

## ЯМР-исследования наночастиц металлического натрия в пористом стекле

© А.В. Усков<sup>1</sup>, Д.Ю. Нефедов<sup>1</sup>, Е.В. Чарная<sup>1</sup>, Е.В. Шевченко<sup>1</sup>, J. Haase<sup>2</sup>,  
D. Michel<sup>2</sup>, Ю.А. Кумзеров<sup>3</sup>, А.В. Фокин<sup>3</sup>, А.С. Бугаев<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Faculty of Physics and Geophysics, Leipzig University,  
Leipzig, Germany

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Московский физико-технический институт (Государственный университет),  
Долгопрудный, Россия

E-mail: yskov@yandex.ru, charnaya@live.com

(Поступила в Редакцию 2 декабря 2015 г.)

Проведены исследования наночастиц натрия, введенных в пористое стекло, методом ЯМР. Измерения проводились на импульсных спектрометрах в полях 9.4 и 17.6 Т в широком температурном интервале. Обнаружены изменения величины и температурной зависимости сдвига Найта <sup>23</sup>Na по сравнению с характерными для объемного натрия. В интервале от 240 до 100 К наблюдалась дополнительная компонента линии ЯМР, сдвинутая в сторону высоких частот. Исследования теплоемкости выявили значительное понижение температур плавления и кристаллизации натрия в условиях наноконфайнмента, которые не сопровождались резкими изменениями сдвига Найта.

Исследование поддержано DFG (Германия) и РФФИ (гранты (№ 13-07-00157 и 14-52-12-10)).

Порометрия пористых стекол и измерения теплоемкости производились на оборудовании Ресурсного центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники СПбГУ.

### 1. Введение

При наноструктурировании металлов многие их физические свойства существенно изменяются под влиянием размерных эффектов как квантовой, так и классической природы. Квантовые размерные эффекты, обусловленные в первую очередь дискретизацией электронных уровней, приводят, в частности, к различию низкотемпературной электронной восприимчивости для металлических кластеров с четным и нечетным числом электронов проводимости [1]. Среди выявленных к настоящему времени классических размерных эффектов можно назвать смещение температур плавления и кристаллизации, структурные особенности малых металлических частиц, замедление атомной диффузии в жидких наночастицах и тонких пленках, изменение электронной восприимчивости и сдвига Найта линии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в твердых и жидких металлических частицах [2–5].

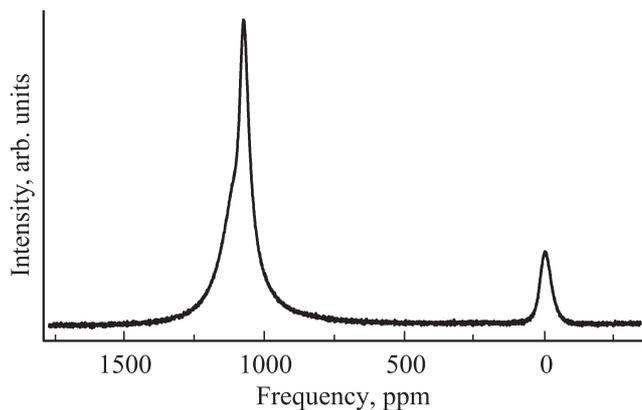
Металлические наноструктуры могут быть получены путем введения металлов в нанопористые матрицы, такие как пористые стекла и опалы. В матрице образуется сетка металлических частиц, размер которых определяется геометрией пор. Условия наноконфайнмента позволяют изучать различные размерные эффекты, которые, однако, могут отличаться от размерных эффектов в изолированных металлических частицах из-за взаимодействий между частицами и возможного влияния матрицы.

В настоящей работе представлены результаты исследований малых металлических частиц натрия, введенных в пористое стекло, методом ЯМР.

### 2. Образцы и эксперимент

Пористое стекло было получено из двухфазного натрий-боросиликатного стекла с помощью выщелачивания. Средний размер пор, найденный методом ртутной порометрии, равнялся 3.5 нм. В то же время диаметр пор по данным азотной адсорбционной порометрии составлял 4.5 нм. Натрий вводился в поры в расплавленном состоянии при температуре 400 К под высоким давлением. Из заполненного стекла вырезались образцы для измерений размером 3 × 3 × 8 мм. Поскольку натрий может взаимодействовать как с кислородом, находящимся в воздухе, так и с атмосферной влагой, между измерениями образцы хранились в масле, а во время измерения упаковывались во фторопластовую ленту, пропитанную маслом. Тем не менее поверхность образцов покрывалась налетом окиси натрия.

ЯМР-измерения проводились на импульсных спектрометрах Avance 750 и Avance 400 фирмы Bruker в магнитных полях 17.6 и 9.4 Т соответственно. Линия ЯМР <sup>23</sup>Na получалась Фурье-преобразованием сигнала свободной прецессии после 90-градусного импульса. Положение резонансных линий определялось относительно резонансной частоты <sup>23</sup>Na в монокристалле NaCl, как и в



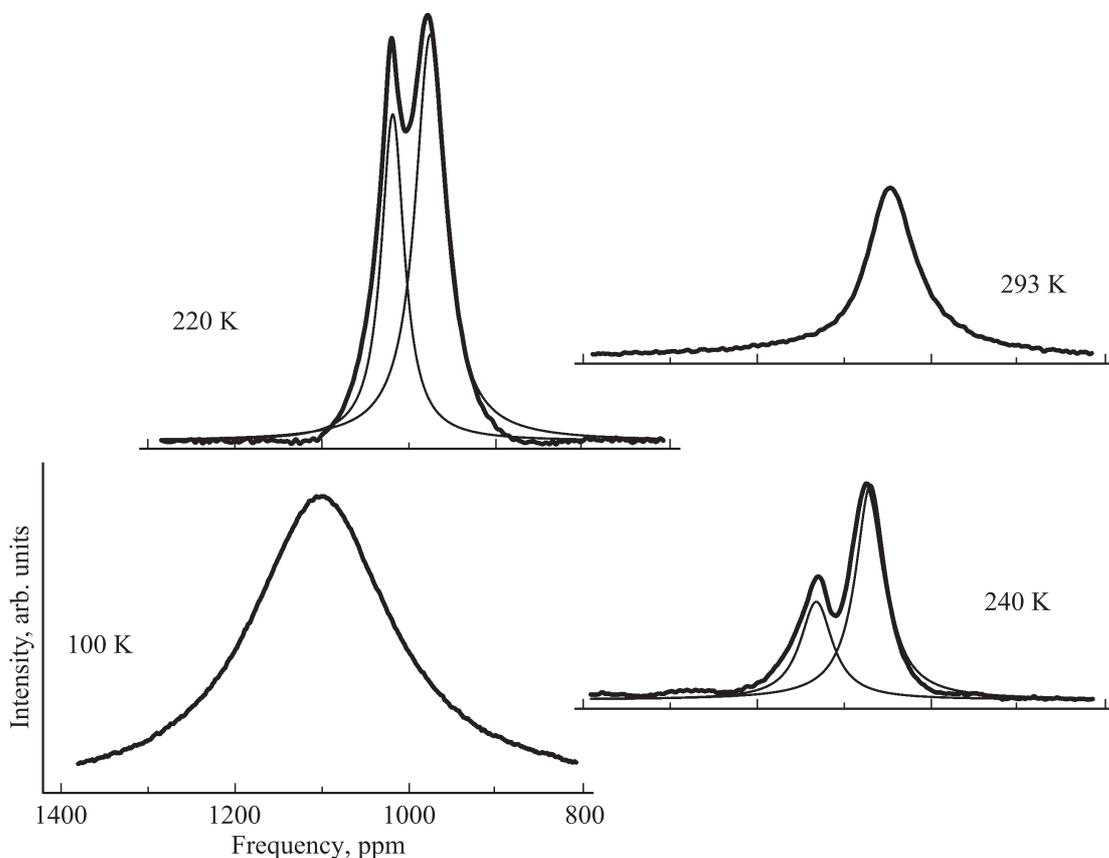
**Рис. 1.** Спектр  $^{23}\text{Na}$  для наночастиц натрия в пористом стекле при 190 К, полученный в поле 17.6 Т.

работах по исследованию ЯМР в объемном натрии [6,7]. Измерения проводились в диапазоне температур от 80 до 330 К и от 100 до 385 К для спектрометров Avance 400 и Avance 750 соответственно. Температура изменялась со скоростью не более 2 К/min. Перед каждым измерением образец выдерживался при постоянной температуре не менее 10 min. Измерения проводились как при нагреве, так и при охлаждении образцов.

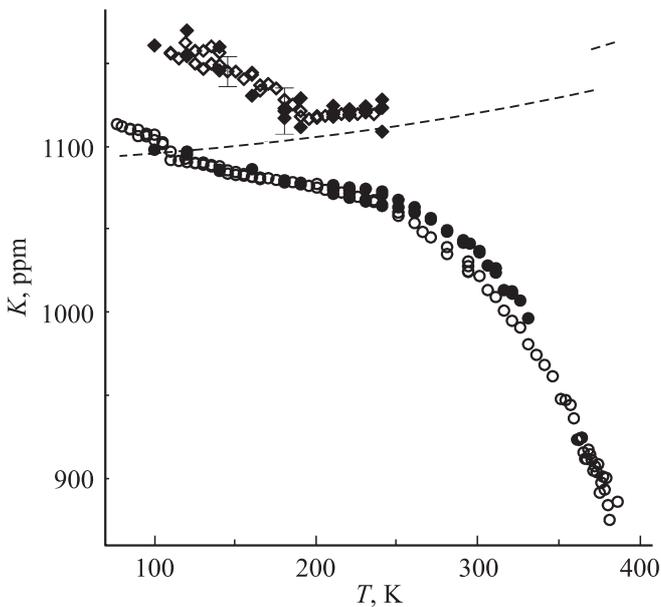
### 3. Экспериментальные результаты

На ЯМР-спектрах, полученных при различных температурах, присутствовали линии, соответствующие металлическому натрию (со сдвигом резонансной частоты, близким к сдвигу Найта в объемном натрии; сдвиг Найта в объемном натрии при комнатной температуре равен 1120 ppm [8]) и катионам натрия (сдвиг порядка 20 ppm относительно положения хлорида натрия). На рис. 1 в качестве примера показан спектр  $^{23}\text{Na}$  в исследованном нанокompозите при 190 К. Наличие катионов натрия может быть связано с оксидом на поверхности образца, а также с взаимодействием натрия с матрицей, как наблюдалось в случае силикагелей и цеолитов, заполненных натрием [9,10]. Соотношение интенсивностей линий от металлического натрия и катионов натрия несколько различалось для разных образцов, но положение линий во всех образцах было одинаковым. В настоящей работе приводятся результаты исследования ЯМР-линий от металлического натрия.

При температурах выше 240 К резонансная линия имела форму лоренциана. При охлаждении около 240 К в спектре появлялась вторая компонента, для которой сдвиг Найта был больше примерно на 60 ppm. При дальнейшем понижении температуры дополнительная компонента линии ЯМР сильно уширялась и полностью



**Рис. 2.** Резонансные линии ядер  $^{23}\text{Na}$ , полученные на спектрометре Avance 750 при различных температурах. Тонкие сплошные кривые показывают разложение линий на две компоненты.



**Рис. 3.** Сдвиг Найта для основной (кружки) и дополнительной (ромбы) компонент линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  при различных температурах, полученный на спектрометрах Avance 400 (светлые символы) и Avance 750 (темные символы). Штриховая линия показывает температурную зависимость сдвига Найта для объемного твердого и жидкого натрия, рассчитанную по литературным данным.

сливалась с базовой линией ниже 100 К, так что в спектре снова оставалась только основная линия. На рис. 2 показаны линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  при нескольких температурах, полученные в поле 17.6 Т. В интервале температур между 100 и 240 К линии ЯМР от металлических наночастиц с хорошей точностью могли быть представлены в виде суммы двух лоренцевских компонент. Примеры разложения резонансных линий показаны на рис. 2.

На рис. 3 представлена температурная зависимость сдвига Найта для обеих компонент линии в сравнении с зависимостями для объемного твердого и жидкого натрия, рассчитанными по данным работ [7,8,11]. Сдвиг Найта основной компоненты линии ЯМР находился непосредственно из измерений выше 240 К и ниже 100 К. В промежуточной области температур, в которой линия была расщеплена, сдвиг Найта находился при аппроксимации линии двумя компонентами. Значения сдвига Найта, полученные при нагреве и охлаждении, совпадали в пределах экспериментальной ошибки. Отметим различие сдвигов Найта, измеренных в разных магнитных полях, для основной компоненты линии ЯМР выше 250 К.

#### 4. Обсуждение результатов

Кристаллический натрий имеет кубическую объемно центрированную решетку в широком температурном интервале, в том числе при комнатной температуре.

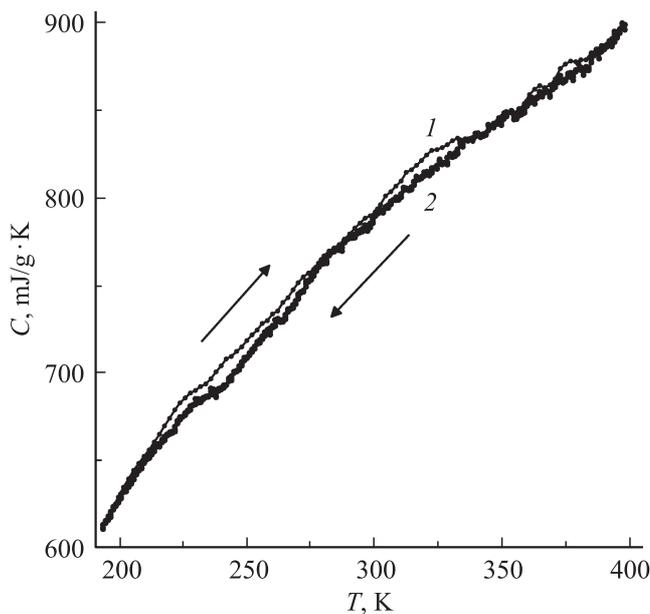
Объемный натрий плавится при 371 К. При понижении температуры натрий претерпевает мартенситный переход около 32 К, который имеет частичный характер. Благодаря кубической симметрии линии ЯМР натрия могут наблюдаться для наночастиц в пористых матрицах не только в расплавленной фазе, но и в твердом состоянии, так как не уширены за счет анизотропии сдвига Найта. За исключением натрия ЯМР-исследования для всех остальных металлов в условиях наноконфайнмента до последнего времени проводились только для расплавов, в которых линии ЯМР сужались за счет быстрого атомного движения.

Проведенные в настоящей работе исследования продемонстрировали значительные изменения характеристик ЯМР наночастиц натрия в пористом стекле по сравнению с наблюдаемыми для объемного натрия. Как видно из рис. 3, сдвиг Найта для обеих компонент линии ЯМР от наночастиц натрия в порах уменьшается с ростом температуры в отличие от объемного натрия в твердой и жидкой фазе. Вблизи 80 К сдвиг Найта в наночастицах близок к сдвигу Найта в объемном твердом натрии. Однако различие сдвигов Найта растет с повышением температуры и превышает 260 ppm при максимальной температуре.

Температурный коэффициент сдвига Найта в объемном натрии при различном давлении был теоретически проанализирован в [12]. Как известно, сдвиг Найта для металлов с заполненными внутренними электронными оболочками в основном обусловлен взаимодействием ядер с электронами проводимости и записывается в виде

$$K_s = \frac{8}{3} \pi \chi_s \Omega \langle |\psi_F(0)|^2 \rangle, \quad (1)$$

где  $\chi_s$  — электронная восприимчивость,  $\Omega$  — объем, приходящийся на один атом,  $\langle |\psi_F(0)|^2 \rangle$  — квадрат модуля волновой функции  $s$ -электронов на поверхности Ферми в месте расположения ядра. Вклады от поляризации электронной оболочки и орбитального сверхтонкого взаимодействия малы. Изменение сдвига Найта с температурой в основном связано с тепловым расширением. Электронная восприимчивость растет с ростом объема, тогда как плотность электронов на ядре уменьшается. В объемном натрии доминирует влияние электронной восприимчивости, что объясняет увеличение сдвига Найта с ростом температуры. Однако при повышении давления возрастает роль сверхтонкого поля на ядре, и сдвиг Найта начинает уменьшаться с увеличением объема. Следует предположить, что для натрия в пористом стекле в температурной зависимости сдвига Найта основную роль играет плотность электронов на ядре, как и в объемном натрии при высоком давлении, что приводит к изменению знака температурного коэффициента. Отметим, что для наночастиц натрия в порах опаловой матрицы значительно большего диаметра температурная зависимость сдвига Найта ниже 300 К практически совпадала с температурной зависимостью сдвига Найта в объеме [4]. Это свидетельствует о влиянии размеров наночастиц на температурный коэффициент сдвига Найта.



**Рис. 4.** Изменение с температурой теплоемкости  $C$  нанокompозита с натрием. 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

Из рис. 3 видно, что почти во всей области температур сдвиг Найта основной компоненты линии ЯМР для наночастиц меньше, чем в объемном натрии. Аналогичное уменьшение сдвига Найта по сравнению с соответствующим объемным металлом наблюдалось для жидких ртути, галлия, индия и олова, введенных в нанопористые матрицы [13]. Этот эффект нельзя объяснить непосредственным влиянием лапласова давления в наночастицах, так как в исследованных металлах изменение сдвига Найта при приложении гидростатического давления имело разный знак.

Сдвиг Найта в объемном натрии меняется скачком при плавлении и кристаллизации. Скачок сдвига Найта наблюдался также при плавлении и кристаллизации наночастиц натрия в порах опаловой матрицы [4]. Поскольку температура плавления натрия в опаловой матрице понижалась относительно точки плавления объемного натрия из-за размерного эффекта, скачок сдвига Найта был виден при более низких температурах. Резкое изменение сдвига Найта при плавлении наблюдалось также и в других исследованных металлах [8]. Однако сдвиг Найта для наночастиц натрия в пористом стекле не имеет аномалий, характерных для плавления, вплоть до 385 К. Можно предположить, что либо плавление сдвигается в область выше 385 К, либо плавление и кристаллизация натрия в исследуемом нанокompозите на основе пористого стекла не сопровождаются значительными изменениями сдвига Найта. Для выяснения этого вопроса нами были проведены дополнительно исследования теплоемкости образцов заполненных натрием пористых стекол. Измерения проводились на комплексе для исследования физических свойств PPMS-9 производства Quantum Design в нулевом магнитном поле.

Температурные зависимости теплоемкости, полученные в режиме нагрева и охлаждения, представлены на рис. 4. При нагреве виден размытый максимум теплоемкости около 320 К, а при охлаждении — размытый минимум около 240 К. Следует предположить, что эти аномалии связаны с плавлением и кристаллизацией наночастиц натрия. Размытие аномалий может быть вызвано разбросом размеров наночастиц в порах, а также уширением фазовых переходов, обусловленным размерными эффектами. Разница температур максимума и минимума теплоемкости отражает гистерезис между плавлением и кристаллизацией, наблюдаемый в условиях наноконфайнмента [14].

Данные теплоемкости согласуются с размерным понижением температуры плавления изолированных частиц натрия, обнаруженным методами ЭПР и калориметрии [15–17]. В [15] было показано, что плавление изолированной частицы натрия с числом атомов 139 смещается к 267 К. Существенно меньшие сдвиги наблюдались для частиц натрия размером 2.4 nm, полученных путем облучения соли  $\text{NaN}_3$  [16]. Как уже отмечалось, понижение температуры плавления было получено для частиц натрия в порах опаловой матрицы [4]. Таким образом, результаты измерений теплоемкости и анализ опубликованных данных позволяют сделать вывод о том, что в конкретном случае наночастиц натрия в пористом стекле с размером пор 3.5 nm сдвиг Найта не испытывает заметных изменений при плавлении и кристаллизации. Отметим, однако, что в диапазоне от 240 до 320 К температурная зависимость сдвига Найта сильно отклоняется от линейной (рис. 3).

Различие положения линий, измеренных в разных магнитных полях в диапазоне температур 250–330 К, можно объяснить динамическим квадрупольным сдвигом [18]. При условии, что произведение  $\omega_0\tau_c$  близко к единице ( $\omega_0$  — частота ларморовской прецессии,  $\tau_c$  — время корреляции атомного движения), положение линии ЯМР квадрупольных ядер зависит от частоты прецессии, т. е. от величины магнитного поля. Влияние динамического квадрупольного сдвига наблюдалось также для ядер галлия в сплаве Ga–In [19].

Появление дополнительной компоненты линии ЯМР от металлического натрия в области температур 100–240 К, возможно, свидетельствует о формировании другой кристаллической структуры натрия. Этот эффект требует дальнейшего изучения.

## 5. Заключение

Таким образом, ЯМР-исследования частиц натрия, введенных в пористое стекло с размером пор 3.5 nm, выявили существенные изменения по сравнению с объемным натрием. Сдвиг Найта линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  уменьшается с ростом температуры, тогда как сдвиг Найта в объемном натрии имеет положительный температурный коэффициент. Сдвиги Найта для наночастиц и объемного натрия совпадают в пределах экспериментальной погрешности около 80 К. При более высоких температурах

сдвиг Найта в условиях наноконфайнмента значительно меньше, чем в объеме. Плавление наночастиц натрия наблюдается в области 320 К. Сдвиг Найта не меняется скачком при плавлении и кристаллизации, но изменяется нелинейно с температурой в области этих фазовых переходов. Ниже 240 К в спектре появляется дополнительная компонента, предположительно обусловленная полиморфизмом натрия в условиях наноконфайнмента.

## Список литературы

- [1] K. Kimura. *Phys. Rev. B* **42**, 6939 (1990).
- [2] J.J. van der Klink, H.B. Brom. *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr.* **36**, 89 (2000).
- [3] O.V. Petrov, I. Furó. *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr.* **54**, 97 (2009).
- [4] E.V. Charnaya, M.K. Lee, L.J. Chang, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin, M.I. Samoylovich, A.S. Bugaev. *Phys. Lett. A* **379**, 705 (2015).
- [5] E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097 602 (2002).
- [6] R. Bertani, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 7911 (1990).
- [7] G. Brunger, O. Kanert, D. Wolf. *Phys. Rev. B* **22**, 4247 (1980).
- [8] G.C. Carter, L.H. Bennet, D.J. Kahan. *Metallic shifts in NMR*. Pt I. Pergamon, Oxford (1977).
- [9] J.L. Dye, P. Nandi, J.E. Jackson, M. Lefenfeld, P.A. Bentley, B.M. Duniyak, F.E. Kwarchinsky, C.M. Spencer, T.N. Lindman, P. Lambert, P.K. Jacobsonm, M.Y. Redko. *Chem. Mater.* **23**, 2388 (2011).
- [10] E. Trescos, F. Rachdi, L.C. de Menorval, F. Fajula. *J. Phys. Chem.* **97**, 11 855 (1993).
- [11] B.R. McGarvey, H.S. Gutowsky. *J. Chem. Phys.* **21**, 2114 (1953).
- [12] S. Kluthe, R. Markendorf, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann. *Phys. Rev. B* **53**, 11 369 (1996).
- [13] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 106 217 (2007).
- [14] H.K. Christenson. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R95 (2001).
- [15] M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 99 (1997).
- [16] D.A. Gordon. *Phys. Rev. B* **13**, 3738 (1976).
- [17] C. Hock, M. Schmidt, B.von Issendorff. *Phys. Rev. B* **84** 113 401 (2011).
- [18] R. Poupko, A. Varam, Z. Luz. *Mol. Phys.* **27**, 1345 (1974).
- [19] Д.Ю. Подорожкин, Е.В. Чарная, D. Michel, J. Haase, C. Tien, M.K. Lee, L.J. Chang, Ю.А. Кумзеров. *ФТТ* **54**, 1035 (2012).