

УДК 537.311.322:538.955

ВЛИЯНИЕ ВАКУУМИРОВАНИЯ, ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА, ДЛИТЕЛЬНОГО ТЕПЛОВОГО НАГРЕВА И ОБЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ПОРОШКАХ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

ТХИ ТХАНЬ БИНЬ НГУЕН¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Исследовано влияние вакуумирования, поверхностно-активного вещества, длительного теплового нагрева и облучения ультрафиолетовым излучением на свободные радикалы в порошках детонационных наноалмазов методом электронного парамагнитного резонанса. Установлена модель частицы детонационных наноалмазов, состоящая из ядра алмазной решетки и фуллереноподобной оболочки с покрытой функциональными группами поверхностью. Большинство парамагнитных центров, экранируемых от воздействий откачки воздуха и молекул поверхностно-активного вещества, локализируются внутри ядра частицы детонационных наноалмазов. Около 10 % парамагнитных центров находятся на внешней стороне фуллереноподобной оболочки. Наблюдается изменение в форме контура линии электронных парамагнитных резонансных спектров при указанных воздействиях, что отражает изменение в распределении парамагнитных центров в целом в порошках детонационных наноалмазов.

Ключевые слова: порошок детонационного наноалмаза; электронный парамагнитный резонанс; откачка воздуха; поверхностно-активное вещество; отжиг; ультрафиолетовое излучение; форма контура линии электронного парамагнитного резонанса.

THE EFFECT OF EVACUATION, SURFACTANT, PROLONGED THERMAL HEATING AND IRRADIATION WITH ULTRAVIOLET RADIATION ON FREE RADICALS IN DETONATION NANODIAMOND POWDERS

THI THANH BINH NGUYEN^a

^aBelarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus

The effect of evacuation, surfactant, prolonged thermal heating, and irradiation with ultraviolet radiation on free radicals in detonation nanodiamond (DND) powders was studied by electron paramagnetic resonance. A model of a DND particle consisting of a diamond lattice core and a fullerene-like shell with a surface covered by functional groups is established. Most of paramagnetic centers (PC), shielded from the effects of evacuation and surfactant molecules, are localized within the core of particle. About 10 % paramagnetic centers are on the outside of fullerene-like shell. A change is observed in the EPR line shape under these effects, which reflects the change in the distribution of the PC as a whole in DND powders.

Key words: detonation nanodiamond powder; electron paramagnetic resonance; evacuation; surfactant; annealing; ultraviolet radiation; EPR line shape.

Образец цитирования:

Нгуен Тхи Тхань Бинь. Влияние вакуумирования, поверхностно-активного вещества, длительного теплового нагрева и облучения ультрафиолетовым излучением на свободные радикалы в порошках детонационных наноалмазов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 3. С. 95–101.

For citation:

Nguyen Thi Thanh Binh. The effect of evacuation, surfactant, prolonged thermal heating and irradiation with ultraviolet radiation on free radicals in detonation nanodiamond powders. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 3. P. 95–101 (in Russ.).

Автор:

Тхи Тхань Бинь Нгуен – аспирантка кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета. Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Н. М. Лапчук.

Author:

Thi Thanh Binh Nguyen, postgraduate student at the department of semiconductors and nanoelectronics, faculty of physics. nguyentbinh125@gmail.com

Электронная парамагнитная резонансная (ЭПР) спектроскопия – единственный метод прямого детектирования неспаренных электронов. Другие методики, например флуоресцентная спектроскопия, могут косвенным образом регистрировать свободные радикалы, но лишь ЭПР дает неопровержимые доказательства их присутствия. Кроме того, ЭПР позволяет идентифицировать парамагнитные частицы, состояние которых чувствительно к локальному окружению, поэтому спектры ЭПР несут информацию также и о молекулярной структуре вблизи неспаренного электрона. Иногда в спектрах ЭПР наблюдаются существенные изменения формы линий, что позволяет судить о протекании динамических процессов, таких как молекулярное движение, текучесть, электропроводность в СВЧ-диапазоне [1, с. 77].

Поскольку в спектрах ЭПР порошков детонационного наноалмаза (ДНА) регистрируется линия, интенсивность которой соответствует очень большой концентрации парамагнитных центров [2, с. 273; 3, с. 054418-8], то интерес представляет установление места локализации такого огромного числа неспаренных электронов – на поверхности частицы (оболочке), в нанокристалле, между оболочкой и нанокристаллом – или неспаренные электроны распределены равномерно по всему объему ДНА. С этой целью проводились следующие эксперименты: 1) откачка воздуха из ампулы с ДНА с последующим нагнетанием воздуха в ампулу; 2) обработка ДНА поверхностно-активным веществом (ПАВ); 3) нагрев ДНА в печи от комнатной температуры до 600 °С в течение 5 ч (из них 30 мин – при 600 °С); 4) облучение порошков ДНА ультрафиолетовым излучением (длина волны – 254 нм) с накоплением дозы. При этом контролировались основные параметры спектров ЭПР и оценивалась форма контура линии для высокополевого и низкополевого крыльев спектра.

Спектры ЭПР образцов ДНА регистрировались на спектрометре RadioPan SE/X-2543 (Польша) с резонатором H_{102} в X -диапазоне при комнатной температуре. Частота модуляции магнитного поля составляла 100 кГц, амплитуда – 0,01 мТл. Частота СВЧ-излучения ~9,3 ГГц, в резонаторе она контролировалась частотомером, а поляризующее магнитное поле – датчиком ядерного магнитного резонанса. Для контроля изменения добротности резонатора на его стенке стационарно закреплен ориентированный монокристаллик рубина ($Al_2O_3 : Cr$). По изменению амплитуды сигнала рубина контролировалось нерезонансное поглощение энергии в резонаторе образцами ДНА, полученными по методике [4, с. 219–220].

Рентгеновская дифракция показала чистую кубическую алмазную фазу и размер области когерентного рассеяния, равный 4–5 нм, без сигнала от аморфного углерода. На спектре рамановского рассеяния образцов проявляются полосы от алмазной фазы и sp^2 -углерода и полосы в диапазоне 2500–3000 cm^{-1} с подавленной интенсивностью.

Влияние откачки воздуха. Эксперимент по откачке воздуха из ампулы с образцом показал слабый «кислородный эффект» в исследуемых образцах ДНА. В частности, ширина линии ЭПР и интенсивность сигнала при откачке мало меняются. На рис. 1, а, представлены спектры образца ДНА до откачки и при откачке кислорода в ампуле. Нагнетание воздуха в ампулу восстанавливает исходный сигнал (спектр не показан).

Видно, что откачка приводит к увеличению амплитуды сигнала не более чем на 10 %. Когда говорят о «кислородном эффекте», то подразумевают, что амплитуда сигнала резко возрастает на несколько порядков с синхронным уменьшением ширины линии, и в случае кислорода взаимодействие носит обратимый характер. Это явление хорошо изучено, например, в каменном угле [5, с. 155]. В нашем эксперименте с ДНА показано, что откачка влияет на незначительную часть парамагнитных центров, находящихся в непосредственном контакте с кислородом. На рис. 1, б, представлены оценки формы контура линии ЭПР исследуемых образцов (до откачки воздуха и при его откачке) в сравнении с теоретическими гауссовой и лоренцевой формами. Согласно [2, с. 278] форма контура экспериментальной линии (см. рис. 1, б, кривая 1) подобна лоренцевой. Наблюдается незначительное отклонение от теоретически лоренцевой линии на крыльях. Откачка воздуха приводит к стремлению экспериментальной линии к лоренцевой форме.

Влияние поверхностно-активного вещества. Известно, что поверхностно-активные вещества характеризуются ярко выраженной способностью адсорбироваться на поверхностях и межфазных границах [6, с. 29, 169; 7]. Термин «межфазная граница» принято относить к границе между двумя несмешивающимися фазами, термин «поверхность» указывает на то, что одной из фаз является газ, как правило воздух. Стремление ПАВ аккумулироваться на межфазных границах является их фундаментальным свойством. Степень концентрирования ПАВ на поверхности зависит от строения их молекул и природы контактирующих фаз. Поэтому не существует универсального эффективного ПАВ, пригодного для любых систем [7]. Выбор ПАВ определяется функциями, которые оно должно выполнять в данной системе. Поскольку нам необходимо было зафиксировать взаимодействие ПАВ со свободными радикалами, использовался неонол АФ9-10. Это высокоэффективное неионогенное ПАВ – оксиэтилированный моноалкилфенол ($C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$) на основе тримеров пропилена.

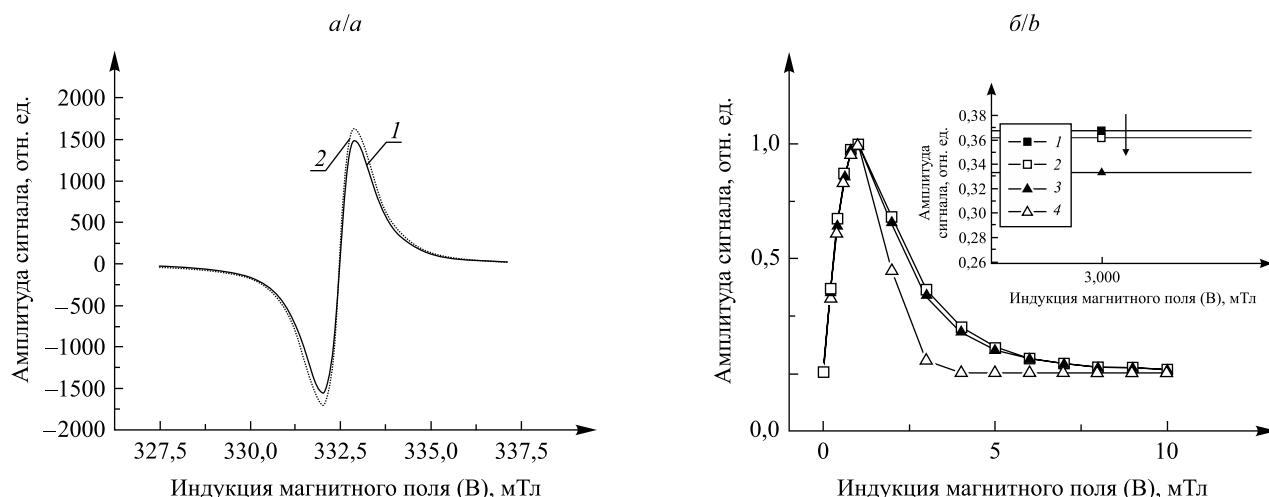


Рис. 1. Спектры ЭПР порошков ДНА до откачки (1), при откачке (2) (а).
Форма контура линии, оцененная для компоненты высокого поля спектра ЭПР порошка ДНА:
1 – экспериментальная форма до откачки, 2 – экспериментальная форма при откачке,
3 – лоренцева форма, 4 – гауссова форма; стрелка на вставке указывает направление сдвига
формы ЭПР-спектров, стремящихся к лоренцевой форме (б)

Fig. 1. EPR spectra of DND powders before evacuation (1), during evacuation (2) (a).
The shapes of the line contour estimated for the high-field component of the EPR spectrum of DND powder:
1 – experimental shape before evacuation, 2 – experimental shape for evacuation, 3 – Lorentz shape,
4 – Gaussian shape; the arrow in the insert indicates the direction of a shift
in the EPR spectra whose shape is tending to the Lorentzian one (b)

После записи сигнала ЭПР от исходного порошка ДНА в ампулу с порошком было введено ПАВ и производилась запись спектров через определенные интервалы времени в течение 48 ч.

Обнаружено, что воздействие ПАВ приводит к незначительному уширению линии ЭПР – от 0,89 до 0,90 мТл ($\pm 0,003$ мТл). Одинаковые процедуры экспериментов проводились сразу после введения ПАВ и через 48 ч после него. Результаты показывают, что амплитуда сигнала, нормированная в соответствии с амплитудой эталонного образца рубина, и сама амплитуда рубина претерпевают циклическое изменение в течение времени воздействия ПАВ на исследуемый образец. Это обнаружено нами также в исходных порошках. Отметим, что через 48 ч взаимодействия с ПАВ величина g -фактора порошков ДНА незначительно уменьшилась – от 2,002 50 до 2,002 48 ($\pm 0,000$ 05). На рис. 2, а, показана зависимость амплитуды сигнала, нормированной на амплитуду эталонного образца рубина, от времени воздействия ПАВ. Видно, что нормированная амплитуда сигнала изменялась, уменьшаясь в $\sim 0,4$ раза, только через 28 мин воздействия ПАВ, затем ее значение восстановилось приблизительно до прежнего значения и существенно не изменялось в дальнейшем. Анализ формы контура линии ЭПР (рис. 2, б) показал, что линия остается подобной лоренцевой. При этом с увеличением времени воздействия ПАВ наблюдается незначительное приближение формы контура линии к лоренцевой форме. Такая тенденция оказывается аналогичной поведению формы контура линии при откачке. Отметим, что порошок ДНА стал темно-серым, тогда как первоначально он имел светло-серый цвет.

Уменьшение интенсивности синфазного сигнала ЭПР в порошке ДНА в первые 28 мин эксперимента обусловлено пассивацией свободных радикалов поверхностно-активным веществом. Восстановление амплитуды сигнала ЭПР, возможно, обусловлено разбуханием образца, приводящим к разрыву химических связей, которые снова пассивируются под действием ПАВ.

Как видно из проведенного эксперимента по воздействию ПАВ на порошок ДНА, свободные радикалы остались в образце в недоступной для ПАВ области, экранируемой структурными элементами внешней части исследуемых образцов. Только очень незначительная часть свободных радикалов взаимодействовали с ПАВ таким образом, что не изменили его парамагнитных свойств. Такая защитная структура может быть фуллереноподобной оболочкой, окружающей ядро алмазного кристаллита, поскольку именно с помощью такой замкнутой структуры оболочки молекулы ПАВ не могут входить в ядро частицы ДНА, и, следовательно, они не взаимодействуют с неспаренными электронами в нем.

Влияние температурного отжига. Нами исследовалась температурная стабильность наблюдаемых парамагнитных центров в порошках ДНА при отжиге от 23 до 600 °С в течение 5 ч и дополнительно при 600 °С в течение 30 мин. При сравнении параметров спектров ЭПР порошков ДНА до отжига и после него было обнаружено следующее. Наблюдается увеличение нормированной амплитуды

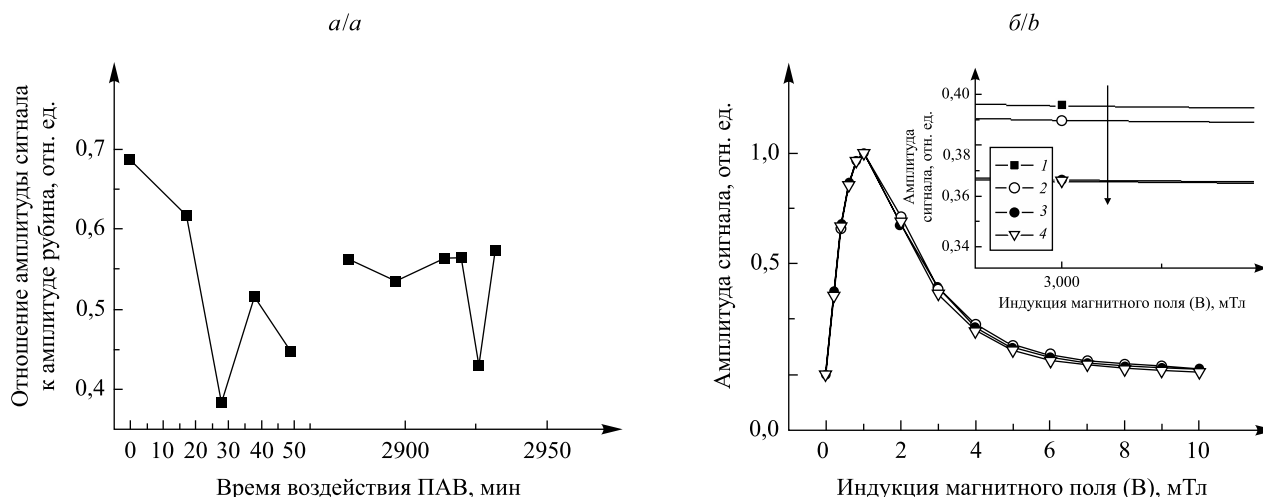


Рис. 2. Зависимость нормированной амплитуды сигнала ЭПР образца ДНА от времени воздействия на него ПАВ (а).

Формы контура экспериментальной линии со временем воздействия ПАВ (б):

1 – до воздействия ПАВ, 2 – 5 мин после воздействия ПАВ, 3 – 30 мин после воздействия ПАВ, 4 – 48 ч после воздействия ПАВ; стрелка на вставке указывает направление сдвига формы ЭПР-спектров, стремящихся к лоренцевой форме

Fig. 2. The EPR signal amplitude of the DND sample versus the surfactant exposure time (a).

The shapes of the experimental line contour depending on the exposure time of surfactants (b):

1 – before exposure to surfactants, 2 – 5 min after exposure to surfactants, 3 – 30 min after exposure to surfactants, 4 – 48 h after exposure to surfactants, the arrow in the insert indicates the direction of a shift in the EPR spectra whose shape is tending to the Lorentzian one

сигнала на величину амплитуды рубина одновременно с незначительным уменьшением ширины линии сигнала. g -Фактор практически не меняется в пределах его погрешности. Увеличение частоты резонансного поглощения говорит о снижении структурных напряжений (например, за счет дислокаций). Все это свидетельствует о стабильности парамагнитных центров (ПЦ) в исследуемых порошках ДНА при температуре 600 °С. Отметим, что в других экспериментах по отжигу образцов ДНА на стенках ампулы был обнаружен водяной конденсат. Такая вода выделяется после отжига в течение 20 мин при 105 °С и продолжительное время наблюдается после дальнейшего отжига в течение 20 мин при 220 °С. Это может свидетельствовать о содержании в образцах ДНА связанной воды, которая при нагреве переходит в обычную воду и конденсируется на стенках ампулы. О наличии высокоорганизованных слоев воды в образцах ДНА сообщалось в работах [8, с. 905, 909; 9, с. 7333]. Анализ формы контура линии спектра (рис. 3, а) показал, что в результате такого отжига форма контура линии также остается лоренцевой, однако происходит незначительное отдаление формы линии после отжига от лоренцевой формы относительно формы линии до отжига. В частности, амплитуда линии медленнее уменьшается на крыльях. Такое изменение в форме линии ЭПР является противоположным изменению, наблюдаемому при откачке, и воздействию ПАВ.

Влияние ультрафиолетового излучения. Интерес также представляет изучение чувствительности порошков ДНА к воздействию ультрафиолетового (УФ) излучения. С этой целью образцы порошков ДНА облучались УФ-излучением с длиной волны 254 нм. После записи спектра образца исходного порошка облучение УФ-излучением этого образца проводилось в течение 15 мин с последующей записью спектра. Такая процедура повторялась пять раз по 15 мин каждая.

В процессе облучения УФ-излучением кварцевая ампула с порошком ДНА регулярно вращалась. Изменение параметров ЭПР спектров исследуемых порошков представлено в таблице.

Основные параметры спектров ЭПР – g -фактор и ширина линии – остаются такими же, как в исходных порошках. Число ПЦ снижается в результате облучения, что проявляется в уменьшении отношения амплитуды сигнала к амплитуде рубина. Интересно, что в исходном порошке нормированная амплитуда сигнала циклически меняется при многократном измерении спектров, такое поведение нормированной амплитуды сигнала также проявляется в экспериментах по облучению УФ-излучением. Наблюдаемая цикличность изменения нормированной амплитуды сигнала позволяет утверждать, что спиновая система в порошках ДНА имеет характер фрустрации, которая установлена во многих наносистемах [10, с. 456; 11, с. 125; 12, с. 8]. Форма контура линии остается лоренцевой (см. рис. 3, б). С увеличением времени воздействия УФ-излучения на исследуемый образец форма контура линии спектра ЭПР, как и в случае отжига, удаляется, хотя и незначительно, от лоренцевой формы.

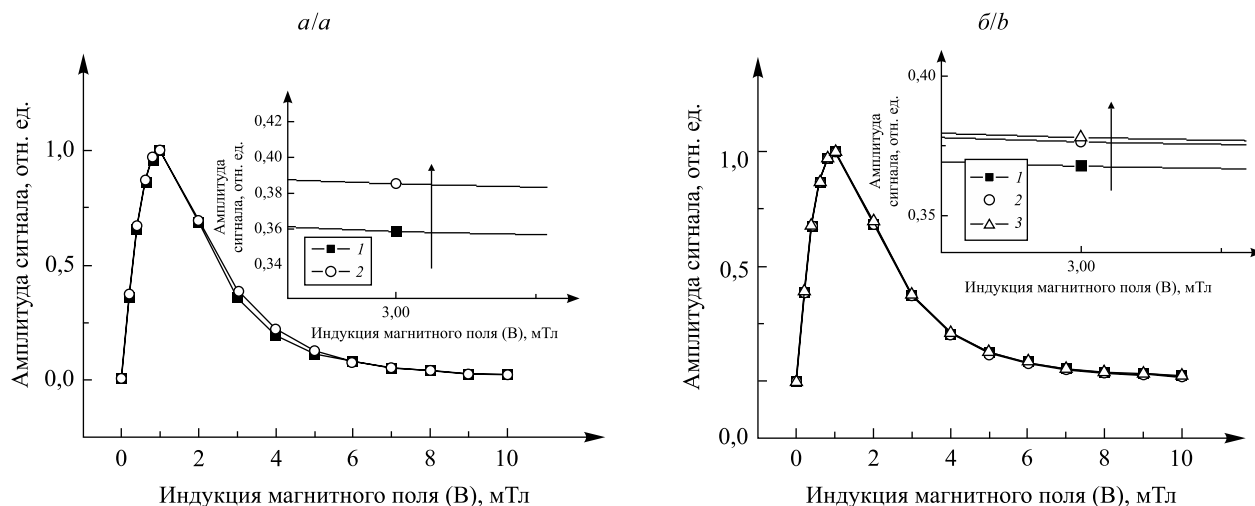


Рис. 3. Формы контура высокополевого компонента экспериментальной линии до отжига (1) и после отжига (2) при 600 °С в течение 30 мин (а). Формы контура высокополевого компонента линии ЭПР для порошков ДНА под воздействием ультрафиолетового излучения (длина волны – 254 нм) (б): 1 – до воздействия УФ-излучения; 2 – 15 мин накопленного облучения УФ; 3 – 75 мин накопленного облучения УФ. Стрелка на вставках указывает направление сдвига формы ЭПР-спектров, отдаляющихся от лоренцевой формы

Fig. 3. The shapes of the experimental line contour for the high-field component before annealing (1) and after (2) at 600 °C for 30 min (a). The shapes of the high-field component of the EPR line for DNA powders exposed to ultraviolet radiation (wavelength – 254 nm) (b): 1 – before UV exposure; 2 – 15 min of accumulated UV irradiation; 3 – 75 min of accumulated UV irradiation. The arrow in the inserts indicates the direction in which the EPR spectra are deviating from the Lorentzian shape

Изменение параметров спектров ЭПР порошков ДНА в зависимости от суммарного времени воздействия УФ-излучения

Variation of the EPR spectral parameters of DND powders depending on the total UV-radiation exposure time

Время, мин	Ширина линии, мТл	Амплитуда сигнала, отн. ед.	g-Фактор	Частота резонанса, ГГц	Амплитуда рубина, отн. ед.	Отношение амплитуды сигнала к амплитуде рубина, отн. ед.
0	0,889	2153	2,002 51	9,315 02	1567	1,374
15	0,898	1733	2,002 51	9,314 62	1864	0,929
30	0,890	2123	2,002 46	9,314 95	2074	1,024
45	0,888	1872	2,002 45	9,314 92	2448	0,765
60	0,889	2183	2,002 45	9,314 96	1900	1,149
75	0,884	1697	2,002 48	9,314 36	2302	0,737

В заключение необходимо отметить следующее: во-первых, природа измеренных парамагнитных центров не меняется при указанных воздействиях; во-вторых, откачка воздуха и воздействие ПАВ одинаково меняют форму линии. Отжиг и облучение УФ-излучением порошка ДНА также одинаково меняют форму линии, но эти изменения противоположны случаям с откачкой воздуха из ампулы с образцом и с воздействием ПАВ. Стремление формы к идеальной лоренцевой свидетельствует о более равномерном распределении ПЦ в исследуемых порошках, а удаление формы линии от идеальной лоренцевой, наоборот, говорит о повышении неравномерности распределения ПЦ [13, с. 829–830]. Как показано выше, откачка воздуха и молекулы ПАВ воздействует на ПЦ, находящиеся только на поверхности фуллереноподобной оболочки. Откачка может вырвать кислород с поверхности и, следовательно, создает дополнительные ПЦ [14, с. 228, 230]. Оказывается, с учетом этих ПЦ распределение ПЦ в порошках ДНА в целом стало более равномерным. Пассивирование парамагнитных центров на поверхности оболочки молекулами ПАВ приводит к равномерному распределению ПЦ в целом, а это свидетельствует о равномерном распределении ПЦ в ядре частиц ДНА в порошках.

Термическая обработка наноалмазного порошка при 600 °С приводит к созданию в нем дополнительных ПЦ за счет отрыва газообразующих элементов с поверхности образца. Конечно, месторождение

новых ПЦ зависит от существования более слабых химических связей, которые разрываются при 600 °С. Поскольку ультрафиолетовое излучение приводит к циклическому изменению числа ПЦ, то распределение ПЦ в порошке в целом становится менее равномерным. Интересно, что при воздействии и термической обработки, и УФ-излучения на порошок ДНА амплитуда сигнала эталонного образца рубина увеличивается, что свидетельствует об уменьшении потерь, вносимых образцом в резонатор, а следовательно, и об уменьшении проводимости ДНА.

В результате выполненной работы можно сделать следующие выводы.

- Абсорбированные молекулы кислорода слабо влияют на g-фактор и ширину линии ЭПР. Только малая часть ПЦ (10 %) находятся на поверхности частицы ДНА под влиянием кислорода, а значительная часть ПЦ локализуется вблизи нанокристаллического ядра, т. е. под поверхностной оболочкой частицы.

- Проведенный эксперимент по воздействию ПАВ на порошок ДНА показал, что свободные радикалы остались в образце в недоступной для ПАВ области, экранируемой структурными элементами внешней части исследуемых образцов. Только очень незначительная часть свободных радикалов взаимодействовали с ПАВ таким образом, что не изменили его парамагнитных свойств.

- При нагреве образца ДНА в течение 5 ч от 23 до 600 °С (из них 30 мин – при 600 °С) его парамагнитные свойства не изменились. После отжига в течение 20 мин при 105 °С и последующего отжига в течение 20 мин при 220 °С на стенках ампулы был обнаружен водяной конденсат, что может свидетельствовать о содержании в образцах ДНА связанной воды, которая при нагреве переходит в обычную воду и конденсируется на стенках ампулы.

- Облучение порошков ДНА УФ-излучением приводит только к циклическому изменению числа регистрируемых ПЦ. Цикличность изменения нормированной амплитуды сигнала относительно амплитуды эталонного образца рубина наблюдается также в исходных порошках и порошках, подвергавшихся разным внешним воздействиям, что демонстрирует свойство фрустрации порошков ДНА.

- Изменения формы контура линии ЭПР в результате разных воздействий на исследуемые порошки нанодIAMONDS свидетельствуют о том, что откачка воздуха и молекулы ПАВ оказывают влияние только на ПЦ, локализуемые на поверхности оболочки частицы ДНА, а термическая обработка и облучение УФ-излучением воздействуют на все ПЦ, существующие в порошках ДНА.

- Экспериментально установлено наличие замкнутой фуллереноподобной оболочки, окружающей кристаллическое ядро частицы ДНА, к которому, возможно, примыкает наноразмерный слой структурированной (связанной) воды.

Библиографические ссылки

1. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семёнов А. Г. Применение ЭПР в химии. Новосибирск, 1962.
2. Shames A. I., Panich A. M., Kempinski W., et al. Magnetic resonance study of nanodiamonds / ed. by D. M. Gruen [et al.] // *Synth., Prop. Appl. Ultrananocrystalline Diam. NATO Sci. Ser. II.* 2005. Vol. 192.
3. Levin E. M., Fang X. W., Bud'ko S. L., et al. Magnetization and ¹³C NMR spin-lattice relaxation of nanodiamond powder // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 5.
4. Dolmatov V. Yu., Lapchuk N. M., Lapchuk T. M., et al. A Study of defects and impurities in doped detonation nanodiamonds by EPR, Raman scattering, and XRD methods // *JSM.* 2016. Vol. 38, № 4.
5. Валах М. Я., Кончиц А. А., Янчук И. Б. и др. Спектроскопические исследования ископаемых углей с разной степенью метаморфизма // *Физика и техника высоких давлений.* 2011. Т. 21, № 4.
6. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение : пер. с англ. СПб., 2004.
7. Поверхностно-активные вещества : справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Паевого. Л., 1979.
8. Osawa E., Ho Dean, Huang Houjin, et al. Consequences of strong and diverse electrostatic potential fields on the surface of detonation nanodiamond particles // *Diam. Relat. Mat.* 2009. Vol. 18.
9. Korobov M. V., Avramenko N. V., Bogachev A. G., et al. Nanophase of water in nanodiamond gel // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111.
10. Муртазаев А. К., Рамазанов М. К., Бадиев М. К. Малые магнитные частицы с фрустрациями // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2014. Т. 78, № 4.
11. Кинцель В. Спиновые стекла как модельные системы для нейронных сетей // *УФН.* 1987. Т. 152.
12. Гинзбург С. Л. Необратимые явления и неэргодичность спиновых стекол. М., 1989.
13. Тихомирова Н. Н., Воеводский В. В. Метод анализа формы линий электронного парамагнитного резонанса // *Оптика и спектроскопия.* 1959. Т. 7, № 6.
14. Stelmakh V., Strygutski L., Shpilevsky E., et al. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials // *Pol. J. Appl. Chem.* 2000. Vol. XLIV, № 4.

References

1. Blumenfeld L. A., Voevodsky V. V., Semenov A. G. [EPR application in chemistry]. Novosibirsk, 1962 (in Russ.).
2. Shames A. I., Panich A. M., Kempinski W., et al. Magnetic resonance study of nanodiamonds. *Synth., Prop. Appl. Ultrananocrystalline Diam. NATO Sci. Ser. II.* 2005. Vol. 192.

3. Levin E. M., Fang X. W., Bud'ko S. L., et al. Magnetization and ^{13}C NMR spin-lattice relaxation of nanodiamond powder. *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, No. 5.
4. Dolmatov V. Yu., Lapchuk N. M., Lapchuk T. M., et al. A Study of defects and impurities in doped detonation nanodiamonds by EPR, Raman scattering, and XRD methods. *JSM*. 2016. Vol. 38, No. 4.
5. Valah M. Ja., Konchits A. A., Yanchuk I. B., et al. [Spectroscopic studies of fossil coals with different degrees of metamorphism]. *Fiz. tekhn. vysokikh davl.* 2011. Vol. 21, No. 4 (in Russ.).
6. Lange K. R. [Surface-active substances: synthesis, properties, analysis, application]. Saint Petersburg, 2004 (in Russ.).
7. Abramzon A. A., Paevoi G. M. (eds.). [Surface-active substances] : handbook. Leningrad, 1979 (in Russ.).
8. Osawa E., Ho Dean, Huang Houjin, et al. Consequences of strong and diverse electrostatic potential fields on the surface of detonation nanodiamond particles. *Diam. Relat. Mat.* 2009. Vol. 18.
9. Korobov M. V., Avramenko N. V., Bogachev A. G., et al. Nanophase of water in nanodiamond gel. *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111.
10. Murtazaev A. K., Ramazanov M. K., Badiev M. K. [Small magnetic particles with frustrations]. *Izv. RAN. Ser. phys.* 2014. Vol. 78, No. 4 (in Russ.).
11. Kincel V. [Spin glasses as model systems for neural networks]. *Usp. fiz. nauk*. 1987. Vol. 152 (in Russ.).
12. Ginzburg S. L. [Irreversible phenomena and nonergodicity of spin glasses]. Moscow, 1989 (in Russ.).
13. Tikhomirova N. N., Voevodsky V. V. [Method of analyzing the shape of electron paramagnetic resonance lines]. *Opt. spektrosk.* [Opt. spectrosc.]. 1959. Vol. 7, No. 6 (in Russ.).
14. Stelmakh V., Strygutski L., Shpilevsky E., et al. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials. *Pol. J. Appl. Chem.* 2000. Vol. XLIV, No. 4.

Статья поступила в редколлегию 27.06.2017.
Received by editorial board 27.06.2017.