УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
Том 152, кн. 4 Естественные науки *2010*

УДК 537.9

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ЭПР РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В АЭРОГЕЛЕ

Г.В. Мамин, А.А. Родионов, М.С. Тагиров, Н. Малдерс

Аннотация

Радиационно-индуцированные парамагнитные центры в аэрогеле на основе диоксида кремния изучены методами высокочастотной импульсной ЭПР спектроскопии. Подтверждено существование двух типов парамагнитных центров: центры без сверхтонкой структуры (XR1) и центры с суперсверхтонкой структурой (XR2). Впервые наблюдалась сильная анизотропия суперсверхтонкой структуры XR2-центров. Показано, что метод двойного эдектронно-ядерного резонанса является чувствительным методом для контроля содержания протонов в глобулах аэрогеля. Показано, что в диапазоне температур 150–300К основным процессом релаксации парамагнитных XR2-центров является двухфононный (рамановский) процесс.

Ключевые слова: высокочастотный ЭПР, аэрогель диоксида кремния, радиационно-индуцированные парамагнитные центры.

Введение

Аэрогель на основе диоксида кремния представляет собой твердое, почти прозрачное вещество чрезвычайно малой плотности. Уникальная структура этого вещества вызывает интерес к нему при проведении фундаментальных исследований, в частности при изучении свойств квантовых жидкостей в контакте с аэрогелем [1–3]. Уникальные свойства аэрогеля, а именно высокая пористость, большая удельная площадь поверхности, низкая теплопроводность, позволяют применять его в различных областях производства, таких, как космическая промышленность, строительство, медицина, химическая промышленность. Область применения может быть существенно расширена при использовании аэрогелей, активированных различными примесями, в частности, в этом случае становится возможным применение аэрогеля в качестве катализатора при различных физических и химических процессах. Исследованию свойств адсорбированных радикалов на поверхности аэрогеля посвящена работа [4], а радиационно-индуцированные центры в аэрогелях исследованы в работе [5]. Природа радиационно-индуцированных парамагнитных центров до сих пор точно не установлена. В работе [5] облучение и исследования ЭПР-спектров производились только при температуре жидкого азота. Очевидно, что проведение таких экспериментов в широком диапазоне температур облегчит понимание природы радиационно-индуцированных парамагнитных центров.

Ранее нами проводились ЭПР-исследования аэрогеля в X-диапазоне при его облучении рентгеновским излучением при комнатной температуре [6]. Настоящая

работа является продолжением таких исследований в W-диапазоне СВЧ-частот. Высокочастотная ЭПР-спектроскопия W-диапазона имеет ряд важных преимуществ, таких, как более высокая чувствительность и более высокое спектральное разрешение.

Аэрогель получают методом «золь-гель» из геля, который состоит из воды и небольших сфер (3-5 нм [7]) аморфного SiO_2, полученных, например, в результате реакции:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \cdot nH_2O = SiO_2 \cdot (n + 1)H_2O + 2NaCl.$$

Жидкость удаляется из геля в ее сверхкритической фазе [8]. Для перевода воды в сверхкритическую фазу необходимы большое давление (более 221 атм) и температура (374 °C) [9]. Часто для уменьшения необходимых давлений и температур воду замещают на метанол, поэтому в приготовленном аэрогеле, кроме OH-групп от воды, можно также ожидать появления CH_3-групп. Неоднородности, которые возникают в глобулах аэрогеля вследствие присутствия таких групп, могут вызывать образование радиационно-индуцированных парамагнитных центров. Для установления природы таких парамагнитных центров, их локализации образцы аэрогеля исследовались нами методом двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР).

Методика эксперимента

Образцы аэрогеля были изготовлены профессором Н. Малдерсом (Университет штата Делавэр, США), пористость аэрогеля составляла 95%. Для исследования в W-частотном диапазоне образцы были изготовлены непосредственно в ампулах с внутренним диаметром 0.5 мм. Для создания парамагнитных центров ампулы с аэрогелем облучались рентгеновскими лучами (установка УРС55, W-антикатод, $U = 50$ кВ) в течение 1 ч. Доза облучения, полученная каждым образцом, составляла порядка 10 кГр. Для того чтобы избежать нежелательного сигнала от стенок облученной кварцевой ампулы (этот сигнал имеет схожие спектроскопические характеристики), от ампулы с аэрогелем откалывалась часть длиною 3 мм, из нее извлекался аэрогель и помещался в необлученную кварцевую ампулу с внутренним диаметром 0.6 мм.

ЭПР-исследования аэрогеля производились на спектрометре Elexys-680 фирмы Bruker (W-диапазон) в диапазоне температур 50–300 К с использованием импульсных методик. ЭПР-спектры регистрировались по амплитуде электронного спинового эха с применением двухимпульсной последовательности Хана ($\pi/2 \leftarrow 240$ нс $\rightarrow \pi$). Время поперечной релаксации T_2 исследовалось с применением той же последовательности $\pi/2 \leftarrow \tau \rightarrow \pi$, где τ менялось от 240 нс до 17 мкс. Время продольной релаксации T_1 исследовалось с применением трехимпульсной последовательности $\pi \leftarrow t_0 \rightarrow \pi/2 \leftarrow \tau \rightarrow \pi$, где τ составляло 240 нс, а значение t_0 менялось от 6 мкс до 5 мс. Спектры двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) исследовались с применением методики Мимса (Mims). Аэрогель обладает очень низкой теплопроводностью, все температурные измерения проводились с учетом этой особенности в условиях термостабилизации образцов [10].

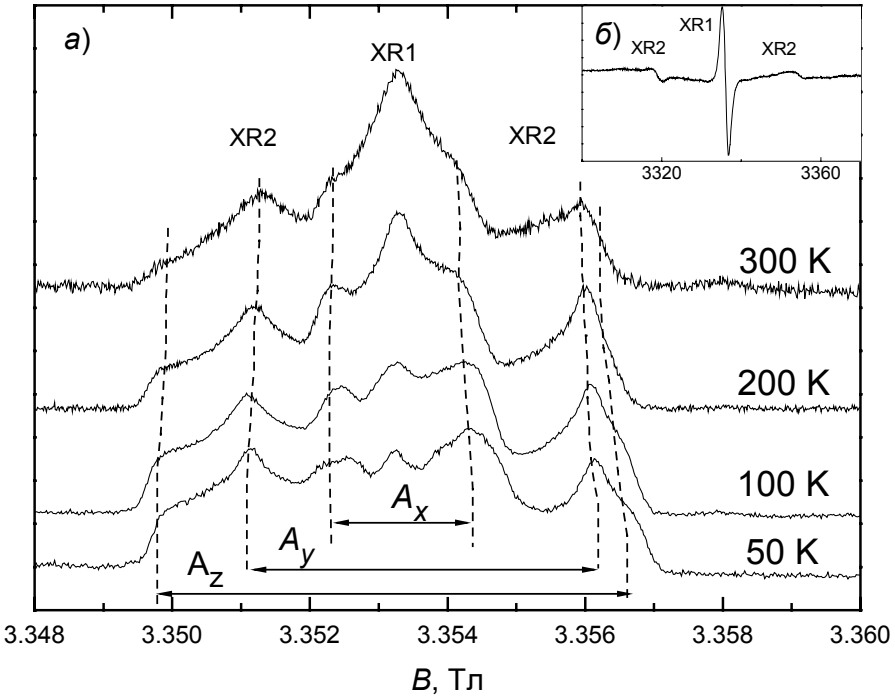

Рис. 1. *а*) Спектры поглощения ЭПР аэрогеля 95% после рентгеновского облучения (1 ч), детектированные по амплитуде спинового эха в диапазоне температур 50–300 К, $\nu = 94.0564$ ГГц (W-диапазон), $\tau = 240$ нс, время повтора последовательности импульсов (SRT) 50 мкс; *б*) производная спектра поглощения ЭПР аэрогеля 95% после рентгеновского облучения, X-диапазон, $T = 300$ К

Результаты эксперимента

ЭПР-исследования необлученного аэрогеля показали отсутствие какого-либо сигнала. После рентгеновского облучения в спектрах ЭПР появляется группа линий в области $g \sim 2$. Температурная зависимость спектров в этой области представлена на рис. 1. Спектр состоит из суперпозиции одиночной центральной линии с g-фактором 2.0035 (линия XR1 на рисунке) и порошкообразного спектра, обусловленного суперсверхтонким взаимодействием (линии XR2 на рисунке). Схожий спектр был получен при исследованиях в X-диапазоне [6], но здесь имеется существенное отличие. Благодаря большему спектральному разрешению спектрометра W-диапазона группа линий более структурирована.

Из анализа температурной зависимости спектров ЭПР мы можем заключить, что относительная интенсивность центральной линии спектра уменьшается при понижении температуры, в то время как относительные интенсивности других линий в спектре остаются неизменными. При исследованиях в X-диапазоне схожая температурная зависимость спектров ЭПР позволила предположить наличие двух типов парамагнитных центров, дающих вклад в спектр ЭПР в области $g \sim 2$ [6]. Для удобства мы будем называть здесь парамагнитные центры, дающие вклад в центральную линию, как XR1-центры, а парамагнитные центры, дающие вклад в периферийные линии, – как XR2-центры.

Естественно возникает вопрос: какова природа обоих типов парамагнитных центров? В наших экспериментах [6] в X-диапазоне было установлено, что спектроскопические характеристики XR1-центров существенно отличаются от характеристик E'-центров в кварце. По аналогии с [6] мы описываем XR2-линии как неоднородно уширенный спектр парамагнитных центров с суперсверхтонкой структурой, возникновение которого обусловлено усреднением по всем возможным ориентациям глобул SiO_2 в аэрогеле. Суперсверхтонкая структура вызвана взаимодействием магнитного момента парамагнитного центра и соседствующего с ним протона. Присутствие протонов в аэрогеле может быть обусловлено методикой приготовления аэрогеля с использованием метилового спирта, также возможно присутствие молекул воды, адсорбированных в поверхностной пленке. В случае взаимодействия электронного магнитного момента парамагнитного центра и ядерного магнитного момента протона спектр ЭПР описывается следующим гамильтонианом [11]:

$$H = \beta H \hat{g} S + S \hat{A} I + g_N \beta_N H I, \qquad (2)$$

где $\hat{g}$, $\hat{A}$ – тензорные величины. При исследованиях в X-диапазоне мы определили симметрию $\hat{A}$ тензора как аксиальную, теперь в W-диапазоне мы наблюдаем тетрагональную симметрию тензора ($g = 2.0035$, $A_{xx} = 1.6$ мТл, $A_{yy} = 4.6$ мТл, $A_{zz} = 6.4$ мТл при $T = 300$ К) для XR2-центров. Значения компонент A_{xx}, A_{yy}, A_{zz} немного увеличиваются с уменьшением температуры. Так как величина относительного изменения величин не превышает 10%, этот эффект может быть связан с температурным сжатием вещества, приводящим к увеличению суперсверхтонкого взаимодействия, и как следствие, к изменению константы сверхтонкой структуры.

Были исследованы релаксационные характеристики парамагнитных центров. Еще одним доводом в пользу существования двух типов индуцированных парамагнитных центров служит тот факт, что при исследовании как продольных, так и поперечных времен релаксации временные эволюции намагниченности описывались двухэкспоненциальными зависимостями. Исследования спада поперечной намагниченности T_2 проводились при температуре 100 К для каждого из пиков поглощения. Времена T_2, соответствующие релаксации двух типов парамагнитных центров, не отличались существенно для каждого из пиков, средние значения составили 3.3 и 0.64 мкс. Относительные вклады от обоих процессов составили в среднем 0.4 и 0.6 соответственно.

Температурная зависимость времен продольной релаксации, исследованная при значении магнитного поля, соответствующего одному из пиков поглощения XR2-центров, представлена на рис. 2. В области температур 100–300 К наблюдение восстановления намагниченности затруднено малой амплитудой сигнала электронного спинового эха, однако при переходе к более низким температурам (50–100 К) удается измерить кривую восстановления намагниченности в виде суперпозиции двух релаксационных процессов. При 50 К времена релаксации T_1 XR1- и XR2-центров становятся существенно различными (477.2 и 55.5 мкс соответственно). Это согласуется с изменением относительных интенсивностей линий поглощения в спектре при понижении температуры. Более длинное время

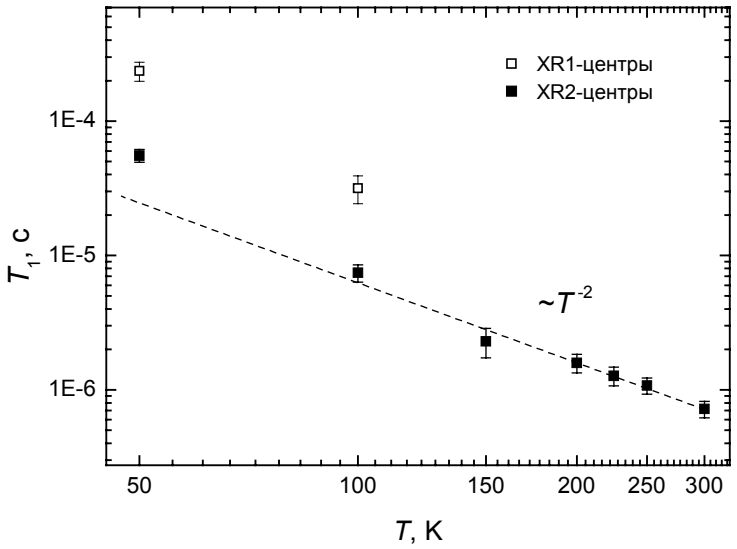

Рис. 2. Температурная зависимость времени продольной релаксации T_1: ■ – XR2-центров, □ – XR1-центров

релаксации создает условия для насыщения центральной линии в спектре, поэтому его мы соотносим процессу релаксации XR1-центров. В диапазоне температур 150–300 К зависимость T_1 парамагнитных XR2-центров соответствует двухфононному (рамановскому) процессу.

Для того чтобы определить природу суперсверхтонкого взаимодействия парамагнитных центров XR2 типа, были проведены ДЭЯР-исследования. Спектр ДЭЯР образцов аэрогеля представлен на рис. 3. Спектр содержит одну узкую линию на частоте 142.93 МГц, соответствующую ларморовской частоте протонов в данном магнитном поле, что соответствует расстояниям между парамагнитным центром и протоном, превышающим 1 нм. К сожалению, не удалось зафиксировать каких-либо линий поглощения, соответствующих суперсверхтонкой структуре парамагнитных XR2-центров, скорее всего, это связано с большой анизотропией константы суперсверхтонкого взаимодействия и, как следствие, с существенным уширением сигнала (~56 МГц). Такая картина характерна для порошкообразных материалов.

Можно было бы предположить, что наличие сигнала ядер водорода ^{1}H, обнаруживаемого в спектрах ДЭЯР, связано с его присутствием в OH- или CH_2-группах в гидрофильной пленке на поверхности аэрогеля. Нами был проведен эксперимент, в котором аэрогель непосредственно перед облучением и проведением ДЭЯР-исследований подвергался отжигу при температуре 500 °C в течение 10 мин. Наши предыдущие исследования [6] показали, что отжиг в данном случае приводит к удалению гидрофильной пленки с поверхности аэрогеля. Однако параметры узкого сигнала при последующих ДЭЯР-исследованиях не изменились. Это позволяет утверждать, что протоны присутствуют непосредственно в глобулах аэрогеля, вероятно, их наличие обусловлено методикой приготовления образцов.

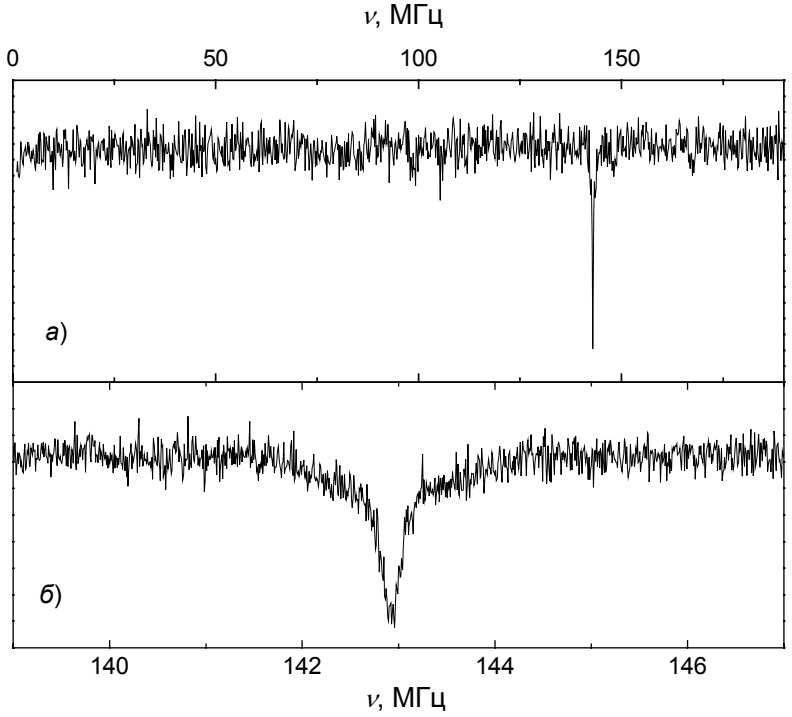

Рис. 3. Спектр ДЭЯР аэрогеля после рентгеновского облучения, детектированный по методике Мимса; g = 2.0022; W-диапазон, 50 К, *а*) полный спектр, *б*) область ^{1}H

Заключение

Радиационно-индуцированные парамагнитные центры в аэрогеле были впервые исследованы методами высокочастотной импульсной ЭПР-спектроскопии. Было обнаружено существование двух типов центров: центров с g-фактором 2.0035 (XR1) и центров с суперсверхтонкой структурой (XR2). Благодаря высокому спектральному разрешению спектроскопии W-диапазона впервые была зафиксирована сильная анизотропия суперсверхтонкой структуры XR2-центров. Присутствие двух типов парамагнитных центров было непосредственно подтверждено эволюцией поперечной намагниченности парамагнитных центров. Исследования времен продольной намагниченности позволили установить, что доминирующим процессом релаксации индуцированных парамагнитных XR2-центров в диапазоне температур 150–300 К является двухфононный (рамановский) процесс. Из экспериментов ДЭЯР, проведенных как до, так и после отжига образцов, было установлено, что глобулы аэрогеля содержат существенное количество протонов, которые не локализованы в поверхностной гидрофильной пленке. Вероятно, их присутствие в глобулах SiO_2 обусловлено методикой приготовления аэрогеля. Применение метода ДЭЯР при исследованиях аэрогелей может быть успешно использовано для контроля содержания протонов в глобулах SiO_2 при различных процессах приготовления аэрогеля.

Работа поддержана Федеральным центром коллективного пользования физико-химических исследований при Казанском университете, также программой поддержки молодых ученых «У.М.Н.И.К.», частично поддержана проектом РФФИ № 09-02-01253 и грантом ТНГ-218.

Summary

G.V. Mamin, A.A. Rodionov, M.S. Tagirov, N. Mulders. The High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance of Radiation-Induced Paramagnetic Centers in Aerogel.

Radiation-induced paramagnetic centers in silicon dioxide aerogel were investigated by high-frequency pulse EPR spectroscopy. The existence of two types of radiation-induced paramagnetic centers was proved: the centers without superhyperfine structure (XR1) and the centers with superhyperfine structure (XR2). For the first time the strong anisotropy of superhyperfine structure of XR2 centers was observed. It was established that the electron nuclear double resonance (ENDOR) technique is a sensitive method for the control of proton concentration in globules of SiO_2. The two-phonon (Raman) process is shown to be the dominating process of electron relaxation of paramagnetic XR2 centers within temperature range of 150–300 K.

Key words: high-frequency EPR, silicon dioxide aerogel, radiation-induced paramagnetic centers.

Литература

1. *Bradley D.L., Fischer S.N., Guenault A.M. et al.* Magnetic distortion of the B-like phase of superfluid ^{3}He confined in aerogel // J. Low Temp. Phys. – 2008. – V. 150. – P. 445–453.
2. *Parpia J.M., Fefferman A.D., Porto J.V. et al.* Scaling results for superfluid ^{3}He in 98% open aerogel // J. Low Temp. Phys. – 2008. – V. 150. – P. 482–487.
3. *Kado R., Nakagawa H., Obara K. et al.* A-B phase conversion and coexistence of superfluid ^{3}He in aerogel // J. Low Temp. Phys. – 2008. – V. 150. – P. 472–476.
4. *Казанский В.Б., Парийский Г.Б., Александров И.В., Жидомиров Г.М.* Изучение взаимодействия свободных радикалов с поверхностью твердого тела (силикагеля) по спектрам ЭПР // Физ. тверд. тела. – 1963. – Т. 5, Вып. 2. – С. 649–659.
5. *Kazansky V.By., Pariisky G.B., Voevodsky V.V.* Radiation-induced processes on the silica-gel surface // Discass. Faraday Soc. – 1961. – V. 31. – P. 203–208.
6. *Мамин Г.В., Родионов А.А., Тагиров М.С., Таюрский Д.А., Малдерс Н.* ЭПР радиационно-индуцированных парамагнитных центров в аэрогеле // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 88, Вып. 4. – С. 281–285.
7. *Halperin W.P., Sauls J.A.* Helium-Three in Aerogel. – arXiv:cond-mat/0408593v1 [cond-mat.supr-con]. – URL: http://arxiv.org/PS_cache/cond-mat/pdf/0408/0408593v1.pdfБ свободный.
8. *Kistler S.S.* Coherent Expanded-Aerogels // J. Phys. Chem. – 1932. – V. 34. - P. 52–64.
9. *Михайлова В.* Сверхкритическая вода – активная среда новых экологически чистых технологий // Наука в Сибири. – 2000. – № 18 (2254). – URL: http://www-sbras.nsc.ru/HBC/article.phtml?nid=99&id=5, свободный.
10. *Alakshin E.M., Gazizulin R.R., Klochkov A.V., Kuzmin V.V., Tagirov M.S., Tayurskii D.A., Mulders N.* Thermalization of the system “3He-aerogel” at 1.5 K – arXiv:1012.2309v1 [cond-mat.supr-con]. – URL: http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1012/1012.2309.pdf, свободный.

11. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – М.: Мир, 1975. – 548 с.

Поступила в редакцию
23.08.10

Мамин Георгий Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: *george.mamin@ksu.ru*

Родионов Александр Александрович – аспирант, электроник кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: *alexander.rodionov@ksu.ru*

Тагиров Мурат Салихович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: *murat.tagirov@ksu.ru*

Малдерс Норберт – профессор факультета физики и астрономии Университета штата Делавэр, г. Ньюарк, США.
E-mail: *mulders@udel.edu*