

Влияние ограниченной геометрии диамагнитных нанопористых сред на релаксацию ^3He

Е.М. Алакшин¹, Р.Р. Газизулин¹, М.Ю. Захаров¹, А.В. Клочков¹, Е.В. Морозов²,
Т.М. Салихов¹, Т.Р. Сафин¹, К.Р. Сафиуллин¹, М.С. Тагиров¹, О.В. Шабанова³

¹Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: alakshin@gmail.com

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Академгородок, 50, строение № 38, г. Красноярск, 660036, Россия

³Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» КНЦ СО РАН
просп. Мира, 53, г. Красноярск, 660049, Россия

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2014 г., опубликована онлайн 24 ноября 2014 г.

Экспериментально исследована спиновая кинетика ^3He в контакте с диамагнитными образцами инверсных опалов SiO_2 и наноразмерными кристаллическими порошками LaF_3 . Показано, что ядерная магнитная релаксация адсорбированного ^3He осуществляется посредством модуляции диполь-дипольного взаимодействия квантовым движением в двумерной пленке. Установлено, что релаксация жидкого ^3He осуществляется путем спиновой диффузии к адсорбированному слою. Обнаружено влияние ограниченной геометрии диамагнитных нанопористых сред на релаксацию ^3He .

Експериментально досліджено спінову кінетику ^3He у контакті з діамагнітними зразками інверсних опалів SiO_2 та нанорозмірними кристалічними порошками LaF_3 . Показано, що ядерна магнітна релаксація адсорбованого ^3He здійснюється за допомогою модуляції диполь-дипольної взаємодії квантовим рухом у двовимірній плівці. Встановлено, що релаксація рідкого ^3He здійснюється шляхом спінової дифузії до адсорбованого шару. Виявлено вплив обмеженої геометрії діамагнітних нанопористих середовищ на релаксацію ^3He .

PACS: 67.30.E- Нормальная фаза ^3He ;
67.30.er Магнитные свойства, ЯМР;
67.30.ht Ограниченная геометрия;
61.43.Gt Порошки, пористые материалы.

Ключевые слова: ЯМР, наночастицы, LaF_3 , инверсный опал, ^3He .

Введение

Ядерная магнитная релаксация жидкости или газа, находящихся в контакте с твердой поверхностью, часто происходит значительно быстрее, чем в объеме. Одна из причин ускорения релаксации при контакте с поверхностью — существенное изменение времени корреляции движения в результате изменения подвижности молекул, находящихся на стенке или вблизи нее. Кроме того, поверхность может вносить дополнительные флуктуирующие магнитные взаимодействия. Наиболее существенное влияние на релаксацию оказывают парамагнитные ионы или иные парамагнитные центры,

которые могут содержаться в твердом материале на поверхности или вблизи нее.

Наличие обмена между поверхностным слоем и объемом жидкости или газа в поре приводит к конечному времени оседлости молекул на поверхности. Скорость обмена в значительной степени определяет результаты измерений. Для жидкости, находящейся в изолированной поре, в случае медленного обмена амплитуда релаксирующей намагниченности будет различна на разных расстояниях от поверхности поры, и релаксационное поведение будет полиэкспоненциальной суперпозицией от разных участков поры, зависящей от ее формы.

Наиболее простая ситуация имеет место при быстром обмене молекул между пристеночным слоем и объемом поры (режим быстрой диффузии или медленной поверхностной релаксации). Быстрый обмен приводит к экспоненциальной релаксации всей жидкости в поре. Такой режим реализуется, если выполнено условие [1]

$$T_1 > \frac{r^2}{6D}, \quad (1)$$

где r — радиус поры, D — коэффициент диффузии молекул жидкости. В этом случае простейшей моделью, описывающей релаксацию жидкости в поре, является двухпозиционная модель с быстрым обменом [2], в которой

$$\frac{1}{T_1} = \frac{C_V}{T_{1V}} + \frac{C_S}{T_{1S}}, \quad (2)$$

где C_V и C_S — доля жидкости в объеме и на поверхности соответственно, T_{1V} и T_{1S} — соответствующие времена T_1 . Если взять объем поверхностного слоя равным произведению поверхности поры S на толщину слоя λ , тогда [4]

$$\frac{1}{T_1} = \left(1 - \frac{\lambda S}{V}\right) \frac{1}{T_{1V}} + \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{1S}} \approx \frac{1}{T_{1V}} + \rho \frac{S}{V}, \quad (3)$$

где V — объем поры, ρ — коэффициент поверхностной релаксации ядерных спинов. Очень часто первый член в правой части выражения (3) мал и может быть опущен.

Аналогично временам T_1 в порах сокращаются и времена релаксации поперечной намагниченности T_2 жидкостей и газов. Интерпретировать полученные значения T_2 сложнее, тем не менее порометрия на основе измерений T_2 применяется на практике [3].

Если форма пор одинакова, то отношение V/S является мерой размера поры. Для нахождения размера поры необходимо знать параметр поверхностной релаксации ρ . Для этих целей используют калибровки, полученные с применением независимых способов определения размеров пор. При отсутствии транспорта между порами распределение по временам релаксации отвечает суперпозиции времен для индивидуальных пор. Если поры соединены очень узкими каналами, последние могут быть эффективными релаксационными барьерами, что с точки зрения измерения релаксации приводит к изолированности пор.

В работе [4] показано, что увеличение поверхностной релаксации приводит к уменьшению связности пор, поскольку более быстрая поверхностная релаксация укорачивает дистанцию, на которую могут продиффундировать ядра до того, как произойдет релаксация. Таким образом, степень связности пор зависит от поверхностной геохимии, контроль которой облегчит интерпретацию данных ЯМР. Авторы отмечают, что при увеличении концентрации парамагнитных

центров (ионы железа) на поверхности происходит разделение распределения на различимые пики. Также показано, что связность пор влияет на относительные амплитуды быстро и медленно релаксирующих сигналов.

Следует отметить, что если поверхностная релаксация доминирует, то скорость изменения намагниченности на самых коротких временах пропорциональна отношению полной поверхности к полному объему системы независимо от связности системы пор. Очевидно, в случае ^3He реализуется именно этот случай ввиду чрезвычайно длинных времен релаксации в объемном ^3He . Еще одна особенность ^3He — очень быстрая диффузия, благодаря которой для ^3He редко реализуется ситуация с релаксационными барьерами, и нет необходимости анализировать распределение времен релаксации.

Кроме того, использование ^3He в качестве зонда в пористых средах оправдывается чрезвычайно высокой чувствительностью (величиной сигнала ЯМР), позволяющей непосредственно измерять поверхностную релаксацию в адсорбированном слое.

^3He в инверсных опалах SiO_2

В работе исследованы два модельных образца инверсных опалов с размерами пор (224 ± 15) нм (образец 1) и (377 ± 5) нм (образец 2). Образцы были выращены в Специальном конструкторско-технологическом бюро «Наука» КНЦ СО РАН (Красноярск). Фотографии исследованных образцов, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, представлены на рис. 1 и 2.

Образцы были выращены в виде частиц с большим разбросом размеров (от 1 до 10 мкм). Для уменьшения разброса размеров частиц они были пропущены через два сита с размерами ячеек 800 и 300 мкм.

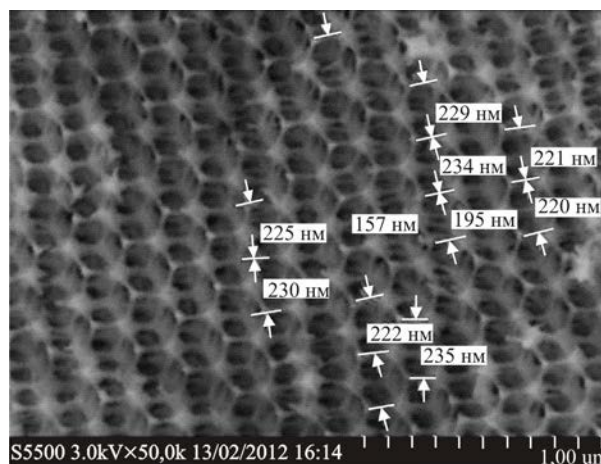


Рис. 1. Образец 1 инверсного опала с размерами пор (224 ± 15) нм.

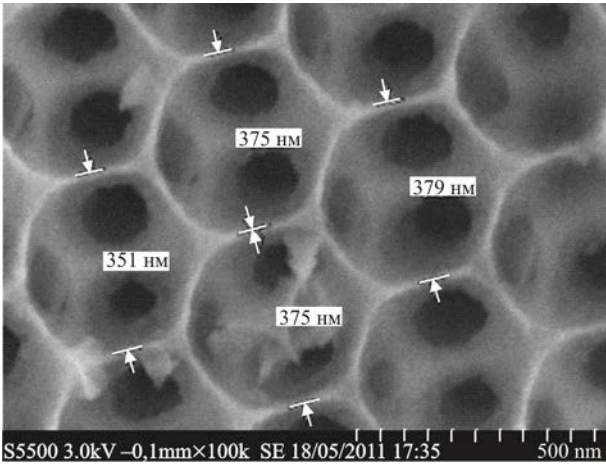


Рис. 2. Образец 2 инверсного опала с размерами пор (377 ± 5) нм.

Заполнение поверхности инверсных опалов атомами ^3He осуществлялось по следующей методике. Газообразный ^3He конденсировался в экспериментальную ячейку небольшими порциями порядка $0,5 \text{ см}^3$ (при н.у.). После конденсации каждой порции контролировалось давление в ячейке. При превышении равновесного давления $P = 10^{-1}$ мбар считалось, что вся поверхность исследуемого образца заполнена адсорбированным слоем атомов ^3He . Дальнейшая конденсация ^3He в ячейку вызывала возрастание давления и появление газовой фазы. При достижении давления насыщенных паров ^3He (66 мбар при 1,5 К) в ячейке появлялась жидкая фаза, и контроль заполнения ячейки жидким ^3He осуществлялся по амплитуде сигнала ЯМР ^3He . Изотермы адсорбции для обоих образцов представлены на рис. 3.

Во всех экспериментах наблюдались экспоненциальные временные зависимости восстановления про-

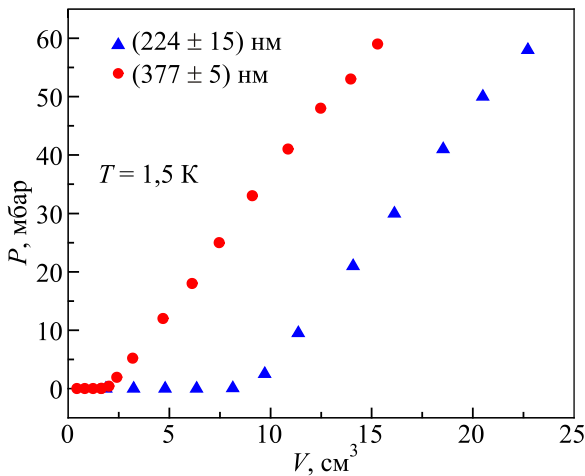


Рис. 3. Изотермы адсорбции ^3He на поверхности образцов инверсных опалов SiO_2 при температуре 1,5 К.

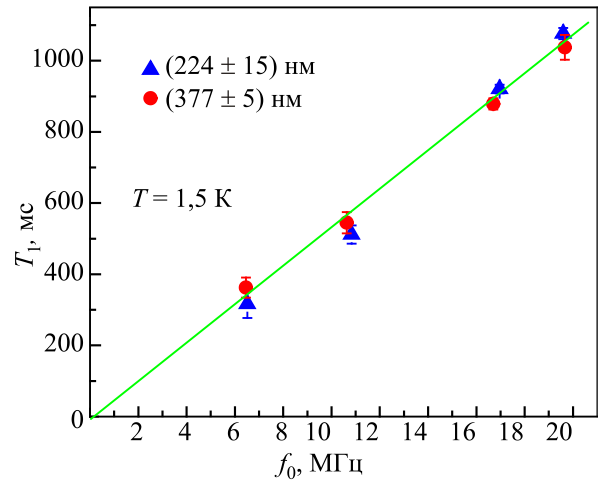


Рис. 4. Частотная зависимость времени продольной релаксации T_1 адсорбированного ^3He на поверхности инверсных опалов.

дольной и спада поперечной намагниченностей для исследуемых спиновых систем: адсорбированный ^3He , адсорбированный и газообразный ^3He , адсорбированный и жидкий ^3He , что объясняется быстрым обменом атомами ^3He в системе. При этом разделения в сигнале ЯМР между ^3He , находящимся между частицами инверсного опала, и ^3He в порах частиц образца не наблюдалось.

Было обнаружено, что время релаксации T_1 адсорбированного ^3He линейно зависит от ларморовской частоты ЯМР ^3He (рис. 4) и одинаково для обоих образцов, что свидетельствует об одинаковом механизме ядерной магнитной релаксации адсорбированного слоя ^3He .

Кривые восстановления продольной намагниченности ядер жидкого ^3He , находящегося в порах образцов инверсного опала, представлены на рис. 5. Видно, что время T_1 для обоих образцов отличается в 2,5 раза, что коррелирует с размерами пор в образцах.

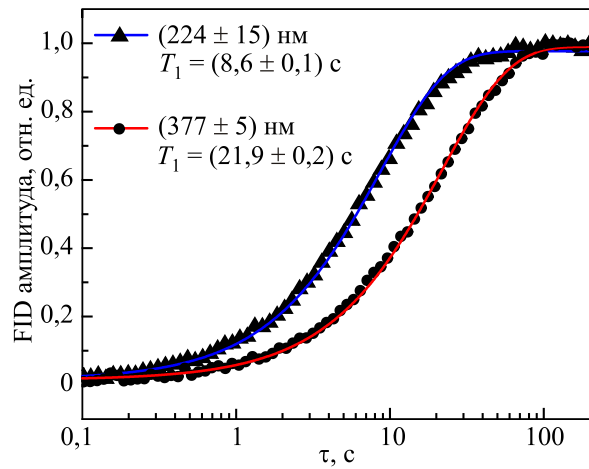


Рис. 5. Восстановление продольной намагниченности ядер жидкого ^3He в порах образцов инверсных опалов.

^3He в контакте с наноразмерными частицами LaF_3

По аналогии с инверсными опалами исследована спиновая кинетика жидкого ^3He в пространстве между наноразмерными частицами LaF_3 разного размера и на их поверхности (адсорбированный слой).

Образцы 3 и 4 представляли собой наноразмерные кристаллические порошки LaF_3 со средним размером частиц (21 ± 7) и (31 ± 7) нм соответственно. Этапы синтеза и характеристики образцов подробно описаны в работах [5–9].

Наноразмерный порошок равномерно засыпали в ЯМР ампулу и уплотняли. Ампула имела герметичное вакуумное соединение с газовым пультом ^3He . Перед ЯМР экспериментами проводили откачку образцов крионасосом (давление порядка 10^{-3} мбар) для очистки поверхности образца от адсорбированных газов. Методики эксперимента и схема установки подробно описаны в работе [10].

На рис. 6 представлена частотная зависимость времени продольной релаксации T_1 адсорбированного ^3He на поверхности LaF_3 (образцы 3, 4). Видно, что время релаксации T_1 адсорбированного ^3He , как и в случае с описанными выше образцами инверсных опалов, линейно зависит от ларморовской частоты ЯМР ^3He и одинаково для обоих образцов. Таким образом, механизм релаксации адсорбированного слоя ^3He также осуществляется посредством модуляции диполь-дипольного взаимодействия квантовым движением в двумерной пленке [11, 12].

На рис. 7 приведена частотная зависимость времени продольной релаксации T_1 жидкого ^3He в контакте с LaF_3 (образцы 3, 4). Время T_1 для двух образцов отличается в 1,2 раза, хотя, исходя из среднего размера частиц образцов, времена должны отличаться в 1,5 раза. Скорее всего, это связано с неидеальной засыпкой и уплотнением порошка в ЯМР ампуле.

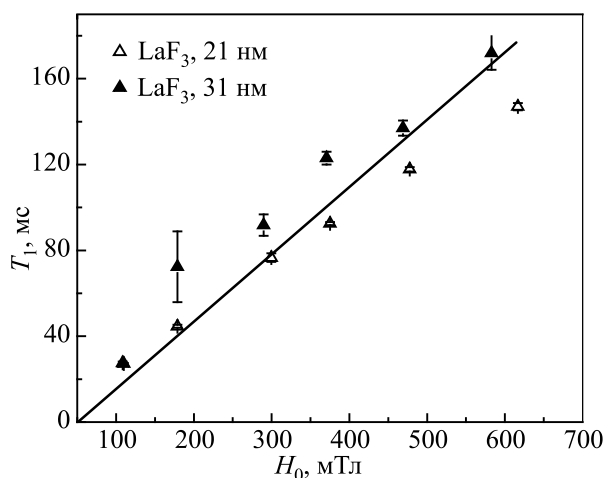


Рис. 6. Частотная зависимость времени продольной релаксации T_1 адсорбированного ^3He на поверхности LaF_3 (образцы 3 (Δ), 4 (\blacktriangle)).

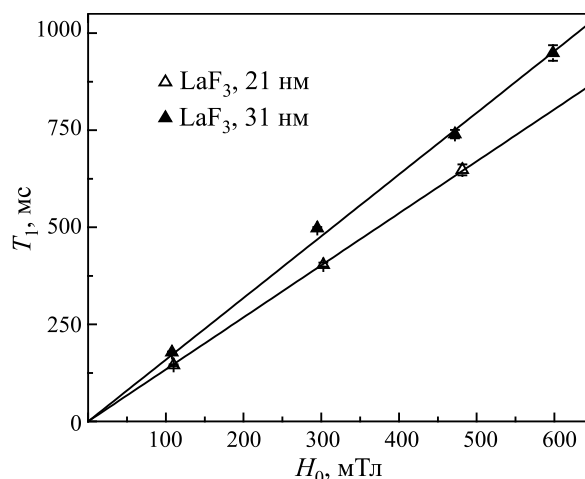


Рис. 7. Частотная зависимость времени продольной релаксации T_1 жидкого ^3He на поверхности LaF_3 (образцы 3 (Δ), 4 (\blacktriangle)).

Выводы

Проведены экспериментальные исследования спиновой кинетики ^3He в контакте с диамагнитными образцами инверсных опалов SiO_2 и наноразмерными кристаллическими порошками LaF_3 разных размеров.

Установлено, что ядерная магнитная релаксация адсорбированного ^3He для всех образцов носит одинаковый характер и осуществляется посредством модуляции диполь-дипольного взаимодействия квантовым движением в двумерной пленке.

Показано, что ядерная магнитная релаксация жидкого ^3He происходит путем спиновой (массовой) диффузии от объемного ^3He к адсорбированному слою.

Обнаружено влияние ограниченной геометрии диамагнитных нанопористых сред на релаксацию ^3He .

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, и частично поддержана Министерством образования и науки РФ (проект No 02.G25.31.0029) и грантом РФФИ № 14-02-31361 мол_а.

1. S. Chen, H.K. Liaw, and A.T. Watson, *J. Appl. Phys.* **74**, 1473 (1993).
2. S. Davies and K.J. Packer, *J. Appl. Phys.* **67**, 3163 (1990).
3. R.L. Kleinberg, *Magn. Reson. Imaging.* **12**, 271 (1994).
4. E. Grunewald and R. Knight, *Geophysics* **74**, 215 (2009).
5. E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Egorov, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, A.S. Nizamutdinov, M.S. Tagirov, K. Kono, A. Nakao, and A.T. Gubaidullin, *J. Low Temp. Phys.* **162**, 645 (2011).

6. Е.М. Алакшин, Р.Р. Газизулин, А.В. Клочков, С.Л. Кораблева, В.В. Кузьмин, А.М. Сабитова, Т.Р. Сафин, К.Р. Сафиуллин, М.С. Тагиров, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 665 (2013) [*JETP Lett.* **97**, 579 (2013)].
7. E.M. Alakshin, V.M. Gabidullin, A.T. Gubaidullin, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, M.A. Neklyudova, A.M. Sabitova, and M.S. Tagirov, *arXiv:condmat.* **1104**, 0208 (2011). <http://arxiv.org/abs/1104.0208>.
8. Е.М. Алакшин, Д.С. Блохин, А.М. Сабитова, А.В. Клочков, В.В. Клочков, К. Коно, С.Л. Кораблева, М.С. Тагиров, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 194 (2012) [*JETP Lett.* **96**, 181 (2012)].
9. Е.М. Алакшин, А.С. Александров, А.В. Егоров, А.В. Клочков, С.Л. Кораблева, М.С. Тагиров, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 259 (2011) [*JETP Lett.* **94**, 240 (2011)].
10. E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, V.V. Kuzmin, A.M. Sabitova, T.R. Safin, and M.S. Tagirov, *Magn. Reson. Solids* **15**, 1 (2013).
11. В.Р. Cowan, *J. Phys. C* **13**, 4575 (1980).
12. В.Р. Cowan, *J. Low Temp. Phys.* **50**, 135 (1983).

The influence of restricted geometry of the diamagnetic nanoporous media on the ^3He relaxation

E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, M.Yu. Zakharov, A.V. Klochkov, E.V. Morozov, T.M. Salikhov, T.R. Safin, K.R. Safiullin, M.S. Tagirov, and O.V. Shabanova

The spin kinetics of ^3He in contact with diamagnetic samples of inverse SiO_2 opals and LaF_3 nanopowders is investigated experimentally. The experimental results testify that the nuclear magnetic relaxation of adsorbed ^3He occurs through the modulation of dipole–dipole interactions by quantum movements in a 2D layer while the relaxation of liquid ^3He occurs through a spin-diffusion to the adsorbed layer. It is shown that the restricted geometry of diamagnetic nanoporous media influences the ^3He relaxation process.

PACS: 67.30.E– Normal phase of ^3He ;
67.30.er Magnetic properties, NMR;
67.30.ht Restricted geometries;
61.43.Gt Powders, porous materials.

Keywords: NMR, nanoparticles, LaF_3 , inverse opal, ^3He .