

УДК 539.124.6: 544.022.5
PACS numbers: 61.48.+С, 78.70.Bj

ПОЗИТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ, ЛЕГОВАНИХ НАНОКЛАСТЕРАМИ ПАЛАДІЮ

І. Галстян, С. Лихторович, М. Нищенко

*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад.
Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна
e-mail: pozit@imp.kiev.ua*

Вимірювали середній радіус нанопор у капронаті лантану $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO})_3$, використовуючи метод позитронної спектроскопії (кутовий розподіл анігіляційних фотонів). У вихідному стані чистого капронату лантану позитронній анігілює в нанопорах найменшого радіуса. Відносна імовірність анігіляції становить близько 20%. По мірі опромінення позитронами протягом восьми тижнів (флюєнс 10^{13} см^{-2}) середній радіус нанопор зростає приблизно до радіуса фулерена C_{60} з одночасним зменшенням їх концентрації. Після “легування” нанокластери паладію займають нанопори малого радіуса (менші ніж радіус C_{60}).

Ключові слова: нанопори, позитронній, рідкий кристал, капронат лантану.

Капронат лантану $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO})_3$ є представником іонних металомезогенів, що утворюють термотропні та ліотропні рідкі кристали, ізотропні та мезоморфні стекла [1]. Його молекули складаються з двох різних за структурою частин: негативно зарядженої карбоксильної групи алканоат-аніону, що взаємодіє електростатично з катіоном металом, та гідрофобного неполярного вуглеводневого радикалу $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$. У певному температурному інтервалі від точки плавлення до температури просвітлення мезофази рідкокристалічні речовини мають водночас властивості рідин (плинність, висока молекулярна рухливість) і кристалів (анізотропія фізичних та оптичних властивостей). Особливими властивостями рідких кристалів є їх анізотропія, керована зовнішнім електричним або магнітним полем, та висока іонна або молекулярна рухливість, що забезпечує швидкодію інформаційних систем на їх основі. Броунівську молекулярну рухливість, як і атомну дифузійну, визначають наявністю дефектів типу вільного об'єму. Для її реалізації, у першому випадку, потрібна наявність міжмолекулярних площин або нанопор, а в другому – вакансій атомного розміру.

У праці [2] при дослідженні тригліцеридів жирних кислот методом електронно-позитронної анігіляції було виявлено наявність нанопор та показано,

що їхні радіуси залежно від структурного та фазового стану тригліцеридів є у межах 0,2–0,6 нм. Нанопори є дефектами типу вільного об'єму, що впливають на дальній порядок молекул. Зі збільшенням їх концентрації і розміру броунівська рухливість зростає.

Методом позитронної спектроскопії вимірювали особливості структури типу вільного об'єму в капронаті лантану $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO})_3$, а також вплив “легування” нанокластерами паладію на середній розмір нанопор і відносну їх концентрацію.

Капронат лантану отримували згідно з методикою [3], реакцією метатезису між капронатом натрію та нітратом натрію у воді. Для видалення залишків кристалізаційної води капронат лантану переплавлювали в атмосфері сухого аргону. ІЧ спектри синтезованої сполуки свідчать про відсутність у ній води та кислоти.

“Легування” вихідної солі нанокластерами паладію відбувалось через ультразвукове перемішування рідкої фази (співвідношення капронату лантану і паладію становило 95:5 мол. %).

Кутову кореляцію анигіляційних фотонів (ККАФ) вимірювали в стандартній геометрії довго-щілинного спектрометра з використанням радіоактивного ізотопу ^{22}Na як джерела позитронів. Напівширина функції кутового розподілу спектрометра, виміряна для вузької компоненти в спектрі ККАФ, що пов'язана із власною анигіляцією делокалізованого позитронію (Ps) у монокристалічному кварці, становила $\sigma_{\text{ang}}=0,39$ мрад та використовувалась для визначення дисперсії, σ_{Ps}^2 , імпульсу Ps всередині нанопор [4]:

$$\sigma_1^2 = \sigma_{\text{Ps}}^2 + \sigma_{\text{ang}}^2,$$

де σ_1^2 – дисперсія найвужчої компоненти спектра ККАФ, що визначається при його $N(\theta)$ розкладанні на суму трьох гаусіан:

$$N(\theta) = \sum A_i \cdot \exp(-\theta^2/2\sigma_i^2)$$

Розмір нанопор R визначали із співвідношення:

$$R = 1,66/\sigma_1 - 0,166 \text{ [нм]},$$

де σ_1 вимірюється в мрад.

За площиною під відповідною гаусіаною обчислювали імовірності процесів анигіляції позитронів з електронами в області нанопор S_N , з електронами кисню $S_M(O^2)$ та з електронами в області дефектів малого розміру (вакансії та ін.) $S_M(O^2)$.

Вимірювання проводились протягом восьми тижнів (флюенс 10^{13} см^{-2}) за кімнатної температури.

На рис. 1 наведено загальний вигляд спектра вихідного зразка капронату лантану. Він апроксимується методом найменших квадратів за сумою трьох гаусіан, внесок в які дають позитрони, що анигілюють з електронами в області вакансій (I_1), на аніонах кисню (I_2) та в нанопорах із зв'язаного стану (e^+e^-) воднеподібного атома позитронію (I_3).

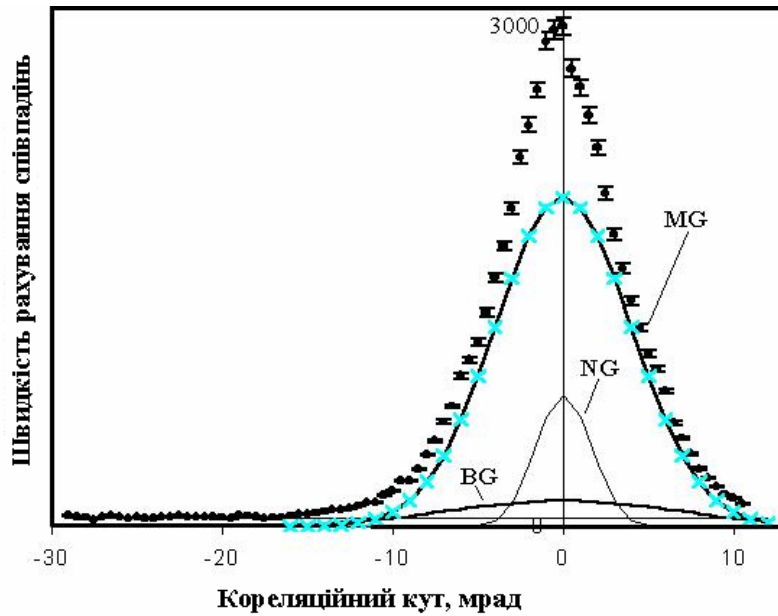


Рис. 1. Спектр кутової кореляції анигіляційних фотонів капронату лантану (●) та його розкладання на вузьку (*NG*), середню (*MG*) і широку (*BG*) гаусиани

Метод позитронної анигіляції вважають неруйнівним (один точковий дефект виробляється приблизно 100-ма позитронами). Але позитрони та γ -кванти здатні як генерувати, так і знищувати центри забарвлення (електрони, пов'язані з аніонною вакансією) в лужно-галогідних кристалах. Аналогічний ефект простежують в органічних рідких кристалах [2], де позитрони знищують електрони в області найменших і найчисленніших нанопор (рис. 2). При цьому нанопори стають позитивно зарядженими і більше не є "пастками" для позитронів.

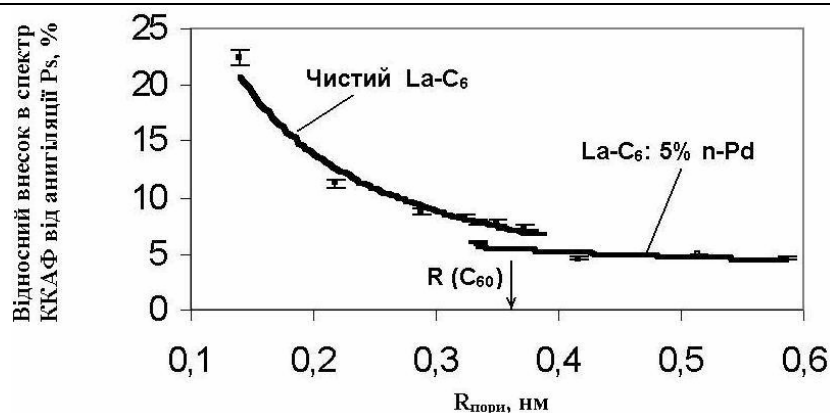


Рис. 2. Еволюція середнього радіусу нанопор в чистому та легovanому нанокластерами паладію капронаті лантану

1. β - та γ -опромінення спринцює зміни у розмірного розподілу нанопор в органічному капронаті лантану La-C_6 .
2. Нанокластери Pd заповнюють найменші та найчисленніші нанопори аж до радіусу, що збігаються з радіусом молекули фулерену C_{60} .

Автори висловлюють подяку Т. А. Мирній та Д. В. Билині (Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України) за надання зразків.

1. *Mirnaya T. A., Volkov S. V.* Ionic Liquid Crystals as Universal Matrices (Solvents). Green industrial applications of ionic liquids. NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry. Kluwer Academic Publ., 2003. P. 439–456.
2. *Nishchenko M. M., Likhtorovich S. P., Schur D. V.* et al. Carbon. Vol. 41. 2003. N 7. 1381 p.
3. *Jongen L., Binnemans K.* Thermal behavior of lanthanum (III) alkanooates. Liquid Crystals, Vol. 28. N 11. P. 1727–1733.
4. *Сонин А. С.* Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1981. 336 с.

POSITRON SPECTROSCOPY OF NANO-Pd DOPED LIQUID ORGANIC CRYSTALS**I. Galstyan, S. Likhtorovich, M. Nishchenko**

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
36 Vernadsky blvd., 03142 Kiev, Ukraine,
e-mail: pozit@imp.kiev.ua*

Mean nanovoid radius in lanthanum capronate [La(C₆H₁₁COO)₃] has been measured using positron annihilation technique (angular correlation of annihilation photons). In the initial state of pure lanthanum capronate positronium atoms annihilate in the smallest nanovoids with relative probability of about 20 %. Positron-and gamma – irradiation (to the fluence of 10¹³ cm⁻²) results in increase of mean nanovoid radius to that of the C₆₀ molecule with simultaneous decrease of nanovoid concentration. In the doped lanthanum capronate nano-Pd clusters occupy the smallest nanovoids with radii less than that of C₆₀.

Key words: nanovoids, positronium, liquid crystals, lanthanum capronate.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006
Прийнята до друку 08.07.2008