

## Влияние фазовых превращений гелия-3 в порах древесного карбонизата на спиновую кинетику ядер $^3\text{He}$

Г. В. Мамин, М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, А. Н. Юдин<sup>1)</sup>, Р. Л. Белфорд<sup>\*2)</sup>, П. Дж. Церок<sup>\*2)</sup>, Б. М. Одинцов<sup>\*+</sup>

Физический факультет, Казанский государственный университет, 420008 Казань, Россия

<sup>\*</sup> Illinois Research EPR center, University of Illinois, Urbana, Illinois 61801, USA

<sup>+</sup> Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 мая 2006 г.

После переработки 31 мая 2006 г.

Исследована зависимость времен ядерной магнитной релаксации газообразного  $^3\text{He}$  в порах порошка карбонизата “Astronium” от давления газа. По результатам измерений амплитуды спинового эха установлены зависимости скорости спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций от количества атомов гелия на поверхности, внутри пор и межчастичном пространстве порошка карбонизата. Анализ скоростей релаксации позволил выделить три основные возможные фазы  $^3\text{He}$  в исследуемой системе, а именно – твердотельная пленка, газообразная фаза и жидкость и установить характер спиновой кинетики при переходах между этими фазами.

PACS: 67.55.Cx, 68.47.–b, 76.60.–k

Благодаря весьма широкому распределению пор по размерам и большой внутренней поверхности активированные карбонизаты используются как адсорбенты, свойства которых можно изменять, варьируя условия получения. Наиболее полную информацию о структуре и геометрии пор в карбонизатах, по видимому, можно получить с использованием газов с малым размером молекул, поскольку крупные молекулы адсорбируемых веществ не могут проникать в поры малого размера. Наличие у молекул или атомов газа магнитного момента, например в газообразном  $^3\text{He}$ , существенно повышает информативность подобных исследований. В последнее время большое внимание исследователей уделяется изучению особенностей поведения  $^3\text{He}$  в аэрогелях [1, 2]. Однако существенным отличием карбонизатов от аэрогелей являются не только иные характерные размеры пор и стенок, но, в первую очередь, наличие парамагнитных центров [3, 4], коренным образом изменяющих характер релаксации ядер  $^3\text{He}$  в изучаемом субстрате.

Система “карбонизат – жидкий  $^3\text{He}$ ” некоторое время назад изучалась для реализации метода динамической поляризации ядерных спинов жидкого  $^3\text{He}$  [5, 6]. Для обеспечения эффективной магнитной связи в качестве субстрата в подобных экспериментах можно использовать активированные угли с хорошо развитой внутренней поверхностью и

с большим количеством парамагнитных центров на ней. В качестве одного из возможных типов активированных углей нами были исследованы карбонизаты, полученные пиролизом фруктозы (далее карбонизат Fructose) в вакууме [4, 6]. Однако эти карбонизаты имели значительную концентрацию ядер  $^1\text{H}$ , расположенных в непосредственной близости от поверхностных парамагнитных центров и представляющих канал утечки спиновой поляризации. Очистка карбонизата Fructose от примеси протонов весьма затруднена. В этом плане активированные угли, получаемые при пиролизе древесины, легко очищаются водяным паром.

Используемые в данной работе образцы карбонизата были синтезированы из древесины тропического южно-американского дерева Astronium пиролизом при температуре  $580 \div 750^\circ\text{C}$  в потоке  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$  в специальной многозонной печи с компьютерным управлением [7]. После обработки водяным паром, измельчения и сортировки получается набор образцов карбонизата, калиброванный по размерам частиц.

Исследования таких образцов на сканирующем электронном микроскопе (Philips XL30 ESEM) показали, что в результате пиролиза получается пористый карбонизат (далее карбонизат Astronium). Поры в карбонизате Astronium представляют собой узкие каналы, представление о структуре которых и распределении по размерам можно получить из рис.1. При размере частиц меньше 10 мкм размеры пор часто становятся сопоставимы с размерами самих частиц и вышеупомянутая пористая структура карбони-

<sup>1)</sup> Alexey.Yudin@ksu.ru

<sup>2)</sup> R. L. Belford, P. J. Ceroke.

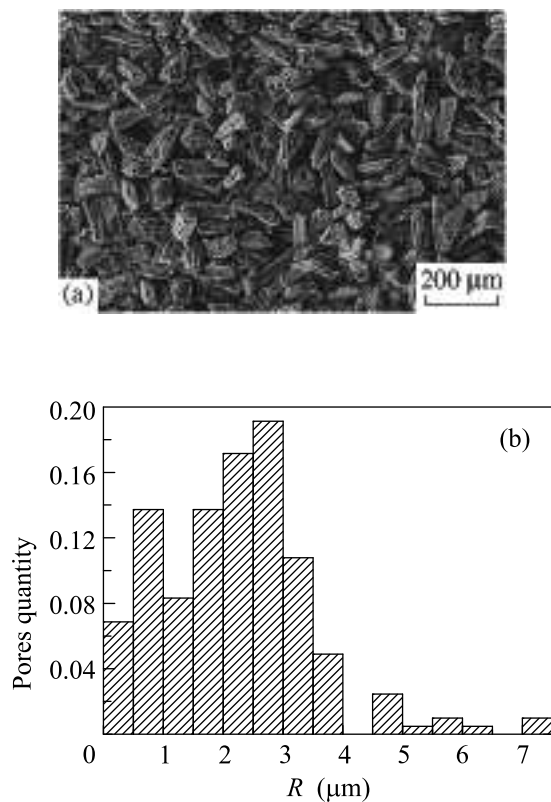


Рис.1. Фотография древесного карбонизата Astronium (характеристический размер частиц  $50 \div 75$  мкм) и гистограмма распределения количества внутренних пор угля по размерам (оценка по фотографии частиц)

затов теряет свои характерные особенности. Данные ЯМР-крипорометрии указывают на то, что в образце карбонизата присутствуют также мелкие нанопоры размером менее 10 нм.

Следует отметить, что структура пор карбонизата сильно зависит от температуры. Например, обугленные семена гуаявы (*Psidium guajava*), *Acrocomia karukerana* и тропический миндаль (*Terminalia catappa*) показали в диапазоне от 600 до 700 °С пористость, которой не было при 77 К. Также пористость зависит от температуры приготовления карбонизата – при низкой температуре пиролиза получают образцы с очень мелкими порами [8].

В данной работе были выбраны образцы с характерным размером частиц  $50 \div 75$  мкм. В карбонизате основное количество парамагнитных центров распределено по поверхности [3]. Свойства парамагнитных центров аналогичны изученным в карбонизате Fructose [4], что позволяет надеяться на успешное осуществление динамической поляризации ядер  $^3\text{He}$  в контакте с карбонизатом Astronium.

Эффективность процесса динамической поляризации ядер в значительной степени зависит от интен-

сивности взаимодействия ядерных спинов гелия-3 в газообразной или жидкой фазах и поверхностных парамагнитных центров. По мере заполнения монослоя адсорбированных атомов гелия на поверхности карбонизата интенсивность данного взаимодействия уменьшается. При заполнении поверхности более чем одним слоем атомов гелия-3 определяющую роль в переносе поляризации начинают играть процессы спиновой диффузии ядер  $^3\text{He}$ . Поэтому для определения оптимальных условий протекания динамической поляризации ядер важно измерить кинетические параметры ядерных спинов  $^3\text{He}$  при их разной концентрации на поверхности карбонизата Astronium.

**Методика эксперимента.** Для изучения ядерной магнитной релаксации в системе “газообразный  $^3\text{He}$  – карбонизат Astronium” стеклянный контейнер, помещаемый внутрь катушки ЯМР, плотно заполняли порошком карбонизата. Газообразный гелий напускался в ампулу через тонкий капилляр, давление газа контролировалось в теплой зоне.

Для измерения параметров ядерной релаксации использовался импульсный спектрометр ЯМР с диапазоном рабочих частот  $2 \div 20$  МГц. Измерения скоростей спин-решеточной релаксации производились по стандартной методике наблюдения за восстановлением спинового эха после насыщающего импульса. Скорость спин-спиновой релаксации измерялась методом Хана. При этом спад поперечной намагниченности хорошо описывался экспоненциальной зависимостью, это указывает на то, что диффузия ядер  $^3\text{He}$  в неоднородном поле не влияла на получаемые значения времен релаксации, так как время эксперимента  $2\tau$  значительно превышало время пролета атома между стенками карбонизата. Данные по спин-спиновой релаксации  $^3\text{He}$  в карбонизате Fructose не приводятся, так как в этом образце при данном методе спад поперечной намагниченности полностью определяется диффузией атомов в неоднородном магнитном поле. Температуры ниже 4.2 К достигались откачкой паров жидкого  $^4\text{He}$  из криостата.

**Результаты.** Нами были измерены величины скоростей спин-решеточной ( $T_1^{-1}$ ) и спин-спиновой ( $T_2^{-1}$ ) релаксаций в зависимости от давления газа  $^3\text{He}$  на частоте 20 МГц. Измерения проводились при температуре вблизи 1.5 К. Таким образом, мы могли оценить влияние всех агрегатных состояний  $^3\text{He}$  (твердая адсорбированная пленка, газ, жидкость) на ядерную магнитную релаксацию.

Скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^3\text{He}$  в системах “газообразный  $^3\text{He}$  – карбонизат Astronium” и “газообразный  $^3\text{He}$  – карбонизат Fructose” показаны на верхней части рис.2. При

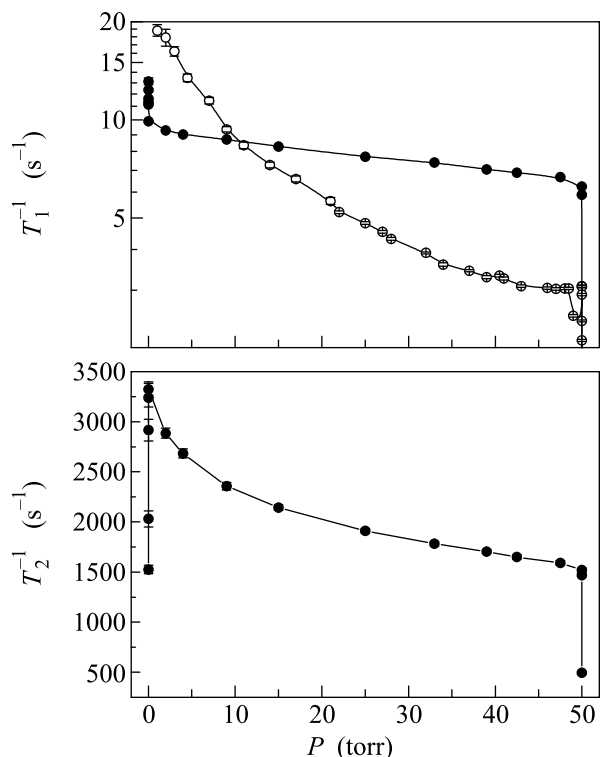


Рис.2. Скорость ядерной спин-решеточной ( $T_1^{-1}$ ) и спин-спиновой ( $T_2^{-1}$ ) релаксации в зависимости от давления газа  $^3\text{He}$  (для карбонизата  $\circ$  – Fructose,  $\bullet$  – Astronium)

напуская порции газа гелия в стеклянный контейнер с карбонизатом Astronium вначале весь газ адсорбируется на поверхности карбонизата и измеряемое давление в системе практически равно нулю. Таким образом, все атомы гелия концентрируются на поверхности карбонизата и скорость  $T_1^{-1}$  при этом уменьшается с каждой новой порцией газа гелия, что соответствует вертикальному спаду  $T_1^{-1}$  ( $\bullet$ ) на рис.2. После достижения максимальной адсорбционной способности карбонизатов новые порции газа гелия начинают заполнять не только поверхность карбонизата, но и свободный объем контейнера. Скорость  $T_1^{-1}$  продолжает уменьшаться, но заметно медленнее. При достижении точки конденсации (давлении насыщенных паров газа  $^3\text{He}$  равно 50.3 торр при  $T = 1.5\text{ K}$  [9]) свободный от карбонизата объем контейнера начинает заполняться сжиженным  $^3\text{He}$ , плотность которого значительно (в 50 раз) превосходит плотность газа. Скорость  $T_1^{-1}$  при этом резко уменьшается. Для сравнения на том же рисунке представлены результаты измерений  $T_1^{-1}$  ( $\circ$ ) для карбонизата Fructose, внутренняя поверхность которого менее развита и адсорбционная способность существенно меньше. Поэтому мы не смогли обнаружить в опытах с карбонизатом

Fructose область “нулевых давлений”, соответствующую заполнению поверхности карбонизата атомами гелия. Но при давлениях газа гелия отличных от нуля скорость  $T_1^{-1}$  меняется более сильно, чем в случае карбонизата Astronium.

Поведение скорости  $T_2^{-1}(P)$  (нижняя часть рис.2) во многом повторяет зависимость  $T_1^{-1}(P)$ , за исключением области “нулевых” давлений. В этой области величина  $T_2^{-1}$  быстро нарастает с каждой новой порцией газа. Так как в этой области давление газа не зависит от количества атомов гелия на поверхности карбонизата, то было бы интересно изучить непосредственную зависимость скоростей  $T_1^{-1}$  и  $T_2^{-1}$  от концентрации атомов на поверхности. Однако в связи с техническими трудностями мы не могли напрямую измерить точное количество газа гелия в контейнере. Оценить это количество можно, исходя из определяемой методом ЯМР (по амплитуде сигнала спинового эха) ядерной намагниченности  $^3\text{He}$  в системе ( $M_{z0}$ ). На рис.3 показаны зависимости  $T_1^{-1}$

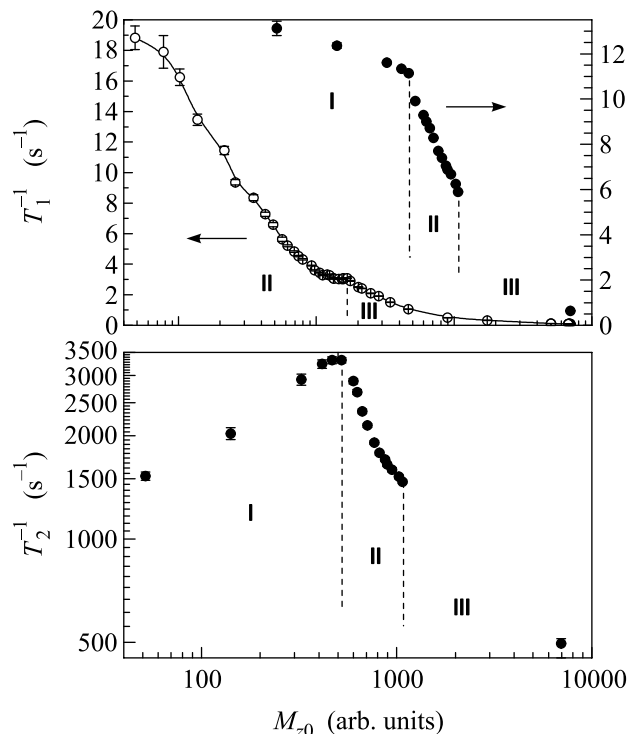


Рис.3. Скорость ядерной спин-решеточной ( $T_1^{-1}$ ) и спин-спиновой ( $T_2^{-1}$ ) релаксации  $^3\text{He}$  в зависимости от количества атомов гелия в образце (для карбонизата  $\circ$  – Fructose,  $\bullet$  – Astronium)

и  $T_2^{-1}$  от ядерной намагниченности (1 а.е. соответствует примерно  $10^{17}$  атомам  $^3\text{He}$ ). Как видно из рисунка, по мере заполнения поверхности карбонизата скорость  $T_1^{-1}$  практически не изменяется, в то время как скорость  $T_2^{-1}$  увеличивается более чем в два раза.

При  $M_{z0} \approx 500$  а.е., что соответствует  $5 \cdot 10^{19}$  атомов  $^3\text{He}$  на 77 мг образца и, по-видимому, определяется максимальной адсорбционной способностью карбонизата, появляется газовая фаза (точки соответствуют давлению, отличному от нуля) и обе зависимости меняют свой характер. Скорость  $T_1^{-1}$  начинает экспоненциально уменьшаться, а скорость  $T_2^{-1}$  после достижения максимума падает.

**Обсуждение результатов.** Данные, полученные методом ЭПР, указывают на то, что плотность поверхностных парамагнитных центров очень высока (10 ÷ 50 % от общего числа поверхностных атомов углерода). Соответственно, результаты могут быть интерпретированы в предположении, что главным каналом релаксации намагниченности системы ядер  $^3\text{He}$  являются парамагнитные центры (точнее, создаваемые ими флуктуирующие магнитные поля) на поверхности карбонизата. В этом случае скорость  $T_1^{-1}$  определяется расстоянием от ядра до парамагнитного центра, скоростью спиновой диффузии в ядерной спиновой системе и соотношением между магнитными теплоемкостями системы поверхностных парамагнитных центров и ядерной спиновой системы  $^3\text{He}$ .

Изученный в данных экспериментах диапазон концентраций атомов  $^3\text{He}$  можно разбить на три области. При достаточно малых концентрациях (первая область) атомы гелия расположены только на поверхности карбонизата. В этом случае рядом с каждым ядром  $^3\text{He}$  находится парамагнитный центр, и спин-решеточная релаксация осуществляется непосредственно во флуктуирующем поле, создаваемом этим центром. При увеличении концентрации атомов гелия начинает появляться объемная газовая фаза, так что по отношению к атомам гелия наблюдается двухфазное состояние (вторая область) – адсорбированные на поверхности атомы и объемная газовая фаза. При этом может осуществляться динамический обмен между адсорбированными и свободными атомами гелия, что наряду с процессами самодиффузии атомов и спин-спиновой диффузии приводит к усреднению величины скорости  $T_1^{-1}$ . Однако эффективность канала релаксации ядер через парамагнитные центры не изменяется, а количество ядер гелия нарастает с давлением газа. Поэтому скорость  $T_1^{-1}$  постепенно уменьшается. В третьей области появляется жидкий  $^3\text{He}$  с плотностью, значительно превышающей плотность газа. Количество атомов гелия резко увеличивается, что дополнительно затормаживает спин-решеточную релаксацию.

Величина скорости спин-спиновой релаксации  $T_2^{-1}$ , пропорциональная однородной ширине линии

ЯМР  $^3\text{He}$ , главным образом зависит от расстояния между ядрами. В первой области по мере заполнения поверхности это расстояние уменьшается, что и приводит к росту скорости  $T_2^{-1}$ . Расстояние между ядрами в газовой фазе второй области велико, однако эта скорость усредняется со скоростью  $T_2^{-1}$  “поверхностных” ядер  $^3\text{He}$ . По мере увеличения давления количество медленно релаксирующих ядер в газовой фазе увеличивается, и общая скорость релаксации уменьшается. В третьей области  $T_2^{-1}$  определяется в первую очередь релаксацией жидкого  $^3\text{He}$  в ограниченной геометрии [10].

**Выводы.** Проведенные исследования показали преимущества древесных карбонизатов с практической точки зрения по сравнению с карбонизатом Fructose и подобными ему, так как поверхность карбонизатов, полученных из древесины, сильно развита за счет наличия внутренних каналов естественного происхождения.

Изученный карбонизат является уникальной модельной системой для исследования фазовых трансформаций и установления экспериментальных закономерностей их влияния на спиновую кинетику невырожденных квантовых жидкостей.

Работа выполнена при поддержке Научно-образовательного центра КГУ REC-007 (BRHE) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 06-02-17241).

Авторы благодарят Изотова В. Г. и Осина Ю. Н. за помощь в проведении исследований с помощью сканирующего электронного микроскопа, а также Ключкова А. В. за участие в обсуждении результатов.

1. J. A. Sauls, Yu. M. Bunkov, E. Collin et al., Phys. Rev. B **72**, 024507 (2005).
2. V. V. Dmitriev, I. V. Kosarev, N. Mulders et al., Physica B **329-333**, 322 (2003).
3. В. А. Ацаркин, Г. А. Васнева, В. В. Демидов и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 530 (2000).
4. G. V. Mamin, H. Suzuki, V. N. Efimov et al., Physica B **329-333**, 1237 (2002).
5. L. W. Engel and Keith DeConde, Phys. Rev. B **33**, 2035 (1986).
6. Г. В. Мамин, Х. Сузуки, М. С. Тагиров и др., Письма в ЖЭТФ **79**, 778 (2004).
7. R. B. Clarkson, B. M. Odintsov, P. J. Ceroke et al., Phys. Med. Biol. **43**, 1907 (1998).
8. R. Sh. Vartapetyan, A. M. Voloshchuk, A. K. Buryak et al., Carbon **43**, 2152 (2005).
9. B. Abraham, D. W. Osborne, and B. Weinstok, Phys. Rev. **80**, 366 (1950).
10. В. В. Налетов, М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, ФНТ **28**, 431 (2002).