

Е.А. КИЗИМА,<sup>1,2</sup> А.В. ТОМЧУК,<sup>1,2</sup> М.В. АВДЕЕВ,<sup>2</sup> Т.В. ТРОПИН,<sup>2</sup>  
В.Л. АКСЁНОВ,<sup>3,2</sup> М.В. КОРОБОВ<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
(Просп. Академика Глушкова, 2, Киев 03022)

<sup>2</sup> Объединенный институт ядерных исследований  
(Ул. Жолио-Кюри 6, г. Дубна 141980, Россия)

<sup>3</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова  
(Орлова роща, ФГБУ "ПИЯФ", г. Гатчина 188300, Ленинградская обл., Россия)

<sup>4</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
(Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва 119991, ГСП-1, Россия)

## СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОСТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСИСТЕМ

УДК 538.97

*Основная цель представленных исследований – изучение кластерного состояния в ряде дисперсных углеродных материалов, актуальных в сегодняшних приложениях, включая фуллерены и детонационные наноалмазы. С помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) прояснен ряд принципиальных аспектов кластерообразования в таких системах. Вместе с тем, для наиболее эффективного и надежного описания структуры кластеров в различных условиях, используется комплексный анализ с привлечением дополняющих экспериментальных и расчетных методов. Выделены экспериментальные аспекты применения МУРН, которые позволили получить качественно новое представление о структуре изучаемых систем.*

*Ключевые слова:* фуллерены, наноалмазы, малоугловое рассеяние нейтронов.

### 1. Вступление

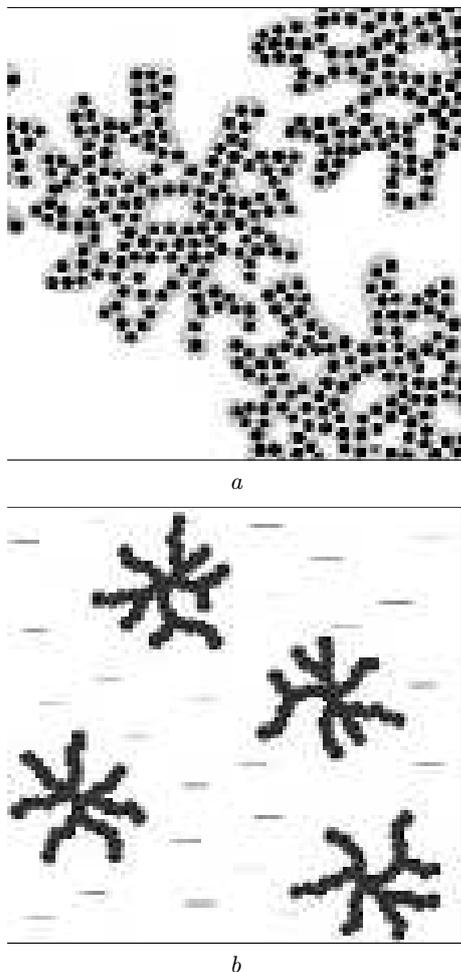
Взаимодействие различных форм углерода (фуллеренов [1, 2], нанотрубок [2], наноалмазов [2, 3]) с различными растворителями представляет актуальную проблему, связанную напрямую с использованием указанных систем в современных нанотехнологиях, и, в особенности, биомедицинских приложениях. Так, в последние годы активно изучаются возможности медицинских применений фуллеренов, высокосимметричных молекул  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и их комплексов [4–7]. Фуллерены проявляют сильные антиоксидантные свойства [8–12], что обуславливает развитие их терапевтического использования при лечении, например, нейродегенератив-

ных заболеваний. Некоторые производные фуллеренов проявляют ингибирующую активность по отношению к протеазам вируса иммунодефицита, что предлагается использовать в подавлении его активности [13]. Доложено [14–17] о противоопухолевой активности фотовозбуждаемых производных фуллеренов. Практически сферическая структура молекулы  $C_{60}$  в сочетании с ее размером (около 1 нм), дает возможность использования фуллеренов для борьбы с вирусом гриппа посредством создания чисто механических препятствий для проникновения вирусов внутрь клеток [18, 19].

Следует отметить, что перспективность использования фуллеренов привела к значительным объемам его производства в последние годы, что поднимает вопрос о его экобезопасности и утилизации [20, 21]. В связи с этим крайне актуальными являются исследования токсичности, структуры и

---

© Е.А. КИЗИМА, А.В. ТОМЧУК, М.В. АВДЕЕВ,  
Т.В. ТРОПИН, В.Л. АКСЁНОВ,  
М.В. КОРОБОВ, 2015



Структура кластеров детонационных нанодIAMONДОВ на уровне 1–100 нм: порошки (а); суспензии (б)

стабильности растворов фуллеренов, в том числе под действием солей, находящихся в окружающей среде [22].

Естественным требованием в реализации вышеобозначенных применений является наличие устойчивых и управляемых жидких систем, содержащих фуллерены. Однако в общем случае современные структурные исследования указывают на сложное поведение фуллеренов и их производных в растворах, связанное с образованием кластеров (агрегатов) [23]. Изучение кластерообразования в таких растворах требует комплексного подхода и детального изучения для различных классов растворителей и внешних условий. Современное понимание проблемы кластерообразования фуллере-

нов в растворах, формулировка актуальных задач и обзор их решений представлены в работах [24–26].

Детонационные нанодIAMONДОВ образуются во время взрыва в смеси взрывчатых веществ, несбалансированных по кислороду, в отсутствие какого-либо другого источника углерода [27, 28]. Он представляет собой ультрамелкие кристаллиты кубического алмаза с характерным размером  $\sim 4$  нм, полученным из анализа ширины пиков рентгеновской дифракции [27–29], и является привлекательным материалом с прикладной точки зрения. Перспективы его использования связаны с такими областями современных нанотехнологий, как полирование высокого качества [30], покрытие электродов [31], нанокомпозиты [32–34], тонкие пленки [35, 36], а также с биомедицинскими применениями [37, 38]. Однако проблему представляет очистка нанодIAMONДОВ. Главная причина – формирование сравнительно прочных агрегатов. По современным представлениям [39–44] нанодIAMONДОВЫЙ порошок – это конгломерат агрегатов различного размера, которые содержат в своем ядре наиболее прочный комплекс спеченных алмазных кристаллитов с размером в диапазоне 60–200 нм. Для данных прочных структур был предложен [44] термин “аглотинаты” (рисунок, а).

Недавно [44, 45] была разработана методика разрушения аглотинатов в нанодIAMONДОВЫХ порошках. Она включает в себя перемалывание порошков в специальных мельницах, содержащих микронные циркониевые шарики (диаметр 30 мкм), в жидкой среде. В результате получаются стабильные жидкие дисперсии нанодIAMONДОВ. Доложено [3, 44, 46] о возможности полной деагрегации нанодIAMONДОВ и диспергировании в раствор отдельных кристаллитов. Однако из-за большой свободной поверхности данные частицы проявляют тенденцию к новой кластеризации (рисунок, б), которая существенно возрастает при сравнительно большой концентрации диспергированного материала ( $>1$  вес.%) [44]. Особенно подходящими жидкостями для получения обсуждаемых дисперсий являются вода, а также полярные неароматические растворители, как диметилсульфоксид (ДМСО). На данный момент нет определенного мнения о стабилизирующем механизме обсуждаемых дисперсий.

В настоящей работе представлены соответствующие подходы в решении ряда проблем кластеро-

образования в растворах фуллеренов разной полярности и дисперсиях детонационных наноалмазов, включая порошки и суспензии на основе разных растворителей. Важным аспектом соответствующих исследований является использование МУРН в рамках комплексного подхода, объединяющего ряд дополняющих друг друга методов.

## 2. Результаты и их обсуждение

Фуллерены, в отличие от графита и алмаза, растворимы в широком классе растворителей [23, 47, 48]. Эту особенность связывают [23] со структурой фуллеренов, которая имеет сильное родство со многими органическими растворителями. Также существенным фактором является слабая, в отличие от графита и алмаза, межмолекулярная связь в кристаллах фуллеренов, фуллеритах. Несмотря на обширные экспериментальные данные по растворимости фуллеренов [47–51], обобщенного параметра, определяющего концентрацию насыщения в заданном растворителе по его параметрам (полярность, полярность, размер молекул, энергетические характеристики и пр.), ввести не удается [48]. Тем не менее, можно выделить влияние полярности растворителя. Дипольный момент высокосимметричных молекул  $C_{60}$  практически равен нулю, что определяет лиофобный характер взаимодействия данного фуллерена с полярными растворителями. Так, концентрации насыщения растворов  $C_{60}$  в слабополярных жидкостях с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon < 10$  (толуол, бензол, сероуглерод, нафталин) лежат в диапазоне 1–50 мг/мл (максимальные концентрации  $C_{60}$  в районе 40–50 мг/мл наблюдаются в производных нафталина, таких как диметилнафталин, 1-хлорнафталин и др.). В полярных растворителях с  $\varepsilon > 10$  (спирты, пиридин, N-метилпирролидон (НМП)) растворимость значительно меньше и составляет не более 1 мг/мл. В отношении воды ( $\varepsilon$  около 80) молекулы  $C_{60}$  проявляют полную гидрофобность (растворимость менее  $10^{-11}$  мг/мл). Последний факт является одной из главных проблем в биомедицинских применениях фуллеренов. Для помещения фуллерена  $C_{60}$  в воду используют различные приемы, приводящие к образованию коллоидных растворов. В частности, прямая стабилизация фуллерена в воде осуществляется посредством его мо-

дификации [52, 53] или солюбилизации с помощью поверхностно-активных веществ [54–57]. Существуют также способы не прямой стабилизации, например, метод замены растворителя (диспергирование в воду молекулярных растворов фуллерена, в которых органический растворитель не смешивается с водой) [58–62]. В этом случае образуются плотные агрегаты, на поверхности которых молекулы фуллерена взаимодействуют с водой с образованием двойного электрического слоя, однако механизм этого взаимодействия до конца не ясен. Есть данные [63], что коллоидный раствор немодифицированного  $C_{60}$  в воде можно получить с помощью крайне длительного высокочастотного (ультразвук высокой мощности) взбалтывания водной взвеси фуллерита.

Как было отмечено выше, слабополярные растворители (условно  $\varepsilon < 10$ ) сравнительно хорошо растворяют фуллерены. На спектрах поглощения УФ-Вид в таких растворах наблюдаются пики, характерные для одиночных фуллеренов в газе [64, 65] и фуллеренов в кристаллическом состоянии [1, 66, 67], но смещенные в зависимости от растворителя. Существование предела насыщения фуллеренов в данных растворителях указывает на молекулярный тип растворов.

Однако состояние молекулярного раствора не всегда устойчиво. Как обнаружено в ряде экспериментальных работ, в таких растворах могут образовываться различные кластеры. Кластеры фуллеренов наблюдались для растворов  $C_{60}$  в бензоле [68–71], толуоле [72, 73] и сероуглероде [74–81]. Как основную причину образования кластеров в слабополярных растворах, мы рассматриваем неравновесные условия в их приготовлении. Начиная с первых работ по исследованию растворимости фуллеренов в различных растворителях [47], для ускорения растворения используют ультразвук или интенсивное перемешивание в течение длительного времени (вплоть до нескольких дней), что может приводить к перенасыщению раствора. Растворы, приготовленные в условиях, близких к равновесным, исследовались с помощью МУРН [75, 82, 83]. Порошок фуллерена  $C_{60}$  добавлялся в сероуглерод, и смесь оставалась в покое до полного растворения фуллерена в течение трех дней при постоянной температуре (25 °С). Измерения МУРН не обнаружили кластеров, обсуждаемых выше, что четко указывает на роль условий приго-

товления растворов фуллеренов в кластерообразовании. Для прояснения организации растворителя вокруг молекулы  $C_{60}$  был применен расчет молекулярной динамики [75, 84], в следствие чего была предложена концепция малых кластеров [75, 83], подразумевающая, что некоторая доля растворенных молекул фуллеренов находятся в димерах.

Если в слабополярных растворителях образование кластеров фуллеренов определяется условиями приготовления раствора, то для полярных растворителей (условно  $\varepsilon > 10$ ) экспериментальные данные указывают однозначно на образование кластеров через некоторое время после растворения. Характерное время их роста может составлять недели и месяцы. При этом размер кластеров достигает субмикронных размеров и после этого остается стабильным (в течение года и более). Такие кластеры молекул  $C_{60}$  наблюдались в различных азотсодержащих растворителях: пиридин [85], N-метилпирролидон (НМП) [86], бензонитрил [71], а также в смесях бензол–спирт [71, 87]. Так как в целом растворимость фуллеренов в полярных растворителях меньше, чем в слабополярных растворителях, изучение влияния полярности растворителя на кластерообразование проводят в смесях слабополярный–полярный растворитель [71, 86–91]. Варьируя объемную долю полярной компоненты, изменяют диэлектрическую проницаемость в широком диапазоне. Замечено, что образование кластеров  $C_{60}$  начинается в смесях с  $\varepsilon^\circ > 13$  [71]. Для растворов  $C_{70}$  этот порог значительно больше,  $\varepsilon^\circ > 27$  [91].

В ряде полярных растворов фуллеренов наблюдается временной сольватохромный эффект: сглаживание со временем характеристических пиков в УФ-Вид спектрах растворов. Опубликованы работы [85, 92–96], где проявление данного эффекта было связано с процессами образования кластеров. Так, в [85] предполагалось, что сглаживание УФ-Вид спектра в полярных растворах связано с усилением Рэлеевского рассеяния на кластерах. Однако, исчезновение пика при небольшом увеличении общей абсорбции не может быть объяснено добавлением некоторого фона степенного типа, как и поправками к закону Рэля (аналогичными рассеянию Ми), связанными с размерами кластеров [96].

Изменение характеристического пика при 330 нм можно связать с изменением состояния

$C_{60}$  в растворе. Этот пик наблюдается для всех состояний фуллерена: газ, молекулярный раствор и кристаллы [65] и отвечает определенным переходам между электронными уровнями. Однако он существенно снижается при кристаллизации фуллерена. Обратное явление наблюдается [97] при испарении кристаллов  $C_{60}$ . Из этого следует, что понижение пика при 330 нм со временем в спектре раствора  $C_{60}$ /НМП отражает эффективно переход фуллерена от молекулярного состояния к кластерному состоянию, за которое ответственны молекулярные силы (связь Ван-дер-Ваальса).

Другая возможная причина изменения спектра, которая обсуждалась до сих пор – специфическое взаимодействие растворенного фуллерена с растворителем. Как было заключено в [98–100],  $C_{60}$  является хорошим акцептором электронов и образует комплексы с переносом заряда, что может рассматриваться как возможный источник временного сольватохромного эффекта [92–94].

Для прояснения роли каждого механизма во временном сольватохромном эффекте в системе  $C_{60}$ /НМП было применено комплексное структурное исследование, которое свидетельствует о том, что, во-первых, при экстракции из раствора  $C_{60}$ /НМП фуллерен переходит в неполярную фазу только в молекулярном состоянии [101], во-вторых, практически весь фуллерен со временем переходит в кластерное состояние в растворе  $C_{60}$ /НМП. Переход молекулярный–коллоидный раствор со временем в системе  $C_{60}$ /НМП был детально исследован методами в масс-спектрометрии [102–104], ИК-спектроскопии [105], а также роста кластеров фуллерена в такой системе описан на основе кинетических уравнений теории нуклеации [106–110].

Существенно прояснило ситуацию дополнительное исследование разбавления растворов фуллерена в полярных растворителях другими растворителями. Так, для системы  $C_{60}$ /пиридин добавление воды (полное смешивание с пиридином) сопровождается сильным сольватохромным эффектом [85, 111]. При этом в смешанной системе наблюдались кластеры значительно меньшего размера (несколько десятков нанометров), чем в начальном растворе [111]. При добавлении воды в систему  $C_{60}$ /N-метилпирролидон сольватохромный эффект несколько слабее [95]. Показано [85, 95, 112], что подобные эффекты имеют

критический характер: они становятся заметными только после определенного количества воды: 40–50 об.% в пересчете на конечный раствор. Кластеры в НМП представляют собой плотноупакованные образования с незначительными (менее 10% по объему) возможными включениями водородсодержащих молекул [112]. В последующих работах [95, 96, 102, 104, 113, 114] был определен механизм этой реорганизации: добавление воды вызывает отщепление отдельных молекул  $C_{60}$  от кластеров, что приводит к эффективному уменьшению последних.

Совмещая анализ двух механизмов временно-го сольватохромного эффекта в полярных растворах  $C_{60}$ , делаем заключение, что оба обсуждаемых выше процесса дают вклад в этот эффект. В процессе растворения фуллерена в полярном растворителе первоначально образуется молекулярный раствор, который со временем превращается в коллоидный раствор, где фуллерен преимущественно находится в кластерном состоянии. Наряду с этим, идет изменение связи в комплексе  $C_{60}$ -НМП. Мы полагаем, что последняя модификация является причиной стабилизации больших кластеров в данном растворе.

Полярные растворители типа азотсодержащих растворителей с ароматическими кольцами в структуре могут хорошо смешиваться и со слабополярными растворителями. Добавление таких растворителей, например, в раствор  $C_{60}$ /НМП, также приводит к уменьшению кластеров [115]. Проявление эффекта также требует определенного количества добавляемого толуола (более 50 об.% в пересчете на конечный раствор) [116, 117]. Переход в молекулярное состояние в этом случае можно объяснить естественной растворимостью  $C_{60}$  в добавляемом растворителе.

Таким образом, можно заключить, что временной сольватохромный эффект в полярных растворителях не является следствием только образования кластеров, а происходит параллельно с кластерообразованием как результат образования донорно-акцепторных комплексов. Следует отметить о неразделимости процессов кластеро- и комплексообразования, так как формирование донорно-акцепторных комплексов влияет на растворимость и стабилизацию фуллерена в растворе.

Особым классом растворов фуллерена  $C_{60}$ , интересных с точки зрения биомедицинских приме-

нений, являются его водные коллоидные растворы. Идея помещения  $C_{60}$  в воду посредством замены растворителя [58–60, 62] была кратко охарактеризована выше. Максимально достижимая концентрация  $C_{60}$  в коллоидном растворе составляет примерно 1,6 мг/мл, что сопоставимо с растворимостью фуллерена в ароматических растворителях, например, в бензоле (1,5 мг/мл). Получаемые дисперсии стабильны в течение длительного промежутка времени (не менее 12 месяцев). Характерный размер кластеров фуллеренов составляет 70 нм [61, 62, 118–121]. МУРН свидетельствует о некоторой вытянутости кластеров, которую объяснили небольшой вторичной агрегацией: первоначальные кластеры с размером порядка 10 нм объединяются в небольшие ассоциаты (числа агрегации менее 10) с характерным размером чуть больше 72 нм. Подобный вывод был сделан и для растворов  $C_{60}$ /пиридин/вода. В работе [122] исследованы возможности моделирования функции распределения по размерам агрегатов в водных растворах  $C_{60}$ .

Внутренняя структура кластеров и составляющих их частиц активно обсуждалась в литературе. Первоначально авторы метода диспергирования [59] предположили, что фуллерен, взаимодействуя с водой в условиях приготовления, образует комплексы  $C_{60}/H_2O$ , которые объединяются в кластеры. Второй возможный тип структуры отвечает кристаллизации. Наконец, третий тип структуры обсуждался в связи с данными дифференциальной сканирующей калориметрии [119], по которым при испарении воды из раствора наблюдался дополнительный пик, соответствующий “замкнутой” воде, замерзающей при  $-2,3$  °С. По данным МУРН с использованием вариации контраста [120] наиболее предпочтительным является самый простой случай кристаллизации (плотной упаковки) фуллеренов. Стабилизация таких кластеров происходит за счет гидроксирования фуллерена [123].

В работах [62, 121] сравнивались структурные особенности водных коллоидных растворов фуллерена  $C_{60}$  разных производителей. Важным для практического использования наблюдением стало обнаружение зависимости дисперсности растворов от времени приложения ультразвука при диспергировании. Структурные особенности коагуляции данных растворов исследовались в работе [121]

посредством комбинации спектроскопии видимого/ультрафиолетового излучения и малоуглового рассеяния нейтронов. Многочисленные структурные исследования водных растворов фуллерена обусловлены влиянием на биологические свойства, в первую очередь на токсичность, размеров агрегатов фуллеренов в системе [124, 125], что определяет их перспективность в медико-биологическом использовании.

Малоугловое рассеяние нейтронов также использовалось для выявления структурных особенностей порошков детонационных наноалмазов [126] и их суспензий [127–131, 134]. В данном диапазоне размеров наблюдается четкая двухуровневая организация: уровень наноалмазов и уровень фрактальных кластеров.

В ходе исследований порошков детонационных наноалмазов было замечено, что при реализации более сильных давлений в процессе приготовления, фрактальная структура обладает более низкой фрактальной размерностью. Данное наблюдение инициировало исследование [126], где к одним и тем же уже синтезированным порошкам наноалмазов были приложены разные статические давления в диапазоне 0–1000 МПа. Как и ожидалось, это вызвало изменения фрактальной структуры порошков, которые анализировались в ходе эксперимента. Тот факт, что имеет место понижение массовой фрактальной размерности кластеров с 1,8 до приложения давления до  $\sim 1$  с ростом давления, является аргументом в пользу рассеяния на порах между плотно упакованными кристаллитами (рис. 1, а). Радиус инерции нанокристаллитов алмаза в исходном порошке составляет 27 Å и изменяется до 23,5 Å, с приложением давления. Полученный начальный радиус несколько выше того, что дает рентгеновская дифракция. Это свидетельствует о существовании дополнительной компоненты на поверхности наноалмазов, что определяет разницу между размером, видимым в МУРН, и “кристаллическим” размером. Связывание в кластеры в порошках наноалмазов происходит из-за неалмазной оболочки (графен) на поверхности кристаллитов. Представленные данные указывают на то, что эта оболочка неоднородна: наблюдается диффузный характер [130]. Под давлением происходит небольшие изменения данной оболочки в сторону гладкой поверхности, из чего следует, что поры не только исчезают, но и появляются уже с

несколько сглаженной поверхностью. Тем не менее, их рекомбинация преобладает, что выражается в понижении фрактальной размерности. Таким образом, обнаруженные эффекты указывают на три важных факта. Во-первых, порошки детонационных наноалмазов являются пористой системой. Во-вторых, неалмазная оболочка вокруг нанокристаллитов алмаза обладает неоднородной диффузной структурой. В-третьих, показана возможность перемещения нанокристаллитов алмаза в структуре кластеров под умеренным давлением с эффективным уменьшением неалмазной оболочки. Все это обуславливает применение размалывания порошков наноалмазов для разделения на нанокристаллы в жидких средах с последующим изготовлением суспензий.

Описание структуры суспензий детонационных наноалмазов с помощью МУРН [127] позволило прояснить ряд принципиальных вопросов, важных для понимания механизма диспергирования детонационных наноалмазов в жидкие носители [3, 46]. Исследовались концентрированные жидкие дисперсии детонационных наноалмазов в воде и ДМСО. Было проведено два вида экспериментов. Во-первых, взаимодействие кластеров отслеживалось при растворении исходных систем. Во-вторых, была применена вариация контраста при растворении исходных систем соответствующими смесями Н- и D-растворителей. Рассеяние для двух видов суспензий близко. Характерный размер кластеров был оценен как  $\sim 40$  нм. Также подтверждается диффузный характер неоднородностей на поверхности наноалмазов. Как и в случае порошков, новые кластеры в жидких дисперсиях являются массовыми фракталами с размерностью 2,3–2,4. Фрактальная природа исследуемых кластеров обсуждалась в терминах уникального механизма роста на протяжении их роста, близкого к ограниченной диффузией агрегации [129, 131].

Для концентрированных образцов хорошо детектируется структурный фактор, появляющийся в результате взаимодействия кластер-кластер. Зависимость рассеяния от концентрации подтверждает отталкивающий характер взаимодействия между кластерами. Соответствующая корреляционная длина становится меньше характерного размера кластеров при высокой концентрации, что свидетельствует о взаимном проникновении разветвленных структур кластеров. Эксперименты по ва-

риации контраста подтверждают данную концепцию, также указывая на присутствие неалмазной компоненты. Наличие графена на границе раздела проявляется в различных спектроскопических данных (УФ-Вид, рамановский спектр XANES, FTIR) [132], а также в спектрах ЭПР и ЯМР [133]. В работе [127] для оценки доли графеновой компоненты в составе наноалмазов использовалось монодисперсное приближение модели “ядро-оболочка”. Предполагая сферическую форму кристаллитов, было получено для полного радиуса частиц значение 3,9 нм, что, с учетом наблюдаемого радиуса наноалмаза, соответствует оболочке графена толщиной 0,5 нм. Если принять во внимание полидисперсность, получаем несколько меньшую толщину оболочки 0,4 нм.

В работе [130] проводился детальный анализ МУРН на частицах с диффузной поверхностью на примере детонационных наноалмазов. Детально рассмотрен случай малого показателя диффузности, что позволило описание структуры наноалмазов в терминах непрерывного радиального профиля степенного типа, который хорошо описывает переход алмазного состояния углерода внутри кристаллитов к графитовому состоянию на поверхности [134]. Данная концепция значительно упрощает как анализ полидисперсности, так и изменения инвариантов рассеяния при вариации контраста. Распределение частиц по размерам анализируется в логнормальном приближении и дает средний размер частиц наноалмазов на уровне 3 нм для всех исследуемых систем при дисперсности 35–40%. Метод МУРН также применялся для исследования структурных особенностей легких и тяжелых фракций наноалмазных суспензий, разделенных с помощью центрифугирования [131].

Следует отметить высокую стабильность кластеров в жидких системах, механизм которой до конца не понят. Он имеет электростатический характер, так как дисперсии коагулируют при добавлении солей [3]. Стабилизация дисперсий наночастиц связывалась [46] с взаимодействием частица-растворитель, в частности предполагалось появление сольватационной оболочки за счет водородных связей. В [127] предполагается, что причиной появления данной фазы является развитая структура кластеров в дисперсиях. При высушивании кластеры начинают сильно перекрываться, и, как

результат, возникают заполненные растворителем поры, испарение из которых затруднено.

### 3. Заключение

Таким образом, многообразие методов в структурных исследованиях способствует надежному и достоверному восстановлению структуры углеродных наносистем. Комплексные исследования позволили прояснить связи сольватохромных эффектов с кластерным состоянием фуллерена в органических растворителях, а также особенности образования и реорганизации кластеров в растворах различной полярности и их смесях при изменении полярности систем, со временем, и влияния условий приготовления.

Следует отметить прогресс в синтезе высокостабильных и концентрированных водных углеродных наносистем. Определена структура коллоидных растворов  $C_{60}$  в воде, приготовленных методом замещения растворителя. Показано, что используемая процедура приготовления обладает хорошей воспроизводимостью, а также определено влияние добавок солей на структуру растворов. Метод малоуглового рассеяния нейтронов в сочетании с рядом комплементарных методик успешно использован для уточнения структуры кластеров в высокодисперсных материалах на основе детонационных наноалмазов. Для порошков наноалмазов обнаружено изменение пористой структуры под давлением. Доказано существование неалмазной (графеновой) оболочки, наличие которой обуславливает возможность нарушения сцепления между кристаллитами и их агломератами под давлением. Для жидких дисперсий детонационных наноалмазов в различных полярных средах показано, что имеет место сильная кластеризация. Разветвленная структура кластеров, обуславливающая возможность их взаимного проникновения.

*Авторы признательны академику Национальной Академии Наук Украины, доктору физико-математических наук, профессору Л.А. Булави-ну за плодотворные дискуссии по представленной теме.*

1. W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
2. L. Dai, in *Carbon Nanotechnology*, edited by L. Dai (Elsevier, Amsterdam, 2006), p. 3.

3. M. Ozawa, M. Inakuma, M. Takahashi *et al.*, *Adv. Mater.* **19**, 1201 (2007).
4. Yu.I. Prylutskyy, M.P. Evstigneev, V.V. Cherepanov *et al.*, *J. Nanopart. Res.* **17**, 45 (2015).
5. A.W. Jensen, S.R. Wilson, and D.I. Schuster, *Bioorg. Med. Chem.* **4**, 767 (1996).
6. S.R. Wilson, in *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*, edited by K.M. Kadish and R.S. Ruoff (John Wiley and Sons, New York, 2000), p. 437.
7. Л.Б. Пиотровский, М.Ю. Еропкин, Е.М. Еропкина и др., *Психофармакология Биол. Наркология* **7**, 1548 (2007).
8. T. Tsuchiya, Y. Yamakoshi, and N. Miyata, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **206**, 885 (1995).
9. L.L. Dugan, D.M. Turetsky, C. Du *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **94**, 9434 (1997).
10. D.M. Guldi and K.D. Asmus, *Radiat. Phys. Chem.* **56**, 449 (1999).
11. R.V. Bensasson, M. Brettreich, J. Frederiksen *et al.*, *Free Rad. Biol. Med.* **29**, 26 (2000).
12. E. Oberdorster, *Environ. Health Perspect.* **112**, 1058 (2004).
13. S.H. Friedman, D.L. DeCamp, R.P. Sijbesma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6505 (1993).
14. H. Tokuyama, S. Yamago, and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 7918 (1993).
15. Y. Iwamoto and Y. Yamakoshi, *Chem. Commun.* 4805 (2006).
16. Y. Yamakoshi, N. Umezawa, A. Ryu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12803 (2003).
17. A. Ikeda, T. Sato, K. Kitamura *et al.*, *Org. Biomol. Chem.* **3**, 2907, (2005).
18. Л.Б. Пиотровский, К.Н. Козелецкая, Н.А. Медведева и др., *Вопр. Вирусологии* **3**, 38 (2001).
19. А.К. Сироткин, Л.Б. Пиотровский, Л.Н. Познякова, О.И. Киселев, *Вопр. Биол. Мед. Фарм. Химии* **3**, 21 (2005).
20. V.L. Colvin, *Nat. Biotechnol.* **21**, 1166 (2003).
21. Z. Tong, *Environ. Sci. Technol.* **41**, 2985 (2007).
22. B. Xie, *Environ. Sci. Technol.* **42**, 2853 (2008).
23. В.Н. Безмельнитцын, А.Б. Елецкий, М.В. Окунь, *УФН* **168**, 1195 (1998).
24. М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, Т.В. Тропин, *ЖФХ* **84**, 1405 (2010).
25. Н.О. Мchedлов-Петросян, *Хімія, фізика та технологія поверхні* **1**, 19 (2010).
26. N.O. Mchedlov-Petrosyan, *Chem. Rev.* **113**, 5149 (2013).
27. O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, and D.W. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **27**, 227 (2002).
28. E. Osawa, *Pure Appl. Chem.* **80**, 1365 (2008).
29. А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий, *ФТТ* **41**, 740 (1999).
30. N.I. Chkhalo, M.V. Fedorchenko, E.P. Kruglyakov *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods A* **359**, 155 (1995).
31. T. Fujimura, V.Yu. Dolmatov, G.K. Burkat *et al.*, *Diamond Rel. Mater.* **13**, 2226 (2004).
32. L.N. Tsai, G.R. Shen, Y.T. Cheng, and W. Hsu, *J. Microelectromech. Syst.* **15**, 149 (2006).
33. R.J. Narayan, *Diamond Relat. Mater.* **12**, 33 (2006).
34. E.A. Ekimov, E.L. Gromnitskaya, S. Gierlotka *et al.*, *J. Mater. Sci. Lett.* **21**, 1699 (2002).
35. B. Yanchuk, M.Y. Valakh, A.Yu. Vul' *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **13**, 266 (2004).
36. A. Hiraki, *Appl. Surf. Sci.* **162–163**, 326 (2000).
37. K.B. Holt, *Philosoph. Trans. Royal Soc. A* **365**, 2845 (2007).
38. J.I. Chao, E. Perevedentseva, P.H. Chung *et al.*, *Biophys. J.* **93**, 2199 (2007).
39. Г.В. Сахович, В.Д. Губаревич, Ф.З. Бадаев и др., *Докл. Акад. Наук СССР* **310**, 402 (1990).
40. Г.А. Чиганова, *Коллоидный Ж.* **59**, 93 (1997).
41. Г.А. Чиганова, *Коллоидный Ж.* **62**, 272 (2000).
42. E.E. Lin, *Sov. J. Chem. Phys.* **12**, 404 (1994).
43. А.Е. Aleksenskii, V.Y. Osipov, A.T. Dideykin *et al.*, *Tech. Phys. Lett.* **26**, 819 (2000).
44. A. Kruger, F. Kataoka, M. Ozawa *et al.*, *Carbon* **43**, 1722 (2005).
45. E.D. Eidelman, V.I. Siklitsky, L.V. Sharonova *et al.*, *Diamond Rel. Mater.* **14**, 1765 (2005).
46. M.V. Korobov, N.V. Avramenko, A.G. Bogachev *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **111**, 7330 (2007).
47. R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, and D.C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **97**, 3379 (1993).
48. M.V. Korobov and A.L. Smith, in *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*, edited by K.M. Kadish and R.S. Ruoff (John Wiley and Sons, New York, 2000), p. 53.
49. К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков, А.К. Пяртман и др., *ЖФХ* **82**, 843 (2008).
50. К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков, О.В. Арапов, *ЖФХ* **82**, 1483 (2008).
51. К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков, О.В. Арапов и М.А. Трофимова, *Ж. Физ. Химии* **82**, 2193 (2008).
52. M. Sano, K. Oishi, T. Ishii, and S. Shinkai, *Langmuir* **16**, 3773 (2000).
53. D.T. Lai, M.A. Neumann, M. Matsumoto, and J. Sunamoto, *Chem. Lett.* **29**, 64 (2000).
54. T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **8**, 604 (1992).
55. Y. Yamakoshi, T. Yagami, K. Fukuhara *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 517 (1994).
56. J. Eastoe, E.R. Crooks, A. Beeby, and R.K. Heenan, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 571 (1995).
57. B. Sitharaman, S. Asokan, I. Rusakova *et al.*, *Nano Lett.* **4**, 1759 (2004).
58. W.A. Scrivence and J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4517 (1994).
59. G.V. Andrievsky, M.V. Kosevich, O.M. Vovk *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **12**, 1281 (1995).
60. S. Deguchi, R.G. Alargova, and K. Tsujii, *Langmuir* **17**, 6013 (2001).
61. M.V. Avdeev, A.A. Khokhryakov, T.V. Tropin *et al.*, *Langmuir* **20**, 4363 (2004).

62. P. Scharff, K. Risch, L. Carta-Abelmann *et al.*, Carbon **42**, 1203 (2004).
63. J.A. Brant, J. Labille, J.Y. Bottero, and M.R. Wiesner, Langmuir **22**, 1794 (2006).
64. Yu.I. Prilutski, E.V. Buzaneva, L.A. Bulavin, and P. Scharff, Carbon **37**, 835 (1999).
65. A.L. Smith, J. Phys. B **29**, 4975 (1996).
66. A.F. Hebard, R.C. Haddon, R.M. Fleming, and A.R. Kortan, Appl. Phys. Lett. **59**, 2109 (1991).
67. S. Kazaoui, R. Ross, and N. Minami, Solid State Commun. **90**, 623 (1994).
68. Q. Ying, J. Marecek, and B. Chu, Chem. Phys. Lett. **219**, 214 (1994).
69. Q. Ying, J. Marecek, and B. Chu, J. Chem. Phys. **101**, 4 (1994).
70. T. Rudalevige, A.H. Francis, and R. Zand, J. Phys. Chem. A **102**, 9797 (1998).
71. S. Nath, H. Pal, and A.V. Sapre, Chem. Phys. Lett. **327**, 143 (2000).
72. G. Torok, B.T. Лебедев, L. Cser, ФТТ **44**, 3 (2002).
73. Y. Prylutskyy, S. Durov, L. Bulavin *et al.*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. **324**, 65 (1998).
74. A.D. Bokare and A. Patnaik, J. Chem. Phys. **119**, 4529 (2003).
75. М.В. Авдеев, Т.В. Тропин, В.Л. Аксенов и др., Поверхность. Рентген. Синхротрон. Нейтрон. Исслед. **12**, 1 (2008).
76. K.A. Affholter, S.J. Henderson, G.D. Wignall *et al.*, J. Chem. Phys. **99**, 9224 (1993).
77. L.A. Girifalco, J. Phys. Chem. **96**, 858 (1992).
78. C. Gripon, L. Legrand, I. Rosenman, and F. Boue, Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct. **4**, 1195 (1996).
79. Y.B. Melnichenko, G.D. Wignall, R.N. Compton, and G. Bakale, J. Chem. Phys. **111**, 4724 (1999).
80. S.J. Henderson, Langmuir **13**, 6139 (1997).
81. F. Migliardo, V. Magazu, and M. Migliardo, J. Mol. Liq. **110**, 3 (2004).
82. T.V. Tropin, M.V. Avdeev, and V.L. Aksenov, Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct. **16**, 616 (2008).
83. M.V. Avdeev, T.V. Tropin, I.A. Bodnarchuk *et al.*, J. Chem. Phys. **132**, 164515 (2010).
84. A.Yu. Teterev, M.V. Avdeev, M. Kholmurodov and V.L. Aksenov, in *Proceedings of the International Workshop on Molecular Simulation Studies in Material and Biological Sciences*, edited by Kh.T. Kholmurodov (Nova Science Publishers, New York, 2007), P. 129134.
85. A. Mrzel, A. Mertelj, A. Omerzu *et al.*, J. Phys. Chem. **103**, 11256 (1999).
86. M. Alfe, B. Apicella, R. Barbarella *et al.*, Chem. Phys. Lett. **405**, 193 (2005).
87. S. Nath, H. Pal, D.K. Palit *et al.*, J. Phys. Chem. B **102**, 10158 (1998).
88. I. Baltog, M. Baibarac, L. Mihut *et al.*, Romanian Rep. Phys. **57**, 837 (2005).
89. H.N. Ghosh, A.V. Sapre, and J.P. Mittal, J. Phys. Chem. **100**, 9439 (1996).
90. J.A. Nisha, M. Premila, V. Sridharan *et al.*, Carbon **36**, 637 (1998).
91. S. Nath, H. Pal, and A.V. Sapre, Chem. Phys. Lett. **360**, 422 (2002).
92. Ю.Ф. Бирюлин, Н.П. Евлампиева, Е.Ю. Меленевская и др., Письма в ЖЭТФ **26**, 1405 (2000).
93. J. Cheng, Y. Fang, Q. Huang *et al.*, Chem. Phys. Lett. **330**, 262 (2000).
94. N.P. Yevlampieva, Yu.F. Biryulin, E.Yu. Melenevskaja *et al.*, Coll. Surf. A **209**, 167 (2002).
95. В.Л. Аксенов, М.В. Авдеев, О.А. Кизима и др., Кристаллография **52**, 479 (2007).
96. О.А. Кузума, Л.А. Булавин, В.Л. Аксенов *et al.*, Mater. Struct. **15**, 17, (2008).
97. S. Mochizuki, M. Sasaki, and R. Ruppim, J. Phys. Condens. Matter. **10**, 2347 (1998).
98. P.M. Allemand, A. Koch, F. Wudl *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **113**, 1050 (1991).
99. R.J. Sension, A.Z. Szarka, G.R. Smith, and R.M. Hochstrasser, Chem. Phys. Lett. **185**, 179 (1991).
100. Y. Wang, J. Phys. Chem. **96**, 764 (1992).
101. О.А. Кузума, М.В. Коробов, М.В. Авдеев *et al.*, Chem. Phys. Lett. **493**, 103 (2010).
102. О.А. Кузума, Л.А. Булавин, В.Л. Аксенов *et al.*, Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct. **16**, 610 (2008).
103. О.Б. Карпенко, С.В. Снегір, О.А. Кизима та ін., Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології **10**, 763 (2012).
104. Е.А. Кизима, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов и др., Поверхность. Рентген. Синхротрон. Нейтрон. Исслед. **12**, 1 (2008).
105. О.Б. Карпенко, В.В. Трачевський, О.В. Філоненко та ін., Укр. Фіз. журн. **57**, 863 (2012).
106. Т.В. Тропин, М.В. Авдеев, О.А. Кузума, and V.L. Aksenov, Phys. Status Solidi B **247**, 3022 (2010).
107. Т.В. Тропин, М.В. Авдеев, О.А. Кузума *et al.*, Phys. Status Solidi B **248**, 2728 (2011).
108. Т.В. Тропин, N. Jargalan, M.V. Avdeev *et al.*, J. Mol. Liq. **175**, 4 (2012).
109. Т.В. Тропин, N. Jargalan, M.V. Avdeev *et al.*, Fiz. Tverd. Tela **56**, 147 (2014).
110. В.Л. Аксенов, Т.В. Тропин, О.А. Кизима и др., ФТТ **52**, 992 (2010).
111. V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, A.A. Timchenko *et al.*, in *Frontiers of Multifunctional Nanosystems*, edited by E. Buzaneva and P. Scharff (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002), p. 281.
112. V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, T.V. Tropin *et al.*, Physica B **385–386**, 795 (2006).
113. О.А. Кузума, М.В. Коробов, М.В. Авдеев *et al.*, Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct. **18**, 458 (2010).
114. А.А. Казначеевская, О.А. Кизима, Л.А. Булавин и др., Поверхность. Рентген. Синхротрон. Нейтрон. Исслед. **12**, 21 (2013).
115. О.А. Кузума, Т.О. Кюрей, М.В. Авдеев *et al.*, Chem. Phys. Lett. **556**, 178 (2013).

116. T.O. Kurey, O.A. Kuzyma, M.V. Avdeev *et al.*, *Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **20**, 341 (2012).
117. Т.В. Тропин, Т.А. Кирей, Е.А. Кизима и др., *Поверхность. Рентген. Синхротрон. Нейтрон. Исслед.* **1**, 5 (2013).
118. R.G. Alargova, S. Deguchi, and K. Tsujii, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10460 (2001).
119. M.V. Korobov, E.B. Stukalin, N.I. Ivanova *et al.*, in *Proceedings of the 201st Meeting of the Electrochemical Society*, edited by P. Kamat, D. Guldi, and K. Kadish (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2002), V. 12., p. 799.
120. А.А. Хохряков, М.В. Авдеев, Т.В. Тропин и др., *Кристаллография* **49**, 142 (2004).
121. А.А. Хохряков, М.В. Авдеев, О.А. Кизима и др., *Кристаллография* **52**, 487 (2007).
122. А.О. Khokhryakov, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, and L.A. Bulavin, *J. Mol. Liq.* **127**, 73 (2006).
123. Y. Prylutsky, V. Petrenko, O. Ivankov *et al.*, *Langmuir* **30**, 3967 (2014).
124. D.Y. Lyon, L.K. Adams, J.C. Falkner, and P.J. Alvarez, *J. Environ. Sci. Technol.* **40**, 4360 (2006).
125. Е.А. Кизима, А.А. Томчук, Л.А. Булавин и др., *Поверхность. Рентген. Синхротрон. Нейтрон. Исслед.* **1**, 5 (2015).
126. M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, and L. Rosta, *Diamond Rel. Mater.* **16**, 2050 (2007).
127. M.V. Avdeev, N.N. Rozhkova, V.L. Aksenov *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 9473 (2009).
128. А.В. Томчук, М.В. Авдеев, Л.А. Булавин и др., *Письма в ЭЧАЯ А.* **8**, 24 (2011).
129. А.В. Томчук, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов и др. *Поверхность. Рентген. Синхротрон. Нейтрон. Исслед.* **10**, 41 (2012).
130. O.V. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **47**, 642 (2014).
131. O.V. Tomchuk, D.S. Volkov, L.A. Bulavin *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 794 (2015).
132. S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **128**, 11635 (2006).
133. A.M. Panich, A.I. Shames, H.-M. Vieth *et al.*, *Eur. Phys. J. B* **52**, 397 (2006).

134. M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, O.V. Tomchuk *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 445001 (2013).

Одержано 15.05.15

О.А. Кизима, О.В. Томчук, М.В. Авдеев,  
Т.В. Тропин, В.Л. Аксенов, М.В. Коробов

#### СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РІДИННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСИСТЕМ

#### Резюме

Основною метою представлених досліджень є вивчення кластерного стану низки дисперсних вуглецевих матеріалів, які є актуальними на сьогодні, включаючи фулерени, та детонаційні наноалмази. За допомогою малокутового розсіювання нейтронів (МКРН) висвітлено ряд принципових аспектів кластероутворення у наведених системах. Разом з тим, для найбільш ефективного та надійного опису структури кластерів за різних умов, застосовується комплексний аналіз із залученням комплементарних експериментальних та розрахункових методів. Виділено експериментальні аспекти застосування МКРН, які дозволили отримати якісно нове представлення про структуру досліджуваних систем.

О.А. Кизима, А.В. Томчук, М.В. Авдеев,  
Т.В. Тропин, В.Л. Аксенов, М.В. Коробов

#### STRUCTURAL RESEARCHES OF CARBONIC FLUID NANOSYSTEMS

#### Summary

The results of researches concerning the cluster state in a number of disperse carbonic materials that are widely used in modern applications, including fullerenes and detonation nanodiamonds, are reported. With the help of the small-angle neutron scattering (SANS) method, some basic aspects of clustering in such systems are elucidated. At the same time, for the most effective and reliable description of a cluster structure under various conditions, a complex analysis involving complementary experimental and calculation techniques is applied. The experimental aspects of SANS applications are emphasized, and a qualitatively new idea of the structure of analyzed systems is formulated.