

Размерный эффект в ядерной спин-решеточной релаксации и атомной подвижности для расплавленных частиц галлия

© С. Тен, Е.В. Чарная*, П. Седых*, Ю.А. Кумзеров**

Department of Physics, National Cheng Kung University, Tainan,
701 Taiwan

*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 30 апреля 2003 г.)

Методом ЯМР показано, что скорость спиновой релаксации для изотопов галлия в расплаве значительно ускоряется при уменьшении размеров частиц галлия. Для галлия, введенного в матрицу искусственного опала, доминирующий механизм релаксации меняется от магнитного дипольного на электрический квадрупольный. Оценено увеличение времени корреляции атомного движения в частицах галлия при уменьшении их размеров. Получено, что для галлия в опале время корреляции возрастает более чем на порядок величины. Показано, что изменение атомной подвижности становится заметным уже при размерах частиц галлия порядка $5 \mu\text{m}$,

Работа поддерживалась программой Интеграция (грант № А0147) и Госкомитетом по науке Тайваня (грант № 91-2112-М-006-017).

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям влияния размерных эффектов на различные физические свойства материалов, в том числе на атомную подвижность, релаксационные явления и текучесть жидкостей в условиях ограниченной геометрии [1]. Было показано, что для жидкостей в пористых матрицах могут претерпевать значительные изменения вращательная и трансляционная диффузия, кинетика нуклеации, процессы стеклообразования [2–5]. Эти изменения зависят в первую очередь от размера пор, определяющих размеры наночастиц в порах, а также от смачиваемости внутренней поверхности пористых матриц, от геометрии пор, от длины молекулярных цепей для полимеров и от других факторов. Поскольку хорошо известно, что ценная информация о динамике в конденсированных средах может быть получена методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР), этот метод широко применялся для изучения подвижности жидкостей, введенных в поры нанометрового диапазона [2,3,6,7]. При этом в основном использовалась методика измерения ядерной релаксации при приложении градиента магнитного поля. Тем не менее, исследования размерных эффектов в подвижности для расплавов металлов начались только в последнее время, несмотря на то, что недавно для ряда низкоплавких металлов, таких как галлий, ртуть и индий, было выявлено существенное влияние ограниченной геометрии на многие другие физические свойства, в частности, на кристаллическую структуру, сверхпроводящие свойства и фазовые переходы плавление–кристаллизация (см. [8–11] и ссылки там). В [12] было обнаружено замедление атомной подвижности в жидком галлии, введенном в нанометровые поры, проявляющееся в увеличении в несколько раз

скорости ядерной спиновой релаксации за счет усиления роли квадрупольного вклада. Проведенные в [12] исследования, однако, являются на настоящий момент единственными. Кроме того, в [12] исследовались только частицы галлия нанометрового диапазона, что не позволило выявить характерные размеры, при которых начинают проявляться размерные эффекты в атомной подвижности для расплава галлия. С другой стороны, в [13] на основании измерений квазиупругого рассеяния нейтронов сообщалось об уменьшении коэффициента атомной диффузии для тонких пленок жидкого галлия на частицах алюминия до величины, меньшей $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (по сравнению с $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ в объемном расплаве), что делало невозможным его точное определение. Такие данные позволяют предположить, что размерные эффекты на атомную подвижность в жидком галлии начинают сказываться для размеров частиц, значительно превышающих сто нанометров.

Целью настоящей работы является исследование методом ЯМР времен корреляции атомного движения в жидком галлии для изолированных частиц размером порядка 50 и $5 \mu\text{m}$ и для частиц, введенных в поры искусственного опала.

1. Эксперимент

Исследования проводились на трех образцах галлия, отличающихся размером частиц. Первый образец представлял собой мелкие частицы размером порядка $50 \mu\text{m}$, полученные механическим измельчением твердого галлия и завернутые в вату. Второй образец представлял собой капли галлия на волокнах ваты размером около $5 \mu\text{m}$. При этом частицы галлия можно рассмат-

ривать как свободные. В качестве третьего образца был взят искусственный опал, состоящий из плотно упакованных силикатных шаров диаметром 250 nm. Из геометрических соображений, подкреплённых данными электронной микроскопии, в таких опалах имеются поры с характерными размерами порядка 100 и 50 nm. Галлий вводился в поры опала под давлением в жидком состоянии. Фактор заполнения пор галлием составлял около 20% от общего размера пор.

Измерения проводились на импульсном спектрометре ЯМР Avance400 фирмы Bruker. Галлий имеет два изотопа, ^{69}Ga и ^{71}Ga , со слегка отличающейся распространённостью. Оба изотопа имеют спин $3/2$ и различные гиромагнитные отношения γ_n и квадрупольные моменты Q ($Q = 0.168$ и 0.106 barn, а $\gamma_n = 6.44 \cdot 10^{-7}$ и $8.18 \cdot 10^{-7}$ rad \cdot T $^{-1}\cdot$ s $^{-1}$ для ^{69}Ga и ^{71}Ga , соответственно). Это позволяет разделять магнитный и электрический квадрупольный вклады в ядерную спиновую релаксацию. Резонансная частота равнялась 122 МГц для ^{71}Ga и 96 МГц для ^{69}Ga .

Температура плавления объемного галлия равна 303 К, однако галлий легко переохлаждается ниже комнатной температуры, так что все измерения для жидкого галлия проводились при комнатной температуре (294 К), как и в [12]. Отметим также, что для малых частиц в пористых матрицах температура плавления значительно понижается по сравнению с объемным галлием [10,11],

Для измерения скорости спин-решеточной релаксации обоих изотопов в исследуемых образцах использовалась методика восстановления сигнала ядерной намагниченности после инвертирующего 180° импульса. Дополнительно измерялась линия ЯМР по сигналу прецессии после 90° импульса.

2. Результаты и обсуждение

Временные зависимости восстановления ядерной спиновой намагниченности после инвертирующего 180° импульса для обоих изотопов галлия в исследуемых образцах представлены на рис. 1. Форма линии ЯМР показана на рис. 2. Рассчитанные ширины линий ЯМР сведены в табл. 1. Как видно из рис. 1, для частиц галлия размером 50 и $5\ \mu\text{m}$ (образцы 1 и 2) сигналы ЯМР восстанавливаются быстрее для изотопа ^{71}Ga , обладающего ббльшим гиромагнитным отношением и меньшим квадрупольным моментом, тогда как для галлия в опале быстрее восстанавливается сигнал ЯМР для изотопа ^{69}Ga с ббльшим квадрупольным моментом. Этот результат указывает на то, что с понижением размера частиц галлия меняется характер доминирующего механизма спин-решеточной релаксации с магнитного дипольного на электрический квадрупольный в соответствии с данными, полученными в [12].

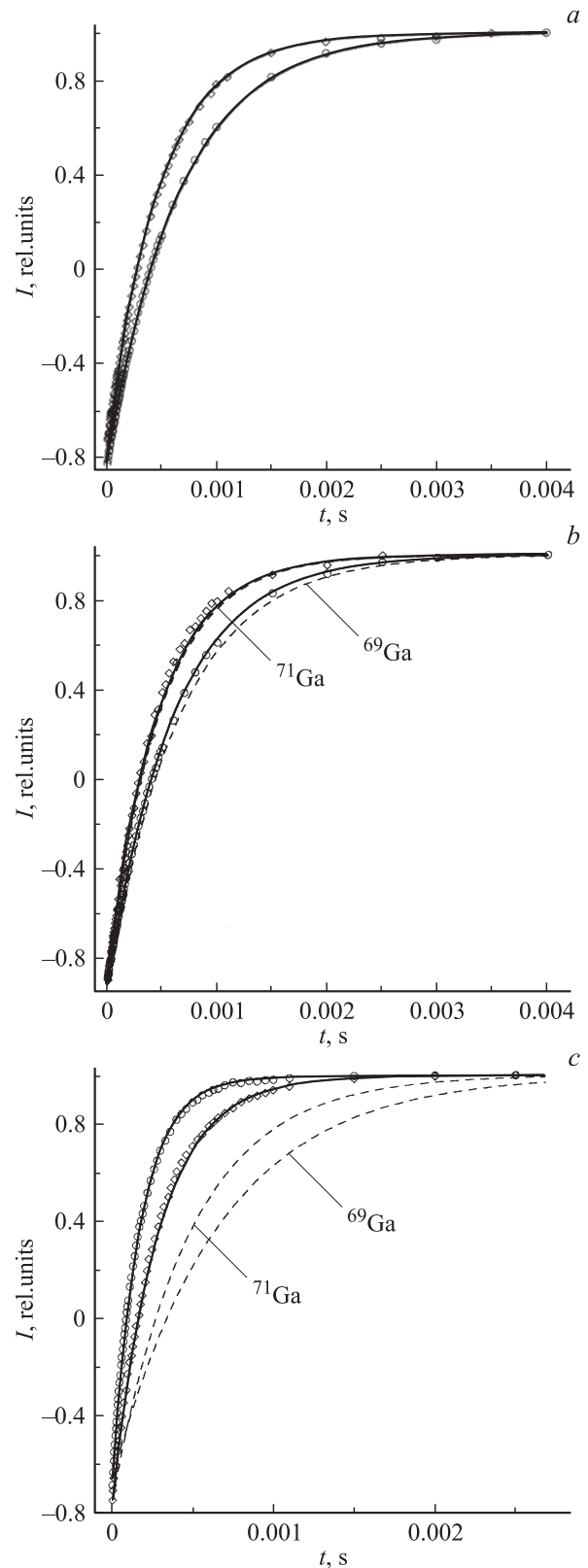


Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЯМР I изотопов ^{71}Ga (ромбы) и ^{69}Ga (кружки) после инвертирующего 180° импульса от времени t для образца 1 (a), 2 (b) и 3 (c). Сплошные линии — расчет по формуле (2) с τ_c , приведенными в табл. 2, штриховые линии — расчет по формуле (2) с временем корреляции для образца 1.

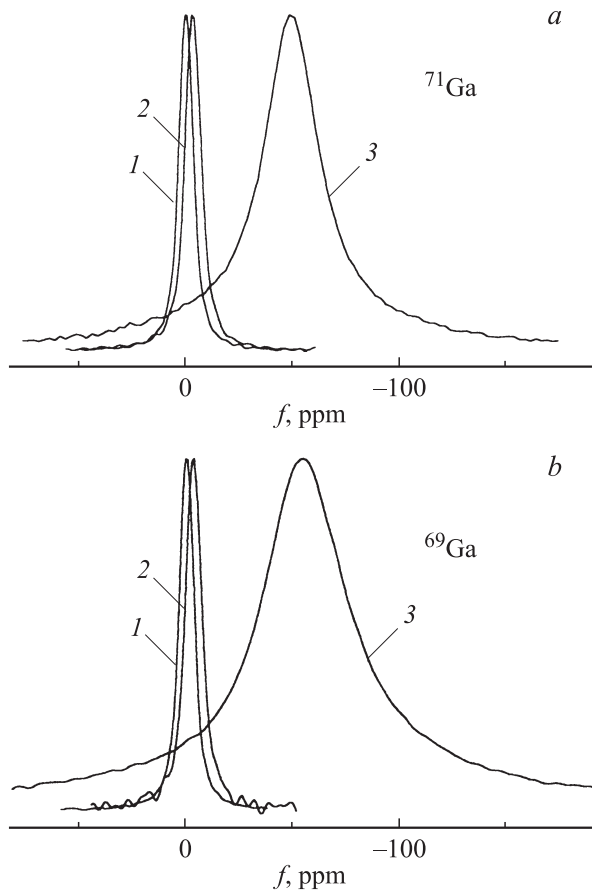


Рис. 2. Форма линии ЯМР для изотопов ^{71}Ga (а) и ^{69}Ga (б) в исследованных образцах. Номера образцов указаны цифрами.

Как известно, в жидком объемном галлии ядерная спиновая релаксация идет за счет двух конкурирующих механизмов: магнитного, обусловленного взаимодействием ядерных магнитных моментов с электронами проводимости, и квадрупольного, обусловленного взаимодействием ядерных квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающих при тепловом движении атомов в расплаве [14,15]. Высокая атомная подвижность в объемном жидком галлии приводит к тому, что квадрупольный вклад в релаксацию мал, и доминирующим является взаимодействие с электронами проводимости. В работе [12] было показано, что в результате значительного замедления атомной подвижности для расплавленных наночастиц галлия в пористых матрицах спектральная плотность функции корреляции градиентов электрических полей на ларморовской частоте возрастает, что приводит к существенному ускорению квадрупольной релаксации. Следует предположить, что быстрая спин-решеточная релаксация для галлия в порах опала также объясняется возрастанием скорости квадрупольной релаксации в результате замедления атомной диффузии. С этим согласуется значительное уширение резонансных линий для галлия в опале, большее для изотопа ^{69}Ga , указывающее

на ускорение поперечной спиновой релаксации за счет возрастания квадрупольного вклада. Однако, результаты, представленные на рис. 1, 2 и в табл. 1, демонстрируют некоторое ускорение продольной релаксации и уширение резонансных линий и для образца 2 в сравнении с образцом 1, что говорит об изменениях в скорости атомной диффузии при уменьшении размеров частиц галлия до $5\ \mu\text{m}$.

Для количественной интерпретации изменения скорости спиновой релаксации в жидком галлии в зависимости от размера частиц рассмотрим выражение для восстановления сигнала ядерной намагниченности при квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер со спином $3/2$ [16]

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - b \left[\frac{4}{5} \exp \left(-2 \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 J_{-22}(2\omega_0)t \right) + \frac{1}{5} \exp \left(2 \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 J_{-11}(\omega_0)t \right) \right]. \quad (1)$$

Здесь $M(t)$ и M_0 — зависящая от времени t и равновесная намагниченности соответственно, $1-b$ — относительная намагниченность непосредственно после действия инвертирующего импульса, e — заряд электрона, ω_0 — ларморовская частота, $J_{-ii}(\omega)$ — спектральные плотности функции корреляции градиентов электрических полей на ядре. В случае быстрого атомного движения, когда выполняется приближение сильного сужения резонансных линий, показатели экспонент в выражении (1) сводятся к $-C\tau_c t$ [17], где C — константа, пропорциональная Q^2 , а τ_c — время корреляции. При этом процесс восстановления намагниченности описывается одной экспонентой, а произведение $C\tau_c$ имеет смысл обратного времени квадрупольной спин-решеточной релаксации T_{1Q}^{-1} . В соответствии со скоростью атомной диффузии в объемных жидких металлах время корреляции τ_c должно иметь порядок величины $10^{-12}\ \text{s}$ [17].

В общем случае (в частности, для вязких жидкостей) релаксация, согласно (1), не носит простого экспоненциального характера. Для упрощения рассмотрения общего случая предположим, что корреляционную функцию в (1) можно представить в виде $\exp(-t/\tau_c)$. Тогда показатели экспонент в выражении (1) сводятся к $-C\tau_c t / (1 + k^2 \omega_0^2 \tau_c^2)$, где $k = 1, 2$. При этом процесс релаксации галлия в целом с учетом магнитной релаксации за счет взаимодействия с электронами проводимости, характеризуемой временем T_{1m} , может быть описан

Таблица 1. Ширины линии ЯМР на полувысоте δ для изотопов галлия в исследованных образцах

Ширина линии ЯМР	Образец 1	Образец 2	Образец 3
$\delta(\text{ppm}), ^{71}\text{Ga}$	8.2 ± 0.1	9.2 ± 0.2	32.0 ± 0.5
$\delta(\text{ppm}), ^{69}\text{Ga}$	8.2 ± 0.1	9.0 ± 0.2	50.0 ± 0.5

следующим выражением:

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - b \left[\frac{4}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2}\right) + \frac{1}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + \omega_0^2\tau_c^2}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{T_{1m}}\right). \quad (2)$$

Как следует из выражения (2), на скорость квадрупольной релаксации могут влиять изменения фактора C и времени корреляции. Корреляции флуктуаций градиентов электрических полей на нулевой частоте, определяющие величину C , зависят от структуры расплава [17]. Экспериментальные исследования структуры различных жидкостей в пористых матрицах показали, что она не изменяется по крайней мере вплоть до размеров пор порядка 4 nm [1]. Это согласуется с рентгеновскими дифрактограммами расплавленного галлия в нанопористых матрицах [11]. Таким образом, представляется маловероятным, чтобы фактор C мог возрасти настолько, чтобы объяснить смену характера продольной релаксации и уширения резонансных линий с магнитного на квадрупольный для расплава галлия в опале. Поэтому, следуя [12], можно предположить, что изменения скорости квадрупольного вклада в спин-решеточную релаксацию связаны преимущественно с изменением времени τ_c корреляции атомного движения.

С другой стороны, время T_{1m} магнитной релаксации, обусловленной взаимодействием с электронами проводимости, связано со сдвигом Найта резонансной линии соотношением Корринги: $T_{1m}TK_s^2 = \text{const}/(\gamma_n K)$, где T — температура, K_s — сдвиг Найта, K — множитель, учитывающий корреляционные эффекты и обмен в системе электронов проводимости. Поскольку, как следует из рис. 2, сдвиг Найта для исследованных образцов отличается незначительно (для опала на величину порядка 1% и для частиц размером 5 μm на величину порядка 0.1% относительно сигнала ЯМР в образце 1), следует предположить, что и время магнитной релаксации слабо зависит от размера наночастиц галлия, и этой зависимостью можно пренебречь.

Исходя из предположения, что продольная релаксация описывается выражением (2) и от размеров частиц галлия зависит только время корреляции τ_c , мы рассчитали кривые восстановления ядерной намагниченности для обоих изотопов галлия в трех исследованных образцах, используя в качестве подгоночных параметров время магнитной релаксации и фактор C для изотопа ^{71}Ga , T_{1m}^{71} и C_{71} , и времена корреляции τ_{c1} , τ_{c2} и τ_{c3} . При этом время магнитной релаксации и величина C для изотопа ^{69}Ga определялись, исходя из соотношений для гиромангнитных отношений и квадрупольных моментов: $T_{1m}^{69} = T_{1m}^{71}(\gamma_n^{71})^2/(\gamma_n^{69})^2$ и $C_{69} = C_{71}Q_{69}^2/Q_{71}^2$. Кроме того, учитывая большие размеры частиц галлия в образце 1, предполагалось, что время τ_{c1} должно иметь порядок 10^{-12} s, как для объемного галлия. Результаты расчетов представлены на рис. 1 для набора параметров,

Таблица 2. Времена корреляции атомного движения τ_c , время магнитной релаксации T_{1m} и фактор C для двух изотопов галлия в исследованных образцах

Номер образца	τ_c , 10^{-12} s	T_{1m}^{71} , 10^{-6} s	T_{1m}^{69} , 10^{-6} s	C_{71} , 10^{12} s $^{-2}$	C_{69} , 10^{12} s $^{-2}$
1	9.2				
2	14	505	815	10.55	30.50
3	150				

приведенных в табл. 2. Как видно из табл. 2, времена корреляции атомного движения в расплаве галлия для частиц размером 5 μm и в опале значительно изменяются по сравнению с временем корреляции в частицах размером 50 μm . Для опала время корреляции увеличивается более, чем на порядок величины, чему соответствует существенное замедление атомной подвижности. Для частиц размером порядка 5 μm время корреляции увеличивается только приблизительно в 1.5 раза, однако и такое изменение свидетельствует о заметном изменении скорости диффузии. Таким образом, размерные эффекты в атомной подвижности в расплаве галлия начинают проявляться уже при размере частиц галлия около 5 μm .

Следует отметить, что величины T_{1m} , а также произведение $C\tau_{c1}$, имеющее смысл обратного времени квадрупольной релаксации в пределе сильного сужения линии ЯМР, для обоих изотопов определяются по кривым восстановления однозначно. Полученные значения в целом согласуются с данными, приведенными в работах [14,15] для объемного галлия. Однако, при нахождении самих значений C и времен корреляции имеется некоторая неоднозначность, обусловленная, по всей видимости, использованным приближением о виде корреляционной функции. На рис. 1 и в табл. 2 приведены значения, в наибольшей степени согласующиеся с экспериментальными данными. Подчеркнем, что неоднозначность в определении времен корреляций сказывается только на самих величинах, но не отражается на соотношении времен корреляций для разных образцов и, таким образом, не изменяет основной вывод работы о замедлении атомной подвижности при уменьшении размеров расплавленных частиц галлия.

Таким образом, в настоящей работе измерены скорость продольной спиновой релаксации и форма линии ЯМР для двух изотопов галлия в расплавленных частицах галлия различного размера. Показано, что для галлия, введенного в поры искусственного опала, время корреляции атомного движения, характеризующего атомную подвижность, возрастает более чем на порядок величины. При этом доминирующий механизм спиновой релаксации изменяется с магнитного, обусловленного взаимодействием ядерных дипольных моментов с электронами проводимости, на квадрупольный, реализующийся за счет динамических градиентов электрических полей на ядрах, индуцированных тепловым движением.

Для частиц галлия размером около $5 \mu\text{m}$ доминирующим механизмом ядерной спиновой релаксации остается магнитный, но квадрупольный вклад увеличивается за счет возрастания времени корреляции примерно в 1.5 раза. Такой результат означает, что замедление атомной подвижности в расплавленных частицах галлия становится заметным при понижении размеров до $5 \mu\text{m}$.

Список литературы

- [1] Dynamics in Small Confining Systems / Ed. by J.M. Drake, G.S. Grest, J. Klafter, R. Kopelman. MRS, Warrendale, Pennsylvania (1999).
- [2] S. Granic. Science **253**, 1374 (1991).
- [3] S. Stapf, R. Kimmich, R.-O. Seitter. Phys. Rev. Lett. **75**, 2855 (1995).
- [4] S.H. Anastasiadis, K. Karatasos, G. Vlachos, E. Manias, E.P. Giannelis. Phys. Rev. Lett. **84**, 915 (2000).
- [5] H.K. Christenson. J. Phys.: Condens. Matter **13**, R95 (2001).
- [6] J.-P. Korb, L. Malier, F. Cros, Shu Xu, J. Jonas. Phys. Rev. Lett. **77**, 2312 (1996).
- [7] M. Weber, A. Klemm, R. Kimmich. Phys. Rev. Lett. **86**, 4302 (2001).
- [8] K.M. Unruh, T.E. Huber, C.A. Huber. Phys. Rev. B **48**, 9021 (1993).
- [9] C. Tien, C.S. Wur, K.J. Lin, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **61**, 14 833 (2000).
- [10] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, C.S. Wur, Yu.A. Kumzerov. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 10 259 (1999).
- [11] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, Yu.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **58**, 11 089 (1998).
- [12] E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, Yu.A. Kumzerov. Phys. Rev. Lett. **88**, 097 602 (2002).
- [13] H. Konrad, C. Karmonik, J. Weissmüller, H. Gleiter, R. Birringer, R. Hempelmann. Physica B **234–236**, 173 (1997).
- [14] A.L. Kerlin, W.G. Clark. Phys. Rev. B **12**, 3533 (1975).
- [15] J.M. Titman. Physics Reports **33**, 1 (1977).
- [16] P.S. Hubbard. J. Chem. Phys. **53**, 985 (1970).
- [17] J. Bosse, D. Quitmann, C. Wetzel. Phys. Rev. A **28**, 2459 (1983).