

Общероссийский математический портал

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, Размерный эффект в системе наночастицы $\text{PrF}_3\text{-}^3\text{He}$, *Письма в ЖЭТФ*, 2013, том 97, выпуск 10, 665–668

DOI: 10.7868/S0370274X13100056

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.218.220.214

6 октября 2024 г., 15:23:31



Размерный эффект в системе наночастицы PrF_3 – ^3He

Е. М. Алакшин¹⁾, 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 ^3He , находящегося в контакте с наноразмерными кристаллическими порошками ван-Флекковского парамагнетика PrF_3 при температуре 1.5 К. Обнаружена корреляция параметров ядерной магнитной релаксации ^3He с размерами частиц образцов. Предложена качественная модель магнитной релаксации ^3He , описывающая полученные экспериментальные данные.

DOI: 10.7868/S0370274X13100056

Гиперполяризованный газ ^3He 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 ^3He с помощью новых методов до сих пор остается актуальной задачей. Система ван-Флекковский парамагнетик PrF_3 – ^3He представляет интерес вследствие существования магнитной связи между ядерными спинами ^{141}Pr и ^3He , обнаруженной ранее [11] между ядрами жидкого ^3He и кристаллическим порошком PrF_3 (размер частиц 10–45 мкм). Переход от микронных порошков PrF_3 к наноразмерным должен увеличить эффективность кросс-релаксационных процессов на границе жидкий ^3He – твердотельный субстрат за счет существенного увеличения площади поверхности. Более того, уменьшение частиц образца до наноразмеров может привести к созданию сильно коррелированной спиновой системы PrF_3 – ^3He ввиду уменьшения времени спиновой диффузии по кристаллической решетке и установления единой спиновой температуры в системе за время эксперимента.

Наноразмерные образцы 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 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}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 ^3He , находящегося в контакте с наноразмерными кристаллическими порошками PrF_3 с размером частиц 21 ± 9 нм (образец 1) и 31 ± 10 нм (образец 2). Для измерения параметров ядерной магнитной релаксации ^3He 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 ^4He из криостата.

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

¹⁾e-mail: alakshin@gmail.com

ции ^3He связан с движением ^3He в квазипериодическом магнитном поле, обусловленном анизотропией намагниченности отдельных частиц образца ван-Флековского парамагнетика PrF_3 (механизм Фаткуллина) [20]. Таким образом, полученные экспериментальные зависимости скорости релаксации продольной намагниченности ядер ^3He 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 ^3He в системах PrF_3 – адсорбированный ^3He и PrF_3 – жидкий ^3He от магнитного поля для образцов 1 и 2 при температуре 1.5 К (количество ^3He , необходимое для заполнения адсорбированного слоя, подбиралось по методике из работ [21, 22]; в случае жидкого ^3He ячейка с образцом заполнялась полностью).

Для подтверждения предложенных ранее каналов релаксации продольной намагниченности ядер ^3He , находящихся в контакте с наноразмерными образцами ван-Флековского парамагнетика PrF_3 , были проведены эксперименты с образцами, поверхность которых была предварительно покрыта адсорбированным слоем ^4He . Полученные экспериментальные зависимости скорости релаксации продольной намагниченности ядер ^3He в системах PrF_3 – адсорбированный ^3He + газ ^3He и PrF_3 – адсорбированный немагнитный изотоп ^4He + газ ^3He от магнитного поля для образца 1 при температуре 1.5 К представлены на рис. 2. Видно, что при покрытии поверхности образца адсорбированным слоем немагнитного ^4He 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 α и β , полученные из аппроксимации всех экспериментальных данных, представленных на рис. 1, приведены в таблице.

При детальном рассмотрении экспериментальных зависимостей скорости релаксации продольной намагниченности ядер ^3He от магнитного поля в системе PrF_3 – жидкий ^3He для образцов 1 и 2 (на

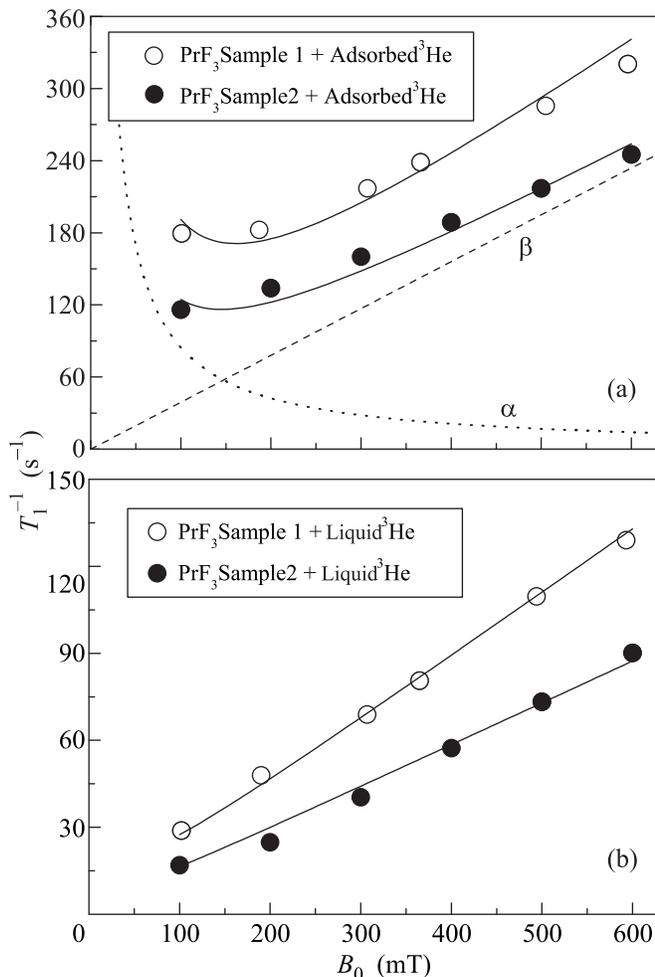


Рис. 1. Зависимость скорости релаксации продольной намагниченности ядер ^3He в системах PrF_3 –адсорбированный ^3He (а) и PrF_3 –жидкий ^3He (б) от магнитного поля для образцов 1 (открытые символы) и 2 (закрытые символы) при температуре 1.5 К. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных формулой (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 ^3He 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 β (см. таблицу) для образцов 1 и 2 для систем PrF_3 –адсорбированный ^3He и PrF_3 –жидкий ^3He составляет 1.36 ± 0.06 и 1.52 ± 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 ^3He в системах PrF_3 -адсорбированный ^3He и PrF_3 -жидкий ^3He от магнитного поля для образцов 1 и 2

Система	α	β
PrF_3 образец 1 + адсорбированный ^3He	13800 ± 1200	0.53 ± 0.01
PrF_3 образец 2 + адсорбированный ^3He	8450 ± 1000	0.39 ± 0.01
PrF_3 образец 1 + жидкий ^3He	550 ± 120	0.22 ± 0.002
PrF_3 образец 2 + жидкий ^3He	200 ± 40	0.145 ± 0.004

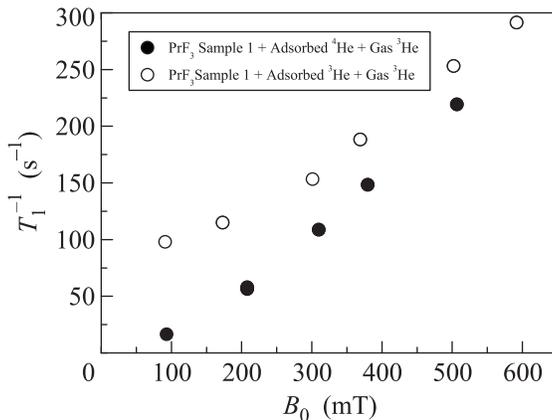


Рис. 2. Зависимость скорости релаксации продольной намагниченности ядер ^3He в системах PrF_3 -адсорбированный ^3He -газ ^3He (открытые символы) и PrF_3 -адсорбированный ^4He -газ ^3He (закрытые символы) от магнитного поля для образца 1 при температуре 1.5 К

образца 2, можно сделать вывод о наличии корреляции скорости релаксации продольной намагниченности ядер ^3He с размерами частиц образцов ван-Флековского парамагнетика 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 ^3He в контакте с наноразмерными образцами PrF_3 за счет классического диффузионного движения молекул ^3He 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 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-

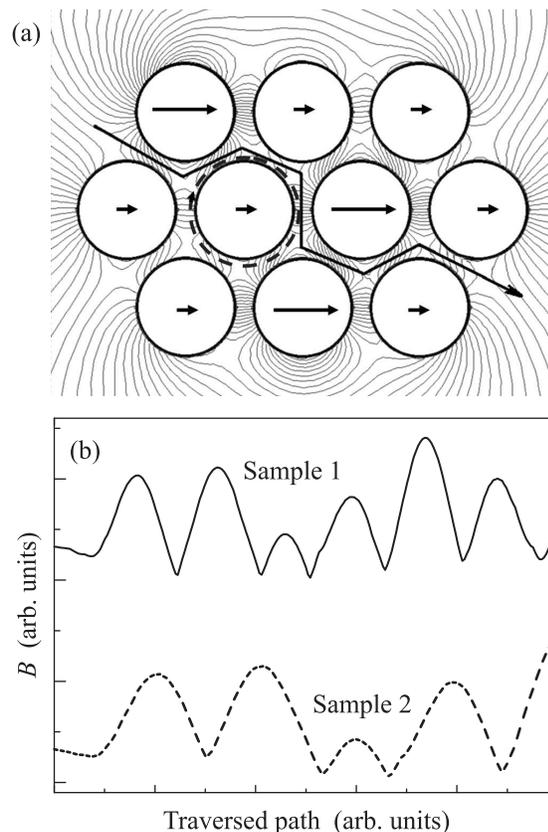


Рис. 3. (a) – Результаты компьютерных расчетов в программе FEMM упрощенной двумерной модели классического диффузионного движения молекул ^3He в пространстве между частицами наноразмерного неориентированного порошка PrF_3 (сплошная линия) и по поверхности частицы в адсорбированном слое (пунктирная линия). 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 ^3He ($D = 6.4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), быстро движущаяся в пространстве между частицами, испытывает флуктуации магнитного поля. За время эксперимента молекула ^3He перемещается в пространстве между сотнями частиц. Частота флуктуаций магнитного поля связана с размером частиц и скоростью движения молекул ^3He между ними. Амплитуда флуктуаций магнитного поля увеличивается с увеличением внешнего магнитного поля. Соответственно скорость релаксации продольной намагниченности ядер ^3He 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 ^3He 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 ^3He 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 ^3He (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 ^3He , движущихся в адсорбированном слое, результат оказывается таким же.

Таким образом, при исследовании методами ЯМР спиновой кинетики адсорбированного и жидкого ^3He , находящегося в контакте с наноразмерными кристаллическими порошками ван-флековского парамагнетика PrF_3 , обнаружена корреляция параметров ядерной магнитной релаксации с размерами частиц образцов. Предложенная модель магнитной релаксации ^3He 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_а 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).