

Спиновая диффузия в ^3He , адсорбированном наноструктурным материалом МСМ-41

А.П. Бирченко, Н.П. Михин, Э.Я. Рудаковский, Я.Ю. Фисун

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины

пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина

E-mail: mikhin@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 28 февраля 2018 г., опубликована онлайн 27 июня 2018 г.

Методом импульсного ядерного магнитного резонанса впервые проведено исследование диффузионных процессов в ^3He , адсорбированном наноструктурным материалом МСМ-41. Материал содержал пучки нанотрубок с внутренними цилиндрическими каналами диаметром 2,5 нм. Для измерений использовался метод спинового эха Хана–Карра–Парселла с последовательностью зондирующих радиоимпульсов $90^\circ\text{--}\tau\text{--}180^\circ$, где τ — временной интервал между импульсами. Было обнаружено наличие в системе двух различных диффузионных процессов, у которых коэффициенты диффузии отличаются на порядок величины. Этот результат был подтвержден при использовании независимого метода мультиэха с парой зондирующих импульсов $90^\circ\text{--}\tau\text{--}120^\circ$ и при заметном увеличении длительности самих импульсов. Было также обнаружено, что оба коэффициента диффузии зависят от величины τ , что является характерным признаком ограниченной диффузии. Отмечается, что полученные результаты стимулируют постановку новых задач для дальнейшего исследования этой системы.

Методом імпульсного ядерного магнітного резонансу вперше проведено дослідження дифузійних процесів в ^3He , адсорбованому наноструктурним матеріалом МСМ-41. Матеріал містив пучки нанотрубок із внутрішніми циліндричними каналами діаметром 2,5 нм. Для вимірювань використовувався метод спінового відлуння Хана–Карра–Парселла з послідовністю зондувальних радіоімпульсів $90^\circ\text{--}\tau\text{--}180^\circ$, де τ — інтервал часу між імпульсами. В системі було виявлено наявність двох різних дифузійних процесів, у яких коефіцієнти дифузії відрізняються на порядок величини. Цей результат було підтверджено при використанні незалежного методу мультилуни з парою зондувальних імпульсів $90^\circ\text{--}\tau\text{--}120^\circ$ і при помітному збільшенні тривалості самих імпульсів. Було також виявлено, що обидва коефіцієнти дифузії залежать від величини τ , що є характерною ознакою обмеженої дифузії. Відзначається, що отримані результати стимулюють постановку нових завдань для подальшого дослідження цієї системи.

PACS: 67.30.-n ^3He ;

67.30.er Магнитные свойства, ЯМР;

67.30.ht Ограниченные геометрии;

68.65.-k Низкоразмерные, мезоскопические, наноразмерные и другие подобные системы: структура и неэлектронные свойства.

Ключевые слова: адсорбированный гелий, ЯМР, наноструктурный материал, МСМ-41, диффузия.

1. Введение

В последнее время началось активное исследование интересных особенностей в поведении ^3He , адсорбированного современными наноструктурными материалами МСМ-41 [1] и FSM-16 [2], содержащими прямолинейные гексагональные каналы диаметром 1,5–4,8 нм. Вначале такие особенности были обнаружены при исследовании

теплоемкости [3–5], причем для исключения возможного влияния слоя твердого ^3He использовалось предварительное формирование первого слоя из ^4He . Было обнаружено, что при температурах ниже 30 мК теплоемкость линейно зависит от температуры, указывая на реализацию вырожденного состояния 1D ферми-системы из атомов ^3He . Для очень малых покрытий при температуре ~ 150 мК наблюдался пик теплоемко-

сти, который авторы интерпретировали как признак перехода ^3He из 1D в 2D состояние в наноканале.

Позднее поведение ^3He в наноканалах исследовалось в серии экспериментов с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [6–12]. В этих работах основное внимание уделялось исследованию времени спин решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксаций в зависимости от температуры, частоты и величины покрытия [6–9]. Было обнаружено, что свойства первых $\sim 1,5$ монослоев адсорбированного гелия подобны твердому гелию. При этом температурная зависимость времен T_1 и T_2 имеет весьма сложный немонотонный вид.

Исследование намагниченности адсорбированного ^3He методом непрерывного ЯМР [10] показало, что при высоких температурах она хорошо описывается законом Кюри, а при низких температурах закон Кюри наблюдается лишь для малых покрытий. В недавней работе [12] намагниченность адсорбированного ^3He измерялась методом спинового эха, было показано, что полученные значения амплитуды эхо-сигнала совпадают с расчетными значениями соответствующей амплитуды, обусловленной ядерной намагниченностью.

Авторы работы [13], измерив характеристические времена десорбции, оценили коэффициент массовой диффузии ^4He , адсорбированного в наноканалах МСМ-41, который при температурах 1,5–7 К составил $\sim 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Следует отметить, что проведенные ЯМР измерения в системе ядерных спинов ^3He , адсорбированного наноканалами, пока не касались исследования спиновой диффузии в такой системе. Настоящая работа восполняет этот пробел и посвящена измерению с помощью метода спинового эха коэффициента спиновой диффузии в ^3He , адсорбированном наноструктурном материалом МСМ-41.

2. Методика эксперимента.

Использование метода Хана–Карра–Парселла

В работе проведены исследования поведения ^3He , адсорбированного порошком МСМ-41, который представляет собой гранулы, содержащие пучки нанотрубок из SiO_2 длиной 0,3–0,5 мкм и диаметром внутреннего цилиндрического канала каждой нанотрубки около 2,5 нм. Удельная площадь адсорбирующей поверхности порошка составляла $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ [2,10]. Используемый порошок вначале прогревался до температуры 110°C в вакууме $\sim 10^{-3}$ Торр, а затем после остывания 0,11 г порошка МСМ-41 было помещено во внутреннюю полость резонансной ЯМР катушки измерительной ячейки, описанной в работе [12].

Для получения образца в эксперименте использовали ^3He , содержащий 0,4% ^4He , который определенными небольшими порциями конденсировался в измерительную ячейку. Обычно одна порция напускаемого

^3He создавала удельное покрытие ~ 1 мкмоль/ м^2 . Количество ^3He , конденсируемого в измерительную ячейку, составляло $n = 35,1\text{--}36,7$ мкмоль/ м^2 , причем образец представлял собой «твердую» ($\sim 1,5$ первых адсорбированных монослоев) и жидкоподобную фазу. Полное количество адсорбированного ^3He контролировалось также по объему газа, десорбированного после отогрева до комнатной температуры.

Для исследования свойств ^3He , сконденсированного в наноканалах МСМ-41, применялся импульсный ЯМР на частоте $f_0 = \omega_0/2\pi = 9,15$ МГц. В эксперименте использовали метод Хана–Карра–Парселла [14,15], при котором к образцу прикладывалась последовательность радиоимпульсов $90^\circ\text{--}\tau\text{--}180^\circ$, где τ — временной интервал между импульсами. Тогда через время τ после второго импульса наблюдался сигнал спинового эха (см. рис. 1) с амплитудой h , соответствующей намагниченности образца при выбранных параметрах τ и G (градиент магнитного поля). При этом амплитуда спинового эха зависит от многих параметров:

$$h(G) = \frac{1}{2} \sin^2 \theta_1 (1 - \cos \theta_2) h_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3} \gamma^2 \tau^3 G^2 D\right), \quad (1)$$

где h_0 — максимально возможная амплитуда спинового эха, T_2 — время спин-спиновой релаксации, D — коэффициент спиновой диффузии, γ — ядерное гиромагнитное отношение для ^3He , $\theta = \gamma H_1 t_p$ — угол поворота вектора намагниченности образца после воздействия радиочастотного импульса с амплитудой переменного магнитного поля H_1 и длительностью t_p . Полученные экспериментальные зависимости $h(G^2)$ (рис. 2) описывались формулой (1) с D , как подгоночным параметром. Проведенный анализ показал, что наблюдаемая зависимость не может быть аппроксимирована с помощью одной экспоненты. Если проводить аппроксимацию суммой двух экспонент, как показано на рис. 2, то получаются

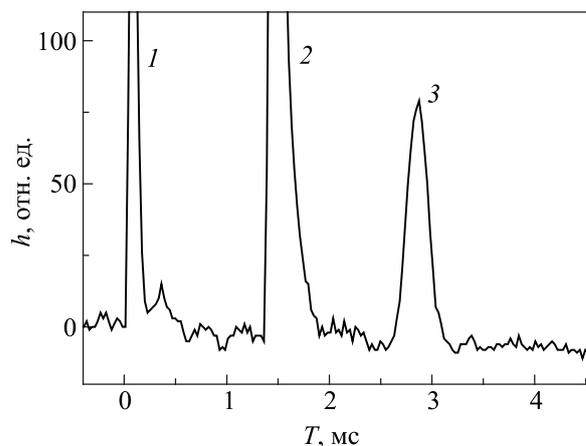


Рис. 1. Типичное расположение зондирующих 90° (1) и 180° (2) импульсов, а также сигнала спинового эха (3) при использовании метода Хана–Карра–Парселла.

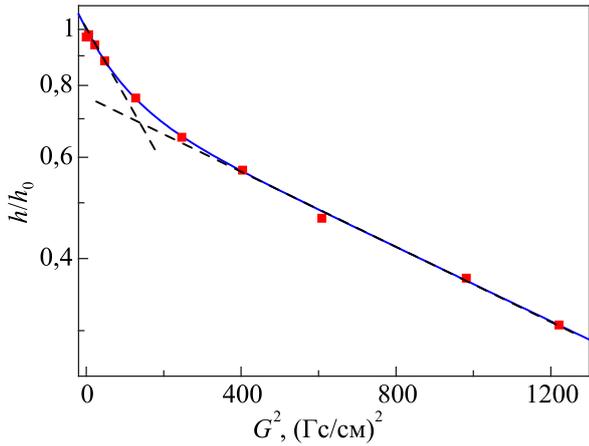


Рис. 2. Зависимость амплитуды спинового эха от квадрата градиента магнитного поля. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных формулой (1), наклон пунктирных линий соответствует полученным значениям коэффициентов диффузии.

следующие значения коэффициентов диффузии: $D_1 = (7 \pm 1,2) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_2 = (5,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$.

3. Наблюдение спинового мультиэха в адсорбированном ^3He

Чтобы проверить наличие в системе двух разных диффузионных процессов, был применен второй метод нахождения коэффициентов диффузии, использующий многократное спиновое эхо (мультиэхо). Для этого вначале брали ту же последовательность зондирующих импульсов $90^\circ\text{-}\tau\text{-}180^\circ$, однако их длительность была увеличена примерно на порядок. При этом не было обнаружено никаких признаков перегрева измерительной ячейки. В результате, кроме обычного эхо-сигнала, появились первое и второе мультиэха. Специальный анализ показал, что максимальная амплитуда первого мультиэха наблюдается, если длительность второго зондирующего импульса соответствует повороту вектора намагниченности на 120° .

Ранее мультиэхо наблюдалось при ЯМР исследованиях жидкого и твердого ^3He [16–18] и растворов $^3\text{He}\text{-}^4\text{He}$ [19,20]. Происхождение мультиэха в этих работах связывают с нелинейными эффектами в динамике намагниченности при больших градиентах магнитного поля. Вместо обычного спинового эха (1) в моменты времени $(n + 1)\tau$ ($n = 2, 3, \dots$) после пары зондирующих радиоимпульсов возникал ряд откликов системы ядер на резонансной частоте мультиэха, амплитуда которых была значительно меньше обычного эха.

В данном эксперименте мультиэхо наблюдали при использовании пары зондирующих импульсов $90^\circ\text{-}\tau\text{-}120^\circ$ с длительностью соответственно ~ 90 мкс и 120 мкс. В результате, как показано на рис. 3, кроме обычного эхо-

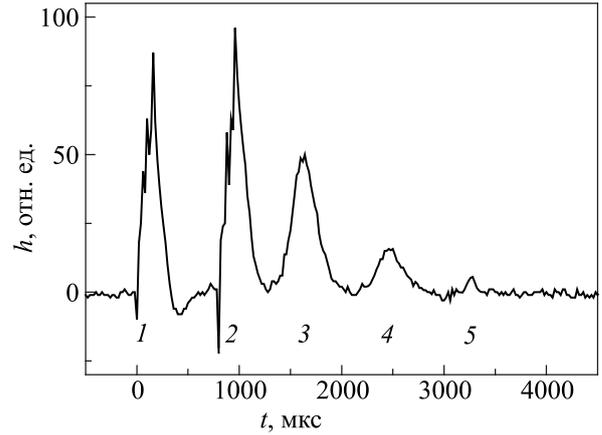


Рис. 3. Типичное расположение зондирующих 90° (1) и 120° (2) импульсов, а также сигнала обычного спинового эха (3), первого (4) и второго (5) мультиэха.

сигнала, появились первое и второе мультиэха. На рис. 4 представлена зависимость амплитуды первого мультиэха h_{1m} от величины G^2 . Эта зависимость представляет собой сложную немонотонную функцию с двумя максимумами. Проведенный анализ показал, что полученная зависимость может быть аппроксимирована выражением, полученным ранее при анализе явления мультиэха в нормальном ^3He ниже 100 мК [17]:

$$h_{1m} = \frac{1}{2} \sin^2 \theta_1 \sin \theta_2 (1 - \cos \theta_2) h_0 \beta \times \exp\left(-\frac{7D^*}{3}\right) \left(\frac{\text{erf}\left(\frac{\sqrt{D^*}}{2}\right)\sqrt{\pi}}{2\sqrt{D^*}}\right), \quad (2)$$

где $\beta = \gamma \mu_0 M_0 \tau / \sqrt{D^*}$ и $D^* = G^2 \gamma^2 \tau^3 D$.

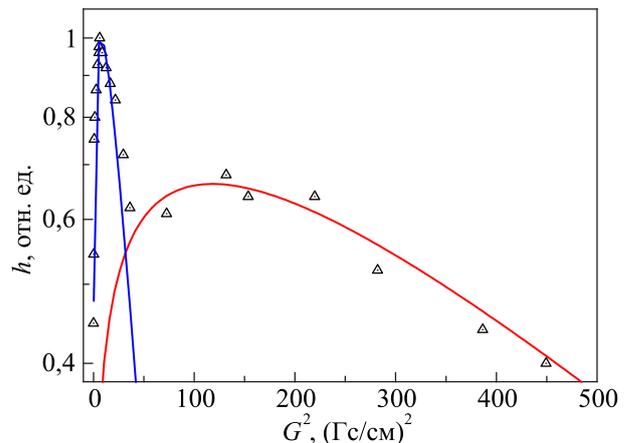


Рис. 4. Зависимость амплитуды первого мультиэха от квадрата градиента магнитного поля, сплошные линии — аппроксимация экспериментальных данных формулой (2).

Наличие двух максимумов (рис. 4) подтверждает описанные выше данные, полученные методом Хана–Карра–Парселла, о присутствии в исследуемой системе двух разных диффузионных процессов — «быстрой» и «медленной» диффузии с коэффициентами диффузии соответственно D_1 и D_2 , которые в данном анализе также играют роль подгоночных параметров. Для условий эксперимента, результаты которого приведены на рис. 4, были получены следующие значения коэффициентов диффузии: $D_1 = (8 \pm 1,4) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_2 = (5 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. Подчеркнем, что указанные значения D_1 и D_2 были получены методом мультиэха на том же образце и при той же температуре, что и методом Хана–Карра–Парселла (см. рис. 2), и обе пары значений D , полученные разными методами, совпадают с учетом погрешности измерений.

4. Дискуссия

Одной из особенностей измеренных в эксперименте коэффициентов диффузии D_1 и D_2 является их зависимость от временного интервала τ между зондирующими импульсами, что иллюстрирует рис. 5. Зависимость измеренных значений D_1 и D_2 от τ может свидетельствовать о том, что в соответствующих диффузионных процессах реализуется ограниченная диффузия [21,22]. В этом случае диффузионная длина $l_D = (2\tau D)^{1/2}$, определяемая величиной 2τ , сравнима с размерами каналов в используемом наноструктурном материале МСМ-41. Если характерный размер ограничений в исследуемой системе не превышает диффузионную длину l_D , то диффундирующий атом ^3He успевает за время 2τ достигнуть «стенки», ограничивающей его дальнейшее продвижение, а формально полученное значение коэффициента диффузии D' описывается следующим выражением [21,22]:

$$D' = \frac{R^4}{AD} \left(\frac{1}{\tau^2} - B \frac{R^2}{D\tau^3} \right), \quad (3)$$

где R — характерный размер ограничений, D — истинный коэффициент диффузии, а параметры A и B слабо зависят от геометрии ограничивающей области. Измеренные значения D_1 и D_2 уменьшаются с ростом τ , что согласуется с формулой (3). Отметим, что формула (3) описывает плавный переход D' от режима неограниченной диффузии, соответствующего условию $l_D < R$, к режиму ограниченной диффузии при $l_D \geq R$. При $l_D \gg R$ наблюдается переход к асимптотической зависимости $D' \sim 1/\tau^2$. Сравнение измеренных значений коэффициентов диффузии в зависимости от времени τ с расчетом по формуле (3) приведено на рис. 5. Как видно на рисунке, результаты эксперимента качественно согласуются с формулой (3). Приведенные данные были получены методом обычного спинового эха Хана–Карра–Парселла. При использовании методики мультиэха были получены аналогичные зависимости, которые также качественно согласуются с формулой (3).

Отметим, что ограниченная диффузия ранее наблюдалась при измерении коэффициента спиновой диффузии ^3He в неравновесных жидких включениях, полученных при быстром охлаждении матрицы твердого раствора ^3He – ^4He [23]. В этом случае коэффициент диффузии также уменьшался с уменьшением ограничивающего размера включений.

Что касается температурной зависимости измеренных значений коэффициентов диффузии D_1 и D_2 , то типичный вид такой зависимости для этого же образца приведен на рис. 6. В исследованной области температур коэффициенты диффузии имеют слабую температурную зависимость.

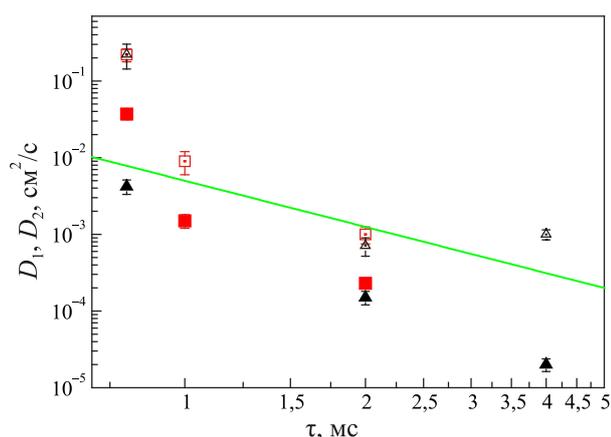


Рис. 5. Зависимость коэффициентов D_1 и D_2 , описывающих соответственно «быструю» (светлые значки) и «медленную» (темные значки) диффузию от времени τ между зондирующими импульсами при температуре 1,82 К. Результаты Δ , \blacktriangle получены методом обычного спинового эха, результаты \square , \blacksquare — мультиэха. Прямая линия соответствует зависимости $D_1, D_2 \sim \tau^{-2}$.

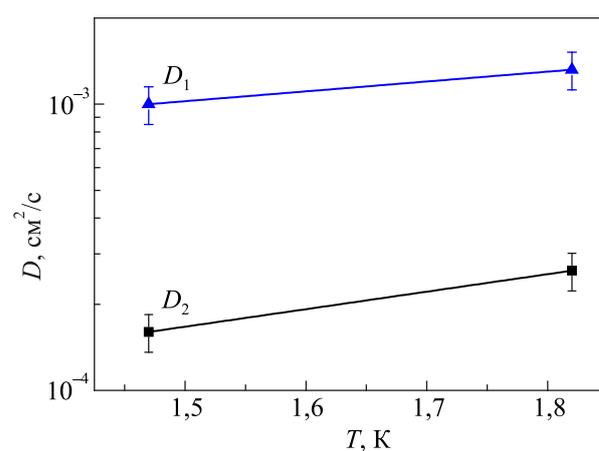


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов спиновой диффузии при $\tau = 2$ мс; \blacktriangle и \blacksquare — «быстрый» и «медленный» диффузионные процессы соответственно.

Наличие нескольких коэффициентов диффузии в адсорбированном ^3He указывает на неоднородный характер адсорбированной системы. Это обстоятельство было отмечено в экспериментальных исследованиях теплоемкости [2] и ЯМР [10] адсорбированного ^3He . Авторы сделали вывод о том, что ^3He в очень узких каналах можно представлять состоящим из трех частей: твердого кристаллического слоя вблизи стенки, затем аморфного слоя и жидкости.

Судя по значениям D , полученным в настоящей работе, все они относятся к «нетвердой» части ^3He , адсорбированного каналами МСМ-41. Что касается вклада пристеночного твердого гелия в измеряемый коэффициент диффузии, то в условиях данного эксперимента он практически не влияет на полученные результаты. Это связано с тем, что для твердого гелия характерные значения коэффициента диффузии ($D < 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [24]) и для времени $\tau \sim 10^{-3} \text{ с}$, как показали простые оценки по формуле (1), во всем диапазоне использованного в эксперименте градиента магнитного поля G вклад твердого гелия есть величина постоянная, практически не влияющая на результаты измерений. Аналогичные оценки, проведенные для мультиэха (см. формулу (2)) показывают, что вклад от «твердой» части может стать заметным лишь при $G^2 > 900 \text{ Гс}/\text{см}$.

Можно предположить, что зарегистрированные в эксперименте диффузионные процессы относятся к жидкой, аморфной или газообразной части адсорбированного ^3He . Для надежной идентификации этих процессов нужны дополнительные исследования. Неясным также остается вопрос о реализации низкоразмерной диффузии ^3He в наноканалах МСМ-41. Ранее в ЯМР экспериментах [7,11] и в экспериментах по теплоемкости [5] отмечалось, что в субмонослоях ^3He , адсорбированного МСМ-41, при низких температурах проявляются признаки одномерной спиновой системы типа латтинжеровской жидкости. Для поиска одномерных диффузионных процессов в такой системе требуется продолжить данные эксперименты с более чувствительной аппаратурой, способной исследовать субмонослой ^3He .

5. Заключение

Проведенная серия ЯМР экспериментов позволила получить первые сведения о спиновой диффузии в ^3He , адсорбированном наноструктурным материалом МСМ-41. Наиболее неожиданным результатом стало наблюдение в этой системе двух разных диффузионных процессов, у которых коэффициенты диффузии отличаются на порядок величины. Этот результат был подтвержден двумя независимыми методами измерения коэффициента диффузии — методом обычного спинового эха Хана–Карра–Парселла и методом спинового мультиэха. При этом оказалось, что оба коэффициента диффузии зависят от времени между зондирующими

импульсами, что характерно для ограниченной диффузии.

Полученные результаты ставят новые задачи для дальнейшего исследования этой интересной проблемы. Это, прежде всего, надежная идентификация обнаруженных диффузионных процессов, а также поиск условий реализации одномерной диффузии в такой системе.

1. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kurodo, and C. Kano, *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1535 (1990).
2. C. Kresge, M.E. Leonowich, W.J. Roth, J.C. Vartuli, and J.S. Beck, *Nature* **359**, 710 (1992).
3. J. Taniguchi, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, H. Ikegami, and N. Wada, *J. Low Temp. Phys.* **134**, 595 (2004).
4. Y. Matsushita, J. Taniguchi, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, H. Ikegami, T. Matsushita, N. Wada, S.M. Gatica, M.W. Cole, and F. Ancilotto, *J. Low Temp. Phys.* **138**, 211 (2005).
5. J. Taniguchi, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, H. Ikegami, T. Matsushita, N. Wada, S.M. Gatica, M.W. Cole, F. Ancilotto, S. Inagaki, and Y. Fukushima, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 065301 (2005).
6. B. Yager, J. Nyeki, A. Casey, B.P. Cowan, C.P. Lusher, J. Saunders, D. Drung, and T. Schurig, *J. Low Temp. Phys.* **158**, 213 (2010).
7. B. Yager, J. Nyeki, A. Casey, B.P. Cowan, C.P. Lusher, and J. Saunders, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 215303 (2013).
8. T. Matsushita, A. Kuze, R. Kawai, M. Hieda, and N. Wada, *J. Low Temp. Phys.* **171**, 657 (2013).
9. T. Matsushita, R. Kawai, A. Kuze, M. Hieda, and N. Wada, *J. Low Temp. Phys.* **175**, 407 (2014).
10. J. Taniguchi, D. Tanaka, and M. Suzuki, *J. Phys. Conf. Ser.* **568**, 012022 (2014).
11. T. Matsushita, K. Kurebayashi, R. Shibatsuji, M. Hieda, and N. Wada, *J. Low Temp. Phys.* **183**, 251 (2016).
12. А.П. Бирченко, Н.П. Михин, А.С. Неонета, Э.Я. Рудавский, Я.Ю. Фисун, *ФНТ* **44**, 549 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 420 (2018)].
13. А.В. Долбин, М.В. Хлыстюк, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилков, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, В.В. Данчук, *ФНТ* **42**, 109 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 80 (2016)].
14. E.L. Hann, *Phys. Rev.* **4**, 580 (1950).
15. H.Y. Carr and E.M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
16. G. Eska, H.G. Willers, B. Amend, and W. Widemann, *Physica B* **108**, 1155 (1981).
17. D. Einzel, G. Eska, Y. Hirayoshi, T. Kopp, and P. Wölfle, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2312 (1984).
18. G. Deville, M. Bernier, and J.M. Delrieux, *Phys. Rev. B* **19**, 5666 (1979).
19. G. Nunes, Jr., C. Jin, A.M. Putman, and D.M. Lee, *Physica B* **169**, 547 (1991).
20. Н.П. Михин, В.А. Майданов, *ФНТ* **31**, 624 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 473 (2005)].
21. R.C. Wayne and R.M. Cotts, *Phys. Rev.* **151**, 264 (1966).
22. B. Robertson, *Phys. Rev.* **151**, 273 (1966).

23. N.P. Mikhin, A.P. Birchenko, Ya.Yu. Fysun, and E.Ya. Rudavskii, *J. Low Temp. Phys.* **185**, 305 (2016).
24. Б.Н. Есельсон, В.Г. Иванцов, В.А. Коваль, Э.Я. Рудаковский, И.А. Сербин, *Свойства жидкого и твердого гелия*, Наукова думка, Киев (1982).

Spin diffusion in ^3He adsorbed
by the nanostructured material MCM-41

A.P. Birchenko, N.P. Mikhin, E.Ya. Rudavskii,
and Ya.Yu. Fysun

The pulsed nuclear magnetic resonance method was used for the first time to study diffusion processes in ^3He adsorbed by the nanostructured material MCM-41. The material contained bundles of nanotubes with internal cylindrical channels 2.5 nm in diameter. For measurements, the Hahn-Karr-Purcell spin echo method was used with a sequence of sounding radio pulses of $90^\circ\text{-}\tau\text{-}180^\circ$, where τ is the time interval be-

tween pulses. It was found that there are two different diffusion processes in the system, in which the diffusion coefficients differ by an order of magnitude. This result was confirmed by using an independent multi-echo method with a pair of $90^\circ\text{-}\tau\text{-}120^\circ$ probing pulses and with a noticeable increase in the duration of the pulses themselves. It was also found that both diffusion coefficients depend on the value of τ that is a characteristic feature of restricted diffusion. It is noted that the results obtained stimulate the setting of new tasks for the further study of this system.

PACS: 67.30.-n ^3He ;
67.30.er Magnetic properties, NMR;
67.30.ht Restricted geometries;
68.65.-k Low-dimensional, mesoscopic,
nanoscale and other related systems: structure
and nonelectronic properties.

Keywords: adsorbed helium, NMR, nanostructured material, MCM-41, diffusion.