

Обнаружение магнитной связи ядер жидкого ^3He с ядрами кристаллического порошка PrF_3

А. В. Егоров⁺, Д. С. Ирисов⁺, А. В. Клочков⁺, А. В. Савинков^{+*}, К. Р. Сафиуллин⁺, М. С. Тагиров¹⁾⁺,
Д. А. Таюрский⁺, А. Н. Юдин⁺

⁺Физический факультет, Казанский государственный университет, 420008 Казань, Россия

^{*}Department of Physics, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

Поступила в редакцию 6 августа 2007 г.

Методом импульсного ядерного магнитного резонанса при температуре 1.5 К обнаружена резонансная магнитная связь между ядрами жидкого ^3He и ядрами ^{141}Pr ван-флековского парамагнетика PrF_3 , представляющего собой мелкодисперсный порошок с размерами частиц < 45 мкм. Проведены теоретические оценки магнитных теплоемкостей соответствующих спиновых систем.

PACS: 67.55.Cx, 68.47.–b, 76.60.–k

Магнитное дипольное взаимодействие между ядерными спинами жидкого ^3He и ядерными спинами твердотельного субстрата было обнаружено в 1981 г. в системе “адсорбированный ^3He – политетрафторэтилен DLX-6000” между ядрами ^3He и ^{19}F [1]. Было показано, что доминирующим каналом релаксации ядер ^{19}F является дипольное взаимодействие ядер фтора с ядрами ^3He [1, 2]. Позже эффект магнитной связи с ядрами жидкого ^3He был обнаружен в нескольких системах [3–6].

Система “ван-флековский парамагнетик – жидкий ^3He ” представляет особый интерес из-за возможности практического применения эффекта магнитной связи между ядрами двух спиновых систем для динамической поляризации ядер жидкого ^3He [7]. Ван-флековские парамагнетики известны сильной анизотропией ядерного гиромангнитного отношения [8], в результате возникает возможность прямого взаимодействия одинаковых по величине магнитных моментов на границе “жидкий ^3He – твердое тело”. Резонансное взаимодействие ядер ^{169}Tm и ^3He на границе раздела фаз “жидкий ^3He – ван-флековский парамагнетик этилсульфат тулия (TmES)” наблюдалось в 1984 г. [9]. Была обнаружена кросс-релаксация между двумя ядерными спин-системами, однако этилсульфат тулия TmES ($\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) является кристаллогидратом, соединением с легко разрушаемой поверхностью при вакуумировании, что приводит к невоспроизводимости полученных результатов. Далее последовали попытки обнаружить магнитную связь ядер ^{169}Tm и ^3He на границе поверхности безводного монокристал-

ла и частиц порошков ван-флековского парамагнетика LiTmF_4 с жидким ^3He . В результате детальных исследований физических и магнитных свойств порошков LiTmF_4 [10] было убедительно продемонстрировано, что свойства кристаллической поверхности твердого тела имеют решающее значение при переносе намагниченности между ядрами ван-флековского парамагнетика и ядрами жидкого ^3He . Площадь поверхности порошковых образцов значительно превосходит поверхность монокристалла, то есть использование порошков в контакте с жидким ^3He выглядит более предпочтительным. Однако было обнаружено, что в результате перемалывания монокристалла в порошок поверхность LiTmF_4 покрывается сеткой из нанотрещин, на стенках которых образуются дефектные парамагнитные центры [10, 11]. Эти центры создают на ядрах ^3He , находящихся в ограниченной геометрии нанотрещин, неоднородные локальные магнитные поля, которые изменяют ларморовские частоты ^3He . Таким образом, перенос намагниченности между ядерной спиновой системой ^{169}Tm и ядерными спинами ^3He объемной жидкости оказывается затрудненным в результате разности зеемановских расщеплений контактирующих ядер жидкого ^3He и ядер поверхностных ионов Tm^{3+} . Наличие плоскостей спайности представляется принципиально важным для уменьшения деформации поверхности кристаллических веществ в процессе их помола, так как механические напряжения в данном случае разрешаются с помощью раскола преимущественно вдоль этих плоскостей. В результате дефектные парамагнитные центры будут образовываться в значительно меньшем количестве. Исследование магнитной восприимчивости порошков различной дисперсности

¹⁾e-mail: Murat.Tagirov@ksu.ru

ван-флековского парамагнетика PrF_3 подтверждает это предположение [12], что делает PrF_3 перспективным материалом для наблюдения магнитной связи между ядерными спинами жидкого ^3He и ядерными спинами твердотельного субстрата.

В качестве образца использовался кристаллический порошок PrF_3 . Порошок был получен путем механического перемалывания в сапфировой ступке монокристалла PrF_3 , выращенного в НИЛ МРС КГУ. Затем порошок просеивался через металлическое сито с ячейками размером 45 мкм и помещался в герметичную измерительную ячейку, в которую мог поступать ^3He через припаянный к ней капилляр. По данным масс-спектрометрических измерений молярная концентрация ^4He в ^3He , использованном в наших экспериментах, составляет менее 0.05%. Измерительная ячейка помещалась в жидкий ^4He . Достижение температуры образца 1.5 К осуществлялось откачкой паров жидкого гелия форвакуумным насосом. По данным ЭПР суммарное содержание редкоземельных парамагнитных примесей (Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} и др.) в веществе исходного монокристалла PrF_3 не превышало 0.02%. Все измерения производились при температуре 1.5 К с использованием импульсного ЯМР спектрометра лабораторного изготовления.

Благодаря анизотропии эффективного гиромагнитного отношения ван-флековских парамагнетиков, в веществах со спином ядра редкоземельного иона $I = 1/2$ (например, TmES и LiTmF_4) можно добиться совпадения расщеплений энергетических зеемановских уровней ядер ван-флековских ионов и ядер жидкого ^3He , то есть усиления эффекта магнитной связи при определенном направлении внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей кристалла. Ситуация с ядрами ^{141}Pr ($I = 5/2$) усложняется из-за наличия начального квадрупольного и псевдоквадрупольного расщеплений ядерных уровней ^{141}Pr , в результате достижение равенства частот переходов между уровнями ядер ^{141}Pr и ^3He возможно только при определенном направлении внешнего магнитного поля и при определенной его величине.

Наблюдаемые спектры ЯМР ^{141}Pr ($I = 5/2$) в монокристалле PrF_3 хорошо описываются ядерным спиновым гамильтонианом [13]:

$$H = -\hbar \sum_{i=x,y,z} \gamma_i H_i I_i + D \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] + E (I_x^2 - I_y^2) \quad (1)$$

с параметрами $\gamma_x/2\pi = 3.32(2)$ кГц/Э, $\gamma_y/2\pi = 3.24(2)$ кГц/Э, $\gamma_z/2\pi = 10.03(5)$ кГц/Э, $|D/\hbar| = 4.31(1)$ МГц, $|E/\hbar| = 0.30(1)$ МГц.

Моделирование спектров ЯМР ядер ^{141}Pr в неориентированных порошках PrF_3 проводилось по методике, описанной в работе [14]. Были проведены расчеты интенсивности сигнала ЯМР ^{141}Pr на ларморовской частоте ядер ^3He для частиц неориентированного порошка PrF_3 . Результаты расчетов представлены на рис.1. Максимум интенсивности, согласно расче-

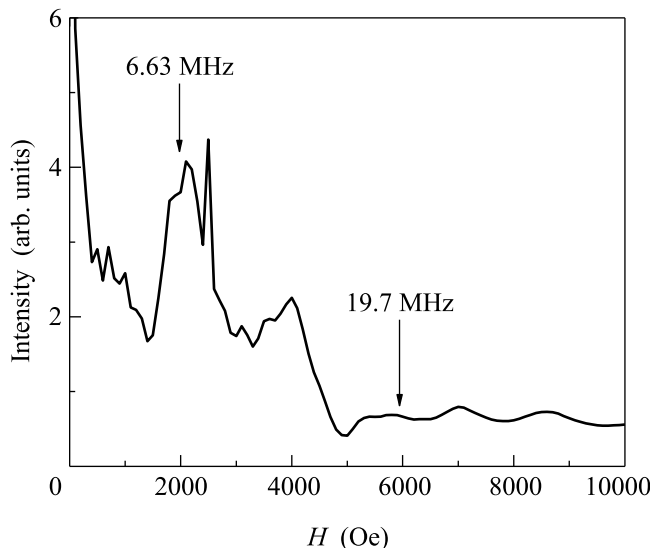


Рис.1. Расчет интенсивности сигнала ЯМР ^{141}Pr частиц неориентированного порошка PrF_3 на ларморовской частоте ^3He в зависимости от приложенного внешнего магнитного поля

там, должен наблюдаться в магнитном поле ~ 2 кЭ, что соответствует частоте ЯМР ^3He ~ 6.5 МГц. Таким образом, на выбранной нами для проведения экспериментов частоте ЯМР 6.63 МГц эффект резонансной магнитной связи между ядрами ^{141}Pr и ^3He должен быть максимальным. И, напротив, на другой выбранной для эксперимента частоте ЯМР 19.7 МГц (в магнитном поле 6.074 кЭ) данный эффект должен проявляться в гораздо меньшей степени.

Спектры ЯМР в порошковом образце PrF_3 , находящемся в контакте с жидким ^4He , были измерены на частотах 6.63 и 19.7 МГц (рис.2). Результаты моделирования спектров ЯМР ^{141}Pr , для неориентированного порошка PrF_3 , находятся в хорошем соответствии с данными измерений (рис.2).

Различие эффективного гиромагнитного отношения ядер ^{141}Pr и гиромагнитного отношения ядер ^3He приводит к тому, что оптимальные длительности формирующих спиновое эхо импульсов для ядер празеодима должны быть значительно короче, чем для

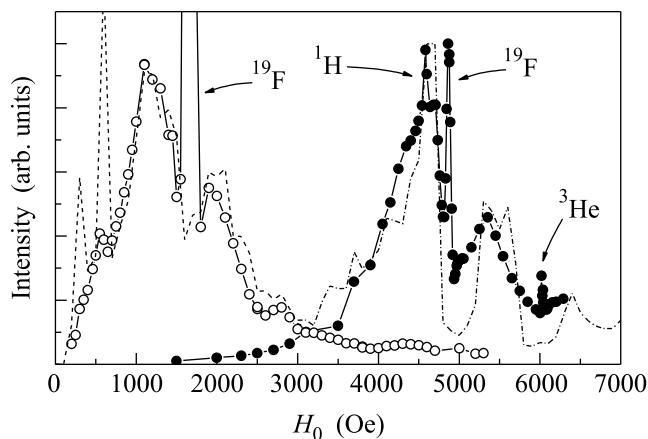


Рис.2. Спектр ЯМР ^{141}Pr , измеренный в порошке PrF_3 на частоте 6.63 МГц (белые кружки) и 19.5 МГц (черные кружки). Представленные данные моделирования спектров ЯМР ядер ^{141}Pr в неориентированном порошке PrF_3 находятся в хорошем согласовании с экспериментальными данными (штриховая кривая – 6.63 МГц, штрих-пунктирная – 19.5 МГц)

ядер ^3He . В результате возникает возможность различать сигналы спинового эха ^{141}Pr и ^3He в условиях одновременного наблюдения сигнала ЯМР от обоих ядерных спиновых систем. Кроме того, разделение сигналов упрощается благодаря значительной разнице времен релаксации поперечных намагниченностей: $T_2(^3\text{He})/T_2(^{141}\text{Pr}) \sim 4$ на частоте 6.63 МГц (рис.3а). Время релаксации поперечной намагниченности измерялось по спаду амплитуды спинового эха $A(2\tau)$ при увеличении задержки τ между формирующими эхо импульсами “ $\pi/2 - \tau - \pi$ ”.

Время релаксации продольной намагниченности ядер ^3He измерялось с использованием импульсной последовательности “ $\pi/2 - t' - \pi/2 - \tau - \pi$ ” (t' – задержка между насыщающим импульсом $\pi/2$ и проверяющей парой), оптимальной для наблюдения сигнала ЯМР ядер ^3He , и с задержкой между импульсами зондирующей пары $\tau = 150$ мкс, при которой сигнал ЯМР от ядер ^{141}Pr исчезал из наблюдения (рис.3а). Помимо этого, при помощи импульсной последовательности “ $\pi/2 - t' - \pi/2 - \tau - \pi$ ”, оптимальной для наблюдения сигнала ЯМР ядер ^{141}Pr ($\tau = 20$ мкс), производились измерения восстановления продольной намагниченности системы ядер $^{141}\text{Pr} + ^3\text{He}$ (рис.3б), при этом вклады в сигнал спинового эха от ядер ^{141}Pr и ^3He были сопоставимы (сигнал ЯМР от ядер жидкого ^3He также регистрировался, так как оказалось невозможным исключить его из наблюдений). Затем, время T_1 ядер ^{141}Pr и ^3He определялось посредством аппроксимации кривой восста-

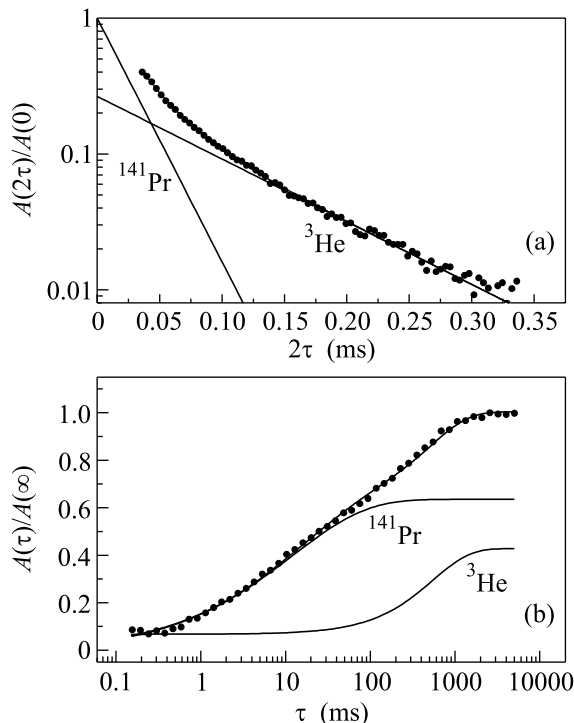


Рис.3. Разделение на компоненты при одновременном наблюдении сигнала ЯМР от ядер жидкого ^3He и ^{141}Pr на частоте 6.63 МГц при температуре 1.5 К: (а) спад поперечной намагниченности; (б) восстановление продольной намагниченности

новления продольной намагниченности функцией вида

$$A(t) = A(\infty) \cdot \left(1 - A_1 \cdot e^{-(t/T_{11})^{0.5}} - A_2 \cdot e^{-t/T_{12}} \right), \quad (2)$$

где A_1 , A_2 – параметры, определяющие степень насыщения ядерной системы насыщающим импульсом “ $\pi/2$ ”; A , T_{11} и T_{12} – амплитуда сигнала спинового эха, времена продольной релаксации для ядер ^{141}Pr и ^3He , соответственно. Показатель степени экспоненты 0.5, который соответствует релаксации продольной намагниченности ядер ^{141}Pr , свидетельствует о наличии распределения ядер ^{141}Pr по скоростям релаксации, что является естественным для данной неупорядоченной системы. Во всех магнитных полях, в которых регистрировался сигнал ЯМР от ядер ^3He , параметры T_{12} для ^3He оказались близки в пределах ошибки измерений, поэтому их величины в функции (2) фиксировались.

Измерения ядерной продольной релаксации в системе “порошок PrF_3 – жидкий ^3He ” на частоте 6.63 МГц обнаружили резонансное замедление времени релаксации T_1 ядер ^{141}Pr во внешнем магнитном поле 2.05 кЭ (рис.4), в котором наблюдается макси-

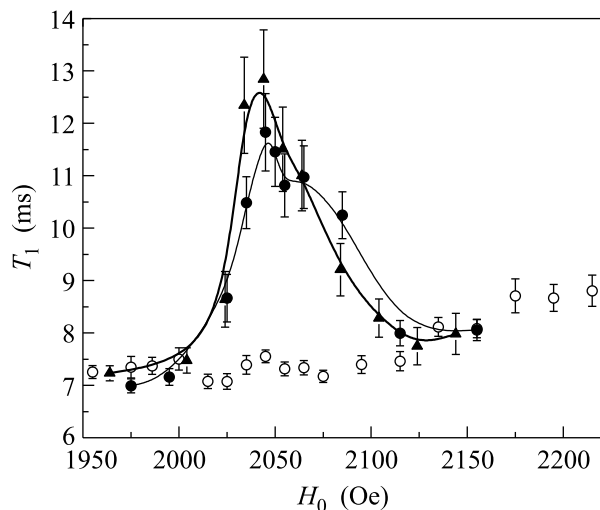


Рис.4. Релаксация ядер ^{141}Pr в системе “неориентированный порошок PrF_3 – жидкий ^3He ” при температуре 1.5 K на частоте 6.65 МГц (черные кружки), 6.63 МГц (черные треугольники). Белые кружки – релаксация ядер ^{141}Pr в системе “неориентированный порошок PrF_3 – жидкий ^4He ” на частоте 6.65 МГц

мум сигнала ЯМР от ^3He . На рис.4 представлены аналогичные результаты двух выполненных в разное время экспериментов, что свидетельствует о воспроизводимости обнаруженного эффекта. При замене в измерительной ячейке жидкого ^3He на жидкий ^4He , пик в T_1 ядер ^{141}Pr не наблюдается (рис.4). Также никакого резонансного замедления релаксации не обнаружили измерения времени ядерной продольной релаксации ^{141}Pr на частоте ЯМР 19.7 МГц во внешних магнитных полях 5.8–6.6 кЭ (максимум сигнала спинового эха ядер ^3He наблюдается в поле 6.07 кЭ). Последнее обстоятельство вполне очевидно, так как в соответствии с рис.1 вероятность кросс-релаксации между ядрами ^{141}Pr и ^3He на частоте ЯМР 19.7 МГц значительно меньше, чем на частоте 6.67 МГц.

Проведенные теоретические оценки показывают, что магнитная теплоемкость ядерной спин-системы ^3He примерно на порядок величины превосходит магнитную теплоемкость ядер ^{141}Pr , находящихся в данном магнитном поле в условиях резонанса, поэтому существование кросс-релаксационного канала связи между этими спиновыми системами приводит к замедлению релаксации ядер ^{141}Pr , наблюдаемому в эксперименте. Из проведенных оценок также следует, что магнитный тепловой контакт ядерных спинов жидкого ^3He может осуществляться с ядрами ^{141}Pr ,

находящимися в слое 25–30 нм вблизи поверхности частиц порошка (в предположении сферичности этих частиц).

Таким образом, выполненные нами эксперименты по регистрации ЯМР ^{141}Pr и ^3He в системе “неориентированный порошок PrF_3 – жидкий ^3He ” на частотах 6.63 МГц и 19.7 МГц обнаруживают воспроизводимую резонансную магнитную связь через поверхность ван-Флековского парамагнетика PrF_3 между спинами ^{141}Pr и ^3He на частоте ЯМР 6.63 МГц.

Авторы выражают благодарность Абдулсабирову Р. Ю. и Кораблевой С. Л., вырастивших качественные монокристаллические образцы, а также Куркину И. Н. и Мамину Г. В. за проведение экспериментов методом ЭПР по определению концентрации примесных парамагнитных центров.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (# 08-02-17241-а) и НОЦ КГУ (# REC-007).

1. L. J. Friedman, P. J. Millet, and R. C. Richardson, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1078 (1981).
2. L. J. Friedman, T. J. Gramila, and R. C. Richardson, *J. Low Temp. Phys.* **55**, 83 (1984).
3. И. С. Солодовников, Н. В. Заварицкий, *Письма в ЖЭТФ* **56**, 165 (1992).
4. И. С. Солодовников, Н. В. Заварицкий, *ЖЭТФ* **106**, 489 (1994).
5. R. W. Singerman, F. W. Van Keuls, and R. C. Richardson, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2789 (1994).
6. F. W. Van Keuls, R. W. Singerman, and R. C. Richardson, *J. Low Temp. Phys.* **96**, 103 (1994).
7. М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, *Письма в ЖЭТФ* **61**, 652 (1995).
8. С. А. Альшулер, М. А. Теплов, *Письма в ЖЭТФ* **39**, 480 (1967).
9. А. В. Егоров, Ф. Л. Аухадеев, М. С. Тагиров, М. А. Теплов, *Письма в ЖЭТФ* **39**, 480 (1984).
10. А. В. Клочков, В. В. Налетов, М. С. Тагиров и др., *Письма в ЖЭТФ* **62**, 567 (1995).
11. A. V. Klochkov, S. P. Kurzin, I. R. Mukhamedshin et al., *Appl. Magn. Res.* **14**, 525 (1998).
12. A. V. Savinkov, H. Suzuki, A. V. Egorov et al., *J. of Physics: Conference Series* **51**, 79 (2006).
13. И. Г. Большаков, М. А. Теплов, *Ядерный магнитный резонанс ^{141}Pr в PrF_3* , Деп. в ВИНТИ 10.04.1979, № 127479.
14. A. V. Egorov, I. R. Mukhamedshin, and H. Suzuki, *Physica B* **329–333**, 1397 (2003).