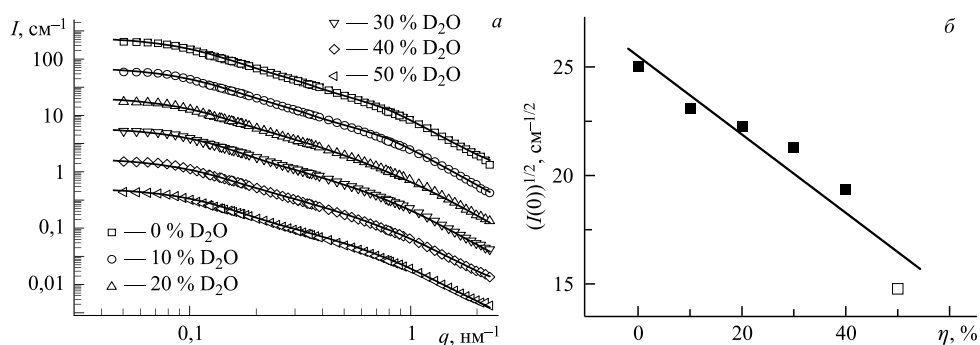


Рис. 3. *a)* Вариация контраста для жидкостной системы вода–наноалмаз. Для удобства восприятия интенсивности поделены на: 10 для системы 10%  $\text{D}_2\text{O}$ , 100 для системы 20%  $\text{D}_2\text{O}$ , 1000 для системы 30%  $\text{D}_2\text{O}$ , 10000 для системы 40%  $\text{D}_2\text{O}$ , 100000 для системы 50%  $\text{D}_2\text{O}$ . Сплошные линии — результаты аппроксимации с помощью (1). *б)* Зависимость  $(I(0))^{1/2}$  от  $\eta$  (квадраты) и результаты линейной аппроксимации (сплошная линия), которая экстраполирована к пересечению с осью абсцисс. Экспериментальные ошибки не превышают размеры точек

сумму параметров модели (1), которые определяют интенсивность в самых малых  $q$ :

$$I(0) = G + G_S. \quad (2)$$

Зависимость квадратного корня интенсивности рассеяния в нулевой угол от объемной доли  $\text{D}_2\text{O}$   $\eta$  изображена на рис. 3, б. Экспериментальные данные аппроксимировались линейной зависимостью, пересечение которой с осью абсцисс дает нам значение плотности длины рассеяния частиц наноалмаза  $\rho_{\text{ND}} = 9,2(8) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Систематические отклонения на рис. 3, б связаны с несовершенством модели при описании эффекта взаимодействия кластеров, однако достигнутая точность при получении плотности кластеров позволяет сделать вполне определенный вывод. Полученное значение плотности длины рассеяния меньше, чем у кристаллического алмаза ( $\rho_{\text{D}} = 11,8(3) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ), что указывает на присутствие неалмазной компоненты в составе частицы ДНА. Поскольку аморфный углерод и неуглеродные примеси почти полностью удаляются с поверхности наноалмазных частиц в процессе приготовления дисперсии [1], можно говорить о наличии графеновой оболочки вокруг алмазного ядра, которая отвечает за диффузный характер поверхности ДНА. Существование такой оболочки следует из спектроскопических данных [2, 7]. Также уменьшение  $R_{gS}$  с контрастом от 4,6(8) до 2,8(5) нм согласуется с данным выводом, так как оболочка частично затеняется с точки зрения рассеяния при увеличении доли тяжелой воды в буфере.

Рассеяние уменьшается монотонно с увеличением содержания дейтерированной компоненты буфера,  $P$  не меняется с вариацией контраста, что указывает на однородность исследуемых агрегатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Osawa E. // Pure Appl. Chem. 2008. V. 80. P. 1365.
2. Avdeev M. V. et al. Aggregate Structure in Concentrated Liquid Dispersions of Ultrananocrystalline Diamond by Small-Angle Neutron Scattering // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 133. P. 9473–9479.

3. *Beaucage G.* Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension // *J. Appl. Cryst.* 1996. V. 29 P. 134–149.
4. *Schmidt P. W.* Small-Angle Scattering Studies of Disordered, Porous and Fractal Systems // *J. Appl. Cryst.* 1991. V. 24. P. 414–435.
5. *Vacher R. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 6500–6503.
6. *Petrenko V. I. et al.* // *Solid State Phenomena.* 2009. V. 152–153. P. 198–201.
7. *Osswald S. et al.* // *Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 11635.