

УДК 537.635:537.611.44:539.234

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С.П. СОЛОДОВНИКОВ, В.А. СЕРГЕЕВ, А.Ю. ВАСИЛЬКОВ,
П.В. ПРИБЫТКОВ, Г.В. ЛИСИЧКИН

№ 2

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОКОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С НОНАДЕКАНОМ

(Представлено академиком В.В. Коршаком 28 IV 1988)

Необычные структурные, химические, магнитные и электрические свойства ультрадисперсных частиц (УДЧ) стимулируют поиск эффективных путей их синтеза [1, 2]. Метод низкотемпературной соконденсации паров металлов и органических веществ используется как удобный источник ультрадисперсных металлов, размер частиц которых соответствует параметрам крупных кластеров [3, 4].

Известно, что свойства УДЧ определяются их составом, структурой и размером [5, 6]. В этой связи возникает задача разработки методик, позволяющих управлять процессом нуклеации УДЧ и получать эти системы с узким интервалом распределения по размерам. Для решения этой задачи необходим метод контроля изменяющихся во времени свойств УДЧ. В качестве такого метода в настоящей работе используется ферромагнитный резонанс (ФМР).

К числу причин, которые могут вызывать изменение спектров ФМР во времени, можно отнести взаимодействие частиц с матрицей и между собой, изменение структуры частиц и окисление. Следует также отметить сильное влияние размеров УДЧ на их спектральные характеристики. Указанные причины, а также различные методические особенности получения металлических кластеров затрудняют сопоставление известных в литературе данных по измерению ширины линии ФМР [7-9].

В настоящей работе в качестве вещества матрицы выбран твердый при обычных условиях алкан — нонадекан.

Взаимодействие нонадекана с парами металлов проводили в условиях высоковакуумной ($10^{-1} - 10^{-2}$ Па) низкотемпературной (77 К) соконденсации на установке и по методике, описанной в [10].

Спектры ФМР регистрировали на спектрометре "Varian E-12" с рабочей длиной волны 3,2 см. При этом использовали два типа ампул: кварцевые, заполненные аргоном и герметизированные с помощью полимерной трубки и стеклянной пробки, и стеклянные, заполненные аргоном и отпаянные. Это позволило контролировать правильность записи спектров ФМР свежеприготовленных контрольных образцов и избежать глубокого окисления при длительном хранении.

Были изучены три образца с содержанием железа в нонадекане 0,6, 2 и 3,2%. В свежеприготовленных образцах увеличение процентного содержания металла ведет к уменьшению ширины линии, измеренной между точками максимального наклона: 0,6% ($\Delta H = 2000$ Э), 2% ($\Delta H = 1400$ Э) и 3,2% ($\Delta H = 950$ Э).

Фиктивный g -фактор, определенный по положению максимума поглощения, незначительно изменялся при вариации процентного содержания железа $2,12 \pm 0,04$.

По сигналу дисперсии образца с 3,2% металла можно судить о близости к гауссовой форме линии. Образец, содержащий 0,6%, имел несколько асимметричную форму линии.

Наблюдение зависимости ФМР от времени показало, что в образце с 0,6% железа за двое суток ширина линии уменьшилась почти в два раза ($\Delta H = 1100$ Э), а последующее кратковременное плавление нонадекана привело к дальнейшему

Рис. 1. Спектры ферромагнитного резонанса продуктов соконденсации паров металлов с нонадеканом. Концентрация металлов: 1 — 0,6 мас.%, 2 — 2 мас.%, 3 — 3,2 мас.%. Образцы 1 и 2 через 48 ч.

сужению линии д
ла не было обнару

Наблюдаем
по-видимому, со
большими значениями
так и процессы г
с матрицей.

Значительн
мости от размера
тегралом от про
линии, характерн
быть значительно
ного влияния на в

Образцы н
Так же как и в с
лее отчетливо пр
представлены спе
содержанием мет
ный эффект. При
шественно различ
ны g -факторов эт

Спектр 1
в спектр 3, а спек
спектров, подобн
кристаллографич

В отличие
уменьшении шир
производной сиг
муна. Для железн
тиц или с их сли
личина g -фактора
изменениях спек
сов, приводящих

Можно пр
формы линии.

В УДЧ мо
таллической реш
С другой сторон
ком анизотропии

ические свойства
к путей их синте-
ов и органических
металлов, размер

турой и размером
яющих управлять
алом распределе-
онтроля изменяю-
оющейся работе ис-

ов ФМР во време-
собой, изменение
лияние размеров
также различные
затрудняют сопо-
ины линии ФМР

вердый при обыч-

в условиях высо-
нденсации на уста-

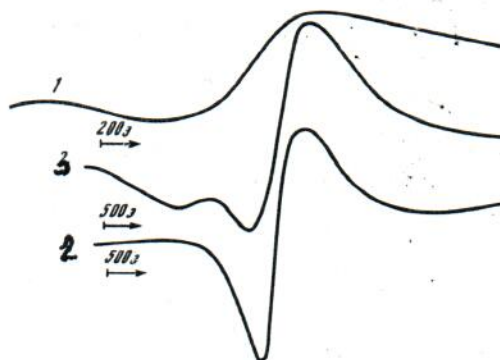
2" с рабочей дли-
вые, заполненные
еклянной пробки,
о контролировать
ольных образцов

не 0,6, 2 и 3,2%. В
ия металла ведет
иального наклона:

ума поглощения,
селеза $2,12 \pm 0,04$,
о близости к гаус-
о асимметричную

в образце с 0,6%
за ($\Delta H = 1100$ Э),
о к дальнейшему

Рис. 1. Спектры ферромагнитного резонанса продуктов соконденсации никеля с нонадеканом. Концентрация металла: 0,8 (1) и 5,0 мас.% (2); 3 — повторная запись спектра образца 1 через 48 ч



сужению линии до величины 800 Э. Влияние времени на ФМР образца с 3,2% металла не было обнаружено.

Наблюдаемые временные изменения ФМР в образце с 0,6% железа связаны, по-видимому, со сдвигом максимума распределения частиц по размерам в сторону больших значений. Причинами такого сдвига могут быть как процессы агрегации, так и процессы гибели малых кластеров в результате химического взаимодействия с матрицей.

Значительная вариация спектральных характеристик малых частиц в зависимости от размера должна приводить к сложной форме линии ФМР, являющейся интегралом от произведения функции распределения частиц по размерам на форму линии, характерную для частиц данного размера. У крупных частиц вариация должна быть значительно меньше и функция распределения не должна оказывать существенного влияния на вид спектра и на временную зависимость.

Образцы никеля содержали следующие количества металла: 0,8, 1,0 и 5,0%. Так же как и в случае железа, временные изменения в спектрах ФМР никеля наиболее отчетливо проявляются при малом содержании металла в нонадекане. На рис. 1 представлены спектры свежеприготовленных образцов УДЧ никеля, отличающиеся содержанием металла. Сопоставление позволяет обнаружить определенный размерный эффект. При примерно одинаковой ширине ($\Delta H = 800-900$ Э) формы линии существенно различаются: симметричная у 1 и асимметричная у 2. Фиктивные величины g -факторов этих образцов соответственно равны для 1 — 2,20 и 2 — 2,47.

Спектр 1 за двое суток существенным образом изменился, превратившись в спектр 3, а спектр 2 за этот период остался практически неизменным. Регистрация спектров, подобных 3, связывается с появлением у частиц никеля значительного поля кристаллографической анизотропии [11].

В отличие от УДЧ железа, у которых временные изменения ФМР состояли в уменьшении ширины линии, у никеля наблюдается резкое изменение формы линии производной сигнала поглощения, состоящее в появлении дополнительного максимума. Для железа спектральные изменения связывались с "выгоранием" малых частиц или с их слипанием в более крупные кластеры, поскольку форма сигнала и величина g -фактора оставались достаточно постоянными. Наблюдаемые различия в изменениях спектров никеля и железа, по-видимому, объясняются различием процессов, приводящих к этим изменениям.

Можно предложить два альтернативных процесса для объяснения изменения формы линии.

В УДЧ могут идти внутренние перестройки в направлении образования кристаллической решетки, обладающей существенной магнитной анизотропией [12]. С другой стороны, возможна агрегация в цепочки, что также будет служить источником анизотропии формы [8].

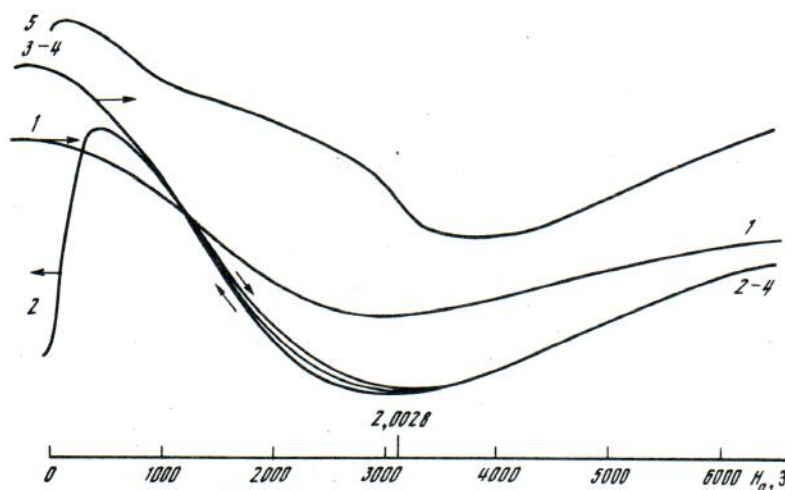


Рис. 2. Спектры ферромагнитного резонанса продуктов соконденсации кобальта с нонадеканом. Концентрация металла: 2,5 (1-4) и 3,2 мас.% (5). 1 - первоначальный спектр образца, стрелка показывает направление наведенного момента; 2 - повторная запись спектра после поворота образца на 180° ; 3, 4 - последующие записи спектров при изменении напряженности магнитного поля, стрелки указывают возрастание и уменьшение H_0 ; 5 - запись спектра выполнена после двух месяцев хранения в кварцевой ампуле

В образце 1, так же как и в 2, в дальнейшем в течение двух месяцев не наблюдалось существенных спектральных изменений.

Методом ФМР исследованы также продукты низкотемпературной соконденсации кобальта с нонадеканом с содержанием металла 2,5, 2,8 и 3,2%. Для записи спектров первого образца использована стеклянная ампула, а двух других - кварцевые.

На рис. 2 представлены спектры УДЧ кобальта. Образец с содержанием металла 2,5% (кривые 1-4) характеризуется шириной линии $\Delta H = 3300$ Э и $g \sim 4,0$. Ферромагнетик обладает определенной коэрцитивной силой, что показано с помощью следующего приема. Флажок, прикрепленный к ампуле, фиксирует направление микроскопического магнитного момента, наведенного внешним полем во время записи кривой 1. При возвращении магнитного поля к нулевому значению ориентация ампулы изменяется на 180° . Это приводит к определенной расстройке резонатора. Повторная запись (кривая 2) заметно отличается от первоначальной. Запись ФМР при изменении напряженности магнитного поля H_0 от значения 6000 Э до нуля (кривая 3) и повторная запись при нарастании напряженности поля (кривая 4) подобны 1 и отличны от 2. Наблюдаемая картина свидетельствует о том, что в процессе регистрации кривой 2 произошла переориентация магнитного момента образца, который имел направление, противоположное H_0 . Из вида кривой 2 можно предположить, что значение $H_0 \sim 500$ Э приблизительно соответствует коэрцитивной силе.

Поворот на 180° при $H_0 = 0$ соответствует максимальной величине расстройки резонатора, а промежуточные углы поворота дают и промежуточные значения расстройки. Это свидетельствует о том, что электрические потери при этом изменяются незначительно и расстройка резонатора связана с возмущающим действием магнитного момента образца. Это действие обусловлено, видимо, эффектом Фарадея, вращением плоскости поляризации сверхвысокочастотного поля, ориентированной системой электронных спинов [13]. На этом эффекте основано действие такого волноводного элемента, как высокочастотная развязка - гиратор [13].

Аналогичные ампулы приводили к изменению напряженности магнитного поля.

Наличие пика [9], но спектральный при плавном намагничивании. Спектральные характеристики не изменяются.

Кривая 5 - спектров, которые не имеют вид. Был исследован характеристики и характеристик образца произошли изменения.

Для никель лов поглощения, что указывалось ультрадисперсными.

Анализируя держание металлы параметры изменяются положение максимумов распределения. У временных изменений и железа, что может быть причиной малых изменений в использовании их в

Институт элементарной физики им. А.Н. Несмеянова Академии наук СССР

1. Петров И. Вестн. АН СССР, 1973, № 12, с. 1912.
N.Y.: Acad. Press, 1973, т. 32, с. 1912.
1980, vol. 19, № 5, с. 1912.
ления в ультрадисперсных частях. М.: Наука, 1973, т. 228, с. 549-567.
10. Васильков А.К. № 4, с. 914-919.
12. Морехов И.Д., 1973, 13. Гуревич 1973, 591 с.

Аналогичное явление нами наблюдалось в образце с 0,6% железа. Вращение ампулы приводило к сдвигу максимума поглощения в сторону больших величин напряженности магнитного поля на 500 Э.

Наличие петли гистерезиса у УДЧ кобальта с помощью ФМР наблюдалось ранее [9], но спектральное проявление было иное.

При плавлении нонадекана обнаруживается сильное слипание предварительно намагнитенных частиц кобальта, что приводит к отделению металла от матрицы. Спектральные характеристики и коэрцитивная сила после плавления существенно не изменяются.

Кривая 5 на рис. 2 относится к образцу с содержанием кобальта 3,2%, съемка спектров которого проведена в кварцевой ампуле спустя два месяца после получения. По всей видимости, изменения в форме связаны с частичным окислением УДЧ.

Был исследован также образец, содержащий 2,8% кобальта, первоначальные характеристики которого ($g = 2,73$ и $\Delta H = 1400$ Э) существенно отличаются от характеристик образца, рассмотренного выше. С течением времени (24 дня) в нем произошли изменения g до значения 2,54 и ΔH до величины 1900 Э.

Для никеля и железа мы не наблюдали очень широких асимметричных сигналов поглощения, простирающихся от нулевого значения поля до величины в 8 кЭ, на что указывалось в [9]. Из-за влияния большого числа факторов на спектры ФМР ультрадисперсных частиц сейчас трудно указать причину такого различия.

Анализируя полученные данные, прежде всего необходимо отметить, что содержание металла в матрице нонадекана существенным образом влияет на спектральные параметры полученных систем. Это, видимо, связано с тем, что по каким-то причинам изменяются условия нуклеации УДЧ металла. Вследствие чего изменяется положение максимума распределения частиц по размерам, ширина и характер этого распределения. Уменьшение содержания металла вызывает появление скоротечных временных изменений спектральных характеристик, отмеченных в образцах никеля и железа, что можно отнести к большей реакционной способности и меньшей стабильности малых кластеров. Эту особенность кластеров необходимо учитывать при использовании их в виде катализаторов и материалов различного назначения.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова
Академии наук СССР, Москва

Поступило
13 V 1988

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.
2. Губин С.П. — Вестн. АН СССР, 1984, № 1, с. 55–59.
3. Klabunde K.J. Chemistry of free atoms and particles. N.Y.: Acad. Press, 1980.
4. Сергеев В.А., Васильков А.Ю., Лисичкин Г.В. — ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1987, т. 32, № 1, с. 96–100.
5. Scott B.A., Plecenik R.M., Cargil G.S. et al. — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, № 5, p. 1252–1259.
6. Морохов И.Д., Трусков Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 225 с.
7. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
8. Bagguley D.M.S. — Proc. Roy. Soc. London A., 1955, vol. 228, p. 549–567.
9. Петров Ю.И., Русин Б.А., Федоров Ю.И. — ФММ, 1967, т. 23, с. 504–510.
10. Васильков А.Ю., Закурин Н.В., Коган А.С., Сергеев В.А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 4, с. 914–919.
11. Sharma V.K., Baliker A. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 75, p. 5596–5601.
12. Морохов И.Д., Петин В.П., Трусков Л.И., Петрушин В.Ф. — УФН, 1981, т. 133, вып. 4, с. 653–692.
13. Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 591 с.