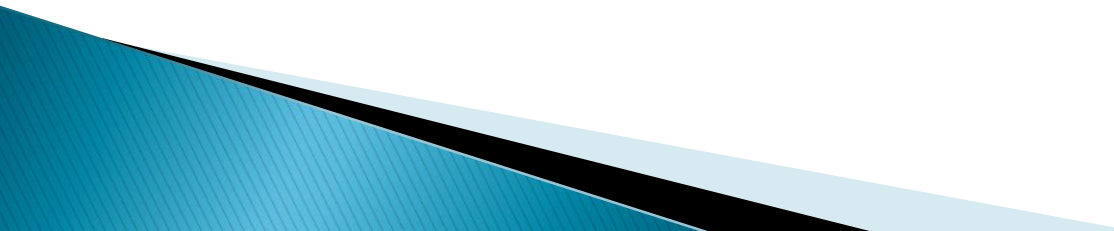


# **IV Школа по физике поляризованных нейтронов**

## **Поиск ядерно-магнитных корреляций в железо-углеродных структурах**

Лебедев В.Т., Рунов В.В., Седов В.П., Сжогина А.А., Фомин С.В., Устинов А.А.  
*ФГБУ "ПИЯФ" НИЦ "Курчатовский институт"*



## Аннотация

**Рассеяние поляризованных нейтронов – дифрактометр "Вектор"**

**Порошковые образцы:**

**- пиролизатов фталоцианина железа  $\text{FeC}_X$  ( $X \sim 30$ )**

**- эндометаллофуллеренов  $\text{Fe}@C_{60}$**

**- фуллеренолов  $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_Y$  ( $Y = 26-30$ )**

**для сравнения – фуллеренолов  $C_{60}(\text{OH})_Z$  ( $Z=22-24$ ) без металла**

**Магнитное поле  $B_1 = 0.001$  Тл и  $B_2 = 1.0$  Тл**

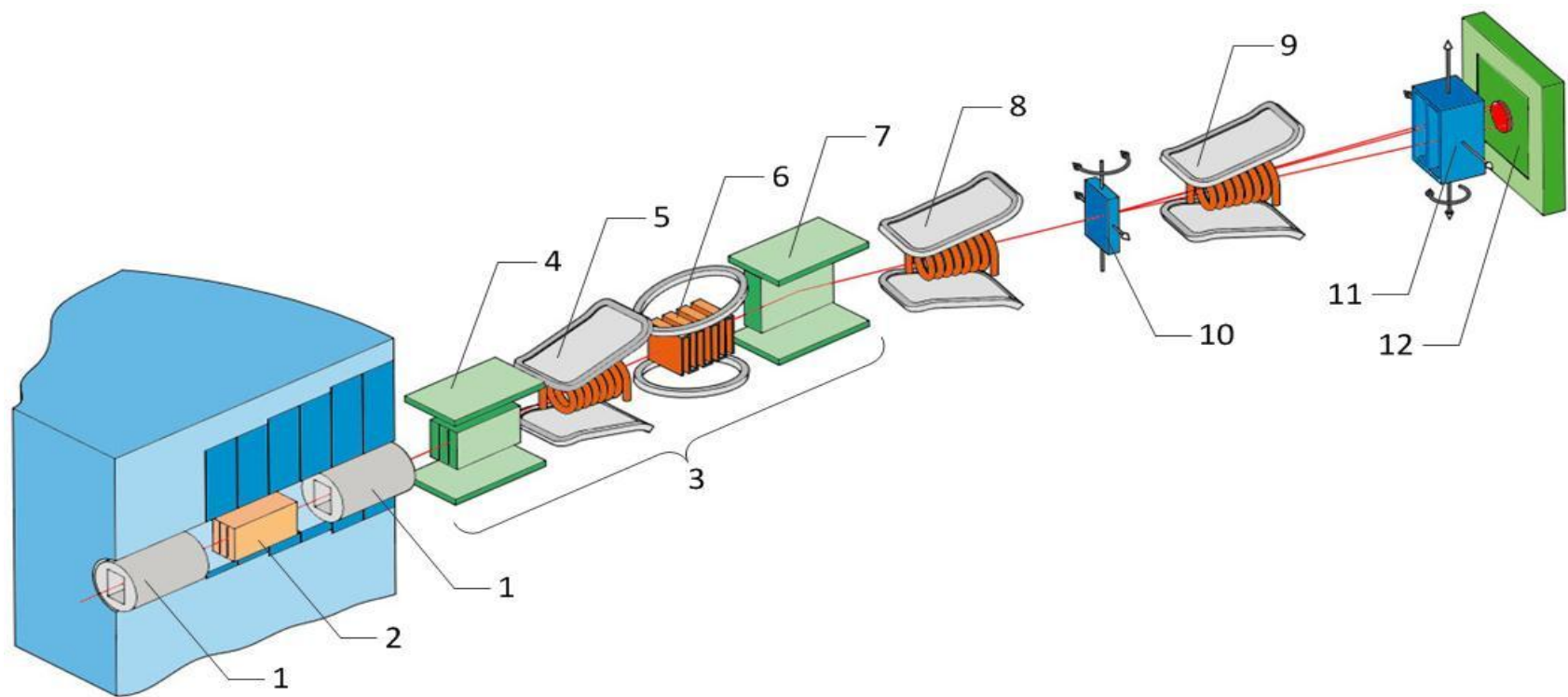
**Диапазон импульсов  $q = 0.03-0.45$  нм<sup>-1</sup>**

**Пиролизат  $\text{FeC}_X$  и эндофуллерен  $\text{Fe}@C_{60}$  демонстрируют изменения интенсивности при намагничивании, что указывает на усиление магнитных корреляций в системах под действием поля**

**Для эндофуллеренолов  $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_Y$  и пустых фуллеренолов  $C_{60}(\text{OH})_Z$  не наблюдается влияние поля на рассеяние поляризованных нейтронов**

## **Введение**

**Проблема молекулярного магнетизма особо интересна и актуальна для новых классов металлоуглеродных структур, к которым относятся и эндометаллофуллерены, инкапсулирующие парамагнитные атомы металлов. Известно, что атом металла, заключенный в углеродную оболочку, передает на нее заряд. Также происходит т.н. спиновая утечка. В итоге углеродная оболочка приобретает магнитный момент. Подобные молекулы ожидаемо имеют магнитные свойства.**



**Рис. 1. Устройство малоуглового дифрактометра  
поляризованных нейтронов "Вектор"**

1 – коллиматор, 2 – зеркальный фильтр, 3 – магнитный монохроматор,  
4 – поляризатор, 5 – адиабатический флиппер, 6 – резонансный флиппер,  
7 – анализатор, 8, 9 – адиабатические флипперы, 10 – узел образца,  
11 – анализатор, 12 – 2-х координатный детектор (ПЧД)

**Фталоцианин  
железа**

↓ *Пиролиз, 800 °С*

**Пиролизат FeСХ**

↓ *Травление HCl, наполнение графитовых стержней,  
испарение*

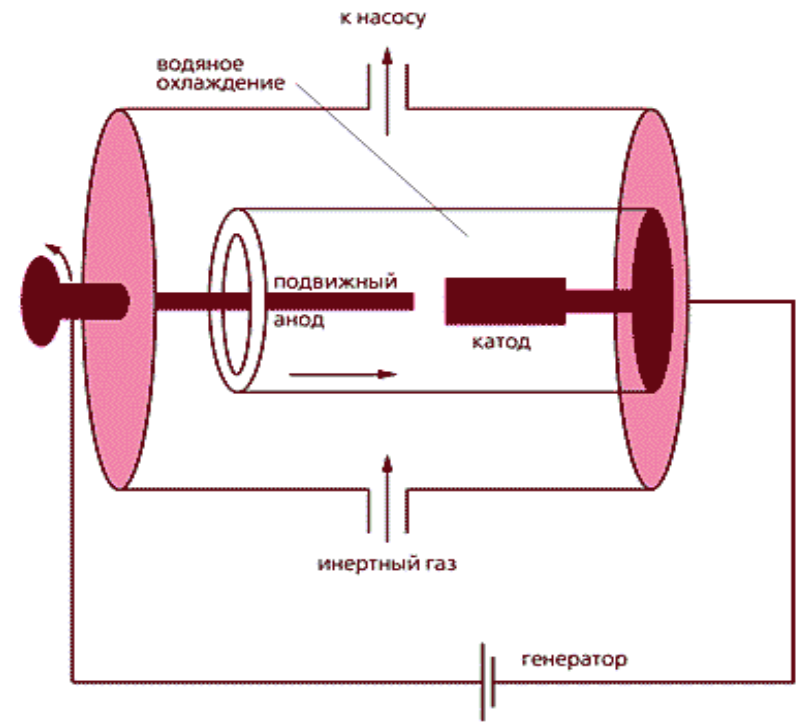
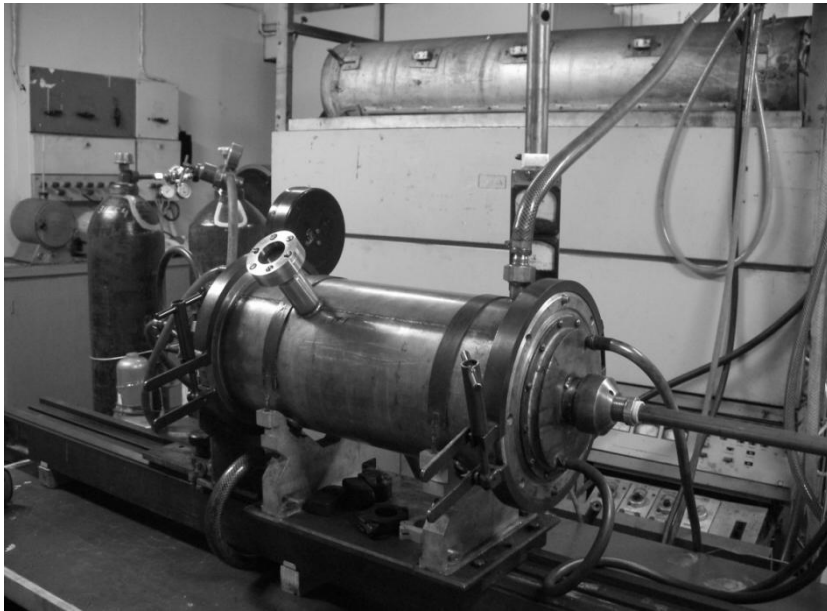
**Фуллеренсодержащая сажа**

↓ *О-ксилол - C60, C70, высшие  
ДМФА+ГГ - ЭМФ*

**Эндометаллофуллерен железа**

↓ *Гидроксилирование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

**Эндометаллофуллеренол железа**



## Дифрактометр "Вектор"

- слой порошка толщиной  $d_s = 2$  мм
  - температура  $20^\circ\text{C}$
  - диапазон переданных импульсов  $q = 0.03 - 0.45$   $\text{nm}^{-1}$
  - длина волны нейтронов  $\lambda = 0.92$  нм
  - диапазон углов рассеяния  $0 \leq \theta \leq 3^\circ$
- Магнитное поле  $B_1 = 0.001$  Тл и  $B_2 = 1.0$  Тл

Детектор: двухкоординатный (2D)  
 $^3\text{He}$ ,  $300 \times 300$   $\text{mm}^2$

- разрешение по координатам  $1,5$  мм
- эффективность  $\sim 70$  %

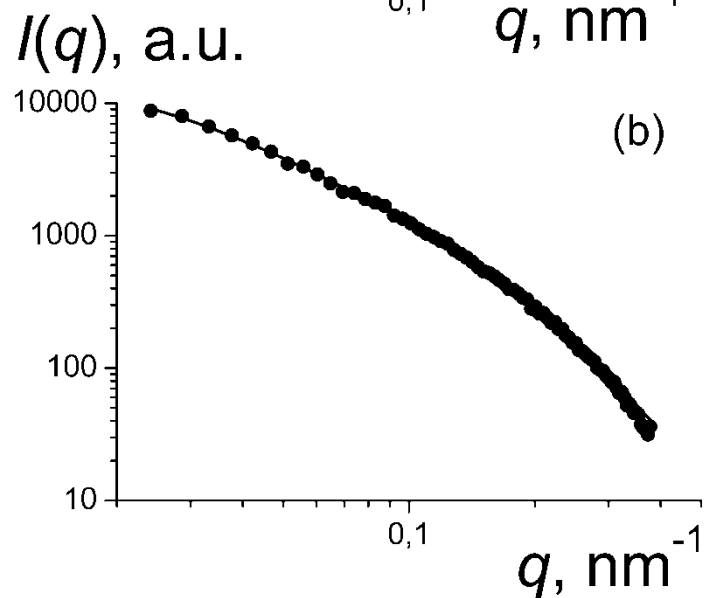
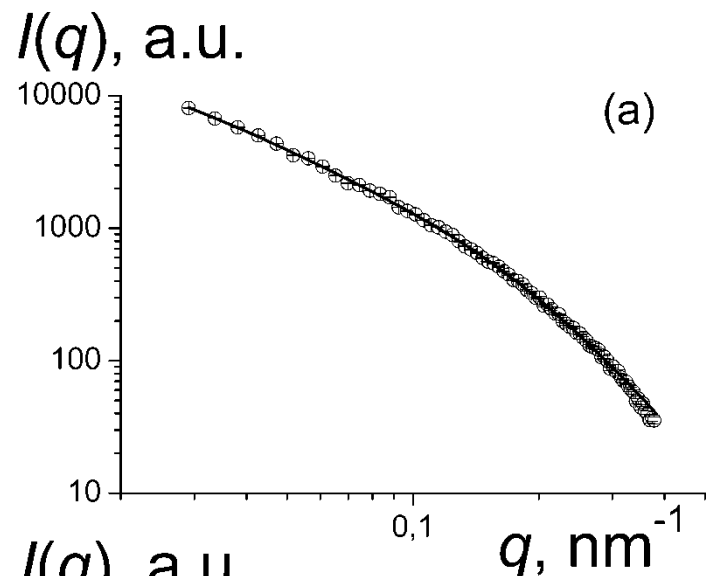
$$I_S(q) = [I_t(q) - I_{BG}] / Tr - [I_{BV}(q) - I_{BG}]$$



*интенсивность фона*



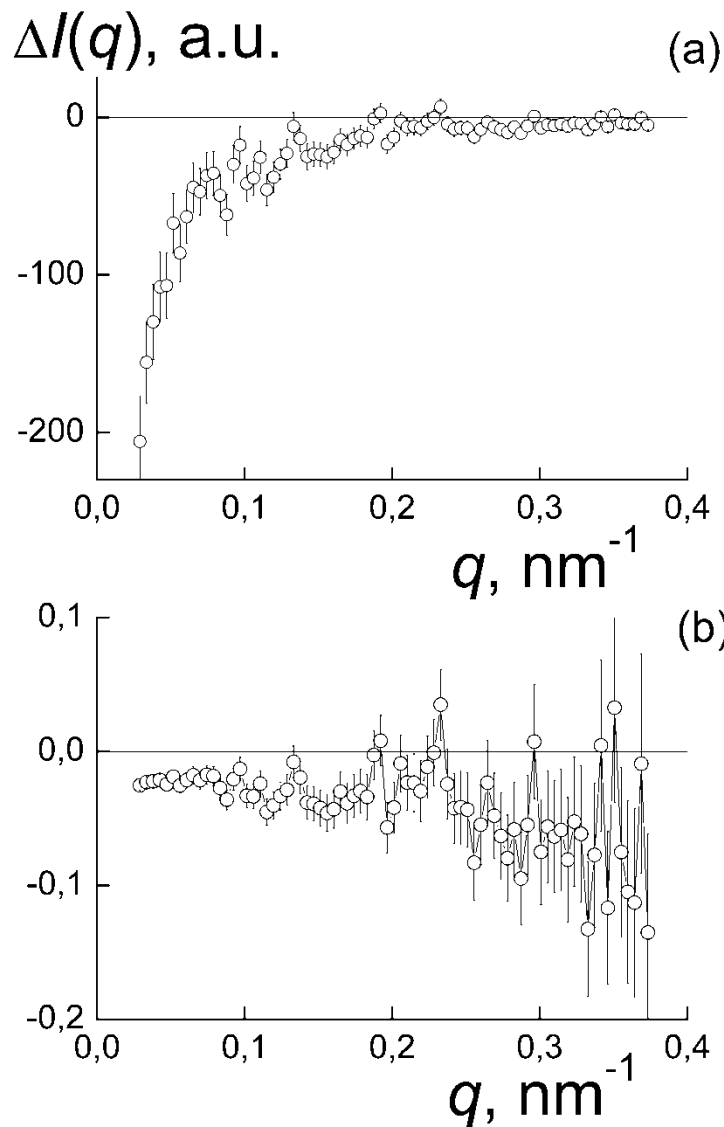
*интенсивность прямого пучка*



**Рис.2. Импульсные зависимости интенсивностей рассеяния  $I(q)$  для образца пиролизата в поле  $B_1 = 0.001$  Тл и  $B_2 = 1.0$  Тл (а,б). Кривые – функции рассеяния**

**Линейный участок - развитая гладкая граница**





**Рис.3. Разности интенсивностей  
рассеяния  $\Delta I(q) = I(q, B_2) - I(q, B_1)$   
и относительные изменения  
 $\Delta I(q)/I(q, B_1)$  в зависимости от  
импульса (a,b)**

**Величины отрицательны  
При  $q > 0.1 \text{ nm}^{-1}$  отрицательный  
эффект  $\sim 7\%$**



**В сильном поле масштаб  
рассеивающих объектов растет**

**Модельная функция рассеяния:**

$$I(q) = I_0 [1 + (qr_c)^2]^{-2} \{1 + J/[1 + (qR_c)^2]\}$$

$F(q)^2 = [1 + (qr_c)^2]^{-2}$  - квадрат форм-фактора рассеивающих объектов типа малых агрегатов, с радиусом корреляции  $r_c$  и построенных из ячеек молекулярного размера

$[1 + (qR_c)^2]$  – структурный фактор системы агрегатов, объединенных в кластеры с корреляционным радиусом  $R_c$

$I_0 \sim (\Delta K)^2 \phi V_c$  пропорционален квадрату фактора контраста  $(\Delta K)^2 \phi$  для пористой структуры,  $\phi$  - объемная доля агрегата

$V_c \sim r_c^3$  - корреляционный объем агрегата

$J = (m-1)$  характеризует степень ассоциации  $m$  рассеивающих объектов

**Таблица 1. Параметры функции рассеяния**

Индукция В, Тл	$I_0$ , произ.ед.	$r_C$ , нм	$J$	$R_C$ , нм
0.001	1511 ±26	6.01 ±0.04	13.6 ±0.2	47.2 ±0.7
1.0	1241 ±26	5.73 ±0.04	12.4 ±0.2	38.5 ±0.3

**- включение сильного поля приводит к уменьшению указанных величин;**

**-  $I_0$  и  $R_C$  убывают на ~ 20 %;**

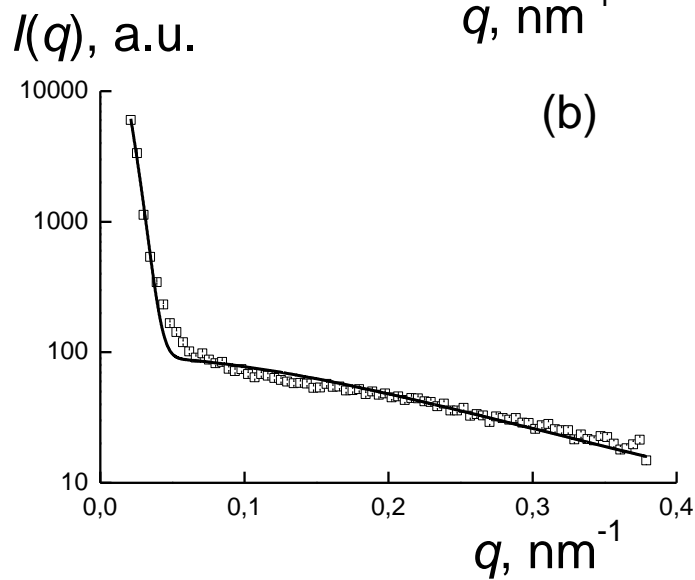
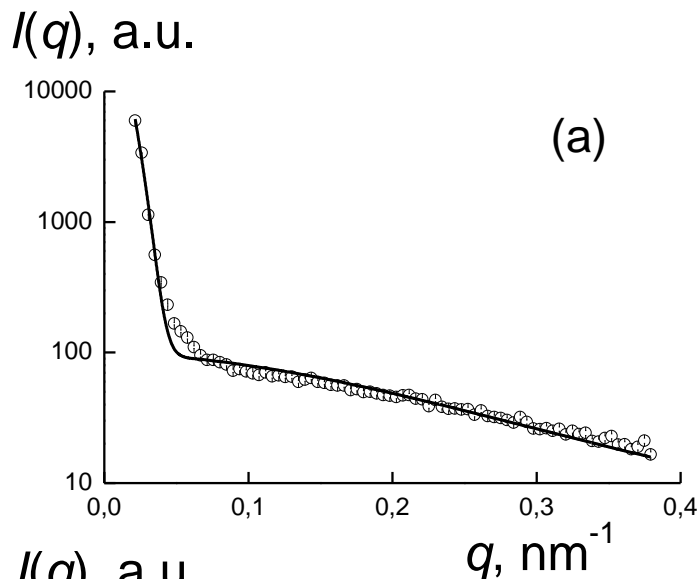
**- размер отдельной поры  $r_C$  и параметр  $J$  уменьшаются на 5 и 7 % соответственно**

**- геометрические радиусы агрегатов в структуре пиролизата:  $10 \pm 0.3$  нм и  $9.4 \pm 0.3$  нм в слабом и сильном поле соответственно;**

**- структура пиролизата - пористая матрица, образованная сферическими агрегатами с радиусом  $\approx 10$  нм;**

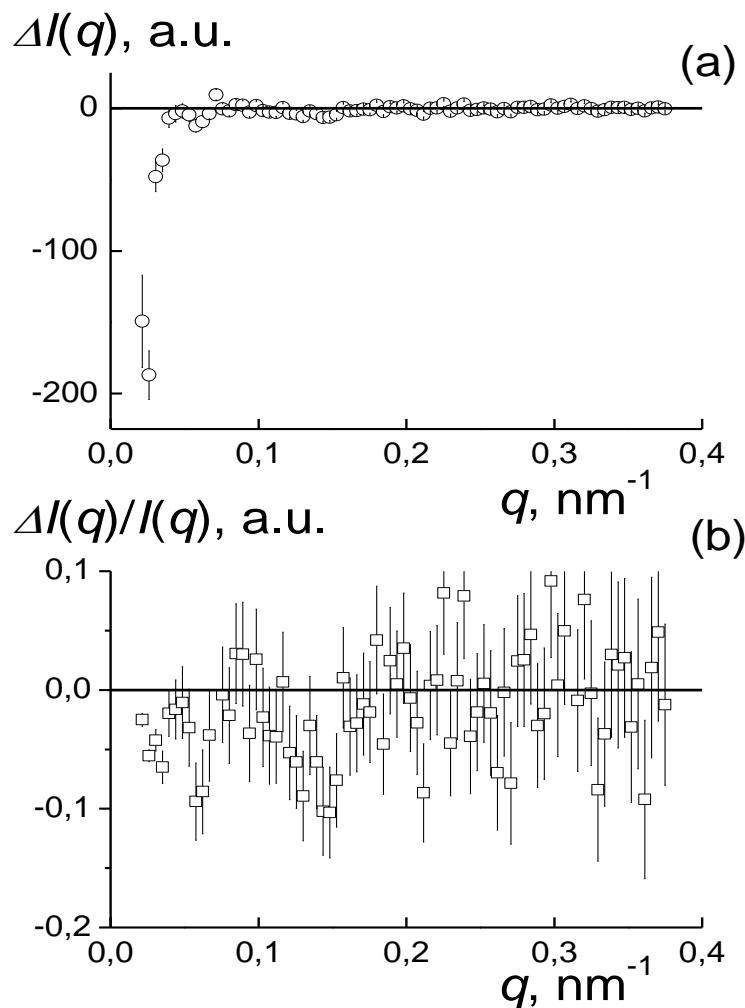
**- агрегаты ассоциированы в кластеры с радиусом корреляции 40 нм, в кластере 14 агрегатов**

**- эффект магнитного поля представляется неожиданным из-за малого содержания магнитных атомов в пористой металлоуглеродной структуре пиролизата**



**Рис. 4. Спектры интенсивностей рассеяния нейтронов  $I(q)$  на порошке фуллеренола  $\text{C}_{60}(\text{OH})_Z$  в зависимости от импульса при значениях индукции  $B_1$  и  $B_2$  (а,б)**

**Величина интенсивности растет при значении импульса меньше  $0,1 \text{ nm}^{-1}$ , что говорит о присутствии крупных структур радиусом больше  $100 \text{ nm}$**



**Рис. 5. Разности интенсивностей рассеяния  $\Delta I(q) = I(q, B_2) - I(q, B_1)$  на порошке фуллеренола  $C_{60}(OH)_2$  и относительные величины  $\Delta I(q)/I(q, B_1)$  в зависимости от импульса (a,b)**

**Включение поля с индукцией 1 Тл не возмущает картину рассеяния, разность интенсивностей в слабом и сильном полях и ее относительная величина близки к нулю**

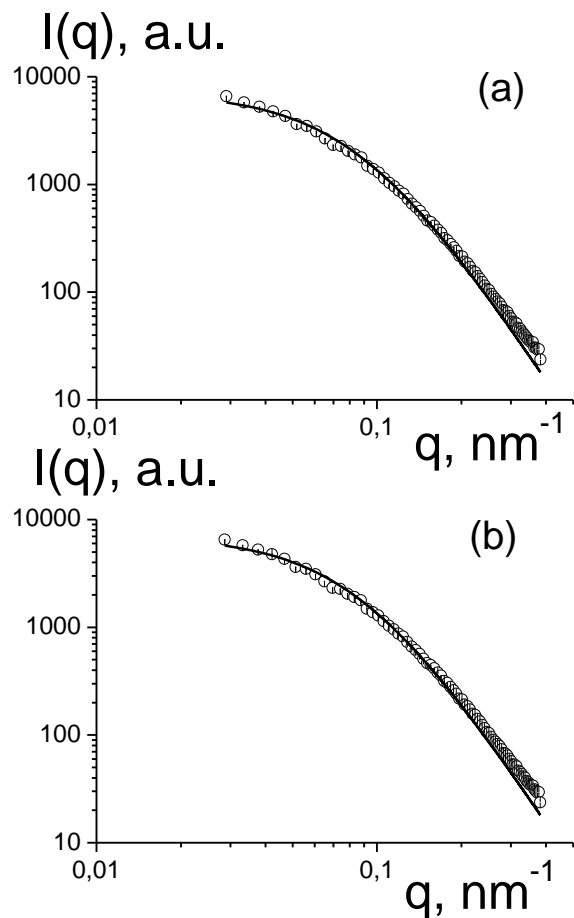
$$I(q) = I_0[1 + (qr_c)^2]^{-2} \{1 + J \cdot \exp[-(qR_G)^2/3]\}$$

↙  
характеризует глобулярные  
агрегаты с радиусом корреляции  $r_c$

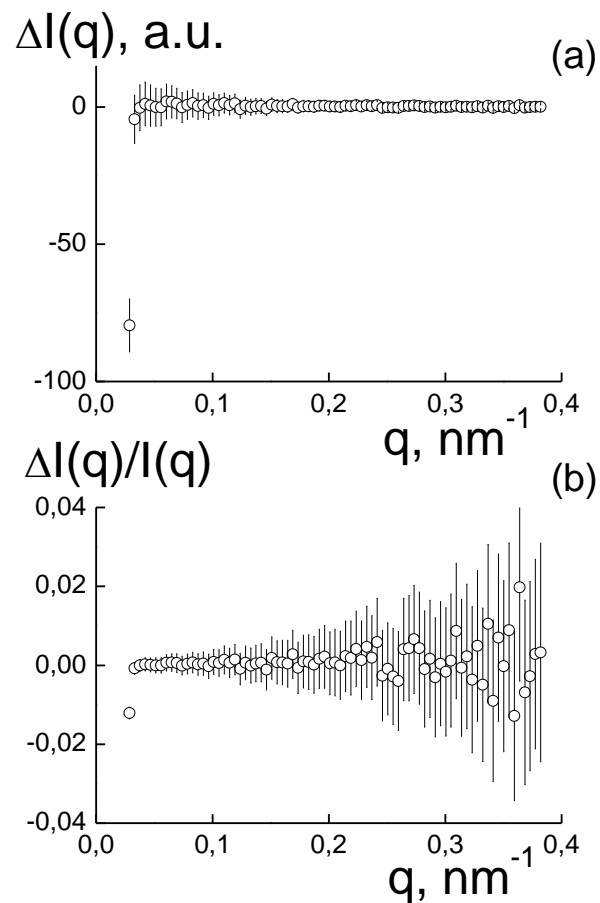
**Таблица 2. Параметры функции рассеяния**

Индукция В, Тл	$I_0$ , произ.ед.	$r_c$ , нм	$J$	$R_G$ , нм
0.001	96.9 ±0.6	3.21±0.02	287±3	99.4±0.2
1.0	93.9±0.7	3.16±0.02	293±3	100.6±0.2

**Наблюдается рассеяние от малых молекулярных образований размером  $r_c$ , собранных в крупные домены (число агрегации  $m = (J+1) \sim 300$ , радиус инерции  $R_G \sim 100$  нм)**



**Рис.6. Спектры интенсивностей рассеяния нейтронов  $I(q)$  на порошке фуллеренола  $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_Y$  в зависимости от импульса при значениях индукции  $B_1$  и  $B_2$  (a,b)**



**Рис.7. Разности интенсивностей рассеяния  $\Delta I(q) = I(q, B_2) - I(q, B_1)$  на порошке фуллеренола  $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_Y$  и относительные величины  $\Delta I(q)/I(q, B_1)$  в зависимости от импульса (a,b)**



## Функция рассеяния для эндофуллеренолов:

$$I(q) = I_0[1 + (qr_c)^2]^{-2}$$

Таблица 3. Параметры функции аппроксимации

Индукция В, Тл	$I_0$ , произ.ед.	$r_c$ , нм
0.001	7103±4	11.3±0.1
1.0	7024±4	11.3±0.1

- образуются крупные агрегаты с корреляционным радиусом  $r_c \sim 11$  нм

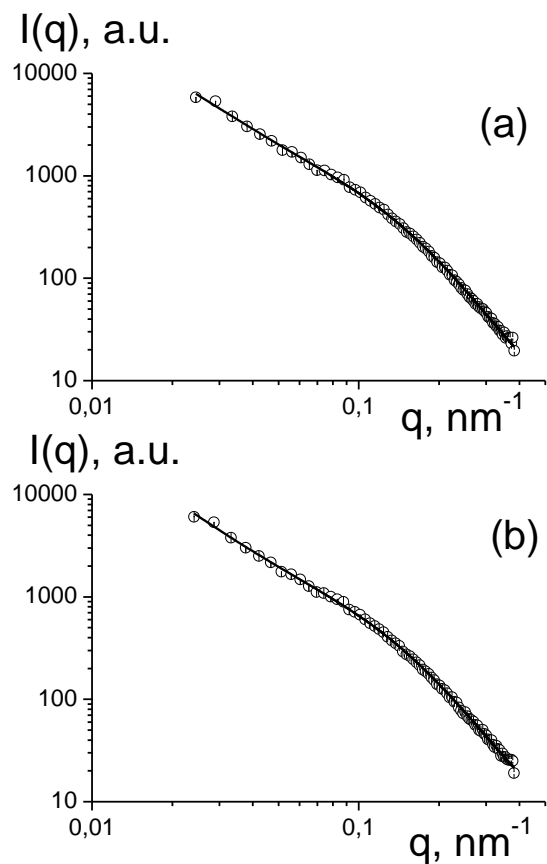
### Функция рассеяния для эндофуллеренов:

$$I(q) = I_0 [1 + (qr_c)^2]^{-2} \{1 + J/[1 + (qR_c)^2]\}$$

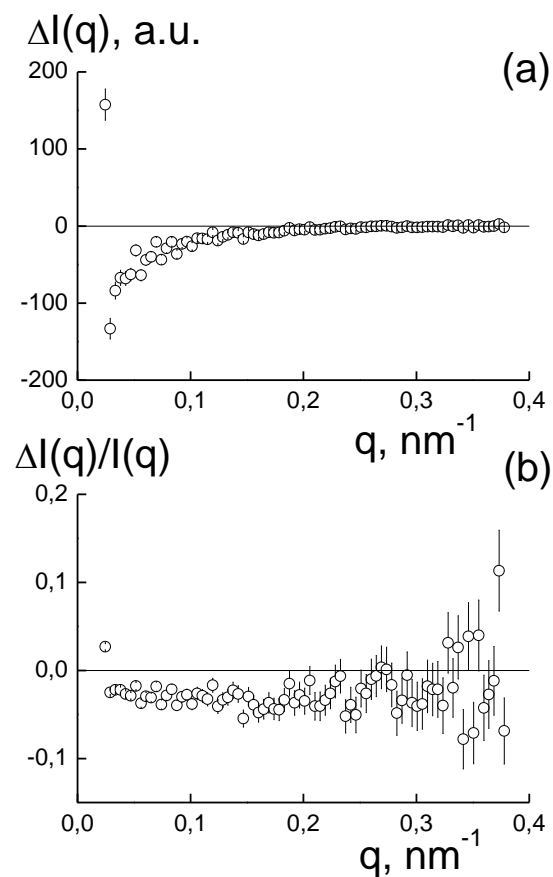
Таблица 4. Параметры функции рассеяния для эндофуллеренов с железом Fe@C<sub>60</sub>

Индукция В, Тл	$I_0$ , произ.ед.	$r_c$ , нм	$J$	$R_c$ , нм
0.001	1089±11	6.88±0.03	63.1±4.7	136.7±6.2
1.0	1080±11	6.95±0.03	171.3±36.4	230.3±26.3

- $I_0$  (рассеяние от отдельных агрегатов)  $\approx \text{const}$ ;
- при включении сильного поля радиус корреляции между агрегатами  $R_c$  увеличивается в 2 раза, степень ассоциации  $J$  - в 3 раза
- эндофуллерены демонстрируют магнитное упорядочение при поле с индукцией 1 Тл на масштабах  $\geq 200$  нм

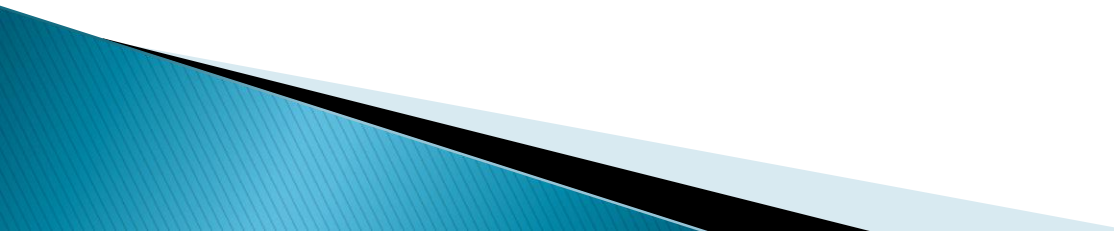


**Рис.8. Спектры интенсивностей рассеяния нейтронов  $I(q)$  на порошке  $\text{Fe@C}_{60}$  в зависимости от импульса при значениях индукции  $B_1$  и  $B_2$  (a,b)**



**Рис.9. Разности интенсивностей рассеяния  $\Delta I(q) = I(q, B_2) - I(q, B_1)$  на порошке  $\text{Fe@C}_{60}$  и относительные величины  $\Delta I(q)/I(q, B_1)$  в зависимости от импульса (a,b)**

## **Выводы**

- молекулы пиролизата и эндофуллерена проявляют магнитные свойства в сильном поле;**
  - поле не оказывает влияния на молекулы эндофуллеренола и пустого фуллеренола;**
  - установлен характер внутренней структуры всех образцов, определены радиусы агрегатов, кластеров;**
- 

***Спасибо за внимание!***

