

ЯМР ртути в пористых углях и силикагеле

© В.С. Касперович, Е.В. Чарная, С. Тien*, С.С. Wur*

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия
E-mail: Charnaya@paloma.spbu.ru

* Department of Physics, National Cheng Kung University, 10701 Tainan, Taiwan

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2003 г.)

Измерены температурные зависимости интегральной интенсивности и сдвигов Найта сигналов ЯМР ядер ^{199}Hg для жидкой и твердой ртути, введенной в пористые угли и силикагель. Обнаружены понижение температуры окончания кристаллизации и небольшой температурный гистерезис (от 4 до 9 К) между плавлением и кристаллизацией. Температура плавления ртути в порах совпала с температурой плавления объемной ртути. Впервые наблюдался сигнал ЯМР ^{199}Hg от кристаллической ртути в условиях ограниченной геометрии. Установлено, что сдвиг Найта для ртути в порах как в жидкой, так и в кристаллической фазе меньше, чем для объемной ртути.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы „Интеграция“ (№ А0142) и National Science Council of Taiwan (N 91-2112-M-006-017).

Размерные эффекты при фазовых переходах плавление–кристаллизация для малых металлических частиц изучаются уже около ста лет [1,2]. Первые теоретические модели, объясняющие понижение температуры плавления с уменьшением размера частиц, были основаны на предположении о существовании тройной точки, в которой находятся в равновесии твердая, жидкая и газообразная фазы [1]. Позднее было показано, что для частиц нанометрового размера характерен температурный диапазон, в котором энергетически более выгодно образование расплавленного слоя на поверхности твердого ядра (см. работу [3] и ссылки в ней). Толщина этого слоя растет при повышении температуры вплоть до точки, в которой происходит плавление всего объема вещества. Процессы плавления и кристаллизации малых изолированных металлических частиц также интенсивно изучались экспериментально [4,5]. Показано, что, если частицы могут рассматриваться как изолированные, температура плавления, как правило, уменьшается по сравнению с температурой плавления в объемных металлах. В ряде работ [2,5] наблюдалось формирование жидкого поверхностного слоя при плавлении.

Малые металлические частицы могут быть также образованы введением расплава в пористую матрицу под давлением. В отличие от случая изолированных частиц на фазовые переходы в металлах в ограниченной геометрии влияют взаимодействия с внутренней поверхностью пористых матриц. Кроме того, частицы в порах могут взаимодействовать друг с другом. Высокая электропроводность пористых стекол, заполненных металлами, подтверждает образование связанной сетки наночастиц в порах [6]. Исследования, проведенные рентгеновскими методами, показывают, что размеры металлических кристаллитов в пористых стеклах могут быть много больше, чем размеры пор [7]. Эти факторы усложняют процессы

плавления и кристаллизации в пористых матрицах. Так, до сих пор неясно, можно ли использовать модели фазовых переходов плавление–кристаллизация, разработанные для изолированных металлических частиц, при объяснении процессов, происходящих в пористых средах.

Экспериментальное изучение процессов плавления и кристаллизации для металлов в ограниченной геометрии показывает, что температуры плавления уменьшаются и наблюдается температурный гистерезис при образовании жидкой и твердой фаз [6,8,9]. Исследования фазовых переходов плавление–кристаллизация ртути в пористых стеклах [8–10] согласуются с ранее проведенными исследованиями для изолированных частиц ртути [4]. Однако накопленного экспериментального материала недостаточно для полного понимания особенностей фазовых переходов плавление–кристаллизация в пористых матрицах, в связи с чем представляется необходимым проведение новых исследований.

Для изучения фазовых переходов в пористых матрицах можно использовать экспериментальные методы, успешно применяемые для исследования объемных материалов, например ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Температурные зависимости интенсивности сигнала ЯМР от жидкой фазы непосредственно показывают долю расплава. Кроме того, для металлов в порах возрастает влияние поверхности на электронную подсистему, что, в частности, должно отражаться в изменении сдвига Найта.

Целью настоящей работы является исследование температурных зависимостей интенсивности сигнала ЯМР и сдвига Найта ядер ^{199}Hg в ртути, введенной в пористые матрицы, для определения влияния ограниченной геометрии на фазовый переход плавление–кристаллизация.

1. Эксперимент

В качестве объектов исследования использовались активные пористые угли и силикагель, заполненные ртутью. Изучалось два типа пористых углей: порошкообразные пористые угли (ПАУ) с размером частиц порошка порядка 0.07–0.12 mm и углеродные адсорбенты нового поколения — гранулированные угли (СКН) с размером частиц 0.1–0.7 mm, поры в которых имеют форму, близ-

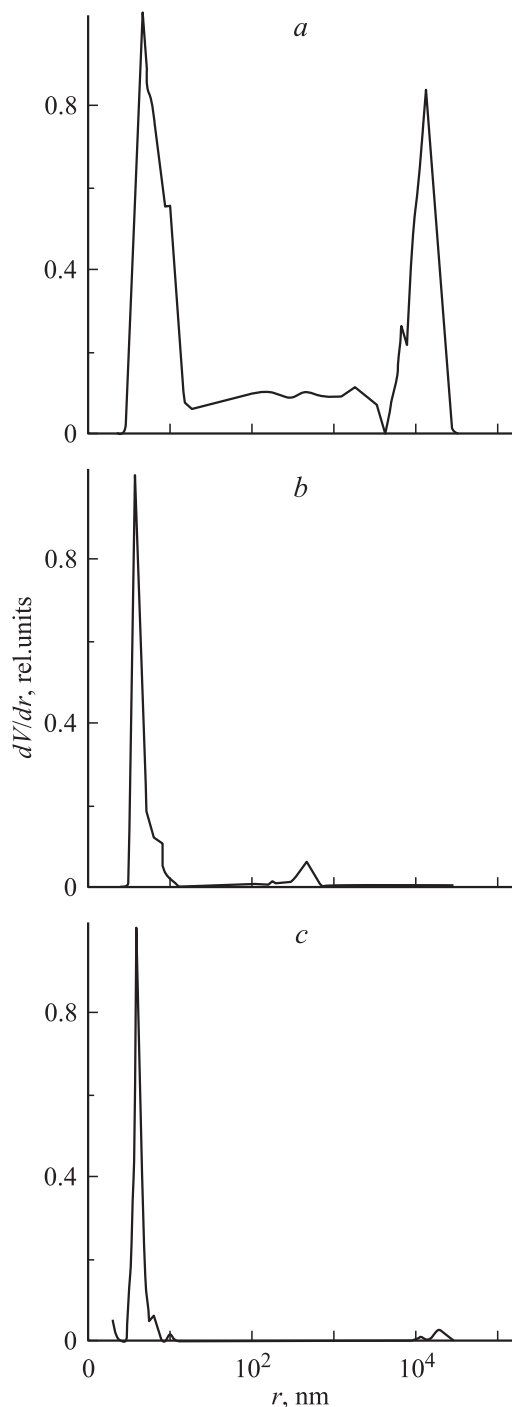


Рис. 1. Распределение объема пор по радиусам (*a* — ПАУ, *b* — СКН, *c* — силикагель) по данным ртутной порометрии.

Таблица 1. Характерные радиусы пор (по данным ртутной порометрии)

Образец	r, nm
ПАУ	4.7
ПАУ	14 000
СКН	3.8
Силикагель	3.9

кую к цилиндрической. Размер частиц силикагеля равен примерно 3 mm, поры близки к сферическим. Функции распределения объема пор по радиусам определялись с помощью ртутной порометрии. При этом использовались давления до 9 kbar. Полученные в процессе порометрии образцы использовались затем для исследования.

В образце ПАУ имеются поры нанометрового диапазона и макроскопические поры, содержащие объемную ртуть (рис. 1). В образцах СКН и силикагеле содержатся в основном поры нанометрового диапазона. Характерные размеры пор указаны в табл. 1.

Измерения ЯМР проводились на импульсном спектрометре AVANCE400 фирмы Брукер. Частота, относительно которой измерялись сдвиги сигналов ЯМР ^{199}Hg во всех исследованных образцах, составляла 71.332311 МГц. Для регистрации сигналов ЯМР использовалась одноимпульсная методика. Длительность импульсов выбиралась из условия максимума сигнала ЯМР и составляла 12, 14 и 18 μs для различных образцов. Время повторения импульсов 0.5 s.

Измерения проводились в температурном интервале 190–300 К, включающем точку плавления объемной ртути (234.2 К [11]). Скорость охлаждения и нагревания не превышала 0.5 К/min. Перед каждым измерением образец выдерживался при неизменной температуре не менее 5 min. Точность температурного контроля составляла 0.5 К. Для увеличения отношения сигнал/шум использовалось от 30 000 до 50 000 накоплений сигнала ЯМР, так что время одного эксперимента составляло приблизительно от 4 до 7 h. Для сравнения с пористыми материалами проводились исследования ЯМР в объемной ртути, приготовленной в виде взвешенных в вазелине капель, диаметр которых не превышал 0.1 mm.

2. Результаты и обсуждение

Спектр ЯМР от жидкой ртути для всех изученных образцов состоял из одной линии. Спектры ЯМР ^{199}Hg в СКН и объемной ртути представлены на рис. 2. Линия ЯМР ^{199}Hg во всех изученных образцах была уширена по сравнению с сигналом от объемной ртути и смещена в сторону более низких частот (табл. 2).

Для исследования процессов плавления–кристаллизации изучались температурные зависимости относительной интегральной интенсивности сигналов ЯМР ^{199}Hg от жидкой фазы. Поскольку интегральная интенсивность

сигналов ЯМР прямо пропорциональна количеству жидкости в образце, при затвердевании ртути интенсивность сигнала ЯМР уменьшалась. Такая зависимость для образца СКН представлена на рис. 3. Количество жидкой ртути начинало уменьшаться ниже 240 К; ртуть замерзала полностью при 230 К для ПАУ и при 228 К для СКН. В силикагеле, несмотря на то что он имеет те же размеры пор, что и СКН, процесс кристаллизации был более растянут и окончание кристаллизации происходило на 11 К ниже, чем в объемной ртути (табл. 3). Отметим, что

Таблица 2. Ширины линий δ и сдвиг Найта в жидкости K_l и кристаллической ртути K_c

Образец	δ , ppm ($T = 250$ К)	K_l , ppm ($T = 250$ К)	K_c , ppm ($T = 220$ К)
ПАУ	81 ± 5	27438 ± 5	
СКН	110 ± 5	27385 ± 5	27910 ± 30
Силикагель	82 ± 5	27420 ± 5	27890 ± 20
Объемная ртуть	78 ± 5	27452 ± 5	27990 ± 20

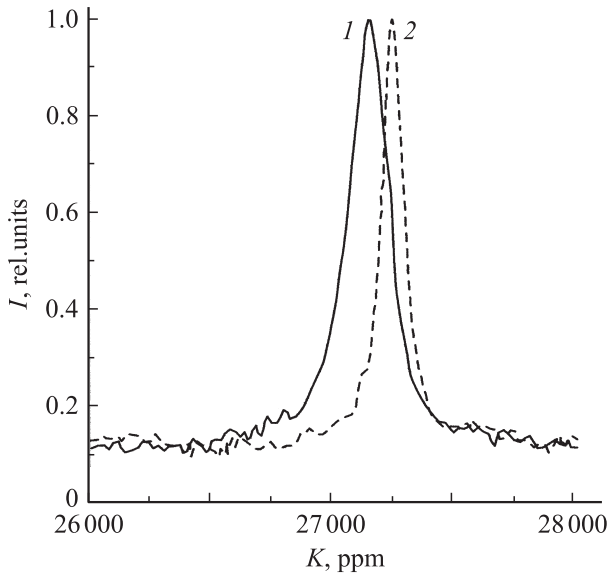


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{199}Hg в активированном угле СКН (1) и объемной ртути (2) при температуре 250 К.

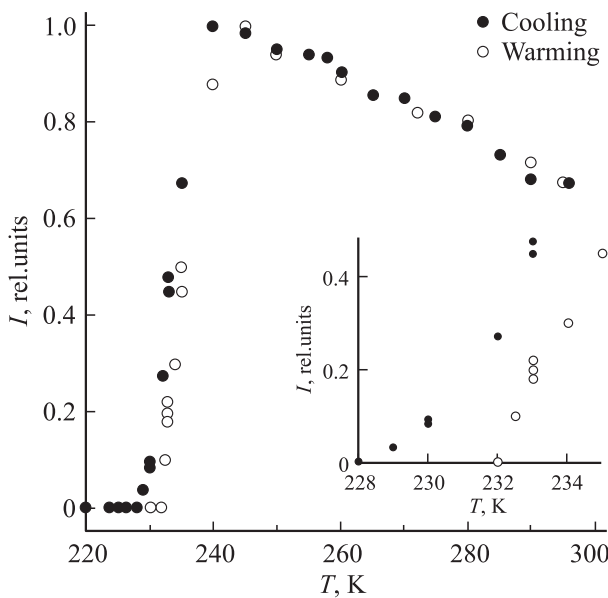


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности сигналов ЯМР ^{199}Hg от жидкой фазы в активированном угле СКН. На вставке — та же зависимость в интервале температур от 228 до 235 К.

Таблица 3. Температуры окончания кристаллизации T_c и температурный гистерезис ΔT

Образец	T_c , К	ΔT , К
ПАУ	230 ± 1	4 ± 1
СКН	228 ± 1	4 ± 1
Силикагель	223 ± 1	9 ± 1
Объемная ртуть	233 ± 1	2 ± 1

интегральная интенсивность сигнала ЯМР ^{199}Hg во всех исследованных образцах монотонно увеличивалась при охлаждении от 296 до 240 К в соответствии с законом Кюри.

Процесс плавления ртути в углях происходил в узком температурном интервале и становился заметным при 234 К для ПАУ и при 232 К для СКН. В силикагеле плавление начиналось при 232 К. При этом сигнал ЯМР от жидкой ртути наблюдался одновременно с сигналом от твердой фазы и переход был более растянутым, чем в активированных углях.

Несмотря на то что температуры процессов плавления и кристаллизации для активированных углей незначительно отличались от температуры плавления объемной ртути, сдвиг Найта изменялся заметным образом как в углях, так и в силикагеле. Этот факт показывает, что наблюдались сигналы ЯМР в основном от ртути в нанометровых порах. В исследованных ранее образцах пористых стекол с порами размером 3–4 нм [9,10], заполненными ртутью, кристаллизация заканчивалась при охлаждении до температуры 165 К, а плавление начиналось при 200 К. В цеолитах, содержащих кластеры ртути размером 0.9 нм [12], температура плавления уменьшалась на 95 К по сравнению с характерной для объемной ртути, а в асбесте (ртуть вводилась в капилляры длиной 10 μm и поддерживалась под давлением 10 kbar) температура кристаллизации понижалась до 210 К при диаметре капилляров 2 нм, а при диаметре капилляров 10 нм совпадала с температурой кристаллизации объемной ртути (260 К при давлении 10 kbar) [13]. Максимальный гистерезис фазового перехода наблюдался при диаметре капилляров 5 нм.

Теоретические модели плавления малых частиц любой природы предсказывают уменьшение температуры плавления по сравнению с объемным образцом (ΔT), обрат-

но пропорциональное радиусу частиц ($\Delta T = C/r$) [14]. Предсказанные теорией изменения температуры действительно наблюдались в большинстве изученных ранее процессов плавления–кристаллизации в изолированных малых металлических частицах [2]. Зависимость температуры плавления от размеров частиц для органических жидкостей в пористых матрицах была положена в основу метода ЯМР-криометрии [15]. Несколько более сложная зависимость наблюдалась для галлия в ограниченной геометрии [6], однако и для галлия отмечался значительный сдвиг температуры плавления по сравнению с объемным образцом. Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты для ртути показывают, что в образцах активированных углей и силикагеле температура плавления практически совпадает с температурой плавления объемной ртути. Это не может быть связано с малостью коэффициента C в соотношении между ΔT и размером частиц для ртути, так как, например, в образцах цеолитов, как обсуждалось выше, наблюдался значительный сдвиг температуры плавления. Таким образом, следует предположить, что смещение температуры плавления в область низких температур обусловлено не только размерами частиц в порах, но и, возможно, такими факторами, как геометрия пор, смачиваемость, степень заполнения пор. Кроме того, как обсуждалось в [14], наличие объемной жидкости на поверхности образцов или в порах большого диаметра может приводить к уменьшению различия между температурами кристаллизации жидкости в нанопорах и объемной жидкости. Действительно, в образце ПАУ имелось значительное число пор большого размера, а на поверхности образца СКН находились капли объемной ртути.

Температурные зависимости сдвига Найта во всех образцах имели одинаковый характер, близкий к температурной зависимости сдвига Найта в объемной ртути. В качестве примера на рис. 4 приведена зависимость сдвига Найта от температуры при нагревании и охлаждении в образце СКН в сравнении с результатами измерений в объемной ртути. В табл. 2 приведены значения сдвига Найта для жидкой ртути в исследованных образцах при температуре 250 К. Максимальное различие в сдвигах Найта в объемной ртути и ртути в ограниченной геометрии наблюдалось в образце СКН. В отличие от результатов, полученных в [9,10] для ртути в пористом стекле, для ртути, введенной в пористые угли и силикагель, значения сдвигов Найта при нагревании и охлаждении не отличались в пределах экспериментальной погрешности.

В образцах СКН при температурах ниже 230 К и в силикагеле при температуре ниже 225 К появлялись сигналы ЯМР ^{199}Hg от твердой фазы. Спектры ЯМР от жидкой (225 К) и твердой (220 К) фаз ртути в силикагеле изображены на рис. 5. В образце ПАУ сигнал ЯМР от твердой фазы не был виден. Ранее сигнал от твердой фазы в металлах в ограниченной геометрии не наблюдался [9,10], что связано, возможно, с неравномерным распределением главных осей тензора сдвига Найта

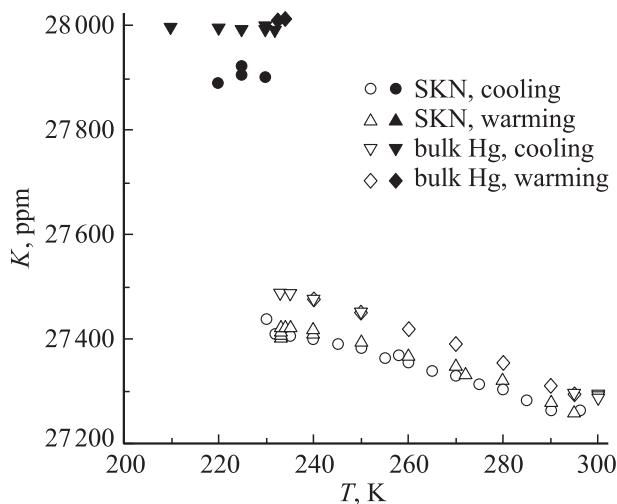


Рис. 4. Температурные зависимости сдвигов Найта ^{199}Hg в активированном угле СКН и объемной ртути. Светлые и темные символы соответствуют жидкой и твердой фазе.

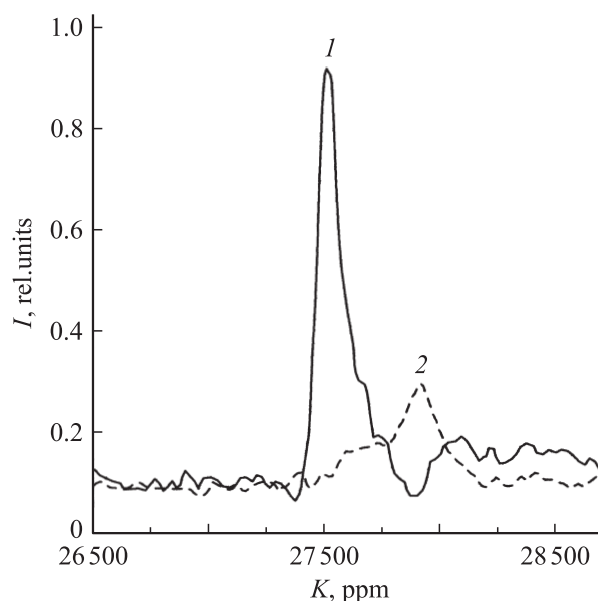


Рис. 5. Спектры ЯМР от жидкой (1) и твердой (2) фаз ртути при температурах 225 и 220 К соответственно.

в отдельных кристаллитах в порах. Другой возможной причиной отсутствия сигнала ЯМР от твердой фазы металлов в порах может быть образование механических напряжений, приводящих к большому разбросу значений сдвигов Найта по образцу.

Сигналы ЯМР от твердой фазы в СКН и силикагеле имели малую амплитуду из-за большой анизотропии сдвига Найта в твердой ртути и, следовательно, большой ширины и сложной формы линии ЯМР (рис. 5). Положение максимумов сигналов ЯМР в твердой ртути в исследованном интервале температур (200–230 К) в пределах погрешности не изменялись. Отметим, что отсутствие температурной зависимости сдвига Найта наблюдалось

и в объемной кристаллической ртути [16]. Значения сдвигов, измеренные по положениям максимумов сигналов ЯМР, в образцах СКН, силикагеле и объемной ртути при температуре 220 К приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы сдвиги сигналов ЯМР от твердой ртути в СКН и силикагеле в пределах погрешности совпадают и меньше, чем в объемной твердой ртути.

Сдвиг максимума сигнала ЯМР от хаотически ориентированных кристаллитов определяется изотропной $\Delta\nu_{is}$ и анизотропной $\Delta\nu_{an}$ частями сдвига Найта и в первом приближении может быть оценен по формуле [17]

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{is} - \Delta\nu_{an}/2. \quad (1)$$

Как известно из литературных данных [16], в объемной ртути изотропный сдвиг Найта мало изменяется при переходе от жидкой фазы к твердой. Если предположить, что это справедливо и для ртути в ограниченной геометрии, то из формулы (1) можно оценить анизотропную компоненту сдвига Найта. Она составляет примерно -800 ppm в образцах СКН и силикагеле и -890 ppm в твердой объемной ртути, что существенно больше, чем в других металлах [16], хотя и меньше, чем анизотропная компонента сдвига Найта в сверхпроводящей фазе объемной ртути при температуре 1.2 К (-1400 ppm).

Наблюдаемое уменьшение сдвига Найта для ртути в порах связано с уменьшением электронной восприимчивости. Теоретически изменение электронной восприимчивости вблизи поверхности металлов обсуждалось в [18]. Показано, что влияние поверхности приводит к вариациям электронной плотности в окрестности уровня Ферми. Влияние размерных и поверхностных эффектов на сдвиг Найта исследовалось методом ЯМР в твердых частицах платины, палладия, родия, меди, а также в тонких пленках олова [19]. При этом результаты, полученные при низких температурах, трактовались в рамках теории квантовых размерных эффектов, а при высоких температурах при интерпретации использовалась зависимость электронной восприимчивости от расстояния до поверхности частиц. Для платины и родия было экспериментально установлено, что сдвиг Найта для ядер вблизи поверхности значительно изменялся по сравнению со сдвигом в объемных образцах, главным образом благодаря изменениям в локальной плотности d -электронов на уровне Ферми. Сильное уширение линий ЯМР для таких металлов, как Pb, Cu, Ag, объяснялось осцилляциями электронной плотности вблизи металлической поверхности. Изменение сдвига Найта было также обнаружено для металлов в ограниченной геометрии в жидком состоянии. Так, для галлия и ртути наблюдалось его уменьшение [8,9]. В соответствии с современными теоретическими представлениями [18] полученное в данной работе уменьшение сдвига Найта по сравнению с объемной ртутью можно трактовать как результат уменьшения электронной плотности вблизи уровня Ферми. Характерно, что различие в сдвигах Найта для жидкой ртути в образце СКН и объеме заметно увеличивается при понижении температуры.

Таким образом, в данной работе методом ЯМР исследовались процессы плавления–кристаллизации и сдвиг Найта для ртути, введенной в нанопоры активированных углей (ПАУ и СКН) и силикагеля. Установлено, что в исследованных образцах фазовые переходы носят резкий характер и температура плавления совпадает с температурой плавления в объеме (в отличие от плавления и кристаллизации ртути в цеолитах, пористых стеклах и асбесте). При этом наблюдался незначительный гистерезис между процессами плавления и кристаллизации. Впервые наблюдался сигнал ЯМР и был измерен сдвиг Найта для твердой ртути в порах. Показано, что сдвиг Найта ртути в ограниченной геометрии уменьшается как в жидкой, так и в твердой фазе по сравнению со сдвигом Найта в объеме. Полученные результаты свидетельствуют о сильном влиянии геометрии пор и материала пористых матриц на процессы плавления и кристаллизации, а также на электронную восприимчивость ртути.

Список литературы

- [1] P. Pawlov. *Z. Phys. Chem.* **65**, 545 (1909).
- [2] Ю.И. Петров. Кластеры и малые частицы. Наука, М. (1986).
- [3] R.R. Vanfleet, J.M. Mochel. *Surf. Sci.* **341**, 40 (1995).
- [4] Г.С. Жданов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **41**, 1004 (1977).
- [5] T. Ben David, Y. Lereah, G. Deutsher, R. Kofman, P. Cheyssac. *Phys. Mag. A* **71**, 1135 (1995).
- [6] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, C.S. Wur, Yu.A. Kumzerov. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 10 259 (1999).
- [7] K.M. Unruh, T.E. Huber, C.A. Huber. *Phys. Rev. B* **48**, 9021 (1993).
- [8] D. Michel, B.F. Borisov, E.V. Charnaya, W.-D. Hoffmann, P.G. Plotnikov, Yu.A. Kumzerov. *Nanostruct. Mater.* **12**, 515 (1999).
- [9] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, P.G. Plotnikov, W.-D. Hoffmann, D. Michel, Yu.A. Kumzerov, C. Tien, C.S. Wur. *Phys. Rev. B* **58**, 5329 (1998).
- [10] E.V. Charnaya, P.G. Plotnikov, D. Michel, C. Tien, B.F. Borisov, I.G. Sorina, E.I. Martynova. *Physica B* **299**, 56 (2001).
- [11] E. Mendez-Lango, J. Ancsin. *Thermochim. Acta* **287**, 183 (1996).
- [12] В.Н. Богомолов, Ф.И. Задорожный, А.А. Капанадзе, Э.Л. Луценко, В.П. Петрановский. *ФТТ* **18**, 3050 (1976).
- [13] В.Н. Богомолов, Е.В. Колла, Д.А. Кумзеров. *Письма в ЖЭТФ* **41**, 28 (1985).
- [14] H.K. Christenson. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, R95 (2001).
- [15] J.H. Strange, M. Rahan, E.G. Smith. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3589 (1993).
- [16] G.C. Carter, L.H. Bennet, D.J. Kahan. *Prog. Mater. Sci.* **20**, 4, 2066 (1977).
- [17] Ж. Винтер. *Магнитный резонанс в металлах.* Мир, М. (1976).
- [18] M.C. Desjonqueres, D. Spanjaard. *Concepts in Surface Physics.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y. (1998).
- [19] Э.Л. Нагаев. *УФН* **162**, 49 (1992).