

УДК 621.794; 66.081

Размерные эффекты и межкластерные взаимодействия в наносистемах

**И. П. Суздалев, В. Н. Буравцев, Ю. В. Максимов, В. К. Имшенник,
С. В. Новичихин, В. В. Матвеев, А. С. Плачинда**

ИГОРЬ ПЕТРОВИЧ СУЗДАЛЕВ — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН). Область научных интересов: физико-химия поверхности и нанокластеров, мессбауэровская спектроскопия.

ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ БУРАВЦЕВ — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: термодинамика фазовых переходов.

ЮРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ МАКСИМОВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: катализ, физикохимия поверхности и нанокластеров, мессбауэровская спектроскопия.

ВЛАДИМИР КОНСТАНТИНОВИЧ ИМШЕННИК — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физикохимия поверхности, мессбауэровская спектроскопия.

СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ НОВИЧИХИН — старший научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: адсорбция и сорбенты, мессбауэровская спектроскопия.

ВИТАЛИЙ ВИТАЛЬЕВИЧ МАТВЕЕВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: компьютерное моделирование, мессбауэровская спектроскопия.

АЛЕКСЕЙ СЕМЕНОВИЧ ПЛАЧИНДА — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физикохимия поверхности, мессбауэровская спектроскопия.

117977 Москва, ул. Косыгина, д.4, ИХФ РАН, тел. (095)939-71-01, факс (095)137-83-18,

E-mail Suzdalev@chph.ras.ru

Нанометровый масштаб измерений по ряду многих данных свидетельствует о том, что вещество в виде частиц нанометрового размера приобретает новые свойства как по сравнению с отдельными атомами, так и с массивным твердым телом. Помимо особых свойств изолированных нанокластеров, новые качества вещества возникают при объединении кластеров в наноструктуру или при формировании матричных наносистем [1].

В последнее десятилетие развитие экспериментальных методов получения и изучения свойств нанокластеров и наноструктур привело к значительному прогрессу в этой области и созданию направления исследования физикохимии нанокластеров и нанокластерных систем. Интенсивные работы в этом направлении проводятся исследовательской группой Института химической физики РАН.

Постановка задачи исследований и методы ее выполнения

Выполненный проект ставил своей целью синтез изолированных друг от друга нанокластеров и наносистем и исследование их новых свойств, связанных с

размерными кластерными эффектами и межкластерными взаимодействиями.

Для синтеза нанокластеров и наноструктур применялись как традиционные методы химии твердого тела и твердотельные химические реакции, так и специальные методы матричного наноструктурирования с образованием кластеров в микропорах с помощью химических реакций. Методы второй группы позволяют переходить от изолированных (матричная изоляция) к взаимодействующим кластерам [2—13].

В круг вопросов изучения нанокластеров и наносистем входили атомная нанокластерная динамика, магнитные свойства и магнитные фазовые переходы, каталитические свойства. При этом использовались теоретические методы: термодинамический подход к описанию магнитных фазовых переходов в наносистемах, учитывающий поверхностную энергию кластеров и межкластерные взаимодействия, и математическая модель нуклеации в ходе твердотельной реакции, учитывающая термодинамические аспекты зародышеобразования и роста кластеров.

Методическую базу экспериментальных исследований составляли метод рэлеевского рассеяния мессбау-

эровского излучения для характеристики динамических свойств наносистем; методы мессбаэровской спектроскопии для определения размера кластера; методы мессбаэровской спектроскопии для исследования магнитных фазовых переходов и определения критических размеров кластеров, при которых происходит скачкообразное изменение магнитных свойств кластера; метод зонда для исследования ограниченной диффузии кластера в поре, позволяющий оценить потенциалы движения кластера; методы каталитического тестирования (на основе определения активности и селективности катализатора) свойств поверхности и объема нанометрических слоистых оксидов, допированных ионами переходных металлов.

В качестве объектов синтеза и исследования были выбраны нанокластеры и наносистемы на основе оксидов железа, а также полимерные нанокластерные системы, которые интересны не только в плане изучения и моделирования новых свойств, связанных с размерными эффектами и межкластерными взаимодействиями, но, что крайне важно, перспективны для создания новых магнитных материалов и катализаторов.

Формирование нанокластерной системы оксидов железа. Термодинамическая модель зарождения и роста кластеров

Эффективный метод синтеза наносистем из твердотельных железооксидных кластеров основан на термическом разложении оксалата железа [10]. Процесс разложения при температуре выше некоторой критической точки начинается с формирования активной реакционной среды, в которой происходит зарождение нанокластеров оксида железа. Этот процесс формирования кластеров можно сравнить с процессом образования зародышей в растворе или расплаве, заполняющем ограниченный объем [2]. Ограничение имеет место, когда кластер образуется в замкнутой поре конечного объема или в результате диффузионного ограничения, которое не позволяет возмущению концентрации маточной среды, вызванному изменением размера кластера, продвинуться за время нуклеации t_n дальше, чем на расстояние $L \sim (Dt_n)^{1/2}$, где D — коэффициент диффузии. Именно это расстояние определяет размер окружающей кластер ячейки, за пределы которой компоненты маточной среды во время нуклеации проникнуть не могут. Для одного кластера в системе неконтактирующих наночастиц зависимость свободной энергии Гиббса ΔG_f от радиуса кластера R описывается формулой

$$\Delta G_f = 4\pi R^2 \alpha - (4/3)\pi R^3 \rho \Delta \mu \quad (1)$$

где α — плотность поверхностной энергии кластера; ρ — плотность вещества в кластере; $\Delta \mu$ — изменение химического потенциала при переходе одного нуклеирующего атома (железа) из маточной среды в кластер.

Если кластер и окружающая среда содержат всего N атомов, из которых n_o — атомы железа и из них n атомов входит в состав кластера, то при $N \gg n_o > n$

$$\Delta \mu = \Delta \mu^\circ + \ln [(n_o - n)/N] \quad (2)$$

где $\Delta \mu^\circ$ — измеренное в единицах kT изменение стандартного химического потенциала при переходе одного атома железа из среды в структуру кластера.

При зарождении кластер не контактирует с другими кластерами. Запишем выражения для площади поверхно-

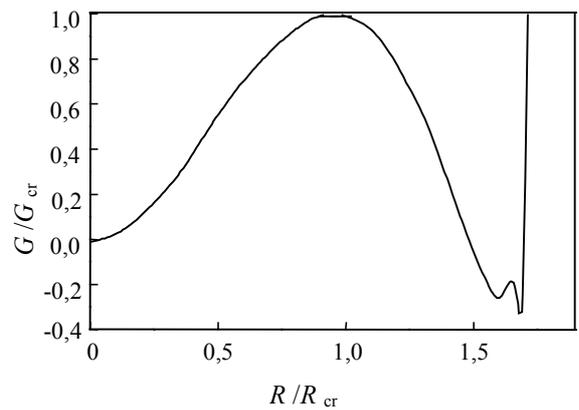


Рис. 1. Изменение свободной энергии Гиббса G/G_{cr} при нуклеации, росте и спекании кластеров как функция относительного размера кластера R/R_{cr} .

Расчет по формулам (3) и (4)

сти и объема изолированного кластера $S_f = 4\pi R^2$ и $V_f = (4/3)\pi R^3$, тогда уравнение (1) с учетом (2) можно представить следующим образом:

$$\Delta G_f = \alpha S_f - (\Delta \mu^\circ + \ln [(n_o - n)/N]) \rho V_f \quad (3)$$

Функция ΔG_f имеет максимум в точке $R = R_{cr}$ (R_{cr} — критический радиус зародышей при нуклеации) и минимум в точке R_{max} . Выражение (3) характеризует зарождение и рост кластера в системе неконтактирующих наночастиц. Дальнейший рост кластеров приводит к образованию контактов и спеканию системы. Если на этой стадии расстояние между центрами кластеров равно $2R_t = \text{const}$, то выражения для площади поверхности и объема кластера в контакте можно записать так:

$$S_s = 4\pi R^2 + k2\pi R (R_t - R)$$

$$V_s = (4/3)\pi R^3 + k(1/3)\pi R (-2R^2 + 3RR_t - R_t^2)$$

где k — число контактирующих с кластером соседей.

Изменение свободной энергии Гиббса на стадии спекания ($R > R_t$) составляет

$$\Delta G_s = \alpha S_s - (\Delta \mu^\circ + \ln [(n_o - n)/N]) \rho V_s \quad (4)$$

Для примера на рис. 1 представлена зависимость $\Delta G(R/R_{cr})$ для $R_t = 1,75 R_{cr}$. Первый минимум в точке $R = 0$ соответствует исходному состоянию маточной среды. Второй минимум в точке $R = R_{max}$ отвечает первому устойчивому состоянию — равновесному состоянию образовавшихся, но не контактирующих кластеров ($R_{max} < R_t$). Третий минимум соответствует системе кластеров, имеющих k контактирующих соседних частиц, подвергаемых спеканию при условии $R_t = \text{const}$. Соответственно, первый максимум при $R = R_{cr}$ представляет собой потенциальный барьер нуклеации, второй — потенциальный барьер стадии спекания. Рис. 2 демонстрирует вид потенциального барьера процесса спекания для $k = 6$ и различных значений R_t . В плотно заселенной кластерами системе, при $R_t \leq 1,7 R_{cr}$, спекание происходит без барьера. В менее плотно заселенной системе, при $R_t = 1,75 R_{cr}$, процесс перехода к спеканию осуществляется через потенциальный барьер, а в еще

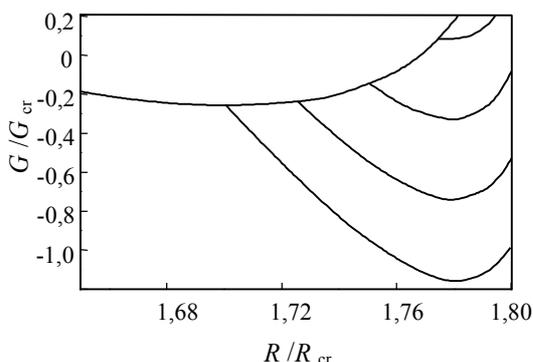


Рис. 2. Изменение свободной энергии Гиббса G/G_{cr} в области начала спекания кластеров как функция относительного размера кластера R/R_{cr} .

Расчет для разных значений половины расстояния между центрами кластеров R_t

менее плотно заселенной системе, при $R_t = 1,8 R_{cr}$, спекание вообще не происходит.

На кривых дифференциального термического анализа и дифференциальной термической гравиметрии для процесса термического разложения оксалата железа $Fe_2(C_2O_4) \cdot 5H_2O$ на воздухе обнаруживаются два минимума: при $T_d = 200$ °С и при $T_d = 260$ °С. При $T_d > 200$ °С выделяются CO , CO_2 , H_2O и начинает формироваться подвижная среда, в которой зарождаются и растут кластеры оксида железа. Второго минимума при $T_d = 260$ °С, по-видимому, связан с дальнейшим удалением из оксалата CO и CO_2 и началом спекания кластеров оксида железа.

Размер кластеров увеличивается с повышением T_d от 200 до 300 °С. Его оценивали по величине удельной поверхности (по методу БЭТ), а также из данных рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии и мессбауэровской спектроскопии.

Согласно зависимости на рис. 1, докритическая область размеров ($R < R_{cr}$) соответствует стадии флуктуационного зарождения кластеров. В области $R > R_{cr}$ укрупнение кластеров сопровождается уменьшением свободной энергии, процесс протекает спонтанно и заканчивается образованием устойчивых кластеров размером $R_{max} = 5-6$ нм, объединенных в систему слабо взаимодействующих (неконтактирующих) кластеров (система 1).

При дальнейшем повышении температуры $T_d > 260$ °С создаются условия для массового образования контактов между кластерами ($R > R_t$) и начала спекания, в результате которого образуется система сильно взаимодействующих (спекшихся) кластеров размером $R = 10-25$ нм (система 2). Значения R_{max} и R_t определяются условиями синтеза. Поэтому результат твердотельной топомической реакции зависит от рабочей температуры, продолжительности спекания и предыстории образца.

Магнитные свойства наносистемы оксидов железа

Изменение межкластерного взаимодействия от «слабого» к «сильному» приводит к изменению магнитных свойств наносистемы. Эти изменения исследовались методом мессбауэровской спектроскопии. Для системы 1 (изолированные кластеры) характерно явление суперпарамагнетизма, проявляющегося в виде тепловых флуктуаций магнитного момента кластера как

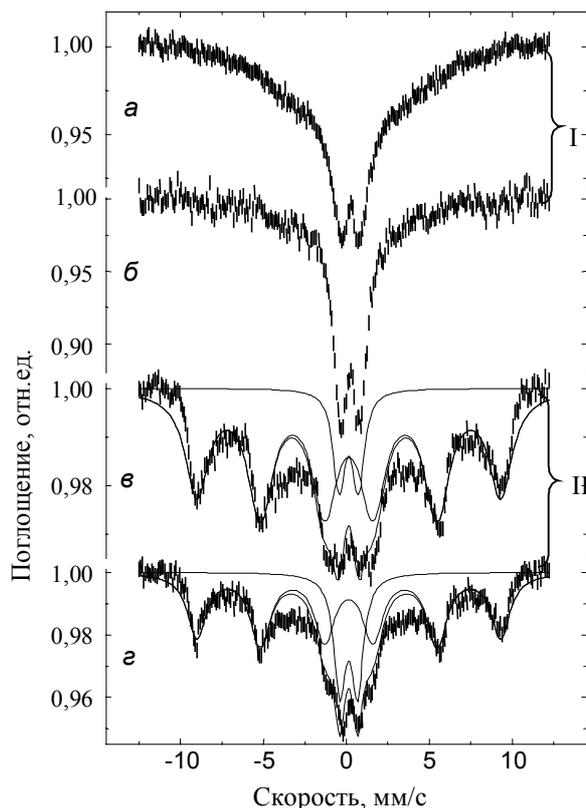


Рис. 3. Мессбауэровские спектры нанокластеров оксида железа.

Система приготовлена при $T_d = 250$ °С (I) и $T_d = 270$ °С (II). Температура измерения спектров: 78 К (а, в), 90 К (б, г). Для спектров (II) показана компьютерная обработка с выделением магнитной сверхтонкой структуры и центрального парамагнитного дублета

целого, что приводит к размыванию магнитной сверхтонкой структуры спектра (рис. 3а,б). С момента образования системы 2 (взаимодействующие кластеры) появляется достаточно четко выраженная магнитная сверхтонкая структура с узким центральным парамагнитным дублетом (рис. 3в,г). Такой же эффект наблюдался ранее для нанокластеров ферригидрита, изолированных в порах полисорба [6], а также в кластерах $\alpha-Fe_2O_3$ и $\gamma-Fe_2O_3$ [9] и в ядре железосодержащих белков ферритина и гемосидерина [14]. Наблюдавшийся спектры объясняем как результат наличия в системе нанокластеров магнитного фазового перехода первого рода, при котором намагниченность или магнитный порядок изменяются скачком. Скачкообразный переход может наблюдаться при изменении температуры в некоторой критической точке T_{cr} , а также при изменении размера кластера, когда осуществляется переход через критическое значение радиуса R_{cr} . Скачкообразные переходы в наносистеме, обусловленные сильным межкластерным взаимодействием, давлением и деформацией, наиболее полно наблюдались для системы 2, состоящей из крупных, спекшихся кластеров (20—50 нм) $\alpha-$, $\gamma-Fe_2O_3$ [9]. Отметим, что по данным рентгеноструктурного анализа $\alpha-Fe_2O_3$ обладает ромбоэдрической структурой, характерной для корунда, а $\gamma-Fe_2O_3$ — кубической структурой шпинели.

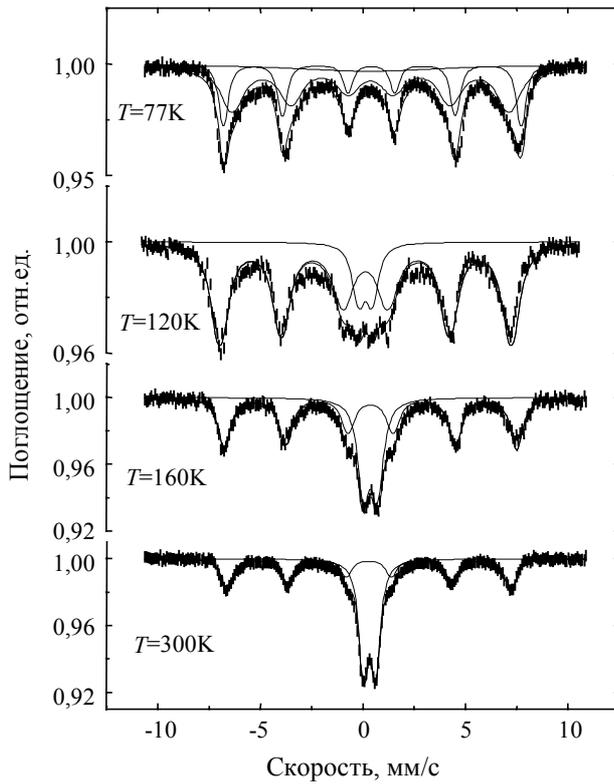


Рис. 4. Мессбауэровские спектры системы нанокластеров $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Мессбауэровские спектры наносистемы $\alpha\text{-}, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 4) свидетельствуют о наличии в ней скачкообразных магнитных переходов между магнитоупорядоченным состоянием с характерной сверхтонкой структурой и парамагнитным состоянием, к которому отнесен центральный дублет. Эти магнитные переходы происходят при температурах $T_{\text{co}} = 120\text{—}300\text{ K}$, которые ниже критических температур T_0 , характерных для массивных образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (856 и 965 K, соответственно). Понижение критической температуры T_{co} (по сравнению с T_0) не может быть следствием суперпарамагнетизма из-за больших размеров кластеров, составляющих систему. Расчет времени релаксации по формуле, используемой для описания релаксации в суперпарамагнитных системах

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/kT)$$

где $\tau_0 \sim 10^{-10}\text{ c}$; K — константа магнитной анизотропии кластера; V — объем кластера, дает значения на несколько порядков большие времени измерения, равному 10^{-8} c . В результате магнитная индукция исчезает скачкообразно, что обусловлено трансформацией магнитной сверхтонкой структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в парамагнитный дублет (рис. 5а).

Наличие в наносистеме $\alpha\text{-}, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазового перехода первого рода связано с «сильным» межкластерным взаимодействием. При спекании кластеров кардинально меняется кривизна их поверхности, которая, как показали наши оценки, определяет возможность существования скачкообразного магнитного перехода [6].

Кроме магнитного фазового перехода первого рода, в этой системе наблюдаются еще два фазовых перехо-

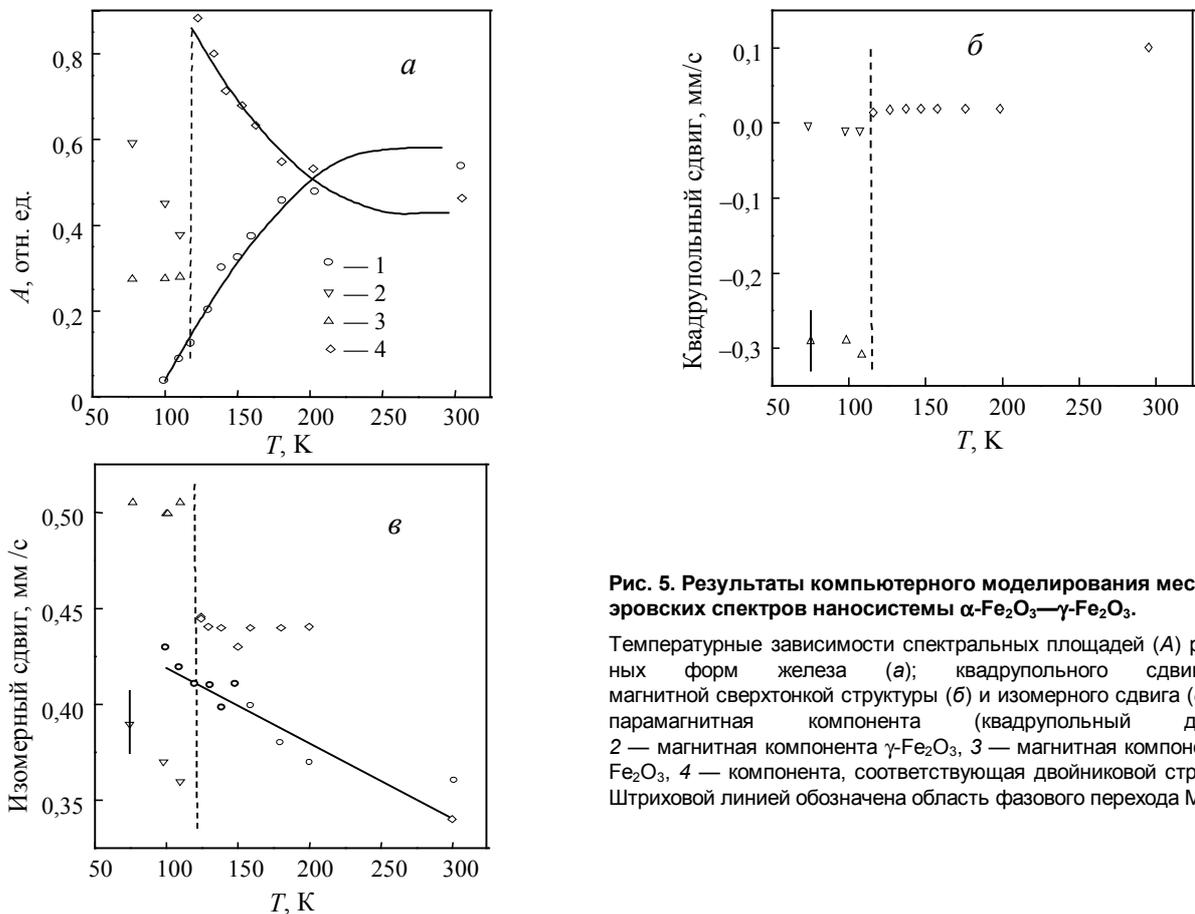


Рис. 5. Результаты компьютерного моделирования мессбауэровских спектров наносистемы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Температурные зависимости спектральных площадей (A) различных форм железа (а); квадрупольного сдвига E магнитной сверхтонкой структуры (б) и изомерного сдвига (в). 1 — парамагнитная компонента (квадрупольный дублет), 2 — магнитная компонента $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 3 — магнитная компонента $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 4 — компонента, соответствующая двойниковой структуре. Штриховой линией обозначена область фазового перехода Морина

да: слабый ферромагнетик—антиферромагнетик и коллективный магнитный фазовый переход с образованием двойниковых наноструктур. Слабый ферромагнетизм (неколлинеарный антиферромагнетизм) возникает при повышении температуры как следствие нестабильности скомпенсированного антиферромагнетизма. Для массивного образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существует магнитный фазовый переход при $T_m = 260$ К, известный как переход Морина, когда в структуре скачком изменяется тип магнитного упорядочения. При $T_m < 260$ К имеет место коллинеарный антиферромагнетизм, а при $T_m > 260$ К — неколлинеарный антиферромагнетизм (слабый ферромагнетизм). Этот переход сопровождается поворотом спинов на 90° .

В мессбауэровских спектрах фазовый переход «коллинеарность—неколлинеарность магнитных моментов» с поворотом направления спинов относительно направления градиента кристаллического поля определяется по изменению знака и величины квадрупольного расщепления спектра (ΔE_Q), обладающего магнитной сверхтонкой структурой. Так, для массивного образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ высокотемпературной фазе соответствует $\Delta E_Q = 0,2$ мм/с, а низкотемпературной $\Delta E_Q = -0,3$ мм/с. Особенности этого фазового перехода в наносистеме $\alpha\text{-}, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ прослеживаются из рис. 5б. Низкотемпературная фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\Delta E_Q = -0,3$ мм/с), обладающая при $T < 120$ К коллинеарным антиферромагнетизмом, при $T = 120$ К переходит в состояние неколлинеарного антиферромагнетизма с $\Delta E_Q = 0—0,1$ мм/с (высокотемпературная фаза). Таким образом, температура перехода Морина наносистемы по сравнению с поведением массивного материала понижается до 120 К, причем высокотемпературная фаза имеет меньшее значение ΔE_Q , чем характерное для массивного материала. С уменьшением размера кластера обменная энергия уменьшается (понижается T_{co}) и вероятность существования неколлинеарного антиферромагнетизма возрастает.

Отметим еще одно важное обстоятельство. Несмотря на широкое распределение нанокластеров по размерам, фазовый переход в них происходит при фиксированной температуре $T_m = 120$ К. Это свидетельствует о коллективном превращении всей системы, когда фазовый переход в одном кластере индуцирует фазовый переход во всем образце. Подобные фазовые переходы со скачкообразным превращением структуры всего образца наблюдаются в углеродистых сталях при переходе аустенита в мартенсит (мартенситные переходы).

Температура магнитного фазового перехода связана с еще одним типом фазового превращения, обусловленного составом железоксидной наносистемы. При $T < 120$ К в системе сосуществуют обе фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при $T > 120$ К обе фазы превращаются в одну общую структуру с параметром ΔE_Q , отвечающим α -фазе. При этом (по данным рентгеноструктурного анализа) кристаллические решетки обеих фаз сохраняются.

Температурная зависимость изомерного сдвига δ (рис. 5в) показывает резкое изменение этого параметра при 120 К. При этом для α -фазы сдвиг δ уменьшается, а для γ -фазы возрастает скачком в среднем до 0,45 мм/с. Эти данные свидетельствуют о коллективных превращениях α - и γ -фаз в единую α -подобную структуру. Сохранение кристаллических решеток обеих фаз можно объяснить, если предположить образование двойниковой наноструктуры. Такие структуры часто формируются при кристаллизации под действием механических

деформаций в результате спекания зародышей. Кроме того, двойникование происходит при быстром тепловом расширении или при нагревании деформированных кристаллов.

Развитие эффектов коллективных превращений фаз и образования двойниковых наноструктур в рассматриваемой двухфазной железоксидной системе можно объяснить следующим образом. В процессе синтеза наносистемы $\alpha\text{-}, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит спекание зародышей оксида железа, что приводит к образованию сильно взаимодействующих кластеров. Сильные межкластерные взаимодействия вызывают, по-видимому, двойниковые коллективные переходы в наносистеме. В результате при изменении температуры происходит своеобразный фазовый переход двухфазной гетерогенной ($\alpha\text{-}\gamma$) наносистемы оксидов железа в однофазную двойниковую наноструктуру, в которой γ -фаза подстраивается под α -фазу. При этом происходит перенос электрона от γ -фазы на α -фазу, что проявляется в возрастании изомерного сдвига. Подобный переход представляет собой новое свойство гетерогенной наносистемы, в которой генератор перехода — кластер, обладающий переходом Морина, вызывает коллективный переход системы в двойниковую наноструктуру.

Условия возникновения и особенности магнитного фазового перехода первого рода в наносистеме анализировались нами в рамках термодинамического подхода [6]. Для изолированного кластера была получена температурная зависимость намагниченности (рис. 6):

$$T/T_{co} = \frac{2m(\gamma m^2/3 + 1)}{\ln[(1+m)/(1-m)]} \quad (5)$$

где $m = M/M_0$ — отношение намагниченности M к намагниченности насыщения M_0 ; T_{co} и γ функции размера кластера, $T_{co} = T_0(1 - \beta\Delta V/V)$ — линейное приближение зависимости температуры магнитного фазового перехода от деформации $\Delta V/V = \eta p$, вызванной капиллярным давлением $p = 2\alpha/R$, а $\gamma = (3/2)NkT_0^2\eta\beta^2/T_{co}$, α — поверхностное натяжение, N — число атомов в кластере со спином $1/2$, η — объемная сжимаемость, β — положительная константа.

Как видно из рис. 6, уменьшение намагниченности с ростом температуры происходит по-разному в зависи-

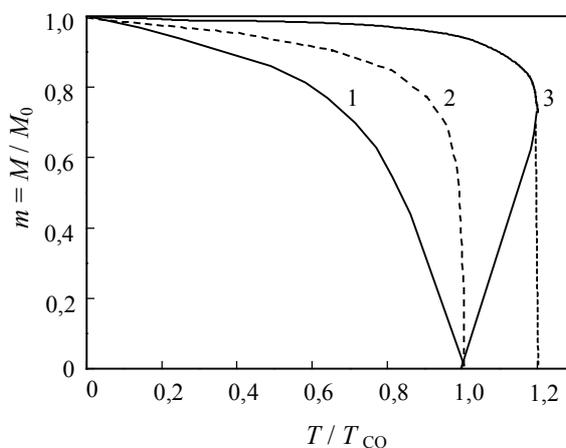


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности изолированного кластера для разных значений функции его размера γ (см. формулу 5):

$\gamma < 1$ (1), $\gamma = 1$ (2), $\gamma > 1$ (3)

мости от размера кластера (функции γ). Если размер кластера так велик, что значение $\gamma < 1$, то зависимость $m(T)$ однозначна и описывает переход второго рода. Если же кластер настолько мал, что $\gamma > 1$, то зависимость $m(T)$ приобретает Z-образную форму. В этом случае при понижении температуры переход на нижнюю ветвь зависимости будет происходить скачком (см. пунктир на рис. 3), что характерно для фазовых переходов первого рода. Если обозначить температуру перехода, при которой происходит изменение типа фазового перехода, T_{cc} , т.е. полагать $T_{cc} = \gamma T_{co}$, то критический размер кластера, характерный для данной температуры, может быть рассчитан по формуле

$$R_{cr} = 2\alpha\beta\eta/(1-T_{cc}/T_0)$$

При повышении температуры кластер, радиус которого $R < R_{cr}$, скачком переходит в парамагнитное состояние, тогда как кластер, радиус которого $R > R_{cr}$, совершает переход второго рода.

Увеличение внешнего давления на Δp вызывает деформацию кластера так, что температура его магнитного перехода уменьшается на величину

$$\Delta T_{co}/T_{co} \approx \Delta p/(2\alpha/R - 1/\beta\eta) \quad (6)$$

Влияние внешнего давления на магнитные свойства нановещества изучались на примере двух систем [8]: одна — ионообменная сульфосмола (сульфокатионит), включающая кластеры гидроксида железа размером 3 нм, другая — глобулярный белок ферритин, содержащий кластеры гидроксида железа размером 6 нм. В этих системах взаимодействие кластеров с полимерной и сополимерной матрицами изменялось за счет гидратации. Избыточное давление на кластер определяли по деформации полимерной матрицы (по увеличению объема воды, сопровождающему ее кристаллизацию):

$$\Delta p = (1/\eta_m)\Delta V/V \quad (7)$$

При $\Delta V/V = 0,09$ (для воды) и $1/\eta_m = 5\text{—}10$ ГПа получаем $\Delta p = 0,45\text{—}0,9$ ГПа, что сравнимо с капиллярным давлением в кластере размером 1—1,5 нм. Используя (6), можно оценить соответствующее снижение температуры магнитного перехода T_{co} . Например, полагая $\Delta p = 1$ ГПа, $\beta = 10^2$, $\eta = 10^{-11}$ м/Дж, получаем $\Delta T_{co} = (0,1\text{—}1,0)T_{co}$. Таким образом, значение ΔT_{co} сопоставимо с величиной T_{co} .

Величина T_{co} была оценена из данных мессбауэровских спектров для сульфокатионита в области $T = 4,2\text{—}30$ К, а для ферритина в области $T = 4,2\text{—}78$ К. Найдено, что гидратация с последующим замораживанием сопровождается уменьшением величины T_{co} . Последнюю определяли из спектров для условия равенства парамагнитной и магнитной сверхтонкой структур спектров. Получены следующие значения T_{co} : 9—10 К для гидратированного сульфокатионита, 13—14 К для сухого катионита, 30 К для гидратированного ферритина и 33—34 К для сухого ферритина. Сравнение величин T_{co} для сухого и гидратированного образцов дает температурный сдвиг $\Delta T_{co} = 3\text{—}4$ К, что находится в согласии с теоретическими оценками.

С использованием широкого круга наносистем (железосодержащих и не содержащих железа) нами исследовалась межкластерная динамика и диффузия. В наносистеме, состоящей из полимерной сетки сульфокатионита и нанокластеров гидроксида железа размером 3 нм, как и в ранее исследованных наносистемах [15], наблюдается ограниченная диффузия кластеров. В сульфосмоле она обнаруживается при температурах выше 200 К, причем скорость диффузии зависит от степени сшивки сульфосмолы, степени гидратации и температуры.

В гидратированном феррогеле, каркас которого образуют кластеры $Fe(OH)_3$, большой межкластерной и внутрикластерной атомной подвижностью обладают максимально гидратированные образцы, что приводит к отсутствию в них эффекта Мессбауэра. В случае промежуточной гидратации наблюдается квазиупругая компонента мессбауэровского спектра в пределах 300 мм/с, что позволяет сопоставлять эти данные с квазиупругим рассеянием холодных нейтронов. Этим данным эксперимента соответствует модель межкластерной подвижности типа броуновского осциллятора с ограниченной диффузией кластеров, входящих в каркас гидрогеля.

Для изучения атомной кластерной и межкластерной подвижности в наносистемах, не содержащих железа — образцы полимеров и сорбентов, использовался метод рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения (РРМИ), разработанный нами ранее применительно к белкам и другим биополимерам [16]. В рамках этого метода атомная подвижность многокомпонентной системы оценивается по интегральной величине упругой доли РРМИ f_R :

$$f_R = \frac{\sum_i \left[C_i \sum_j \frac{U_j}{A_j} f_{oj}^2 \right]}{\sum_i \left[C_i \sum_j \frac{U_j}{A_j} (f_{oj}^2 + F_j) \right]} \quad (8)$$

где \sum_i — суммирование по всем атомам i -го компонента, имеющих атомную массу A_j , концентрацию U_j , атомный фактор рассеяния f_{oj} и амплитуду комптоновского рассеяния F_j .

Из значений f_R (полимер) можно найти средний квадрат смещения атомов:

$$f_R = a \exp(-Q^2 \langle x^2 \rangle) \quad (9)$$

где $a = R/(R + C)$, R и C интенсивности рэлеевского и комптоновского излучений; $\langle x^2 \rangle$ — средний квадрат смещения атомов; $Q = 1,53 E^{-1}$ — волновой вектор РРМИ.

Исследовалась атомная подвижность полимерной сетки и молекул воды, включенных в полимер или сорбент [11]. В качестве объектов исследования были выбраны катионит СГК-7 (ВНИИХТ, Россия) на основе полиакриловой кислоты, сшитой дивинилбензолом (степень сшивки 2 масс. %), и полимерный сорбент Поролас ТМ (ВНИИХТ, Россия) на основе сополимера дивинилбензола (70%) и этилстирола (30%).

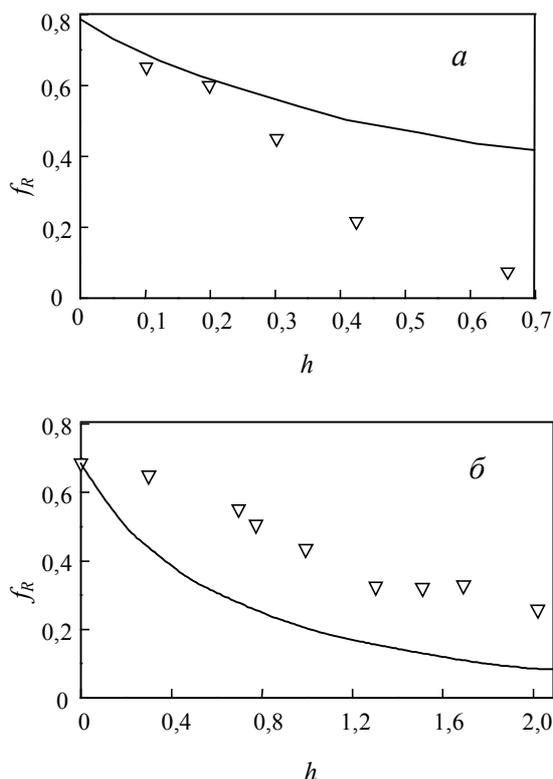


Рис. 7. Зависимость интегральной упругой доли РРМИ f_R для акрилатного катионита СГК-7 (а) и полимерного сорбента Поролас ТМ (б) от отношения масс вода/полимер h .

Точки — эксперимент, сплошная линия — расчетная кривая в предположении, что $f_R(\text{H}_2\text{O}) = 0$, $f_R(\text{полимер}) = 0,77 = \text{const}$ (а) и $0,67 = \text{const}$ (б)

Акрилатный катионит сильно набухает при гидратации, что приводит к увеличению атомной подвижности полимерной сетки. На рис. 7 приведены данные РРМИ для катионита СГК-7 при гидратации. Для дегидратированного, слабо сшитого образца найденная величина упругой доли РРМИ достаточно велика ($f_R = 0,77$) и характерна для полимера в стеклообразном или кристаллическом состоянии. С увеличением степени гидратации полимера интегральная величина f_R резко снижается (рис. 7а). Чтобы определить гидратационную зависимость собственно полимерной сетки катионита, необходимо учитывать вклад в интегральную величину f_R рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения на атомах полимера и воды.

Как видно из рис. 7а, экспериментальные точки $f_R(h)$ лежат ниже интегральной кривой, рассчитанной по уравнению (8) в предположении, что для полимера $f_R(\text{полимер})$ не зависит от степени гидратации, а для воды в полимере $f_R(\text{H}_2\text{O}) = 0$. Подобный результат наблюдали ранее при исследовании гидратационной зависимости динамики биополимеров методом РРМИ. Экспериментальные данные означают, что при гидратации акрилатного катионита упругая доля РРМИ собственно полимерной сетки уменьшается.

По уравнению (9) для данной системы найдено $\langle x^2 \rangle = 0,11 E^2$ ($h = 0$) и $\langle x^2 \rangle = 0,91 E^2$ ($h = 0,66$).

Для полимерного сорбента Поролас ТМ зависимость f_R совершенно иная (рис. 7б). Этот сорбент гидрофобен. Надмолекулярная структура его представляет собой систему полимерных глобул размером 100 нм, жестко сшитых между собой взаимопроникающими цепями.

Причем, сами глобулы обладают некоторой внутренней пористостью. По аналогии с катионитом можно было ожидать, что для Пороласа корректной будет простейшая модель, включающая жесткий полимерный каркас, внутримолекулярная подвижность которого не зависит от гидратации из-за его начальной жесткости и слабого взаимодействия с водой, $f_R(\text{полимер}) = \text{const}$, и свободную воду, $f_R(\text{H}_2\text{O}) = 0$, с неограниченной подвижностью. Однако результаты измерений оказались в противоречии с этой моделью. В отличие от катионита, все экспериментальные точки для сорбента Поролас ТМ лежат значительно выше модельной кривой. Это заставляет предположить, что $f_R(\text{полимер}) > 0$, по крайней мере, для части молекул воды.

Хорошо известно, что в жидкостях с невысокой вязкостью эффект Мессбауэра отсутствует из-за больших (по сравнению с твердым телом) смещений атомов и больших диффузионных уширений мессбауэровской линии. Это относится и к РРМИ. Тем не менее эффект Мессбауэра наблюдался в жидкостях, находившихся в малых порах твердого тела [17, 18], что может быть обусловлено как малым размером пор (несколько нанометров), так и сильным взаимодействием молекул жидкости с твердотельной матрицей [18]. В связи с этим наше наблюдение малоподвижной воды в наносистеме со слабым взаимодействием вода—твердое тело представляет особый интерес.

Обнаруженный нами эффект можно объяснить следующим образом. Значительная часть пор Пороласа имеет размер меньше 3 нм, т.е. значительно меньше, чем в пористом стекле Викор, где наблюдается эффект Мессбауэра для сорбированной жидкости [18]. Именно очень малым кластерам воды, находящимся в самых малых порах сорбента (в количестве около 0,7г/г сорбента), мы приписываем упругую долю РРМИ $f_R(\text{H}_2\text{O}) > 0$.

Можно предположить, что этот результат объясняется малым размером кластера, для которого уменьшение числа вакансий или флуктуаций плотности приводит к снижению скорости самодиффузии молекул воды в пределах кластера, который как целое также малоподвижен из-за ограничения поры сорбента.

Каталитические свойства железосодержащих наносистем

Каталитические свойства наносистемы определяются состоянием поверхности кластера, размером кластера и взаимодействием кластера с матрицей. Нами исследовались кластеры в углеродной и оксидной матрицах.

Кластеры оксида железа и металлического железа (размером 3—30 нм) получали путем термического разложения оксалата железа с последующим восстановлением в матрице активированного угля [7]. Подобные наносистемы используются при направленном транспорте лекарственных препаратов в организме. Поэтому представляют интерес системы, содержащие нанокластеры с максимальным магнитным моментом и обладающие большой адсорбционной емкостью.

Если термическое разложение проводится в атмосфере водорода, то размеры пор возрастают и адсорбционная способность угля значительно увеличивается (в 1,4 раза) в зависимости от содержания железа и размера кластера. Этот эффект связан с выжиганием пор

угля и усилением взаимодействия кластер—матрица, которое инициируется хемосорбцией водорода.

Взаимосвязь структуры и функции железосодержащих кластерных катализаторов на угольных носителях изучали на примере процесса окислительного разложения сероводорода [13]. Установлена высокая активность и стабильность катализаторов на микропористом углеродном носителе, что обусловлено, по-видимому, присутствием сравнительно больших кластеров нестехиометрического магнетита размером 5—10 нм, микрокапсулированных в устьях пор. Активность кластеров магнетита в свою очередь связана с наличием на поверхности терминального (не мостикового) кислорода решетки, кислородных вакансий и лабильных форм атомарного кислорода. Появление на поверхности кластеров сульфидных фрагментов Fe—S свидетельствует о диссоциативной адсорбции сероводорода на анионных вакансиях с выделением элементарной серы в приповерхностных слоях кластера. Уменьшение размеров кластеров приводит к понижению подвижности терминального кислорода и к уменьшению суммарной активности катализатора.

Для двух нанокристаллических катализаторов Co-Mo-Bi-Fe-Sb-K-O, различающихся способом введения сурьмы и калия, изучена подвижность кислорода решетки в реакции парциального окисления пропилена в акролеин [12]. Количество кислорода решетки, участвующего в элементарных стадиях реакции, определяли двумя независимыми методами — по выходу кислородсодержащих продуктов окисления пропилена кислородом катализатора в импульсном режиме и с помощью мессбауэровской спектроскопии. Совпадение результатов свидетельствует о том, что активный кислород решетки катализатора выделяется при окислительно-восстановительных превращениях молибдата трехвалентного железа, входящего в состав катализаторов. В рамках диффузионной модели оценены константы скорости диффузии кислорода решетки. Показано, что увеличение подвижности кислорода приводит к росту суммарной производительности катализатора и к снижению селективности процесса окисления.

Заключение

Итак, особые свойства нанокластеров и наносистем являются следствием размерных эффектов в нанокластерах и межкластерных взаимодействий, в том числе взаимодействий кластера с матрицей. Это позволяет создавать наноматериалы с новыми магнитными и каталитическими свойствами.

В качестве результатов, имеющих практическое значение, представляет интерес создание наносистем из

оксидов железа с регулируемым размером 1—50 нм и изменяющимися магнитными свойствами за счет регулирования размеров нанокластеров и межкластерного взаимодействия и разработка высокоэффективного и стабильного железооксидного кластерного катализатора на углеродной матрице для окислительного разложения сероводорода (оптимальный размер кластера 5—10 нм).

* * *

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 97-03-32044) за поддержку работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суздальев И.П. Успехи химии, 2001, т. 70, с. 203.
2. Суздальев И.П., Буравцев В.Н., Имшенник В.К., Новичихин С.В. Хим. физика, 1993, т. 12, с. 455.
3. Suzdalev I.P., Shklovskaya N.I. Colloid Surf. A, 1996, v. 108, p. 315.
4. Suzdalev I.P., Imshennik V.K., Novichikhin S.V. Nucl. Instrum. Methods, Phys. Res., 1993, v. B76, p. 421.
5. Suzdalev I.P., Buravtsev V.N., Imshennik V.K. e.a. Z. Phys. D., 1996, Bd. 36, S. 163.
6. Suzdalev I.P., Buravtsev V.N., Imshennik V.K., Maksimov Yu.V., Novichikhin S.V. e.a. Ibid., 1996, Bd. 37, S. 55.
7. Imshennik V.K., Suzdalev I.P., Stavinskaya O.N. e.a. Microporous Mater., 1997, v. 10, p. 225.
8. Суздальев И.П., Плачинда А.С., Буравцев В.Н. и др. Хим. физика, 1998, т. 17, с. 145.
9. Суздальев И.П., Максимов Ю.В., Новичихин С.В. и др. Там же, 2000, т. 19, с. 105.
10. Суздальев И.П., Максимов Ю.В., Буравцев В.Н. и др. Коллоид. ж., 2000, т. 62, с. 257.
11. Плачинда А.С., Суздальев И.П., Кузнецов И.А. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1998, с. 1996.
12. Фирсова А.А., Максимов Ю.В., Бычков В.Ю. и др. Кинетика и катализ, 2000, т. 41, с. 131.
13. Maksimov Yu.V., Tsodikov M.V., Perederii M.A. e. a. Surf. Inerf. Analysis, 2000, v. 30, p. 74.
14. Bell S.H., Meir H.P., Dickson D.P.E. e.a. Biochim. Biophys. Acta, 1984, v. 787, p. 227.
15. Plachinda A.S., Sedov V.E., Khromov V.I. e.a. F. Parak, Phys. Rev. B, 1991, v. 45, p. 7716.
16. Суздальев И.П. Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений. М.: Наука, 1988.
17. Burger K., Vertes A. Nature, 1983, v. 306, p. 353.
18. Hietaniemi J., Ikonen E., Katila T. Eur. Lett., 1992, v. 18, p. 373.