

ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия, при вращении под магическим углом

© А.Г. Горчаков*, П.С. Седых**, Е.В. Чарная*,***, С.В. Барышников****, Cheng Tien***, D. Michel**

* Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

** Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig, Leipzig, Germany

*** Department of Physics, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

**** Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 3 февраля 2009 г.)

Представлены результаты исследований нитрита натрия NaNO_2 , внедренного в мезопористые матрицы MCM-41 с размером пор 20, 26 и 37 Å, методом ЯМР ^{23}Na при вращении под магическим углом. Показано, что структура кристаллической части нитрита в ограниченной геометрии сходна со структурой объемного NaNO_2 . Получены прямые доказательства размытого плавления нитрита натрия в порах. Сигнал ЯМР от расплавленной фазы нитрита натрия в порах наблюдался при температурах, близких к окончанию плавления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, DFG (Германия) и NSC (Тайвань).

PACS: 76.60.-k, 77.84.Bw, 61.46.Hk, 64.70.D-

1. Введение

В настоящее время большой интерес вызывают исследования наноструктурированных композиционных материалов, к которым, в частности, относятся нанопористые материалы с введенными в поры полупроводниковыми, металлическими и диэлектрическими частицами. На структуру и физические свойства малых частиц оказывают влияние размерные эффекты, связанные с размерами и геометрией сетки пор. Кроме того, существенную роль играют степень заполнения пористой матрицы, взаимодействие частиц со стенками матрицы и связь частиц между собой. В совокупности эти факторы приводят к тому, что характеристики частиц в ограниченной геометрии могут значительно отличаться от характеристик как соответствующих объемных материалов, так и изолированных малых частиц.

Сегнетоэлектрические свойства частиц, введенных в нанопористые матрицы, изучены сравнительно мало. Наибольшее количество публикаций посвящено исследованиям малых частиц нитрита натрия NaNO_2 в порах синтетических опалов, пористых стекол и молекулярных решеток MCM-41 и SBA-15 [1–10]. В [1] был обнаружен гигантский рост диэлектрической проницаемости в нанопористых матрицах, заполненных NaNO_2 , в области сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном нитрите натрия. Метод дифракции нейтронов был использован для изучения NaNO_2 в пористом стекле в работе [2], в которой был обнаружен эффект аномального увеличения амплитуды колебаний натрия при температурах, превышающих температуры структурных

фазовых переходов в объемном NaNO_2 . Результаты измерений спиновой релаксации ^{23}Na методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в работе [3] были интерпретированы авторами как следствие постепенного размягчения кристаллической решетки нитрита натрия, введенного в пористое стекло. Состояние предплавления было приписано авторами [3] всему количеству NaNO_2 в порах, что соответствовало отсутствию сегнетоэлектрического фазового перехода для NaNO_2 в ограниченной геометрии. В то же время в [4,5] сообщалось о наблюдении методом ЯМР пика спин-решеточной релаксации, сопутствующего сегнетоэлектрическому фазовому переходу, для NaNO_2 в пористом стекле и молекулярных решетках. Авторы [4,5] предположили сосуществование в условиях ограниченной геометрии двух различных фаз нитрита натрия — кристаллического состояния и расплава. При этом нанокристаллическая фаза проявляет свойства, близкие к свойствам объемного нитрита натрия, включая сегнетоэлектрический фазовый переход. Наличие расплавленной фазы объясняет высокую электропроводность композитов, а также аномальное возрастание эффективной диэлектрической проницаемости образцов в целом. Диэлектрические исследования нанокompозитов с нитритом натрия представлены в [5–8]. В работе [9] предложено использовать заполнение пор нитритом натрия для изменения оптических характеристик фотонных кристаллов.

В настоящей работе приводятся результаты исследований наноструктурированного NaNO_2 , введенного в мезопористые решетки MCM-41, методом ЯМР в условиях вращения под магическим углом (MASNMR).

Полученные данные подтверждают предложенную в [4,5] модель размытого плавления нитрита натрия в порах, при котором часть NaNO_2 находится в расплавленном состоянии с высокой ионной подвижностью, а другая часть с жесткой кристаллической решеткой обладает структурой, близкой к структуре объемного нитрита натрия.

2. Эксперимент

В качестве матриц использовались молекулярные силикатные решетки МСМ-41. Эти мезопористые материалы имеют гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок около 0.6–0.8 nm и калиброванным размером каналов-пор. Стенки пор МСМ-41 аморфны, но на больших масштабах молекулярные решетки обладают дальним порядком, проявляющимся в наличии в спектрах дифракции рентгеновских лучей до 6–8 узких рефлексов в области брэгговских углов, меньших 8° . Молекулярные решетки МСМ-41 стабильны при нагревании по крайней мере до 600°C . Параметры исследованных в настоящей работе пористых матриц приведены в таблице.

Параметры молекулярных решеток МСМ-41, используемых в работе: d — размер пор, S — удельная поверхность каналов, V — удельный объем каналов

Номер образца	Матрица	$d, \text{\AA}$	$S, \text{m}^2/\text{g}$	$V, \text{cm}^3/\text{g}$
1	МВМ-41 (С-16)	37	988	0.90
2	МВМ-41 (С-14)	26.1	1150	0.81
3	МВМ-41 (С-12)	20.3	660	0.57

Внедрение NaNO_2 в поры проводилось из водного раствора. Сегнетоэлектрик растворялся в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. Порошок мезопористого вещества засыпался в раствор так, чтобы весь раствор проник в поры, после чего смесь высушивалась. Из заполненного порошка при давлении $6000\text{--}7000 \text{ kg/cm}^2$ прессовались образцы в виде таблеток диаметром 8–9 mm. В спектрах порошковой дифракции рентгеновских лучей от приготовленных таким образом образцов имелись только очень слабые узкие линии, соответствующие объемному NaNO_2 . Малая интенсивность узких линий означала, что количество объемного нитрита натрия не превышало 1 mol.% от общего количества NaNO_2 в образце и не могло сказаться на результатах измерений.

Измерения спектров ЯМР при вращении под магическим углом ядер ^{23}Na для NaNO_2 в порах проводились на импульсном спектрометре Avance400 фирмы Bruker. Ларморовская частота прецессии составляла 105.8 MHz в поле 9.4 Т. Положение линий ЯМР определялось относительно положения линии ^{23}Na в 1 М водном

растворе NaCl при 298 К. Перед измерениями наноконпозиты с нитритом натрия прогревались в течение суток при 400 К для удаления адсорбированной воды и затем помещались в ротор. В диапазонах температур 215–380 и 298–520 К частота вращения ротора составляла 12 и 3 kHz при температурной стабилизации 0.5 и 2 К соответственно. Для сравнения в качестве объемного образца был также исследован порошок NaNO_2 .

Основные измерения проводились в режиме нагрева, что связано с большой длительностью эксперимента. После достижения максимальной в каждом цикле измерений температуры образцы охлаждались до комнатной температуры. Для второго температурного цикла были сделаны отдельные измерения в процессе охлаждения.

3. Результаты

Спектр ЯМР ^{23}Na (спин $I = 3/2$) в условиях вращения под магическим углом со скоростью 12 kHz для объемного нитрита натрия полностью соответствовал полученным ранее динамическим спектрам [11]. Он состоял из центральной полосы, обусловленной переходом $1/2 \leftrightarrow -1/2$, и набора боковых полос значительно меньшей интенсивности. Центральная часть спектра для объемного образца при комнатной температуре показана на рис. 1 (кривая 1). Центральная полоса уширена квадрупольными взаимодействиями второго порядка. Аппроксимируя ее форму теоретической зависимостью с помощью программы Dmfit [12], можно найти значение квадрупольной константы $C_q = 1.13 \text{ MHz}$, совпадающее с литературными данными [11]. Результаты расчетов квадрупольной константы для порошка NaNO_2 в пределах температурного диапазона 215–380 К представлены на рис. 2. Температурная зависимость C_q также коррелирует с температурными данными [11]. Для частоты вращения 3 kHz уширяющие взаимодействия подавляются недостаточно, и поэтому провести расчет C_q не представляется возможным.

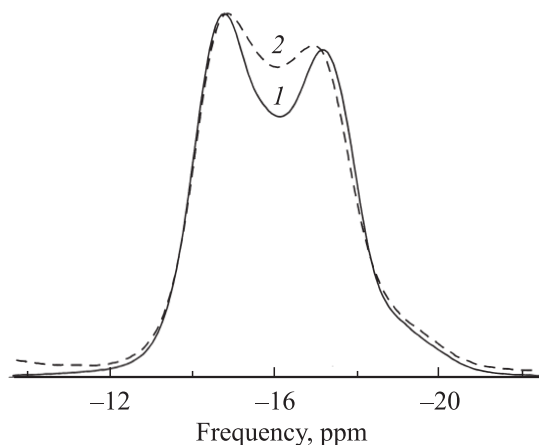


Рис. 1. Центральная полоса спектра ЯМР ^{23}Na при вращении под магическим углом при комнатной температуре для порошка нитрита натрия (1) и нитрита натрия в образце № 3 (2).

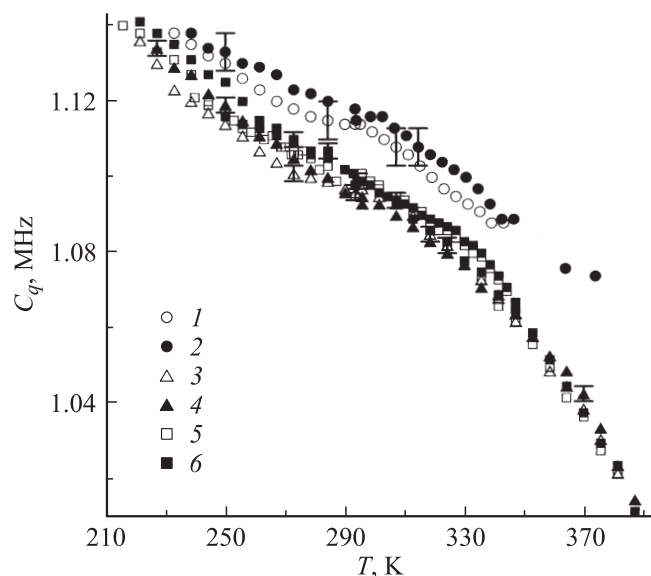


Рис. 2. Температурные зависимости квадрупольной константы C_q для объемного нитрита натрия (1, 2) и нитрита натрия в образцах № 2 (3, 4) и 3 (5, 6). 1, 3, 5 — охлаждение, 2, 4, 6 — нагрев. Погрешности указаны для отдельных экспериментальных точек.

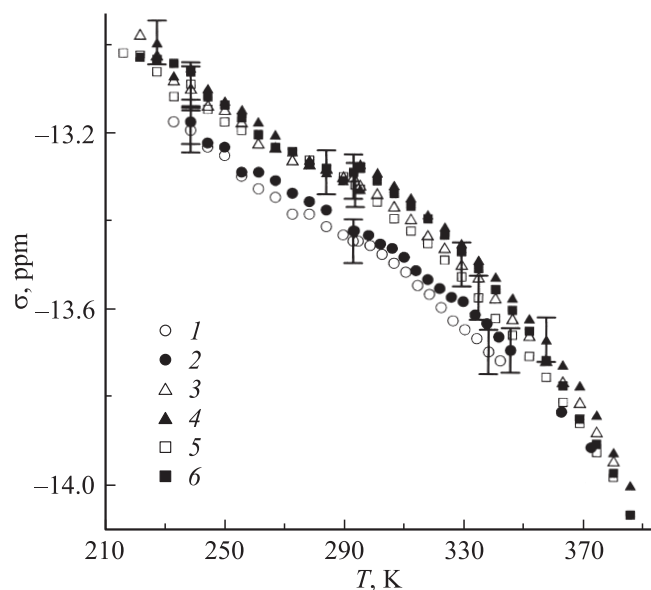


Рис. 3. Температурные зависимости изотропного сдвига σ для объемного нитрита натрия (1, 2) и нитрита натрия в образцах № 2 (3, 4) и 3 (5, 6). 1, 3, 5 — охлаждение, 2, 4, 6 — нагрев. Погрешности указаны для отдельных экспериментальных точек.

Спектры для нитрита натрия в порах молекулярных сит имеют вид, аналогичный спектрам порошка. На рис. 1 (кривая 2) в качестве примера приведена центральная часть спектра для образца № 3 при комнатной температуре. Рассчитанные по ЯМР-измерениям

квадрупольные константы для образцов № 2 и 3 при разных температурах приведены на рис. 2. Видно, что квадрупольные константы для нитрита натрия в ограниченной геометрии несколько меньше, чем для объемного NaNO_2 . При этом общий ход температурной зависимости квадрупольной константы для нитрита натрия в порах близок к соответствующей зависимости для объемного вещества.

При аппроксимации формы центральной полосы определялась также величина изотропного сдвига резонансной линии, в основном обусловленная вкладом химического сдвига. Температурные зависимости изотропного сдвига для объемного нитрита натрия и наночастиц в порах для образцов № 2 и 3 приведены на рис. 3. Видно, что в пределах экспериментальной погрешности рассчитанные значения изотропного сдвига практически совпадали для всех исследованных образцов во всем температурном интервале.

При температурах, близких к верхнему пределу температурного диапазона (520 К), вид спектра ЯМР в условиях вращения под магическим углом изменялся. В спектре появлялась дополнительная центральная полоса, отсутствовавшая при более низких температурах. Пример для образца № 1 при температуре 517 К приведен на рис. 4.

Нами также измерялась интегральная интенсивность основной центральной полосы спектра при различных температурах вплоть до 520 К. В тех случаях, когда (как на рис. 4) на нее накладывалась дополнительная линия, интенсивность центральной полосы выделялась из суммарной интенсивности. Для порошка нитрита натрия изменение интенсивности с температурой с хорошей точностью подчинялось закону Кюри, т. е. интенсивность уменьшалась при нагревании обратно пропорционально температуре. Такая закономерность следует из температурной зависимости разности заселенностей зеемановских уровней, определяемой болцмановским фактором в высокотемпературном приближении. Для наночастиц

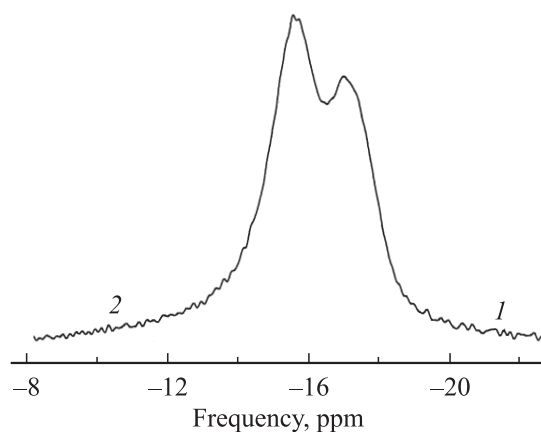


Рис. 4. Центральная часть спектра для образца № 1 при $T = 517$ К. 1 — кристаллический нитрит натрия в порах, 2 — расплав.

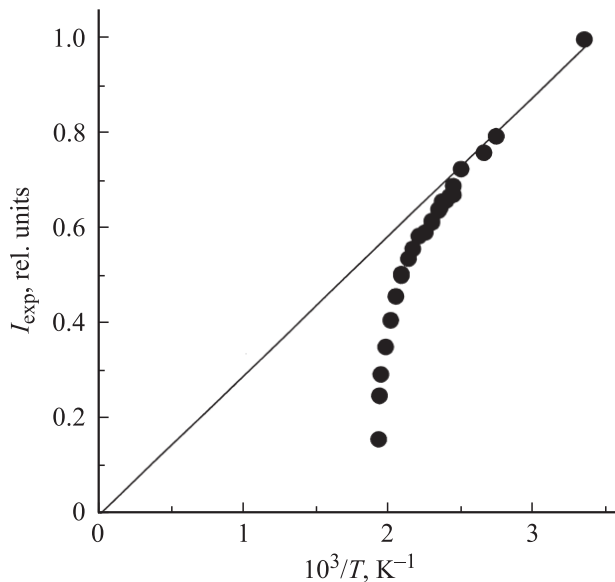


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности центральной полосы спектра I_{exp} , соответствующей кристаллической фазе нитрита натрия, от обратной температуры для образца № 1. Прямая показывает линейную зависимость, отвечающую закону Кюри.

нитрита натрия в порах измерение интенсивности с температурой заметно отклонялось от обратно пропорциональной зависимости в области температур выше комнатной, как видно из рис. 5 для образца № 1.

4. Обсуждение

Как следует из рис. 1–3, для порошка нитрита натрия и NaNO_2 в порах спектры ЯМР в условиях вращения под магическим углом и рассчитанные по этим спектрам характеристики ЯМР — квадрупольная константа и изотропный сдвиг — незначительно различаются в широком температурном диапазоне. Это свидетельствует о структурной близости объемного вещества и кристаллической фазы нитрита натрия в ограниченной геометрии. Слабо выраженный размерный эффект, наблюдавшийся для константы C_q (рис. 2), возможно, связан с некоторым снижением температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, о котором сообщалось, например, в [4,5].

С другой стороны, отклонение температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала ЯМР для наноконкомпозитов с нитритом натрия от закона Кюри может быть обусловлено только изменением общего количества кристаллической фазы нитрита натрия в порах. Для более наглядного отображения этого изменения на рис. 6 представлены зависимости интегральной интенсивности центральной полосы спектров ^{23}Na от температуры для образцов № 1 и 3, в которых значения интенсивностей скорректированы на закон Кюри с помощью очевидного соотношения $I_{\text{rel}}(T) = I_{\text{exp}}(T)T/T_R$.

Здесь $I_{\text{rel}}(T)$ и $I_{\text{exp}}(T)$ — скорректированные и экспериментальные значения интенсивностей соответственно, T_R — комнатная температура. Интенсивность I_{rel} , таким образом, прямо пропорциональна количеству кристаллической фазы нитрита натрия в порах. Как видно из рис. 6, количество кристаллической фазы постепенно уменьшается при нагревании наноконпозиционных образцов. Для образца № 1 уменьшение становится заметным выше 420 К, для образца № 3 уменьшение количества кристаллической фазы наблюдается начиная с комнатной температуры. При охлаждении количество кристаллической фазы увеличивается с некоторым температурным сдвигом.

Уменьшение количества кристаллической фазы нитрита натрия в исследованных наноконкомпозитах при повышении температуры обусловлено размытым плавлением нитрита натрия в порах. Как следует из полученных результатов, малые частицы нитрита натрия полностью плавятся при температурах существенно ниже точки плавления объемного NaNO_2 . Понижение температуры плавления наблюдалось для многих веществ в ограниченной геометрии и может быть связано с размерным термодинамическим эффектом, обусловленным возрастающей ролью поверхностной энергии для малых частиц (см., например, [13–15] ссылки в этих работах). Значительное размытие процесса плавления нитрита натрия в порах молекулярных решеток может быть интерпретировано в рамках размерного термодинамического эффекта как результат разброса размеров наночастиц, образовавшихся в матрицах при приготовлении образцов. В этом случае частицы меньшего размера плавятся при более низких температурах по сравнению с больши-

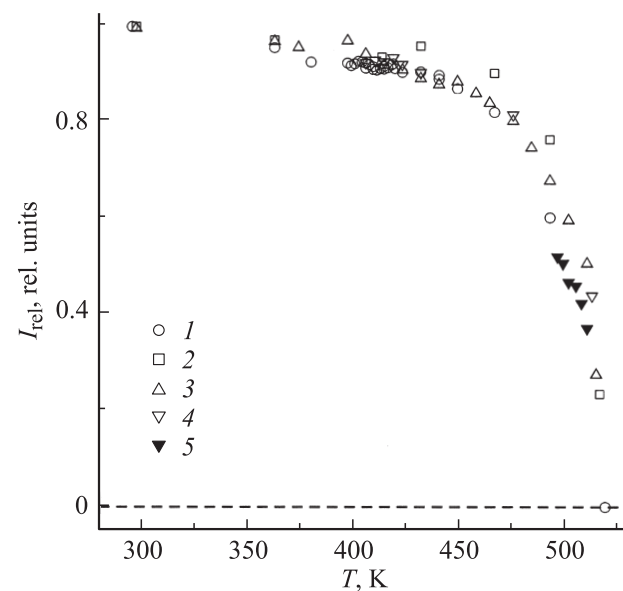


Рис. 6. Температурная зависимость скорректированной интенсивности центральной полосы спектра I_{rel} , соответствующей кристаллической фазе нитрита натрия, для образца № 3 после нагрева (1) и образца № 1 при трех различных нагревах (2–4) и охлаждении после второго нагрева (5).

ми частицами, поскольку сдвиг температуры плавления, согласно имеющимся теоретическим представлениям, приблизительно обратно пропорционален размеру (см. ссылки в [13–15]). Определенную роль в размытии плавления может играть и образование жидкого слоя на поверхности твердых частиц при нагреве [15]. Отметим, что температурный сдвиг между интенсивностями сигнала ЯМР при нагреве и охлаждении (рис. 6) является проявлением гистерезиса при плавлении и кристаллизации [13–15].

Данные, представленные на рис. 6, являются прямым доказательством предположения, выдвинутого в [4,5], о сосуществовании для нанокмполитов с нитридом натрия в широком температурном диапазоне двух фаз — кристаллической и расплава. Это предположение позднее было подтверждено акустическими исследованиями [16]. Часть нитрита натрия, которая находится в расплавленном состоянии, не вносит вклад в сигнал ЯМР при вращении под магическим углом вплоть до температур, близких к области окончания плавления, поскольку представляет собой вязкую жидкость с временем корреляции τ , большим или порядка обратной ларморовской частоты ω_0 (температурная зависимость времени релаксации была рассчитана в [4] по данным для времени спин-решеточной релаксации ядер натрия). Только при достаточно высоких температурах, при которых выполняется условие $\omega_0\tau \ll 1$, линия ЯМР от расплава сужается достаточно для того, чтобы отчетливо проявляться в спектре. На рис. 4 расплаву нитрита натрия в порах соответствует левая (высокочастотная) компонента в центральной части спектра.

Таким образом, представленные в настоящей работе результаты исследований нитрита натрия в порах молекулярных решеток МСМ-41 методом ЯМР ^{23}Na при вращении под магическим углом являются прямым доказательством того, что кристаллическая фаза нитрита натрия в ограниченной геометрии имеет структуру, сходную со структурой объемного NaNO_2 , и претерпевает процесс размытого плавления, заканчивающегося при температуре около 520 К, значительно ниже точки плавления объемного нитрита натрия.

Список литературы

- [1] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovov. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, L 203 (1996).
- [2] A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Nabezhnov, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175 503 (2002).
- [3] S.V. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin, A.A. Nabezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc. *Phys. Rev. B* **70**, 132 102 (2004).
- [4] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. *Phys. Rev. B* **72**, 104 105 (2005).
- [5] C. Tien, E.V. Чарная, С.В. Барышников, М.К. Lee, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. *ФТТ* **46**, 2224 (2004).
- [6] Z. Kutnjak, B. Vodopivec, R. Blinc, A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. *J. Chem. Phys.* **123**, 084 708 (2005).
- [7] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, С. Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. *ФТТ* **49**, 751 (2007).
- [8] S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann. *Ferroelectrics* **363**, 177 (2008).
- [9] T.V. Murzina, F.Y. Sychev, I.A. Kolmychek, O.A. Aktsiperov. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161 120 (2007).
- [10] E. Rysiakewicz-Pasek, R. Poprawski, J. Polanska, A. Urbanowicz, A. Sieradzki. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4309 (2006).
- [11] J.K. Jung, O.H. Han, S.H. Chon. *Solid State Commun.* **110**, 547 (1999).
- [12] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson. *Magn. Res. Chem.* **40**, 70 (2002).
- [13] H.K. Christenson. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, R 95 (2001).
- [14] E.L. Nagaev. *Phys. Rep.* **222**, 199 (1992).
- [15] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **75**, 144 101 (2007).
- [16] С.В. Барышников, Б.Ф. Борисов, А.В. Гартвик, А.Г. Горчаков, Е.В. Чарная, В. Бельман, Д. Михель. *Акуст. журн.* **55**, 32 (2009).