Научная статья
Research Article

ОПТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ. 2024. Том 91. № 11. С. 71–81
OPTICHESKII ZHURNAL. 2024. V. 91. № 11. P. 71–81



Оптический журнал
Оптическое материаловедение и технологии
Optical materials science and technology

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-11-71-81
УДК 541.182:535.36

# Влияние поверхностного слоя частиц алмаза на показатель преломления их золей

**М. П. Петров[1]✉, О. С. Везо[2], А. В. Войтылов[3], В. В. Войтылов[4], А. А. Трусов[5]**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

[1]*m.p.petrov@spbu.ru* *https://orcid.org/0000-0002-1709-2437*
[2]*o.vezo@spbu.ru* *https://orcid.org/0000-0003-4326-8448*
[3]*a.voytylov@spbu.ru* *https://orcid.org/0000-0001-5254-8324*
[4]*v.voytylov@spbu.ru* *https://orcid.org/0000-0003-1932-370X*

**Аннотация**

**Предмет исследования.** Изучение влияния поверхностного слоя наночастиц на показатель преломления их гидрозолей. **Цель работы.** Разработка оптической методики исследования поверхностного слоя частиц в жидких полидисперсных системах. Апробация ее в анализе частиц наноалмаза. **Метод.** Включает экспериментальное определение относительных изменений показателя преломления и абсолютных изменений плотности систем при варьировании концентрации частиц. **Основные результаты.** В рамках теории Ми проведены расчеты, которые показали, что показатель преломления гидрозолей алмаза слабо зависит от размеров частиц алмаза, если они не превышают пятой доли от длины волны света, используемого при исследованиях, а их объемная доля не меняется. Это позволило расширить область применимости теории рефракции малых частиц, рассеивающих свет как диполи. Исследованы гидрозоли алмаза с частицами разных размеров, для которых определена объемная доля аморфного углерода на их поверхности. **Практическая значимость.** Рассмотренный метод может быть применен для анализа чистоты поверхности частиц наноалмаза при его производстве.

**Ключевые слова:** рефракция, гидрозоли, наноалмаз, аморфный углерод

**Благодарность:** работа выполнена при технической поддержке ресурсных центров «Междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии», «Рентгенодифракционных методов исследования» и «Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» научного парка Санкт-Петербургского государственного университета в рамках проекта АААА-А19-119091190094-6.

**Ссылка для цитирования:** Петров М.П., Везо О.С., Войтылов А.В., Войтылов В.В., Трусов А.А. Влияние поверхностного слоя частиц алмаза на показатель преломления их золей // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 11. С. 71–81. http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-11-71-81

**Коды OCIS:** 260.0260, 290.0290, 350.0350

# Influence of the diamond particles surface layer on the their sols refractive index

M. P. Petrov[1]✉, O. S. Vezo[2], A. V. Voitylov[3], V. V. Vojtylov[4], A. A. Trusov[5]

*Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*
[1]*m.p.petrov@spbu.ru* *https://orcid.org/0000-0002-1709-2437*
[2]*o.vezo@spbu.ru* *https://orcid.org/0000-0003-4326-8448*
[3]*a.voytylov@spbu.ru* *https://orcid.org/0000-0001-5254-8324*
[4]*v.voytylov@spbu.ru* *https://orcid.org/0000-0003-1932-370X*

**Abstract**

**Subject of study.** Study of the influence of the surface layer of nanoparticles on the refractive index of their hydrosols. **Aim of study.** Development of an optical technique for studying the surface layer of particles in liquid polydisperse systems. Approbation of it for the analysis of nanodiamond particles. **Method.** It includes the experimental determination of relative changes in the refractive index and absolute changes in the density of systems with varying particle concentrations. **Main results.** Calculations were carried out using the Mie theory, which showed that the refractive index of diamond hydrosols weakly depends on the size of diamond particles if they do not exceed a fifth of the wavelength of the light used in research, and their volume fraction does not change. This made it possible to expand the range of applicability of the theory of refraction of small particles scattering light as dipoles. Diamond hydrosols with particles of different sizes were studied, for which the volume fraction of amorphous carbon on their surface was determined. **Practical significance.** The considered method can be used to analyze the surface cleaning of nanodiamond particles during its production.

**Keywords:** refraction, hydrosols, nanodiamond, amorphous carbon

**Acknowledgment:** the work was carried out with the technical support of resource centers “Interdisciplinary Resource Center in the field of Nanotechnology”, “X-ray diffraction research methods” and “Centre for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics” of the Science Park of Saint-Petersburg State University, within the framework of project No. AAAA-A19-119091190094-6.

**For citation:** Petrov M.P., Vezo O.S., Voitylov A.V., Vojtylov V.V., Trusov A.A. Influence of the diamond particles surface layer on the their sols refractive index [in Russian] // Opticheskii Zhurnal. 2024. V. 91. № 11. P. 71–81. http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-11-71-81

**OCIS codes:** 260.0260, 290.0290, 350.0350

## ВВЕДЕНИЕ

Физические методы, связанные с определением показателя преломления и характеристик светорассеяния дисперсных систем, широко используются при изучении состава и структуры частиц в системах, а также устойчивости самих систем [1, 2]. Адсорбция молекул поверхностно-активных веществ на поверхности частиц приводит к изменению показателя преломления системы, что используется в промышленности и медицине при получении и анализе частиц [3]. Зависимости показателя преломления, коэффициента экстинкции и интенсивности рассеянного излучения от ориентационной упорядоченности частиц лежат в основе электрооптических и магнитооптических эффектов [4–6]. При строгом определении влияния частиц на характеристики светорассеяния дисперсной системы и на ее показатель преломления необходима матрица рассеяния частиц, элементы которой сложно рассчитать для частиц произвольных размеров и форм [7]. Если частицы малы по сравнению с длиной волны излучения или имеют правильную форму, то задача определения показателя преломления дисперсных систем вполне разрешима даже в случаях неоднородных частиц. В настоящее время разработан ряд методов определения показателя преломления систем, рассеивающих излучение [8, 9]. В низкомолекулярных средах, включая растворы, показатель преломления широко используется при определении поляризуемости молекул и их концентрации.

Нанодисперсные системы оптически неоднородны и на их показатель преломления влияет как молекулярный состав дисперсной фазы и дисперсионной среды, так и прилегающий к частицам межфазный слой. От его поляризации и поглощения зависит рассеяние излучения частицами, влияющее как на действительную, так и мнимую часть показателя преломления нанодисперсной системы [10]. В случае малых, «рэлеевских», частиц инкремент показателя преломления практически не зависит от их размеров, а определяется объемной долей дисперсной фазы. В случае более крупных частиц при увеличении их размеров снижается их влияние на показатель преломления исследуемой системы [11–13]. Для таких частиц при определении показателя преломления систем необходимо учитывать их размеры и распределение по ним в полидисперсных системах [14, 15].

Наличие на поверхности наночастиц (НЧ) алмаза форм углерода, в которых атомы взаимосвязаны иначе, чем в кристалле алмаза, влияет на оптические свойства частиц. Модификацию поверхности частиц алмаза исследуют спектрометрическими методами [16, 17]. Исследования поглощения света гидрозолями детонационного наноалмаза показали, что на поверхности частиц присутствуют атомы углерода в $sp^2$ гибридной форме, образующие цепочки, содержащие сопряженные связи атомов углерода [18]. Возможности рефрактометрического метода в исследованиях поверхностного слоя НЧ алмаза и молекулярных групп на поверхности частиц слабо изучены. Образование на поверхности частиц пленки графена [19, 20] или слоя аморфного углерода влияет на поляризуемость частиц. Показано, что экспериментально определенное значение показателя преломления систем, состоящих из НЧ алмаза, взвешенных в воде, превышает рассчитанное значение по причине присутствия на поверхности частиц слоев углерода со структурой, отличной от структуры алмаза [21]. Изменение электроповерхностных свойств частиц, в частности, их электрокинетического потенциала в золях связано с изменением структуры их поверхности [22].

Целью настоящей работы являются разработка оптической методики исследования поверхностного слоя частиц в жидких полидисперсных системах и апробация ее в анализе частиц наноалмаза.

В данной работе представлены результаты исследования влияния на показатель преломления гидрозолей алмаза размеров НЧ и толщины слоя неалмазных форм углерода в их составе с целью разработки рефрактометрических методов анализа чистоты их поверхности.

## ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходной дисперсной фазы при получении гидрозолей для исследования был использован промышленный порошок алмаза, полученный из графита статическим методом высоких давлений и высоких температур и прошедший частичную очистку кислотами [23]. Основная доля частиц в образце имела размеры более 10 нм, а их поверхность была покрыта слоем аморфного углерода. Для проведения исследований потребовалась дополнительная очистка дисперсной фазы от крупных частиц и агрегатов, а также от частиц сажи и графита, не содержащих алмазного ядра. Частицы имели неправильную форму. Снимок частиц в исходном образце, полученный при использовании сканирующего микроскопа *Zeiss Supra* 40VP, представлен на рис. 1.

Отличительная особенность золей алмаза с такими частицами состоит в том, что индикатрисы их светорассеяния, полученные экспериментально при хаотической ориентации частиц, близки к теоретически рассчитанным для золей с частицами тех же объемов, но сферической формы [24]. Однако при создании ориентационной упорядоченности взвешенных в воде несферических частиц алмаза

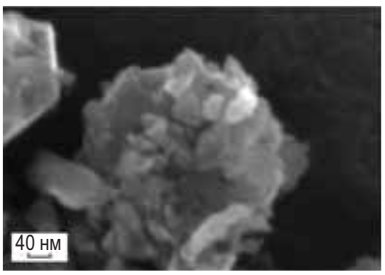



**Рис. 1.** Частицы алмаза
**Fig. 1.** Diamond particles

в электрическом поле наблюдаются электрооптические эффекты, обусловленные анизотропией светорассеяния такого золя [25]. Это позволяет при теоретическом описании рассеяния излучения и рефракции золей использовать теорию Ми [26], применимую к сферическим частицам, а при определении размеров частиц и функций распределения по ним использовать электрооптический эффект. С целью разделения дисперсной фазы на фракции, состоящие из частиц, близких по размерам и по степени покрытия их поверхности, гидрозоль, содержащий очищенную дисперсную фазу алмаза, отстаивался. В процессе отстаивания частицы алмаза образуют фрактальные агрегаты [27], которые затем структурируются в горизонтальные слои, различающиеся по плотности, цветам и оттенкам. Сформировавшиеся после двухнедельного отстаивания гидрозоля слои имели четко выраженные границы. Особенности взаимодействия частиц, как следует из теории Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека [28], зависят от их поверхностного слоя и размеров. Для исследования были выделены 4 группы частиц из слоев, расположенных на разной высоте и различающихся по оттенкам серого. При приготовлении образцов для исследования частицы из этих групп разбавлялись большим количеством дистиллированной воды и подвергались ультразвуковой обработке с целью разрушения агрегатов частиц, образовавшихся в процессе отстаивания. В результате были получены устойчивые золи с концентрациями частиц, при которых рассеяние излучения в золях однократное. Для отделения в золях крупных частиц от мелких была использована ультрацентрифуга *Sigma* 1–14.

Для определения функций распределения частиц по размерам $r$ золей — $\varphi(r)$ могут быть использованы метод динамического светорассеяния (ДРС) и электрооптический (ЭО) метод. Был выбран ЭО метод, связанный с определением дихроизма, обусловленного анизотропией рассеяния излучения исследуемыми образцами в электрическом поле.

В обоих методах $\varphi(r)$ определяется численно как решение интегрального уравнения [24, 29]

$$A(t)=\int_a^b \exp(-t/\tau)\Delta K(r)\varphi(r)dr. \qquad (1)$$

Здесь $t$ — время, $\Delta K(r)$ — оптический вес, $A(t)$ — автокорреляционная функция амплитуды поля рассеянной волны в случае метода ДРС и релаксационная зависимость эффекта в случае ЭО метода. В случае метода ДРС характеристическое время $\tau$ пропорционально $r$, а случае ЭО метода $\tau$ пропорционально $r^3$. Оба метода имеют преимущества и недостатки.

Преимущества метода ДРС связаны с его применимостью в широкой области изменения $r$, включая размеры частиц, близкие к молекулярным, а также в отличие от ЭО метода в процессе измерений нет силового воздействия на систему. Недостаток — трудно определяемая, немонотонная, зависимость $\Delta K(r)$ для частиц, соизмеримых размеров с длиной волны монохроматического излучения, падающего на частицы.

Преимущество ЭО метода связано с возможностью использования при исследовании источников излучения с широким непрерывным спектром длин волн, для которого $\Delta K(r)$ — это монотонная плавная зависимость. В случае белого света для исследованных систем $\Delta K(r)$ можно представить степенными функциями: $r^{5,3}$ — при $15 < r < 80$ нм, $r^2$ — при $100 < r < 150$ нм, $r^{0,6}$ — при $170 < r < 400$ нм. При изменении $\varphi(r)$ зависимость $A(t)$ в уравнении (1) более существенно меняется в случае ЭО метода, что позволяет более точно определять наибольшие и наименьшие размеры частиц $b$ и $a$, чем методом ДРС. Однако выбранный нами ЭО метод не позволяет исследовать частицы, размеры которых близки к размерам молекул, и плохо применим для исследования систем с высокой электропроводностью. Исследованные образцы имели низкую электропроводность, а наведенный полем дихроизм в них ярко выражен.

Функции распределения $\varphi(r)$ образцов N1, N2, N3 и N4, определенные ЭО методом, представлены на рис. 2.

Ренгеноструктурный анализ частиц образцов N1, N2, N3 и N4 был выполнен при использовании дифрактометра R-*axis Rigaku*, полученные дифрактограммы представлены на рис. 3.

Как можно видеть на дифрактограммах, в области углов дифракции 51,3, 90,3 и 112,3° расположены пики, соответствующие алмазу. Пиков, соответствующих кристаллическому графиту, не наблюдается, что свидетельствует о его отсутствии или крайне малой доле. Аналогичный вывод можно сделать при анализе спектров комбинационного рассеяния

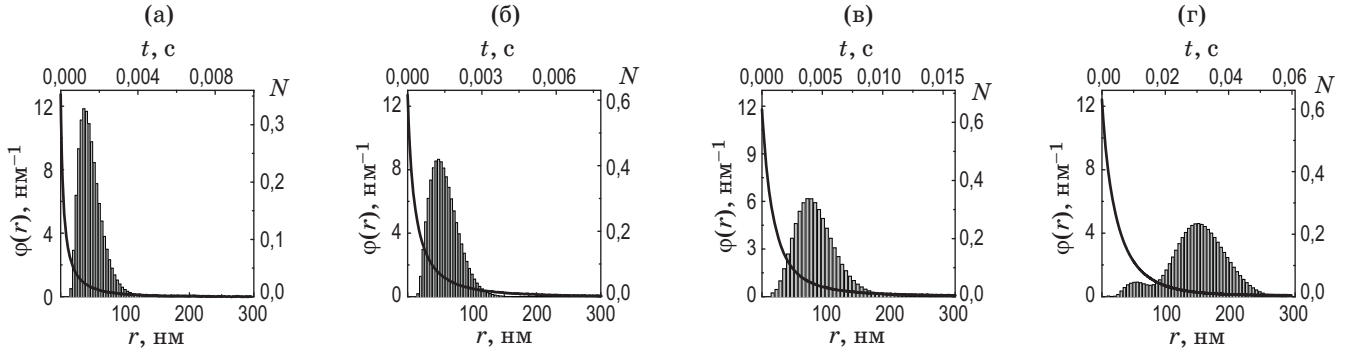



**Рис. 2.** Релаксационные кривые $N(t)$ и функции $\varphi(r)$ образцов N1 (а), N2 (б), N3 (в) и N4 (г)
**Fig. 2.** Relaxation curves of $N(t)$ and functions of $\varphi(r)$ for the samples (а) N1, (б) N2, (в) N3, (г) N4

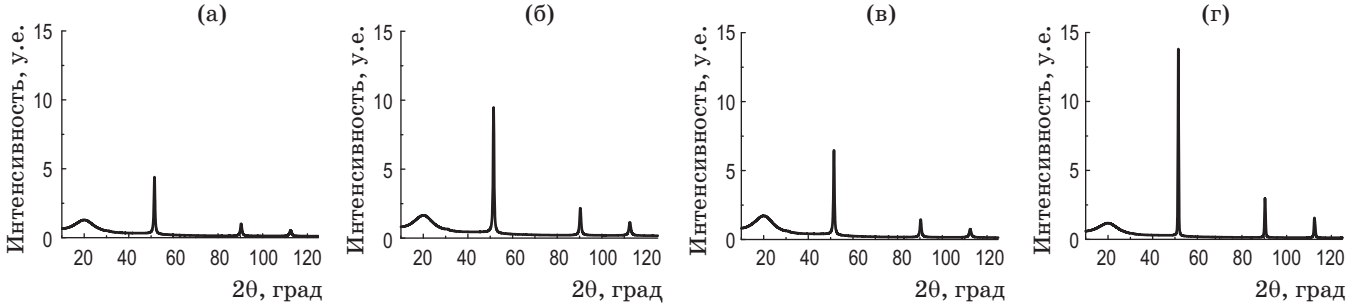



**Рис. 3.** Результаты рентгеноструктурного анализа образцов N1 (а), N2 (б), N3 (в) и N4 (г)
**Fig. 3.** Results of X-ray diffraction analyses for samples (а) N1, (б) N2, (в) N3, (г) N4

частиц. Широкой полосе на дифрактограммах в области углов 20° соответствует углерод, который не образует кристаллическую структуру. Определить долю такого углерода по дифрактограммам не удается. Однако можно заметить, что в составе частиц образца N1 его больше, чем в остальных образцах.

При исследовании влияния состава частиц на показатель преломления нанодисперсной системы, в которую они входят, можно, варьируя объемную долю частиц в системе, определять происходящие при этом изменения плотности системы и ее показателя преломления. Так как эти изменения пропорциональны объемной доле частиц в системе, то отношение изменения показателя преломления системы к изменению ее плотности зависит от состава частиц, их объемов и формы, но не зависит от их объемной доли. Это существенно упрощает исследования полидисперсных систем с малыми частицами. Показатель преломления $nD$ золей измерялся рефрактометром *Abbemat* WR/MW, погрешность измерений которого составляла $4\times10^{-5}$. Измерения проводились на длинах волн 436,4, 589,3 и 657,2 нм. При определении относительных изменений показателя преломления $nD$ был использован рефрактометр ИТР-2, который позволяет проводить измерения с погрешностью $1\times10^{-6}$ в белом свете. При определении плотности золей и ее изменений был использован плотномер DMA 5000M, позволяющий проводить измерения с погрешностью $5\times10^{-6}$ г/см$^3$.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Показатель преломления золя — это комплексная величина даже в тех случаях, когда дисперсионная среда и частицы не поглощают свет, так как рассеивающие свет частицы изменяют амплитуду и фазу распространяющейся в нем электромагнитной волны. При описании показателя преломления золя можно использовать применимые к аэрозолям соотношения [7], заменив в них абсолютный показатель преломления аэрозоля на его относительный показатель преломления с учетом изменения длины волны излучения в диспер-

сионной среде. Показатель преломления гидрозоля алмаза с низкой концентрацией частиц близок к показателю преломления воды. Полагая, что частицы алмаза рассеивают свет как сферы, можно записать

$$m / n_0 - 1 = -i2\pi k'^{-3} Q S_{\text{p}}(0), \qquad (2)$$

здесь $m$ — показатель преломления золя, $n_0$ — показатель преломления воды, $Q$ — число частиц в единице объема, $k' = 2\pi n_0/\lambda$, $\lambda$ — длина волны падающего на золь излучения, $S_{\text{p}}(0)$ — амплитудная функция светорассеяния вперед частицы. Так как $S_{\text{p}}(0)$ зависит от размера частицы, то в случае полидисперсной системы $S_{\text{p}}(0)$ следует заменить на усредненное значение амплитудной функции $S(0)$, которое учитывает функцию распределения частиц по размерам $\varphi(r)$. Можно записать

$$S(0) = \int_a^b S_{\text{p}}(0)\varphi(r)dr \Big/ \int_a^b \varphi(r)dr.$$

Если показатель преломления золя $m = n - in'$, то в случае одинаковых частиц

$$\frac{n / n_0 - 1}{Q} = 2\pi k'^{-3} \text{Im}\left(S_p(0)\right),$$

$$\frac{n' / n_0}{Q} = -2\pi n_0 k'^{-3} \text{Re}\left(S_{\text{p}}(0)\right),$$

$$Q = \frac{3\Theta}{4\pi r^3}, \qquad (3)$$

где $\Theta$ — объемная доля частиц радиуса $r$.

Частицы алмаза, поверхностность которых покрыта аморфным углеродом, можно представить в виде двуслойного шара с частично поглощающим излучение внешним слоем.

Значения $(n/n_0 - 1)/\Theta$ и $n'/n_0/\Theta$ могут быть рассчитаны по теории Ми, учитывая, что частицы поляризуются как двуслойные шары [30]. Были проведены расчеты зависимости $X = (n/n_0 - 1)/\Theta$ от $r/\lambda$ систем, состоящих из двуслойных шаров, взвешенных в воде. Полагалось, что внешний слой аморфного углерода имеет показатель преломления $m_{\text{g}} = 2{,}70 - i1{,}29$ [31], а внутренняя часть шара имеет показатель преломления алмаза $n_{\text{d}} = 2{,}42$. На рис. 4 представлены эти зависимости, соответствующие толщине поверхностных слоев 0, 1, 5 и 10% от радиуса частиц.

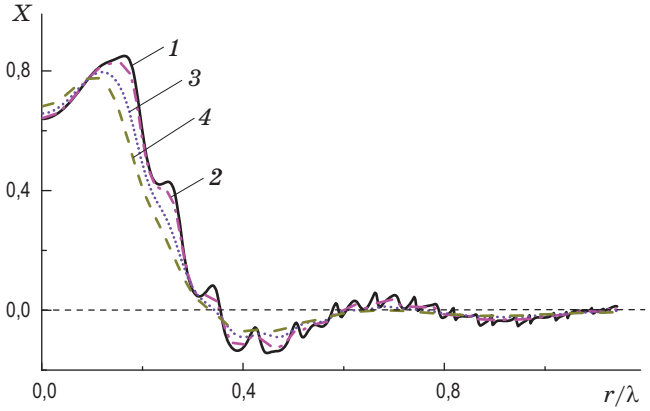



**Рис. 4.** Зависимости $X$ от $r/\lambda$ при отношении $h/r$ 0 (*1*), 0,01 (*2*), 0,05 (*3*), 0,1 (*4*). $h$ — толщина слоя аморфного углерода на поверхности частиц

**Fig. 4.** Dependences of $X$ on $r/\lambda$ at values of $h/r$ equal to (*1*) 0, (*2*) 0.01, (*3*) 0.05, (*4*) 0.1. $h$ is the amorphous carbon layer thickness on the particles surface

Представленные на рисунке зависимости позволяют определить влияние на величину $X$ полидисперсности, длины волны излучения и толщины на поверхности частиц слоя аморфного углерода $h$. Для образца N2 результаты расчета значений $X$ в монодисперсном и полидисперсном, связанных с учетом $\varphi(r)$, приближениях отличаются на 2,5%. Функция $\varphi(r)$, использованная при расчетах, представлена на рис. 2. В диапазоне длин волн от 430 до 660 нм, в котором проводились измерения $n$ и $n_0$, увеличение $\lambda$ приводит к уменьшению $X$ на 2%. Возрастание $h/r$ от 0 до 0,1 уменьшает $X$ на 8,5%. В случае образцов N1 и N3 наблюдается аналогичное влияние полидисперсности, длины волны излучения и толщины поверхностного слоя частиц на значение $X$. Основная доля частиц образца N4, как можно видеть из рис. 3, имеет размеры, для которых $r/\lambda > 0{,}2$ . Как следует из расчетов, результаты которых представлены на рис. 5, при $r/\lambda > 0{,}2$ значения $X$ малы. В экспериментальных исследованиях образца N4 влияния частиц на его показатель преломления выявлено не было по причине его малости. Следует заметить, что при изменении толщины слоя аморфного углерода на поверхности частиц $h$ существенно изменяется плотность частиц. По этой причине слабо зависящую от $h$ величину $X$ целесообразно заменить на величину

$$Y = \frac{n / n_0 - 1}{\rho - \rho_0},$$

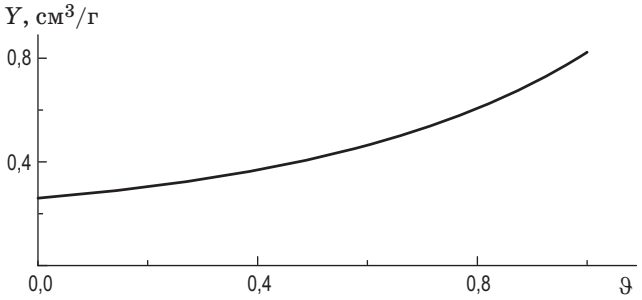



**Рис. 5.** Зависимость $Y$ от объемной доли аморфного углерода в частицах $\vartheta$

**Fig. 5.** Dependence of $Y$ on the volume fraction of amorphous carbon in the particles $\vartheta$

здесь $\rho$ — плотность дисперсной системы, $\rho_0$ — плотность дисперсионной среды. Возрастание $h$ от 0 до $r$ уменьшает $(\rho - \rho_0)$ в 2,2 раза.

В случае малых частиц, поляризующихся в поле световой волны как диполи, амплитудную функцию частиц можно представить соотношением [7]

$$S_p(0) = \left( ik'^3\alpha + \frac{2}{3}k'^6\alpha^2 \right), \quad (4)$$

где $\alpha$ — поляризуемость частицы.

Подставив выражение (4) в формулу (2) и, учитывая формулу (3), можно записать

$$(m - n_0) = \frac{\Theta n_0}{r^3}\left( \frac{3}{2}\alpha - ik'^3\alpha^2 \right).$$

Учитывая, что для малых частиц $k'^3|\alpha| << 1$, вместо выражения (4) можно записать

$$n/n_0 = 1 + \frac{3\Theta}{2r^3}\mathrm{Re}(\alpha), \quad (5)$$

$$n'/n_0 = -\frac{3\Theta}{2r^3}\mathrm{Im}(\alpha). \quad (6)$$

Как видно из рис. 5, значение $X$ слабо меняется при $r/\lambda < 0{,}2$. Это позволяет использовать соотношения (5) и (6) при $r/\lambda < 0{,}2$.

Поляризуемость $\alpha$, входящая в соотношения (5) и (6), может быть определена при использовании теории рассеяния электромагнитных волн малыми неоднородными шарами [7, 32]. При определении поляризуемости двуслойного шара в приближении мультипольных разложений можно полагать, что он поляризуется полем электрической парциальной волны первого порядка [26, 30]. Учитывая это, поляризуемость частицы алмаза с поверхностным слоем аморфного углерода толщиной $h$ в воде представим соотношениями

$$\alpha = cr^3, \quad (7)$$

$$c = \frac{(m_g^2 - n_0^2)(n_d^2 + 2m_g^2) + q^3(2m_g^2 + n_0^2)(n_d^2 - m_g^2)}{(m_g^2 + 2n_0^2)(n_d^2 + 2m_g^2) + 2q^3(m_g^2 - n_0^2)(n_d^2 - m_g^2)}, \quad (8)$$

$$q = 1 - h/r.$$

Для шара с электропроводной поверхностью $c = 1$, а для шара, не содержащего поверхностного слоя, $c = (n_d^2 - n_0^2)/(n_d^2 + 2n_0^2)$.

Учитывая выражение (7), вместо соотношений (5) и (6) можно записать

$$n/n_0 = 1 + \frac{3\Theta}{2}\mathrm{Re}(c),$$
$$n'/n_0 = -\frac{3\Theta}{2}\mathrm{Im}(c). \quad (9)$$

Эти соотношения применимы к полидисперсным системам, так как в них входит только объемная доля частиц. Она связана с плотностями золя $\rho$, воды $\rho_0$ и частиц $\rho_p$ соотношением

$$\rho = \Theta\rho_p + (1 - \Theta)\rho_0. \quad (10)$$

Плотность частицы $\rho_p$ можно представить соотношением

$$\rho_p = \vartheta\rho_g + (1 - \vartheta)\rho_d.$$

Здесь $\rho_g$ — плотность аморфного углерода, $\vartheta$ — его объемная доля в частице, $\rho_d$ — плотность алмазного ядра частицы. Учитывая выражение (10), вместо соотношения (9) можно записать

$$\frac{n/n_0 - 1}{\rho - \rho_0} = \frac{3}{2(\rho_p - \rho_0)}\mathrm{Re}(c). \quad (11)$$

При низкой концентрации частиц показатели преломления $n$ и $n_0$ близки, а отношение $n/n_0$ слабо зависит от изменения температуры и длины волны излучения, что делает проведение эксперимента более простым. Входящее в соотношение (8) значение $q$ связано с объем-

ной долей поверхностного слоя частицы соотношением $q = (1 - \vartheta)^{1/3}$.

Левая часть соотношения (11) — это экспериментально измеряемая величина. Она не зависит от концентрации частиц и может быть рассчитана, если задать показатели преломления и плотности дисперсионной среды, поверхностного слоя и внутренней части частицы, а также объемную долю поверхностного слоя в частице.

На рис. 5. представлена рассчитанная зависимость $Y$ гидрозоля алмаза от объемной доли $\vartheta$ аморфного углерода на поверхности частиц.

Если, меняя концентрацию частиц в золе, измерять наблюдаемые при этом изменения плотности $\Delta\rho$ и показателя преломления золя $\Delta n$ то, учитывая независимость от концентрации частиц правой части соотношения (11), величину $Y$ также можно определять по формуле

$$Y = \frac{1}{n_0}\frac{\Delta n}{\Delta \rho}.$$

На рис. 6 представлена экспериментально определенная зависимость $Y$ от плотности дисперсной системы образца N2. Аналогичные зависимости наблюдались и в случае образцов N1 и N3.

Как видно из рисунка, значение $Y$ практически не меняется при изменении $\Theta$. Это указывает на независимость $Y$ от концентрации частиц, если она соответствует однократному рассеянию света в золе. Значения $Y$ образцов N1, N2 и N3, определенные на длинах волн 436,4, 588,3 и 657,2 нм, представлены в таблице.

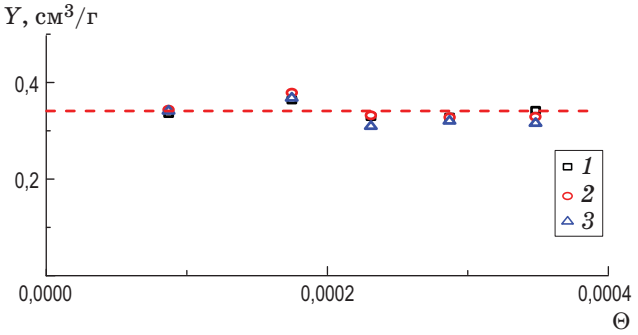



**Рис. 6.** Значения $Y$ при разных $\Theta$ на длинах волн 436,4 (*1*), 588,3 (*2*), 657,2 (*3*) нм

**Fig. 6.** The values of $Y$ at different values of $\Theta$ and wavelengths (*1*) 436.4, (*2*) 588.3 and (*3*) 657.2 nm

Экспериментально определенные значения $Y$
Experimentally determined values of $Y$

| Образец | $Y$, $\lambda = 436{,}4$ нм | $Y$, $\lambda = 588{,}3$ нм | $Y$, $\lambda = 657{,}2$ нм |
|---|---|---|---|
| N1 | 0,38 | 0,37 | 0,37 |
| N2 | 0,34 | 0,34 | 0,33 |
| N3 | 0,32 | 0,32 | 0,33 |

Как видно из таблицы, значения $Y$ можно считать не зависимыми от длины волны излучения и измерения можно проводить как в монохроматическом, так и в белом свете при использовании дифференциальных рефрактометров высокой точности. Погрешность проведенных измерений $Y$ не превышала 5% для всех образцов.

Сопоставляя экспериментально определенные значения $Y$ с теоретически рассчитанными, можно с помощью кривой $Y(\vartheta)$, представленной на рис. 5, определять значения объемной доли аморфного углерода на поверхности частиц. Следует учитывать, что в полидисперсных системах это среднее значение, если толщина слоя на частице не пропорциональна ее радиусу. Значения $\vartheta$ образцов N1, N2 и N3 составляют соответственно 0,42, 0,30 и 0,27, а значения $h/r$ составляют 17, 11 и 10%. Погрешность определения $\vartheta$ не превышала 10% и обусловлена, в основном, неточностью использованных значений $\rho_g$. После длительной ультразвуковой обработки и центрифугирования в течение 2 час при ускорении 15 000$g$ из водной суспензии с частицами исходной дисперсной фазы были получены 2 образца с размерами частиц, как было установлено методом динамического светорассеяния, меньше 15 нм. Экспериментально определенные значения $Y$ этих образцов равны 0,26 и 0,24, что соответствует частицам с очищенной от аморфного углерода поверхностью.

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что рассмотренный в работе рефрактометрический метод может быть использован при определении состава частиц в жидких нанодисперсных системах, если размеры частиц не превышают нескольких десятых долей от длины

волны излучения, используемого при исследованиях. Если размеры частиц близки к длине волны или превышают ее, то их влияние на показатель преломления исследуемых систем пренебрежимо мало, и рассмотренный метод не применим при определении состава частиц. Проведенные исследования показали, что определения изменений показателя преломления и плотности исследуемых монодисперсных систем при варьировании концентрации частиц позволяют определить их поляризуемость в оптическом диапазоне частот. В случае полидисперсных систем может быть определено отношение поляризуемости частиц к их объему.

Была определена объемная доля поверхностного слоя аморфного углерода на частицах алмаза трех образцов гидрозолей наноалмаза. Рассмотренный метод применим для определения степени очистки частиц наноалмаза при их промышленном производстве.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ


1. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kamalov S.R., et al. Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals // J. Phys. 2001. V. 34. № 11. P. 1602–1611. https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/11/308
2. Volkova A.V., Ermakova L.E., Golikova E.V. Peculiarities of coagulation of the pseudohydrophilic colloids: Aggregate stability of the positively charged $\gamma$-$Al_2O_3$ hydrosol in NaCl solutions // Coll. Surf. A. 2017. V. 516. P. 129–138. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.021
3. Zhang H., Penn R.L., Hamers R.J., et al. Enhanced adsorption of molecules on surfaces of nanocrystalline particles // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 4656–4662. https://doi.org/10.1021/jp984574q
4. Jiménez M.L., Fornasari L., Mantegazza F., et al. Electric birefrince of dispersions of platelets // Langmuir. 2012. V. 28. P. 251–258. https://doi.org/:10.1021/la2036949
5. Arenas-Guerrero P., Iglesias G.R., Delgado Á.V., et al. Electric birefringence spectroscopy of montmorillonite particles // Soft Matter. 2016. V. 12. P. 4923–4931. https://doi.org/10.1039/C6SM00512H
6. Koralewski M., Pochylski M., Gierszewski J. Magnetic properties of ferritin and akaganeite nanoparticles in aqueous suspension // Nanoparticle Res. 2013. V. 15. P. 1–20.
7. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами: пер. с англ. Водопьяновой Т.В., под ред. Соболева В.В. / М.: Ин. Лит, 1961. 537 с.
   Van de Hulst H.C. Light scattering by small particles. N.Y.: John Willey and Sons, London: Chapman and Hall, 1957.
8. Reyes-Coronado A., García-Valenzuela A., Sánchez-Pérez C., et al. Measurement of the effective refractive index of a turbid colloidal suspension using light refraction // Phys. 2005. V. 7. № 1. P. 89. https://doi.org/10.1088/1367-2630/7/1/089
9. Wiederseiner S., Andreini N., Epely-Chauvin G., et al. Refractive-index and density matching in concentrated particle suspensions: A review // Exp. Fluids. 2011. V. 50. № 5. P. 1183–1206. https://doi.org/10.1007/s00348-010-0996-8
10. García-Valenzuela A., Barrera R.G., Sánchez-Pérez C., et al. Coherent reflection of light from a turbid suspension of particles in an internal-reflection configuration: Theory versus experiment. // Opt. Exp. 2005. V. 13. № 18. P. 6723–6737. https://doi.org/10.1364/OPEX.13.006723
11. Garcia-Valenzuela A., Barrera R.G., Gutierrez-Reyes E. Rigorous theoretical framework for particle sizing in turbid colloids using light refraction // Opt. Exp. 2008. V. 16. № 24. P. 19741–19743. https://doi.org/10.1364/OE.16.019741
12. Voitylov A.V., Veso O.S., Petrov M.P., et al. Light refraction in aqueous suspensions of diamond particles // Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2018. V. 538. P. 417–422. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.072
13. Anderson B.B., Brodsky A.M., Burgess L.W. Grating light reflection spectroscopy of colloids and suspensions // Langmuir. 1997. V. 13. № 6. P. 4273–4279. https://doi.org/10.1021/la960624b
14. Hříbalová S., Pabst W. Light scattering and extinction in polydisperse systems // Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 867–880. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.054
15. Пячин С.А., Иванов В.И., Цай В.С. Изменение рефрактивных свойств суспензии под действием лазерного излучения // Рег. конф. Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование — ТГУ–2022. Хабаровск, Россия. 7 октября, 2022. С. 144–147.
    Pyachin S.A., Ivanov V.I., Tsai V.S. Changes in the refractive properties of a suspension under the influence of laser radiation [in Russian] // Reg. Conf. Physics: Fundamental and Applied Research, Education — TSU-2022. (Abstracts of reports). Khabarovsk, Russia. October 7, 2022. P. 144–147.
16. Осипов В.Ю., Романов Н.М. Инфракрасное поглощение алмазных наночастиц с поверхностью, модифицированной комплексами нитрат-ионов // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 5. С. 3–7.
    Osipov V.Y., Romanov N.M. Infrared absorption of diamond nanoparticles with a surface modified by complexes of nitrate ions // J. Opt. Technol. 2017. V. 84. № 5. P. 285–288. https://doi.org/10.1364/JOT.84.000285
17. Романов Н.М., Осипов В.Ю., Takai K. и др. Исследование терморезистентности функционализированной поверхности детонационного наноалмаза методом инфракрасной спектроскопии // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 10. С. 7–11.
    Romanov N.M., Osipov V.Y., Takai K., et al. Infrared spectroscopic study to determine thermal resistance of the functionalized surface of a detonation nanodiamond // J. Opt. Technol. 2017. V. 84. № 10. P. 654–657. https://doi.org/10.1364/JOT.84.000654
18. Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Коняхин С.В. и др. Оптические свойства гидрозолей детонационных наноалмазов // ФТТ. 2012. Т. 54. № 3. С. 541–547.
    Aleksenskii A.E., Vul' A.Y., Konyakhin S.V., et al. Optical properties of detonation nanodiamond hydrosols //

Physics of the Solid State. 2012. V. 54. P. 578–585. https://doi.org/10.1134/S1063783412030031
19. Dideikin A.T., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., et al. Rehybridization of carbon on facets of detonation diamond nanocrystals and forming hydrosols of individual particles // Carbon. 2017. V. 122. P. 737–745. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.013
20. Rabchinskii M.K., Ryzhkov S.A., Besedina N.A., et al. Guiding graphene derivatization for covalent immobilization of aptamers // Carbon. 2022. V. 196. P. 264–279. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.04.072
21. Везо О.С., Войтылов А.В., Войтылов В.В. и др. Исследования рассеяния и рефракции света в водных дисперсных системах детонационного алмаза // Опт. спектр. 2018. Т. 125. № 6. С. 778–785.
Vezo O.S., Vojtylov A.V., Vojtylov V.V., et al. Investigations of light scattering and refraction in water-dispersed systems of detonation diamond // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. P. 948–955. https://doi.org/10.1134/S0030400X18120214
22. Рабчинский М.К., Трофимук А.Д., Швидченко А.В. и др. Влияние знака дзета-потенциала наноалмазных частиц на морфологию композитов «графен-детонационный наноалмаз» в виде суспензий и аэрозолей // ЖТФ. 2022. Т. 92. № 12. С. 853–868. https://doi.org/10.21883/JTF.2022.12.53913.208-22
Rabchinskii M.K., Trofimuk A.D., Shvidchenko A.V., et al. The influence of the sign of the zeta potential of nanodiamond particles on the morphology of graphene-detonation nanodiamond composites in the form of suspensions and aerosols // Technical Physics. 2022. V. 92. № 12. P. 1853–1868. https://doi.org/10.21883/TP.2022.12.55197.208-22
23. Сакович Г.В., Жарков А.С., Петров Е.А. Результаты исследований физико-химических процессов детонационного синтеза и применения наноалмазов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 9–10. С. 53–61.
Sakovich G.V., Zharkov A.S., Petrov E.A. Results of research into the physicochemical processes of detonation synthesis and nanodiamond applications // Nanotechnologies in Russia. 2013. V. 8. № 9–10. P. 58–66. https://doi.org/10.1134/S1995078013050121
24. Klemeshev S.A., Petrov M.P., Rolich V.I., et al. Static, dynamic and electric light scattering by aqueous colloids of diamond // Diam. Relat. Mater. 2016. V. 69. P. 177–182. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.08.016
25. Войтылов В.В., Клемешев С.А., Петров М.П. и др. Рассеяние света нанодисперсными системами алмаза и графита при ориентационной упорядоченности частиц в электрическом поле // Опт. спектр. 2013. Т. 114. № 3. С. 474–481.
Vojtylov V.V., Klemeshev S.A., Petrov M.P., et al. Light scattering by diamond and graphite nanodisperse systems with their particles orientationally ordered in an electric field // Opt. Spectrosc. 2013. V. 114. № 3. P. 432–439. https://doi.org/10.1134/S0030400X13030260
26. Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде. М.: Гослитиздат, 1951. 289 с.
Shifrin K.S. Scattering of light in a turbid environment [in Russian]. Moscow: Goslitizdat, 1951. 289 p.
27. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., et al. The properties and applications of nanodiamonds // Nature Nanotechnol. 2012. V. 7. № 1. P. 313–350. https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209
28. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 206 с.
Deryagin B.V. Theory of stability of colloids and thin films [in Russian]. Moscow: Nauka, 1986. 206 p.
29. Бабаджанянц Л.К., Войтылов А.В., Войтылов В.В. и др. Анализ полидисперсности макромолекулярных и нанодисперсных систем электрооптическими методами // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. 2010. Т. 52. № 7. С. 1329–1340.
Babadzhanyants L.K., Voitylov A.V., Voitylov V.V., et al. Analysis of polydispersity of macromolecular and nanodisperse systems by electrooptical methods // Polymer Sci. Ser. C. 2010. V. 52. № 7. P. 93–104. https://doi.org/10.1134/S181123821001011X
30. Шифрин К.С. Рассеяние света на двуслойных частицах // Изв. АН СССР. Сер. Геофизическая. 1952. Т. 2. С. 15–21.
Shifrin K.S. Scattering of light on two-layer particles [in Russian] // Reports of the Academy of Sciences of the USSR. Ser. Geophysical. 1952. V. 2. P. 15–21.
31. Weber J.W., Calado V.E., van de Sanden M.C.M. Optical constants of graphene measured by spectroscopic ellipsometry // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. № 9. 091904. https://doi.org/10.1063/1.3475393
32. Фарафонов В.Г., Устимов В.И. Рассеяние света малыми многослойными частицами: обобщенный метод разделения переменных // Опт. спектр. 2018. Т. 124. № 2. С. 255–263. https://doi.org/10.21883/OS.2018.02.45533.212-17
Farafonov V.G., Ustimov V.I. Light scattering by small multilayer particles: A generalized separation of variables method // Opt. Spectr. 2018. V. 124. № 2. P. 252–261. http://doi.org/10.1134/S0030400X18020054

## АВТОРЫ

**Михаил Павлович Петров** — кандидат физико-математических наук, старший преподаватель, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504, Россия; https://orcid.org/0000-0002-1709-2437; Scopus ID: 55808072487; m.p.petrov@spbu.ru

**Ольга Сергеевна Везо** — инженер, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504, Россия; https://orcid.org/0000-0003-4326-8448; Scopus ID: 57194272526; o.vezo@spbu.ru

**Алексей Владиславович Войтылов** — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Санкт-Петербургский

## AUTHORS

**Mikhail P. Petrov** — PhD (Physics and Mathematics), Senior Teacher, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 198504, Russia; https://orcid.org/0000-0002-1709-2437; Scopus **ID: 55808072487; m.p.petrov@spbu.ru**

**Olga S. Vezo** — Engineer, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 198504, Russia; https://orcid.org/0000-0003-4326-8448; Scopus ID: 57194272526; o.vezo@spbu.ru

**Alexei V. Voitylov** — PhD (Physics and Mathematics), Research Fellow, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg,

государственный университет, Санкт-Петербург, 198504, Россия; https://orcid.org/0000-0001-5254-8324; Scopus ID: 16243015100; a.voytylov@spbu.ru

**Владислав Викторович Войтылов** — доктор физико-математических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, 198504, Россия; https://orcid.org/0000-0003-1932-370X; Scopus ID: 57195268185; v.voytylov@spbu.ru

**Анатолий Анатольевич Трусов** — доктор физико-математических наук, профессор, профессор Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504, Россия; https://orcid.org/0000-0002-8024-8270; Scopus ID: 7005088110; a.trusov@spbu.ru

*Статья поступила в редакцию 19.03.2024*
*Одобрена после рецензирования 07.05.2024*
*Принята к печати 30.09.2024*

198504, Russia; https://orcid.org/0000-0001-5254-8324; Scopus ID: 16243015100; a.voytylov@spbu.ru

**Vladislav V. Vojtylov** — Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Professor at Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 198504, Russia; https://orcid.org/0000-0003-1932-370X; Scopus ID: 57195268185; v.voytylov@spbu.ru

**Anatoli A. Trusov** — Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Full Professor, Professor at Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 198504, Russia; https://orcid.org/0000-0002-8024-8270; Scopus ID: 7005088110; a.trusov@spbu.ru

*The article was submitted to the editorial office 19.03.2024*
*Approved after review 07.05.2024*
*Accepted for publication 30.09.2024*