

# Магнитный резонанс ядер $^3\text{He}$ в пористых средах

А.В. Клочков, М.С. Тагиров

Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: alexander.klochkov@kpfu.ru

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2014 г., опубликована онлайн 24 ноября 2014 г.

Обобщены данные по спиновой кинетике  $^3\text{He}$  в пористых средах при температурах выше ферми-вырождения данной квантовой жидкости. Представленные результаты получены в Казанском федеральном университете в течение последнего десятилетия и являются, по сути, физическими основами разрабатываемого метода гелиевой порометрии. Предложены методические рекомендации по исследованию объектов с неизвестными размерами пор и свойствами их поверхности.

Узагальнено дані по спіновій кінетиці  $^3\text{He}$  в пористих середовищах при температурах вище фермі-виродження даної квантової рідини. Представлені результати отримано в Казанському федеральному університеті протягом останнього десятиліття і є, по суті, фізичними основами розроблюваного методу гелієвої порометрії. Запропоновано методичні рекомендації з дослідження об'єктів з невідомими розмірами пор та властивостями їх поверхні.

PACS 67.30.E– Нормальная фаза  $^3\text{He}$ ;  
67.30.er Магнитные свойства, ЯМР;  
67.30.ht Ограниченные геометрии;  
61.43.Gt Порошки, пористые материалы.

Ключевые слова: ЯМР, пора, пористые среды, гелий,  $^3\text{He}$ .

## Введение

Существует множество методов исследования пористых сред (см., например [1,2]), однако разработка новых методов является актуальной задачей в связи с повышенным интересом к производству и использованию наноматериалов, в том числе обладающих пористой структурой. Предлагаемая в настоящей работе методика исследования пористых образцов с использованием изотопа  $^3\text{He}$  позволяет получать уникальную информацию о геометрии поровых пространств вплоть до наноразмерных величин. Предложенную методику отличает неdestructивность (в качестве рабочего вещества используется инертный газ) и возможность исследовать «псевдозакрытые» поры вещества. В ее основе — измерение характеристик пористых сред с применением методик импульсного ЯМР жидкого и газообразного  $^3\text{He}$ , использующих зависимость параметров спиновой кинетики ядер изотопа  $^3\text{He}$  от размеров порового пространства исследуемых образцов и свойств их поверхности.

Пористые материалы в самом широком смысле представляют собой среды, пронизанные системой со-

общающихся между собой, в той или иной мере, пустот (пор), имеющих различную форму и размеры. Пористой структурой могут обладать как объекты природного происхождения (горные породы, песчаники, древесина и др.), так и материалы синтетического происхождения (пористые углеродные, полупроводниковые, полимерные и биополимерные материалы, инверсные опалы, пористые стекла, наноструктуры и т.п.). Пористые структуры также часто представлены и в животном мире, где наиболее яркими примерами являются костная и легочная ткани, биологические мембраны клеток.

Изучение пористых сред представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, поскольку с их помощью может быть решен широкий круг задач в различных отраслях промышленности. Пористые материалы используются в настоящее время для очистки и разделения комплексных флюидов, для решения задач твердотельной электроники (пористый кремний), в качестве разделительных мембран, электродов и т.д. Пористые материалы активно применяются и в медицине. В частности, быстро развивается направление нейрохирургии, связанное с использова-

нием наноразмерных пористых структур для регенерации поврежденных нервных волокон. На основе нанопористых материалов разрабатываются новейшие системы доставки лекарств в организм человека.

Изучение пористых пород играет важную роль для геологии, поскольку свойства этих сред определяют как состав нефтяных и газовых месторождений, так и оптимизацию методов их разработки.

Исследование флюидоупоров нефтяных месторождений (глин) является актуальной задачей нефтедобывающей промышленности, особенно на поздней стадии разработки месторождений с использованием методов активного воздействия на пласт химическими реагентами с высокой проникающей способностью. Также глинистые покрышки нефтяных месторождений до последнего времени рассматривались в качестве непроницаемого барьера.

С фундаментальной точки зрения изучение пористых сред представляет интерес при исследовании изменений физических свойств газов и жидкостей, находящихся в контакте с ними.

Современные методы изучения свойств пористых сред, веществ и материалов имеют ограничения, в частности, по классу исследуемых материалов и структуре их пористости, поэтому разработка новых методов и методик исследования пористых сред является актуальной задачей.

Использование жидкого  $^3\text{He}$  в качестве зонда, благодаря малому размеру молекул, позволяет им проникать в мельчайшие трещины и поры в образце, вплоть до наноразмеров.

Как было отмечено выше, параметры спиновой кинетики  $^3\text{He}$  сильно зависят от размера пор. Основным и самым чувствительным параметром является наблюдаемое время продольной ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$ . Собственное время релаксации  $T_1$  для  $^3\text{He}$  в случае объемной («балковской») жидкости составляет около 1000 секунд. Однако даже в обычной ЯМР ампуле стандартного размера наблюдаемое время может быть существенно короче. Это обуславливается так называемой стеночной релаксацией и быстрой массовой диффузией (коэффициент спиновой или массовой диффузии при температурах 1,5–3,15 К составляет порядка  $D = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ).

Если предположить, что за время  $T_1$  ядерная спин-система  $^3\text{He}$ , находящаяся в приповерхностном слое пористой среды (или даже ампулы), успевает отрелаксировать, то наблюдаемое время будет определяться средним временем спиновой (массовой) диффузии от центра поры до ее стенок. Соответственно, данное время может быть перекалибровано в размер поры. Пример такой калибровочной кривой представлен на рис. 1.

Предположение о зависимости наблюдаемого времени  $T_1$   $^3\text{He}$  от размера поры, согласно рис. 1, называ-

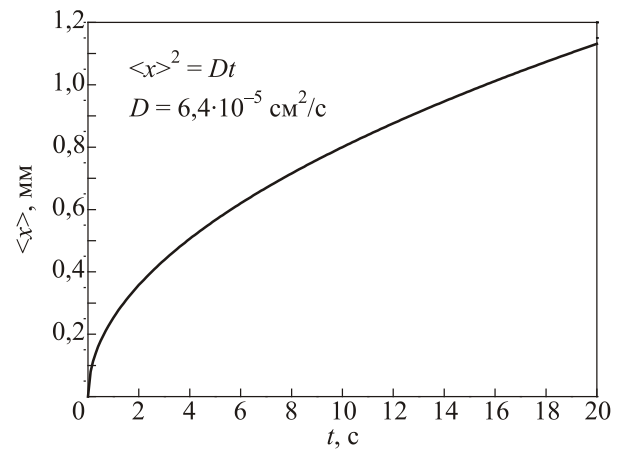


Рис. 1. Зависимость диаметра распространения спиновой (массовой) диффузии  $\langle x \rangle$  жидкого  $^3\text{He}$  от времени.

ется приближением в рамках «медленной» диффузии. Как правило, ему соответствуют достаточно большие размеры пор и наблюдаемые времена релаксации  $T_1$  (более 1 с).

В случае пор меньшего размера, предположение о достаточности канала стока для релаксации является несостоятельным, молекулы  $^3\text{He}$  успевают неоднократно пересечь пору за наблюдаемое время  $T_1$ . Такое приближение называется «быстрой» диффузией. Время ядерной спиновой релаксации должно определяться соотношением числа ядерных спинов  $^3\text{He}$  в адсорбированном слое к числу свободных [3], так как ядерные спины неадсорбированных (свободных) молекул  $^3\text{He}$  являются своего рода дополнительной нагрузкой на канал релаксации адсорбированных молекул  $^3\text{He}$ .

Канал релаксации адсорбированного  $^3\text{He}$  представляет отдельный интерес. Известно, что на релаксацию адсорбированного  $^3\text{He}$  могут влиять как парамагнитные центры на поверхности пор (магнитные свойства поверхности), так и квантовые движения в адсорбированной пленке [4]. Модуляция диполь-дипольного взаимодействия  $^3\text{He}$  в адсорбированной пленке таким квантовым движением (скачками) может давать высокоэффективный канал релаксации.

Ниже будут представлены наиболее яркие экспериментальные факты, полученные в Казанском федеральном университете, подтверждающие вышеприведенные доводы. Эксперименты были выполнены на импульсном ЯМР спектрометре лабораторного изготовления, подробно описанном в работе [5].

### $^3\text{He}$ в порах угля

Одним из первых подтверждений являются эксперименты с  $^3\text{He}$  в порах угольных субстратов [6]. В процессе исследований образцов было установлено, что парамагнитные центры в основном располагаются на поверхности пор и существенно влияют на ядерную

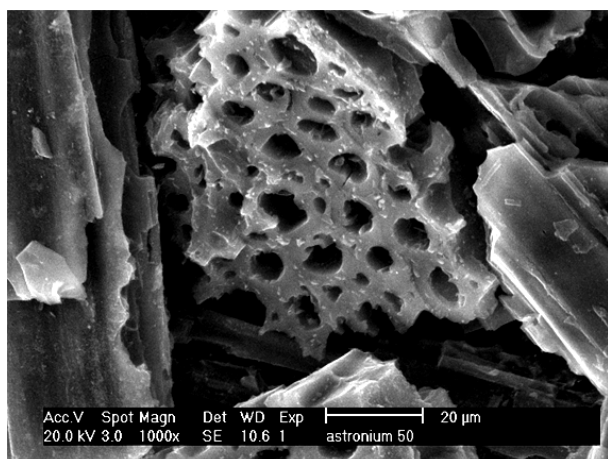


Рис. 2. Фотография угля Astronium, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии.

магнитную релаксацию  $^3\text{He}$ . Также было показано, что собственные каналы продольной релаксации газообразного и жидкого  $^3\text{He}$ , находящегося в порах угля Astronium, существенно слабее канала релаксации адсорбированного  $^3\text{He}$ .

На рис. 2 представлена электронная фотография образца, а на рис. 3 — зависимость скорости продольной ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$  в порах образцов угля Astronium с различным содержанием парамагнитных центров и в различных агрегатных состояниях (адсорбированный, газообразный и жидкий  $^3\text{He}$ ).

На рис. 3 видно, что скорость релаксации  $^3\text{He}$  линейно зависит от количества парамагнитных центров в образце, что свидетельствует в пользу данного доминирующего канала релаксации адсорбированного слоя.

Уменьшение скорости релаксации с добавлением «свободного»  $^3\text{He}$  подтверждает гипотезу о релаксации через поверхностный слой. Для детального установле-

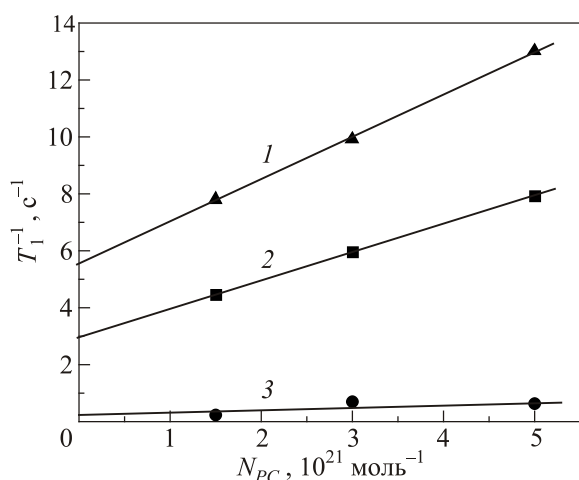


Рис. 3. Скорость ядерной продольной релаксации  $^3\text{He}$   $T_1^{-1}$  в зависимости от концентрации парамагнитных центров в образцах Astronium: адсорбированный  $^3\text{He}$  (1), адсорбированный и газообразный  $^3\text{He}$  (2), адсорбированный и жидкий  $^3\text{He}$  (3).

ния зависимости скорости релаксации через адсорбированный слой были выполнены эксперименты с  $^3\text{He}$  в контакте с диамагнитными образцами силикатных аэрогелей.

### $^3\text{He}$ в контакте с силикатными аэрогелями

Как было отмечено выше, для установления каналов ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$  были проведены детальные эксперименты в контакте с нитевидным силикатным аэрогелем [7,8]. Исследованы механизмы релаксации жидкого и газообразного  $^3\text{He}$  в нитевидном силикатном аэрогеле при температурах 1,5–4,2 К. Также изучены частотные и температурные зависимости времени  $T_1$  полностью заполненного адсорбированного слоя  $^3\text{He}$ , газообразного и жидкого  $^3\text{He}$  в данных аэрогелях для определения вклада адсорбированной пленки  $^3\text{He}$  в релаксацию жидкого  $^3\text{He}$ .

Заполнение поверхности аэрогеля атомами  $^3\text{He}$  осуществлялось по следующей методике: газообразный  $^3\text{He}$  конденсировался в экспериментальную ячейку небольшими порциями порядка  $0,5 \text{ см}^3$  (н.у.) при температуре 1,5 К. После конденсации каждой порции контролировалось давление в ячейке, если оно составляло менее  $10^{-2}$  мбар, конденсировалась следующая порция. При равновесном давлении выше  $10^{-1}$  мбар считалось, что вся поверхность аэрогеля заполнена адсорбированным слоем атомов  $^3\text{He}$ . Дальнейшая конденсация  $^3\text{He}$  в ячейку вызывала рост давления и появление газовой фазы. По достижении давления насыщенных паров  $^3\text{He}$  (66 мбар при 1,5 К) в ячейке появлялась жидкая фаза, и контроль заполнения ячейки жидким  $^3\text{He}$  осуществлялся по амплитуде сигнала ЯМР  $^3\text{He}$ .

Фотография образца нитевидного силикатного аэрогеля, выполненная с помощью сканирующей электронной микроскопии, представлена на рис. 4.

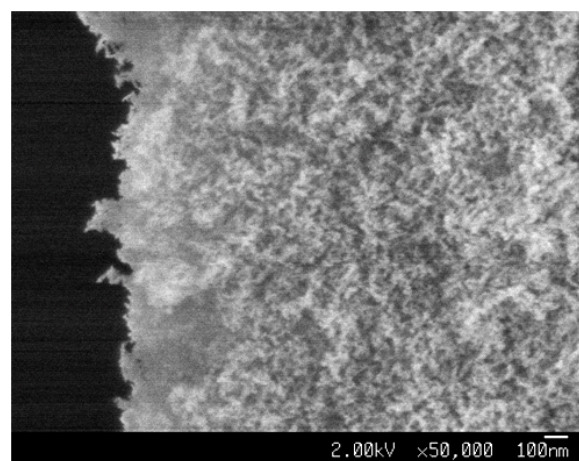


Рис. 4. Фотография образца нитевидного силикатного аэрогеля, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии.

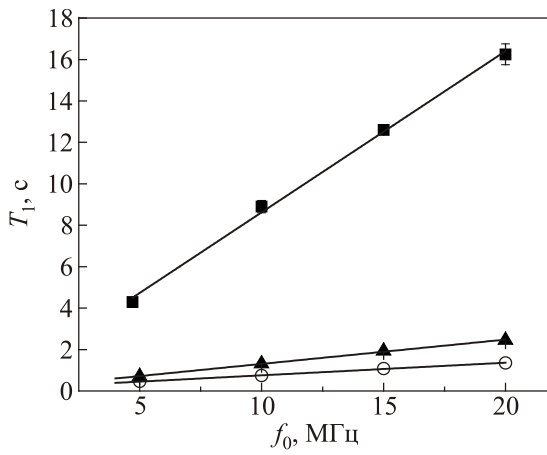


Рис. 5. Частотная зависимость  $T_1$  ядер  $^3\text{He}$  в нитевидном аэрогеле: адсорбированный  $^3\text{He}$  (○), адсорбированный и газообразный  $^3\text{He}$  (33 мбар) (▲), адсорбированный и жидкий  $^3\text{He}$  (■),  $T = 1,5$  К.

В результате измерений было обнаружено, что время релаксации  $T_1$  линейно зависит от ларморовской частоты ЯМР  $^3\text{He}$  (рис. 5).

В отсутствие парамагнитных примесей единственным энергетическим резервуаром, способным принять энергию системы ядерных спинов атомов адсорбированного слоя  $^3\text{He}$  в процессе магнитной релаксации, является резервуар движений (обусловленных квантовым обменом или тепловыми флуктуациями) твердотельной пленки  $^3\text{He}$ . Качественно наблюдаемая линейная частотная зависимость  $T_1$  в адсорбированном слое  $^3\text{He}$  при температуре 1,5 К (рис. 5) может быть объяснена механизмом релаксации  $^3\text{He}$  в двумерной пленке, предложенным в работе [4] и основанным на предположении о двумерном спин-диффузионном движении в адсорбированном слое с характеристической частотой этого движения  $\omega_c$ . При подходящем выборе корреляционной функции расчет в рамках данной теории дает линейную зависимость  $T_1 \sim \omega$  в ограниченном диапазоне частот  $0,3 < \omega/\omega_c < 3$ . Если предположить существование целого спектра характеристических частот, то линейный диапазон может быть существенно расширен.

Измерения времени  $T_1$  ядер  $^3\text{He}$  при наличии газообразной и жидкой фазы в ячейке в зависимости от общего количества конденсированных атомов  $^3\text{He}$  (рис. 6) показали, что времена магнитной релаксации прямо пропорциональны соответствующим временам релаксации в адсорбированном слое и соотношению общего числа спинов к числу спинов в адсорбированном слое, т.е.

$$T_1 = T_{1S} \cdot N_0 / N_S, \quad (1)$$

где  $T_1$ ,  $T_{1S}$  — времена восстановления продольной намагниченности,  $N_0$ ,  $N_S$  — число спинов во всей системе и в адсорбированном слое соответственно.

Следует отметить, что никакого влияния фазового перехода газ–жидкость по мере конденсации  $^3\text{He}$  в

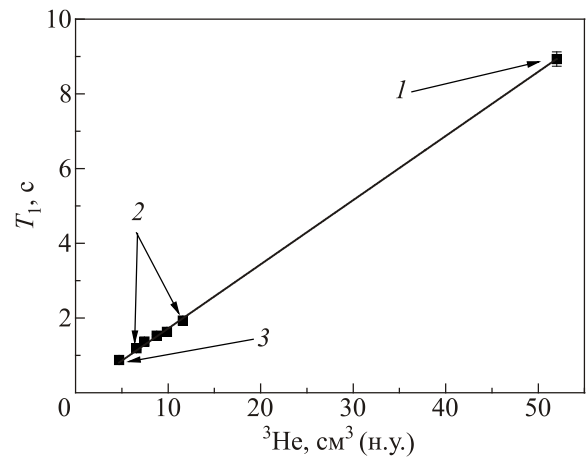


Рис. 6. Зависимость времени  $T_1$  от количества  $^3\text{He}$  в нитевидном аэрогеле,  $f_0 = 10$  МГц.

ячейку на характер поведения магнитной релаксации  $^3\text{He}$  не наблюдалось.

В результате анализа полученных экспериментальных данных показано, что собственные механизмы релаксации в жидкой и газовой фазах намного слабее механизма релаксации через поверхностный слой.

### $^3\text{He}$ в порах глин

Выше было показано, что фундаментальную роль в релаксации жидкого или газообразного  $^3\text{He}$  в порах субстратов играет поверхностная релаксация. Однако в случае реальных образцов, например геологических, требуются дополнительные доказательства. С этой целью были выполнены эксперименты по исследованию ЯМР  $^3\text{He}$  в порах образцов глин [9–11]. Одной из основных задач было определение объемной пористости глин, поскольку данная задача не является тривиальной для существующих методов.

В качестве исследуемого образца была выбрана глина из Ашлачинского месторождения Республики Татарстан (рис. 7).

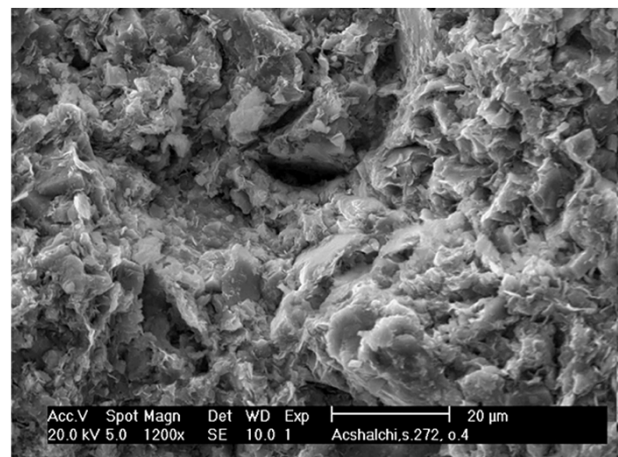


Рис. 7. Изображение образца глины, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips XL30 ESEM.

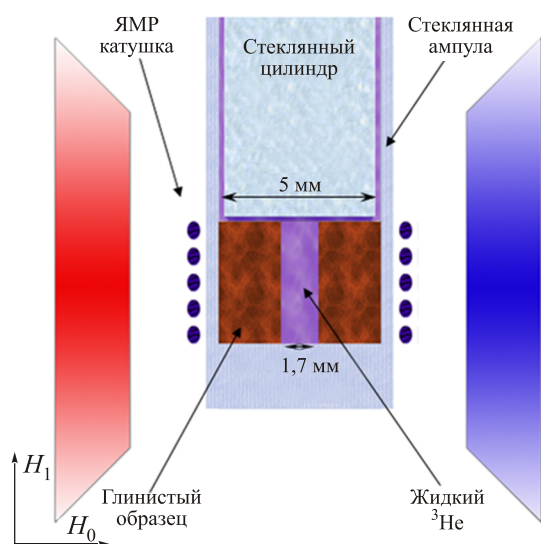


Рис. 8. Геометрия ЯМР эксперимента.

Из глинистой породы перпендикулярно плоскостям наслоения был вырезан цилиндр диаметром 5 мм и высотой 4 мм, в нем была высверлена калибровочная полость диаметром 1,7 мм. После этого образец помещался в стеклянную ампулу и пайкой герметично соединялся с вакуумным постом  $^3\text{He}$ . На поверхность стеклянной ампулы наматывалась ЯМР катушка. После откачки ампулы крионасосом в течение 24 ч до давления  $10^{-3}$  мм рт. ст. образец охлаждался до 1,5 К и в ампулу конденсировался жидкий  $^3\text{He}$  (рис. 8). Сигнал ЯМР регистрировался импульсным ЯМР спектрометром лабораторного изготовления на частоте 12 МГц в магнитном поле 370 мТл.

Одной из поставленных задач было определение интегральной пористости образцов глин. Высверленное в образце отверстие диаметром 1,7 мм служило для количественной оценки доли ЯМР сигнала от ядер жидкого  $^3\text{He}$ , находящегося в порах образца. Разделение сигналов от образца и реперного объема не представлялось сложным, поскольку ЯМР параметры жидкого  $^3\text{He}$  ввиду ограниченности геометрии должны были *априори* существенно отличаться от ЯМР параметров объемного жидкого  $^3\text{He}$ . Доля реперного объема составляла 13% объема образца.

Действительно, как видно на рис. 9, сигнал ЯМР жидкого  $^3\text{He}$  в порах глинистого образца кардинально отличается от сигнала объемного  $^3\text{He}$ .

В спектре ЯМР присутствуют две линии с ширинами 3 и 71 кГц. Узкая линия в спектре соответствует сигналу ЯМР от объемного жидкого  $^3\text{He}$ , широкая линия — сигналу ЯМР от ядер жидкого  $^3\text{He}$ , заключенного в порах образца. Аппроксимация сигналов линиями лоренцевой формы дает хорошее согласие с экспериментом. Соотношение интенсивностей (интегралов) двух сигналов близко к 1:1. На вставке рис. 9 представлен сигнал спинового эха и видно, что отношение

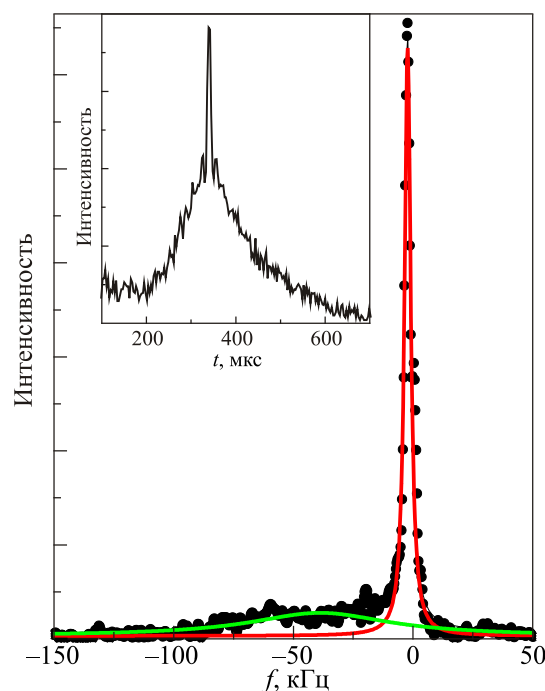


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Спектр ЯМР  $^3\text{He}$  в глинистом образце. Температура 1,5 К, частота 12 МГц. Узкая линия в спектре соответствует сигналу ЯМР от объемного жидкого  $^3\text{He}$  (калибровочная полость), широкая линия — сигнал ЯМР от ядер жидкого  $^3\text{He}$ , заключенного в порах образца. На вставке — сигнал спинового эха.

между амплитудами сигналов от ядер жидкого  $^3\text{He}$  в порах образца и реперного объема примерно равно 1.

Разделение сигналов ЯМР наблюдается и в эволюции продольной намагниченности ядер жидкого  $^3\text{He}$  (рис. 10). Отношение весовых коэффициентов  $A/B$  также близко к 1.

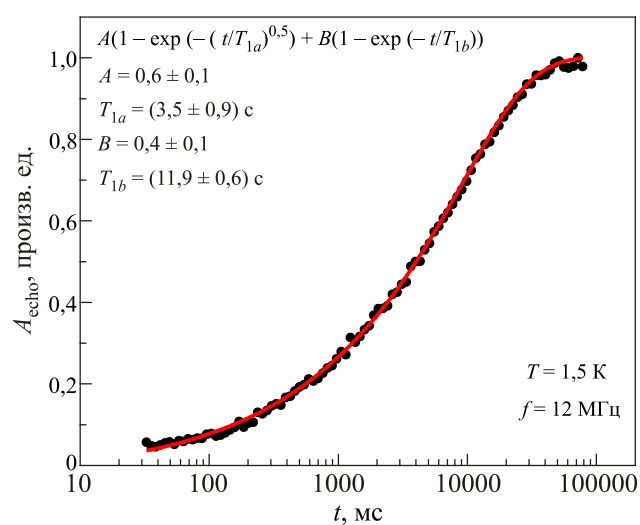


Рис. 10. Восстановление продольной намагниченности ядер жидкого  $^3\text{He}$ . Температура 1,5 К, частота 12 МГц, методика — «насыщение–восстановление».

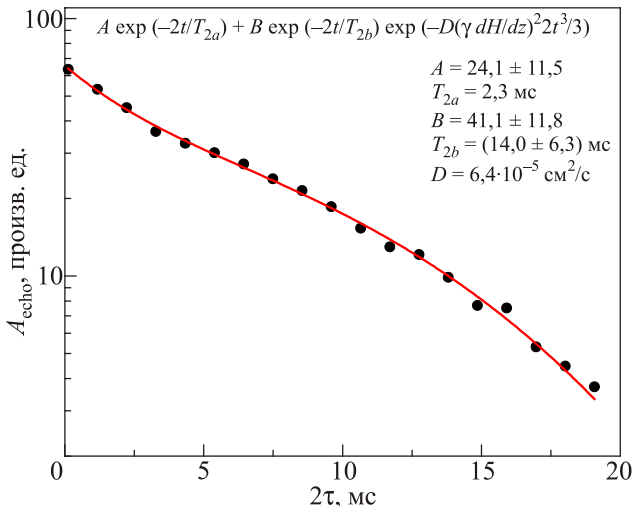


Рис. 11. Спад поперечной намагниченности ядер жидкого  $^3\text{He}$  в образце глины. Температура 1,5 К, частота 12 МГц.

Поведение спада поперечной намагниченности  $^3\text{He}$  также свидетельствует о двух процессах (рис. 11). Быстрый спад относится к процессу релаксации жидкого  $^3\text{He}$  в порах образца. Второй процесс — релаксация жидкого  $^3\text{He}$  в калибровочной полости.

Принимая во внимание геометрические размеры образца, была оценена интегральная пористость образца. Как указано выше, соотношение объема образца к объему калибровочной полости составляет 13%. Из обработки спектра ЯМР, анализа восстановления продольной намагниченности и спада поперечной намагниченности жидкого  $^3\text{He}$  было получено соотношение между сигналами от жидкого  $^3\text{He}$ , заключенного в калибровочной полости, и от жидкого  $^3\text{He}$ , находящегося в порах образца, близкое к 1. Соответственно, пористость образца составляет 13%.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 10, свидетельствуют о возможном наличии распределения по временам релаксации  $^3\text{He}$  в порах образца, что, в свою очередь, может говорить о наличии распределения по размерам пор.

Следует отметить, что при отсутствии *априорных* данных о геометрии образца, экспериментальную кривую восстановления продольной намагниченности (рис. 10) можно с довольно высокой степенью точности аппроксимировать обычной одноэкспоненциальной функцией с некоторой свободной степенью  $n$  (рис. 12).

Следовательно, классическая обработка экспериментальных данных с помощью аппроксимации кривой восстановления продольной намагниченности одноэкспоненциальной функцией со свободной степенью  $n$  не дает информации о геометрии образца. Обратное преобразование Лапласа позволяет получить информацию о распределении времен релаксации и восстановить потерянную на рис. 12 информацию.

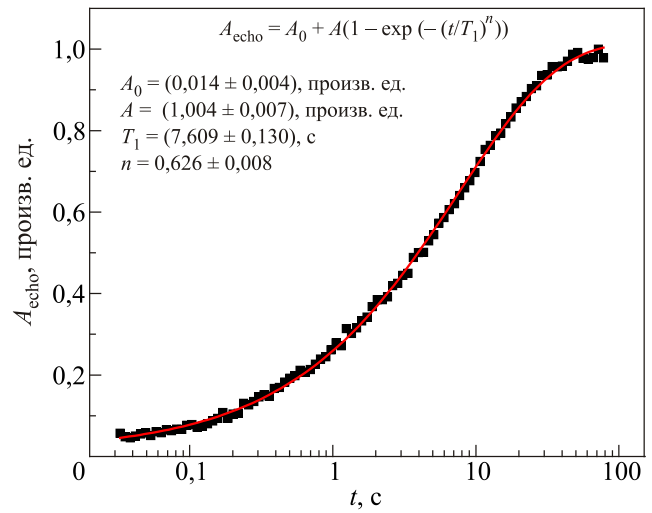


Рис. 12. Восстановление продольной намагниченности ядер жидкого  $^3\text{He}$ . Температура 1,5 К, частота 12 МГц, методика — «насыщение–восстановление».

На рис. 13 представлен результат обратного преобразования Лапласа экспериментальных данных, приведенных на рис. 10 и 12.

Данные на рис. 13 указывают на наличие двух сортов ядер  $^3\text{He}$ , и можно сделать вывод о том, что узкая линия в распределении по временам релаксации соответствует вкладу жидкого  $^3\text{He}$ , находящегося в калибровочной полости. Широкая линия в распределении с более короткими временами  $T_1$  соответствует жидкому  $^3\text{He}$ , находящемуся в порах образца глины.

Применив к полученному распределению по временам релаксации приближение «медленной» диффузии и калибровочную кривую (рис. 1), можно получить распределение пор по размерам в образце (рис. 14). Заведомо ясно, что полученное распределение соответствует действительности только в том случае, если во всем объеме образца и во всех порах выполняется

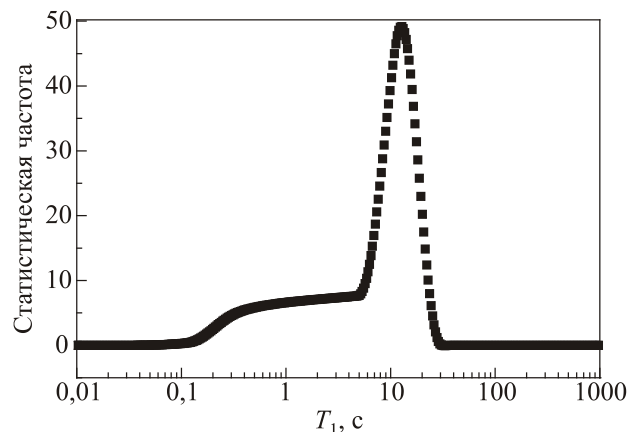


Рис. 13. Распределение по временам релаксации жидкого  $^3\text{He}$  в глине, полученное с помощью обратного преобразования Лапласа экспериментальной кривой восстановления продольной намагниченности.

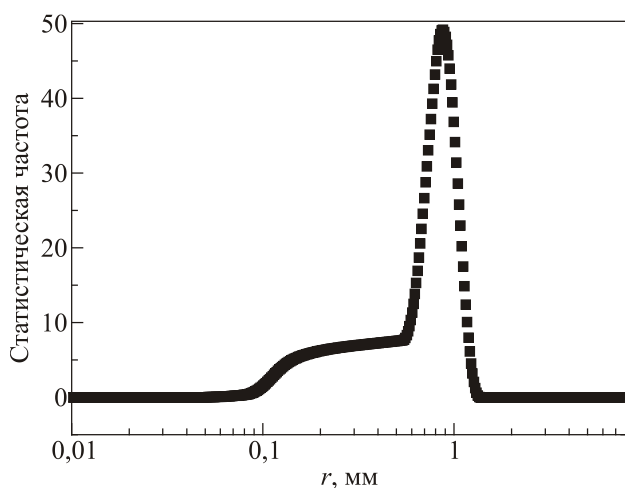


Рис. 14. Распределение пор по размерам, полученное в приближении «медленной» диффузии.

условие «медленной» диффузии. Но *априори*, для столь сложного геологического образца этого нельзя утверждать.

### $^3\text{He}$ в контакте с наночастицами $\text{PrF}_3$

Выше были показаны случаи применимости приближения «медленной» и «быстрой» диффузии и важность поверхностной релаксации в процессах релаксации жидкого и газообразного  $^3\text{He}$  в пористых субстратах. Однако в уникальных объектах могут существовать дополнительные механизмы релаксации, которые также будут чувствительны к размерам пор образца. Так, была детально исследована спиновая кинетика  $^3\text{He}$  в контакте с синтезированными наноразмерными порошками ван-флековского  $\text{PrF}_3$  при температуре 1,5 К [12,13]. В результате были определены механизмы ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$  и обнаружена корреляция параметров ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$  с размерами частиц образцов.

В частности, методами ЯМР исследована спиновая кинетика адсорбированного и жидкого  $^3\text{He}$  при температуре 1,5 К в контакте с наноразмерными кристаллическими порошками  $\text{PrF}_3$  с размером частиц  $(21 \pm 9)$  нм (образец №1) и  $(31 \pm 10)$  нм (образец №2). Фотографии частиц, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 F/SP субнанометрового разрешения, представлены на рис. 15.

В работе [12] детально изучалась спиновая кинетика  $^3\text{He}$  в контакте с образцом №2. Была предложена модель релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$ , согласно которой релаксация  $^3\text{He}$  одновременно осуществляется за счет двух каналов. Первый — релаксация намагниченности ядер свободного  $^3\text{He}$  (жидкого и газообразного), которая осуществляется через адсорбированный слой  $^3\text{He}$ . Второй (высокополевой) канал релаксации  $^3\text{He}$  объяснялся движением  $^3\text{He}$  в квазипериодическом магнитном поле, обусловленном анизотропией намагниченности отдельных частиц образца ван-флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$ . Полученные экспериментальные зависимости скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  аппроксимировались формулой:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\alpha}{B_0} + \beta \cdot B_0, \quad (2)$$

где первое слагаемое отвечает за канал релаксации через адсорбированный слой, а второе — за канал релаксации за счет движения в неоднородном магнитном поле.

На рис. 16 представлены экспериментальные данные скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системах « $\text{PrF}_3$ –адсорбированный  $^3\text{He}$ » и « $\text{PrF}_3$ –жидкий  $^3\text{He}$ » в зависимости от магнитного поля для образцов №1 и №2 при температуре 1,5 К. При детальном рассмотрении экспериментальных данных зависимости скорости релаксации продольной

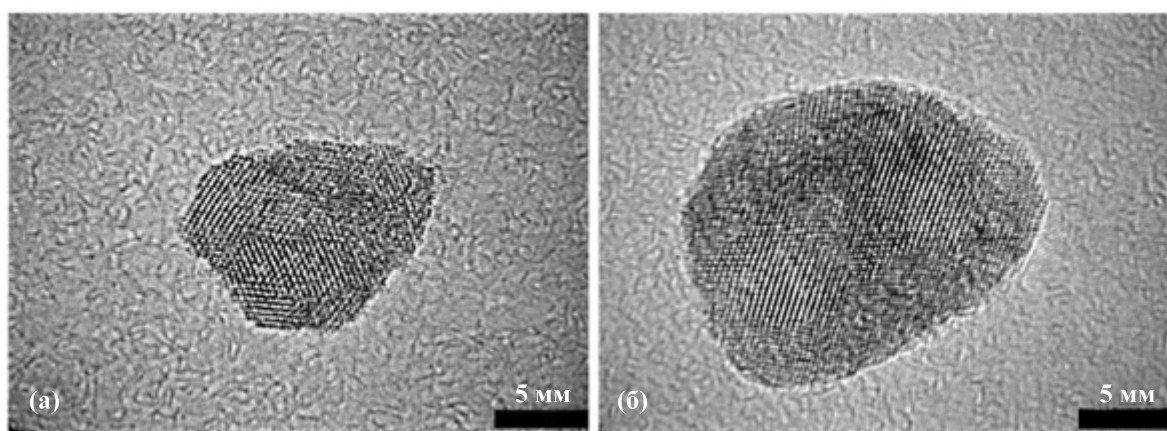


Рис. 15. Фотографии наночастиц  $\text{PrF}_3$ , полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, образец №1 (а), образец №2 (б).

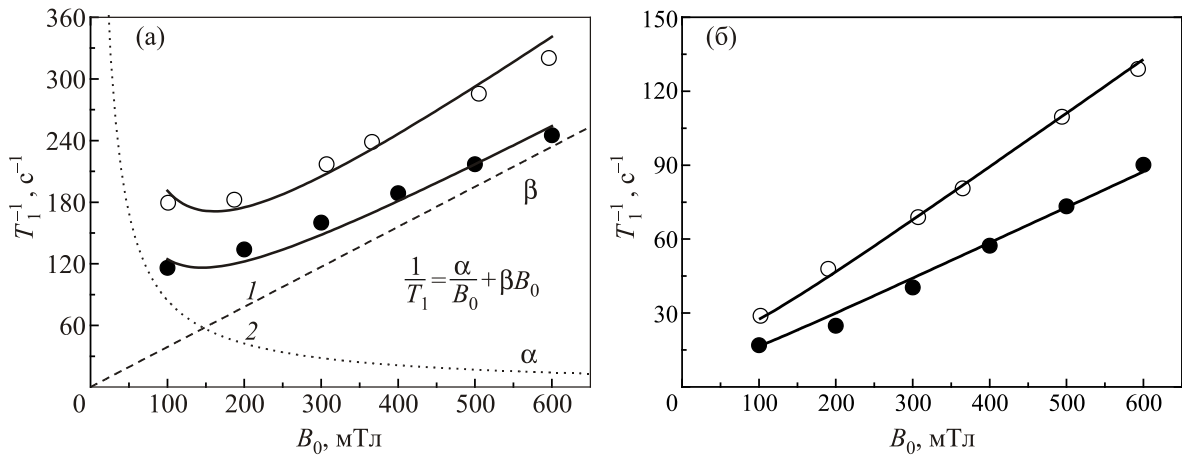


Рис. 16. Зависимость скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системах «PrF<sub>3</sub>–адсорбированный  $^3\text{He}$ » (а) и «PrF<sub>3</sub>–жидкий  $^3\text{He}$ » (б) от магнитного поля для образцов №1 (○) и №2 (●) при температуре 1,5 К. Сплошные линии — аппроксимация экспериментальных данных формулой (2). Линии 1 и 2 — разложение экспериментальных данных для образца №2 по механизмам релаксации.

намагниченности ядер  $^3\text{He}$  от магнитного поля в системе «PrF<sub>3</sub>–жидкий  $^3\text{He}$ » для образцов №1 и №2 (на рис. 16(б)) явно видно, что вклад в релаксацию за счет движения молекул  $^3\text{He}$  в периодически изменяющемся магнитном поле, обусловленном анизотропией намагниченности отдельных частиц образца, является доминирующим и угол наклона экспериментальных зависимостей отличается приблизительно в 1,5 раза.

Принимая во внимание, что размер частиц образца №1 в полтора раза меньше, чем размер частиц образца №2, можно сделать вывод о наличии корреляции скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  с размерами частиц образцов ван-флековского па-

рамагнетика PrF<sub>3</sub> для высокополевого канала релаксации.

Высокополевым механизмом релаксации  $^3\text{He}$  в контакте с наноразмерными образцами PrF<sub>3</sub> за счет классического диффузионного движения молекул  $^3\text{He}$  в квазипериодическом магнитном поле может быть проиллюстрирован следующей моделью (рис. 17).

Исследуемое соединение является ван-флековским парамагнетиком, который имеет анизотропию тензора эффективного гиромагнитного отношения ядра ван-флековского иона Pr<sup>3+</sup> (компоненты тензора:  $\gamma_x/2\pi = 33,22$  МГц/Тл,  $\gamma_y/2\pi = 32,42$  МГц/Тл,  $\gamma_z/2\pi = 100,35$  МГц/Тл). При этом размер частиц составляет

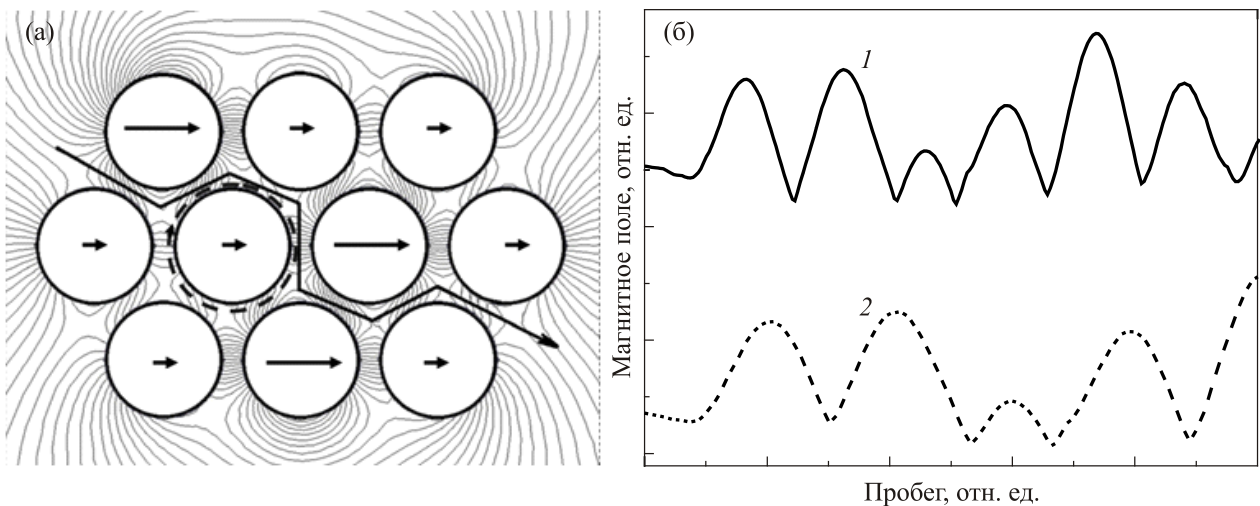


Рис. 17. Результаты компьютерных расчетов в программе FEMM упрощенной двумерной модели классического диффузионного движения молекул  $^3\text{He}$  в пространстве между частицами наноразмерного неориентированного порошка PrF<sub>3</sub> (1) и по поверхности частицы в адсорбированном слое (2). Стрелками показаны локальные магнитные моменты каждой частицы неориентированного ван-флековского образца, находящегося во внешнем магнитном поле. Расчеты магнитных полей в пространстве между частицами представлены силовыми линиями (а). Флуктуации магнитного поля при движении в пространстве между частицами для образцов №1 и №2 (б).



десятки нанометров и образцы неориентированы во внешнем магнитном поле. Таким образом, каждая частица образца, находящаяся в магнитном поле, создает локальный макроскопический магнитный момент, коллинеарный внешнему магнитному полю, и его величина зависит от ориентации наночастицы (тензора гиромагнитного отношения). Молекула  $^3\text{He}$ , быстро движущаяся в пространстве между частицами, испытывает флуктуации магнитного поля. За время эксперимента молекула  $^3\text{He}$  перемещается в пространстве между сотнями частиц. Частота флуктуаций магнитного поля связана с размером частиц и скоростью движения молекул  $^3\text{He}$  между частицами. Амплитуда флуктуаций магнитного поля увеличивается с возрастанием внешнего магнитного поля, соответственно, скорость релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  также будет расти. При переходе от образца №1 к образцу №2 размер частиц, как уже отмечалось выше, увеличивается в полтора раза. Это, в свою очередь, означает, что частота флуктуаций магнитного поля при движении молекулы  $^3\text{He}$  уменьшается в полтора раза, что приводит к пропорциональному замедлению скорости ядерной спин-решеточной релаксации.

На рис. 17 представлены результаты компьютерных расчетов упрощенной двумерной модели в программе FEMM (Finite Element Method Magnetics), где изображены наночастицы одинакового размера в гексагональной плотной упаковке. Стрелками показаны локальные магнитные моменты каждой частицы неориентированного ван-флековского образца, находящегося во внешнем магнитном поле. Были произведены расчеты магнитных полей в пространстве между частицами, которые представлены на рисунке силовыми линиями. Для двух траекторий движения молекулы  $^3\text{He}$  (в адсорбированном слое и в пространстве между частицами) были промоделированы флуктуации магнитного поля. Случай движения в пространстве между частицами для образцов №1 и №2 представлен на рис. 17(б). Видно, что по результатам расчетов частота флуктуаций магнитного поля отличается в 1,5 раза. Следует отметить, что для молекул  $^3\text{He}$ , движущихся в адсорбированном слое, результат такой же.

### Выводы

Результаты обобщения экспериментальных данных по спиновой кинетике  $^3\text{He}$  в пористых средах при температурах выше Ферми вырождения данной квантовой жидкости свидетельствуют о том, что предложенная методика исследования пористых сред методами ЯМР  $^3\text{He}$  дает качественную информацию о свойствах образцов.

Доминирующим каналом ядерной магнитной релаксации жидкого и газообразного  $^3\text{He}$  является, как правило, канал релаксации через поверхностный слой.

В приближении «медленной» диффузии при больших наблюдаемых временах продольной релаксации  $T_1$   $^3\text{He}$  результат применения обратного преобразования Лапласа достоверно описывает распределение пор по размерам.

Характер зависимости скорости продольной релаксации от магнитного поля и ларморовской частоты  $^3\text{He}$  оказывается решающим фактором, определяющим механизм поверхностной релаксации, который может свидетельствовать о магнитной «чистоте» поверхности пор исследуемого образца.

Величина сигнала ЯМР  $^3\text{He}$  в адсорбированном слое позволяет выполнять качественное измерение времени продольной релаксации, что, в свою очередь, позволяет оценить соотношение между общим числом спинов  $^3\text{He}$  и числом спинов в адсорбированном слое, а значит, оценить размер пор.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, гранта РФФИ №12-02-97048-р-поволжье и частично поддержана министерством образования и науки РФ (проект № 02.G25.31.0029).

1. П.Г. Черемской, *Методы исследования пористости твердых тел*, Энергоатомиздат, Москва (1985).
2. Т.Г. Плаченев, С.Д. Колосенцев, *Порометрия*, Химия, Ленинград (1988).
3. R.C. Richardson, *Physica B* **126**, 298 (1984).
4. B.P. Cowan, *J. Low Temp. Phys.* **50**, 135 (1983).
5. E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, V.V. Kuzmin, A.M. Sabitova, T.R. Safin, and M.S. Tagirov, *Magn. Reson. Solids* **15**, 1 (2013).
6. M.S. Tagirov, A.N. Yudin, G.V. Mamin, A.A. Rodionov, D.A. Tayurskii, A.V. Klochkov, R.L. Belford, P.J. Ceroke, and B.M. Odintsov, *J. Low Temp. Phys.* **148**, 815 (2007).
7. A.V. Klochkov, V.V. Kuzmin, K.R. Safiullin, M.S. Tagirov, D.A. Tayurskii, and N. Mulders, *JETP Lett.* **88**, 823 (2008).
8. A. Klochkov, V. Kuzmin, K. Safiullin, M. Tagirov, A. Yudin, and N. Mulders, *J. Phys.: Conf. Ser.* **150**, 032043 (2009).
9. R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, V.V. Kuzmin, K.R. Safiullin, M.S. Tagirov, and A.N. Yudin, *Magn. Reson. Solids* **11**, 33 (2009).
10. R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, V.V. Kuzmin, K.R. Safiullin, M.S. Tagirov, A.N. Yudin, V.G. Izotov, and L.M. Sitdikova, *Appl. Magn. Reson.* **38**, 271 (2010).
11. A.B. Клочков, К.Р. Сафиуллин, М.С. Тагиров, А.Н. Юдин, *Патент РФ 2422809*, *Бюллетень 18*, 27.06.11 (2011).
12. E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Egorov, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, A.S. Nizamutdinov, M.S. Tagirov, K. Kono, A. Nakao, and A.T. Gubaidullin, *J. Low Temp. Phys.* **162**, 645 (2011).

13. E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, A.M. Sabitova, T.R. Safin, K.R. Safiulin, and M.S. Tagirov, *JETP Lett.* **97**, 579 (2013).

### Magnetic resonance of $^3\text{He}$ nuclei in porous media

A.V. Klochkov and M.S. Tagirov

The data on  $^3\text{He}$  spin kinetics in porous media above the Fermi temperature of  $^3\text{He}$  are summarized. Presented results are obtained in Kazan Federal Uni-

versity in last ten years and are the base of developing method of helium porometry. Guidelines for investigation of samples with unknown pore sizes and superficial their properties are proposed.

PACS: 67.30.E– Normal phase of  $^3\text{He}$ ;  
67.30.er Magnetic properties, NMR;  
67.30.ht Restricted geometries;  
61.43.Gt Powders, porous materials.

Keywords: NMR, pore, porous media, helium,  $^3\text{He}$ .