

Ядерная спин-решеточная релаксация в мелкодисперсных порошках карбонизатов

Г. В. Мамин^{1)*}, Х. Сузуки^{2)*}, М. С. Тагиров⁺, Д. А. Таюрский⁺, А. Н. Юдин⁺

⁺Физический факультет Казанского государственного университета, 420008 Казань, Россия

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

Поступила в редакцию 23 апреля 2004 г.

После переработки 11 мая 2004 г.

Мелкодисперсные порошки карбонизатов исследованы с целью выявления их пригодности для получения гиперполяризованных благородных газов. В температурных и частотных зависимостях времен спин-решеточной релаксации магнитных моментов ядер ^3He , ^1H , ^{13}C , полученных в широком диапазоне температур и магнитных полей, обнаружены аномальные особенности, обусловленные подавлением обмена между поверхностными парамагнитными центрами магнитным полем. Показано, что основным каналом утечки спиновой поляризации ядер благородных газов является взаимодействие с магнитными моментами ядер ^1H , расположенных вблизи парамагнитных центров.

PACS: 68.47.-b, 73.20.-g, 76.60.-k

В настоящее время основными способами получения гиперполяризованных благородных газов, таких как ^3He и ^{129}Xe , являются оптическая накачка [1], [2] и поляризация твердых ^3He и ^{129}Xe методом “грубой силы” в сильных магнитных полях и сверхнизких температурах и дальнейшее быстрое плавление [3]. Первый способ отличается довольно низкой производительностью, второй – требует сложного оборудования и большого количества хладагентов для получения сверхнизких температур (ниже 1.3 мК). Поэтому несомненный интерес представляет исследование возможности использования метода динамической поляризации ядерных спинов благородных газов. Данный способ основан на переносе поляризации от электронной подсистемы (например, подсистемы парамагнитных центров твердотельного субстрата в контакте с благородным газом или соответствующей жидкости) к ядерным спином. Очевидным преимуществом данного метода является тот факт, что поскольку система электронных спинов имеет при равных условиях поляризацию, более чем в тысячу раз превышающую поляризацию ядерных магнитных моментов, то не требуется сложного криогенного оборудования для достижения сверхнизких температур и сильных магнитных полей. Производительность этого метода также обещает быть выше, чем в случае оптической накачки.

Для динамической поляризации жидкого и газообразного ^3He могут быть использованы эффект Овер-

хаузера и солид-эффект. В первом способе используется передача спиновой поляризации ядрам от локализованных электронных моментов (электроны проводимости в металлах), а второй основан на передаче поляризации от локализованных электронных магнитных моментов в диэлектриках. Для жидкого ^3He солид-эффект является более предпочтительным в силу ряда причин, исследованных в [4]. В качестве твердотельного субстрата в [5] было предложено использовать мелкодисперсные порошки диэлектрических ван-Флековских парамагнетиков. Весьма перспективным субстратом представляются мелкодисперсные порошки карбонизатов [6], имеющие хорошо развитую поверхность, способную адсорбировать большое количество газа, и содержащую большое количество парамагнитных центров на поверхностях [7]. Линия ЭПР этих центров сильно сужена благодаря обменному взаимодействию, и может быть легко насыщена. Магнитная связь между поверхностными парамагнитными центрами и ядерными спинами ^3He была обнаружена по изменению спектров ЭПР при заполнении ампулы с карбонизатом газообразным ^3He [8]. Классическая оценка максимального усиления сигнала ЯМР ^3He для скалярной релаксации второго рода [9] в этом случае дает значение 430.

Однако попытки динамически поляризовать газ ^3He в подобного рода системе не увенчались успехом [6]. Подобная неудача может возникнуть из-за существования каналов утечки поляризации к иному типу ядер, содержащихся в этой системе и имеющих магнитный момент. В системах типа уголь-

¹⁾e-mail: george.mamin@ksu.ru

²⁾Haruhiko Suzuki.

благородный газ, кроме ядер самого поляризуемого благородного газа, имеются также ядра изотопа угля ^{13}C (природное содержание 1.108%), а также оставшиеся после пиролиза цепочки ОН, содержащие ядра ^1H . Задача настоящей работы состояла во всестороннем исследовании этой системы и определении основных каналов, по которым может быть передана поляризация электронного магнитного момента, что бы в дальнейшем можно было подобрать тип угля, имеющий минимальные паразитные каналы утечки поляризации.

Подготовка образцов. В качестве исходного вещества мы использовали уголь, получаемый при пиролизе фруктозы. Для получения мелкодисперсного карбонизата порошок фруктозы помещался в откачиваемую форвакуумным насосом ампулу. При нагреве ампулы фруктоза плавилась, а при температурах выше 600°C начинала разлагаться на уголь и воду. Непрерывно откачиваемые продукты химического распада вспенивали массу фруктозы и по завершению пиролиза конечный продукт состоял из мелких пузырьков с тонкими стенками (около 1 мкм.). Вспениванием массы фруктозы, по-видимому, можно управлять, изменяя температуру и скорость нагрева, и, следовательно, варьировать толщину и химический состав стенок. В этом состоит основное отличие от карбонизатов, получаемых при пиролизе древесины, так как в том случае толщина стенок целиком определяется структурой используемой древесины.

После измельчения получался порошок, состоящий из мелких чешуек. В дальнейшем порошок просеивался через набор сит для калибровки размера частиц. По измерению ширины линии ЭПР при заполнении ампулы с порошком газообразным ^3He можно судить о наличии магнитной связи между парамагнитными центрами с ядрами ^3He . Наиболее существенным такое изменение оказалось в порошках с размерами частиц 150-250 мкм, поэтому именно они использовались в настоящих исследованиях ядерной спин-решеточной релаксации (ЯСРР).

Методика эксперимента. Для изучения ЯСРР порошок засыпался в кварцевую ампулу U-образной формы. В течение нескольких суток ампула откачивалась диффузионным насосом при температуре 200°C . Повышенная температура применялась для более эффективной откачки абсорбированной воды, что позволило добиться хорошей воспроизводимости результатов измерений ЯСРР протонов. После охлаждения образца до комнатной температуры ампула герметично запаивалась. Для исследования ЯСРР ^3He перед запаиванием в ампулу напускался соответствующий газ до давления 0.9 атм. Объ-

ем газа гелия в ампуле составил 1.8cm^3 на 80 мг карбонизата. Количество инертного газа, поглощенное карбонизатом при комнатной температуре, было пренебрежимо мало. Исходя из наших оценок размера поверхности карбонизата, в случае полной абсорбции газа при низких температурах возможно образование только монослоя из атомов ^3He . Обмотка катушки ЯМР спектрометра наматывалась поверх кварцевой ампулы голым одножильным медным проводом, а сама ампула закреплялась за выступающие ножки. Таким образом, удалось свести к минимуму влияние конструктивных элементов, содержащих ядра ^1H . Для измерения ЯСРР использовался импульсный спектрометр с диапазоном рабочих частот 4-35 МГц. Измерения скорости спин-решеточной релаксации производились по стандартной методике наблюдения за восстановлением спинового эха после насыщающего импульса. Температуры ниже 4.2 К достигались откачкой паров жидкого ^4He из криостата. Для измерения температурных зависимостей выше 4.2 К использовался гелиевый проточный антикриостат.

Полученные результаты. Нами были измерены частотные (или, другими словами, полевые) и температурные зависимости времен релаксации содержащихся в образце ядер ^{13}C и ^1H , а также ядерной намагниченности газообразного ^3He , находящегося в контакте в карбонизатом.

Кривая восстановления намагниченности ядер ^1H и ^3He хорошо описывается обычным одноэкспоненциальным процессом, в то время как аналогичная кривая для ядер ^{13}C имеет более сложную форму $1 - \exp(-t/T_1^\alpha)$, характерную для релаксации ядерных магнитных моментов в порошках [10]. На рис.1 представлена частотная зависимость времени ЯСРР ядерных спинов ^{13}C . Коэффициент α не изменяет свое значение = 0.66 во всем диапазоне частот и температур. Частотная зависимость времени ЯСРР ядер ^{13}C может быть описана следующим выражением

$$T_1^{-1} = \frac{C\tau}{1 + \tau^2(2\pi\nu)^2}, \quad (1)$$

справедливым для релаксации ядерных спинов через парамагнитные примеси [9] в приближении быстрой спиновой диффузии. В формуле (1) $\tau \sim 10\text{нс}$ является характерным временем корреляции системы парамагнитных спинов.

В температурной зависимости времени ЯСРР ^{13}C отчетливо выделяются две области (рис.2). При температурах ниже 10 К скорость ЯСРР пропорциональна T^2 . Температурная независимость скорости

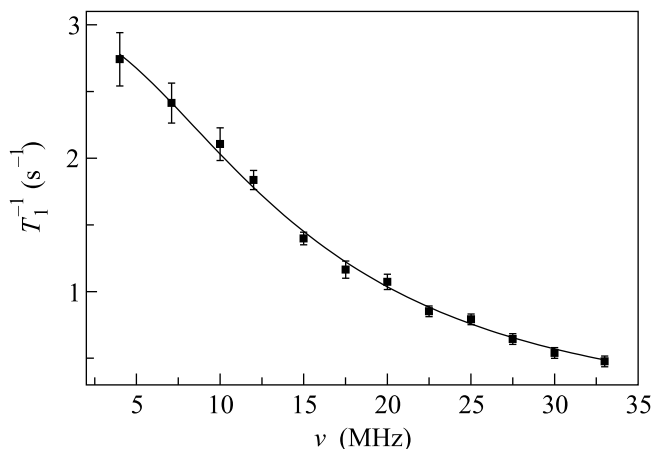


Рис.1. Частотная зависимость скорости ЯСРР ядерных спинов ^{13}C . Аппроксимация экспериментальных данных формулой (1) показана сплошной линией. Параметры аппроксимации $C = (0.25 \pm 0.1) \cdot 10^{+9}$, $\tau = (11.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-9}$ с

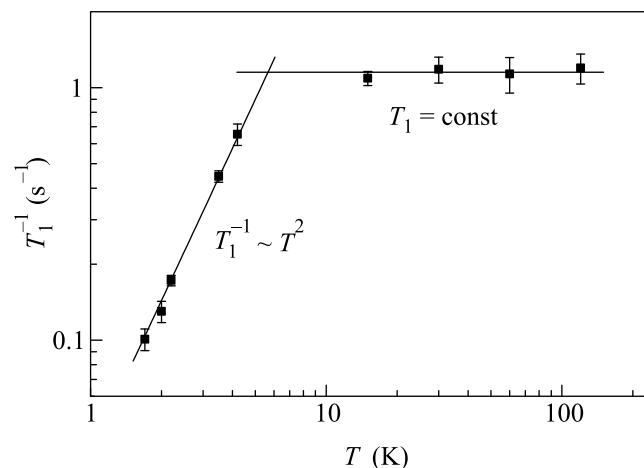


Рис.2. Температурная зависимость скорости ЯСРР ядер ^{13}C

ЯСРР при температурах выше 10 К указывает на существование механизмов, ограничивающих релаксацию.

В отличие от частотной зависимости скорости ЯСРР ядер ^{13}C , зависимость скорости ЯСРР магнитных моментов ^1H и ^3He имеет более сложный вид (рис.3). Также можно заметить, что поведение этих зависимостей подобно друг другу. При низких температурах скорость релаксации увеличивается примерно как $T^{0.36}$ для 30 МГц, и $T^{0.08}$ для 3 МГц. Для ядер ^1H выше 30 К рост скорости релаксации все больше замедляется с ростом температуры и, начиная с 60 К, повышение температуры приводит к замедлению скорости ЯСРР.

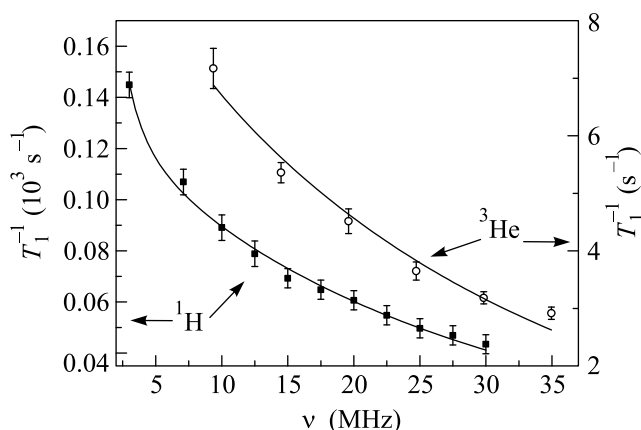


Рис.3. Частотные зависимости скорости ЯСРР ядерных магнитных моментов при $T = 4.2$ К. Аппроксимация экспериментальных данных (^1H – \square , ^3He – \circ) формулой (2) показана сплошными линиями. Параметр $K = (35 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ с одинаков для обоих типов ядер

Обсуждение. Так как все измеренные времена ЯСРР достаточно короткие, то можно предположить, что основным процессом релаксации является релаксация ядерных магнитных моментов через парамагнитные примеси. Парамагнитными центрами (ПЦ) в исследуемом веществе являются неспаренные электроны, расположенные на поверхности угольных частиц. Такие ПЦ объединены в кластеры, внутри которых существует обменное взаимодействие, сильно сужающее линию ЭПР [7]. Фактически в наших экспериментах наблюдались сигналы от трех типов ядер, по-разному расположенных относительно поверхностных парамагнитных центров:

- 1) от ядер ^{13}C , равномерно распределенные по объему угольной порошинки;
- 2) от протонов, находящихся на поверхности образца непосредственно вблизи от парамагнитных центров, так как неспаренный электрон, скорее всего, появляется в результате разрыва связи С-ОН;
- 3) от ядерных спинов ^3He , расположенных вне объема частиц.

Релаксация ядерных спинов ^{13}C носит неэкспоненциальный характер, соответствующий релаксации ядерных магнитных моментов в системе с ограниченными размерами с параметром $\alpha = 0.66$ [10]. Коэффициент $\alpha = (D + d)/6$ определяется размерностью распределения ядер D и приведенной размерностью d распределения диполь-дипольного взаимодействия ядерного магнитного момента с парамагнитными центрами. Так как толщина частицы (≈ 1 мкм) намного превышает среднее расстояние между ядрами малораспространенного изотопа ^{13}C

(≈ 1 нм), то мы можем считать распределение ядер ^{13}C в объеме частицы порошка трехмерным. Тогда приведенная размерность d , равная 1, описывает распределение среднего расстояния между парамагнитными центрами и ядрами ^{13}C . Система парамагнитных спинов распределена на поверхности частиц, и спиновая диффузия ядер осуществляется к ближайшему ПЦ, то есть перпендикулярно поверхности частицы. В этом случае параметр d может описывать вариацию “одномерного” параметра - толщины частиц в порошке. Температурную и частотную зависимости при низких температурах удается объяснить в рамках процесса быстрой спиновой диффузии [9]. Полученный из аппроксимации частотной зависимости параметр $\tau \sim 11 \cdot 10^{-9}$ с определяется характерным временем для обменного взаимодействия в парамагнитных кластерах, так как он значительно короче как и времени спин-решеточной релаксации ПЦ $T_1 \sim 10^{-3}$ с, так и времени спин-спиновой релаксации ПЦ $T_2 \sim 10^{-6}$ с.

Наблюдаемый рост скорости релаксации при увеличении температуры обусловлен увеличением амплитуды флуктуации локальных полей, создаваемых парамагнитными центрами. Однако эти же локальные поля затрудняют процесс передачи намагниченности от ядер ^{13}C , расположенных в объеме угольной частицы, к быстро релаксирующим ядрам ^{13}C вблизи поверхностных ПЦ, так что при температурах выше 10 К скорость ЯСРР становится не зависящей от температуры. Резюмируя, можно сказать, что релаксация ядерных спинов ^{13}C определяется двумя процессами – спиновой диффузией намагниченности из объема частицы к ее поверхности и релаксацией приповерхностных ядерных спинов ^{13}C в сильно флуктуирующих магнитных полях ПЦ. Температурная зависимость скорости ЯСРР иллюстрирует переход между двумя режимами: при низких температурах узким местом процесса является релаксация ядер ^{13}C во флуктуирующих полях поверхностных ПЦ, а при температурах выше 10 К - передача намагниченности между ядрами ^{13}C за счет процессов спиновой диффузии в достаточно неоднородных локальных магнитных полях.

Релаксация расположенных непосредственно на поверхности частиц ядерных спинов ^1H носит бездиффузионный характер. Также можно отметить, что ширина линии для ^1H ($\Delta = 48$ КГц) больше, чем ширина линии ЯМР ^{13}C ($\Delta = 14$ КГц) и ^3He ($\Delta = 4.2$ КГц), что обуславливается большими локальными полями ПЦ на ядрах ^1H . Из рис.3 можно увидеть, что, несмотря на то, что основное количество ядер ^3He расположены вне объема частиц, ядер-

ные магнитные моменты ^3He релаксируют схожим с ^1H образом. По всей видимости, это объясняется большой скоростью спиновой диффузии в газе ^3He [11], благодаря которой намагниченность ядер объемного ^3He быстро передается ядрам адсорбированных на поверхности угольных частиц атомов ^3He , и “узким местом” ЯСРР ^3He является релаксация этих поверхностных спинов ^3He с относительно малой магнитной теплоемкостью в локальных полях парамагнитных центров.

Представляется логичным предположение о существовании на поверхности угольных частиц как одиночных ПЦ, так и кластеров, в которых ПЦ обменно-связаны между собой. Причем это обменное взаимодействие должно быть достаточно слабым, так как полностью разрушается при абсорбции парамагнитных молекул O_2 и частично при абсорбции инертных атомов ^4He [8]. Поэтому можно ожидать, что при увеличении магнитного поля обмен между электронными центрами также будет подавляться. Скорость ЯСРР как протонов, так и ядерных спинов ^3He в рамках предложенной модели записывается как

$$T_1^{-1} = T_{1, is}^{-1} + T_{1, clust}^{-1} \quad (2)$$

где индексы *is* и *clust* относятся к изолированным ПЦ и кластерам, соответственно. Первое слагаемое в (2) описывает обычную скалярную релаксацию второго рода [9] и $T_{1, is}^{-1} \sim \nu^{-2}$. В предположении, что обменное взаимодействие между парамагнитными центрами обусловлено частичным, достаточно слабым, перекрытием электронных оболочек, зависимость второго слагаемого в формуле (2) от приложенного магнитного поля (частоты) может быть представлена в виде

$$T_{1, clust}^{-1} \sim \exp(-K\nu). \quad (3)$$

Параметр K включает только свойства электронных оболочек и не должен зависеть от типа релаксирующих ядер, поэтому полученные из аппроксимации частотных зависимостей значения параметра K (рис.3) одинаковы для ЯСРР магнитных моментов ^3He и ^1H .

Возможное подавление взаимодействия между ПЦ в кластере приложенным магнитным полем, по всей видимости, уже практически не влияло на скорость ЯСРР ^{13}C , так как из-за малого гиромангнитного отношения все измерения были выполнены в более сильных, чем для ^3He и ^1H , магнитных полях. Это обусловило значительно более низкую скорость ЯСРР ^{13}C . Непосредственным подтверждением предложенного механизма подавления обменного взаимодействия в кластере магнитным полем мог бы стать

эксперимент по измерению дипольной ширины линии ЭПР в сильных магнитных полях (около 3 Тл).

Предложенная выше модель ЯСРР находится в согласии с экспериментально полученной температурной зависимостью скорости релаксации протонов в различных магнитных полях (рис.4). Увеличение

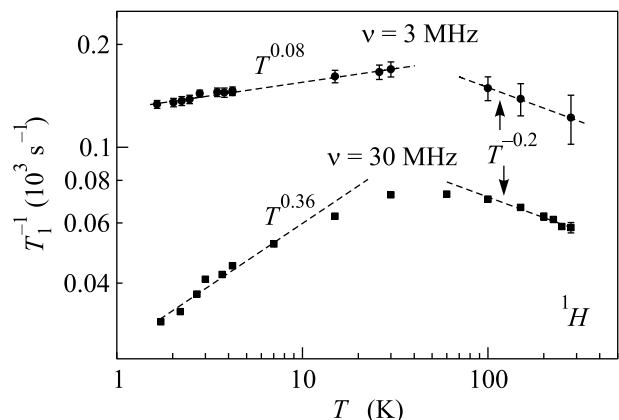


Рис.4. Температурная зависимость скорости ЯСРР протонов в различных магнитных полях

наклона температурной зависимости и уменьшение скорости релаксации в более сильном магнитном поле соответствуют увеличению относительного вклада первого слагаемого в (2) за счет подавления обменного взаимодействия в кластерах приложенным магнитным полем. Наблюдаемый частотно-независимый максимум в скорости релаксации протонов (при температурах порядка 60–70 К) и дальнейшее изменение хода температурной зависимости, возможно, связано с появлением подвижности поверхностных ПЦ и, как следствие, с изменением механизма ЯСРР.

Более детальную информацию об обменных кластерах и их роли в ЯСРР авторы надеются получить в планируемых экспериментах по изучению температурной зависимости скорости релаксации жидкого и газообразного ^3He в порах угольных порошков.

В заключение отметим, что при динамической поляризации с использованием мелкодисперсных порошков карбонизатов основным каналом утечки спиновой поляризации являются ядра ^1H , более силь-

но взаимодействующие с парамагнитными центрами, чем магнитный момент поляризуемых ядер ^3He . Релаксация ядер ^{13}C много медленнее и не может быть каналом утечки поляризации. Таким образом, для успешной динамической поляризации благородных газов с использованием карбонизатов необходимо, прежде всего, разработать методику их приготовления без примеси протонов. В случае приготовления активированного угля из древесины это может быть очистка от смол парами воды под высоким давлением. В случае карбонизатов, приготовленных из моносахаридов, – это подбор температурного режима приготовления для более глубокого пиролиза образца.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 02-04-16800), CRDF (REC-007) и программы “Университеты России” (грант # 01.01.010), работа А.Н.Ю. поддержана Министерством Образования России (проект # А03-2.9-516).

1. B. Driehuys, G.D. Cates, E. Miron et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1668 (1996); M.V. Romalis and M.P. Ledbetter, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067601 (2001).
2. E. Stolz, M. Meyerhoff, N. Bigelow et al., *Appl. Phys.* **B63**, 629 (1996); M. Leduc, P.J. Nacher, G. Tastevin, and E. Courtade, *Hyperfine Int.* **127**, 443 (2000).
3. G. Frossati, *J. Low temp. Phys.* **111**, 521 (1998).
4. S.A. Langer, K. DeConde, and D.L. Stein, *JLTP* **57**, 249 (1984).
5. М.С. Тагиров, Д.А. Таюрский, *Письма в ЖЭТФ* **61**, 652 (1995).
6. L.W. Engel and Keith DeConde, *Phys. Rev.* **B33**, 2035 (1986).
7. В.А. Ацаркин, Г.А. Васнева, В.В. Демидов и др., *Письма в ЖЭТФ* **72**, 530 (2000).
8. G.V. Mamin, H. Suzuki, V.N. Efimov et al., *Physica* **B329**, 1237 (2002).
9. A. Abragam, in *The principles of nuclear magnetism*. Oxford University Press, 1961.
10. G.B. Furman, E.M. Kunoff, and S.D. Goren, *Phys. Rev.* **B52**, 10182 (1995).
11. V.J. Emery, *Phys. Rev.* **133**, A661 (1964).