

12,13,10

Исследование продольных колебаний –О–Н-групп в хризотиле асбесте методами нейтронного рассеяния и поляризационной ИК-спектроскопии

© С.Б. Вахрушев¹, А. Иванов², Ю.А. Кумзеров¹, А.А. Набережнов¹, А.А. Петров¹, В.Н. Семкин¹, А.В. Фокин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

² Институт Лауэ–Ланжевена,

Гренобль, Франция

E-mail: v.semkin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2010 г.)

Методами нейтронного рассеяния и поляризационной ИК-спектроскопии исследовались особенности колебательных спектров хризотилового асбеста — природного минерала, представляющего собой систему плотноупакованных трубчатых волокон с внешним диаметром ~ 30 nm и внутренним диаметром ~ 5 nm и длиной до сантиметра и более. Этот материал может служить естественной матрицей для создания наноструктур путем заполнения каналов различными материалами.

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-02-00329, Программы № 27 Президиума РАН, национальной программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ и программы РАН „Нейтронные исследования твердых тел“.

1. Введение

Хризотилевоый асбест $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ — это природный минерал, представляющий собой анизотропную систему плотно упакованных параллельных трубчатых волокон наноразмерного масштаба (рис. 1). Именно возможность введения различных материалов с заранее известными свойствами в каналы и получение соответствующих наноструктур в макрообразцах определяет интерес как к кристаллической структуре и физическим свойствам самих матриц, так и в последующем к структуре и свойствам полученных нитей, содержащихся в каналах [1,2].

Хризотилевоый асбест относится к моноклинной системе $C2/m$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.19 \text{ \AA}$, $b = 9.23 \text{ \AA}$, $c = 14.62 \text{ \AA}$, $\beta = 90.15^\circ$. Одна элементарная ячейка включает четыре формульные единицы, в ней можно выделить чередующиеся слои MgO и SiO_2 , связанные между собой –О–Н-группами (рис. 2) [3–6]. Известно, что объем пространства между трубками сравним с суммарным объемом каналов и вместе они составляют 4–5% от общего объема образца [7,8], тогда как оставшийся объем занимает собственно асбестовая матрица.

В отличие от углеродных нанотрубок [9] система параллельных наноканалов асбеста имеет выделенное направление — вдоль оси трубок, что свидетельствует об анизотропии, позволяет ориентировать образец и открывает возможность изучать анизотропию свойств, в частности, анизотропию ориентации дипольных моментов связей –О–Н в структуре.

Ранее хризотилевоый асбесты исследовались в ряде работ [5,10]. Отметим, что оптические данные были

получены на поликристаллических образцах в виде прессованных таблеток в KBr.

В настоящей работе изучались продольные колебания групп –О–Н, которые являются связями между чередующимися слоями MgO и SiO_2 (рис. 2), с целью

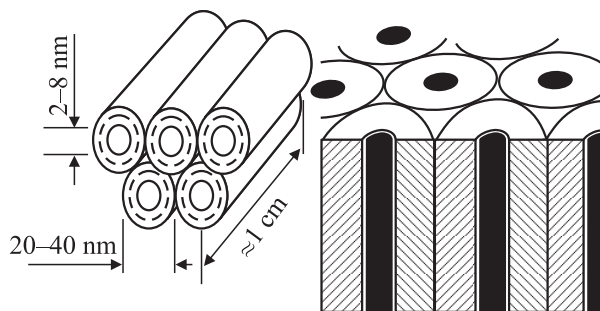


Рис. 1. Схематическое изображение образца хризотилового асбеста [1].

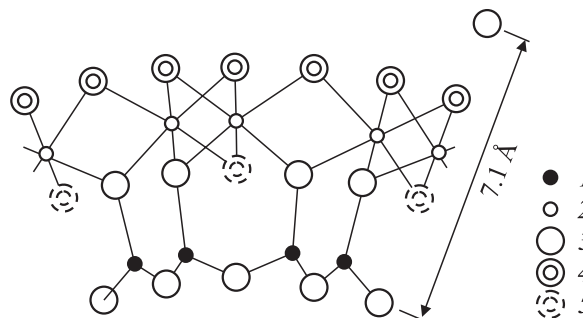


Рис. 2. Схема структуры хризотила асбестового пакета. 1 — атомы кремния, 2 — атомы магния, 3 — атомы кислорода, 4 — гидроксильные группы, 5 — гидроксильные группы, расположенные вне плоскости чертежа [6].

получения сведений о структуре асбестовой матрицы. Были использованы природные минералы хризотилитовых асбестов, которые изучались независимыми методами — рассеянием нейтронов и поляризационной ИК-спектроскопией. Описаны образцы асбеста, условия и техника проведения экспериментов, приведены экспериментальные данные, определен коэффициент поглощения. Сделан вывод о том, что обнаруженные особенности спектров связаны с продольными колебаниями —О—Н-групп, являющихся структурным элементом решетки асбеста. Определена ориентация в кристаллической ячейке дипольных моментов переходов —О—Н-групп.

2. Неупругое рассеяние нейтронов

Мы использовали метод неупругого рассеяния нейтронов для исследования атомной динамики хризотилового асбеста. В области больших переданных энергий в спектре обычно преобладают водородные колебания. Вследствие спиновой некогерентности сечение когерентного рассеяния на водороде весьма мало, т.е. водород является практически чисто некогерентным рассеивателем. Дважды дифференциальное сечение неупругого некогерентного рассеяния нейтронов может быть представлено в виде [11,12]

$$\frac{d^2\sigma_{\text{inc}}^+}{d\Omega dE} = \frac{\hbar k_f}{2k_i} \sum_i \frac{1}{m_i} \sigma_i e^{-2W_i} \times \sum_{qj} \frac{|\mathbf{Q}\mathbf{e}_j(q|i)|^2}{\omega_j(q)} \left(n + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \delta(E \pm \hbar\omega_j(q)).$$

Здесь k_i и k_f — волновые векторы падающих на образец и рассеянных нейтронов соответственно, m_i — масса i -го ядра, σ_i — сечение некогерентного рассеяния на i -м ядре, e^{-2W_i} — фактор Дебая–Валлера: $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ и E — соответственно переданный волновой вектор и переданная энергия, $\mathbf{e}_j(q|i)$ и $\omega_j(q)$ — вектор поляризации и энергия i -го колебания с приведенным к первой зоне Бриллюэна волновым вектором q , $n(\omega)$ — Бозе-фактор. Суммирование ведется по всем атомам в элементарной ячейке (индекс i) и всем ветвям колебаний. В случае некогерентного рассеяния исчезают фазовые множители, что приводит к исчезновению закона сохранения квазиимпульса и возникновению суммирования по всем приведенным волновым векторам. В случае кубического кристалла дважды дифференциальное сечение рассеяния соответствует взвешенной функции плотности колебательных состояний в кристалле. В случае молекулярных колебаний (например, высокочастотных колебаний водорода) зависимость от q практически исчезает и в спектре возникает ряд острых пиков при энергиях, соответствующих энергиям этих колебаний. Вместе с тем „поляризационный“ множитель $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j$ присутствует в случае как когерентного, так и некогерентного рассеяния и отражает тот факт, что рассеяние нейтронов (так же как и рентгеновского

излучения) чувствительно только к деталям структуры в направлении, совпадающем с направлением переданного волнового вектора \mathbf{Q} . Таким образом, в случае образца, в котором для каких-либо колебаний имеется выделенное направление смещений \mathbf{u} , эти колебаний не будут наблюдаться в случае, когда \mathbf{Q} и \mathbf{u} перпендикулярны.

Эксперимент по неупругому рассеянию нейтронов проводился на спектрометре IN1, установленном на горячем источнике высокопоточного реактора института Лауэ–Ланжевена в Гренобле. Эксперимент проводился в режиме бериллиевого фильтра, т.е. в качестве анализатора использовался охлаждаемый бериллиевый фильтр, пропускающий только нейтроны с энергиями меньше 5.2 meV. Монохроматизация нейтронного пучка, падающего на образец, осуществлялась фокусирующим монохроматором из монокристаллов меди с ориентацией (200). Такая геометрия обеспечивала возможность проведения измерений при передачах энергии до 500 meV. Следует отметить, что, поскольку анализатор регистрирует только холодные нейтроны с волновыми векторами $k_f < 15.8 \text{ nm}^{-1}$, при больших переданных энергиях $k_i \gg k_f$ и направления \mathbf{k}_i и \mathbf{Q} практически совпадают.

Эксперимент проводился на большом блоке хризотилового асбеста практически в форме параллелепипеда с размерами порядка $3.5 \times 2 \times 1.5 \text{ cm}$ и весом до высушивания 21.8 g. Оси всех каналов были ориентированы вдоль короткой оси параллелепипеда, разориентация составляла меньше 5° . Образец помещался в криопечь, смонтированную на столике образца спектрометра. Перед измерением образец высушивался в этой криопечи при температуре 100°C и давлении 10^{-7} mmHg . Потеря веса составляла порядка 3%, что указывает на объемное содержание воды в асбесте порядка 7 vol.%, т.е. на практически полное заполнение каналов влагой. Измерения проводились при температурах 300, 268, 100 и 5 K при ориентациях осей вдоль и перпендикулярно направлению падающего нейтронного пучка.

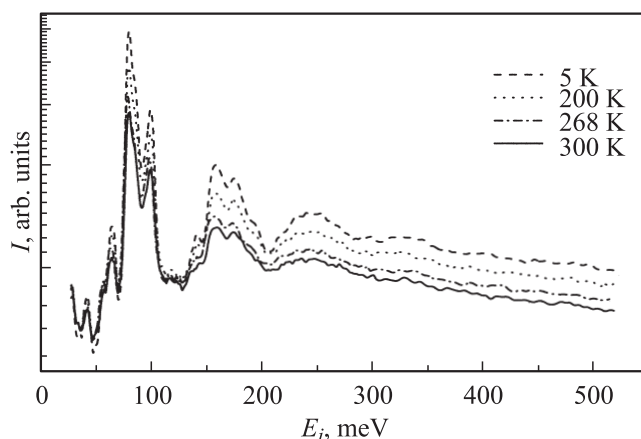


Рис. 3. Фононные спектры хризотилитовых асбестов для различных температур при направлении переданного волнового вектора \mathbf{Q} вдоль каналов асбеста.

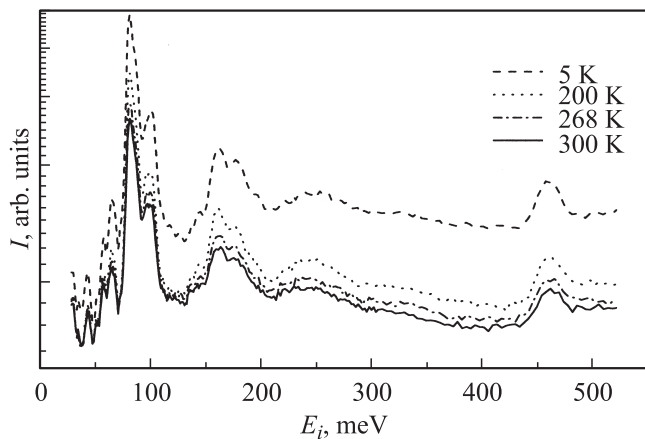


Рис. 4. Фононные спектры хризотилевого асбеста для различных температур при направлении переданного волнового вектора \mathbf{Q} поперек каналов асбеста.

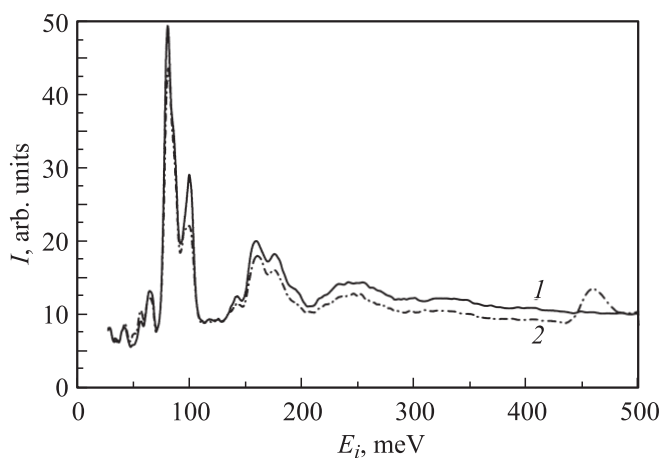


Рис. 5. Фононные спектры хризотилевого асбеста для 5 К при направлениях переданного волнового вектора \mathbf{Q} вдоль (1) и поперек (2) каналов асбеста.

Результаты экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов показаны на рис. 3 и 4. На рис. 3 приведены кривые неупругого рассеяния нейтронов для ориентации каналов вдоль падающего пучка, а на рис. 4 — для перпендикулярной ориентации. В области энергий > 75 meV, где предположительно основной вклад в рассеяние дают водородные моды, для обеих ориентаций наблюдается несколько выраженных групп линий: 70–110, 140–200 и 210–290 meV. Понижение температуры приводит к значительному усилению интенсивности рассеяния. Этот факт легко объяснить. Все измерения, очевидно, проводились с рождением фононов и в этом случае фактор заселенности $n(\omega) + 1$ для высокочастотных колебаний ($\hbar\omega \gg kT$) практически равен 1 и не зависит от температуры. Температурная зволюция интенсивности рассеяния в этом случае практически полностью определяется фактором Дебая–Валлера. На рис. 5 приведены кривые неупругого рассеяния нейтронов при 5 К для двух ориентаций образца. Можно

видеть, что в области энергий до 400 meV кривые для обеих ориентаций подобны (в поперечной геометрии наблюдается ослабление пика в области 100 meV). Однако при высоких энергиях картины рассеяния резко различаются. В области 450 meV в продольной геометрии наблюдается выраженный пик, который полностью отсутствует в поперечной геометрии.

Для геометрии эксперимента, когда \mathbf{Q} направлен вдоль оси каналов нанотрубок, наблюдаются возбуждения колебаний в диапазоне выше 120 meV, причем интенсивность пиков возрастает при понижении температуры. Какие-либо особенности спектра в диапазоне выше 450 meV отсутствуют. В то же время для геометрии, когда вектор \mathbf{Q} перпендикулярен оси канала, наблюдается пик в спектре рассеяния нейтронов 450 meV (2755 nm, 3630 cm $^{-1}$), интенсивность пика растет с понижением температуры. По-видимому, этот пик можно отнести к колебаниям продольной моды (основной тон) –О–Н-групп.

3. Поляризационная ИК-спектроскопия

Поглощение света кристаллом асбеста имеет особенности, связанные с содержащимися в нем гидроксильными группами. Параметры этих узких линий поглощения определяются массами колеблющихся атомов кислорода и водорода, константами их связи и количеством этих ионов. Использование поляризованного света позволяет получить дополнительные сведения о структуре кристалла, в частности, определить ориентацию –О–Н-осциллятора по отношению к кристаллографическим осям.

В экспериментах по поляризационной спектроскопии использовался двухканальный спектрофотометр СФ-8. В качестве поляризатора применялась призма Глана–Томпсона, а сетчатые фильтры с прозрачностью 0.4 служили для уравнивания световых лучей в канале с образцом и в опорном канале прибора.

Образцы для измерений вырезались в виде пластинок параллельно направлению нитей асбеста толщиной от 0.2 до 1 mm и площадью до 1 cm 2 и в виде пластинок площадью до 1 cm 2 и толщиной 2–3 mm перпендикулярно направлению нитей. Образцы не подвергались дополнительной обработке и поэтому оставались естественными, что накладывало определенную специфику на оптические эксперименты, связанную с сильным отражением и рассеянием света. С другой стороны, это отличает настоящую работу от упомянутых, так как позволило изучать анизотропию свойств асбестовой матрицы. Кроме того, проведенные эксперименты показали соответствие образца модели рис. 1, а значит высокое качество образцов.

Ориентация образцов, вырезанных вдоль волокон, по отношению к направлению поляризации света осуществлялась визуально вдоль или поперек волокон. Для изучения образцов, вырезанных перпендикулярно волокнам, использовался неполяризованный свет, что соответствует перпендикулярному по отношению к волокнам направлению колебаний световой волны, как

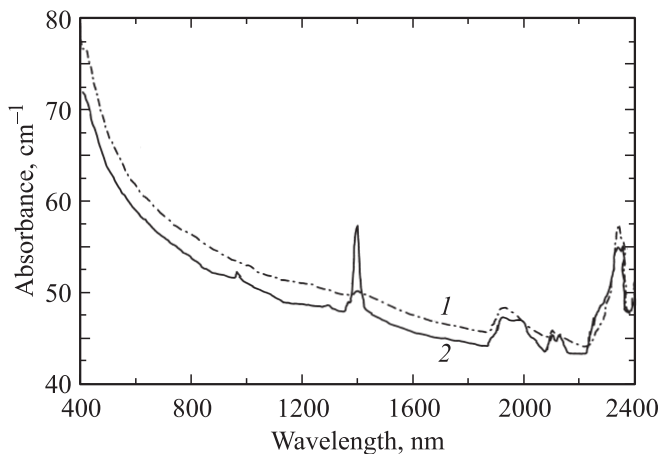


Рис. 6. Спектры поглощения хризотилых асбестов, полученные для поляризации света вдоль (1) и поперек (2) волокон.

и в случае, когда поляризация света перпендикулярна волокнам. Спектры пропускания измерялись в диапазоне 400–2400 nm. Закон Бугера $I = I_0 \exp(-ad)$, где I и I_0 — интенсивности падающего и прошедшего через образец света, d — толщина образцов, использовался для определения коэффициента поглощения α . При расчете спектров поглощения учитывались потери в элементах оптической схемы и не учитывалось отражения от образца (рис. 6). Для определения и учета величины отражения света были измерены спектры пропускания двух образцов разной толщины и коэффициент поглощения определен из соотношения $I_1/I_2 = \exp[\alpha(d_2 - d_1)]$, где I_1 и I_2 — интенсивности света, прошедшего через образцы, d_1 и d_2 — толщины образцов в см. Спектры поглощения для этого случая, свободные от поправок на отражение, приведены на рис. 7. На рис. 8 помещен спектр поглощения для образца, вырезанного перпендикулярно волокнам. Отметим несколько особенностей полученных спектров. Первая — величина поглощения для поляризации, параллельной оси трубок, на 20–30% больше, чем для случая поляризации, перпендикулярной трубке (рис. 6). Вторая особенность — наличие узких полос поглощения (ширина 10–20 nm на уровне 0.5) в районе 964, 1287, 1400, 1922, 1989, 2098, 2126, 2333 nm для случая, когда свет поляризован перпендикулярно осям нанотрубок. Эти же линии присутствуют и на рис. 7, 8, когда поляризация света перпендикулярна оси трубок.

Для колебаний продольной моды —O—H в оксидных кристаллах известно, что частота основного тона колебания лежит в диапазоне 3200–3700 cm^{-1} , а первый оберток — в диапазоне 6500–7000 cm^{-1} [13]. Мы полагаем, что пик в районе 1400 nm (7142 cm^{-1} , 880 meV) — это первый оберток продольных колебаний —O—H-иона. При этом пик наблюдается только для геометрии эксперимента, когда направление поляризации света перпендикулярно оси наноканала асбеста (рис. 6, 7) и для неполяризованного света (рис. 8). Группа —O—H входит в решетку моноклинного кристалла,

является связью между MgO и SiO₂ слоями, и можно заключить, что ее дипольный момент, а соответственно и сама —O—H-группа, ориентированы перпендикулярно оси канала.

Для проверки, действительно ли такие колебания обязаны иону —O—H, который входит в решетку кристалла, а не связан с H₂O, находящейся внутри трубок, были изучены три образца: обычный, высушенный при 200°C в течение дня, и образец, подвергнутый действию воды. В полученных спектрах заметной разницы, превосходящей ошибку $\sim 10\%$, обнаружено не было. Это показывает, что наблюдаемый сигнал связан с ионами —O—H, действительно входящими в структуру асбеста. В работе [10] ИК-спектры хризотилового асбеста были изучены в интервале температур от 30 до 900°C, линия 3625 cm^{-1} наблюдается до 580°C, при более высоких температурах наступают структурные изменения и спектр изменяется, в частности, линия основного колебания исчезает. Отметим хорошее совпадение частоты основного колебания с нашими данными.

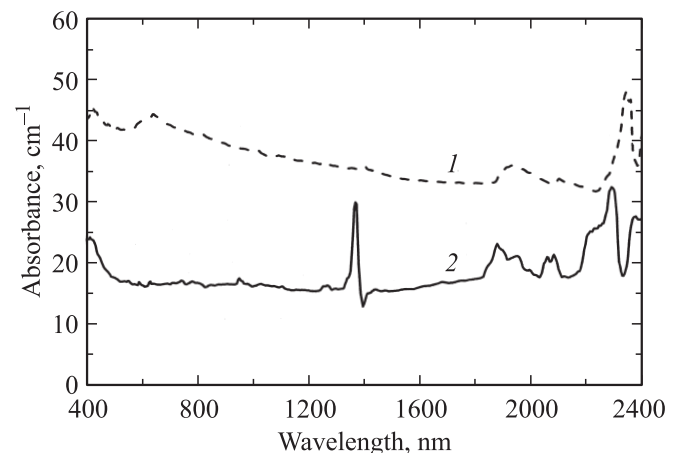


Рис. 7. Спектры поглощения хризотилых асбестов, полученные для поляризации света вдоль (1) и поперек (2) волокон с учетом поправки на отражение.

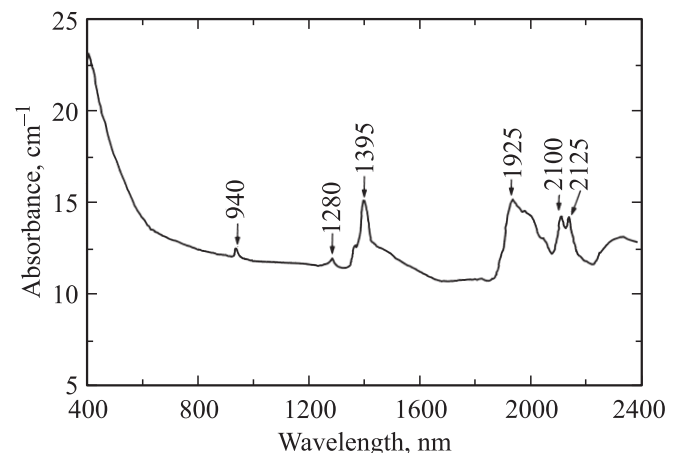


Рис. 8. Спектры поглощения хризотилых асбестов, полученные для неполяризованного света.

Другие линии спектра соответствуют комбинационным колебаниям –О–Н-групп, известным из [14].

4. Заключение

Получены поляризованные фононные спектры на кристаллических образцах природных минералов хризотил-ловых асбестов методами нейтронной и ИК-спектроскопии.

Суммируя данные обеих методик, можно заключить, что наблюдаемая полоса при 450 meV в спектрах рассеяния нейтронов соответствует основному колебанию продольной моды (растяжения), а полоса поглощения в оптических спектрах при 880 meV соответствует первому обертону колебаний –О–Н-группы, являющейся структурным элементом решетки асбеста. При этом дипольный момент –О–Н-ионов и соответственно –О–Н-связь ориентированы перпендикулярно оси нанотрубок. Установлены параметры коэффициента оптического поглощения для асбестовой матрицы вдоль и поперек каналов. Определены некоторые комбинационные частоты колебаний –О–Н-групп.

Список литературы

- [1] Yu. Kumzerov, S. Vakrushev. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publishers (2004). V. VII. P. 811.
- [2] A.V. Fokin, A. Ivanov, Yu.A. Kumzerov, A.A. Naberezhnov, A.A. Petrov, V.N. Semkin, S.B. Vakhrushev. 9th Biennial Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAС'2009. St. Petersburg, Russia (2009). P. 102.
- [3] E.J.F. Whittaker. Acta Cryst. **6**, 747 (1953); **9**, 855 (1956); **9**, 862 (1956); **9**, 865 (1956).
- [4] И. Костов. Минералогия. Мир, М. (1971). С. 373.
- [5] G. Anbalagan, G. Sivakumar, A.R. Prabakaran, S. Gunasekaran. Vibrational Spectr. **52**, 122 (2010).
- [6] А.С. Огнев. Влияние выветривания на свойства хризотил-асбеста. Среднеуральское книжное издательство, Свердловск (1973). С. 11.
- [7] K.Yada. Acta Cryst. **23**, 704 (1967); A **27**, 659 (1971).
- [8] F.L. Pundsack. J. Phys. Chem. **60**, 361 (1956); **65**, 30 (1961).
- [9] А.В. Елецкий. УФН, **167**, 954 (1997).
- [10] A.K. Datta. J. Mater. Sci. Sc. Lett. **10**, 870 (1991).
- [11] Ю.А. Изюмов, Н.А. Черноплеков. Нейтронная спектроскопия. Энергоатомиздат, М. (1982).
- [12] E. Mamontov, S.B. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A. Alatas, H. Sinn. Solid State Commun. **149**, 589 (2009).
- [13] M. Wohlecke, L. Kovacs. Critical Rev. Solid State Mater. Sc. **25**, 1 (2001).
- [14] Water absorption. Wikipedia, the free encyclopedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Water_absorption.