

ОСЦИЛЛЯЦИИ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Г.С.Кринчик, Р.А.Шварцман, А.Я.Кипнис

Обнаружено осцилляционное изменение скорости гетерогенной химической реакции карбонилирования никеля в магнитном поле. Период осцилляций по полю составляет 10 – 50 э. Скорость реакции изменяется в несколько раз, эффект резко анизотропен.

В данной работе сообщаются результаты изучения зависимости скорости гетерогенной реакции карбонилирования никеля от внешнего магнитного поля. Обнаружен резко выраженный анизотропный осцилляционный характер зависимости и высказано предположение, что наблюдаемые осцилляции обусловлены квантованием электронного энергетического спектра никеля в магнитном поле.

Исследовалась реакция синтеза карбонила никеля $Ni(CO)_4$ из никеля и окиси углерода при атмосферном давлении и комнатной температуре. Реакция проводилась в термостатированном проточном реакторе на монокристаллической грани (100) с поверхностью $3,3 \text{ см}^2$, которая была предварительно подвергнута механической и электролитической полировке. Скорость реакции определялась по содержанию карбонила никеля в выходящем газе путем поглощения $Ni(CO)_4$ раствором иода в четыреххлористом углероде с последующим фотоколориметрированием раствора диметилглиоксимата никеля. Продолжительность измерения одного значения скорости (время сбора выходящего газа) составляла 3 – 5 мин, погрешность измерений не превышала $\pm 0,2 \text{ мкг/см}^2 \cdot \text{мин}$

На рис. 1, 2 приведены результаты измерения скорости реакции карбонилирования при монотонном изменении параллельного поверхности внешнего магнитного поля в окрестности 500 и 3000 э. Точки и сплошные линии соответствуют увеличению поля, крестики и пунктирные линии – уменьшению. На рис. 3 для характеристики стабильности

скорости реакции во времени приведены последовательные десятикратные измерения скорости реакции при фиксированном значении магнитного поля. На рис. 1 показана для примера последовательность дней измерений, интервалы между измерениями отдельных участков кривых на рис. 2 составляли иногда три – шесть дней.

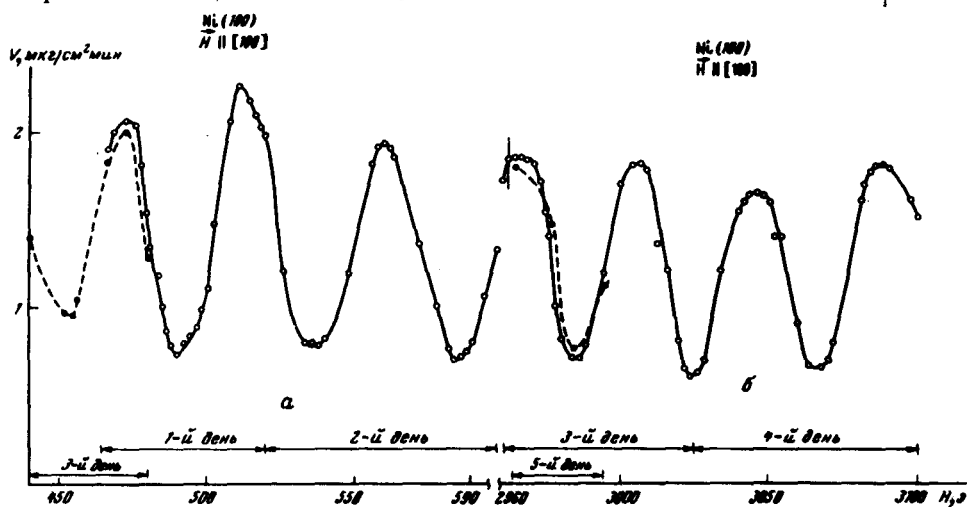


Рис. 1

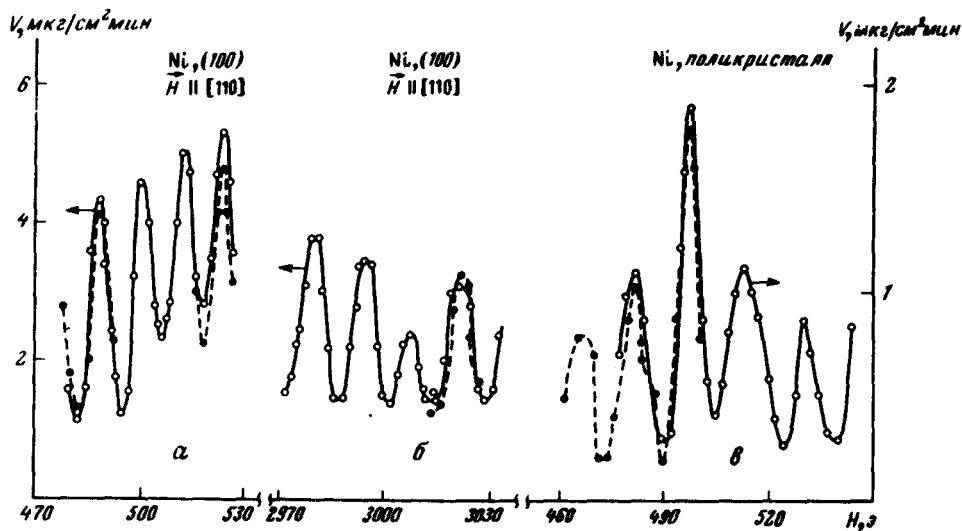


Рис. 2

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие достаточно надежные выводы. Наблюдается ярко выраженная обратимая и хорошо воспроизводимая осцилляционная зависимость скорости изучавшейся реакции от магнитного поля. Изменения скорости реакции наблюдаются в области полей, где монокристалл никеля практически намагничен до насыщения. Амплитуда изменения скорости реакции очень велика – во всех случаях v изменяется более чем в два раза, а иногда в четыре (рис. 2, а) и даже в восемь (рис. 2, с) раз. Кривые осцилляций v резко анизотропны: при наложении поля вдоль оси

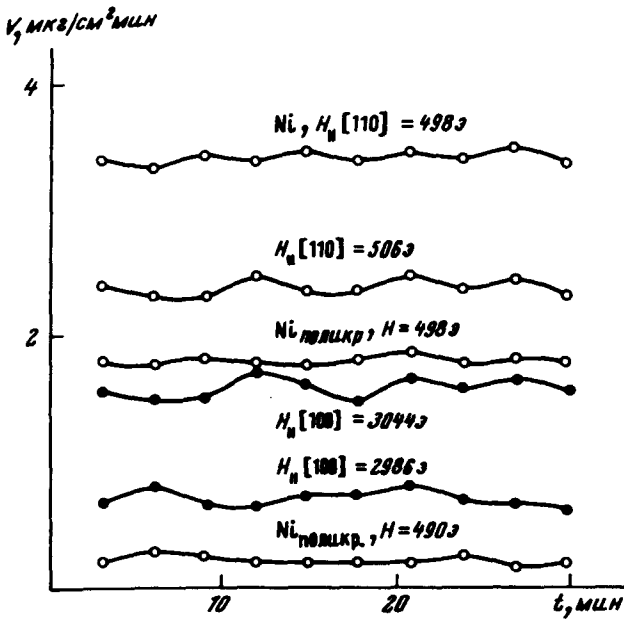


Рис. 3

[100] наблюдается "чистая" синусоидальная зависимость $\nu(H)$ с периодом порядка 40 э, а при наложении поля вдоль оси [110] появляются высокочастотные осцилляции с периодом порядка 10 – 15 э. Возможно, что имеют место "биения" (рис. 2, б, в), а также наличие двух гармоник с различной зависимостью периода от поля (рис. 2, а, б). Но для проверки этого факта необходимо провести измерения в более широком диапазоне магнитных полей. Наконец, зависимость периода осцилляций от величины магнитного поля в первом приближении отсутствует. Мы предприняли измерения частоты осцилляций в двух различных диапазонах полей 500 и 3000 э специально с целью проверки наличия периодичности по обратному полю. Даже при условии, что в ферромагнетике действующим полем является индукция $B = H + 4\pi I_s$ (для никеля $4\pi I_s \sim 6000$ эс) период осцилляций должен был увеличиться вдвое, поскольку $\Delta H \sim H^2$ при $\Delta H \ll H$. Такого увеличения периода не наблюдалось. Более того, если верить численным значениям усредненных величин (а статистика, конечно, недостаточна), то получают изменения различного знака: $\Delta H_{500 \text{ э}}^{[100]} = 44$ э, $\Delta H_{3000 \text{ э}}^{[100]} = 40,5$ э, $\Delta H_{500 \text{ э}}^{[110]} = 12$ э, $\Delta H_{3000 \text{ э}}^{[110]} = 14$ э, $\Delta H_{500 \text{ э}}^{\text{поликри}} = 16,4$ э, $\Delta H_{3000 \text{ э}}^{\text{поликри}} = 10$ э. Порядок величины периода осцилляций $\nu(H)$ по полю, а также тот факт, что осцилляции наблюдаются в области магнитного насыщения сразу же приводит к естественной попытке объяснения наблюдаемого эффекта с помощью общетеории осцилляционных квантовых эффектов. Однако здесь же появляются два основных возражения, а именно, упомянутое отсутствие периодичности по обратному полю, а также тот факт, что осцилляции наблюдаются при комнатной температуре, а обычный путь объяснения осцилляций периодическим прохождением уровней Ландау через границу Ферми не допускает возможности наблюдения квантовых осцилляций при столь высокой температуре и таких относительно малых магнитных полях. В связи с этим мы обращаем внимание на следующую при-

дипиальную возможность объяснения наблюдавшегося эффекта осцилляций. При построении общей теории квантования электронного энергетического спектра металла было выяснено [1], что вблизи некоторых особых траекторий, например, траекторий с самопересечением происходит весьма своеобразное квантование. Уровни перестают быть эквидистантными, из чего следовала периодичность "обычных" осцилляций по обратному полю, и расстояния между ними осциллируют с полем. Замечено также, что поскольку "новые" квантовые осцилляции обусловлены осцилляциями самого энергетического спектра, а не прохождением уровней Ландау через границу Ферми, они могут иметь место при довольно высоких температурах.

Таким образом, остается предположить, что скорость химической реакции зависит от наличия или отсутствия квантованного уровня вблизи особой точки или траектории, что определяет наличие или отсутствие канала, по которому идет химическая реакция. Кандидатами на роль этих особых точек могут служить точки L , в которых вблизи уровня Ферми имеются зоны с гиперболическими особенностями и, следовательно, самопересекающаяся изоэнергетическая коническая поверхность, а также имеются точки пересечения подзон разного знака спина, снятие вырождения в которых определяется ориентацией вектора намагниченности относительно кристаллографических осей [2]. Это предположение привлекательно потому, что можно усмотреть качественное соответствие между числом эквивалентных L -точек и характером наблюдавшихся осцилляций. При ориентации поля вдоль оси [100] все L -точки эквивалентны и это соответствует наиболее простому виду осцилляций, а при ориентации поля вдоль оси [110] происходит разбиение L -точек на две группы, что соответствует наличию низкочастотных и высокочастотных осцилляционных гармоник.

Преимущество рассмотренного объяснения состоит также и в том, что современное знание зонной структуры никеля позволяет провести количественные расчеты квантования спектра в окрестности той или иной особой точки и сравнить теорию с экспериментом. Другие возможные пути объяснения: в первую очередь образование за счет хемосорбции СО на поверхности Ni — поверхностного электронного газа, который по особому квантуется магнитным полем, а также возможное участие спиновых волн в химической реакции и учет косвенного обменного взаимодействия между хемосорбированными молекулами не обладают указанным преимуществом ввиду их слабой изученности.

В заключение можно сказать, что по всей вероятности обнаруженные осцилляции вызваны изменением электронного энергетического спектра никеля в магнитном поле и поэтому изучение этих осцилляций открывает возможность изучения электронного энергетического спектра металлов и сплавов при комнатной температуре. Но еще перспективнее на наш взгляд обратная задача, а именно, если будет установлено, какие именно изменения электронного спектра обуславливают осцилляции скорости, то это явится прямым путем выяснения электронного механизма химической реакции. Заметим также, что нет никаких оснований считать изучавшуюся нами реакцию уникальной в смысле ее электронного механизма, поэтому следует предпринять поиск аналогичных осцилляционных эффектов как для других типов реакций,

так и для других в том числе и неферромагнитных металлов, сплавов и полупроводников.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
15 января 1974 г.

Литература

- [1] И.М.Лифшиц, М.Я.Азбель, М.И.Каганов. Электронная теория металлов. М., изд. Наука, 1971, ч. I § 7; М.Я.Азбель, ЖЭТФ, 46, 929, 1964.
[2] Г.С.Кринчик, Е.А.Ганьшина. ЖЭТФ, 65, 1970, 1973.
-