

04,12

Влияние ультрадиспергирования на химические сдвиги рентгеновских K -линий в оксидах меди и марганца

© А.А. Набережнов¹, А.Е. Совестьнов², Д.А. Курдюков¹, Э.В. Фомин², А.В. Фокин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² ПИЯФ им. Б.П. Константинова НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

E-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 2 июня 2020 г.

В окончательной редакции 2 июня 2020 г.

Принята к публикации 4 июня 2020 г.

Приведены результаты исследования сдвигов рентгеновских K_{α} - и K_{β} -линий марганца и меди, полученные для наночастиц оксидов CuO, MnO, Mn₃O₄ и MnO₂ (относительно соответствующих массивных материалов). Наночастицы оксидов синтезированы в порах боросиликатных стекол со средним диаметром пор 7 ± 1 nm из соответствующих нитратов, введенных в поры методом капиллярной пропитки. Установлено, что для нанокмозитов с CuO и с Mn₃O₄ наблюдается небольшое (порядка ~ 0.1 eV/atom) увеличение роли $3d$ -электронов, а для нанокмозитов с MnO₂ — небольшое уменьшение участия этих электронов в химической связи.

Ключевые слова: нанокмозитные материалы, пористые матрицы, электронная подсистема, спектроскопия рентгеновского излучения, оксиды меди и марганца.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49912.118

1. Введение

Исследование свойств и структуры наночастиц в последние годы привлекает пристальное внимание в связи с развитием принципиально новых технологий, использующих ультрадиспергированные материалы и композиты на их основе. К настоящему времени экспериментально установлено, что макроскопические физические свойства и кристаллическая структура целого ряда таких объектов значительно отличаются от свойств аналогичных массивных материалов. Существует много методов получения наночастиц и одним из них является введение (или химический синтез) веществ в поры природных или искусственных пористых матриц. Так, например, для наночастиц галлия [1,2] и индия [3,4] в нанопористых стеклах обнаружены новые, ранее неизвестные, кристаллические фазы. Полученные на основе пористых матриц нанокмозитные материалы (НКМ) обладают целым рядом макроскопических свойств, привлекающих для практического применения таких, как высокая диэлектрическая проницаемость [5,6], рост ионной проводимости [7,8], расширение диапазона существования сегнетоэлектрической фазы [9,10], резкое увеличение критических магнитных полей для сверхпроводящего состояния [11,12] и т.п. Обнаружено, что в ультрамалых частицах металлов происходит существенная трансформация спектров элементарных возбуждений и изменение констант силовой связи между атомами [13–16]. Естественно не остались без внимания и свойства электронных подсистем ультрадиспергированных веществ: так

было показано, что в наночастицах металлов со средним размером $1-2$ nm и в структурах типа „ядро–оболочка“ (core–shell) [17–20] происходит размерно-индуцированный переход „металл–диэлектрик“, изменяется плотность состояний вблизи уровня Ферми, увеличивается вклад электронной подсистемы в теплоемкость [21] при низких температурах, происходят сдвиги $3d$ - и $4d$ -электронных уровней [20,22,23] и т.п. Естественно ожидать, что перестройка электронной подсистемы будет приводить и к изменению (сдвигу) энергии характерных для данного материала линий рентгеновского излучения. Методика измерения малых энергетических смещений рентгеновских линий с помощью кристалл-дифракционной спектроскопии [24,25] заключается в том, что это сдвиг уровней измеряется непосредственно и в одинаковых экспериментальных условиях, а не находится как разность двух больших чисел, отвечающих измеренным энергиям рентгеновских линий для двух сравниваемых образцов. Чувствительность метода позволяет напрямую измерять величины сдвигов линий порядка $10^{-3}-10^{-4}$ от их естественной ширины (т.е. величины ~ 1 meV). Ранее с помощью этого метода были впервые обнаружены сдвиги рентгеновских K -линий у тяжелых элементов ($Z = 32-74$) при переходе от одного химического соединения к другому (с разной валентностью), которые до тех пор считались экспериментально неизмеримыми [24]. Более того метод дает возможность однозначно идентифицировать тип электронов, принимающих участие в химической связи, и с высокой точностью определять заселенности внешних (валентных) ор-

Величины сдвигов линий $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1,3}$ для массивных и наноструктурированных оксидов Mn и Cu, а также 4s- и 3d-, «факсимиле» для меди из работы [28].

N	Образец—репер S_{ref}	shift ($\Delta(K_{\alpha 1})$), meV	shift ($\Delta(K_{\alpha 2})$), meV	shift ($\Delta(K_{\beta 1,3})$), meV	split ($\Delta(K_{\beta 1,3}-K_{\beta'}$)), meV
1	2	3	4	5	6
1	Cu, 4s-facsimile [28]	189 ± 4	255 ± 3	-148 ± 4	
2	Cu, 3d-facsimile [28]	-110 ± 5	-168 ± 5	114 ± 7	
3	Mn(bulk)—Mn ₂ O ₃ (bulk)	-106 ± 5	290 ± 5	763 ± 8	
4	MnF ₂ (bulk)—Mn ₂ O ₃ (bulk)	236 ± 3	-20 ± 13	851 ± 10	15465 ± 39
5	MnO(bulk)—Mn ₂ O ₃ —(bulk)	194 ± 2	126 ± 4	318 ± 5	14409 ± 46
6	MnO(nano)—Mn ₂ O ₃ (bulk)	196 ± 3	102 ± 56	419 ± 11	14537 ± 111
7	Mn ₃ O ₄ (bulk)—Mn ₂ O ₃ (bulk)	40 ± 3	46 ± 4	47 ± 6	13970 ± 82
8	Mn ₃ O ₄ (nano)—Mn ₂ O ₃ (bulk)	27 ± 3	51 ± 5	-35 ± 5	13820 ± 166
9	MnO ₂ (bulk)—Mn ₂ O ₃ (bulk)	-215 ± 5	-78 ± 5	-445 ± 5	13075 ± 143
10	MnO ₂ (nano)—Mn ₂ O ₃ (bulk)	-195 ± 6	-70 ± 6	-394 ± 4	12594 ± 364
11	MnO(nano)—MnO(bulk)	3.4 ± 1.8	-24 ± 3	107 ± 6	14537 ± 111
12	Mn ₃ O ₄ (nano)—Mn ₃ O ₄ (bulk)	-65 ± 4	7.7 ± 6.3	-80 ± 6	13820 ± 166
13	MnO ₂ (nano)—MnO ₂ (bulk)	20 ± 8	7.3 ± 7.1	46 ± 6	12594 ± 364
14	Cu ₂ O(bulk)—Cu(bulk)	131 ± 5	142 ± 4	-137 ± 4	2799 ± 236
15	CuO(bulk)—Cu(bulk)	106 ± 3	107 ± 2	-95 ± 4	1724 ± 197
16	CuO(nano)—Cu(bulk)	93 ± 4	98 ± 5	-94 ± 5	1354 ± 184
17	CuO(nano)—CuO(bulk)	-15 ± 3	-19 ± 6	1.6 ± 3.8	

Примечание. В столбцах 3–5 представлены величины сдвигов соответствующих K-линий, а в столбце 6 — величина расщепления $\Delta(E(K_{\beta 1,3})-E(K_{\beta'}))$ для указанных в столбце 2 пар образец—репер.

биталей атомов, т. е. на микроскопическом уровне исследовать электронные структуры атомов, так как именно изменение заселенности валентных состояний приводит к малому изменению энергий внутренних рентгеновских переходов данного атома [26–28]. Предполагая, что такие малые сдвиги могут присутствовать для наночастиц и/или для наноструктур на основе нанопористых матриц, мы решили применить этот метод и для исследования НКМ. Первые результаты, полученные для наночастиц In, Pb, Pd и некоторых оксидов марганца [4,29,30] показали, что наблюдаемые сдвиги, несмотря на их малость, вполне наблюдаемы и статистически хорошо обеспечены. Целью настоящей работы было проведение более детальных исследований влияния ограниченной геометрии (или размерного эффекта) на сдвиги рентгеновских K-линий марганца и меди в оксидах этих элементов по сравнению с аналогичными результатами для массивных материалов.

2. Образцы и методика проведения измерений

В качестве исходных матриц использовались изготовленные в ФТИ им. А.Ф. Иоффе пористые натрий-боросиликатные стекла (PG7) со средним диаметром пор 7(1) nm. Поры в этих стеклах образуют многосвязную дендритную сквозную сеть каналов, общая пористость использованных стекол составляла 22–25%. Средний диаметр пор определялся с помощью ртутной порометрии. Из пористых стекол готовились тонкие пластины

толщиной около 1 mm, которые использовались для дальнейшего заполнения и получения наночастиц.

Введение оксидов марганца (MnO, MnO₂, Mn₃O₄) и оксида меди (CuO) в поры осуществлялось в несколько этапов. Пластины пористого стекла PG7 пропитывались насыщенными водными растворами Mn(NO₃)₂ и Cu(NO₃)₂, соответственно, под действием капиллярных сил. Затем образцы высушивались и отжигались на воздухе при температуре 250°C в течение 30 min, при этом нитраты в порах PG7 разлагались до нерастворимых оксидов (а также оксо- и гидроксонитратов), не имеющих определенного химического состава, которые в дальнейшем служили прекурсорами для синтеза целевых веществ. Процедуры капиллярной пропитки и отжига повторялись циклически до достижения требуемой степени заполнения пор.

Для синтеза целевых веществ в порах PG7 проводился отжиг образцов в различных газовых средах. Так, оксиды CuO и MnO₂ синтезировались посредством отжига образцов, заполненных соответствующими прекурсорами, в кислороде, MnO — в водороде, а Mn₃O₄ — в форвакууме (при парциальном давлении кислорода $\sim 10^{-2}$ Torr). Все отжики проводились при температуре 400°C в течение 5 h. Заполнение пор PG7 оксидами составляло порядка 30–40% от общего порового пространства.

Перед измерением пластины перетирались в порошок, который помещался в специальные капсулы для проведения исследований. Измерения сдвига линий $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ и $K_{\beta 1,3}$ для массивных и наноструктурированных оксидов марганца проводились при комнатной температуре на

кристалл — дифракционном спектрометре по Иоганну [25] в одних и тех же экспериментальных условиях. В экспериментах определялось относительное смещение линий между массивным и наноструктурированным образцом. Процедура измерений и обработки подробно изложена в работе [25]. Полученные величины сдвигов рентгеновских K -линий приведены в таблице. Все сдвиги определялись относительно реперного образца, т. е., например, величина сдвига для пары $Mn-Mn_2O_3$ $\Delta E(K_{\alpha 1}) = E_{K_{\alpha 1}}(Mn) - E_{K_{\alpha 1}}(Mn_2O_3)$, в таблице этот сдвиг обозначен как $shift(\Delta E(K_{\alpha 1}))$, заголовки колонок в этой же таблице $shift(\Delta E(K_{\alpha 2}))$ и $shift(\Delta E(K_{\beta 1,3}))$ соответствуют сдвигам линий $K_{\alpha 2}$ и $K_{\beta 1,3}$. Практически для всех массивных оксидов марганца репером (далее reference sample — S_{ref}) служил оксид Mn_2O_3 . Для наноструктурированных оксидов Mn соответствующим S_{ref} был аналогичный массивный оксид. Для оксидов меди в качестве S_{ref} использовался образец из массивного металла. В таблице представлены результаты, усредненные по нескольким сериям измерений (обычно ~ 10 серий).

Все полученные образцы предварительно тестировались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 на излучении K_{α} меди.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Дифракционные спектры для НКМ на основе PG7

На рис. 1, $a-c$ приведены дифрактограммы для массивных (нижние кривые на каждом рисунке) и синтезированных в порах PG7 (верхние кривые) MnO , Mn_3O_4 и MnO_2 .

Экспериментальные результаты выделены серым цветом, черными линиями для наглядности прорисованы отражения, соответствующие структурам оксидов марганца и полученные в результате подгонки. Хорошо видно, что структуры MnO и Mn_3O_4 в порах PG7 (рис. 1, a, b) хорошо соответствуют структурам массивных оксидов. Дополнительный пик в области $2\theta \sim 20^\circ$ связан с рассеянием на аморфном SiO_2 , из которого состоит сама матрица PG7.

Как показали результаты профильного анализа, образец PG7 + MnO_2 (рис. 1, c) является смесью „обычного“ $\alpha-MnO_2$, такого же как в массивном образце, и, даже в большей степени, относительно редко встречающегося $\varepsilon-MnO_2$ — смоделированные спектры для этих двух фаз представлены на рис. 1, c внизу. Аналогичные результаты были получены (рис. 2) для массивного оксида меди (нижняя кривая) и НКМ PG7 + CuO (верхняя кривая).

Следует отметить, что дифракционные пики для всех НКМ значительно уширены по сравнению с массивными материалами, из анализа этого уширения мы получили оценку размеров наночастиц оксидов в порах, который оказался от 10–12 (для оксидов марганца) до 14.5 nm для CuO в порах PG7.

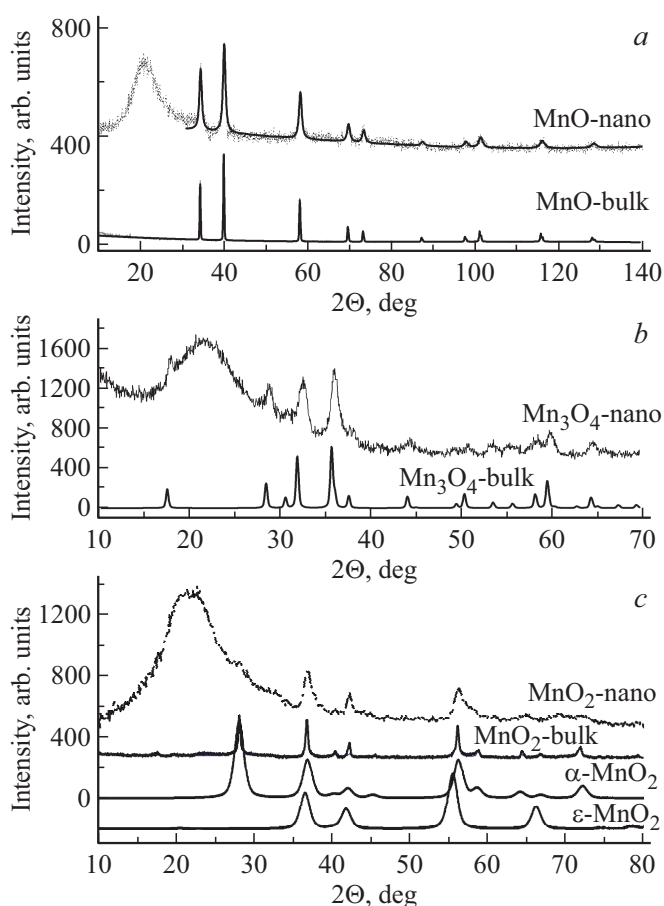


Рис. 1. Экспериментальные дифракционные спектры массивных и наноструктурированных оксидов марганца. c — спектры для $\alpha-MnO_2$ и $\varepsilon-MnO_2$.

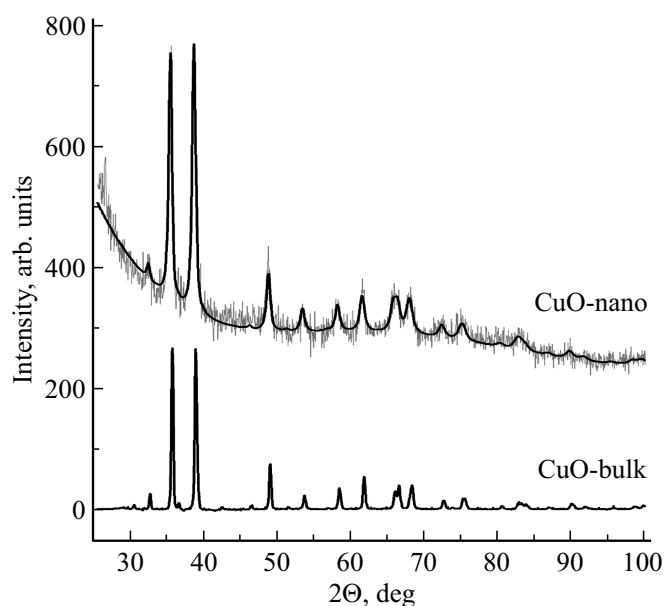


Рис. 2. Экспериментальные дифракционные спектры для массивного и наноструктурированного оксида меди. В случае массивного оксида меди фон вычтен.

Эти величины хорошо совпадают с размерами, полученными из анализа данных по дифракции нейтронов на этих же образцах [31,32]. Каких-либо посторонних пиков на дифракционных спектрах не наблюдалось, что свидетельствует о том, что в изготовленных НКМ находятся именно интересующие нас соединения.

3.2. Рентгеновская спектроскопия химических сдвигов K -линий оксидов

Метод смещения рентгеновских линий (дифференциальная эмиссионная рентгеновская спектроскопия), разработанный в работе [33], универсален и обладает высокой избирательностью, что позволяет однозначно и независимо идентифицировать тип электрона (s, p, d, f), принимающего участие в химической связи, а также данный метод с высокой точностью (до 0.01 eV/atom (электрон/атом)) позволяет определить заселенности валентных орбиталей. Еще одним преимуществом этого подхода является то, что полученные результаты относятся ко всему объему образца, а не только к его поверхности. При уходе валентного электрона на образование химической связи происходит малое, но как показано в [26,33] вполне измеримое, смещение по энергии линий $K_{\alpha 1,2} (1s-2p)$, $K_{\beta 1,3} (1s-3p)$ и $K_{\beta 2,4} (1s-4p)$. В этом же обзоре было показано, что электронное состояние элемента в соединении можно характеризовать своеобразным „факсимиле“ — набором смещений диаграммных рентгеновских линий относительно соответствующего металла. В общем случае величина сдвига („факсимиле“) зависит от валентности, степени ионности (ковалентности) элемента в соединении и от спинового состояния d -оболочки. Близость „факсимиле“ какого-либо элемента в его двух соединениях свидетельствует о идентичности электронных конфигураций (валентности, ионности и ковалентности) данного (исследуемого) элемента в этих соединениях.

Уместно задать вопрос о том, какие сдвиги рентгеновских линий можно ожидать в случае ультрадиспергированных наночастиц и/или соединений, находящихся в условиях ограниченной геометрии. В первую очередь следует отметить, что для таких образцов (пока будем полагать, что матрица не принимает участия в модификации свойств внедренных материалов, а только формирует условия ограниченной геометрии) характерно большая доля поверхностных атомов (до 30%) в зависимости от формы наночастицы. Во-вторых, установлено [13,14,34], что локальная симметрия в поверхностных слоях наночастицы (до 3 координационной сферы включительно) может сильно отличаться от симметрии, характерной для массивного материала, что приводит, например, к значительной модификации фоновых спектров [13–16], причем при этом явно просматривается зависимость от размера наночастиц [13,14]. Естественно, что это может (и будет) приводить к искажению волновых функций внешних электронов атомов в приповерхностных слоях наночастиц. Более того, в случае, когда

такие искажения элементарных ячеек относительно велики и простираются на заметную глубину, возможно такое изменение симметрии кристаллической решетки, которое может привести к изменению взаимного положения уровней валентных орбиталей и зон, что, в свою очередь, вызовет перераспределение электронов между зонами в металлах и изменение ковалентности в изоляторах. В этих случаях возможны заметные эффекты сдвигов внутренних уровней и рентгеновских линий. При значительном искажении симметрии кристаллической решетки (т.е. и изменения внутреннего кристаллического поля) возможно изменение и спинового состояния атомов, которое можно наблюдать по изменению расщепления линий $K_{\beta 1,3}$ и $K_{\beta'}$ $\Delta(E(K_{\beta 1,3})-E(K_{\beta'}))$, которое в таблице обозначено как Split($K_{\beta 1,3}-K_{\beta'}$) для приведенных в колонке 2 пар исследованных образцов.

3.2.1. Сдвиги K -линий в оксидах меди. Согласно электронной структуре в металлической меди имеется один $4s$ -электрон сверх заполненной $3d$ -оболочки, поэтому величины сдвигов K -линий меди (относительно металла) для одновалентного соединения с большой ионностью дает $4s$ -„факсимиле“, а двухвалентного соединения относительно одновалентного — $3d$ -„факсимиле“. Эти два параметра были определены ранее в работе [28]. На рис. 3, *a* представлены измеренные сдвиги $\Delta E(K_{\alpha 1})$, $\Delta E(K_{\alpha 2})$ и $\Delta E(K_{\beta 1,3})$ для массивных CuO, Cu₂O и НКМ CuO + PG7, на вставке внизу — разности $\Delta E(\text{CuO}_{\text{nano}} - \text{CuO}_{\text{bulk}})$ для линий $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ и $K_{\beta 1,3}$. На рис. 3, *b* — „факсимиле“ для $4s$ - и $3d$ -электронов меди и, для сравнения, никеля [28].

Из рисунка видно, что химическая связь в Cu₂O осуществляется $4s$ -электронами, причем ионность здесь невелика, т.к. по величине сдвиги для Cu₂O значительно меньше, чем для $4s$ -„факсимиле“. В процессе дальнейшего окисления (образование CuO) добираются оставшиеся $4s$ -электроны и вступают в связь, в соответствии с ионностью, $3d$ -электроны. Из-за противоположного знака „факсимиле“ (сдвигов) $4s$ - и $3d$ -электронов (рис. 3, *b*), суммарный эффект относительно невелик. Действительно, если бы на образование химической связи в CuO уходили полностью один $4s$ - и один $3d$ -электроны, то наблюдаемый сдвиг (согласно „факсимиле“ этих электронов) должен был бы быть, например для $K_{\alpha 1}$, $\Delta E(K_{\alpha 1}) = 189 - 110 = 79$ (5) meV. В эксперименте мы наблюдаем сдвиг 105.5 ± 3.1 meV, т.е. не происходит полного вовлечения $3d$ -электрона в химическую связь.

Как видно из рис. 3, *a*, сдвиги K -линий меди в НКМ CuO + PG7 несколько ниже, чем в массивном CuO, т.е. отрицательный вклад из-за $3d$ -электрона становится больше. При этом разность сдвигов $\Delta E(\text{CuO}_{\text{nano}} - \text{CuO}_{\text{bulk}})$ („факсимиле“ чистого эффекта ультрадиспергирования (вставка рис. 3, *a*) очень похожа на $3d$ -„факсимиле“ по форме. Можно оценить изменение (степень вовлеченности $3d$ -электрона), используя данные для $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, как

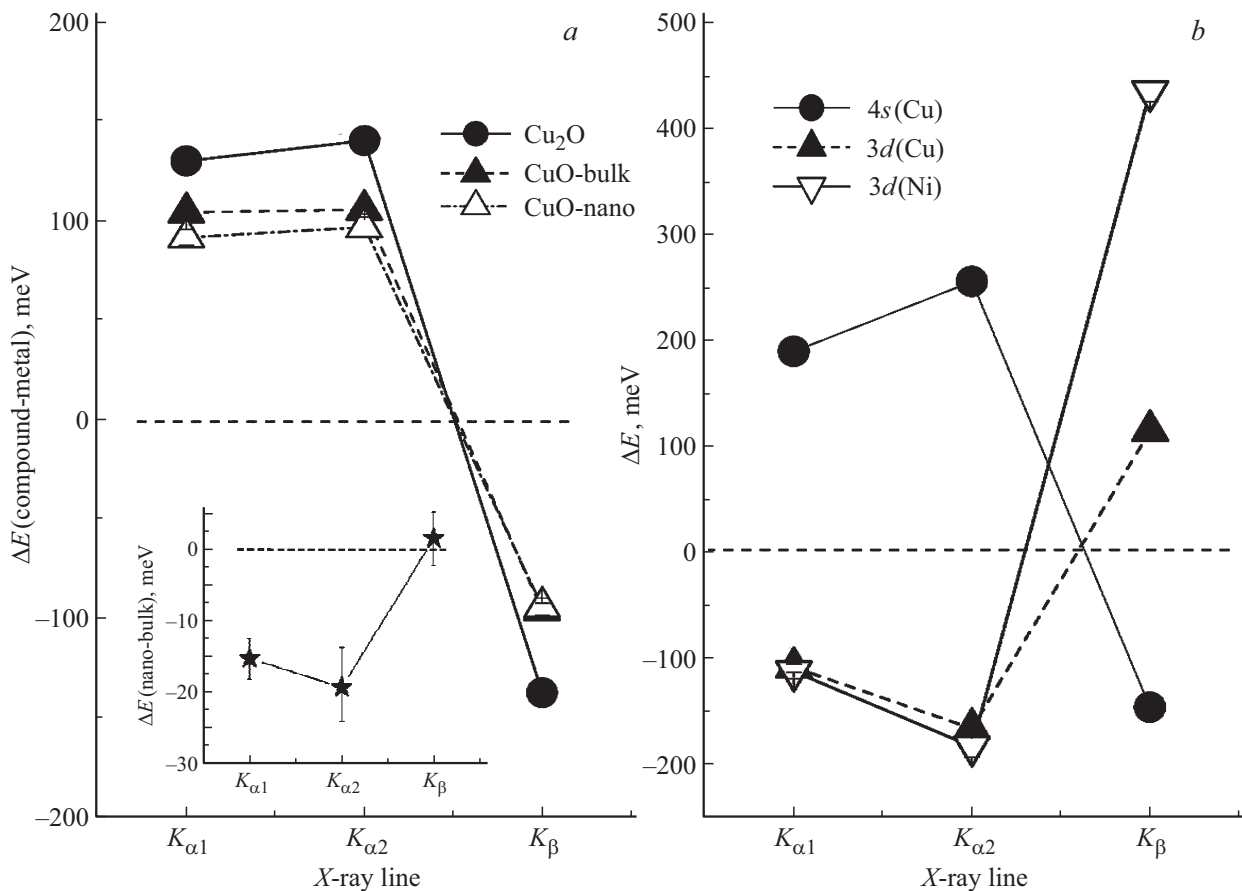


Рис. 3. Экспериментальные сдвиги K -линий для оксидов меди (а) и „факсимиле“ $4s$ - и $3d$ -электронов меди (б) из работы [28].

$\Delta E(\text{CuO}_{\text{nano}} - \text{CuO}_{\text{bulk}}) / \Delta E(\text{Cu } 3d\text{-„факсимиле“})$, что дает величину $\Delta n(3d) = 0.13 \pm 0.03 \text{ el/atom}$. Это означает, что в НКМ $\text{CuO} + \text{PG7}$ в химической связи принимает участие на 0.13 ± 0.03 $3d\text{-el/atom}$ больше, чем в массивном CuO . Следует заметить, что используемые здесь и далее „факсимиле“ получены экспериментально и при их вычислении не учтены ионности и/или ковалентности используемых соединений, а эти факторы могут изменить величины приведенных сдвигов „факсимиле“, т. е. и оценки $\Delta n(3d)$, по-видимому, вплоть до 20–30%. Подчеркнем, что большие по величине сдвиги K -линий меди для НКМ по сравнению с массивными ни в коей мере не означают и большую валентность. Валентность и степень окисления Cu в CuO была и остается равной двум, просто меняется ионность (иначе, степень ковалентности и гибридизация) данной химической связи.

3.2.2. Сдвиг K -линий для оксидов марганца. На рис. 4, а–с представлены экспериментальные сдвиги рентгеновских K -линий марганца от типа линий, валентности Mn и расщепления $K_{\beta 1,3} - K_{\beta'}$ -линий для оксидов MnO , Mn_3O_4 и MnO_2 .

Из рис. 4, а видно, что наблюдаемые сдвиги для оксидов марганца существенно иные по форме, чем оксидов меди (рис. 3, а), но одинаковым образом зависят от валентности — увеличение валентности приводит

к отрицательным сдвигам всех линий. При этом от величины валентности марганца в этих соединениях и сдвиги K -линий и расщепление $K_{\beta 1,3} - K_{\beta'}$ -линий зависят практически линейно, что обусловлено связью этих параметров с заселенностью $3d$ -орбиталей. Отметим, что большие величины расщепления $K_{\beta 1,3} - K_{\beta'}$ -линий свидетельствуют о высоко-спиновом состоянии атомов (ионов) марганца в этих окислах, которое подтверждается литературными данными по магнитным моментам марганца, расщеплениями $K_{\beta 1,3} - K_{\beta'}$ -линий и $3s$ -уровня аналогичных атомов [35–39].

Как можно видеть из рис. 4, с, ультрадиспергирование окислов марганца не приводит к изменению спинового (т. е. и магнитного) состояния атомов Mn , поскольку величины расщепления $K_{\beta 1,3} - K_{\beta'}$ -линий НКМ и массивных аналогичных образцов находятся фактически в пределах одной ошибки измерения. Заметим, что в принципе эффекты изменения спинового состояния очень велики, так, например, изменение высоко-спинового состояния двухвалентного марганца в MnO (суммарный спин $S = 5/2$) до средне-спинового ($S = 3/2$) привело бы к уменьшению $\text{Split}(K_{\beta 1,3} - K_{\beta'})$ от ~ 14.5 до $\sim 13 \text{ eV}$ (рис. 4, с). Разумеется, что не заметить такие изменения было бы невозможно. Комментарий по поводу спинового состояния приведен в части 3.3.3 настоящей статьи.

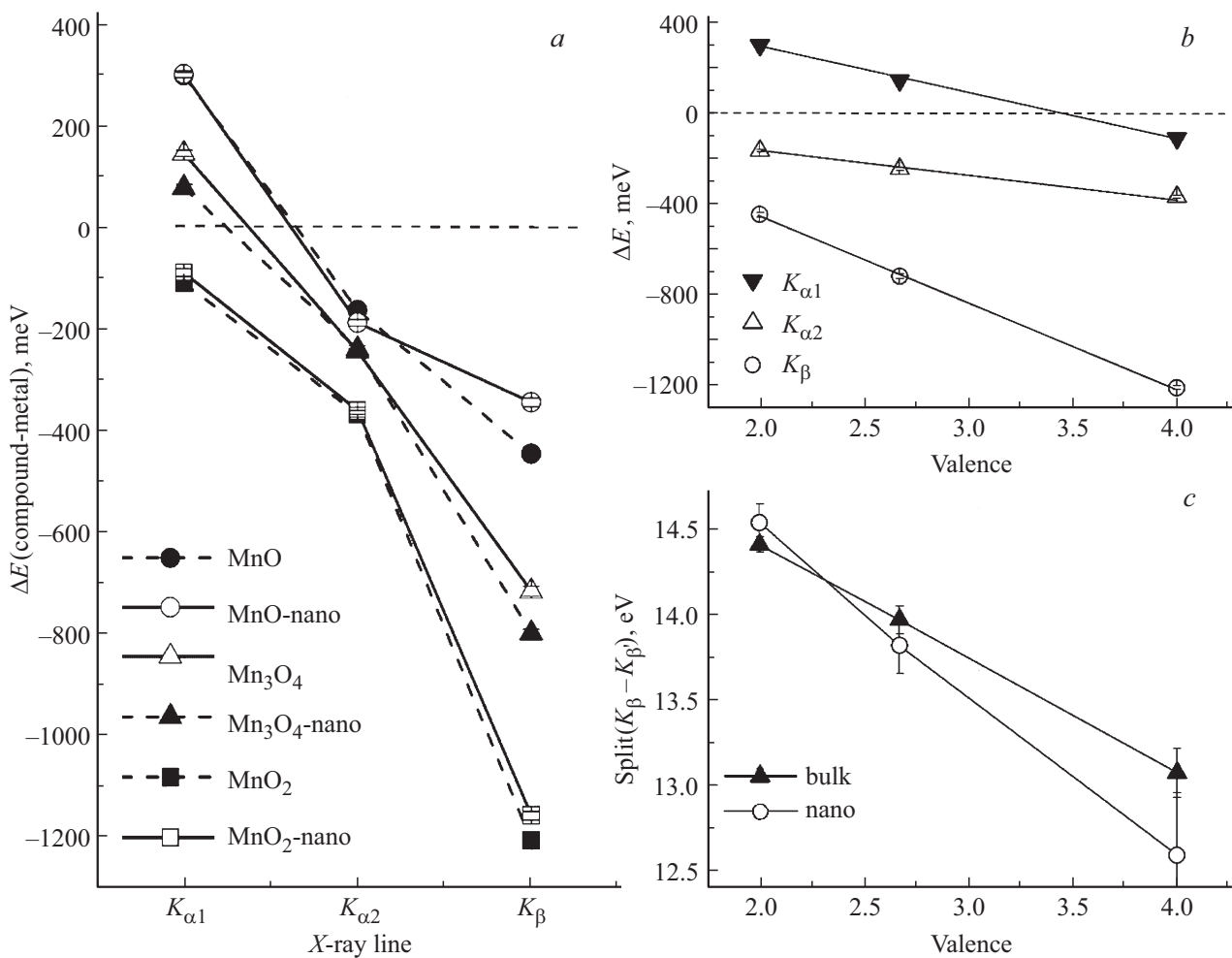


Рис. 4. Экспериментальные зависимости сдвигов рентгеновских K -линий марганца от типа линий (*a*) и валентности (*b*), а также расщепления $K_{\beta}-K_{\beta'}$ -линий (*c*) для массивных и наноструктурированных окислов MnO , Mn_3O_4 и MnO_2 .

На рис. 4, *a* явно видно проявление ультрадиспергирования — сдвиги для НКМ и массивных (bulk) образцов заметно отличаются практически во всех точках. Для получения „чистого“ эффекта мы провели прямые измерения сдвигов ΔE (nano-bulk), результаты которых представлены на рис. 5, *a*. Как можно видеть из рис. 5, *a*, при переходе от массивных к наноструктурированным образцам для окислов марганца наблюдаются статистически достоверные изменения смещений рентгеновских K -линий Mn, в общем случае разной направленности. Для выяснения физико-химического смысла таких изменений их следовало бы сравнить с факсимиле $4s$ - и $3d$ -электронов марганца, но таковых пока нет, а имеющиеся для Cu и Ni (рис. 3, *b*), вряд ли будут подходящими из-за дальности расстояния от Mn до Cu и фактически противоположности возможных спиновых (магнитных) состояний.

Однако, как было указано выше, все изменения валентного состояния в рассматриваемых окислах обусловлены заселенностью только $3d$ -орбиталей. Поэтому можно полагать, что и при ультрадиспергировании из-

менения химической связи будут обусловлены изменением степени участия в ней именно $3d$ -электронов. Таким образом, нам будет достаточно только „факсимиле“ $3d$ -электронов марганца, которое, очевидно, можно получить из разности сдвигов K -линий марганца двух окислов разной валентности. Такие разности $\Delta E(Mn_3O_4-MnO)$ и $\Delta E(MnO_2-Mn_3O_4)$ представлены на рис. 5, *b*, из которого можно видеть, что они подобны по форме с хорошей точностью, причем отношение сдвигов $\Delta E(MnO_2-Mn_3O_4)$ к $\Delta E(Mn_3O_4-MnO)$ равно $r(\Delta E) = 1.71 \pm 0.07$. Поскольку отношение разностей валентностей $r(\Delta v) = \Delta v(MnO_2-Mn_3O_4)/\Delta v(Mn_3O_4-MnO) = 1.33/0.67 = 2$, то, по-видимому, можно утверждать, что отличие $r(\Delta E)$ от двух обусловлено уменьшением ионности атомов марганца по мере увеличения его валентности в окислах. Это дает основание принять, в первом приближении, кривые на рис. 5, *b* за „факсимиле“ $3d$ -электронов марганца по форме, но заниженное по величине. Из сравнения кривых рис. 5, *a*, *b*, по-видимому, можно сделать вывод, что „факсимиле“ для НКМ с Mn_3O_4 и „факсимиле“ $3d$ -электронов

марганца имеют близкие (Λ-образные) формы, откуда можно заключить, что в НКМ $Mn_3O_4 + PG7$ по сравнению с массивным в кристаллохимической связи участвует большая доля 3d-электронов. Из отношений сдвигов этих кривых оценка этой доли составляет $\Delta_{3d}(Mn_3O_4) = 0.21 \pm 0.06$ e/atom. Напомним, что такие факсимиле 3d-электронов марганца имеют заниженное значение, т.е. полученная величина $\Delta_{3d}(Mn_3O_4)$ скорее всего завышена. То же самое относится и к другим случаям. В случаях MnO и MnO_2 факсимиле разности НКМ и массивных образцов обратны по форме к факсимиле 3d-электронов (V-образны), что соответствует уменьшению участия 3d-электронов марганца при ультрадиспергировании этих окислов. Оценки величин этих изменений составляют $\Delta_{3d}(MnO) = -0.05 \pm 0.09$ e/atom и $\Delta_{3d}(MnO_2) = -0.11 \pm 0.01$ e/atom, причем большая ошибка оценки в первом случае в существенной мере связана с заметной разницей форм кривых для MnO на рис. 5, a и „факсимиле“ 3d-электронов на рис. 5, b.

3.2.3. Спиновое состояние. В общем случае 3d-атомы в соединениях имеют магнитный момент. По его величине магнитные состояния атома делятся на высокоспиновые (электронная конфигурация $3d(\uparrow)^5$ и магнитный момент $\mu \approx 5\mu_B$ для MnO, например), сред-

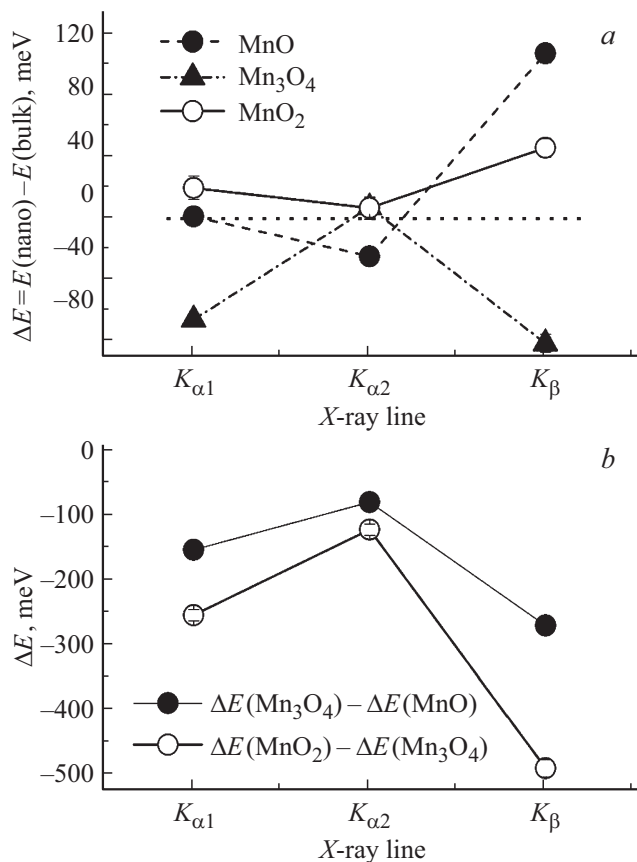


Рис. 5. Изменение сдвигов K-линий марганца при ультрадиспергировании его окислов (a) и при изменении валентности марганца (b).

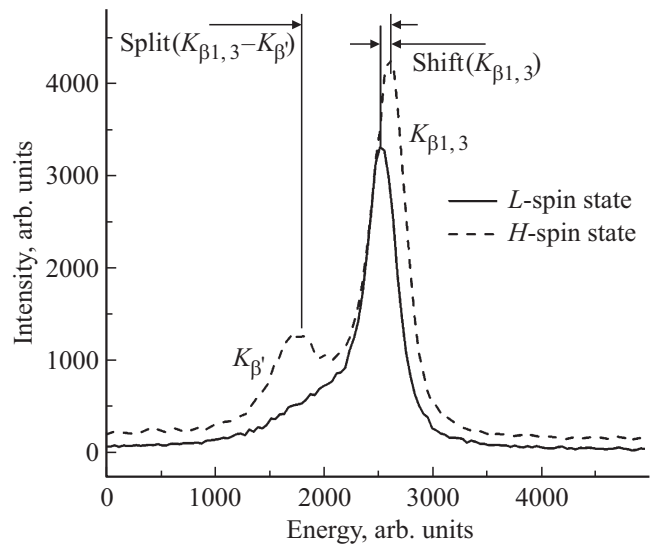


Рис. 6. Профиль K_{β} -линии 3d-элемента с указанием параметров $Split(K_{\beta 1,3} - K_{\beta'})$ и $Shift(K_{\beta 1,3})$, приведенных в тексте и в таблице. L-spin — низко-спиновое состояние, H-spin — высоко-спиновое состояние.

неспиновые ($3d(\uparrow)^4 3d(\downarrow)^1$, $\mu \approx 3\mu_B$) и низко-спиновые ($3d(\uparrow)^3 3d(\downarrow)^2$, $\mu \approx 1\mu_B$). Высоко- и низко-спиновые состояния 3d-атомов даже визуально различимы по форме спектра в области $(K_{\beta 1,3} - K_{\beta'})$ -линий (рис. 6), количественную оценку их ($Split(K_{\beta 1,3} - K_{\beta'})$) можно получить и из подходящей аппроксимации этого спектра. Чаще всего считается, что это расщепление обусловлено обменным взаимодействием между 3p- и 3d-оболочками. Поэтому величина расщепления связана тесно с полным спином, т.е. с магнитным моментом, атома. Макроскопическое (кооперативное) состояние вещества (ферромагнитное, антиферромагнитное, парамагнитное и т.д.) на $Split(K_{\beta 1,3} - K_{\beta'})$ практически не влияют.

4. Заключение

Показано, что кристаллическая структура оксидов MnO, Mn_3O_4 и CuO в массивном состоянии и в НКМ на основе PG7 практически одинаковы, в случае НКМ PG7– MnO_2 наблюдается смесь фаз: обычно свойственной массивному материалу α - MnO_2 и довольно экзотической ϵ - MnO_2 . Из анализа смещений рентгеновских K-линий установлено, что для НКМ с CuO и с Mn_3O_4 наблюдается небольшое (порядка ~ 0.1 e/atom) увеличение роли 3d-электронов в химической связи, а в НКМ PG7 + MnO_2 — небольшое уменьшение участия 3d-электронов в химической связи. Ситуация с НКМ, содержащих наночастицы MnO, пока неоднозначна и требует дальнейшего изучения и анализа, так как нельзя исключить значительного изменения ковалентности по сравнению с массивным образцом. Общая тенденция величин сдвигов K-линий для массивных оксидов соответствуют ожидаемым при изменении валентности

марганца от 0 до +4, если исходить из подхода, изложенного в работе [24]. При этом величины сдвигов всех K -линий линейно зависят от валентности марганца, а отрицательная величина наклона этих прямых однозначно свидетельствует, что увеличение степени окисления Mn обусловлено уменьшением заселенности $3d$ -орбитали. Разнонаправленное смещение K -линий марганца при переходе от металла к монооксиду хорошо объясняется тем, что при этом химическая связь осуществляется смесью $3d$ - и $4s$ -состояний. Из таблицы также хорошо видно, что присутствует значительная хорошо статистически обеспеченная разница сдвигов энергий K -линий между наноструктурированными и массивными оксидами марганца с одинаковой валентностью. Следует подчеркнуть, что эти эффекты не имеют регулярной зависимости от того, какой электрон уходит на образование связи. По-видимому, происходящая перестройка электронной системы связана не только с ультрадиспергированием (с размером наночастиц), но и с особенностями взаимодействия наночастиц оксидов марганца (возможно и меди) с самой матрицей. Здесь необходимо отметить, что использованный метод дает результаты, усредненные по всему объему наночастиц. В то же время естественно полагать, что электронные свойства внутренних областей наночастиц не отличаются от свойств массивных материалов, а все отличия наблюдаются в интерфейсном слое. Толщину этого поверхностного слоя с измененным по сравнению с массивным материалом окружением можно положить равным радиусу третьей координационной сферы согласно работе [13,14,34], в таком случае в наших НКМ (учитывая их дифракционный размер) в этих слоях может находиться до 30% атомов. Поэтому полученные величины следует считать оценками снизу.

Финансирование работы

А.В. Фокин благодарит РФФИ (грант 19-02-00760), а А.А. Набережнов — грант РФФИ БРИКС-т 19-52-80019 за частичную финансовую поддержку. Разработка методов синтеза оксидных наночастиц выполнена с использованием средств госбюджета по госзаданию 0040-2019-0012.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что конфликт интересов у них отсутствует

Список литературы

- [1] И.Г. Сорина, С. Tien, Е.М. Чарная, Ю.А. Кумзеров, Л.А. Смирнов. ФТТ **40**, 1552 (1998).
- [2] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, Yu.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **58**, 11809 (1998).
- [3] B. Balamurugan, F.E. Kruijs, S.M. Shivaprasad, O. Dmitrieva, H. Záhres. Appl. Phys. Lett. **86**, 083102 (2005).
- [4] А.А. Набережнов, А.Е. Совестнов, А.В. Фокин. ЖТФ **81**, 49 (2011).
- [5] S.V. Pan'kova, V.V. Poborchii, V.G. Solov'ev. J. Phys.: Condens. Matter. **8**, L203 (1996).
- [6] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, Yu.A. Kumzerov, B.N. Savenko, S.B. Vakhrushev. Ferroelectr. Lett. **20**, 143 (1996).
- [7] J. Maier. Nature Mater. **4**, 805 (2005).
- [8] N. Sata, K. Eberman, K. Eberl. J. Maier. Nature **408**, 946 (2000).
- [9] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, Yu.A. Shatskaya, C. Tien, D. Michel. Physica B **405**, 3299 (2010).
- [10] A. Naberezhnov, E. Koroleva, A. Sysoeva, S. Vakhrushev, E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Tovar. Proceedings of 6th Int. Conf. on Broadband Dielectric Spectroscopy and applications. Madrid (2010). С. 126.
- [11] Г.Х. Панова, А.А. Набережнов, А.В. Фокин. ФТТ **50**, 1317 (2008).
- [12] А.А. Шиков, М.Г. Землянов, П.П. Паршин, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров. ФТТ **12**, 2218 (2012).
- [13] P.M. Derlet, R. Meyer, L.J. Lewis, U. Stuhr, H. van Swygenhoven. Phys. Rev. Lett. **87**, 205501 (2001).
- [14] P.M. Derlet, H. van Swygenhoven. Phys. Rev. Lett. **92**, 035505 (2004).
- [15] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, Г.Х. Панова, А.А. Шиков, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров, И.В. Голосовский, А.С. Иванов. ЖЭТФ **138**, 1127 (2010).
- [16] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, Г.Х. Панова, А.А. Шиков, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, И. Сергеев, W. Crichton, А.И. Чумаков, R. Ruffer. ЖЭТФ **141**, 502 (2012).
- [17] M. Rosenblit, J. Jortner. J. Phys. Chem. **98**, 9365 (1994).
- [18] R. Busani, M. Folkers, O. Chesnovsky. Phys. Rev. Lett. **81**, 3836 (1998).
- [19] C.P. Vinod, G.U. Kulkarni, C.N.R. Rao. Chem. Phys. Lett. **289**, 329 (1998).
- [20] C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, P.G. Thomas. Pure Appl. Chem. **72**, 21 (2000).
- [21] А.А. Шиков, Г.Х. Панова, М.Г. Землянов, П.П. Паршин, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, Д.С. Шайгура. ФТТ **53**, 2389 (2011).
- [22] J.N. Andersen, D. Hennig, E. Lundgren, M. Methfessel, R. Nyholm, M. Scheffle. Phys. Rev. B **50**, 17525 (1994).
- [23] Chang Q. Sun. Phys. Rev. B **69**, 045105 (2004).
- [24] О.И. Сумбаев. ЖЭТФ **49**, 1716 (1969).
- [25] А.А. Петрунин, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, Э.В. Фомин. Письма в ЖТФ **35**, 42 (2009).
- [26] О.И. Сумбаев. УФН **124**, 281 (1978).
- [27] А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, Э.В. Фомин, А.А. Петрунин, А.И. Курбаков, Б.Т. Мелех. Письма в ЖТФ **54**, 55 (2012).
- [28] А.В. Иванюта, А.Е. Совестнов, Э.В. Фомин. ФТТ **54**, 647 (2012).
- [29] А.Е. Совестнов, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров, А.А. Сысоева, В.А. Ганжа, А.И. Егоров, Н.М. Окунева, В.И. Федоров, Э.В. Фомин. ФТТ **55**, 766 (2013).
- [30] А.А. Набережнов, А.А. Петрунин, А.Е. Совестнов, Д.А. Курдюков, Э.В. Фомин, С.Б. Вахрушев. Письма в ЖТФ **41**, 89 (2015).
- [31] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, G. André, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. Phys. Rev. Lett. **86**, 5783 (2001).

- [32] И.В. Голосовский, А.А. Набережнов, Д.А. Курдюков, I. Mirrebeau, G. André. Кристаллография **56**, 170 (2011).
- [33] O.I. Sumbaev. In collect. Art.: Modern physics in chemistry / Ed. E. Fluck, V.L. Goldanskii. Academic Press. London–N.Y.–San Francisco (1976). 406 p.
- [34] A. Kara, T.S. Rahman. Phys. Rev. Lett. **81**, 1453 (1998).
- [35] S. Hirai, A.M. dos Santos, M.C. Shapiro, J.J. Molaison, N. Pradhan, M. Guthrie, C.A. Tulk, I.R. Fisher, W.L. Mao. Phys. Rev. B **87**, 014417 (2013).
- [36] J. Stempfer, U. Rütt, S.P. Bayrakci, Th. Brückel, W. Jauch. Phys. Rev. B **69**, 014417 (2004).
- [37] S. Limandri, S. Ceppi, G. Tiraio, G. Stutz, C.G. Sanchez, J.A. Riveros. Chem. Phys. **367**, 93 (2010).
- [38] S.D. Gamblina, D.S. Urchb. J. Electron Spectroscopy Related Phenomena **113**, 179 (2001).
- [39] В.Р. Галахов, М.К. Фалуб, К. Кюппер, М. Нойманн. Журн. структурной химии **49**, S58 (2008).

Редактор Д.В. Жуманов