УДК 538.9:544.171.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АНГАРМОНИЧЕСКОГО МЕЖАТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ НАНОЧАСТИЦ Pt—Fe В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НА ОСНОВЕ КУМУЛЯНТНОГО АНАЛИЗА EXAFS

© 2019 г. С. С. Подсухина^{1, *}, А. В. Козинкин¹, В. Г. Власенко^{1, **}

¹НИИ физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия *E-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com **E-mail: v_vlasenko@rambler.ru Поступила в редакцию 23.01.2019 г. После доработки 06.02.2019 г. Принята к публикации 11.02.2019 г.

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения исследованы стабилизированные в полиэтилене наночастицы Pt—Fe со структурой ядро—оболочка. Из анализа зависящих от температуры EXAFS-спектров Pt L_{III} -краев поглощения ядер наночастиц, состоящих из атомов платины, определены параметры ангармоничности межатомного потенциала и рассчитаны температура плавления $T_{melt} = 1630$ K и температура Дебая $\Theta_D = 208$ K, которые оказались значительно меньше, чем для объемной платины – 2041.4 и 233 K соответственню.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, рентгеновские спектры, EXAFS-спектроскопия, параметры межатомного потенциала, температура плавления, температура Дебая, кумулянтный анализ.

DOI: 10.1134/S0207352819100147

введение

Композитные материалы на основе наночастиц состава Pt—Fe, стабилизированных полимерными матрицами, представляют большой практический интерес в связи с их потенциальным использованием для получения устройств записи информации и в качестве катализаторов водородной энергетики [1—4].

В [5] разработан метод синтеза изолированных наночастиц $Pt@Fe_2O_3$, имеющих структуру ядрооболочка. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что средний размер наночастиц 4.2 нм. Исследования [5] показали, что структура ближайшего окружения атомов железа в поверхностном слое наночастиц аналогична структуре γ -Fe₂O₃, ядро представлено металлической платиной, и взаимодействия между атомами платины и атомами железа нет.

Ранее [6] из анализа зависящих от температуры EXAFS-спектров *К*-краев поглощения наночастиц палладия со средним размером 4 нм установлено значительное уменьшение температуры плавления и температуры Дебая. Эти результаты находились в хорошем соответствии с данными, полученными другими физическими методами, а также с данными кумулянтного EXAFS-анализа наночастиц Pd [7–9]. Однако подобные исследования, направленные на получение параметров межатомного потенциала из EXAFS-спектров и определение на их основе различных термодинамических характеристик биметаллических наночастиц, до настоящего времени не проводились.

С этой целью в настоящей работе получены рентгеновские PtL_{III} -спектры поглощения биметаллических наночастиц $Pt@Fe_2O_3$ в полиэтиленовой матрице в температурном интервале 296— 475 К. На основе анализа EXAFS-спектров с учетом кумулянтов высшего порядка определены параметры ангармонического эффективного парного потенциала и рассчитаны температура Дебая и температура плавления ядер наночастиц, состоящих из атомов платины.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Метод EXAFS-спектроскопии при исследовании локального атомного окружения атомов в наночастицах используется достаточно широко. Для определения характеристик локального атомного строения (координационных чисел, межатомных расстояний, параметров тепловых колебаний) из анализа EXAFS-спектров используют гармоническое приближение колебаний атомов. Для описания таких свойств соединений, как тепловое расширение, теплопроводность, теплоемкость, необходимо учитывать ангармонические члены межатомного потенциала, которые можно экспериментально определить из анализа рентгеновских спектров поглощения, используя в этом случае модифицированное выражение для EXAFS-функции $\chi(k)$ (1):

$$\chi(k) = \sum_{j} \frac{N_{j} S_{0}^{2}}{k R_{j}^{2}} |f_{j}(k, \pi)| \exp\left(\frac{-2R_{j}}{\lambda(k)}\right) \times \exp\left(-2\sigma_{j}^{(2)} k^{2} + \frac{2}{3}\sigma_{j}^{(4)} k^{4}\right) \times$$
(1)

$$\times \sin\left(2kR_j + \delta_j(k) - \frac{4}{3}\sigma_j^{(3)}k^3 + \frac{4\sigma_j^{(2)}k}{R_j}\left(1 - \frac{R_j}{\lambda(k)}\right)\right).$$

Суммирование проводится по первым координационным сферам *j* атомов с координационными числами N_j , r_j — мгновенное положение *j*-го атома, $\delta_j(k)$ — фазовый сдвиг, S_0 — суммарная вероятность всех переходов 1*s*-электронов атома из начального состояния в конечное при поглощении фотона; $f_j(k,\pi)$ — амплитуда обратного рассеяния *j*-м атомом электрона с волновым вектором *k*; $\lambda(k)$ — длина свободного пробега фотоэлектрона, $\sigma_j^{(3)}$ и $\sigma_j^{(4)}$ — кумулянты высших порядков [10—14].

Анализ $\chi(k)$ с учетом кумулянтного разложения (1) дает принципиальную возможность определять параметры *a*, *b* ангармонического эффективного парного потенциала вида:

$$V(x) = ax^{2}/2 + bx^{3} + \dots,$$
 (2)

где *а* и *b* – силовые константы, или параметры потенциала.

Процедура определения параметров ангармонического эффективного парного потенциала состоит в решении относительно a, b n систем из четырех уравнений для кумулянтов, найденных из EXAFS-спектров, полученных при различных температурах T_n . Корректность получаемых из ЕХАFS-спектров параметров ангармонического эффективного парного потенциала может быть оценена из сопоставления рассчитанных по a, bтермодинамических величин и их экспериментальных значений. В [15] через параметры потенциала выражены такие термодинамические величины, как коэффициент теплового расширения, постоянная Грюнайзена, характеристические температуры Эйнштейна и Дебая, удельная теплоемкость, модуль объемной сжимаемости, и проведено сравнение с экспериментальными данными для металлов Ag и Au. Сопоставление рассчитанных по а, b термодинамических величин с их экспериментальными значениями для Ag и Au [15] показало хорошее согласие, что позволило авторам этой работы сделать заключение о возможности определения термодинамических величин методом EXAFS-спектроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые наночастицы состава $Pt@Fe_2O_3$ получены в [5] путем термического разложения $Fe(CO)_5$ и $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в растворе-расплаве полиэтилена высокого давления в токе аргона при температуре 523 К.

Рентгеновские спектры Fe*K*- и Pt L_{III} -края поглощения наночастиц Pt@Fe₂O₃ получены в режиме поглощения на EXAFS-спектрометре в Сибирском синхротронном центре (г. Новосибирск) в интервале температур 296—475 К. Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника синхротронного излучения, была 2 ГэВ при среднем токе 80 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения применяли двухкристальный монохроматор Si(111). Интенсивности падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения регистрировали с помощью ионизационных камер, наполненных аргоном.

После стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка *К*- или L_{III} -края и выделения атомного поглощения μ_0 проводился фурье-анализ полученного EXAFS-спектра для каждого образца в интервале волновых векторов фотоэлектронов от 2.5 до 13 Å⁻¹ с весовой функцией k^3 . Получаемый в результате фурье-преобразования EXAFS-спектров модуль фурье-трансформанты отображает функцию радиального распределения соседних атомов вокруг поглощающего атома металла.

Точные значения параметров ближайшего окружения атомов Pt определены путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала стандартного соединения и выделенного из полного EXAFS-спектра методом фурье-фильтрации модуля фурье-трансформанты. Функцию качества подгонки Q, минимизация которой проводилась при нахождении параметров ближайшего окружения, рассчитывали аналогично [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Локальное атомное строение наночастиц $Pt@Fe_2O_3$ в полиэтилене определено из анализа XANES- и EXAFS-спектров Fe*K*- и PtL_{III} -краев поглощения. На рис. 1 представлены XANES-спектры Fe*K*- и PtL_{III} -края поглощения исследованного образца $Pt@Fe_2O_3$ и стандартов Fe_2O_3 , FeO и металлической Pt при температуре 296 K. Как видно из рис. 1а, XANES-спектр Fe*K*-края образца повторяет особенности ближней тонкой структуры спектра поглощения Fe_2O_3 , что указывает на схожесть геометрии ближайшего атомного окружения ионов железа в этих соединениях.



Рис. 1. ХАNES-спектры: а — Fe*K*-края поглощения для Pt@Fe₂O₃ (*1*), стандартов Fe₂O₃ (*2*), FeO (*3*); 6 — Pt L_{III} -края поглощения для Pt@Fe₂O₃ (*1*), стандарта Pt фольги (*2*).

Отсутствие сдвига *К*-края для этих соединений также свидетельствует, что ионы железа в $Pt@Fe_2O_3$ имеют степень окисления +3, что хорошо согласуется с результатами [5], полученными на лабораторном EXAFS-спектрометре.

Нормированные спектры $\mu(E)$ Pt $L_{\rm III}$ -края поглощения исследуемого образца Pt@Fe₂O₃ и металлической фольги платины (рис. 16) показывают, что все особенности околопороговой структуры спектра фольги наблюдаются в спектре наночастиц. Отсутствие энергетического сдвига Pt $L_{\rm III}$ -края спектра наночастиц относительно спектра фольги указывает на одинаковое зарядовое состояние атомов платины в наночастицах и в фольге и на отсутствие взаимодействия большой доли (более 5%) атомов платины наночастиц с атомами железа, атомами стабилизирующей матрицы или атомами кислорода воздуха.

Параметры ближайшего атомного окружения атомов платины в наночастицах Pt@Fe₂O₃ опре-



Рис. 2. Модули фурье-трансформанты (МФТ) EXAFS-спектров L_{III} -края Pt фольги (*I*) и наночастиц Pt@Fe₂O₃ (*2*) при *T* = 296 К: сплошные линии – расчет; точки – эксперимент.

делены из анализа EXAFS-спектра L_{III} -края поглощения Pt. Модуль фурье-трансформанты EXAFS-спектра $\chi(k)k^3 L_{III}$ -края Pt фольги и наночастиц Pt@Fe₂O₃ представлены на рис. 2. В области до 6 Å на кривой модуля фурье-трансформанты наночастиц проявляются все особенности, характерные для платиновой фольги. Амплитуды пиков модуля фурье-трансформанты наночастиц Pt@Fe₂O₃ меньше, чем для фольги, что связано с размерными эффектами (уменьшением координационных чисел (KЧ)) и увеличением амплитуд относительных среднеквадратичных смещений атомов в наночастицах – фактора Дебая–Валлера.

В результате многосферной подгонки функций $\chi(k)k^3$ Pt L_{III} -края наночастиц Pt–Fe и фольги установлено (табл. 1), что КЧ1 для первой координационной сферы составляет 10 в отличие от металлической фольги Pt, для которой KЧ₁ = 12. Уменьшение КЧ1 до 10 обычно связывают с увеличением доли поверхностных атомов наночастиц платины. Учитывая это, можно провести оценку среднего размера наночастиц из среднего КЧ в приближении частиц сферической формы. Такая оценка дает диаметр наночастицы около 4 нм, что практически совпадает со значением 4.2 нм, полученным из данных электронной микроскопии для этого образца [5]. Радиус первой координационной сферы в наночастицах по сравнению с фольгой уменьшается на 0.01 Å, что характерно для наночастиц таких размеров.

С целью определения параметров ангармоничности межатомного потенциала, необходимых для расчета таких характеристик наночастиц, как температура плавления и температура Дебая, для композитного полимерного образца $Pt@Fe_2O_3$ были получены EXAFS-спектры PtL_{III} -краев поглощения. На рис. 3 показаны модули фурьетрансформанты EXAFS-спектров PtL_{III} -краев наночастиц $Pt@Fe_2O_3$, а в табл. 2 приведены значе-

Pt фольга	<i>Q</i> -0	фактор 0.4%	Pt@Fe ₂ O ₃	<i>Q</i> -фактор 1.5%	
КЧ	<i>R</i> , Å	$\sigma^2, Å^2$	КЧ	<i>R</i> , Å	$\sigma^2, Å^2$
12.6(2)	2.78(4)	0.0052(3)	10.0(2)	2.77(8)	0.0058(4)
5.8(5)	3.93(1)	0.0069(6)	4.6(4)	3.92(1)	0.0075(5)
23.7(9)	4.82(2)	0.0072(7)	15.0(8)	4.81(2)	0.0077(9)
12.0(4)	5.56(3)	0.0089(1)	8.0(6)	5.55(2)	0.011(2)
15(3)	6.22(4)	0.0091(14)	10(2)	6.21(4)	0.011(2)

Таблица 1. Параметры локального атомного строения Pt фольги и наночастиц Pt@Fe₂O₃, полученные из анализа EXAFS-спектров Pt L_{III} -края (T = 296 K)

Примечание. В скобках указаны стандартные отклонения.

Таблица 2. Параметры локального окружения в наночастицах Pt@Fe₂O₃, полученные из анализа EXAFS-спектров PtL_{III}-края для первой координационной сферы (KC) с учетом ангармоничности межатомного потенциала

Образец	<i>Т</i> , К	КЧ	<i>R</i> , Å	$\sigma^2, Å^2$	$\sigma^{(3)}, Å^3$	KC	Q, %
Pt@Fe ₂ O ₃ 01	296	10	2.76	0.0060	0.000064	Pt-Pt	0.18
$Pt@Fe_2O_302$	341	10	2.76	0.0065	0.000130	Pt–Pt	0.38
$Pt@Fe_2O_303$	388	10	2.77	0.0075	0.000220	Pt–Pt	0.40
$Pt@Fe_2O_304$	425	10	2.78	0.0080	0.000270	Pt–Pt	0.40
$Pt@Fe_2O_305$	475	10	2.79	0.0090	0.000370	Pt-Pt	0.41

ния параметров локального окружения платины в ядре наночастицы с учетом ангармоничности межатомного потенциала, которую характеризуют величины третьего кумулянта $\sigma^{(3)}$.

Из рис. 3 хорошо видно значительное уменьшение амплитуды модуля фурье-трансформанты, соответствующего первой координационной сфере наночастиц Pt@Fe₂O₃, при повышении температуры. Анализ модуля фурье-трансформанты с учетом кумулянтного разложения по методике, подробно описанной в [11], позволил определить параметры ангармонического межатомного потенциала (2), которые имеют следующие значение: $a = 3.77 \ \text{эB/Å}^2$, $b = -1.53 \ \text{эB/Å}^3$ и $a = 4.56 \ \text{эB/Å}^2$, $b = -1.78 \ \text{эB/Å}^3$ для наночастиц и платиновой фольги соответственно.

Исходя из полученных значений кумулянтов и параметров ангармоничности межатомного потенциала *a*, *b* рассчитаны такие термодинамические характеристики, как температура Дебая Θ_D и температура плавления T_{melt} для наночастиц Pt@Fe₂O₃, которые сопоставлены с соответствующими характеристиками Pt фольги. Температура плавления T_{melt} ядра наночастиц Pt@Fe₂O₃ среднего размера $d \approx 4$ нм оказалась равной 1630 K, что значительно меньше, чем в металлической платине: $T_{melt} = 2041.4$ К. Температура Дебая для наночастиц также уменьшается до 208 K по сравнению с $\Theta_D = 233$ K для платиновой фольги [16]. Существует несколько методов оценки температуры плавления T_{melt} наночастиц, основные из которых описаны в [17]. Один из методов основывается на полученном соотношении между размерами наночастиц с гранецентрированной кубической решеткой и их T_{melt} с использованием капельно-жидкостной модели [18]:

$$\frac{T_{\text{melt}}^{\text{nano}}}{T_{\text{melt}}^{\infty}} = 1 - \frac{4\pi \left(\frac{h}{2}\right)^2 \gamma_1}{E_{c,\infty}} \frac{h}{d} \approx 1 - 4.24 \frac{h}{d}, \qquad (3)$$

где d — диаметр наночастиц, h — атомный диаметр, $E_{c,\infty}$ — энергия когезии, γ_1 — коэффициент поверхностного натяжения.

При радиусе атома Pt $r_0 = 0.133$ нм [19] и d = 4 нм получаем из (3) температуру плавления наночастиц $T_{melt}^{nano} = 1480$ K, что меньше значения, найденного из EXAFS-данных. Также можно оценить температуру плавления наночастиц исходя из отношения координационных чисел для наночастиц и металла [20]:

$$\frac{T_{\rm melt}^{\rm nano}}{T_{\rm melt}^{\rm melt}} = \frac{N^{\rm nano}}{N^{\infty}}.$$
 (4)

Среднее КЧ наночастиц Pt, найденное для ближайшей координационной сферы, составило 10 (табл. 2), тогда из (4) получаем $T_{melt}^{nano} = 1701$ K, что больше по сравнению со значением 1630 K по данным EXAFS с учетом ангармонизма колеба-



БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках реализации базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект № 3.6105.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeng H., Li J., Liu J.P. et al. // Nature. 2002. V. 420. P. 395.

https://doi.org/10.1038/nature01208

- 2. Tanase M., Nuhfer N.T., Laughlin D.E. et al. // J. Magn Magn. Mat. 2003. V. 266. P. 215. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00480-3
- 3. Rellinghaus B., Stappet S., Acet M., Wassermann E.F. // J. Magn. Magn. Mat. 2003. V. 266. P. 142. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00465-7
- 4. Гудко О.Е., Ластовина Т.А., Смирнова Н.В., Гутерман В.Е. // Российские нанотехнологии. 2009. Т.4. C. 309. https://doi.org/10.1134/S1995078009050085
- 5. Юрков Г.Ю., Бирюкова М.И., Кошкаров Ю.А. и др. // Перспективные материалы. 2013. Т. 6. С. 51.
- 6. Власенко В.Г., Подсухина С.С., Козинкин А.В., Зубавичус Я.В. // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 409. https://doi.org/10.1134/S1063783416020335
- 7. Okube M., Yoshiasa A. // J. Synchr. Rad. 2001. V. 8. P. 937. https://doi.org/10.1107/S0909049500021051
- 8. Yokoyama T., Kimoto S., Ohta T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. 851. https://doi.org/10.1143/JJAP.28.L851
- 9. Yokoyama T., Ohta T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. P. 2052. https://doi.org/10.1143/JJAP.29.2052.L
- 10. Sayers D.E., Bunker B. // X-ray Absorption: Principles,
- Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES / Ed. Koningsberger D.C., Prins R. N. Y .: John Wiley & Sons, 1988. P. 211.
- 11. Rehr J.J., Mustre de Leon J., Zabinsky S.I., Albers R.C. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 5135. https://doi.org/10.1021/ja00014a001
- 12. Rehr J.J., Albers R.C. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 8139. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.8139

13. Hung N.V., Trung N.B., Duc N.B. // J. Mater. Sci. Appl.

2015. V. 1. P. 51.



Рис. 3. Модуль фурье-трансформанты (МФТ) EXAFS-спектра $\chi(k)k^3 L_{III}$ -края наночастиц L_{III}-края наночастиц Pt@Fe₂O₃ при температурах: 296 (1); 341 (2); 388 (3); 425 (4); 475 K (5).

ний атомов, но также находится в пределах тех приближений, которые лежат в основе расчетов и которые можно оценить ~20%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Локальная атомная структура биметаллических наночастиц Pt@Fe₂O₃ в полиэтиленовой

18

12

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ 2019 № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ

- Haug J., Chassé A., Schneider R. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 184115. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.184115
- 15. *Newville M.G.* PhD Thesis "Local Thermodynamic Measurements of Dilute Binary Alloys using XAFS". University of Washington, 1995.
- Малков М.П., Данилов И.Б., Зельдовач А.Г., Фрадков А.Б. Справочник по физико-техническим основам криогенике. М.: Энергоатомиздательство, 1985. С. 418.
- Guisbiers G. // J. Nanosci. Lett. 2. 2012. V. 8. P. 1. https://doi.org/10.1155/2012/180976
- Vanithakumari S.C., Nanda K.K. // Phys. Lett. A. 2008.
 V. 372. P. 6930. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2008.09.050
- Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
- Attarian Shandiz M., Safaei A., Sanjabi S., Barber Z.H. // Solid State Commun. 2008. V. 145. P. 432. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.12.021

Determination of Anharmonic Interatomic Potential Parameters for Pt-Fe Nanoparticles in a Polymeric Matrix on the Basis of EXAFS Cumulant Analysis

S. S. Podsukhina, A. V. Kozinkin, V. G. Vlasenko

Pt–Fe nanoparticles with core–shell structure stabilized in polyethylene have been studied by X-ray absorption spectroscopy. From the analysis of the temperature-dependent EXAFS spectra of the PtL_{III}-edge of nanoparticles nuclei, consisting of platinum atoms, parameters of the anharmonicity of interatomic potential have been determined and the melting temperature T_{melt} and Debye temperature Θ_D have been calculated to be 1630 and 208 K, respectively, which appeared to be significantly lower than those for bulk platinum, 2041.4 and 233 K, respectively.

Keywords: bimetallic nanoparticles, X-ray spectra, EXAFS, interatomic potential parameters, melting point, Debye temperature, cumulant analysis.