

# Ядерная намагниченность $^3\text{He}$ , адсорбированного наноструктурным материалом МСМ-41

А.П. Бирченко, Н.П. Михин, А.С. Неонета, Э.Я. Рудавский, 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 15 декабря 2017 г., опубликована онлайн 27 марта 2018 г.

Методом импульсного ядерного магнитного резонанса исследовалась ядерная намагниченность  $^3\text{He}$ , адсорбированного наноструктурным материалом МСМ-41 с размером каналов 2,5 нм. В эксперименте измерялась амплитуда сигнала спинового эха после приложения к системе двух зондирующих импульсов. Полученная температурная зависимость амплитуды сигнала для различных покрытий  $^3\text{He}$  описывается единой зависимостью, соответствующей закону Кюри. Показано, что измеренные в эксперименте значения амплитуды эхо-сигнала совпадают с расчетным значением соответствующей амплитуды, обусловленной ядерной намагниченностью, которая возникает в системе ядерных спинов  $^3\text{He}$ , помещенных во внешнее магнитное поле.

Методом імпульсного ядерного магнітного резонансу проведено дослідження ядерної намагніченості  $^3\text{He}$ , адсорбованого наноструктурним матеріалом МСМ-41 з розміром каналів 2,5 нм. В експерименті виміряли амплітуду сигналу спінової луни після подачі до системи двох зондувальних імпульсів. Одержана температурна залежність амплітуди сигналу для різних покриттів  $^3\text{He}$  описується єдиною залежністю, яка відповідає закону Кюрі. Показано, що одержані в експерименті значення амплітуди сигналу спінової луни співпадають із розрахунковим значенням відповідної амплітуди, зумовленої ядерною намагніченістю, що виникає в системі ядерних спінів  $^3\text{He}$ , розташованих у зовнішньому магнітному полі.

PACS: 67.30.-n  $^3\text{He}$ ;  
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, МСМ-41, ядерная намагниченность.

## 1. Введение

Полученные в последнее время наноструктурные материалы, которые при низких температурах могут легко адсорбировать изотопы гелия, открыли новые возможности по исследованию образующихся при этом низкоразмерных квантовых систем. Простейшим квантовым объектом для изучения коллективных возбуждений в системах с такой ограниченной геометрией является  $^3\text{He}$ . В этом случае можно легко контролировать взаимодействие возбуждений, изменяя плотность системы, а за счет изменения температуры можно достичь квантового вырождения. Кроме того,  $^3\text{He}$  можно получить в достаточно чистом виде без примесей, а наличие у атома  $^3\text{He}$

ядерного спина  $\frac{1}{2}$  позволяет исследовать его свойства методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Подходящими наноструктурными материалами для таких исследований являются порошки FSM-16 [1] и МСМ-41 [2], состоящие из гранул, которые представляют собой систему прямолинейных гексагональных каналов, диаметр которых может составлять 1,5–4,8 нм. Первые ЯМР исследования системы  $^3\text{He}$ –МСМ-41 [3] показали, что с использованием СКВИДа можно получать ЯМР сигналы хорошего качества даже для субмолекулярных покрытий  $^3\text{He}$ . В последующих работах [4–6] совершенствовалась методика таких исследований и были получены первые сведения о временах спин-решеточной и спин-спиновой релаксации при различных ус-

ловиях. Особенности намагниченности такой системы исследовались в работах [7,8] при разных покрытиях  $^3\text{He}$  в широкой области температур.

В настоящей работе продолжаются экспериментальные исследования намагниченности  $^3\text{He}$ , адсорбированного наноструктурным материалом МСМ-41. Цель работы — нахождение ядерной намагниченности адсорбированного  $^3\text{He}$  по величине спинового эха, исследование температурной зависимости намагниченности и сравнение полученных данных с расчетным значением намагниченности системы ядерных спинов  $^3\text{He}$  во внешнем магнитном поле.

## 2. Методика эксперимента

В эксперименте использовался МСМ-41 в виде порошка, удельная площадь поверхности которого, измеренная методом БЭТ, составляет  $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$  [9]. При этом внутренняя поверхность трубок составляла 99% от всей адсорбирующей поверхности. В измерительной ячейке использовалось 0,11 г порошка, что соответствует площади поверхности  $110 \text{ м}^2$ . 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.

Перед началом эксперимента порошок МСМ-41 загружался в металлическую трубку, которая прогревалась в печи до температуры  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов при одновременной откачке форвакуумным насосом. После остывания порошок засыпался в тонкостенный пластиковый контейнер цилиндрической формы диаметром 8 мм и длиной 13 мм. Затем контейнер закрывался пробкой толщиной  $\sim 1 \text{ мм}$  из пористого стекла (размер пор  $\sim 1\text{--}2 \text{ мкм}$ ) для доступа  $^3\text{He}$  к образцу и помещался в полость измерительной ячейки, конструкция которой схематически показана на рис. 1.

Ячейка представляла собой горизонтальный медный цилиндр, внутри которого располагалась коаксиальная приемопередающая ЯМР катушка 2, куда помещался контейнер 1 с порошком МСМ-41. Один из торцов ячейки служил чувствительным элементом емкостного датчика давления 3. Внутренний цилиндрический объем ячейки был закрыт герметической крышкой 6 с индиевым уплотнением для оперативной замены исследуемого объекта. ЯМР катушка диаметром 8 мм была изолирована от корпуса толстым слоем низкотемпературного клея Stycast-1266.

Для получения образца в эксперименте использовался  $^3\text{He}$ , содержащий 0,4%  $^4\text{He}$ , который определенными небольшими порциями конденсировался в измерительную ячейку. Обычно одна порция напускаемого

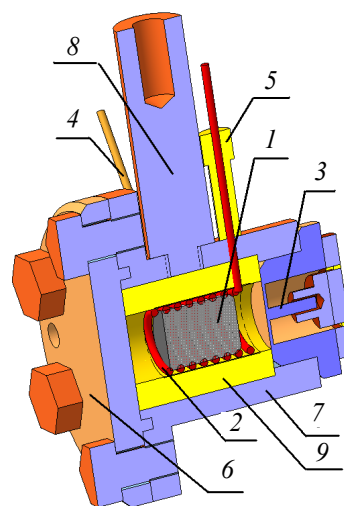


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Конструкция измерительной ячейки: 1 — контейнер с образцом; 2 — приемопередающая ЯМР катушка; 3 — емкостной датчик давления; 4 — капилляр заполнения; 5 — токоввод; 6 — крышка; 7 — корпус ячейки; 8 — хладопровод; 9 — низкотемпературный клей Stycast-1266.

$^3\text{He}$  составляла  $\sim 1 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ . Количество  $^3\text{He}$ , конденсируемого в измерительную ячейку, определялось с помощью калиброванного объема  $V = 11,45 \text{ см}^3$  и прецизионного электронного датчика давления МРХ-2100 с чувствительностью  $\pm 0,3 \text{ мбар}$ . При этом напуск  $^3\text{He}$  в ячейку останавливался после появления ЯМР сигнала. Полное количество адсорбированного  $^3\text{He}$  контролировалось также по объему газа, десорбированного после отепления до комнатной температуры. В большинстве экспериментов сконденсированный  $^3\text{He}$  в измерительной ячейке образовывал покрытие величиной  $n = 21,60\text{--}24,48 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ , что, согласно данным [3–6], соответствует покрытию  $n = (1,35\text{--}1,53)n_1$ , 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  $f_0 = \omega_0/2\pi = 9,15 \text{ МГц}$ . В эксперименте использовался метод Карра–Парселла [10], при котором к образцу прикладывалась последовательность радиоимпульсов  $90^\circ\text{--}\tau\text{--}180^\circ$ , где  $\tau$  — временной интервал между импульсами (см. рис. 2). Тогда через время  $\tau$  после второго импульса наблюдался сигнал спинового эха с амплитудой  $h$ , соответствующей намагниченности образца при выбранных параметрах  $\tau$ ,  $\Delta t$  (временной интервал между измерениями) и  $G$  (градиент магнитного поля):

$$h(T_1, T_2, D, \tau, \Delta t, G) = h_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{T_1}\right) \right] \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3}\gamma^2\tau^3 G^2 D\right), \quad (1)$$

где  $h_0$  — максимально возможная амплитуда спинового эха,  $T_1$  и  $T_2$  — времена спин-решеточной и спин-

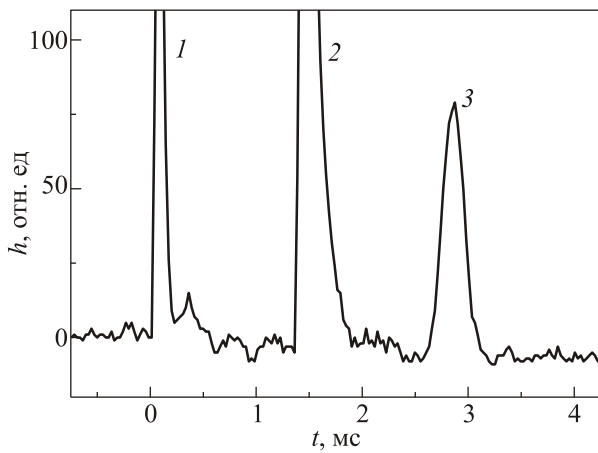


Рис. 2. Типичное расположение зондирующих  $90^\circ$  (1) и  $180^\circ$  (2) импульсов, а также сигнала спинового эха (3).

спиновой релаксации соответственно,  $D$  — коэффициент спиновой диффузии.

Измерения проводились в области температур 1,3–8 К, а температура регистрировалась термометром сопротивления, расположенным на медном корпусе измерительной ячейки. Чувствительность термометра составляла  $\pm 2$  мК, а погрешность измерения температуры  $\pm 3$  мК. В эксперименте также использовалась система термостабилизации, позволявшая стабилизировать температуру с точностью  $\pm 5$  мК.

### 3. Температурная зависимость намагниченности

В эксперименте измерялась амплитуда сигнала спинового эха  $h$  при различных градиентах магнитного поля  $G$ , интервала времени  $\tau$  между зондирующими импульсами и временного промежутка  $\Delta t$  между измерениями. Из полученных зависимостей по формуле (1) была найдена величина  $h_0$ , которая пропорциональна количеству ядер  $^3\text{He}$ , находящихся в полости ЯМР катушки, т.е. намагниченности ядерной системы  $^3\text{He}$ . Отметим, что величина  $h_0$  — это максимально возможное значение амплитуды эхо-сигнала.

Поскольку, как видно из (1),  $h_0$  — амплитуда сигнала при  $\tau \rightarrow 0$ ,  $\Delta t \rightarrow \infty$  и  $G \rightarrow 0$ , экспериментальные зависимости  $h(\Delta t)$ ,  $h(\tau)$  и  $h(G)$  обрабатывались методом наименьших квадратов с одним из соответствующих подгоночных параметров  $T_1$ ,  $T_2$  или  $D$ : экспериментальные зависимости  $h(\Delta t)$  рассматривались для получения значения  $T_1$ ,  $h(\tau)$  — для  $T_2$  и  $h(G)$  — для  $D$ . Затем окончательное значение  $h_0$  вычислялось по формуле (1) при подстановке найденных параметров  $T_1$ ,  $T_2$  и  $D$  и устремлении  $\Delta t$  к бесконечности, а  $\tau$  и  $G$  к нулю. Далее значения  $h_0$  нормировались по количеству адсорбированного  $^3\text{He}$  в данном образце, для чего умножались на дробь  $24,48/n_i$ , где числитель — максимальное значение покрытия, а знаменатель  $n_i$  — удельное покрытие данного образца.

Полученные таким образом значения  $h_0$  (в вольтах), зависящие только от температуры, приведены на рис. 3, где разные значки относятся к сериям измерений образцов с разным содержанием  $^3\text{He}$ . Видно, что для всей области исследованных покрытий экспериментальные данные хорошо описываются единой зависимостью, соответствующей закону Кюри.

Сравним полученные в эксперименте значения амплитуды эхо-сигнала с результатами расчета амплитуды соответствующего сигнала в системе из  $N$  ядерных спинов  $^3\text{He}$ , помещенных во внешнее магнитное поле  $H_0$ . Ядерная магнитная восприимчивость такой системы описывается известным выражением [11]:

$$\chi_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT}, \quad (2)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $I = 1/2$  — величина ядерного спина  $^3\text{He}$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. В эксперименте величина намагниченности регистрировалась ЯМР катушкой с индуктивностью  $L$  и добротностью  $Q$ , состоящей из  $n$  витков диаметром  $d$ . Напряжение  $U$ , индуцированное в ЯМР катушке прецессирующим вектором ядерной намагниченности, выражается следующим образом [11]:

$$U = 2\pi^3 f_0 H_0 \chi_0 d^2 n Q \cdot 10^{-8} \text{ [B]}. \quad (3)$$

Расчетное значение  $(h_0)_{\text{calc}}$ , зарегистрированное на выходе усилителя (приемника) с коэффициентом усиления  $K$ , должно быть

$$(h_0)_{\text{calc}} = KU \text{ [B]}. \quad (4)$$

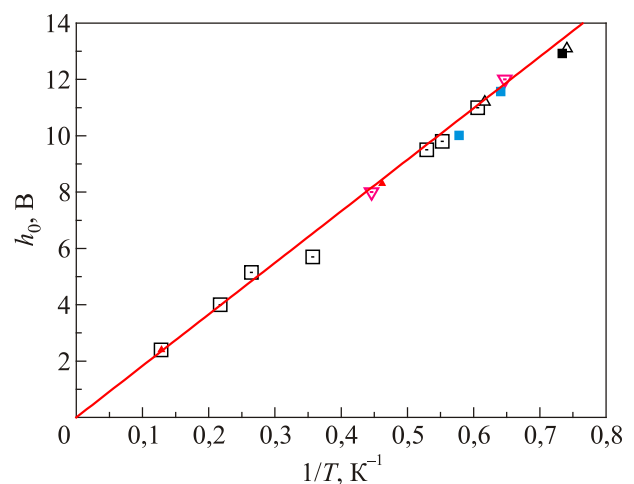


Рис. 3. Температурная зависимость относительной намагниченности, измеренной для различных образцов с различным покрытием  $^3\text{He}$ . Разные значки относятся к сериям измерений образцов с разным содержанием  $^3\text{He}$ .

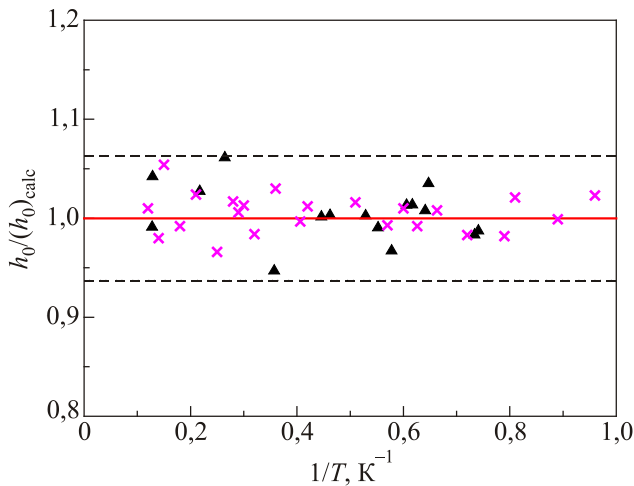


Рис. 4. Отношение измеренной амплитуды эхо-сигнала к ее расчетному значению в зависимости от обратной температуры: ▲ — данные настоящей работы, × — данные, полученные после обработки результатов работы [12], сплошная горизонтальная линия и две штриховые —  $h_0/(h_0)_{\text{calc}} = 1 \pm 0,063$ .

Теперь можно сравнить измеренную амплитуду сигнала  $h_0$ , полученного на осциллографе, с расчетным значением  $(h_0)_{\text{calc}}$ , характеризующим намагниченность ядерных спинов  $^3\text{He}$ , сконденсированного в ячейке:

$$a = h_0 / (h_0)_{\text{calc}} \quad (5)$$

Величина  $a$  должна быть близка к единице в меру точности измерений и аккуратности вычислений. Результаты такой обработки представлены на рис. 4.

Как следует из рис. 4, измеренные значения намагниченности системы ядерных спинов адсорбированного  $^3\text{He}$  совпадают с соответствующими значениями, рассчитанными в рамках теории ядерного магнетизма, в пределах  $\pm 6\%$ .

На рис. 4 также приведены результаты аналогичной обработки данных ЯМР измерения газообразного  $^3\text{He}$  в близкой области температур [12]. Измерения коэффициента диффузии в таком газе показали температурную зависимость, характерную для идеального термализованного газа. Согласие полученных из работы [12] значений параметра  $a$  с данными настоящей работы означает, что температура ядерной системы адсорбированного  $^3\text{He}$  совпадает с измеренными в эксперименте значениями термодинамической температуры.

#### 4. Заключение

В проведенной серии ЯМР экспериментов с  $^3\text{He}$ , адсорбированным наноканалами вещества МСМ-41, показано, что ядерная намагниченность  $^3\text{He}$  в области температур 1,3–8 К и покрытий 1,35–1,53 слоев согласуется со значениями, рассчитанными теоретически.

При этом температурная зависимость намагниченности описывается законом Кюри.

Работа частично поддержана грантом «Кинетические свойства наноструктурированных и мезоскопических квантовых систем, образованных конденсированными фазами гелия», договор № 2/Н-2017 в соответствии с конкурсом проектов научно-исследовательских работ молодых ученых НАН Украины в 2017 г., номер госрегистрации 0117U003472.

Работа выполнена при поддержке гранта «Термодинамические, оптические, транспортные и электронные свойства модифицированных молекулярных наноструктурированных систем и композитов» целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий», договор № 6/15-Н.

1. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1535 (1990).
2. C. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, and J.S. Beck, *Nature* **359**, 710 (1992).
3. 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).
4. B. Yager, J. Nyeki, A. Casey, B.P. Cowan, C.P. Lusher, and J. Saunders, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 215303 (2013).
5. T. Matsushita, A. Kuze, R. Kawai, M. Hieda, and N. Wada, *J. Low Temp. Phys.* **171**, 657 (2013).
6. T. Matsushita, R. Kawai, A. Kuze, M. Hieda, and N. Wada, *J. Low Temp. Phys.* **175**, 407 (2014).
7. J. Taniguchi, D. Tanaka, and M. Suzuki, *J. Phys. Conf. Ser.* **568**, 012022 (2014).
8. T. Matsushita, K. Kurebayashi, R. Shibatsuji, M. Hieda, and N. Wada, *J. Low Temp. Phys.* **183**, 251 (2016).
9. S. Brunauer, P. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
10. H.Y. Carr and E.M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
11. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во Иностранная литература, Москва (1963).
12. Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, В.А. Майданов, Н.П. Михин, *ФНТ* **8**, 962 (1981) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **8**, 466 (1981)].

#### The nuclear magnetization of $^3\text{He}$ adsorbed by the nanostructured material MCM-41

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

The nuclear magnetization of  $^3\text{He}$  adsorbed by a nanostructured material of MCM-41 with a channel size of 2.5 nm was investigated using the pulse nuclear magnetic resonance method. The amplitude of the spin-echo signal was measured in the experiment after

two probe pulses were applied to the system. The obtained temperature dependence of the signal for various  $^3\text{He}$  coatings is described by a uniform dependence corresponding to the Curie law. It is shown that the values of the echo signal amplitude obtained in the experiment coincide with the calculated value of the corresponding amplitude due to the nuclear magnetization that arises in the system of nuclear spins of  $^3\text{He}$  placed in an external magnetic field.

PACS: 67.30.-n  $^3\text{He}$ ;  
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, MCM-41, nuclear magnetization.