

УДК 539.143.5:548.75:549.646.1

АТОМЫ СЕРЕБРА В СТРУКТУРНЫХ КАНАЛАХ БЕРИЛЛА

© 2010 Р.И. Машковцев^{1*}, Л.В. Кулик², В.П. Солнцев¹¹Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск²Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 22 октября 2009 г.

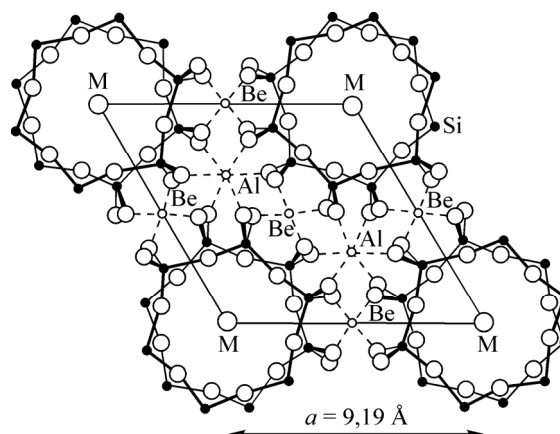
С доработки — 10 декабря 2009 г.

Атомарное серебро в структурных каналах синтетического берилла исследовали методами ЭПР и электронного спинового эха (ЭСЭ). Установлено, что ионы серебра входят в структурные каналы берилла в процессе термодиффузии при 800 °С. Ионы Ag^+ переводили в атомарное состояние Ag^0 с помощью рентгеновского облучения образцов при комнатной температуре. При этом наблюдается также перезарядка примесей марганца и хрома, находящихся в структурных позициях алюминия. Методом ЭПР выявлено четыре различных центра Ag^0 с изотропными сверхтонкими взаимодействиями (СТВ) с ядрами ^{107}Ag и ^{109}Ag , значения которых ниже величин СТВ для свободного атома Ag . Исследования с помощью метода ЭСЭ позволили уточнить позицию атомов серебра, отличающихся температурной устойчивостью вплоть до 230 °С.

Ключевые слова: ЭПР, ЭСЭ, берилл, атом серебра.

Берилл имеет гексагональную сингонию, пространственная группа $P6/mcc$ (D_{6h}^2) [1]. В элементарной ячейке плоскости симметрии параллельны основанию и проходят на высотах 0, $c/2$, c . Атомы кремния и общие атомы кислорода гексагональных колец лежат на этих плоскостях симметрии, остальные атомы располагаются выше и ниже этих плоскостей. На рис. 1 изображены кольца верхней плоскости и кольца, находящиеся на полпериода ниже. Атомы Al и Be расположены в слоях на высоте $c/4$ и $3c/4$ посередине между плоскостями симметрии. Каждый атом алюминия имеет шестерную координацию с симметрией D_3 , а каждый атом бериллия — четверную с точечной группой симметрии D_2 . В этих положениях они связывают атомы кислорода выше- и нижележащих слоев из колец. Шестерные оси проходят через большие открытые каналы структуры. Эти не однородные по диаметру каналы состоят из полостей диаметром $\approx 5 \text{ \AA}$, разделенных сужениями с диаметром около $2,8 \text{ \AA}$.

Рис. 1. Структура берилла в проекции на базальную плоскость (0001). М — позиция щелочных элементов



* E-mail: rim@uiggm.nsc.ru

Берилл, имеющий структурные позиции в тетраэдрах, октаэдрах, междуузлиях и каналах, обладает большой способностью к изоморфизму. При этом, как правило, заполнение тетраэдров или октаэдров изоморфными примесями связано с изменением заполнения структурных *c*-каналов щелочными ионами. В *c*-каналах выделяются две структурные позиции: *2a* с симметрией D_6 в центре полости, которая окружена 24 атомами кислорода, и *2b* с симметрией C_{6h} в центре шестерного кольца. Расстояние *c*/2 между соседними полостями составляет около 4,6 Å вдоль оси *c*-каналов. Указанные полости достаточно велики, что позволяет находиться в них молекулам H₂O, CO₂ [2] и N₂ [3], а также инертных газов He и Ar [4, 5]. Хорошо известно, что широко распространенные в природе ионы щелочных элементов Na⁺ и Cs⁺ входят в структурные каналы вместе с молекулами воды. Ионы K⁺ и Rb⁺ также присутствуют в природных образцах, но в меньших количествах [6]. Предполагается, что ионы Na⁺ могут входить в обе структурные позиции (*2a* и *2b*) в *c*-канале [7].

В структурных каналах берилла с помощью ЭПР наблюдали атомарный водород, а также радикалы CH₃ и OH, стабилизированные после ионизирующего облучения [8—10]. В редких природных бериллах наблюдали радикалы CH₃ и, возможно, HCO₃ [11]. Сухаржевский [12] наблюдал радикал NO₂ и предположил, что последний находится в междуузлии, а не в структурном канале. Солнцевым [13] также наблюдались радикалы NO₂ и NO₃ и показано, что они располагаются в структурных каналах. Хорошо изучено вхождение в структурные каналы радикала CO₃⁻ [14]. Недавно нами были изучены радикалы NH₃⁺ [15, 16] и атомы азота [17], расположенные в полостях структурных каналов берилла. К сожалению, оказалось невозможным детектировать щелочные элементы в парамагнитной форме, поэтому для их изучения применяли методы ИК [2], КР [18] и ЯМР спектроскопии [6].

Одновалентный ион серебра в силикатах часто ведет себя как щелочной элемент и имеет ионный радиус, сравнимый с радиусом иона натрия. Но преимуществом иона Ag⁺ является то, что при воздействии ионизирующей радиации он, оставаясь в той же координации, обычно переходит в состояние Ag⁰ и становится своеобразным парамагнитным зондом своего локального окружения. Существует достаточно обширная литература, посвященная исследованию атомарного серебра и его кластеров в силикатах, имеющих структурные полости (для цеолитов см. например, обзор [19]). При изучении захваченных в структурных полостях атомов полезным является метод электронного спинового эха (ЭСЭ), или ESEEM спектроскопия [20, 21]. Применение ESEEM спектроскопии позволяет определять важнейшую характеристику — время декогерентизации спиновых состояний. ESEEM спектроскопия может одновременно выявлять наличие ядерных спинов в ближайшем окружении парамагнитного атома (за счет лучшего, чем в ЭПР, разрешения сверхтонкого взаимодействия с удаленными ядрами) и объяснять причины, приводящие к декогерентизации. Последнее важно в связи с разработкой квантовых систем с регулируемыми декогерентными свойствами, что требуется для реализации квантовых компьютеров на захваченных в ловушках атомах [17, 22].

В данной работе приводятся результаты изучения ЭПР атомов серебра, введенных в структуру искусственных кристаллов берилла методом термодиффузии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы берилла были выращены флюсовым методом в платиновых контейнерах при 1100—1150 °С в условиях обратного температурного перепада. В качестве исходных компонентов использовали оксиды BeO, Al₂O₃ и SiO₂ в соответствующей пропорции и оксиды Cr₂O₃ и Mn₂O₃ как легирующие добавки. В качестве растворителя использовали эвтектический состав PbO—V₂O₅ [23]. Образцы размером 4×5×4 мм вырезали из визуально бездефектной части крупных кристаллов. Ориентацию образцов выполняли относительно хорошо развитых граней призмы (10 $\bar{1}$ 0).

При введении ионов серебра в небольшие образцы кристаллов берилла использовали относительно простую процедуру. Кристаллы оборачивали мягкой серебряной фольгой толщиной

0,25 мм и помещали в кварцевую ампулу, которую устанавливали в печь и выдерживали при температуре 800 °С в течение 1—5 суток. При этом в ампуле, запаянной с одного конца, присутствовал только статический воздух. После выдержки в течение заданного времени при 800 °С ампулу с образцом быстро извлекали из печи и охлаждали при комнатной температуре в течение ~5—10 мин. После проведенной таким образом термодиффузии серебра кристаллы оставались прозрачными, и никаких видимых повреждений типа трещин, вуалей и т.п. в них не наблюдалось.

Для изменения валентности вошедших в кристалл ионов серебра Ag^+ , т.е. их восстановления до атомарного состояния, использовали излучение рентгеновской трубки БСВ-8 при напряжении 40 кВ и токе 30 мА. Все спектры ЭПР были получены на спектрометрах РЭ 1306 и Radiopan SE/X 2543 с рабочей частотой около 9,3 ГГц.

Для проведения экспериментов ЭСЭ использовали импульсный ЭПР спектрометр Bruker Elexsys E580 с диэлектрическим резонатором (Bruker ER 4118 X-MD-5), помещенным внутри криостата (Oxford Instruments CF 935). Все эксперименты проводили при температуре 20 К, которая достигалась путем продувания криостата холодным гелием. Рабочая частота спектрометра составляла 9,739 ГГц.

Облученный, а затем отожженный при 130 °С образец берилла размером 2×3×4 мм в кварцевой ампуле с внешним диаметром 4 мм был помещен внутрь резонатора и ориентирован так, что оптическая ось c была параллельна постоянному магнитному полю спектрометра B_0 .

Эхо-детектируемые спектры ЭПР были записаны с использованием двухимпульсной последовательности $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{echo}$, длительность $\pi/2$ - и π -импульсов составляла 40 и 80 нс соответственно, $\tau = 200$ нс. Модуляцию ЭСЭ регистрировали с помощью трехимпульсной последовательности стимулированного эха $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2 - \tau - \text{echo}$ при варьировании интервала T . В этом эксперименте интенсивность ЭСЭ определяли как функцию от величины T , которая изменялась в диапазоне от 300 до 10280 нс с шагом 20 нс. Длительность $\pi/2$ импульсов составляла 40 нс, $\tau = 240$ нс. Для подавления нежелательных сигналов эха использовали четырехшаговое циклирование фазы СВЧ-импульсов [24]. Весь сигнал эха во временной области интегрировали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронный парамагнитный резонанс. Первый тип использованных нами кристаллов берилла отличался небольшим содержанием неконтролируемых примесей хрома и железа. Второй тип кристаллов содержал дополнительно примесь марганца (~0,1 мас.%). До проведения термодиффузии серебра в образцах первого типа регистрировали спектры ЭПР ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} [25], а в образцах второго типа дополнительно наблюдали ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} [26] в октаэдрической позиции Al. Было установлено, что ионы Ag^+ входят в кристаллическую решетку берилла, когда завернутые в серебряную фольгу образцы выдерживали при 800 °С в течение 1—5 суток. При этом интенсивность линий центров Cr^{3+} , Mn^{2+} и Mn^{4+} уменьшалась практически на порядок. Однако после рентгеновского облучения при комнатной температуре в течение 3—5 ч интенсивность линий этих центров резко возрастала, достигая первоначальной величины (~5— 8×10^{15} спинов/см³). При этом дополнительно появлялись радиационно-наведенные центры ЭПР. Один из них давал многокомпонентный спектр, интенсивность линий которого коррелировала с плотностью приобретаемой образцом коричневой окраски. Он был отождествлен с "дыркой" на атоме кислорода (O^-), появившейся вблизи позиции Si^{4+} , занятой Al^{3+} . Сложная структура спектра объясняется взаимодействием неспаренного электрона с ядрами двух эквивалентных атомов ^{27}Al и одного ^9Be [27]. Другие парамагнитные центры легко идентифицируются как атомарное серебро, так как их спектры ЭПР представлены четырьмя изотропными линиями сверхтоновой структуры (СТС) от изотопов ^{107}Ag и ^{109}Ag ($I = 1/2$, естественное содержание 51,8 и 48,2 % соответственно). В кристаллах второго типа, содержащих примеси ионов Mn, наблюдались два центра, $\text{Ag}^0(1)$ и $\text{Ag}^0(2)$, причем интенсивность линий первого центра ЭПР почти на

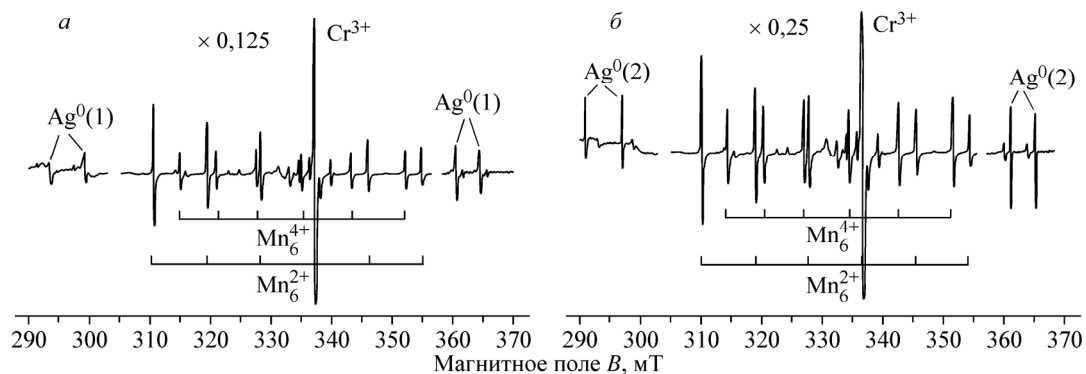


Рис. 2. Спектры ЭПР ($\nu \sim 9,3$ ГГц, 300 К, $\mathbf{B}||c$) центров Ag^0 в образцах берилла с примесью Mn, полученные в результате термодиффузии ионов серебра и последующего облучения рентгеновскими лучами при комнатной температуре: *a* — до прогрева, *б* — после прогрева при 130 °С

порядок выше интенсивности линий второго центра (рис. 2), тогда как в кристаллах первого типа наблюдали 4 центра (рис. 3). Атомарное серебро Ag^0 (конфигурация $4d^{10}5s^1$) в спектрах ЭПР обычно характеризуется сверхтонким взаимодействием (СТВ) с изотопами ^{107}Ag и ^{109}Ag с величиной несколько меньшей, чем в свободном атоме (см. таблицу).

Анализ спектра был проведен с использованием спинового гамильтониана с $S = 1/2$:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} + \mathbf{A} \mathbf{I} \mathbf{S},$$

где β — магнетон Бора; \mathbf{B} — напряженность магнитного поля; \mathbf{S} и \mathbf{I} — электронный и ядерный спиновые операторы; \mathbf{g} и \mathbf{A} — тензоры g -фактора и СТВ соответственно. В пределах точности измерения положения линий ЭПР анизотропии полученных спектров не обнаружено. После прогрева образца при 130 °С спектр центра $\text{Ag}^0(1)$ уменьшается по интенсивности, а спектр центра $\text{Ag}^0(2)$ — увеличивается (см. рис. 2). Разрушение центра $\text{Ag}^0(1)$ приводит к увеличению интенсивности линий центра $\text{Ag}^0(2)$.

Установлено, что при ступенчатом прогреве образцов (20 мин в каждом шаге) центр ЭПР $\text{Ag}^0(1)$ исчезает в диапазоне 150—180 °С, тогда как центр $\text{Ag}^0(2)$ — в диапазоне 220—230 °С. Обнаруженный эффект позволяет стабилизировать атомы серебра только в одной кристаллографической позиции. Линии центров $\text{Ag}^0(1)$ и $\text{Ag}^0(2)$ были достаточно узкими, в различных образцах их ширина между точками перегиба составляла 0,1—0,2 мТ и не зависела от ориентации кристалла в пределах точности измерений (см. таблицу). Это свидетельствует о слабом их

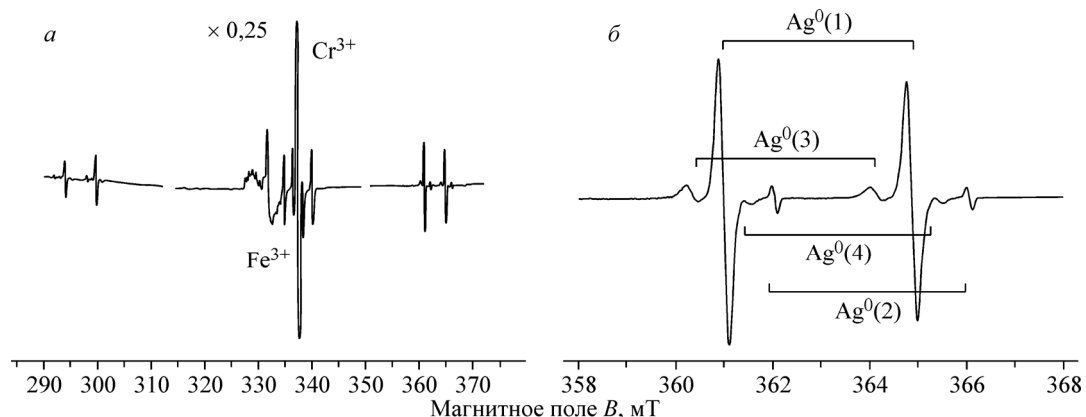


Рис. 3. Спектры ЭПР ($\nu \sim 9,3$ ГГц, 300 К, $\mathbf{B}||c$) центров Ag^0 в образцах берилла с примесью Cr, полученные в результате термодиффузии ионов серебра и последующего облучения рентгеновскими лучами при комнатной температуре: *a* — полный спектр, *б* — увеличенная часть спектра в высокополевой области

Параметры ЭПР центров Ag^0

Матрица	Центр	g	^{109}Ag	^{107}Ag	ΔH_{pp}	Литература
Берилл	$\text{Ag}^0(1)$	2,0012(3)	70,10(3)	60,71(3)	0,23(3)	Наст. работа
	«	$\text{Ag}^0(2)$	2,0018(3)	73,28(3)	63,45(3)	«
	«	$\text{Ag}^0(3)$	2,002(1)	68,3(1)	59,2(1)	«
	«	$\text{Ag}^0(4)$	2,002(1)	71,5(1)	62,0(1)	«
Цеолит Na—А Свободный атом	А	2,001(1)	70,8(3)		0,5(1)	[20]
		2,0023	75,25	65,33		[30]

Примечание. СТВ с ^{109}Ag и ^{107}Ag и ширина линии ΔH_{pp} , мТ; погрешность, указанная в скобках, относится к последней значащей цифре.

взаимодействии с кислородным окружением, а также о большом времени спин-решеточной релаксации T_1 . Действительно, измеренное методом ЭСЭ при 20 К для $\text{Ag}^0(2)$ центра значение T_1 составило 150 мкс. На основе экспериментов по диффузии и данных ЭПР для двух интенсивных центров (1) и (2) мы предполагаем, что атомы Ag^0 занимают позиции $2b$ в центре шестерного кольца и более свободные позиции $2a$ в центре полости в окружении 24 атомов кислорода. Из изотропных спектров ЭПР точную позицию атомов серебра определить невозможно, поэтому для этой цели использовали метод ЭСЭ.

Электронное спиновое эхо. Для расчета модуляции электронного спинового эха, возникающего вследствие взаимодействия электронного спина Ag^0 с ядром ^9Be , использовали спин-гамильтониан системы, состоящей из электронного спина $S = 1/2$ и ядерного спина $I = 3/2$ [28]:

$$\mathcal{H}/h = \omega \nu_e S_z + \nu_I I_z + a S_z I_z + b S_z I_x + H_Q,$$

где ν_e — ларморовская частота спина электрона; ν_I — ларморовская частота спина ядра; a и b — секулярная и несекулярная части константы СТВ; H_Q — гамильтониан квадрупольного взаимодействия ядра ^9Be . В случае, когда величины СТВ и квадрупольного взаимодействия слабы по сравнению с ядерным зеемановским взаимодействием, теория предсказывает модуляцию стимулированного ЭСЭ с увеличением интервала времени T с частотами $\nu_I \pm a/2$, $\nu_I + 2\gamma \pm a/2$, $\nu_I - 2\gamma \pm a/2$ [29]. Здесь γ — вклад в частоту модуляции ЭСЭ, обусловленный ядерным квадрупольным взаимодействием ^9Be ; $\gamma = eQV_{zz}/(4\hbar)$, где eQ — квадрупольный момент ^9Be ; V_{zz} — компонента градиента электрического поля в месте расположения ядра ^9Be .

На рис. 4, *a* показан эхо-детектируемый спектр ЭПР высокополевых линий Ag^0 , на котором видны две узкие линии, принадлежащие $\text{Ag}^0(2)$, а также две более слабые и широкие линии, относящиеся к $\text{Ag}^0(1)$.

На рис. 4, *b* изображен спад сигнала стимулированного ЭСЭ от высокополевой линии $^{107}\text{Ag}^0(2)$, $B_0 = 376,7$ мТ. Фурье-спектр модуляции этого сигнала показан на рис. 4, *в*. Перед проведением Фурье-преобразования немодулированную часть спада ЭСЭ аппроксимировали биэкспоненциальной функцией и вычитали.

Как видно из рис. 4, *в*, Фурье-спектр модуляции стимулированного ЭСЭ представляет собой триплет дублетов, причем его центр совпадает с ларморовской частотой ядра ^9Be в магнитном поле $B_0 = 376,7$ мТ, $\nu_I = 2,27$ МГц. На основании формул можно заключить, что расщепление в триплете вызвано ядерным квадрупольным взаимодействием с $2\gamma = 117$ КГц. Формулы позволяют также отнести расщепление в дублете к СТВ с ядром ^9Be , $a = 26$ КГц. Для случая иона серебра в положении $2b$ вычисление секулярной части константы СТВ с 12 ближайшими эквивалентными ядрами ^9Be в приближении точечных диполей дает $a = 28$ КГц. Здесь для расчета использовали формулу

$$a/h = g_e \beta_e g_n \beta_n (3 \cos^2 \theta - 1) / r^3,$$

где r — расстояние между ядрами Ag и Be; θ — угол между вектором, соединяющим ядра

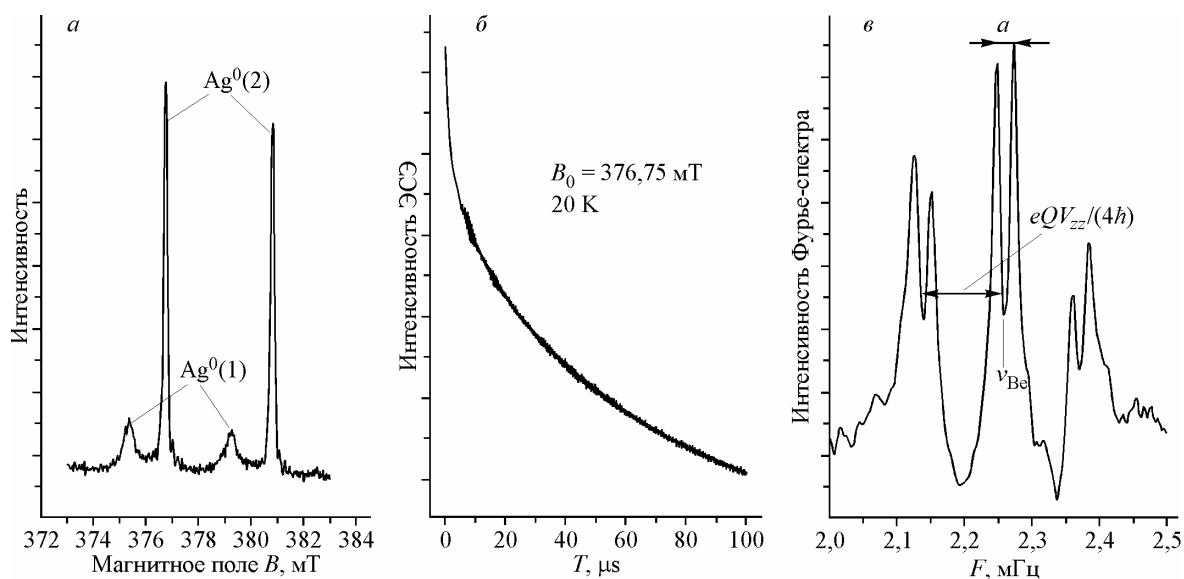


Рис. 4. ЭСЭ в образце берилла с примесью Mn ($\nu \sim 9,7$ ГГц, 20 К, $B \parallel c$):
 а — эхо-детектируемый спектр ЭПР высокополевых линий Ag^0 ; б — спад сигнала стимулированного ЭСЭ от высокополевой линии $^{107}\text{Ag}^0(2)$, $B_0 = 376,7$ мТ; в — Фурье-спектр модуляции стимулированного ЭСЭ

Ag и Be и направлением B_0 , которое в данном случае совпадало с осью c . Величины $r = 5,15 \text{ \AA}$ и $\theta = 63,5^\circ$ были рассчитаны на основании рентгеновской структуры берилла. Для иона серебра в положении $2a$ аналогичный расчет дает $a = 120$ КГц. Таким образом, на основании данных ЭСЭ можно считать надежно установленным, что $\text{Ag}^0(2)$ соответствует иону серебра в положении $2b$ в центре кольца, разделяющего полости в c -канале берилла.

К сожалению, для другого центра $\text{Ag}^0(1)$ ЭСЭ измерить не удалось из-за слабости сигнала в исследуемом образце. Для атома $\text{Ag}^0(1)$ можно предположить позицию $2a$ в полости структурного канала. Наблюдаемые сигналы ЭПР от центров $\text{Ag}^0(3)$ и $\text{Ag}^0(4)$ свидетельствуют о наличии дополнительных позиций для атомов серебра в c -канале, заселенность которых невелика.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-05-00022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morosin B. // Acta Crystallogr. B. – 1972. – **28**, N 6. – P. 1899.
2. Wood D.L., Nassau K. // J. Chem. Phys. – 1967. – **47**, N 7. – P. 2220.
3. Zimmermann J.L., Giuliani G., Cheilletz A., Arboleda C. // Inter. Geol. Rev. – 1997. – **39**, N 2. – P. 425.
4. Damon P.E., Kulp J.L. // Amer. Mineral. – 1958. – **43**, N 5/6. – P. 433.
5. Wahler W. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1956. – **9**, N 1. – P. 105.
6. Sherriff B.L., Grundy D.H., Hartman J.S. et al. // Canad. Mineral. – 1991. – **29**, N 2. – P. 271.
7. Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P.F. // Amer. Mineral. – 1988. – **73**, N 7/8. – P. 826.
8. Корягин В.Ф., Гречушников Б.Н. // Физика тв. тела. – 1965. – **7**, № 8. – С. 2496.
9. Бершов Л.В. // Геохимия. – 1970. – **7**, № 5 – С. 853.
10. Самойлович М.И., Новожилов А.И. // Журн. неорганической химии. – 1970. – **15**, № 1. – С. 84.
11. Andersson L.O. // Phys. Chem. Minerals. – 2008 – **35**, N 9. – P. 505.
12. Сухаржевский С.М. Вопросы геохимии и типоморфизм минералов. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1976. – С. 22 – 29.
13. Солнцев В.П. Проблемы теоретической и генетической минералогии. – Новосибирск: Наука, 1981. – С. 92 – 140.
14. Edgar A., Vance E.R. // Phys. Chem. Minerals. – 1977. – **1**, N 2. – P. 165.
15. Mashkovtsev R.I., Solntsev V.P. // Phys. Chem. Minerals. – 2002. – **29**, N 1. – P. 65.
16. Mashkovtsev R.I., Stoyanov E.S., Thomas V.G. // J. Struct. Chem. – 2004. – **45**, N 1. – P. 56.

17. *Mashkovtsev R.I., Thomas V.G.* // *Appl. Magn. Res.* – 2005. – **28**, N 3-4. – P. 401.
18. *Kolesov B.* // *Phys. Chem. Minerals.* – 2008. – **35**, N 5. – P. 271.
19. *Sun T., Seff K.* // *Chem. Rev.* – 1994. – **94**, N 4. – P. 857.
20. *Narayana N., Kevan L.* // *J. Chem. Phys.* – 1982. – **76**, N 8. – P. 3699.
21. *Brown D.R., Lucca V., Kevan L.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – **87**, N 17. – P. 2749.
22. *Harneit W.* // *Phys. Rev. A.* – 2002. – **65**, N 3. – P. 032322.
23. *Храненко Г.Г., Солнцев В.П.* Рост и свойства кристаллов. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 94 – 99.
24. *Schweiger A., Jeschke G.* Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. – Oxford: Oxford University Press, 2001.
25. *Geusic J.E., Peter M., Shulz-du Bois O.E.* // *Bell System Technical J.* – 1959. – **38**, N 2. – P. 291.
26. *Солнцев В.П., Харченко Е.И., Лебедев А.С. и др.* // *Журн. прикл. спектроскоп.* – 1981. – **34**, № 1. – С. 144.
27. *Солнцев В.П., Храненко Г.Г.* // *Физика тв. тела.* – 1989. – **31**, № 10. – С. 292.
28. *Dikanov S.A., Tsvetkov Yu.D.* Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy. – L., Tokyo: CRC Press, Boca Raton, 1992.
29. *Shubin A. A., Dikanov S. A.* // *J. Magn. Res.* – 1983. – **52**, N 1. – P. 1.
30. *Weil J.A., Bolton J.R.* Electron paramagnetic resonance. Elementary theory and practical applications. – New York: Wiley, 2007.