

# Стимулированное эхо и диффузионные процессы в $^3\text{He}$ , адсорбированном наноструктурным материалом МСМ-41

А.П. Бирченко, Н.П. Михин, Э.Я. Рудавский, Я.Ю. Сопельник

*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 26 июня 2019 г., опубликована онлайн 25 октября 2019 г.

С помощью импульсного ядерного магнитного резонанса проведены исследования диффузионных процессов в  $^3\text{He}$ , адсорбированном наноструктурным материалом МСМ-41 с диаметром каналов 25 Å. Измерения проводились методом стимулированного спинового эха с использованием трехимпульсного режима возбуждения спиновой системы. Измеренные зависимости амплитуды стимулированного спинового эха от квадрата градиента магнитного поля показали наличие двух различных наклонов этой зависимости, что означает наличие в адсорбированном гелии двух разных диффузионных процессов. Эти процессы соответствуют двум разным слоистым фазам, образующимся при адсорбции газа в узком канале за счет ван-дер-ваальсовского взаимодействия со стенками. Идентификация этих фаз проводилась по измеренным значениям коэффициента диффузии. Оказалось, что одна из слоистых фаз соответствует газообразному гелию, а другая фаза близка к жидкому гелию. Используемая методика не позволила зарегистрировать твердую фазу, которая обычно образуется в узком пристеночном слое.

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

## 1. Введение

В технике импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широкое распространение получил метод спинового эха, предложенный в 1950 г. Э. Ханом [1]. Метод состоит в появлении ЯМР эхосигнала через определенное время после подачи на образец последовательности зондирующих радиоимпульсов, заполненных резонансной частотой. Позднее Карр и Парселл [2], применяя импульсную последовательность  $90^\circ\text{--}\tau\text{--}180^\circ$  (здесь цифрами указано значение угла поворота вектора намагниченности в результате воздействия радиоимпульса), показали удобство такого метода для измерения времен магнитной релаксации и коэффициента  $D$  спиновой диффузии ядер.

После приложения к образцу указанной импульсной последовательности амплитуда спинового эха  $h_{cp}$  зависит от времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  и градиента магнитного поля  $G$ :

$$h_{cp} = h_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3}\gamma^2 G^2 \tau^3 D\right), \quad (1)$$

где  $\gamma$  — ядерное гиромагнитное отношение. Последующие многочисленные ЯМР эксперименты показали, что метод Карра–Парселла удобно использовать для измерения коэффициентов диффузии и времен ядерной магнитной релаксации.

Отметим, что при использовании метода Карра–Парселла для измерения  $D$  некоторые ограничения накладываются на величину  $\tau$ . Как видно из формулы (1), для получения надежных значений коэффициента диффузии необходимо, чтобы величина  $\tau$  не превышала время спин-спиновой релаксации  $T_2$ . В противном случае первый член в показателе экспоненты (1) существенно уменьшает амплитуду спинового эха.

Э. Хан [1] предложил альтернативную методику, использующую трехимпульсный режим возбуждения спиновой системы  $90^\circ\text{--}\tau_1\text{--}90^\circ\text{--}\tau_2\text{--}90^\circ$ . При этом сигнал эха, следующий через время  $\tau_1$  после воздействия третьего радиочастотного импульса, был назван Ханом стимулированным эхом. Амплитуда сигнала стимулированного эха, как было показано в [3,4], описывается следующим выражением:

$$h_{st} = \frac{1}{2} h_0 \exp \left\{ -\frac{\tau_2 - \tau_1}{T_1} - \frac{2\tau_1}{T_2} - \gamma^2 G^2 \tau_1^2 (\tau_2 - \frac{\tau_1}{3}) D \right\}, \quad (2)$$

где значение  $h_0$  идентично предэкспоненте в (1),  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации. Первые два члена в фигурных скобках выражения (2) описывают затухание стимулированного эха, связанное, соответственно, со спин-решеточной и спин-спиновой релаксацией, а третий член — со спиновой диффузией. В этом случае влияние спин-спиновой релаксации на амплитуду эхосигнала существенно уменьшается за счет отсутствия параметра  $\tau_2$  во втором слагаемом экспоненты (2). Как следует из формулы (2), восстановление равновесной намагниченности образца с характерным временем  $T_1$  происходит в течение всего времени измерения (см. первое слагаемое в (2)), а потеря когерентности прецессии этого вектора, связанная с процессами спин-спиновой релаксации, описываемая параметром  $T_2$ , происходит лишь в течение временного интервала  $\tau_1$ . Отметим, что из (2) следует, что при прочих равных условиях амплитуда  $h_{st}$  в два раза меньше  $h_{cp}$ .

В настоящей работе выражение (2) было использовано для измерения коэффициентов диффузии различных фаз  $^3\text{He}$ , адсорбированного наноструктурным материалом МСМ-41.

## 2. Методики эксперимента

Для получения образца адсорбированного  $^3\text{He}$  в эксперименте использовался  $^3\text{He}$ , содержащий 0,4%  $^4\text{He}$ , который определенными небольшими порциями конденсировался в измерительную ячейку [5]. Обычно одна порция напускаемого газа создавала удельное покрытие порядка 1 мкмоль/м<sup>2</sup>, а количество напущенного  $^3\text{He}$  определялось с помощью калиброванного объема  $V = 11,45 \text{ см}^3$ , находившегося при комнатной температуре и встроенного в него электронного датчика давления МРХ-2100 с чувствительностью  $\pm 0,3$  мбар. Рабочая полость измерительной ячейки, окруженная медной приемно-передающей катушкой ЯМР, была заполнена 0,11 г порошка МСМ-41, дегазированного в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Торр при температуре не ниже 110 °С. Удельная площадь адсорбирующей поверхности составляла  $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Порошок состоял из гранул с характерным размером около 12 мкм, а каждая гранула представляла собой хаотический конгломерат субгранул — параллельно спеченных между собой нанотрубок из  $\text{SiO}_2$  длиной 0,3–0,5 мкм. Диаметр внутреннего цилиндрического канала каждой нанотрубки составлял около 2,5 нм. Внешняя поверхность нанотрубок представляла собой шестигранники размером 4,5–4,8 нм, плотно упакованные в пучки общим диаметром 0,3 мкм.

В большинстве настоящих экспериментов сконденсированный  $^3\text{He}$  в измерительной ячейке образовывал покрытие величиной  $n = (35,9 \pm 0,8) \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ , что, согласно данным [5], соответствует величине покры-

тия  $n \sim 1,53n_1$ , где  $n_1$  — величина покрытия, необходимого для образования первого адсорбированного слоя.

Для исследования свойств  $^3\text{He}$ , сконденсированного в наноканалах МСМ-41, применялся импульсный ЯМР на частоте  $f_0 = \omega_0 / 2\pi = 9,15 \text{ МГц}$ . Временные интервалы  $\tau_1$  и  $\tau_2$  между зондирующими импульсами 1, 2, 3 выбирались в соответствии с формулой (2) такими, чтобы получить, с одной стороны, максимальное значение амплитуды эха, а с другой стороны, обеспечить надежную зависимость этой амплитуды от  $G^2$ . Тогда через время  $\tau_1$  после второго зондирующего импульса наблюдался сигнал 4 обычного спинового эха (см. рис. 1) с амплитудой  $h_0$ , соответствующей намагниченности образца при выбранных параметрах. Сигнал стимулированного эха 5 с амплитудой  $h_{st}$  наблюдался через время  $\tau_1$  после третьего (3) зондирующего импульса.

Поскольку интервал времени  $(\tau_2 - \tau_1)$  ограничен только параметром  $T_1$ , который обычно больше, чем  $T_2$ , то такая методика в силу формулы (2) позволяет измерять значение коэффициента диффузии  $D$  на два порядка меньшее, чем при использовании метода Карра–Парселла [3,4].

ЯМР измерения начинались при небольшом количестве  $^3\text{He}$ , поданного в измерительную ячейку, а затем через определенное время подавались дополнительные порции газа. Вначале гелий адсорбировался на стенках каналов в виде твердого пристеночного слоя, который вносил вклад в величину  $h_{st}$ , пропорциональный количеству твердой фазы. В этом случае необходимое время выжидания для восстановления равновесной намагниченности образца после предыдущего измерения и определяемое временем релаксации  $T_1$

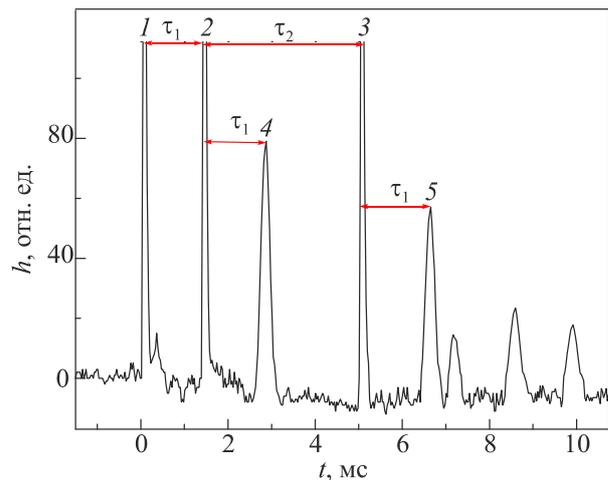


Рис. 1. Типичная осциллограмма эхосигналов при использовании трехимпульсной методики возбуждения. 1, 2, 3 — зондирующие  $90^\circ$  импульсы, 4 — сигнал обычного спинового эха, 5 — сигнал стимулированного спинового эха. Временные интервалы между импульсами указаны на рисунке.

обычно составляло несколько минут. Затем после нескольких дополнительных порций гелия происходила конденсация «нетвердых» фаз гелия, особенностью которых является гораздо более быстрая, чем в твердой фазе, спин-решеточная релаксация. Это приводит к появлению дополнительного вклада с быстрым  $T_1$  в  $h_{st}$ , который проявляется через несколько секунд.

Для идентификации возникающих новых фаз адсорбированного гелия использовали измерение коэффициента спиновой диффузии  $D$   $^3\text{He}$  в них. Для этого амплитуду стимулированного эха  $h_{st}$  измеряли в зависимости от  $G^2$  при постоянных  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , чтобы избежать вклада времен ядерной магнитной релаксации в измеряемую величину, а затем по формуле (2) определяли величину  $D$ . В итоге были получены температурные зависимости коэффициентов диффузии для разных образцов адсорбированного  $^3\text{He}$ .

### 3. Коэффициенты диффузии в адсорбированном $^3\text{He}$

#### 3.1. Регистрация нескольких диффузионных процессов в адсорбированном гелии

Для анализа различных диффузионных процессов в сосуществующих фазах  $^3\text{He}$ , адсорбированного в каналах МСМ-14, необходимо знать данные о коэффициентах диффузии  $D_i$  в каждой  $i$ -фазе. Именно по измеренному значению  $D_i$  проводилась идентификация сосуществующих фаз, а метод стимулированного эха позволил в одном эксперименте измерить  $D_i$  для всех фаз. Первичными экспериментальными данными при этом были зависимости амплитуды стимулированного эха от квадрата градиента магнитного поля  $G^2$  при разных температурах. Пример такой зависимости при температуре 1,4 К приведен на рис. 2.

Такие измерения  $h_{st}(G^2)$  проводились при постоянной температуре, выбранной в интервале 1,4–4,5 К, и для разных покрытий. Полученные значения  $h_{st}$  были использованы для нахождения коэффициента диффузии  $h_{st}(G^2)$  по формуле (2). Необходимые значения времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , зависящие от состава образца и температуры, измерялись в том же эксперименте.

Четко видны два разных наклона зависимости  $h$  от  $G^2$ , при использованных в эксперименте значениях  $G$  в системе наблюдаются два различных коэффициента диффузии  $D_1$  и  $D_2$ , определяемых наклонами пунктирных линий (см. рис. 2). Значения  $D_1$  и  $D_2$  на рисунке составляют  $D_1 = (2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D_2 = (2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ . Полученные весьма высокие значения коэффициентов диффузии означают, что они, по-видимому, описывают диффузионные процессы в «жидкой» и «газообразной» фазах адсорбированного  $^3\text{He}$ .

Отметим, что диффузию в твердом пристеночном слое адсорбированного гелия в условиях данного экс-

перимента не удалось зарегистрировать. Это связано с тем, что, как было указано выше, временные интервалы  $\tau_1$  и  $\tau_2 - \tau_1$  ограничены значениями времен, соответственно, спин-спиновой и спин-решеточной релаксации (см. формулу (2)). Это ограничение могло бы быть скомпенсировано использованием больших значений  $G$ , но при этом возникает другое ограничение — значение  $G$  должно быть много меньше  $H_0/r$  ( $r$  — характерный размер образца), чтобы вклад градиента магнитного поля был пренебрежимым по сравнению с полем  $H_0$  [1].

Наличие нескольких различных диффузионных процессов, соответствующих разным фазам в адсорбированном  $^3\text{He}$ , согласуется с результатами недавних нейтронных экспериментов, проведенных при исследовании  $^4\text{He}$ , адсорбированного аналогичным материалом МСМ-41 с диаметром каналов  $47 \text{ \AA}$  [6]. Используя метод неупругого рассеяния нейтронов, авторы получили информацию об энергетическом спектре адсорбированного гелия. Было установлено, что в каналах МСМ-41 спектр нетвердых фаз гелия подобен фоновому спектру массивного  $^4\text{He}$ . Вместе с тем, была зарегистрирована специфика узких каналов — наличие двух слоистых фаз, образование которых обусловлено ван-дер-ваальсовским взаимодействием адсорбированного гелия с твердой стенкой. Таким образом, по мнению авторов, адсорбированный гелий в каналах МСМ-41 образует один–два атомарных слоя твердого гелия, затем несколько монослоев жидкой фазы с повышенной плотностью, остальное место в канале занято обычным жидким гелием.

Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место и в настоящей работе, с той лишь разницей, что изменяется характер слоистой структуры. Полученное в работе значение коэффициента диффузии  $D_1$ , соответствует

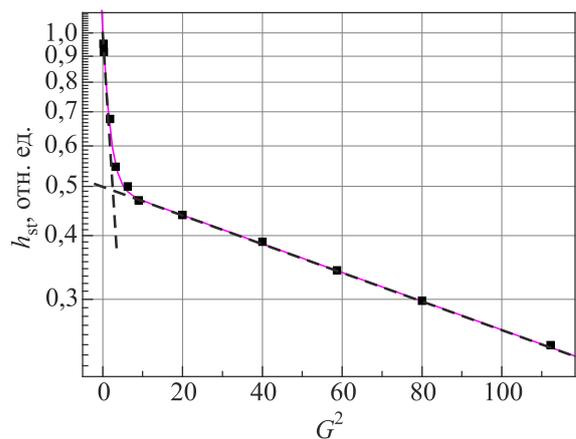


Рис. 2. Зависимость амплитуды стимулированного эха от квадрата градиента магнитного поля при температуре 1,4 К. Сплошная линия — расчет по формуле (2). Пунктирные линии показывают два наклона зависимости  $h_{st}(G^2)$ , соответствующие двум разным значениям коэффициента диффузии.

газообразному гелию в модели идеального газа (см. [7]), а значение  $D_2$  уже ближе к коэффициенту диффузии в жидкой фазе [8]. Возможно, такое изменение слоистых фаз связано с меньшим диаметром и, соответственно, большей кривизной поверхности каналов в использованном образце МСМ-41.

### 3.2. Коэффициенты диффузии и их температурные зависимости

Полученные значения амплитуды стимулированного спинного эха  $h_{st}$ , приведенные на рис. 2, позволили найти значения обоих коэффициентов диффузии при разных температурах и покрытиях. На рис. 3 приведены полученные значения  $D_1$  и  $D_2$  в зависимости от температуры.

Как показал анализ, полученные значения  $D_1(T)$  хорошо описывается температурной зависимостью  $D_1 \sim T^{1/2}$ , которая справедлива для модели идеального газа при постоянном объеме:

$$D = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \frac{1}{n_0 \sigma}, \quad (3)$$

где  $n_0$  — число частиц  $^3\text{He}$  в единице объема,  $k$  — постоянная Больцмана,  $m$  — масса атома  $^3\text{He}$ ,  $\sigma$  — эффективное сечение рассеяния.

Отметим, что полученные значения  $D_1$  хорошо согласуются с измеренными ранее в работе [7] значениями коэффициента диффузии в газообразном  $^3\text{He}$  в модели идеального газа при соответствующей плотности и описываются линией 1 (рис. 3). На рисунке данные из работы [7] отмечены кружочками ( $\circ$ ).

Что же касается коэффициента диффузии  $D_2$  то его значения на порядок ниже, чем  $D_1$ , и не согласуются с данными [7] для газообразного  $^3\text{He}$ . Они близки к ко-

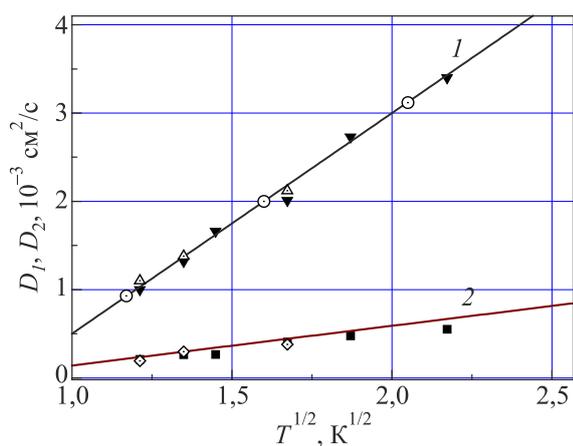


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии, зарегистрированных в адсорбированном  $^3\text{He}$ . Результаты настоящей работы:  $D_1$  ( $\blacktriangledown$ ),  $D_2$  ( $\blacksquare$ ). Результаты работы [7]:  $D_1$  ( $\circ$ ). Результаты работы [5]:  $D_1$  ( $\triangle$ ),  $D_2$  ( $\diamond$ ). Линии 1 и 2 — расчеты по формуле (3). Величина покрытия  $n = (35,9 \pm 0,8)$  мкмоль/м $^2$ .

эффициенту диффузии жидкого  $^3\text{He}$  при соответствующем давлении [8]. В более крупном масштабе эти данные представлены на рис. 4. На этом рисунке сплошная линия соответствует расчету в модели идеального газа (3). Для определения плотности газа, сконденсированного в условиях данного эксперимента, использовалась полученная ранее зависимость амплитуды спинного эха от величины покрытия [9]. Как видно на графике, полученные значения  $D_2$  заметно меньше коэффициента диффузии в газе, но в то же время, они превышают характерные значения для жидкости.

Поэтому естественно предположить, что величина  $D_2$  характеризует диффузию в своеобразной жидкой фазе, где коэффициент диффузии на порядок больше, чем в обычном жидком  $^3\text{He}$ . По-видимому, аналогичная жидкая фаза наблюдалась в нейтронных экспериментах с  $^4\text{He}$ , названная авторами «растянутой» жидкостью.

Подчеркнем, что при исследовании  $^3\text{He}$ , адсорбированного в МСМ-41, методом мультиэха [5] также было обнаружено два диффузионных процесса, несвязанных с твердым гелием. Полученные данные также приведены на рис. 3:  $D_1$  ( $\triangle$ ), и  $D_2$  ( $\diamond$ ). Эти данные, как видно на рисунке, хорошо согласуются с результатами измерений методом стимулированного эха.

Как отмечалось выше, коэффициент диффузии в твердом пристеночном слое  $^3\text{He}$  не был зарегистрирован в условиях данного эксперимента, несмотря на наличие вклада эхосигнала.

## 4. Заключение

Измерения коэффициентов спиновой диффузии в адсорбированном  $^3\text{He}$ , проведенные методом независимого эха, дали результаты, совпадающие с методом мультиэха, описанным в литературе. В узких каналах

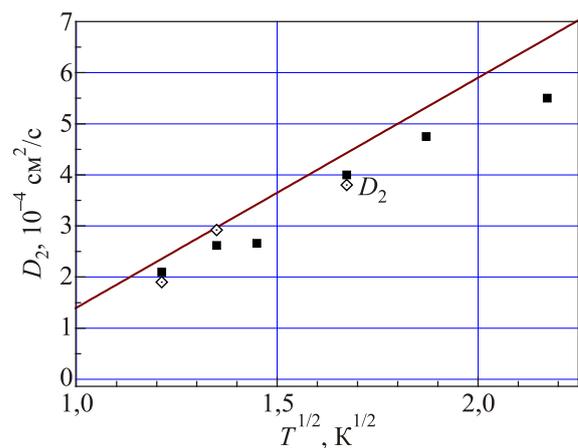


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента спиновой диффузии  $D_2$ . Обозначения те же, что на рис. 3. Прямая линия — расчет по формуле (3) в рамках модели идеального газа, но с плотностью, соответствующей реальной фазе адсорбированного гелия.

(25 Å) наноструктурного материала МСМ-41 образуются две нетвердые слоистые фазы — одна обладает свойствами газообразного  $^3\text{He}$ , а другая по своим свойствам близка к жидкому гелию («растянутая жидкость»). Полученные результаты качественно согласуются с нейтронными исследованиями адсорбированного  $^4\text{He}$  в том же веществе МСМ-41, но с размером частиц 47 Å [6], где также были обнаружены две слоистые фазы, но их по своим свойствам можно отнести к жидкому гелию.

Авторы выражают благодарность О.И. Киричеку за полезные обсуждения.

Работа была выполнена в рамках договора № 6/17-Н от 1 марта 2017 г.

1. E.L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
2. H.Y. Carr and E.M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
3. D.E. Woessner, *J. Chem. Phys.* **34**, 2057 (1961).
4. В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, *ЖЭТФ* **66**, 321 (1974); J. Taniguchi, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, H. Ikegami, and N. Wada, *J. Low Temp. Phys.* **134**, 595 (2004).
5. А.П. Бирченко, Н.П. Михин, А.С. Неонета, Э.Я. Рудаковский, Я.Ю. Фисун, *ФНТ* **44**, 964 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 755 (2018)].
6. R.T. Azuah, S.O. Diallo, M.A. Adams, O. Kirichek, and H.R. Glyde, *Phys. Rev. B* **88**, 024510 (2013).
7. Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, В.А. Майданов, Н.П. Михин, *ФНТ* **7**, 962 (1981) [*J. Sov. Low Temp. Phys.* **7**, 466 (1981)].
8. Б.Н. Есельсон, В.Г. Иванцов, В.А. Коваль, Э.Я. Рудаковский, И.А. Сербин, *Свойства жидкого и твердого гелия. Работы  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$* , Справочник, Наукова Думка, Киев (1982).
9. А.П. Бирченко, Н.П. Михин, А.С. Неонета, Э.Я. Рудаковский, Я.Ю. Фисун, *ФНТ* **44**, 549 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 420 (2018)].

## Стимульована луна та дифузійні процеси в $^3\text{He}$ , який адсорбований наноструктурним матеріалом МСМ-41

А.П. Бірченко, М.П. Міхін, Е.Я. Рудаковский, Я.Ю. Сопельник

За допомогою імпульсного ядерного магнітного резонансу проведено дослідження дифузійних процесів в  $^3\text{He}$ , який адсорбований наноструктурним матеріалом МСМ-41 з діаметром каналів 25 Å. Вимірювання проведено методом стимульованої спінової луни з використанням трьохімпульсного режиму збудження спінової системи. Виміряні залежності амплітуди стимульованої спінової луни від квадрата градієнта магнітного поля показали наявність двох різних нахилів цієї залежності, що означає наявність в адсорбованому гелії двох різних дифузійних процесів. Ці процеси відповідають двом різним шаруватим фазам, що утворюються при адсорбції газу у вузькому каналі внаслідок ван-дер-ваальсівської взаємодії зі стінками. Ідентифікацію цих фаз проведено за виміряним значенням коефіцієнта дифузії. Виявилося, що одна із шаруватих фаз відповідає газоподібному гелію, а інша фаза близька до рідкого гелію. Використана методика не дозволила зареєструвати тверду фазу, яка зазвичай утворюється у вузькому пристінковому шарі.

Ключові слова: адсорбований гелій, ЯМР, наноструктурний матеріал, МСМ-41, дифузія.

## Stimulated echo and diffusion processes in $^3\text{He}$ adsorbed by nanostructured material MCM-41

A.P. Birchenko, N.P. Mikhin, E.Ya. Rudavsky, and Ya.Yu. Sopolnyk

Using pulsed nuclear magnetic resonance, diffusion processes in  $^3\text{He}$  adsorbed by the nanostructured material MCM-41 with a channel diameter of 25 Å have been studied. The measurements were carried out by the method of stimulated spin echo using a three-pulse regime of excitation of the spin system. The measured dependences of the amplitude of the stimulated spin echo on the square of the magnetic field gradient showed the presence of two different slopes of this dependence, which means the presence of two different diffusion processes in the adsorbed helium. These processes correspond to two different layered phases formed during gas adsorption in a narrow channel due to the van der Waals interaction with the walls. The identification of these phases was carried out by the measured values of the diffusion coefficient. It turned out that one of the layered phases corresponds to gaseous helium, and the other phase is close to liquid helium. The technique which used did not allow to register a solid phase, which is usually formed narrow parietal layer.

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