

Уширение линии ЯМР в гетерофазных твердых растворах ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ ниже 50 мК

Н.П. Михин

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
mikhin@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 10 июля 2003 г., после переработки 10 февраля 2004 г.

Проанализированы возможные причины наблюдавшегося ранее низкотемпературного уменьшения времени спин-спиновой релаксации в распавшихся твердых растворах ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$. Показано, что из-за скачка магнитной восприимчивости на границе между ядерным парамагнетиком ${}^3\text{He}$ и диамагнитной матрицей ${}^4\text{He}$ при низких температурах в кластерах ${}^3\text{He}$ размером несколько микрон возникают значительные локальные градиенты внешнего магнитного поля, эффективно уширяющие линию ЯМР. Результаты расчетов хорошо описывают экспериментальные данные.

Проаналізовано можливі причини низькотемпературного зменшення часу спин-спінової релаксації, що раніше спостерігалось в твердих розчинах ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$, які розпалися. Показано, що через стрибок магнітної сприйнятливості на межі між ядерним парамагнетиком ${}^3\text{He}$ та діамагнітною матрицею ${}^4\text{He}$ при низьких температурах у кластерах ${}^3\text{He}$ розміром декілька мікронів виникають значні локальні градієнти зовнішнього магнітного поля, які ефективно розширюють лінію ЯМР. Результати розрахунків добре описують експериментальні дані.

PACS: 67.80.Jd, 64.70.Kb

Интерес к изучению магнитных свойств распавшихся твердых растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ обусловлен не только квантовой природой твердого гелия, но и уникальностью строения таких объектов. Так, распавшийся раствор, содержащий несколько процентов ${}^3\text{He}$, при низких температурах представляет собой кластеры твердого ядерного парамагнетика ${}^3\text{He}$ с ОЦК решеткой, окруженные диамагнитной матрицей практически чистого ${}^4\text{He}$ с ГПУ структурой. Недавние эксперименты [1–3] показали, что процессы ядерной магнитной релаксации ${}^3\text{He}$ в таких системах существенно отличаются от таковых в массивных гомогенных образцах. В [4] было показано, что в случае спин-решеточной релаксации такие отличия связаны с влиянием межфазных границ, роль которых особенно возрастает для мелкодисперсной дочерней фазы с характерными размерами кластеров 2–4 мкм.

Однако некоторые наблюдавшиеся особенности релаксационных процессов в таких системах до последнего времени не нашли объяснения. Одним из таких результатов является монотонное уменьшение

времени спин-решеточной (поперечной) релаксации T_2 в дочерней фазе ОЦК ${}^3\text{He}$ при охлаждении ниже 40–50 мК [4]. В настоящей работе показано, что при достаточно низких температурах форма кластеров ${}^3\text{He}$ может существенно влиять на измеряемые значения T_2 .

Согласно модели Бломберга, Парселла, Паунда (БПП) [5], позднее развитой Торри [6] для случая растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$, скорость поперечной релаксации, проявляющейся в расфазировке прецессирующих магнитных моментов ядерных спинов, обусловлена взаимодействием между ядерными спинами, которое описывается в терминах локальных магнитных полей, созданных соседними ядерными спинами в узлах решетки. Чем больше эффективное значение локального поля, тем больше скорость поперечной релаксации (или, что тоже самое, тем шире линия ЯМР, поскольку последняя по определению является фурье-образом функции поперечной релаксации). Быстрое относительное движение спинов в объеме образца эффективно способствует усреднению флуктуаций, причем усредненное зна-

чение локального поля оказывается много меньше его мгновенного значения. Поэтому спиновые системы с бóльшим коэффициентом самодиффузии обычно характеризуются бóльшим значением T_2 .

Тем не менее прямые измерения коэффициента спиновой диффузии D_s в концентрированной фазе показали, что D_s практически не изменяется во всей области существования этой фазы вплоть до 1,5 мК и составляет $(7 \pm 2) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ [4], что близко к значению D_s в массивном твердом ${}^3\text{He}$ той же плотности. Такой результат соответствует современным представлениям о независимости D_s от температуры, таким образом, обнаруженное в [4] уменьшение T_2 нельзя связать с изменением значения D_s .

Для измерения T_2 обычно применяется метод спинового эха, амплитуда $h(\tau)$ которого в общем случае при наличии градиента магнитного поля G затухает, как [7]

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

где τ — временной промежуток между зондирующими импульсами, γ — гиромагнитная константа, h_0 — максимальная амплитуда эха при τ , стремящемся к нулю. В гомогенном образце G — результат неоднородности внешнего поля H_0 , поэтому, используя стандартные технические приемы, можно улучшить геометрию магнитного поля соленоида так, чтобы второй член в экспоненте (1) стал пренебрежимо малым даже при τ бóльших T_2 .

Существует еще один механизм ускорения расфазировки магнитных моментов ядерных спинов ${}^3\text{He}$, который практически не обсуждался при изучении спин-спиновой релаксации и самодиффузии в ограниченной геометрии. Это локальные градиенты магнитного поля, возникающие из-за скачка магнитной восприимчивости χ на границах концентрированной и разбавленной фаз. Связанное с этими градиентами статическое распределение ларморовских частот может заметно ускорить расфазировку, а значит, и уменьшить наблюдаемое в эксперименте T_2 . Обусловленное таким эффектом уширение линии ЯМР впервые было обнаружено при исследовании порошкообразных образцов [8–11].

Результаты компьютерного моделирования [12], подтвержденные экспериментами [9–11], показали, что внутри частиц произвольной формы с характерным размером d возникает эффективный градиент магнитного поля G^* , пропорциональный внешнему магнитному полю H_0 и разнице $\delta\chi$ магнитной восприимчивости вещества частиц и окружающей их среды:

$$G^* \approx 3\delta\chi H_0 / d. \quad (2)$$

Соотношение (2) наводит на мысль о том, что в случае твердого гелия уменьшение T_2 связано с выпадением дочерней ОЦК фазы в виде мелкодисперсных образований.

Значительное кристаллографическое несоответствие между ОЦК решеткой ${}^3\text{He}$ и ГПУ матрицей ${}^4\text{He}$ означает, что граница между этими фазами представляет собой скопление структурных дефектов, с которыми связаны локальные деформации и существенная неоднородность магнитных свойств. Именно в этих областях магнитное поле претерпевает изменение, так что параметр d в (2) практически играет роль эффективной ширины пограничного слоя. В этом смысле формирование ОЦК фазы в виде мелкодисперсной структуры является эффективным способом ускорения спин-спиновой релаксации, поскольку чем меньше размер частиц, тем больше отношение поверхности включений к их объему при заданной концентрации исходного раствора. Кроме того, если форма включений существенно отличается от сферической, то в частице имеются участки с большей кривизной границы, что, в свою очередь, приводит к увеличению локальных градиентов поля.

В пользу такой модели свидетельствуют результаты работ [13,14], авторы которых, основываясь на анализе данных по теплоемкости, показали, что в расслоившихся твердых растворах изотопов гелия должны существовать квазиодномерные фрактальные структуры ${}^3\text{He}$. Кроме того, авторы работ [15,16] пришли к заключению, что при фазовых переходах I рода в твердых телах кластеры новой фазы должны принимать форму линзы или иглы.

Молярная магнитная восприимчивость χ_4 диамагнетика ${}^4\text{He}$ не зависит от температуры и равна $-2 \cdot 10^{-6}$ ед. СГС/моль [17]. Магнитная восприимчивость χ_3 ядерного парамагнетика ${}^3\text{He}$, рассчитанная в соответствии с квантово-механической теорией Ван Флека [17], обратно пропорциональна температуре и равна A/T ($A = 1,2 \cdot 10^{-7}$ ед. СГС·К/моль). Таким образом, очевидно, что $\delta\chi = |\chi_3 - \chi_4|$ существенно изменяется при $T < 100$ мК, когда ядерная восприимчивость ${}^3\text{He}$ начинает превышать по абсолютной величине восприимчивость ${}^4\text{He}$.

Оценки по формуле (2) показывают, что при достаточно низких температурах и характерных размерах для существенно «несферических» частей кластеров ${}^3\text{He}$ не более 10^{-4} см градиент G^* магнитного поля H_0 в них может достигать $(0,1-10) H_0/\text{см}$. При этом неоднозначность действительного распределения $G^*(r)$ по объему кластера не позволяет проводить точные расчеты. Пусть $a < 1$ есть относительная доля ${}^3\text{He}$ в объеме таких «несферических» частей, где эффективное значение G^* существенно.

Тогда затухание спинового эха можно описать суммой двух экспонент:

$$h = h_0 \left[a \exp \left(-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3} \gamma^2 G^{*2} D_S \tau^3 \right) + (1 - a) \exp \left(-\frac{2\tau}{T_2} \right) \right], \quad (3)$$

где второе слагаемое — вклад областей с пренебрежимо малым G^* .

На рис. 1. представлен вид зависимости (3) с параметрами $T_2 = 200$ мс, $G^* = 0,12$ Н₀/см, $a = 0,25$ (кривая 2) в сравнении с зависимостью вида (1) для $T_2 = 200$ мс (кривая 1). Параметр a подбирался так, чтобы достичь наилучшего согласия с экспериментальным значением $T_2 = 160$ мс. Кривая 3 на рис. 1 — результат расчета по формуле (1) с параметрами $T_2 = 160$ мс и $G^* = 0$. Учитывая обычный разброс амплитуды эхо-сигналов (~ 5 %), можно считать совпадение кривых 3 и 2 удовлетворительным.

Отметим, что кривая на рис. 2 есть результат расчета эффективного T_2 , проведенного аналогично представленному на рис. 1. Хорошее согласие результата расчета с данными эксперимента [4] может свидетельствовать о том, что существенная часть дочерней фазы ³Не в расслоившемся 1% твердом растворе ³Не-⁴Не в форме низкоразмерных структур или имеют форму, далекую от сферы.

Таким образом, в работе показано, что для объяснения наблюдавшегося ранее уменьшения T_2 ниже 50 мК [4], необходимо допустить существование не-

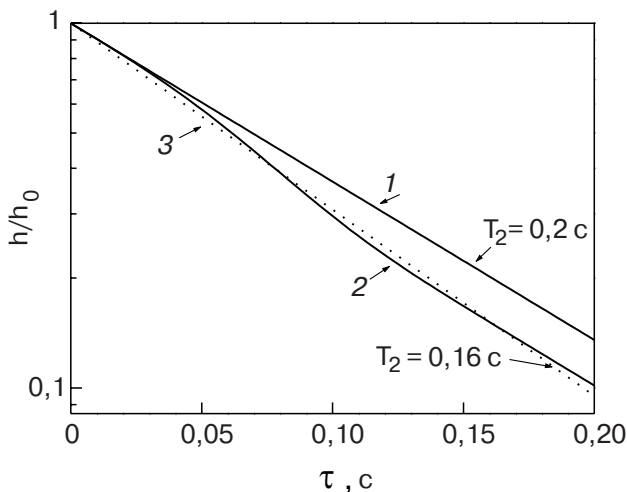


Рис. 1. Расчет относительного затухания спинового эха $h/h_0(\tau)$: в однородном магнитном поле в соответствии с (1) при $T_2 = 200$ мс (1); в соответствии с (3) при $T_2 = 200$ мс, $G^* = 0,12$ Н₀/см, $a = 0,25$ (2); результат обработки кривой 2 методом наименьших квадратов по формуле (1) в предположении, что $G = 0$, при этом получено значение $T_2 = 160$ мс (3).

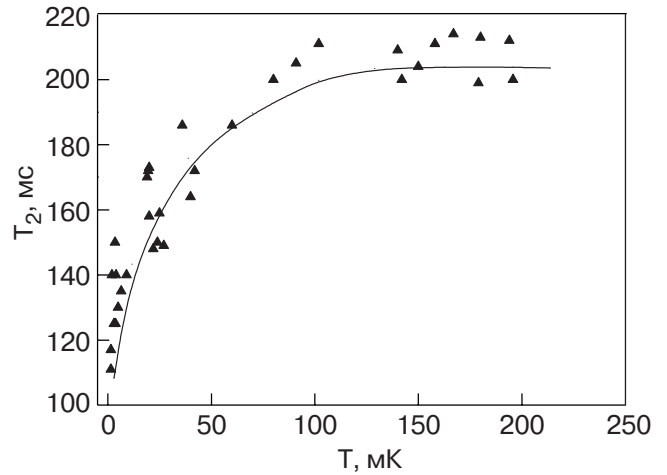


Рис. 2. Температурная зависимость времени спин-спиновой релаксации в твердом растворе, содержащем 3,18% ³Не ниже температуры расслоения. Точки — экспериментальные данные из работы [4]. Сплошная линия — результат расчета эффективного T_2 по формулам (2) и (3) при истинном $T_2 = 0,2$ с.

сферических кластеров ³Не в расслоившихся твердых растворах ³Не-⁴Не, приводящее к возникновению в этих областях значительных градиентов магнитного поля. Учет влияния этих градиентов на скорость релаксации поперечной намагниченности позволяет понять природу уменьшения T_2 , наблюдавшегося ранее ниже 50 мК [4].

Автор благодарен В.Н. Григорьеву, Э.Я. Рудаевскому, С.С. Соколову и К.А. Чишко за полезные дискуссии, а также соавторам работы [3].

Работа поддержана Украинским Фондом фундаментальных исследований 02.07./00391 (проект № Ф7/286-2001).

1. Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаевский, В.А. Шварц, *ФНТ* **23**, 607 (1997).
2. S. Kingsley, V. Maidaonov, J. Saunders, and B. Cowan, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 1017 (1998).
3. Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаевский, Е.В. Сырников, В.А. Шварц, *ФНТ* **26**, 541 (2000).
4. Н.П. Михин, В.А. Майданов, А.В. Полев, *ФНТ* **28**, 344 (2002).
5. N. Blombergen, E.M. Purcell, and R.V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
6. H.C. Torrey, *Phys. Rev.* **92**, 962 (1953); *Phys. Rev.* **96**, 690 (1954).
7. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд.-во иностр. лит., Москва (1963).
8. F.J. Leech, L.C. Brown, and J.R. Gaines, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 121 (1963).
9. D. Zamir and R. M. Cotts, *Bull. Am. Phys. Soc.* **9**, 26 (1964).
10. D. Zamir, R.C. Wayne, and R. M. Cotts, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 327 (1964).

11. D. Zamir and R.M. Cotts, *Phys. Rev.* **134**, A666 (1964).
12. L.E. Drain, *Proc. Phys. Soc. London* **80**, 1380 (1962).
13. Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев, К.А. Чишко, *ФНТ* **21**, 583 (1995).
14. Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев, К.А. Чишко, *ФТТ* **40**, 355 (1998).
15. E.A. Brener, S.V. Iordanskii, and V.I. Marchenko, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1506 (1999).
16. E.A. Brener, V.I. Marchenko, H. Muller-Krumbhaar, and R. Spatschek, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4914 (2000).
17. С.В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).

The NMR line broadening in heterophase solid mixtures ^3He - ^4He below 50 mK

N.P. Mikhin

Some probable reasons of the low temperature decrease in spin-spin relaxation time to observed in the phase-separated solid mixtures ^3He - ^4He are analyzed. The difference in magnetic susceptibility between nuclear paramagnetic ^3He and diamagnetic ^4He matrix is shown to give rise to substantial local gradients of external magnetic field inside the ^3He clusters of several micrometers in size. The gradients involve a broadening of the NMR line. The calculated results are in good agreement with the experimental data.