

ВВЕДЕНИЕ ЖИДКИХ Vi И Hg В ОДНОМЕРНЫЕ КАНАЛЫ ЦЕОЛИТА NaM

А. А. Капанадзе, Г. Д. Табатадзе, М. С. Тактакишвили

Грузинский технический университет
Департамент инженерной физики
Тбилиси, Грузия

Принята 23 июля 2015 года

Аннотация

Экспериментально изучено введение жидких металлов Vi и Hg в одномерные каналы цеолита NaM с целью получения проводящих атомных цепей. Показано, что после снятия внешнего давления с образца металл частично выходит из каналов. Эффект представлен графически и с помощью соответствующих экспериментальных данных. Проведен рентгеноструктурный анализ образцов.

Получение одномерного металла, т.е. объекта в виде одноатомной проводящей цепочки, представляется задачей исключительно интересной. Одномерный металл, по-видимому, должен обладать уникальными свойствами. Прежде всего, это касается сверхпроводимости. Как было показано в работе [1], можно ожидать резкого увеличения температуры сверхпроводящего перехода для системы взаимодействующих металлических нитей, в которой отсутствует флуктуационное разрушение сверхпроводимости. Однако, в настоящее время, определенно ответить на вопрос о возможности высокотемпературной сверхпроводимости возможно только путем эксперимента. Задача практического получения такой одномерной нити чрезвычайно сложна. В то же время предсказания весьма больших критических магнитных полей ($> 10^6$ Э) для таких систем более определены, если, конечно, они могут быть сверхпроводящими.

Некоторые надежды в области высокотемпературной сверхпроводимости связывались с солями TCNQ – органическими соединениями с большой анизотропией ($10^2 - 10^3$) проводимости. Среди материалов этой группы имеются такие, проводимость которых достаточно велика (TCNQ-TTF), а в структуре имеется достаточно ярко выраженная анизотропия. Однако в этих соединениях, по-видимому, не образуются одномерные нити, хотя целый ряд явлений, связанных с анизотропией, наблюдается довольно хорошо. В них сверхпроводимости не было обнаружено.

Еще в 1973 г. появилось сообщение [2] об экстраординарном увеличении электропроводности (до величины больше, чем у меди) в соли TCNQ-TTF в районе 60 – 70 К, которое авторы связывают со сверхпроводимостью. Впоследствии, однако, этот результат воспроизведен не был.

Для создания одномерных металлических нитей путем вдавливания металла в диэлектрическую матрицу идеальными являются структуры типа гмелинита или морденита, в которых каналы имеют размеры, допускающие проникновение металла в виде одноатомных цепочек, располагающихся достаточно близко друг к другу так, чтобы между ними могло существовать взаимодействие. В таких системах взаимодействие

атомов металла с диэлектрической матрицей будет, вероятно, достаточно слабым, обеспечивая требуемую квазиодномерность. Роль физического контакта с матрицей сводится лишь к стабилизации положения металлических нитей в пространстве. Насколько нам известно, такая система является, по-видимому, единственной и наиболее близкой к теоретически рассматриваемой модели [1].

Следует особо подчеркнуть, что попытка практического создания структуры с квазиодномерными металлическими нитями в диэлектрической матрице могла оказаться и безуспешной из-за ряда осложнений, возможность преодоления которых могла быть выяснена только опытным путем. Введение металла могло оказаться невозможным либо по принципиальным соображениям – ввиду малости диаметров каналов, либо – из-за методических осложнений – недостаточной прочности кристаллов или необходимости использования нереально высокого давления. Кроме того, не было ясно, будут ли такие системы, в случае возможности их изготовления, устойчивыми, и будут ли они сохраняться после снятия давления.

В качестве диэлектрической матрицы для получения одномерной нити металла был выбран Na–*Морденит* или NaM. Синтетический цеолит NaM по своей структуре соответствует природному минералу мордениту. В его каркасе отсутствуют пустоты больших диаметров, имеются лишь пересекающиеся каналы с диаметрами ~ 2.8 и ~ 6.6 Å. Поскольку для заполнения ртутью и висмутом каналов диаметром 2.8 Å требуются, по формальным оценкам, критические давления порядка 50 – 60 кбар (хотя, видимо, такие оценки не имеют смысла, т.к. диаметр канала меньше диаметра атома), этот цеолит можно считать обладающим практически одномерной системой каналов. В наших опытах мы использовали промышленно выпускаемый NaM в виде порошка с размерами кристаллов 3 – 10 мм, который спрессовывался в контейнере давлением 7 кбар. Рентгенограмма таким образом спрессованного цеолита практически не отличалась от исходной. Нами был также проведен рентгеноструктурный анализ цеолита NaM, спрессованного (не в гидростатических условиях) давлением 28 кбар, для проверки прочности каркаса цеолита. Заметных отличий в рентгенограмме по сравнению с исходной обнаружено не было.

По сравнению с цеолитом NaX, NaM обладает небольшим объемом пустот, доступных заполнению водой $0.25 - 0.30$ см³ кристалла [3]. В обычных условиях, так же, как и в цеолите NaX, каналы заполнены водой. Режим обезвоживания цеолита NaM весьма схож с режимом для цеолитов типа фожазита (NaX, NaY) [3]. Кривая обезвоживания природного морденита приведена на **Рисунке 1** [3]. Как видно из рисунка, основная массапотеря воды происходит при температуре 200 °С и заканчивается при 400 °С. Вначале обезвоживание проводилось аналогично тому, как это делалось для цеолитов с трехмерной сеткой каналов. Образцы выдерживались в течение трех часов в вакууме 10^{-1} мм рт. ст. при температуре 350 °С. Затем образцы NaM заливались жидким металлом. Для таких образцов порограммы или вообще не содержали скачка объема, или скачок был едва заметным. Отсутствие скачка объясняется недостаточным обезвоживанием NaM перед введением металла. Поэтому, в дальнейшем режим обезвоживания был выбран иным. Обезвоживание производилось при температуре ~ 400 °С в вакууме 10^{-1} мм рт. ст. в течение 6 ч. Обезвоженные образцы цеолита заливались жидким металлом в вакууме. Такая технология обработки NaM перед введением в его каналы металла позволила получить максимальный скачок объема при снятии порограмм.

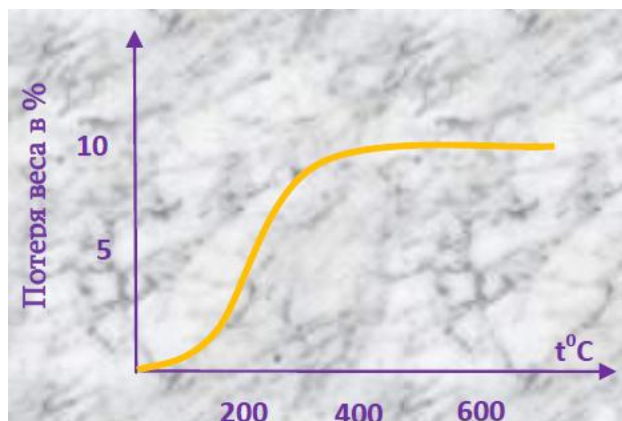


Рисунок 1. Кривая обезвоживания морденита при нагревании на воздухе.

Порограммы для системы металл (Hg,Bi)–цеолит снимались обычным способом. Особое внимание было обращено на правильный выбор температуры, при которой производилось вдавливание металла, из-за заметной зависимости температуры плавления металла от величины приложенного давления. Оценка температуры разогрева, при которой металл остается жидким при всех использованных давлениях, производилась следующим образом. Вначале вычислялось критическое давление, при котором металл должен проникнуть в каналы NaM. Вычисление производилось по обычной порометрической формуле [4], применимость которой для каналов даже столь малых размеров ($\sim 6.6 \text{ \AA}$), как это следует из эксперимента, вполне обоснована. Для ртути найденное таким образом критическое давление составляет 29 кбар, для висмута – 23 кбар. Далее по графикам зависимости температуры плавления висмута и ртути от давления определялась температура, при которой металл оставался жидким до давлений, несколько выше критических (до 32 кбар для ртути и до 26 кбар для висмута). Для висмута достаточна температура разогрева $275 \text{ }^\circ\text{C}$, для ртути – $115 \text{ }^\circ\text{C}$. В разогретой системе создавалось давление и снимались порограммы. Порограммы систем NaM–Bi и NaM–Hg приведены на **Рисунке 2**.

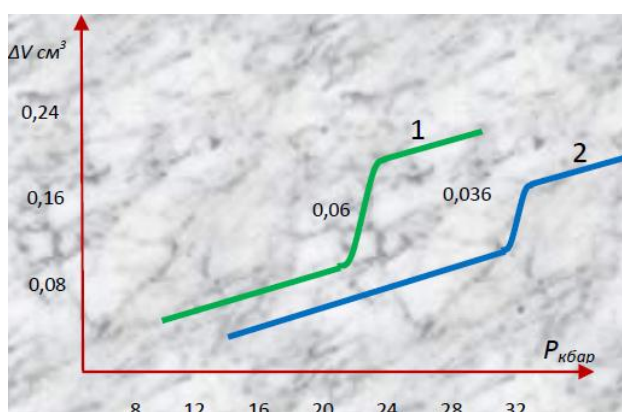


Рисунок 2. Изменение объема систем NaM–Bi (1) и NaM–Hg (2) в зависимости от давления.

Критические давления, при которых происходит проникновение металлов висмута и ртути в каналы NaM, величины скачков объема для этих систем, а также расчетные значения скачков приведены в **Таблице 1**. После снятия внешнего давления ртуть,

введенная в каналы цеолита NaM, по-видимому, полностью вытекает наружу (как это имело место и в случае цеолитов с трехмерной сеткой каналов). Это следует из измерения плотности образцов, обработанных давлением в жидкой ртути при давлении, превышающем критическое (первая группа образцов) и при давлении, меньшем критического (вторая группа образцов). Очевидно ртуть вводилась в каналы образцов только первой группы, а в образцах второй группы каналы не заполнялись, а создавалась только обмазка.

Таблица 1.

Тип цеолита	Вводимый металл	Расчетное $P_{кр}$, кбар	Экспериментальное $P_{кр}$, кбар	Расчетное $P_{кр}$ / Экспериментальное $P_{кр}$	Расчетный скачок объема		Экспериментальный скачок объема		Расчетное заполнение объема каналов металлом, %	Фактическое заполнение объема каналов металлом, %
					см ³ / см ³	%	см ³ / см ³	%		
NaM	Bi	22.8	20	1.14	0.056	5.6	0.060	6.0	22.4	24.0
NaM	Hg	28.2	29	0.97	0.043	4.3	0.036	3.6	17.2	14.5

Для удаления избыточной ртути образцы отжимались давлением 20 кбар. Плотность образцов второй группы была равна 1.9 г / см³, т.е. в обмазке находилось 0.15 г / см³ ртути, так как плотность просто обезвоженного цеолита – 1.75 г / см³. Плотность образцов первой группы оказалась примерно равной 1.95 г / см³. Таким образом плотности образцов обеих групп примерно равны. Этот результат говорит о том, что по-видимому, ртуть полностью вытекает из каналов цеолита после снятия внешнего давления.

По данным **Таблицы 1** ртутью заполняется 3.6 % объема кристаллов NaM, т.е. в каналы проникает $13.6 \times 0.36 \approx 0.49$ г / см³ ртути. Если бы вся вдавленная ртуть оставалась в каналах цеолита, после снятия внешнего давления, плотность образцов первой группы должна была бы быть равной $1.90 + 0.49 = 2.39$ г / см³.

На образцах обеих групп был произведен рентгеноструктурный анализ, который не обнаружил существенных различий. Рентгенограммы образцов содержали линии цеолита NaM и отдельно линии ртути, которая находилась в обмазке.

Ссылки

1. А. И. Ларкин, К. Б. Ефетов. ЖЭТФ, 1974, 66, 2290.
2. L. B. Coleman, H. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. C. Garito, A. J. Heeger. Solid State Commun., 1973, 12, 1125.
3. Э. Э. Сандаров, Н. И. Хитаров. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. 1970, Москва, Наука.
4. А. А. Капанадзе, Г. В. Ртвелишвили, Г. Д. Табатадзе. Nano Studies, 2013, 7, 207.