

УДК 538.958, 538.971, 539.21, 543.42, 548.4, 54-38

Идентификация квази-свободных и связанных нитрат-ионов на поверхности алмазных наночастиц методами инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

© 2018 г. В. Ю. Осипов*, канд. физ.-мат. наук; Н. М. Романов**, ***, аспирант; Ф. М. Шахов*, канд. физ.-мат. наук; К. Такай ****, Ph.D.

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург

**Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

***Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland

****Department of Chemical Science and Technology, Hosei University, Koganei, Tokyo, Japan

E-mail: osipov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 12.09.2017

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждают присутствие на поверхности частиц детонационных алмазов комплексов, состоящих из нитрат-ионов, связанных с поверхностными дефектами типа азота замещения в решетке алмаза или со структурными единицами на поверхности типа $C(sp^3)-NH_3^+$. Травление ионами аргона легко удаляет комплексы нитрат-ионов с поверхности детонационных алмазов без разрушения их кристаллической решетки. Анализ спектров инфракрасного поглощения образца до и после термического прогрева при 350 °C позволяет выделить на спектре две линии (узкую и широкую) с близкими частотами (1384,9 и 1372 cm^{-1}), обусловленные лишь разной степенью связывания нитрат-ионов с подлежащими поверхностными сайтами, содержащими азот в тетраэдрической sp^3 -координации. Узкая линия с большой пиковой интенсивностью соответствует почти квази-свободному состоянию изолированного нитрат-иона на поверхности детонационных алмазов в составе комплекса, разрушающегося уже при умеренном прогреве или при других низкоэнергетических воздействиях. Частицы детонационных алмазов с хемосорбированными нитрат-ионами являются уникальными маркерами, допускающими их легкое обнаружение в твердых осадках суспензий и растворов.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, модификация поверхности, нитрат-ион, энергия связи, десорбция, травление ионами аргона.

Коды OCIS: 300.6340, 240.6670, 240.6675, 300.6560, 160.4236, 350.4990, 280.1545

ВВЕДЕНИЕ

Особое место в существующем изобилии современных наноматериалов, привлекающих внимание ученых, инженеров и разработчиков разных интерактивных элементов, сенсоров и датчиков, занимают синтетические алмазные наночастицы в актуальном диапазоне размеров до 30 нм. Это связано с потенциально превосходным качеством кристаллической ковалентной решетки алмаза для создания разнообразных флуоресцентных оптических центров, с химической инертностью наночастиц, биосовместимостью, перспективами создания на их основе биоорганических и металлоорганических многоэтажных молекулярных систем и комплексных многофункциональных наносбо-

рок с наперед заданными *smart*-функциями и управляемыми перестраиваемыми характеристиками [1, 2].

Детонационные наноалмазы (ДНА/DND), получаемые в результате детонации взрывчатых смесей разного состава в замкнутом объеме в условиях отрицательного кислородного баланса и производимые химическими компаниями целого ряда промышленных стран (Россия, Китай, Белоруссия, Япония), являются перспективным продуктом-прекурсором на рынке современных доступных наноматериалов. Использование такого прекурсора позволяет в принципе создавать новые и улучшать уже известные типы гибридных композиционных материалов для нужд разви-

вающейся техники [2]. Частично это обусловлено тем, что поверхность частиц ДНА, подвергаясь многоступенчатой химической очистке на этапе производства, имеет помимо атомарного водорода большое количество функциональных групп, таких как гидроксильные (-ОН) и карбоксильные (-СООН), способных связывать молекулы, функциональные группы и многозарядные ионы посредством ковалентных или ионных связей [3–5]. Фторирование такой поверхности приводит, например, к особой устойчивости поверхности ДНА к термическим воздействиям и окислению на воздухе [6]. Присутствие связанных с поверхностью нитрат-ионов в коммерчески доступных продуктах ДНА так же хорошо известно экспертам [7]. Были даже предложены и регламентированы специальные методы по доочистке ДНА от нитрат-ионов [8], хотя детальных представлений и атомных моделей механизма связывания нитрат-ионов с поверхностью алмаза до 2016 г. еще не существовало. В недавней работе авторов настоящей статьи [9] методом инфракрасной (ИК) спектроскопии был идентифицирован и детально описан квази-свободный комплекс нитрат-иона на поверхности частицы ДНА, фиксируемый вблизи дефектов азота замещения в решетке алмаза посредством ионной связи. Такой необычный нехелатный способ фиксации отрицательно заряженных ионов на поверхности частиц ДНА был описан впервые и до сих пор не был известен в литературе. Использование такого механизма фиксации актуально в ряде потенциальных практических применений в связи с тем, что кристаллическая решетка ДНА имеет в своем составе изолированные примесные атомы азота или С-центры (в количестве до 700 ppm и более), попадающие туда на этапе детонационного синтеза из азотсодержащих компонентов взрывчатой смеси, таких как тринитротолуол, гексоген и др. Помимо изолированных примесей азота замещения частицы ДНА могут содержать азот и в «скрытой», агрегированной, форме (например, А-центры, т.е. димеры, и В-центры, т.е. вакансии в тетраэдрическом окружении 4-х атомов азота) в количестве до 4 ат %. Таким образом, в частицах ДНА преобладающие дефекты как в объеме, так и в приповерхностной области — атомы азота замещения, вакансии и разные кластеры на их основе [10]. В целом, интерес к частицам ДНА вызван еще и тем, что они содержат $NV^{(-)}$ -центры (в количестве до 2,5 ppm), обуславливающие уникальные флуоресцентные характеристики ДНА в спектральном диапазоне 600–800 нм и делающие их пригодными для использования в качестве флуоресцентных внутриклеточных биомаркеров [11].

В данной работе исследуется поверхность частиц ДНА размером 4–5 нм, модифицированная в процессе кислотной очистки нитрат-ионами, методами ИК и рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС). Путем анализа разности спектров ИК поглощения порошков ДНА до и после термической обработки идентифицируются два типа комплексов нитрат-ионов, связанных с поверхностью: квази-свободных (прикрепленных к поверхности с малой энергией связи) и более устойчивых к разложению, фиксированных с большей энергией связи.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве базового материала использовался порошок ДНА производства ФГУП «СКТБ Технолог» (Санкт-Петербург, Россия). Зольность материала (несгораемый остаток) составляла менее 0,2 масс %. Средний размер монокристаллических частиц в порошке — порядка 5 нм, размеры кристаллита оценивались с помощью рентгеноструктурного анализа по ширине линий алмазных рефлексов (111), (220), (311)¹. С целью очистки поверхности частиц от паразитных неалмазных компонентов (sp^2 -гибридизованный углерод) в процессе получения материал обрабатывался в водной азотной кислоте (55 масс %) при температуре 220–235 °С в автоклаве и затем многократно промывался в деионизованной воде и высушивался. Далее этот материал с различными химически адсорбированными агентами, оставшимися в нем после химической обработки производителя, обозначен как *DND-ads*. Для удаления всех растворимых в воде химически адсорбированных комплексов с поверхности частиц ДНА порошок *DND-ads* переводился в водную суспензию, которая подвергалась обработке в поле мощной ультразвуковой волны, интенсивному кипячению с удалением верхней осветленной части суспензии после охлаждения и отстаивания и последующему многократному разбавлению деионизованной водой. Указанная процедура повторялась до 3–4 раз. Полученный в результате такой обработки материал (после окончательного удаления надосадочной жидкости) высушивался в вакууме. Для разложения и удаления органических и/или неорганических молекулярных адсорбентов², связанных с поверхностью частиц ДНА ионными химическими или ван-дер-ваальсовыми связями, материал дополнительно обрабатывался на воздухе при температуре 350 °С. Материалу, обработанному таким способом, присвоено обозначение *DND-des*. Температура 350 °С выбиралась исходя из того, что эффективная газификация неалмазных sp^2 -фрагментов на поверхности частиц ДНА и измене-

¹ В конкретном исследуемом порошке размер области когерентного рассеяния составляет 5,6 нм, что немного превышает стандартное значение $4,2 \pm 0,3$ нм из-за модификаций условий синтеза.

² Здесь имеются в виду нерастворимые адсорбенты, не удаляемые на стадии промывки порошка в воде.

ние поверхностной структуры частиц начинаются при термическом отжиге ДНА в атмосфере воздуха только при 420 °С, т.е. при более высоких температурах. «Щадящий» режим термического отжига способствует удалению только слабо связанных с поверхностью адсорбатов и комплексов (с энергией связи до 1,5 эВ).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия ДНА была выполнена с помощью электронного спектрометра *Perkin-Elmer PHI 5600 Multi-Technique System*, оборудованного источником монохроматического Al K α излучения (энергия фотонов 1486,6 эВ) и полусферическим энергоанализатором. Угол падения рентгеновского излучения на образец составлял 45°. Поток испускаемых с разными кинетическими энергиями фотоэлектронов, спектр которых¹ и анализировался в последствии, собирался с площади образца примерно 1 мм². Детектируемые фотоэлектроны эмитируются атомами материала, расположенного в области толщиной всего в несколько атомных слоев (не более 5–10 нм) от фактической поверхности. Области фотоэмиссионных пиков углерода C1s, азота N1s и кислорода O1s исследовались особо прецизионно. Обработка спектров выполнена в программе *MultiPak v8.2*. Разложение фотоэмиссионных пиков на отдельные составляющие (контуры) осуществлялось после вычитания фона с последующей аппроксимацией формы пиков набором гауссиан или контуров смешанного типа. Спектры образца снимались до и после травления поверхности частиц *DND-ads* ионами аргона. Травление ионами аргона осуществлялось в течение 3 мин при ускоряющем напряжении 3 кВ и токе ионного пучка около 4 мкА. Травление проводилось непосредственно в высоковакуумной камере прибора для очистки поверхности образца от адсорбированных газов и/или других хемосорбированных атомных комплексов и изучения состава и распределения элементов, ковалентно связанных с поверхностью алмаза. Заряд образцов в процессе измерений подавлялся путем их облучения пучком электронов.

Спектры оптического пропускания в диапазоне волновых чисел 700–4000 см⁻¹ измерялись с помощью двухканального спектрофотометра *Specord-M80* компании *Carl Zeiss (Jena, Germany)*, находящегося под управлением внешнего компьютера со специальным программным обеспечением. Спектры в интервале волновых чисел 2100–4000 см⁻¹ на рисунках не представлены в связи с их тривиальностью.

Порошок исследуемого вещества запрессовывался под откачкой в условиях форвакуума (около

100 мбар) в матрицу из KBr спектроскопического качества *UvasolTM (Merck, Germany)*. Длительность откачки перед прессованием составляла 15–20 мин. Массовая доля исследуемого вещества в используемой для прессования гомогенизированной сухой смеси составляла 2:1000. При необходимости использовалась смесь с большей массовой долей исследуемого вещества (порядка 4:1000). Для получения спектров поглощения материала данные были скорректированы с учетом спектра оптического пропускания матрицы KBr и далее пересчитаны. Рассчитывался логарифм отношения двух функций — спектра пропускания образца в матрице и фоновой функции спектральной прозрачности, обусловленной спрессованным из порошка KBr материалом матрицы. В спектральном диапазоне 2200–2700 см⁻¹ поглощение исследуемого материала автоматически принималось равным нулю из эвристических соображений. Спектры регистрировались с приемлемой степенью точности, позволяющей разрешить контуры узких линий в спектрах поглощения (шириной 8–10 см⁻¹) без существенных искажений от ограничения по спектральной щели прибора.

Образцы исходных изготовленных порошков ДНА (*DND-ads*) не подвергались какой-либо предварительной обработке, в том числе термической на воздухе или в вакууме, с целью наиболее полного сохранения исходного состава функциональных групп на поверхности.

Использование метода РФЭС в комбинации с ИК спектроскопией позволяет точнее идентифицировать сложные атомные и ионные комплексы на поверхности твердого тела и наночастиц и сделать отнесения тех или иных линий в ИК спектроскопии более точными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

В результате анализа обзорных спектров РФЭС образца *DND-ads* до и после травления поверхности ионами аргона выявлены все основные регистрируемые элементы, встречающиеся в количествах более 0,1 ат %. Результаты элементного анализа поверхности до и после ионного травления приведены в таблице.

Для определения типа химических связей углерода, азота и кислорода в соединениях, образующихся на поверхности частиц *DND-ads*, рассмотрим более детально их спектры РФЭС как до, так и после травления аргоном. При интерпретации данных будем следовать стандартным референсным отнесениям фотоэмиссионных пиков, известным по литературе [12], а также

¹ Число детектируемых эмитированных электронов в единичном энергетическом интервале в зависимости от их кинетической энергии.

нашим предыдущим исследованиям ДНА методом РФЭС [13]. Фотоэмиссионные сигналы азота N1s, кислорода O1s и углерода C1s представлены на рис. 1. Во всех случаях из каждого исходного сигнала от каждого представленного элемента вычитался фон, описываемый функцией Ширлей (*Shirley*), общепринятой в РФЭС. На рис. 1а–в представлены фотоэмиссионные пики N1s, O1s, C1s до ионного травления, а на рис. 1г–е — после травления. На рис. 1 особенно заметно, что после

ионного травления в фотоэмиссионном сигнале N1s при 407,3 эВ (рис. 1а, г) практически пропадает высокоэнергетический пик, а в фотоэмиссионном пике C1s при 288,6 эВ пропадает высокоэнергетическое крыло и при 284,9 эВ появляется низкоэнергетическое.

Фотоэмиссионный сигнал азота N1s (до ионного травления) представляет собой ярко-выраженный триплет и состоит из трех хорошо идентифицируемых пиков (контуров), центрированных на 401,6, 404,9 и 407,3 эВ (рис. 1а). Последние два контура (с малой интегральной интенсивностью) выделены цветом на рис. 1а. Различные составляющие фотоэмиссионного сигнала N1s очевидно отвечают различным типам связей азот–углерод и азот–кислород и указывают на то, что в образце присутствуют атомы азота, находящиеся в различном химическом окружении. Данные контуры (от 401,6 до 407,3 эВ) могут быть последовательно отнесены к следующим состояниям атомарного азота: (1) примесный азот в решетке алмаза, (2) азот в составе нитрита (соли азотистой кислоты), (3) азот в составе нитрата — соли или эфира азотной кислоты. Первый пик (401,6 эВ) также может быть отнесен и к солям аммония, т.е. к ионным комплексам со структурной единицей типа $[\text{NH}_4]^+$ или к их производным, к тем, в которых часть атомов водоро-

Элементный анализ поверхности образца DND-ads по результатам РФЭС

Травление ионами аргона	Концентрация элементов, ат %				
	C1s	O1s	N1s	Ar2p**	Al2p*
До	91,52	6,82	1,53	–	0,13
После	93,56	4,11	1,75	0,28	0,29

Примечание. * Элементы с содержанием менее 0,1 ат % (кремний, титан) в таблице не представлены, поскольку соответствующие им фотоэмиссионные сигналы находятся на уровне шумов. Алюминий является здесь основной загрязняющей примесью, обуславливающей зольность продукта. ** Наличие небольшого содержания атомов аргона является свидетельством того, что было проведено травление поверхности ионами аргона.

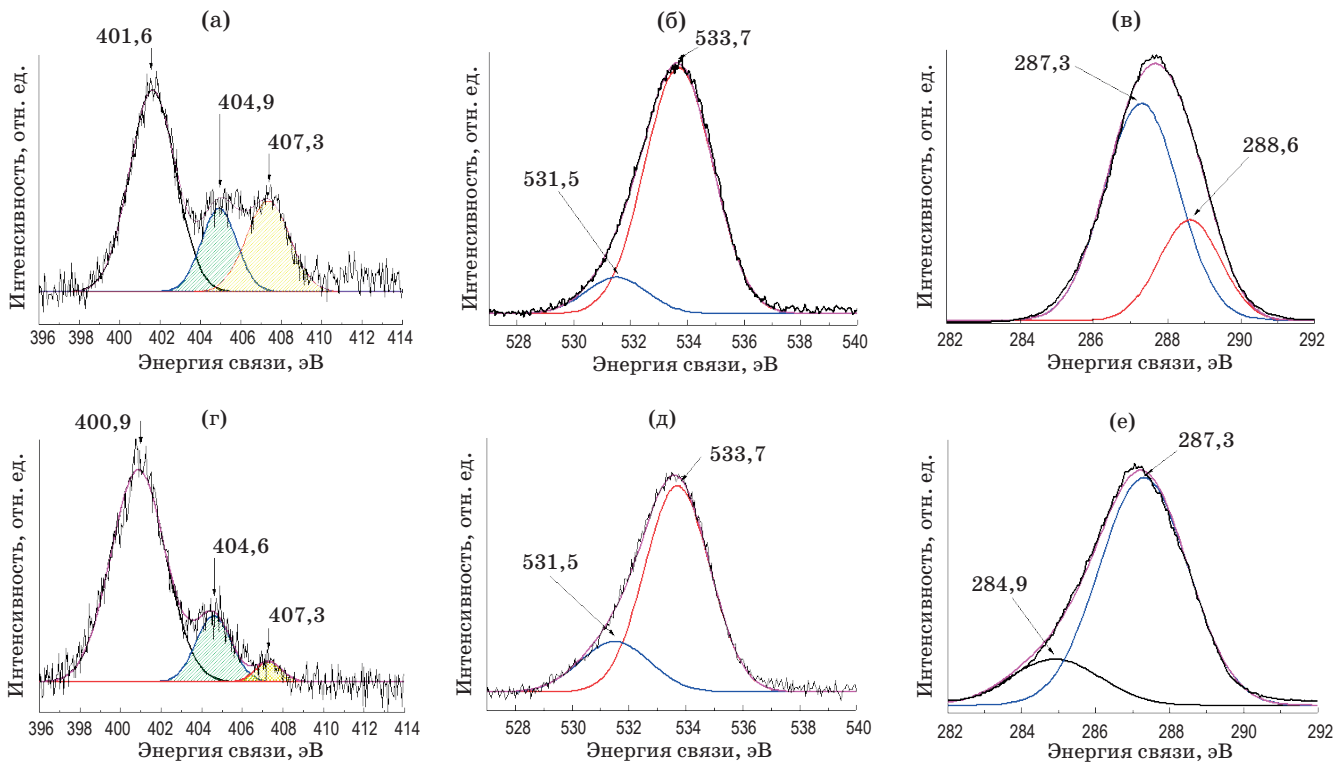


Рис. 1. Фотоэмиссионные пики до (а–в) и после (г–е) травления ионами аргона, соответственно, азота N1s (а, г), кислорода O1s (б, д) и углерода C1s (в, е) поверхности образца DND-ads. Разложение пика N1s проведено на три контура. Желтой штриховкой отмечен контур, связанный с нитратами (407,3 эВ), а зеленой — с нитритами (404,9 эВ). Существенное изменение интенсивности контура на 407,3 эВ отражает удаление комплексов нитрат-ионов с поверхности ДНА, тогда как содержание примесного азота в кристаллитах ДНА (основной пик на 401 эВ) остается неизменным.

да замещена на углерод. Весьма примечательно, что метод РФЭС различает эти состояния атомарного азота на поверхности и в решетке ДНА. Это полностью согласуется с используемым методом предобработки поверхности ДНА, согласно которому финишная кислотная обработка ДНА проводилась в водной азотной кислоте при температуре 220–230 °С, а ИК спектроскопия дает бесспорные доказательства присутствия почти квази-свободного (слабо связанного с поверхностью) иона NO_3^- на поверхности ДНА. После травления поверхности частиц *DND-ads* ионами аргона положения трех основных пиков на фотоэмиссионном сигнале азота $\text{N}1s$ приблизительно сохраняются (на рис. 1г видны пики на 400,9, 404,6 и 407,3 эВ), но только существенно уменьшается интегральная интенсивность пика 407,3 эВ, отвечающего за азот в нитратной группе. При этом пик на 407,3 эВ не исчезает полностью. Последнее свидетельствует о том, что травление ионами аргона удаляет нитратные группы, слабо связанные с поверхностью, но какое-то остаточное количество таких групп, расположенных в толще материала, возможно на границе с лежащими ниже наночастицами (на глубине до 10–15 нм от поверхности) или более прочно связанных с поверхностью, все же остается на «условной» поверхности образца и после травления. Как далее будет показано, это неплохо подтверждается данными ИК спектроскопии комплекса, связанного с поверхностью, по разложению линии поглощения на 1384 см^{-1} на два контура — собственно узкую линию с большой пиковой интенсивностью шириной 5 см^{-1} и ее низкочастотное крыло, собственно широкую фоновую линию шириной до 70 см^{-1} , центрированную на 1372 см^{-1} . Основная часть азота, регистрируемая методом РФЭС при 400,9–401,6 эВ в виде низкоэнергетического контура, представляет собой примесный азот в решетке алмаза (или азот, ковалентно связанный с решеткой на поверхности) в количестве до 1,5 ат %, содержание которого практически не изменяется в результате травления ионами аргона. Причиной этого являются примеси и кластеры азота, хорошо «законсервированные» в ковалентной решетке алмаза и не подверженные никаким внешним энергетическим воздействиям, разрушающим ковалентную решетку. Полуторапроцентное содержание азота в материале соответствует примерно 150 атомам¹ азота в частице ДНА диаметром 5 нм, состоящей приблизительно из 10^4 атомов углерода.

¹ Как известно, парамагнитные свойства ДНА обусловлены в основном нейтральными атомами азота в решетке алмаза (С-дефекты), число которых не превышает 15–18 у частицы ДНА из 10^4 атомов углерода. Большая часть примесного азота в ДНА, следовательно, находится в непарамагнитной агрегированной или ионизированной примесной формах.

Рассмотрим фотоэмиссионный пик углерода $\text{C}1s$. До ионного травления он состоял из двух контуров, центрированных на 287,3 и 288,6 эВ, первый из которых (основной пик) может быть отнесен к углероду, связанному с азотом (С-N), или углероду в кетонах и альдегидах, а второй (с меньшей интенсивностью) — к углероду в карбоксильных группах (рис. 1в). После травления ионами аргона имеем следующую ситуацию. Пик $\text{C}1s$ по-прежнему состоит из двух контуров — контура на 287,3 эВ (с преобладающей интенсивностью), обусловленного углеродом, связанным с азотом или углеродом в кетонах и альдегидах, и нового пика на 284,9 эВ, который может быть отнесен к углероду алмазной матрицы в связях С-С (рис. 1е). Таким образом, после ионного травления с поверхности частиц *DND-ads* пропадают карбоксильные группы (высокоэнергетический пик на 288,6 эВ исчезает). Остается только углерод алмазной матрицы $\text{C}(sp^3)\text{-C}(sp^3)$ и алмазный углерод, связанный с примесным азотом в связях $\text{C}(sp^3)\text{-N}$. Отмеченное выше свидетельствует об относительно большом количестве не удаляемого травлением атомарного азота в решетке алмаза, возможно преимущественно сконцентрированного вблизи поверхности частиц ДНА на расстоянии до 0,5 нм от нее в виде центров азота замещения (С-центры). Азот замещения в решетке алмаза, видимо, в зависимости от своего расположения и конфигурации вблизи поверхности формирует комплексы с нитрат-ионами с разной энергией связи. При этом внешняя σ -связь атома азота замещения, обращенная наружу относительно поверхности, может быть занята как атомарным водородом, так и гидроксильной группой.

Фотоэмиссионные пики кислорода $\text{O}1s$ состоят из двух контуров в обеих ситуациях — как до ионного травления, так и после (рис. 1б, д). Первый контур на 531,5 эВ связан с кислородом в гидроксильных группах, а второй контур, более интенсивный при 533,7 эВ, с кислородом в нитратных группах. После ионного травления доля кислорода, связанного с нитратными группами, уменьшается, но не сильно. В результате ионного травления интегральное содержание кислорода в материале падает с 6,8 до 4,1 ат %, т.е. примерно на 40% от исходного, а содержание атомарного кислорода в нитратной группе (пик на 533,7 эВ) — примерно на 50%. Это означает, что в системе даже после ионного травления остаются нитратные группы, связанные с активными адсорбционными центрами на поверхности *DND-ads*, и их количество примерно совпадает с количеством квази-свободных нитрат-ионов, удаленных с поверхности. Ситуация в определенной степени аналогична уже рассмотренной выше при анализе интенсивности пика $\text{N}1s$ на 407,3 эВ. Какая-то часть комплексов нитрат-ионов может сохраняться на боковых или задних интерфейсах наночастиц, находящихся вне зоны действия пучка ионов аргона.

Инфракрасная спектроскопия

Спектры ИК поглощения образцов DND-*ads* (до обработки) и DND-*des* (после термической обработки) приведены на рис. 2а. В целях лучшего сравнения они совмещены и не разнесены по вертикали. Широкая бесструктурная полоса в интервале $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ на обоих спектрах связана с поглощением на колебаниях С-О и С-О-С групп, присутствующих на поверхности частиц ДНА, а зоны в окрестностях 1630 и 1730 см^{-1} — с гидроксильными и карбонильными группами. При этом полоса в области 1630 см^{-1} в основном обусловлена поглощением молекул воды, адсорбированных на ДНА и присутствующих в матрице бромида калия.

Узкая линия на 1384 см^{-1} , наблюдаемая в спектре образца DND-*ads*, соответствует поглощению на квази-свободных нитрат-ионах. Свободный нитрат-ион (точечная группа симметрии D_{3h}) характеризуется следующими типами колебаний: $\nu_1 \approx 1000$, $\nu_2 \approx 800$, $\nu_3 \approx 1390$, $\nu_4 \approx 700\text{ см}^{-1}$. Три из них (ν_2 , ν_3 , ν_4) оптически активны при поглощении ИК излучения, а поглощение на ν_1 с симметричными валентными колебаниями атомов — оптически запрещено [14,15]. Мода ν_3 связана с несимметричными валентными колебаниями атомов в ионе и обуславливает экстремально сильное поглощение. Поглощение ИК излучения на деформационных типах колебаний (ν_2 и ν_4) обычно очень слабо и практически не регистрируется. Частота ν_1 в обычной ситуации оптически неактивна и становится активной лишь в результате искажения структуры и понижения локальной симметрии иона. Многие нитраты¹ имеют одиночную интенсивную полосу поглощения при $\nu_3 \approx 1380\text{ см}^{-1}$, достаточно широкую для спектров в конденсированном состоянии или же расщепленную на две полосы с расщеплением между ними до $\Delta\nu_3 \approx 250\text{ см}^{-1}$ и даже более. Это зависит напрямую от степени связывания атомов кислорода в нитрат-ионе с координирующим катионным центром и возникающем типе химической связи между ними с преобладанием той или иной степени ионности [14, 15]. В целом, малая ширина линии (менее 8 см^{-1}), симметричный лоренцевский контур и отсутствие даже слабого расщепления в рассматриваемом случае свидетельствуют о присутствии иона в состоянии тригональной симметрии и отсутствии деформирующих искажений со стороны координирующих агентов, т.е. о практически квази-свободном состоянии иона. Комплекс, обуславливающий появление и присутствие линии на 1384 см^{-1} , относительно устойчив, поскольку обработки, связанные с интенсивным многократным кипячением и промывкой в деионизованной воде, тепловой обработкой при 120 °C

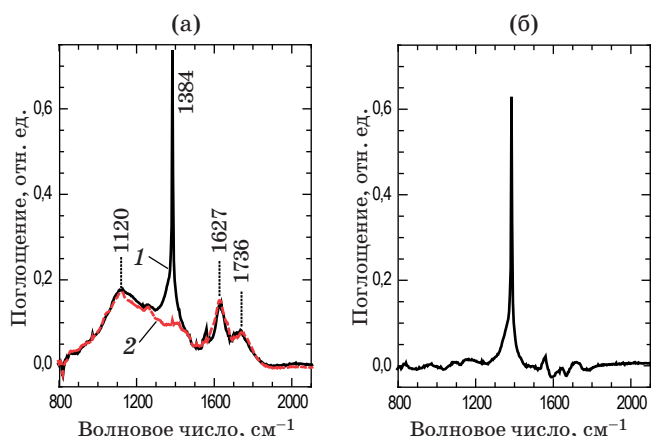


Рис. 2. Спектры ИК поглощения порошков ДНА с хемосорбированными комплексами нитрат-ионов и без них (а: 1 — DND-*ads* (исходный порошок), 2 — DND-*des* (термообработка на воздухе при 350 °C). Спектры 1 и 2 нормированы и совмещены по вертикали для обеспечения процедуры вычитания спектра 2 из спектра 1). Разность спектров поглощения образцов DND-*ads* и DND-*des* (б). Шум на разностном спектре в диапазоне от 1570 до 2100 см^{-1} связан с погрешностями и неточностями (артефактами) процедуры вычитания спектров, осложненной неполной идентичностью образцов (до и после обработки) из-за разного количества и типа адсорбированных на поверхности частиц ДНА молекул воды (в оригинальных спектрах пики на 1630 см^{-1} разной ширины).

под вакуумом, не удаляют его. Вместе с тем, на спектре образца DND-*des*, подвергнутом обработке при 350 °C на воздухе, отсутствует только одна линия на 1384 см^{-1} (кривая 2, рис. 2а). Во всех остальных областях (вне узкой линии на 1384 см^{-1}) спектр ИК поглощения сохраняет прежний вид, а именно: в диапазонах $800\text{--}1300$, 1630 , 1740 см^{-1} и далее вплоть до 2200 см^{-1} . Отмеченный факт убедительно свидетельствует о селективном разложении комплекса, ответственного за узкую линию на 1384 см^{-1} , и удалении нитрат-ионов с поверхности частиц ДНА. Состав остальных кислородо-содержащих функциональных групп на поверхности частиц ДНА (гидроксильные, карбонильные и С-О/С-О-С группы) видимо остается неизменным, поскольку спектр ИК поглощения сохраняет прежний вид во всех интервалах волновых чисел вне узкой полосы на 1384 см^{-1} . Это является весомым свидетельством прочной ковалентной связи данных функциональных групп с поверхностью алмаза и наличия условий, не достаточных для их газофазного травления (разложения) на воздухе.

На рис. 2б продемонстрирована разность спектров поглощения образцов DND-*ads* и DND-*des*, которая может быть отнесена исключительно к собственному спектру поглощения нитрат-иона, хемосорбированного на поверхности ДНА. В первом приближении разностный спектр выглядит как узкая спектральная линия на фоне нулевого плато, более или менее «загрязненного» шумами

¹ Например, нитрат аммония и нитраты щелочных металлов.

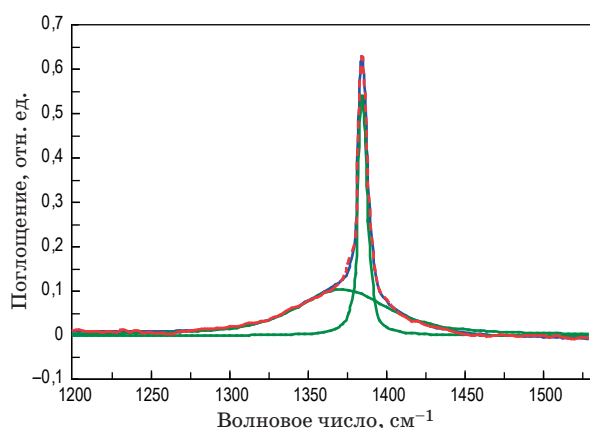


Рис. 3. Разложение спектра ИК поглощения нитрат-ионных комплексов, хемосорбированных на поверхности ДНА, на две компоненты — узкую (волновое число $1384,9 \text{ см}^{-1}$, ширина на полувысоте $5,40 \text{ см}^{-1}$) и широкую (волновое число $1371,5 \text{ см}^{-1}$, ширина на полувысоте 70 см^{-1}) линии с близкими частотами. Зеленые линии — контуры лоренцевского и гауссово-лоренцевского типов, получаемые в результате процедуры фитинга экспериментального спектра. Синяя линия — суммарный контур, красная линия — экспериментальный спектр, полученный при обработке (выделении разности) оригинальных спектров образцов DND-ads и DND-des.

в диапазоне свыше 1530 см^{-1} вследствие дефектов (артефактов) вычислительных процедур. Однако в низкочастотной области в районе 1370 см^{-1} отчетливо видна вторая компонента разностного спектра — более широкая линия¹, перекрывающаяся с линией 1384 см^{-1} и играющая для нее роль фоновой подставки. Результат разложения разностного спектра на два контура (узкую и широкую линии), выполненного с помощью программного продукта Wire™3.0 компании Renishaw (New Mills, Gloucestershire, UK), приведен на рис. 3. Узкая линия на $1384,9 \text{ см}^{-1}$ описывается лоренцевской формой контура и имеет ширину $5,40 \text{ см}^{-1}$, а широкая линия, центрированная на $1371,5 \text{ см}^{-1}$, описывается смешанной формой гауссово-лоренцевского типа при ширине 70 см^{-1} . Присутствие второй компоненты (широкой линии) на разностном спектре позволяет отнести ее к тем же самым структурным единицам, ответственным за наличие узкой линии поглощения на 1384 см^{-1} , т.е. тем же нитрат-ионам, но только более сильно связанным с поверхностью, в результате чего квази-свободное состояние иона трансформируется в связанное сильно.

Дополняя модель, предложенную в работах [4, 5, 9], поверхности алмаза, насыщенной гидроксильными, карбоксильными группами и атомарным водородом, т.е. «лесом» коротких функциональных групп, можно убедиться в том, что

¹ Данная линия практически не идентифицировалась на оригинальном спектре ИК поглощения образца DND-ads.

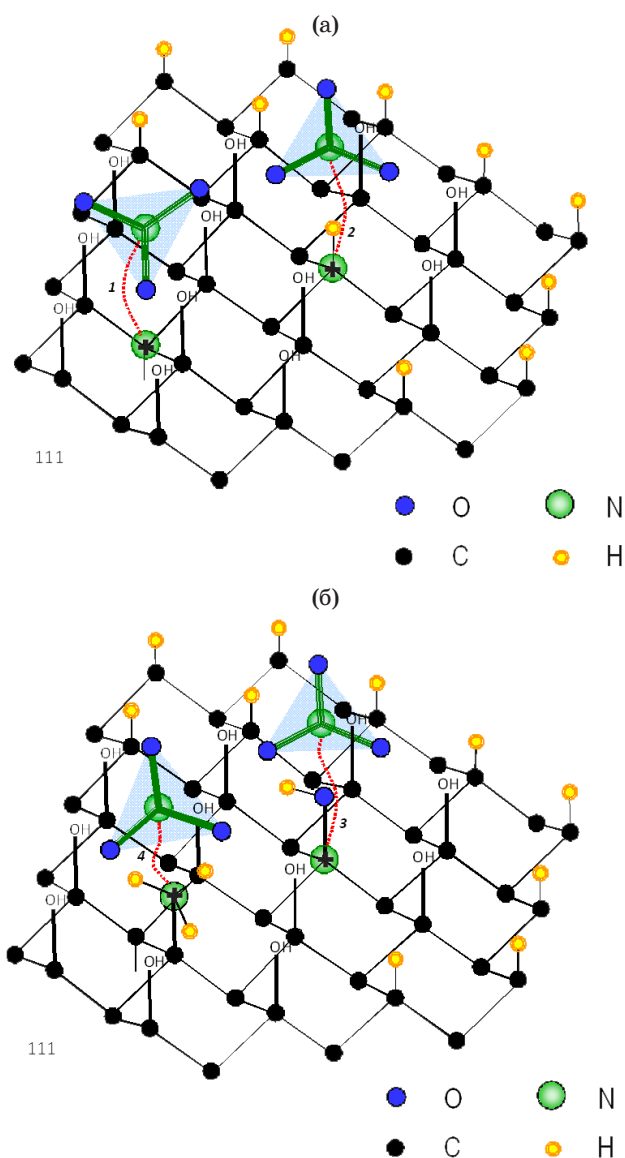


Рис. 4. Возможные конфигурации атомов азота замещения в верхнем монослое решетки алмаза и окружающих функциональных групп на поверхности (111), образующие устойчивые ионные комплексы с нитрат-ионами. Комплексы с минимально реализуемыми (а) и, наоборот, увеличенными (б) расстояниями от фиксируемого иона до поверхности алмаза, показаны отдельно. Для общности часть выступающих sp^3 -C-связей на поверхности алмаза вокруг комплекса насыщена атомарным водородом и гидроксильными группами. Обозначения атомов углерода, кислорода, азота и водорода — внизу схемы.

планарные нитрат-ионы могут связываться на поверхности ДНА также и над другими участками кристаллической решетки² с дефектами азота замещения. Некоторые из возможных конфигураций приведены в качестве примера на рис. 4. Среди них дефект азота замещения в решетке

² Приводимые рассуждения относятся к поверхности (111) алмаза.

алмаза, имеющий внешнюю направленную наружу от поверхности связь с гидроксильной группой или атомарным водородом, чуть заглубленный поверхностный азот замещения, образующий все четыре N-C-связи с атомами углерода в решетке алмаза, и азот в составе поверхностной NH_3^+ -группы, ковалентным образом прикрепленной к поверхности (111) алмаза по схеме $\text{C}(sp^3)\text{-NH}_3^+$. Последний комплекс может связывать ион NO_3^- по схеме $\text{C}(sp^3)\text{-}[\text{NH}_3^+][\text{NO}_3^-]$ аналогично связи в ионном комплексе нитрата аммония. Указанные комплексы отмечены, соответственно, цифрами 2, 3, 1 и 4 на рис. 4. Во всех описанных выше случаях дополнительная подстраивающая координация может осуществляться несколькими гидроксильными (или карбоксильными) группами, расположенными на поверхности в соседних узлах на расстояниях до 0,4 нм вокруг фиксируемого нитрат-иона. Принципиальным моментом является то, что во всех приведенных на рис. 4 конфигурациях 4-х координированный атом азота с опустошенной антисвязывающей неспаренной орбиталью выступает как ионизованный положительно-заряженный¹ донор, связанный кулоновскими силами с нитрат-ионом и координирующий последний. Различие между конфигурациями должно приводить только к разным энергиям связи нитрат-иона с поверхностью и разным температурам разложения комплексов на поверхности твердого тела. Например, комплекс $[\text{N}^+(sp^3)\text{-OH}][\text{NO}_3^-]$ должен иметь более низкую энергию связи и температуру разложения, чем комплекс $[\text{N}^+(sp^3)\text{-H}][\text{NO}_3^-]$ по аналогии с их молекулярными аналогами $\text{NH}_3\text{OH-NO}_3$ и NH_4NO_3 , температуры разложения которых отличаются по меньшей мере на 110 °С. В нашем случае термообработка при 350 °С приводит к разложению и наиболее сильно связанных с поверхностью комплексов NO_3^- .

Спектр ИК поглощения ДНА с хемосорбированными комплексами нитрат-ионов характеризуется одиночной нерасщепленной узкой линией лоренцевского типа на 1384 см^{-1} , рядом с которой в низкочастотной области выявляется другая широкая линия (шириной до 70 см^{-1}) смешанного гауссово-лоренцевского типа, центрированная на 1372 см^{-1} и имеющая практически такую же интегральную интенсивность (или даже больше), что и узкая линия. Широкая линия может быть отнесена к комплексам нитрат-ионов на поверхности ДНА, более сильно связанных с поверхностью, но кардинально не искаженных катионными центрами с изменением типа симметрии иона (D_{3h}). Присутствие на поверхности частиц ДНА нитрат-ионов в соста-

ве комплексов, разрушающихся и не разрушающихся при ионном травлении и связанных с азотосодержащими адсорбционными центрами, было доказано выше методом РФЭС. Таким образом, данные ИК спектроскопии о наличии двух линий поглощения, связанных с двумя типами комплексов квази-свободных нитрат-ионов на поверхности ДНА, выглядят достаточно убедительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные РФЭС убедительно показывают наличие комплексов нитратного типа на поверхности частиц ДНА и атомов азота в 4-х координированном замещающем состоянии в алмазной решетке или в составе комплексов аммонийного типа ($\text{C}(sp^3)\text{-NH}_3^+$) на поверхности ДНА. Это проливает свет на данные ИК спектроскопии о наличии двух линий ИК поглощения (узкой интенсивной на $1384,9\text{ см}^{-1}$ и широкой на $1371,5\text{ см}^{-1}$), связанных с комплексами нитрат-ионов, фиксированных с разными энергиями связи над сайтами кристаллической решетки с ионизованными атомами азота замещения и/или функциональными фрагментами аммонийного типа. Травление ионами аргона и термическая обработка на воздухе при 350 °С легко разрушает такие комплексы, что регистрируется методами РФЭС и ИК спектроскопии.

Атомно-близкая фиксация нитрат-ионов на поверхности частиц ДНА осуществляется связями донорно-акцепторного (ионного) типа посредством связывания с положительно-заряженными центрами азота замещения в алмазной решетке или в составе поверхностных групп $\text{C}(sp^3)\text{-NH}_3^+$. Методами ИК спектроскопии и РФЭС доказана устойчивая фиксация нитрат-ионов на поверхности частиц ДНА в составе сложных нитратных комплексов, разрушающихся при температурах до 350 °С на воздухе или при травлении ионами аргона в вакууме. Комплекс является характерным маркером с уникальной сигнатурой (ширина линии менее 6 см^{-1}) для обнаружения и идентификации ДНА методами ИК спектроскопии в порошковых смесях и пробах. Метод может также использоваться как тест для определения качества очистки поверхности частиц ДНА от неалмазных компонентов, включая углерод в sp^2 -гибридизации.

Авторы признательны Ёшитомо Харада (Dr. Yoshitomo Harada) из университета Хосеи (Hosei University, Tokyo, Japan) за помощь в получении спектров РФЭС. В.Ю. Осипов благодарит университет Хосеи и японскую программу JSPS "Invitational Fellowship for Research in Japan" IF01 No. L17526 за содействие и поддержку. Ф.М. Шахов благодарит программу Hosei International Fund Foreign Scholars Fellowship за поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект # 17-52-50004 ЯФ_а).

¹ Атом азота в ионизованном состоянии в решетке алмаза является ненаблюдаемым в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), хотя в нейтральном состоянии обуславливает появление характерных ЭПР сигналов с g-фактором, равным 2,0024, и сверхтонкой триплетной структурой линии [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Detonation nanodiamonds: Science and applications / Ed. by Vul' A., Shenderova O. Singapore: Pan Stanford, 2014. 346 p.
2. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. The properties and applications of nanodiamonds // Nature Nanotechnology. 2012. V. 7. № 1. P. 11–23.
3. Osipov V.Yu., Aleksenskiy A.E., Shames A.I., Panich A.M., Shestakov M.S., Vul' A.Ya. Infrared absorption study of surface functional groups providing chemical modification of nanodiamonds by divalent copper ion complexes // Diamond & Related Materials. 2011. V. 20. № 8. P. 1234–1238.
4. Gridnev I.D., Osipov V.Yu., Aleksenskii A.E., Vul' A.Ya., Enoki T. Combined experimental and DFT study of the chemical binding of copper ions on the surface of nanodiamonds // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2014. V. 87. № 6. P. 693–704.
5. Panich A.M., Shames A.I., Sergeev N.A., Osipov V.Yu., Alexenskiy A.E., Vul' A.Ya. Magnetic resonance study of gadolinium-grafted nanodiamonds // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 35. P. 19804–19811.
6. Романов Н.М., Осипов В.Ю., Такай К., Тохара Н., Хаттори Ю. Исследование терморезистентности функционализированной поверхности детонационного наноалмаза методом инфракрасной спектроскопии // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 10. С. 7–11.
7. Dolmatov V.Yu., Kulakova I.I., Myllymäki V., Vehanen A., Panova A.N., Voznyakovskii A.A. IR spectra of detonation nanodiamonds modified during the synthesis // J. Superhard Materials. 2014. V. 36. № 5. P. 344–357.
8. Соломатин А.С., Яковлев Р.Ю., Королев К.М., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В., Леонидов Н.Б. Способ селективной очистки наноалмаза // Патент РФ № 2506095 (приор. от 2012-12-26).
9. Осипов В.Ю., Романов Н.М. Инфракрасное поглощение алмазных наночастиц с поверхностью, модифицированной комплексами нитрат-ионов // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 5 С. 1–5.
10. Осипов В.Ю., Шахов Ф.М., Ефимов Н.Н., Минин В.В., Кидалов С.В., Вуль А.Я. Идентификация парамагнитных центров азота (P1) в алмазных кристаллитах, получаемых спеканием детонационных наноалмазов при высоком давлении и температуре // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 6. С. 1125–1132.
11. Shames A.I., Osipov V.Yu., Boudou J.P., Panich A.M., von Bardeleben H.J., Treussart F., Vul' A.Ya. Magnetic resonance tracking of fluorescent nanodiamond fabrication // J. Phys. D. Appl. Phys. 2015. V. 48. № 15. P. 155302.
12. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / Ed. by Chastain. 1992. J. Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, US.
13. Алексенский А.Е., Осипов В.Ю., Вуль А.Я., Бер Б.Я., Смирнов А.Б., Мелехин В.Г., Adriaenssens G.J., Iakoubovskii K. Оптические свойства слоев наноалмазов // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 1. С. 140–145.
14. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. Вдовенко В.М. М.-Л.: Химия, ЛО, 1964. 268 с.
15. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 4th ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 1986. 479 p.
16. Smith W.V., Sorokin P.P., Gelles I.L., Lasher G.J. Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond // Phys. Rev. 1959. V. 115. № 6. P. 1546–1552.