

# Мульти-эхо в расслоившихся твердых растворах $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ в условиях ЯМР

Н.П. Михин, В.А. Майданов

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

Статья поступила в редакцию 29 октября 2004 г.

Методом импульсного ЯМР впервые наблюдается и исследовано явление мульти-эхо в расслоившемся твердом растворе  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ . Исследование поведения второго эха в этих условиях в сравнении с результатами, полученными в образцах жидкого и твердого  $^3\text{He}$ , позволило доказать наличие значительного количества жидкого  $^3\text{He}$  в мелкодисперсной фазе  $^3\text{He}$  и дать новое объяснение природе необычного затухания первого эха, обнаруженного ранее в этих условиях.

Методом імпульсного ЯМР вперше спостережено і досліджено явище мульти-луни в розширеному твердому розчині  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ . Дослідження поведінки другої луни в цих умовах у порівнянні з результатами, що одержані в зразках рідкого та твердого  $^3\text{He}$ , дозволило довести наявність значної кількості рідкого  $^3\text{He}$  в дрібнодисперсній фазі  $^3\text{He}$  і надати нове пояснення природі незвичайного згасання першої луни, яку було виявлено раніше в цих умовах.

PACS: 67.80. Jd, 64.70. Kb

## 1. Введение

Разработанная Э. Ханом [1] методика импульсного ЯМР предусматривает воздействие на образец, содержащий ядра с полужелтым спином и помещенный в магнитное поле  $H_0$ , короткими радиоимпульсами, частотный диапазон которых включает резонансную частоту. Хан показал, что при наличии градиента магнитного поля  $G$  через время  $\tau$  после воздействия пары таких импульсов, разделенных интервалом  $\tau$ , в образце возникает явление спинового эха амплитудой  $h$ :

$$h(\tau) = \frac{1}{2} \sin \Theta_1 (1 - \cos \Theta_2) h_0 \exp \left( -\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3} \gamma^2 G^2 \tau^3 D \right), \quad (1)$$

где  $\Theta = \gamma H_1 t_P$  — угол поворота вектора намагниченности образца после воздействия радиочастотного импульса с амплитудой переменного магнитного поля  $H_1$  и длительностью  $t_P$  ( $\gamma$  — гиромангнитное отношение);  $T_2$  — время спин-спиновой релаксации;  $D$  — коэффициент диффузии спинов. Расчеты Хана основывались на идеализированной модели в предположении, что ансамбль ядер с магнитным

моментом  $\mu$  является идеальным парамагнетиком ( $\mu H_0 \ll kT$ ), степень магнитной поляризации которого пренебрежимо мала, отсутствует магнитное ядерное упорядочение, а процессы взаимодействия спинов изотропны.

Успешное использование импульсного ЯМР в экспериментальной физике, химии, биологии, медицине и геологии в течение последующих 50 лет доказало адекватность предложенной Ханом модели. Тем не менее сравнительно недавно было показано, что для поляризованных ядерных парамагнетиков в условиях интенсивного спин-спинового взаимодействия ядер при больших градиентах магнитного поля в уравнениях, описывающих динамику движения намагниченности образца, возникают дополнительные нелинейные члены, что можно трактовать как появление дополнительных эффективных полей размагничивания. При этом кроме обычного спинового эха (1) в моменты времени  $(n+1)\tau$  ( $n = 2, 3, \dots$ ) после пары радиоимпульсов возникает ряд откликов системы ядер на резонансной частоте — мульти-эхо, амплитуда которых значительно меньше обычного эха. В частности, амплитуда второго эха ( $n = 2$ , см., например, [2])

$$h_2 = \frac{1}{2} \sin^2 \Theta_1 \sin \Theta_2 (1 - \cos \Theta_2) h_0 \beta \times \exp\left(-\frac{7D^*}{3}\right) \left(\frac{\text{erf}(\sqrt{D^*})\sqrt{\pi}}{2\sqrt{D^*}}\right), \quad (2)$$

где  $\beta = \gamma\mu_0 M_0 \tau / \sqrt{D^*}$  и  $D^* = G^2 \gamma^2 \tau^3 D$ . Из (2) видно, что, во-первых, в отличие от обычного эха, максимум которого достигается при  $\Theta_1 = 90^\circ$  и  $\Theta_2 = 180^\circ$ , второе эхо достигает максимального значения при  $\Theta_2 = 120^\circ$ . Во-вторых, зависимость  $h_2$  от  $\tau, G$  и  $D^*$  представляет собой немонотонную функцию с максимумом.

До последнего времени явление мульти-эхо исследовалось в твердом, жидком и сверхтекучем гелии-3, а также в разбавленных жидких растворах  ${}^3\text{He}$  в  ${}^4\text{He}$  [2–7].

В настоящей работе впервые наблюдалось и исследовано явление мульти-эхо в расслоившемся твердом растворе  ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ . Исследование поведения второго эха в этом случае позволило объяснить природу особенностей затухания первого эха наличием значительного количества жидкого  ${}^3\text{He}$  в мелкодисперсной фазе  ${}^3\text{He}$  расслоившегося твердого раствора, обнаруженного в [8].

## 2. Методика эксперимента

В данной работе были исследованы образцы твердого гелия с исходной концентрацией 0,54 %  ${}^3\text{He}$ . Образцы выращивали в описанной ранее [8] ячейке методом блокировки капилляра. Ячейка образца находилась в хорошем тепловом контакте с камерой растворения рефрижератора. Конечное давление в однородных образцах, отожженных при предплавильной температуре, было около 31 атм, что соответствовало молярным объемам  $V_m = (20,55 \pm 0,05) \text{ см}^3/\text{моль}$ . При охлаждении ниже температуры фазового расслоения образцы расслаиваются на две дочерние фазы — с высокой и низкой концентрациями  ${}^3\text{He}$ . Расслоивший образец представляет собой мелкодисперсные ОЦК кристаллы почти чистого  ${}^3\text{He}$  размером 1–4 мкм [8–11], окруженные массивной ГПУ матрицей почти чистого  ${}^4\text{He}$ . При этих условиях молярный объем твердого  ${}^3\text{He}$  должен составлять  $24,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Измерения в основном проводили после завершения фазового расслоения при температуре 100 мК на резонансной частоте 9,15 МГц с использованием импульсных последовательностей  $\Theta_1 - \tau - \Theta_2$ . В таком гетерофазном образце время спин-решеточной релаксации  $T_{1B}$  в кластерах  ${}^3\text{He}$  было около 1 с [12], поэтому время выжидания между измерениями выбиралось на порядок больше  $T_{1B}$ , чтобы намагниченность образца успевала достигнуть

равновесного значения. При этом вклад в сигнал ЯМР от матрицы (где по оценкам  $T_{1H}$  должно на несколько порядков превышать  $T_{1B}$ .) отсутствовал ввиду пренебрежимо малого содержания в ней  ${}^3\text{He}$ .

Впервые мульти-эхо в настоящей работе наблюдалось в расслоившемся образце после пары импульсов  $90^\circ - \tau - 180^\circ$ , после чего была проведена подстройка длительности второго импульса с целью получения максимальной амплитуды второго эха. На рис. 1 представлен вид эхо-сигналов, возникающих после последовательности  $90^\circ - \tau - 120^\circ$  при  $\tau = 0,82 \text{ мс}$  в расслоившемся твердом растворе при 100 мК.

В рамках настоящей работы был также проведен ряд калибровочных экспериментов с чистым жидким и твердым  ${}^3\text{He}$  при давлениях 28–37 атм в интервале температур 40–450 мК. Это позволило провести более точную подстройку длительности второго импульса, поскольку соотношение сигнал/шум здесь было на два порядка больше.

Зависимости амплитуд первого и второго эха в массивном  ${}^3\text{He}$  и расслоившемся твердом растворе от длительности второго импульса представлены на рис. 2. Обработка результатов эксперимента методом наименьших квадратов показала, что широкий максимум для первого эха соответствует 6,44 мкс, а более резкий для второго эха — 4,29 мкс. Соотношение 6,44/4,29 близко к 1,5, поэтому можно считать, что 6,44 мкс соответствует  $180^\circ$ , а 4,29 мкс —  $120^\circ$ .

Указанный результат, а также совпадение результатов измерений, проведенных как в чистом  ${}^3\text{He}$ , так и в гетерофазных расслоившихся кристаллах, являются доказательством наблюдения мульти-эха.

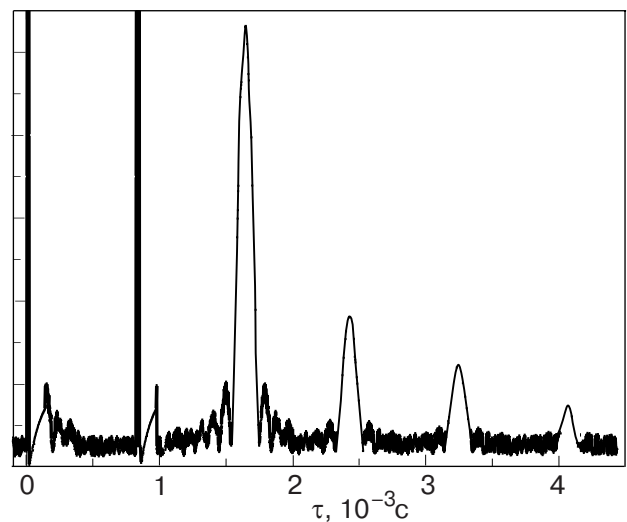


Рис. 1. Осциллограмма мульти-эхо ( $n = 1, 2, 3, 4$ ;  $\tau = 0,82 \text{ мс}$ ;  $\Theta_2 = 120^\circ$ ) в расслоившемся твердом растворе  ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$  при  $T = 100 \text{ мК}$ .

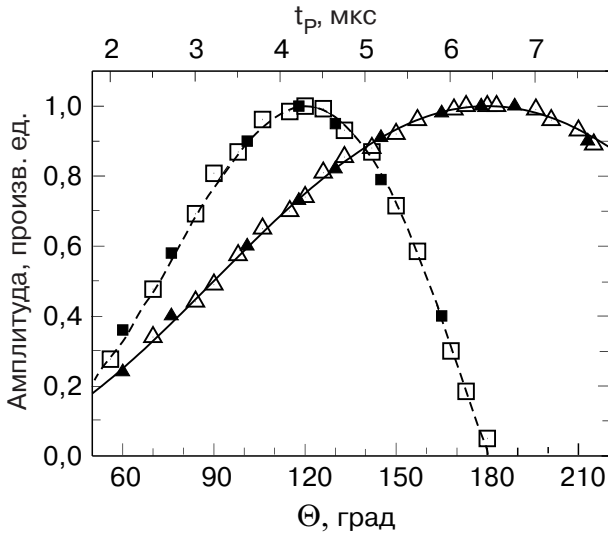


Рис. 2. Зависимость нормализованной амплитуды первого и второго эха от длительности второго радиочастотного импульса (верхняя шкала). Первое эхо:  $\Delta$  — в массивном жидком  $^3\text{He}$ ,  $\blacktriangle$  — в расслоившемся твердом растворе. Второе эхо:  $\square$  — в массивном жидком  $^3\text{He}$ ,  $\blacksquare$  — в расслоившемся твердом растворе. Кривые — результат подгонки тригонометрических множителей из формул (1) и (2) соответственно (нижняя шкала).

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Зависимости амплитуды второго эха  $h_2$  от  $\tau$ , полученные в калибровочных экспериментах, представлены на рис. 3. В жидком  $^3\text{He}$  при давлении 28 атм и температуре 100 мК  $h_{2L}(\tau)$  хорошо описывается выражением (2) при параметрах  $G = 14$  Гс/см и

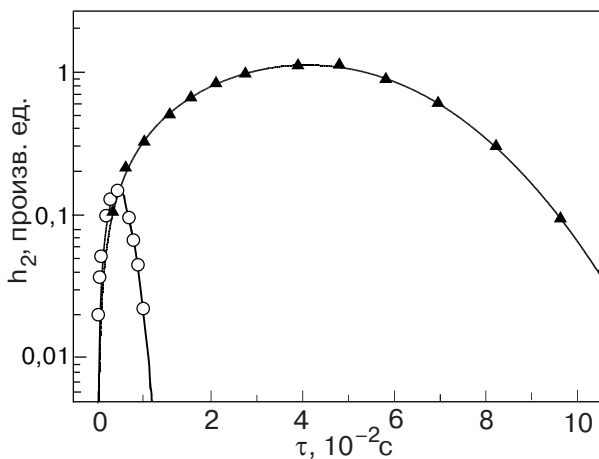


Рис. 3. Зависимость амплитуды второго эха от  $\tau$  в массивном  $^3\text{He}$  при  $T = 100$  мК.  $\circ$  —  $h_{2L}$  (жидкий гелий,  $P = 28$  атм,  $G = 14$  Гс/см),  $\blacktriangle$  —  $h_{2S}$  (твердый гелий,  $V = 24,6$  см<sup>3</sup>/моль,  $G = 5$  Гс/см). Кривые — расчет по формуле (2) при  $D = 1,8 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с и  $1,25 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с соответственно. Амплитуды нормализованы по максимальному значению  $h_{2S}$ .

$D = 1,8 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с и практически совпадают с данными работы [7].

В массивном твердом  $^3\text{He}$  с молярным объемом 23,6 см<sup>3</sup>/моль при  $T = 400$  мК наши результаты хорошо совпадают с данными работы [4], полученными на образцах той же плотности. При этом зависимости  $h_{2S}(\tau)$ , полученные в обеих работах, хорошо описываются выражением (2). Поэтому всю дальнейшую обработку результатов мы проводили с помощью формулы (2), которая представляется нам более удобной, чем функция  $h_2(\tau)$ , использовавшаяся в [4].

Как видно на рис. 3, зависимость (2) также хорошо описывает и данные калибровочного эксперимента для твердого  $^3\text{He}$  при  $V_m = 24,6$  см<sup>3</sup>/моль и  $T = 100$  мК ( $D = 1,25 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с,  $G = 14$  Гс/см).

Зависимость амплитуды второго эха от  $\tau$  в расслоившемся твердом растворе  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  при 100 мК представлена на рис. 4. Сравнение характерного максимума при  $\tau < 10$  мс с результатами, полученными в экспериментах с чистым  $^3\text{He}$  (см. рис. 3), позволяет предположить, что он связан с наличием в образце как твердого, так и жидкого  $^3\text{He}$ . Поэтому обработка экспериментальных данных, полученных на двух различных образцах, была проведена методом наименьших квадратов в предположении, что  $h_2 = \alpha h_{2L} + (1 - \alpha) h_{2S}$ , где свободный параметр  $\alpha < 1$  — доля жидкости, содержащейся в образце.

Следует отметить, что зависимости  $h(\tau, D, G)$  (1) и (2) получены для случая неограниченного диффузионного движения, когда диффузионная длина пробега атома за время измерения  $\sim \sqrt{2\tau D}$  меньше характерных размеров частицы, в которой происходит

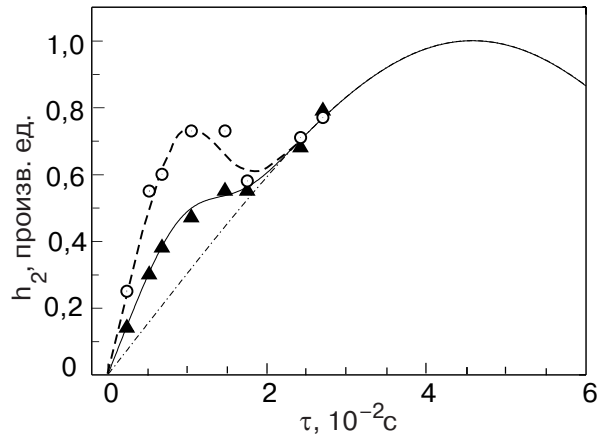


Рис. 4. Зависимости амплитуды второго эха от  $\tau$  в расслоившемся твердом растворе  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  при  $T = 100$  мК, полученные для двух различных кристаллов. Кривые — результат обработки экспериментальных данных в предположении, что  $h_2 = \alpha h_{2L} + (1 - \alpha) h_{2S}$ .  $\blacktriangle$  —  $\alpha = 0,5$  (сплошная кривая);  $\circ$  —  $\alpha = 0,7$  (штриховая кривая). Пунктир — нормализованная зависимость  $h_{2S}(\tau)$  согласно (2).

диффузия. Легко видеть, что в случае жидкостной диффузии ( $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ) в мелкодисперсной фазе  $^3\text{He}$  с характерным размером частиц  $\sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}$  [8] условие неограниченности диффузионного движения начинает нарушаться при  $\tau > 10 \text{ мс}$ . Переход в режим ограничения диффузионной длины приводит к тому, что коэффициент диффузии, рассчитанный по зависимости  $h(G)$  с помощью (1), эффективно уменьшается и при достаточно больших  $\tau$  становится обратно пропорциональным  $\tau^2$  (см., например, [13]). При таком уменьшении  $D$  максимум  $h_{2L}(\tau)$  в соответствии с (2) растет и сдвигается в сторону больших  $\tau$ . Поэтому  $h_2$  для больших  $\tau$  в данном случае не обрабатывались.

Таким образом, в результате обработки данных, представленных на рис. 4, были получены значения  $\alpha = 0,5$  и  $\alpha = 0,7$ .

Такие большие значения  $\alpha$  легко объяснимы. Для того чтобы получить столь же большое соотношение жидкость/кристалл для массивного твердого  $^3\text{He}$  при изохорном охлаждении вдоль кривой плавления, необходимо понижение температуры вплоть до 0 К [14]. Но маленькие включения  $^3\text{He}$ , окруженные матрицей  $^4\text{He}$  с большим коэффициентом сжимаемости, находятся, скорее, при изобарных, чем при изохорных условиях, поскольку легко показать, что изменение их молярного объема при плавлении приведет к росту давления во всем образце  $\Delta P_X \approx \Delta P_{\text{melt}} X_3$ , где  $\Delta P_{\text{melt}}$  — изменение давления при изохорном плавлении массивного  $^3\text{He}$ ,  $X_3$  — концентрация  $^3\text{He}$  в исходном растворе. Действительно, в наших экспериментах изменение давления в образцах после фазового расслоения не превышало нескольких сотых долей атмосферы. Простые оценки показывают, что в условиях расслоившегося твердого раствора с  $X_3 = 0,5\%$  достаточно переохлаждения на 2–3 мК ниже кривой плавления  $^3\text{He}$ , чтобы полностью расплавить кристаллиты  $^3\text{He}$ .

Следует отметить, что образец с меньшим содержанием жидкости исследовался при 100 мК сразу после окончания процесса фазового расслоения, в то время как второй образец после расслоения при 100 мК был в течение двух часов охлажден до 50 мК, и при этом включения фазы  $^3\text{He}$  могли полностью расплавиться. Измерения мульти-эха в этом образце проводились после отогрева до 100 мК. Большое количество жидкого  $^3\text{He}$ , обнаруженное при этом, согласуется с выводами работы [15], что при отогреве кристаллизация жидкости, содержащейся во включениях  $^3\text{He}$ , затруднена по сравнению с процессом плавления при охлаждении. Этому способствуют большие деформационные напряжения в кристаллической матрице разбавленной фазы, возникающие за счет значительного различия молярных объемов жидкой и твердой фаз  $^3\text{He}$ .

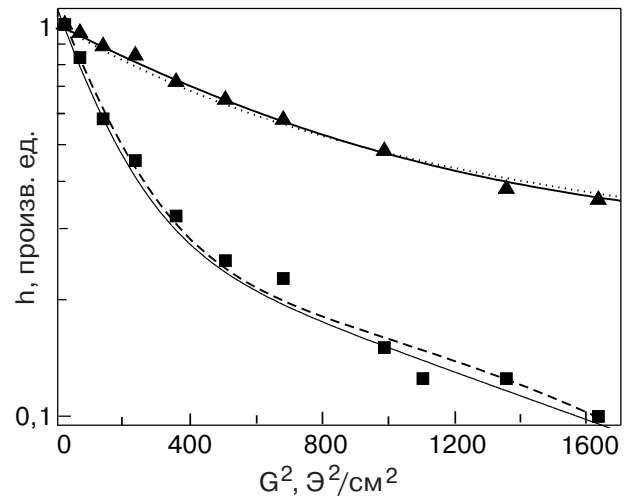


Рис. 5. Затухание амплитуды первого эха в расслоившемся твердом растворе  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  при  $T = 100 \text{ мК}$  (данные из работы [8]):  $\blacktriangle$  —  $\tau = 40 \text{ мс}$ ;  $\blacksquare$  —  $\tau = 105 \text{ мс}$ . Сплошные кривые — расчет по формуле (3) при  $\alpha = 0,7$ ,  $D_L = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D_S = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . Пунктир — расчет по формуле (4),  $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Полученное свидетельство существования жидкости в мелкодисперсной фазе  $^3\text{He}$  позволяет по-новому взглянуть на результаты работы [8]. Наблюдавшееся в этой работе неэкспоненциальное затухание первого эха было объяснено квазиодномерным распределением  $^3\text{He}$  в концентрированной фазе. В свете изложенного выше полученные в [8] зависимости  $h(G^2)$  можно попытаться объяснить частичным плавлением  $^3\text{He}$  в расслоившемся твердом растворе. При этом в каждом образце, содержащем две фазы, отличающиеся коэффициентом диффузии, затухание первого спинового эха описывается суммой двух экспонент:

$$h(\tau) = h_0 \left[ \alpha \exp \left( -\frac{2\tau}{T_{2L}} - \frac{2}{3} \gamma^2 G^2 \tau^3 D_L \right) + (1 - \alpha) \exp \left( -\frac{2\tau}{T_{2S}} - \frac{2}{3} \gamma^2 G^2 \tau^3 D_S \right) \right], \quad (3)$$

где индексы  $L$  и  $S$  относятся к жидкой и твердой фазам соответственно. На рис. 5 представлены результаты обработки первичных данных работы [8] по формуле (3) методом наименьших квадратов с параметрами  $\alpha = 0,7$ ,  $D_L = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D_S = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  в сравнении с обработкой, проведенной в работе [8] ( $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ) в предположении квазиодномерного характера диффузии  $^3\text{He}$  [16]:

$$h = h_0 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\text{erf} \left( \sqrt{\frac{2}{3}} G^2 \gamma^2 \tau^3 D \right)}{\sqrt{\frac{2}{3}} G^2 \gamma^2 \tau^3 D}. \quad (4)$$

Формально оба подхода одинаково хорошо описывают экспериментальные результаты, однако данные настоящей работы о значительном содержании жидкости в мелкодисперсной фазе  $^3\text{He}$  в расщепившемся твердом растворе дают более естественное объяснение.

Авторы благодарны В.Н. Григорьеву, Б.П. Кауну, У.Дж. Маллину, Э.Я. Рудаевскому, Д.А. Таюрскому и Г. Эске за интерес к работе и полезные дискуссии.

Работа поддержана Украинским фондом фундаментальных исследований 02.07./00391 (проект № Ф7/286-2004).

1. E.L. Hann, *Phys. Rev.* **4**, 580 (1950).
2. G. Eska, H.G. Willers, B. Amend, and W. Widemann, *Physica* **B108**, 1155 (1981).
3. D. Einzel, G. Eska, Y. Hirayoshi, T. Kopp, and P. Wölfle, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2312 (1984).
4. G. Deville, M. Bernier, and J.M. Delrieux, *Phys. Rev.* **B19**, 5666 (1979).
5. A.S. Bedford, R.M. Bowley, J.R. Owers-Bradley, and D. Wightman, *Physica* **B169**, 190, (1990).
6. G. Nunes Jr., C. Jin, A.M. Putman, and D.M. Lee, *Physica* **B169**, 546 (1991).
7. A.S. Bedford, R.M. Bowley, J.R. Owers-Bradley, and D. Wightman, *J. Low Temp. Phys.* **83**, 389 (1991).
8. В.А. Михеев, В.А. Майданов, Н.П. Михин, С.Е. Кальной, Н.Ф. Омелаенко, *ФНТ* **14**, 564 (1988).
9. N. Alikasem, *Ph.D. Thesis*, University of Sussex (1989).
10. S.C.J. Kingsley, I. Kosarev, L. Roobol, V. Maidanov, J. Sauders, and B. Cowan, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 34 (1998).
11. S.C.J. Kingsley, V. Maidanov, J. Sauders, and B. Cowan, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 1017 (1998).
12. Н.П. Михин, В.А. Майданов, А.В. Полев, *ФНТ* **28**, 344 (2002).
13. B. Robertson, *Phys. Rev.* **151**, 273 (1966).
14. W.P. Halperin, F.B. Rasmussen, C.N. Archie, and R.C. Richardson, *J. Low Temp. Phys.* **31**, 617 (1978).
15. E. Rudavskii, A. Ganshin, V. Grigoriev, V. Maidanov, N. Omelaenko, A. Penzev, and A. Rybalko, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 713 (2000).
16. В.А. Михеев, В.А. Слюсарев, *ФНТ* **7**, 379 (1981).

### Multiple echoes in phase-separated solid solutions $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ under NMR conditions

N.P. Mikhin and V.A. Maidanov

The effect of multiple echo in phase-separated solid solution of  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  was observed and investigated by the pulsed NMR method for the first time. The study into the behavior of the second order echo under these conditions as compared to the results for liquid and solid  $^3\text{He}$  samples made it possible to prove the existence of substantial proportions of the liquid in the fine-grained phase of  $^3\text{He}$  and to provide a new treatment of the nature of unusual damping of the first order echo earlier observed.