

## Размерный эффект в системе наночастицы $\text{PrF}_3$ – $^3\text{He}$

Е. М. Алакшин<sup>1)</sup>, Р. Р. Газизулин, А. В. Клочков, С. Л. Кораблева, В. В. Кузьмин, А. М. Сабитова, Т. Р. Сафин, К. Р. Сафиуллин, М. С. Тагиров

Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 20 февраля 2013 г.

После переработки 3 апреля 2013 г.

Методами ЯМР исследована спиновая кинетика адсорбированного и жидкого  $^3\text{He}$ , находящегося в контакте с наноразмерными кристаллическими порошками ван-Флекковского парамагнетика  $\text{PrF}_3$  при температуре 1.5 К. Обнаружена корреляция параметров ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$  с размерами частиц образцов. Предложена качественная модель магнитной релаксации  $^3\text{He}$ , описывающая полученные экспериментальные данные.

DOI: 10.7868/S0370274X13100056

Гиперполяризованный газ  $^3\text{He}$  широко используется на нейтронных ускорителях для поляризации нейтронных пучков [1–4], в ЯМР-томографии, в различных, в том числе фундаментальных, научных исследованиях [5–10]. Поэтому получение гиперполяризованного спинового состояния ядер  $^3\text{He}$  с помощью новых методов до сих пор остается актуальной задачей. Система ван-Флекковский парамагнетик  $\text{PrF}_3$ – $^3\text{He}$  представляет интерес вследствие существования магнитной связи между ядерными спинами  $^{141}\text{Pr}$  и  $^3\text{He}$ , обнаруженной ранее [11] между ядрами жидкого  $^3\text{He}$  и кристаллическим порошком  $\text{PrF}_3$  (размер частиц 10–45 мкм). Переход от микронных порошков  $\text{PrF}_3$  к наноразмерным должен увеличить эффективность кросс-релаксационных процессов на границе жидкий  $^3\text{He}$  – твердотельный субстрат за счет существенного увеличения площади поверхности. Более того, уменьшение частиц образца до наноразмеров может привести к созданию сильно коррелированной спиновой системы  $\text{PrF}_3$ – $^3\text{He}$  ввиду уменьшения времени спиновой диффузии по кристаллической решетке и установления единой спиновой температуры в системе за время эксперимента.

Наноразмерные образцы  $\text{PrF}_3$ , использованные в данной работе, были синтезированы ранее [12–15]. Этапы их синтеза методом коллоидной химии подробно описаны. Приведены распределения частиц по размерам. Образцы исследованы методами рентгеноструктурного анализа, ядерного псевдоквадрупольного резонанса и ядерного магнитного резонанса. В частности, в наноразмерных образцах  $\text{PrF}_3$  были обнаружены кластеры воды. Их размер был

определен методами ЯМР-крипорометрии и просвечивающей микроскопии высокого разрешения [15]. При этом впервые наблюдался ядерный псевдоквадрупольный резонанс  $^{141}\text{Pr}$ . Были определены параметры ядерного спинового гамильтониана. Обнаружено, что параметры кристаллического электрического поля в нанокристаллах и микрокристаллах существенно отличаются [14].

В настоящей работе при температуре 1.5 К методами ЯМР исследована спиновая кинетика адсорбированного и жидкого  $^3\text{He}$ , находящегося в контакте с наноразмерными кристаллическими порошками  $\text{PrF}_3$  с размером частиц  $21 \pm 9$  нм (образец 1) и  $31 \pm 10$  нм (образец 2). Для измерения параметров ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$  использовался импульсный ЯМР-спектрометр лабораторного изготовления с диапазоном рабочих частот 3–25 МГц. Измерения времен спин-решеточной релаксации производились по методике “насыщение-восстановление” с измерением амплитуды сигнала спада свободной индукции после 90-градусного радиочастотного импульса. Температура 1.5 К в экспериментальной ячейке достигалась откачкой паров жидкого  $^4\text{He}$  из криостата.

В работе [12] детально изучалась спиновая кинетика  $^3\text{He}$  в контакте с образцом 2. Была предложена модель релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$ , согласно которой релаксация  $^3\text{He}$  одновременно осуществляется по двум каналам. Первый из них – релаксация намагниченности ядер свободного  $^3\text{He}$  (жидкого и газообразного) через адсорбированный слой  $^3\text{He}$ . При этом релаксация  $^3\text{He}$  в адсорбированном слое обеспечивается за счет механизма Кауэна [16–19]. Второй (высокополевой) канал релакса-

<sup>1)</sup>e-mail: alakshin@gmail.com

ции  $^3\text{He}$  связан с движением  $^3\text{He}$  в квазипериодическом магнитном поле, обусловленном анизотропией намагниченности отдельных частиц образца ван-Флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$  (механизм Фаткуллина) [20]. Таким образом, полученные экспериментальные зависимости скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  аппроксимировались формулой [12]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\alpha}{B_0} + \beta B_0, \quad (1)$$

где первое слагаемое отвечает за канал релаксации через адсорбированный слой, а второе – за канал релаксации за счет движения в неоднородном магнитном поле.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системах  $\text{PrF}_3$  – адсорбированный  $^3\text{He}$  и  $\text{PrF}_3$  – жидкий  $^3\text{He}$  от магнитного поля для образцов 1 и 2 при температуре 1.5 К (количество  $^3\text{He}$ , необходимое для заполнения адсорбированного слоя, подбиралось по методике из работ [21, 22]; в случае жидкого  $^3\text{He}$  ячейка с образцом заполнялась полностью).

Для подтверждения предложенных ранее каналов релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$ , находящихся в контакте с наноразмерными образцами ван-Флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$ , были проведены эксперименты с образцами, поверхность которых была предварительно покрыта адсорбированным слоем  $^4\text{He}$ . Полученные экспериментальные зависимости скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системах  $\text{PrF}_3$  – адсорбированный  $^3\text{He}$  + газ  $^3\text{He}$  и  $\text{PrF}_3$  – адсорбированный немагнитный изотоп  $^4\text{He}$  + газ  $^3\text{He}$  от магнитного поля для образца 1 при температуре 1.5 К представлены на рис. 2. Видно, что при покрытии поверхности образца адсорбированным слоем немагнитного  $^4\text{He}$  низкополевой канал релаксации за счет адсорбированной пленки полностью исчезает, в то время как высокополевой канал не претерпевает существенных изменений.

Пример аппроксимации экспериментальных данных формулой (1) для образца 2 и разложение по двум каналам релаксации представлены на рис. 1а штриховой и пунктирной линиями. Весовые коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$ , полученные из аппроксимации всех экспериментальных данных, представленных на рис. 1, приведены в таблице.

При детальном рассмотрении экспериментальных зависимостей скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  от магнитного поля в системе  $\text{PrF}_3$  – жидкий  $^3\text{He}$  для образцов 1 и 2 (на

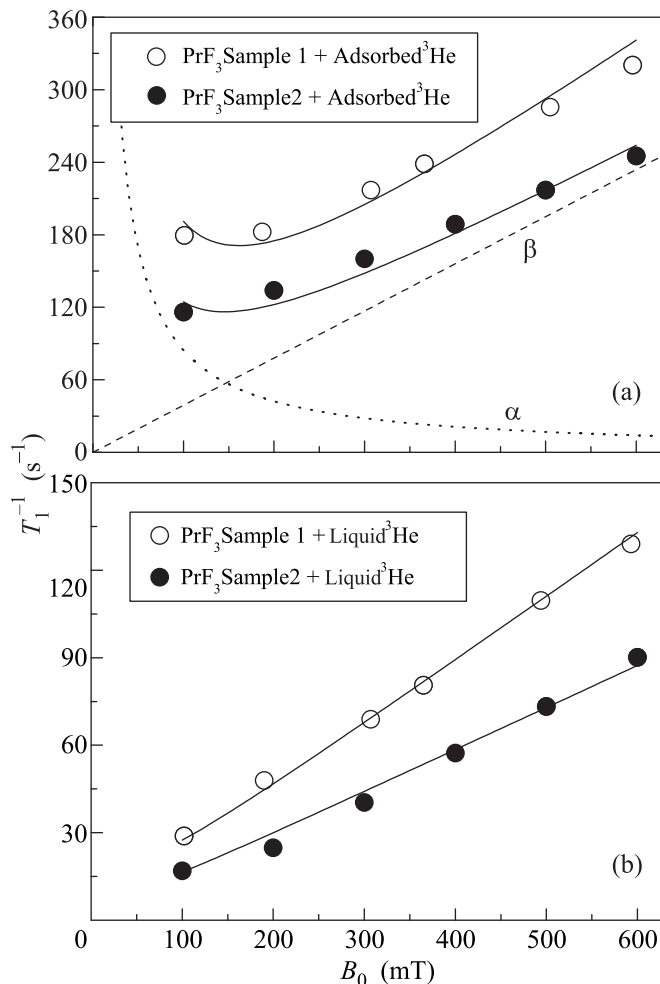


Рис. 1. Зависимость скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системах  $\text{PrF}_3$ –адсорбированный  $^3\text{He}$  (а) и  $\text{PrF}_3$ –жидкий  $^3\text{He}$  (б) от магнитного поля для образцов 1 (открытые символы) и 2 (закрытые символы) при температуре 1.5 К. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных формулой (1). Штриховая и пунктирная линии – разложение экспериментальных данных для образца 2 по механизмам релаксации

рис. 1б) явно видно, что вклад в релаксацию за счет движения молекул  $^3\text{He}$  в периодически изменяющемся магнитном поле, обусловленном анизотропией намагниченности отдельных частиц образца, является доминирующим. Угол наклона этих зависимостей отличается приблизительно в 1.5 раза.

Отношение коэффициентов  $\beta$  (см. таблицу) для образцов 1 и 2 для систем  $\text{PrF}_3$ –адсорбированный  $^3\text{He}$  и  $\text{PrF}_3$ –жидкий  $^3\text{He}$  составляет  $1.36 \pm 0.06$  и  $1.52 \pm 0.04$  соответственно.

Принимая во внимание, что размер частиц образца 1 в полтора раза меньше, чем размер частиц

Параметры аппроксимации формулой (1) экспериментальных зависимостей скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системах  $\text{PrF}_3$ -адсорбированный  $^3\text{He}$  и  $\text{PrF}_3$ -жидкий  $^3\text{He}$  от магнитного поля для образцов 1 и 2

Система	$\alpha$	$\beta$
$\text{PrF}_3$ образец 1 + адсорбированный $^3\text{He}$	$13800 \pm 1200$	$0.53 \pm 0.01$
$\text{PrF}_3$ образец 2 + адсорбированный $^3\text{He}$	$8450 \pm 1000$	$0.39 \pm 0.01$
$\text{PrF}_3$ образец 1 + жидкий $^3\text{He}$	$550 \pm 120$	$0.22 \pm 0.002$
$\text{PrF}_3$ образец 2 + жидкий $^3\text{He}$	$200 \pm 40$	$0.145 \pm 0.004$

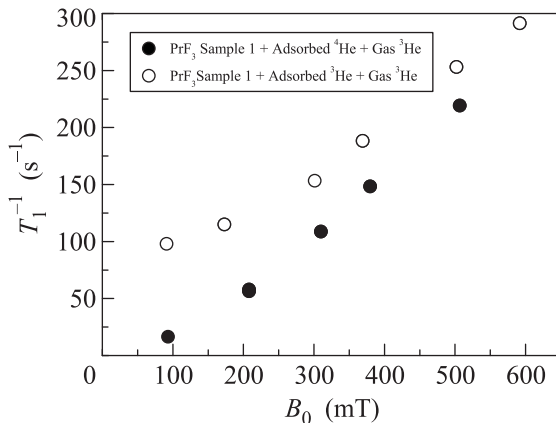


Рис. 2. Зависимость скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системах  $\text{PrF}_3$ -адсорбированный  $^3\text{He}$ -газ  $^3\text{He}$  (открытые символы) и  $\text{PrF}_3$ -адсорбированный  $^4\text{He}$ -газ  $^3\text{He}$  (закрытые символы) от магнитного поля для образца 1 при температуре 1.5 K

образца 2, можно сделать вывод о наличии корреляции скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  с размерами частиц образцов ван-Флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$  для высокополевого канала релаксации. Для полноты картины желательнее проведение экспериментов в более широком диапазоне размеров частиц образцов. Однако методика синтеза образцов не позволяет существенно варьировать размер наночастиц [12, 23].

Высокополевой механизм релаксации  $^3\text{He}$  в контакте с наноразмерными образцами  $\text{PrF}_3$  за счет классического диффузионного движения молекул  $^3\text{He}$  в квазипериодическом магнитном поле может быть проиллюстрирован следующей моделью (рис. 3). Исследуемые образцы являются ван-Флековским парамагнетиком с анизотропией тензора эффективного гиромангнитного отношения ядра ван-Флековского иона  $\text{Pr}^{3+}$  (компоненты тензора:  $\gamma_x/2\pi = 33.22$  МГц/Тл,  $\gamma_y/2\pi = 32.42$  МГц/Тл,  $\gamma_z/2\pi = 100.35$  МГц/Тл [24]). При этом размер частиц составляет десятки нанометров, а образцы неориентированы во внешнем магнитном поле. Та-

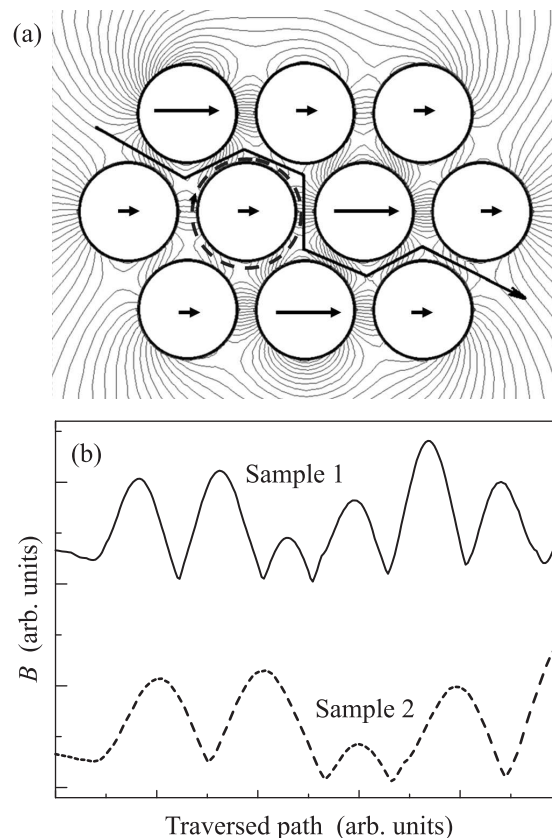


Рис. 3. (a) – Результаты компьютерных расчетов в программе FEMM упрощенной двумерной модели классического диффузионного движения молекул  $^3\text{He}$  в пространстве между частицами наноразмерного неориентированного порошка  $\text{PrF}_3$  (сплошная линия) и по поверхности частицы в адсорбированном слое (пунктирная линия). Стрелками показаны локальные магнитные моменты каждой частицы неориентированного ван-Флековского образца, находящегося во внешнем магнитном поле. Расчеты магнитных полей в пространстве между частицами представлены на рисунке силовыми линиями. (b) – Флуктуации магнитного поля при движении в пространстве между частицами для образцов 1 и 2

ким образом, каждая частица образца, находящаяся в магнитном поле, создает локальный макроскопи-

ческий магнитный момент, коллинеарный внешнему магнитному полю. Его величина зависит от ориентации наночастицы (тензора гиромагнитного отношения). Молекула  $^3\text{He}$  ( $D = 6.4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ), быстро движущаяся в пространстве между частицами, испытывает флуктуации магнитного поля. За время эксперимента молекула  $^3\text{He}$  перемещается в пространстве между сотнями частиц. Частота флуктуаций магнитного поля связана с размером частиц и скоростью движения молекул  $^3\text{He}$  между ними. Амплитуда флуктуаций магнитного поля увеличивается с увеличением внешнего магнитного поля. Соответственно скорость релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  также будет расти. При переходе от образца 1 к образцу 2 размер частиц, как уже отмечалось выше, увеличивается в полтора раза. В результате частота флуктуаций магнитного поля при движении молекулы  $^3\text{He}$  в полтора раза уменьшается. Это приводит к пропорциональному замедлению скорости ядерной спин-решеточной релаксации.

На рис. 3 представлены результаты компьютерных расчетов упрощенной двумерной модели классического диффузионного движения молекул  $^3\text{He}$  в программе FEMM (Finite Element Method Magnetics). На нем изображены наночастицы одинакового размера в гексагональной плотной упаковке. Стрелками показаны локальные магнитные моменты каждой частицы не ориентированного ван-флековского образца, находящегося во внешнем магнитном поле. Были произведены расчеты магнитных полей в пространстве между частицами. На рисунке они представлены силовыми линиями. Для двух траекторий движения молекулы  $^3\text{He}$  (в адсорбированном слое и в пространстве между частицами) были промоделированы флуктуации магнитного поля. Случай движения в пространстве между частицами для образцов 1 и 2 представлен на рис. 3б. Видно, что согласно результатам расчетов частота флуктуаций магнитного поля отличается здесь в 1.5 раза. Следует отметить, что для молекул  $^3\text{He}$ , движущихся в адсорбированном слое, результат оказывается таким же.

Таким образом, при исследовании методами ЯМР спиновой кинетики адсорбированного и жидкого  $^3\text{He}$ , находящегося в контакте с наноразмерными кристаллическими порошками ван-флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$ , обнаружена корреляция параметров ядерной магнитной релаксации с размерами частиц образцов. Предложенная модель магнитной релаксации  $^3\text{He}$  качественно описывает полученные экспериментальные данные.

Авторы признательны Н.Ф. Фаткуллину за полезные обсуждения и ценные советы. Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ # 12-02-97048-р\_поволжье\_a и Министерства образования и науки РФ (проект # 02.G25.31.0029).

1. T. R. Gentile, E. Babcock, J. A. Borchers et al., *Physica B: Cond. Mat.* **356**(1–4), 96 (2005).
2. A. K. Petoukhov, K. H. Andersen, D. Jullien et al., *Physica B: Cond. Mat.* **385–386**(2), 1146 (2006).
3. L. J. Chang, R. Mueller, S. Appelt et al., *Physica B: Cond. Mat.* **350**(1–3), E707 (2004).
4. J. Krimmer, M. Distler, W. Heil et al., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research* **611**(1), 18 (2009).
5. E. J. van Beek, J. M. Wild, H.-U. Kauczor et al., *Journal of Magn. Reson. Imag.* **20**, 540 (2004).
6. W. G. Schreiber, A. E. Morbach, T. Stavngaard et al., *Respiratory Physiology & Neurobiology* **25**(1–2), 23 (2005).
7. S. Patz, I. Muradian, M. I. Hrovat et al., *Academic Radiology* **15**(6), 713 (2008).
8. E. Baudin, M. E. Hayden, G. Tastevin et al., *Comptes Rendus Chimie* **11**(4–5), 560 (2008).
9. R. R. Gazizulin, A. V. Klochkov, V. V. Kuzmin et al., *Appl. Magn. Resonance* **38**(3), 271 (2010).
10. R. R. Gazizulin, A. V. Klochkov, V. V. Kuzmin et al., *Magn. Resonance in Solids. EJ* **11**(2), 33 (2009).
11. A. V. Egorov, D. S. Irisov, A. V. Klochkov et al., *JETP Lett.* **86**(6), 416 (2007).
12. M. S. Tagirov, E. M. Alakshin, R. R. Gazizulin et al., *J. Low Temp. Phys.* **162**, 645 (2011).
13. E. M. Alakshin, B. M. Gabidullin, A. T. Gubaidullin et al., arXiv:1104.0208 (2011).
14. E. M. Alakshin, A. S. Aleksandrov, A. V. Egorov et al., *JETP Lett.* **94**(3), 259 (2011).
15. E. M. Alakshin, D. S. Blokhin, A. M. Sabitova et al., *JETP Lett.* **96**(3), 194 (2012).
16. B. P. Cowan, *J. Low Temp. Phys.* **50**(1–2), 135 (1983).
17. R. C. Richardson, *Physica B.* **126**(1–3), 298 (1984).
18. A. V. Klochkov, V. V. Kuzmin, K. R. Safiullin et al., *JETP Lett.* **88**(12), 823 (2008).
19. A. Klochkov, V. Kuzmin, K. Safiullin et al., *Journal of Physics Conference Series* **150**, 032043 (2009).
20. N. F. Fatkullin, *JETP* **74**(5), 833 (1992).
21. E. M. Alakshin, R. R. Gazizulin, A. V. Klochkov et al., *JETP Lett.* **93**(4), 223 (2011).
22. E. M. Alakshin, R. R. Gazizulin, A. V. Klochkov et al., *Journal of Physics Conference Series* **324**(1), 012028 (2011).
23. L. Ma, W. Chen, Y. Zheng et al., *Mater. Lett.* **61**, 2765 (2007).
24. I. G. Bol'shakov and M. A. Teplov, Available from *VINITI* **1274**, 79 (1979).