

Влияние сверхтекучести на конденсацию примесей в жидком гелии

Е.Б. Гордон

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

E-mail: gordon.eb@gmail.com

Статья поступила в редакцию 5 июля 2012 г.

Проанализированы все существенные проявления влияния сверхтекучести He II на процессы конденсации взвешенных в нем примесей. Особое внимание уделено обнаруженному в последние годы явлению катализа коалесценции примесей, введенных в сверхтекучий гелий, возбуждаемыми в нем квантованными вихрями. Наличие вихрей не только во много раз ускоряет конденсацию любых введенных в гелий веществ, но приводит к образованию совершенно нового продукта — длинных и тонких нанонитей. Выявлена роль локальных перегревов, сопровождающих коалесценцию частиц внутри сверхтекучего гелия, в формировании морфологии и структуры примесь-гелиевых конденсатов, в том числе молекулярных кристаллов, содержащих стабилизированные активные атомы.

Проаналізовано усі істотні прояви впливу надплинності He II на процеси конденсації зважених в ньому домішків. Особливу увагу приділено виявленому в останні роки явищу каталізу коалесценції домішок, які введено в надплинний гелій, збуджуваними в ньому квантованими вихорами. Наявність вихорів не лише у багато разів прискорює конденсацію будь-яких введених в гелій речовин, але призводить до утворення абсолютно нового продукту — довгих і тонких нанониток. Виявлено роль локальних перегрівань, які супроводжують коалесценцію частинок усередині надплинного гелію, у формуванні морфології і структури домішка-гелієвих конденсатів, у тому числі молекулярних кристалів, що містять стабілізовані активні атоми.

PACS: 67.25.dk Вихри и турбулентность;

67.90.+z Другие вопросы в области квантовых жидкостей и твердых тел.

Ключевые слова: примесь-гелиевые конденсаты, сверхтекучесть и квантованные вихри.

1. Введение

В литературе уже имеется несколько обзорных статей, посвященных проблеме введения примесей в сверхтекучий гелий [1–4]. Появление данной работы связано с тем, что в самое последнее время появились новые методики и был получен ряд результатов, требующих значительных изменений в принятых представлениях.

Идея о том, что уменьшением температуры можно сколь угодно сильно замедлить химические реакции периодически посещала исследователей, мечтающих о супервзрывчатке, содержащей большие концентрации стабилизированных при низкой температуре активных атомов. Мечтали они и о чудо-топливе для ракет — здесь стабилизированные атомы водорода вследствие своей малой массы были вне конкуренции. Первая волна экспериментальных работ, возникшая в 50-х годах прошлого столетия, была инициирована блестящими работами группы Бройда [5]. Последняя по вре-

мени началась совсем недавно и щедро подпитывается различными фондами. Наверняка, в данном номере журнала также найдется место для работ, развиваемых в этом направлении.

Научный отдел в Институте химической физики, в который я поступил на работу в 1968 г., назывался Отдел свободных и конденсированных радикалов и ионов и был создан как раз для развития работ по созданию энергоемких систем на основе стабилизированных при низкой температуре атомов, свободных радикалов и ионов. Активные частицы рождались в твердой холодной матрице при ее радиационно-химическом облучении или образовывались в газовом разряде, а потом намораживались на холодную подложку. По своей постановке эти эксперименты были близки к экспериментам Бройда, но за атомами и свободными радикалами стали наблюдать с помощью чувствительного и информативного метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который был полностью адекватен

поставленной задаче. Особое внимание, конечно, уделяли атомам водорода, для которых к тому же была предсказана возможность существования уникального метастабильного состояния — металлического водорода.

2. Конденсация газовой струи в сверхтекучем гелии

Моя аспирантская работа была посвящена использованию для исследования химических реакций лазера на пучке атомов водорода, и вследствие этого возникла идея, нельзя ли этот пучок использовать как источник атомов, но направить его не на холодную поверхность, а в глубь жидкого гелия. Чтобы пучок доходил до поверхности жидкости, нужно было существенно снизить давление паров гелия над его поверхностью, а жидкий гелий как раз и являлся единственным веществом, которое при охлаждении откачкой паров всегда остается жидким. Мой сосед по дому — Леонид Павлович Межов-Деглин, тогда молодой, но уже считавшийся авторитетом в области низких температур, сотрудник Института физики твердого тела поддержал эту идею. Более того, он заметил, что в этом случае жидкий гелий перейдет в сверхтекучее состояние, поэтому будет очень эффективно отводить тепло от места его выделения. Идея оказалась заманчивой, поскольку при введении внутрь жидкости область, в которой происходит взаимодействие частиц, гораздо больше, чем объем поверхностного слоя в случае твердой подложки, и вместо плохо проводящей тепло твердой матрицы, уже намерзшей на холодную поверхность хладопровода, можно приготовить «суп» из атомов в изотермической жидкости. После некоторой проработки мы явились за советом к А.И. Шальникову, который, к нашему удивлению, не проявил особенного энтузиазма и посоветовал использовать обычный подход намораживания на холодную подложку. Тем не менее мы, используя систему откачки и разрядный источник водородного лазера, а также предоставленную Межовым-Деглиным пару стеклянных дьюаров и высокоточный манометр, за несколько недель собрали экспериментальную установку. Помимо нас в ее создании принимали участие инженер С.И. Брусов и выпускник МФТИ О.Ф. Пугачев, для которого эта работа стала аспирантской темой. Помимо личного участия в экспериментах Леонид Павлович оказывал нам в это время неоценимую помощь в освоении техники и физики низких температур. Установка заработала в 1973 г. [6,7], и уже в первых экспериментах стало понятно, что нам просто повезло — пессимизм непревзойденного специалиста в области низких температур А.И. Шальникова был вполне оправдан.

Суть проблемы состояла в следующем [1]. Для охлаждения одного атома от 300 К до нескольких кельвин требуется отвести от него энергию около 450 К, в то время как каждый испаряющийся из жидкости атом

гелия уносит с собой максимум 7 К. Другими словами, если охлаждение гелия осуществляется откачкой его паров, противоток испаряющегося гелия должен более чем в 60 раз превышать поток теплого газа, направленный к жидкости. Поэтому для того, чтобы обеспечить стационарный газовый поток к поверхности жидкого гелия, необходимо пространственно отделить его от противотока испаряющегося гелия. В нашем случае малое отверстие в конце разрядной трубки, обеспечивающее высокую начальную скорость газа, послужило формирователем узкой струи, интенсивность потока внутри которой в определенных условиях могла быть выше интенсивности противотока испаряющегося гелия. При этом газовая струя упиралась в находящуюся в нескольких сантиметрах от отверстия поверхность сверхтекучего гелия, образуя в нем довольно глубокую лунку. Образование столь хорошо организованного потока при весьма высоких плотностях газа было объяснено газодинамическими особенностями распространения «теплого» разреженного газа в холодном и плотном гелии. В данной методике время транспорта газа к поверхности жидкого гелия составляло несколько миллисекунд. Это позволяло, предварительно воздействуя на газовую смесь высокочастотным электрическим разрядом, довести до поверхности жидкого гелия и стабилизировать в нем энергоемкие лабильные продукты, такие как атомы, свободные радикалы и метастабильно возбужденные частицы. С другой стороны, наличие этих продуктов позволило подключить количественные средства исследования, такие как ЭПР, оптическая спектроскопия, термометрия и т.д. В течение многих лет этот метод использовался в нашей лаборатории в ИХФ РАН (с 1987 г. в ИНЭПХФ РАН), затем он был воспроизведен за границей уехавшими туда сотрудниками лаборатории В.В. Хмеленко в Корнельском университете США (1999) и Е.А. Поповым в Университете г. Ювескола, Финляндия (2003).

Можно повысить механический импульс струи за счет периодической подачи в криостат коротких импульсов содержащего исследуемые частицы теплого газа высокого давления — в этом случае необходимый для достижения стационарных условий противоток испаряющегося гелия реализуется в периоды отсутствия струи. Впервые эта методика была использована А. Апкарьяном [8], мы с Ю. Окудой использовали ее в наших совместных экспериментах [9]; с ее помощью можно доставлять атомы и молекулы внутрь не только сверхтекучего, но и нормального жидкого гелия.

Метод введения стационарной струи в жидкий гелий был модифицирован за счет физического разделения потока теплого газа в жидкость и противотока испаряющегося гелия [10]. В этом случае кювета, в которой происходит конденсация гелиевой струи, отделена от основной гелиевой ванны тонкой медной стенкой. Откачка паров осуществляется только из ге-

ливой ванны, а температура жидкости в ячейке за счет теплопроводности стенок поддерживается равной температуре жидкого гелия в ванне с точностью 0,01 К даже во время процесса конденсации примеси. В этой методике восходящий поток в кювете отсутствовал вообще и вся струя захватывалась жидким гелием. Кроме того, замкнутый цикл по гелию, используемому при конденсации, позволял работу со специально очищенным гелием и даже с ^3He . Во всем остальном условия конденсации были такими же, как и в методиках с открытым по отношению к гелию циклом.

Введение гелиевого пучка, содержащего примесь атомов водорода, дейтерия и азота, в сверхтекучий гелий привело к существенному увеличению концентрации стабилизированных внутри жидкости атомов, но не было до конца ясно, какую роль здесь играет, собственно, сверхтекучесть He II. Единственным экспериментальным указанием на влияние сверхтекучести был наблюдаемый при больших концентрациях атомов азота взрыв стабилизированного внутри жидкого гелия осадка в λ -точке при переходе гелия из сверхтекучего в нормальное состояние [6]. Этот эффект был объяснен тепловым взрывом энергоемкого образца, а затем была проанализирована общая проблема тепловой устойчивости низкотемпературных систем, содержащих стабилизированные реакционно-способные атомы и свободные радикалы [11]. Тепловой взрыв возникает в образце конечных размеров в том случае, когда тепло, выделяющееся в реакции спонтанной рекомбинации, не успевает рассеиваться, распространяясь по образцу до его поверхности и далее в термостат. Исчезновение сверхтекучести, обеспечивающей быстрый отвод тепла с поверхности зерен, вызывает перегрев и далее тепловой взрыв зерна. Как следовало из [11], тепловые неустойчивости — тепловой и тепло-волновой взрывы — ограничивают возможные концентрации энергоемких частиц, стабилизированных в структурных ловушках, самым драматическим образом и практически ставят крест на идее создания низкотемпературной супервзрывчатки.

3. Строение и морфология конденсатов, полученных при введении газовой струи в сверхтекучий гелий

Самым неясным вопросом оставался вопрос о том, какова структура продукта конденсации атомов и молекул в сверхтекучем гелии. Не было никаких сомнений в том, что подход диффузионно-контролируемых процессов, развитый П. Дебаем для объяснения особенностей роста коллоидных частиц в жидкости [12], должен быть справедливым для коалесценции частиц в бесструктурном из-за квантово-механической делокализации жидком гелии. Поэтому считалось, что продуктом конденсации должны быть частицы близкой к

сферической формы, внутренняя структура которых, из-за отсутствия в сверхтеплопроводящем сверхтекучем гелии локальных перегревов при слипании, должна была быть близкой к аморфной или даже фрактальной. Согласно кинетическому уравнению,

$$\frac{dn}{dt} = -k_D n^2; \quad k_D = 4\pi DR,$$

где D — коэффициент диффузии частиц в жидкости, а R — эффективный радиус их взаимодействия, характерное время процесса коагуляции быстро падает с увеличением размера кластеров-продуктов и для содержащих 1000 атомов кластеров оно в 1000 раз выше, чем для слипания атомов. Это обстоятельство способствует образованию при коалесценции мелких крупинок. Размеры этих крупинок точно неизвестны, но проведенные на синхротроне исследования ширины линий в спектрах рентгеновской дифракции позволили оценить эти размеры как 3 нм [14]. Надо, конечно, учитывать, что ширина пиков определяется, вообще говоря, длиной когерентности, которая для дефектных структур существенно меньше размера зерен. Исходя из общих соображений морфология конденсата представлялась рыхлой структурой, состоящей из стохастически слипшихся сферических зерен [2,13]. В спектрах рентгеновской дифракции помимо размера зерен имеется и информация об их внутренней структуре, а также о количестве и характере искажений кристаллической решетки. В рамках модельных представлений из анализа спектров рентгеновской дифракции были сделаны выводы о реализации в конденсате наиболее низкотемпературной кристаллической фазы с сильно дефектной решеткой [14], для неоновых нанокластеров в ней даже были найдены элементы модной в то время симметрии пятого порядка [15].

Необходимо сказать, что первые исследователи не использовали формирователей потока и сосуд с газом, содержащим примесь, просто соединялся с откаченным до нескольких миллибар жидкогелиевым криостатом [16]. В этих условиях стационарный поток отсутствует; за счет теплопроводности в газе устанавливается некий профиль температур, а коагуляция примеси начинается в тех местах, где температура близка к ее точке росы. К похожей постановке эксперимента обратились Л.П. Межов-Деглин с сотрудниками в 1999 г. [17]. При подобной постановке эксперимента анализ происходящих процессов провести достаточно просто. До некоторого критического размера образующиеся при коагуляции вблизи точки росы кластеры примесных молекул не «чувствуют» силу тяжести, но затем они приобретают преимущественное направление движения вниз в область более низких температур. Этот размер, который может быть оценен на основании Больцмановского распределения в гравитационном поле Земли, составляет около 30 нм [1]. Поскольку и после

достижения критического размера оседание кластеров является достаточно медленным, они успевают смерзнуться в чешуйки задолго до попадания в область действительно низких температур, поэтому структура конденсата не сильно зависит от того, в жидкий азот или в жидкий гелий происходит конденсация. Естественно, что в этом случае из-за медленности транспорта в область гелиевых температур концентрации стабилизированных атомов и свободных радикалов заметно ниже, чем в методе введения активных частиц в сверхтекучий гелий в виде струи.

Но и в этой методике концентрация стабилизированных атомов оказывалась, хотя и высокой по сравнению с другими постановками экспериментов, но существенно ниже их содержания в газовой струе. Наибольшая разница имела место для атомов водорода, и это явилось стимулом для изучения туннельных реакций обмена между атомом и молекулой водорода. В это время благодаря работам В.И. Гольданского [18] были развиты представления о низкотемпературном пределе скорости химических реакций, который отождествлялся с существованием туннельного протекания химических реакций. Такое отождествление было не бесспорным, поскольку, с одной стороны, протекание реакции при низких температурах может быть связано не только с туннелированием, но и с локальными эффектами, в частности с образованием трещин [19]. С другой стороны, для реакций, в которых энергетический барьер на пути реакции имеет пологие «крылья», скорость туннельных реакций в широком температурном диапазоне может сильно зависеть от температуры, как это было предсказано для модельной реакции $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. Такие реакции действительно были нами обнаружены по преимущественному протеканию в водородно-дейтериевом конденсате обменных атомно-молекулярных реакций, в которых образовывалась более изотопно-тяжелая молекула водорода и, соответственно, более легкий атом [20]. Одновременно подобные же доказательства были получены в работе группы Т. Миязаки [21]. В том же году появилась работа [22], в которой также сообщалось о наблюдении туннельной реакции обмена между атомом и молекулой водорода. Для проблемы стабилизации атомов водорода в матрице молекулярного водорода туннельная реакция представляет собой дополнительный к квантовой диффузии [21] механизм перемещения атомов по матрице, обеспечивающий их встречу друг с другом, сопровождающуюся взаимной рекомбинацией. Существование этого канала гибели дает объяснение низкой по сравнению с более тяжелыми атомами относительной концентрации атомов водорода. Однако и для атомов азота концентрация стабилизированных в сверхтекучем гелии атомов была меньше ожидаемой. К тому же наблюдалось значительное различие между измеренными методом ЭПР локальной и средней концентрациями атомов N, сви-

детельствующее о том, что даже при использовании струевой методики кластеризация атомов и молекул начинается в газовой фазе задолго до их попадания в жидкий гелий [7].

Предполагаемое строение конденсата в сверхтекучем гелии как нанометровых крупинок, окруженных слоем отвердевшего гелия [23], позволило предложить простой способ оценки их размера, справедливый, по крайней мере, для обладающих высокой подвижностью атомов водорода [24]. В химически инертных средах единственным механизмом гибели стабилизированных атомов является их парная рекомбинация при диффузионном движении внутри кластера. Переход атома из одного изолированного гелиевой оболочкой кластера в соседний происходит гораздо медленнее. Это означает, что через некоторое время в кластерах, где первоначально содержалось нечетное число атомов, они исчезнут, но в кластерах, где исходно содержалось нечетное число атомов, надолго останется по одному атому. В этом случае концентрация кластеров N_{cl} связана с концентрацией атомов n_a простым соотношением

$$N_{cl} = 2n_a.$$

Если полагать диаметр кластеров равным 3 нм [15], то предельная относительная концентрация стабилизированных на продолжительное время атомов n_a/n_m , где n_m — концентрация молекул, должна быть близкой к $n_a/n_m = 0,1\%$. Эта величина удивительно близка к экспериментально измеренным относительным концентрациям стабилизированных в сверхтекучем гелии атомов водорода. Даже если экспериментаторы стартовали со смесей, содержащих практически нацело диссоциированный водород, в свежестабилизированном конденсате, образующемся за десятки секунд, атомов H было уже около 0,1% [24], а дальнейшая их рекомбинация имела характерные времена порядка 10^4 с [25]. Для атомов азота и диффузия, и туннельные реакции гораздо медленнее, чем для атомов водорода, поэтому их выгорание до одного атома на кластер должно осуществляться при больших температурах.

Так или иначе, такое поведение может явиться, кроме того, основой специфического метода низкотемпературного синтеза: многие интересные реакции атомов H, N и O при низких температурах идут весьма медленно, так что в гомогенной среде атомы скорее рекомбинируют друг с другом, чем вступают с этими молекулами в реакцию. В системе, состоящей из изолированных кластеров нанометрового размера, можно добиться эффективного использования атомов при приличном выходе продукта около 10^{-4} моль на моль «растворителя».

4. Введение примесных частиц в холодные гелиевые капли

Основным направлением исследований, выполненных с применением изящного метода захвата примесных частиц в малые холодные (0,4 К) капли гелия, была низкотемпературная спектроскопия атомов и молекул. Действительно, легко можно было добиться условий, когда в каплю попадала только одна молекула, а чувствительность метода «выжигания» (depletion) была достаточна для регистрации факта поглощения изолированной гелием молекулой кванта света заданной длины волны. Помимо спектров высокого разрешения, авторов [2] интересовало возможное проявление явления сверхтекучести на наноразмерах. Наблюдаемое ими изменение вращательной постоянной в спектрах введенных в холодные капли молекул, имеющее место для «сверхтекучих» капель ^4He и отсутствующее для еще более холодных, но не могущих быть сверхтекучими капель легкого изотопа ^3He , было интерпретировано ими как имеющее квантово-механическую природу проявление сверхтекучести в молекулярной спектроскопии.

В каплю можно захватывать и заданное количество атомов или молекул, и тем самым осуществлять их конденсацию в сверхтекучем гелии. Теоретически было предсказано некоторое влияние сверхтекучести на скорость конденсации частиц в He II, но речь шла о сверхтекучести как таковой, поскольку в малых гелиевых каплях, в отличие от охлажденного до $T < T_\lambda$ жидкого гелия, образование стационарных вихрей невозможно [26].

5. Влияние вихрей на процесс коагуляции примесей в сверхтекучем гелии

Уже довольно давно было установлено, что любые примеси в сверхтекучем гелии, как более легкие, чем гелий, так и более тяжелые, заряженные частицы и нейтральные, имеют некоторое небольшое сродство к квантованным вихрям. Энергия связи между атомом или малой молекулой и вихрем составляет 3–10 К. При типичных для экспериментов со сверхтекучим ^4He температур $T = 1,5$ К это дает лишь небольшое увеличение концентрации взвешенных частиц внутри вихря. По-видимому, по этой причине до наших работ о возможном влиянии вихрей на процесс конденсации примесей в He II исследователи не задумывались. Поворотным пунктом можно считать появление работы [27], в которой было обнаружено, что введенные в жидкий гелий микронные пылинки водорода выстраиваются вдоль квантованных вихрей. Авторы [27] не принимали во внимание процесс коагуляции частиц, он был вреден для их цели визуализации квантованных вихрей в He II, но, судя по всему, после перехода жидкого гелия в нормальное состояние цепочки пылинок рассыпались. Однако из статьи [27] можно было сделать вы-

вод о том, что микронные частицы гораздо сильнее, чем атомы и молекулы, связаны с вихрями. В связи с этим мы [9] задались целью экспериментально исследовать, как себя поведут молекулы и очень малые кластеры водорода, если их с помощью мощной импульсной струи ввести в объем жидкого гелия. Оказалось, что, когда жидкость находилась в нормальном состоянии, то продуктами конденсации являлись исключительно круглые крупинки водорода, но если жидкий гелий был переведен в сверхтекучее состояние, то продуктами конденсации были исключительно длинные нити твердого водорода, ведущие себя подобно квантованным вихрям. Эти нити были достаточно прочны и сохранялись при переходе жидкого гелия в нормальное состояние, доказывая тем самым, что они представляют собой не цепочки отдельных частиц, захваченных и удерживаемых в сердцевине квантованного вихря, а цельную нить, изготовленную из твердого водорода.

Анализ полученных в [9] результатов позволил обосновать совершенно новый механизм быстрой конденсации любых примесей в сверхтекучем гелии, суть которого состоит в катализе процесса коагуляции квантованными вихрями, играющими роль своеобразных центров конденсации [28]. Действительно, любая посторонняя частица имеет положительное сродство к сердцевине квантованного вихря. Находясь в вихре, частицы двигаются вдоль его оси и, значит, навстречу друг другу, что делает частоту их столкновений гораздо выше, чем в объеме жидкости, где направления взаимных скоростей случайны. Удивительной особенностью квантованного вихря является его практическая одномерность: радиус сердцевины составляет меньше 1 \AA , в то время как длина — многие сантиметры. Поэтому слипание частиц происходит преимущественно в направлении оси вихря, и образующиеся в результате его продолговатые кластеры ориентируются вдоль этой оси. Из общефизических соображений энергия сродства продолговатого кластера к вихрю должна быть пропорциональна его длине. Тогда по мере роста кластера увеличивается время его жизни внутри вихря и, значит, возрастает концентрация кластеров в вихре. Концентрирование примеси внутри вихря прогрессивно увеличивает скорость ее конденсации, и при достаточной концентрации квантованных вихрей процесс конденсации в вихрях становится основным, а главным продуктом конденсации будут длинные тонкие нити. Следует особо подчеркнуть, что ввиду короткодействия потенциала взаимодействия квантованного вихря с частицей, которая пропорциональна $\ln(r/a)$, где $a = 0,7 \text{ \AA}$, не существует сколь-нибудь заметного притяжения между ними, можно просто считать, что вихри выметают от пыли объем сверхтекучей жидкости.

Дальнейшее развитие этих работ было связано с исследованиями конденсации атомов металлов, вводимых в объем He II посредством лазерной абляции по-

груженых в жидкость металлических мишеней. Эти экспериментальные работы были начаты одновременно в Швейцарии в группе проф. А. Вайса (Университет Фрайбурга) и в ИПХФ РАН (Россия, Черноголовка). Уже первые эксперименты [29,30] показали, что для всех исследованных металлов в сверхтекучем гелии с высокой эффективностью образуются пучки длинных нанопроволок. Как было предсказано в [28], эти пучки вместе с вихрями, в которых они вырастают, присоединяются к введенным в область конденсации иглам-электродам. Сразу после своего образования уже в сверхтекучем гелии они демонстрируют металлическую электропроводность, что говорит о том, что составляющие проволоку нанокластеры соединены между собой металлическими связями. Помимо нанопроволок в седиментах обнаруживаются и сферические частицы, часть из которых встроена в нанопроволоки. Изучение строения этих сфер показало [21], что они имеют монокристаллическое строение, правильную форму и атомно-гладкую поверхность. Указанные особенности свидетельствуют о том, что образование металлических нанобъектов в жидком сверхтекучем гелии происходит через расплавленное состояние.

В отличие от молекул и малых кластеров, слипающихся друг с другом в вихрях, частицы микронного размера, по-видимому, взаимно отталкиваются внутри вихря [31,32]. Экспериментальным подтверждением этой концепции может служить поведение микронных частиц молекулярного водорода, взвешенных в сверхтекучем гелии [33]. Они захватывались вихрями и, не слипаясь, стабилизировались на равных расстояниях друг от друга. Эксперименты, проведенные с металлами, представляют собой еще более сильное свидетельство в пользу приведенного выше утверждения. В оптический микроскоп видно, что непосредственно под металлической мишенью, вблизи которой плотность испаренных в жидкий гелий частиц металла наибольшая, осажденные на поверхность покровного стекла сферические кластеры имеют приблизительно один и тот же размер и явно расположены эквидистантно вдоль некоторых плавных кривых.

Следует подчеркнуть, что специфический механизм коагуляции примесей в сверхтекучем гелии, приводящий к громадному ускорению процесса и навязыванию продукту конденсации нитевидной формы, основан исключительно на строении квантованных вихрей и их способности стабилизировать в своей сердцевине любые примесные частицы. Одного этого обстоятельства уже достаточно для возникновения больших эффектов. В принципе, и обычные вихри должны влиять на скорость конденсации частиц в жидкости. Естественно, что чем меньше температура жидкости, тем более сильно должен быть выражен эффект. Температура нормального жидкого гелия почти такая же, как у сверхтекучего; поэтому было целесообразно провести

эти эксперименты в нормальном жидком гелии. Оказалось, что при абляции в нормальной жидкости действительно наблюдается образование коротких металлических нитей нанометровой толщины. Но они имеют не плавное, а зигзагообразное строение, и эффективность их образования при одинаковых условиях абляции почти на два порядка ниже.

Подтверждением тому факту, что именно существование квантованных вихрей определяет процесс конденсации атомов и малых кластеров в сверхтекучем гелии, служит совсем недавняя работа [34] по конденсации атомов серебра в сравнительно больших каплях сверхтекучего гелия (^4He , $T = 0,4$ К). Изучение с помощью электронного микроскопа образованных внутри капель и затем осажденных на подложке кластеров серебра показало, что, начиная с размеров капель около 300 нм, для которых образование вихрей уже считается возможным, кластеры серебра вместо сферической формы приобретают вид длинных нитей. Коагуляция в вихрях не может никак влиять на процесс обычной, диффузионно-контролируемой коагуляции, приводящей, естественно, к образованию сферических частиц. Поэтому скачкообразная смена строения продуктов коагуляции с шарообразной на нитеобразную при появлении (одного!) вихря показывает, что, как и было предсказано в [28], скорость коагуляции в вихрях намного выше, чем в объеме жидкого гелия.

6. Локальные перегревы при конденсации примесей в сверхтекучем гелии

Вплоть до самого последнего времени все вторичные процессы в сверхтекучем гелии, включая процессы коагуляции взвешенных в нем примесей, считались строго изотермическими. Основанием этому суждению являлась уникально высокая теплопроводность He II, реализуемая волнами второго звука. При этом упускалось из виду, что эта высокая теплопроводность существует лишь для потоков тепла, меньших нескольких Вт/см² [35]. Для того чтобы представить себе, какие потоки тепла реализуются при конденсации малых кластеров и при рекомбинации в них реакционно-способных атомов, воспользуемся результатами выполненного в [31] анализа возможности плавления малых кластеров металла при их конденсации в He II. Сравнение внутренней энергии двух малых сферических кластеров металла и образованного их слиянием сферического кластера-продукта показывает, что в адиабатических условиях выделяющейся при конденсации энергии хватает на его плавление. Максимальный диаметр холодных шаров, столкновение которых может давать расплавленный продукт, различен для разных металлов и составляет несколько нанометров. Для того чтобы воспрепятствовать плавлению при столкновении двух холодных шаров с диаметром, равным одному нанометру, надо отводить порядка 10^5 Вт/см² [31]. Не имея возможности

осуществить столь интенсивный поток тепла, жидкий гелий вокруг кластера испаряется, образуя теплоизолирующий пузырь. Это означает, что в He II, как в газе, малые кластеры металла образуются расплавленными. При больших размерах холодные кластеры могут только сплавляться, образуя нанопроволоку. Если же за время между столкновениями кластеры не успевают остыть, то металлические шары растут до тех пор, пока они не начинают отталкиваться друг от друга внутри вихря [31,32]. Эта особенность коагуляции металлов в сверхтекучем гелии и обуславливает возможность образования довольно «толстых» (до 8 нм) нанопроволок с малым количеством в них структурных дефектов и сферических шаров с монокристаллическим строением и атомно-гладкой поверхностью. У неметаллов выделяющегося при конденсации тепла не хватает для плавления, но это тепло также должно играть важную роль в образовании и свойствах продукта. Вообще же для неметаллов в квантованных вихрях можно ожидать образования очень тонких нанопроводов, вплоть до моноатомных цепочек. Неизотермичность играет важную роль и в процессах формирования в He II вандерваальсовых конденсатов, содержащих стабилизированные атомы. В большинстве экспериментов исходные степени диссоциации молекул весьма высоки, поэтому велика и скорость рекомбинации атомов и мощность соответствующего тепловыделения. Поэтому исходно молекулярные кластеры окружены газовой прослойкой и имеют температуру гораздо выше температуры окружающего их жидкого гелия. В результате, не только в водороде, для которого туннельная подвижность атомов высока, но и для гораздо более стабильных атомов кислорода и азота рекомбинация идет быстро, пока в доступной для их перемещения области не остается в лучшем случае один атом. В этом, по-видимому, состоит причина того, что достигаемые при конденсации в сверхтекучий гелий концентрации тяжелых атомов не столь велики, как это следует из соображений их стабильности по отношению к тепловому взрыву [11]. Из этих соображений следует, что для повышения концентрации стабилизированных атомов, например азота и кислорода в родительской молекулярной матрице, следует *понижить* содержание атомов в исходной смеси.

7. Выводы

Важнейшую роль в конденсации примесных частиц в сверхтекучем гелии играют возбуждаемые в нем квантованные вихри, которые служат центрами конденсации, протекающей по каталитическому механизму.

В большинстве экспериментальных подходов за время транспорта частиц примеси к поверхности сверхтекучего гелия они успевают еще в газе слипнуться в кластеры. Поскольку слипание частиц происходит при достаточно высокой температуре, близкой к точке росы для каждого из компонентов смеси, при коагуляции

многокомпонентной смеси происходит пространственное разделение компонентов в твердом кластере: наименее летучие концентрируются в ядре, а более летучие — на периферии. Атомы, даже химически активные, ввиду малых массы и поляризуемости концентрируются в отсутствие химического взаимодействия на поверхности зерен. Внутренняя структура зерен оказывается достаточно плотной за счет высокой подвижности частиц во время их слипания. Если размер зерен в момент их входа в жидкость порядка микрометра, то они, захватываясь в квантованные вихри, отталкиваются друг от друга, и дальнейшее слипание идет в основном при их столкновении с кластерами, находящимися не в вихрях, а в объеме He II (таковых мало, и потому скорость дальнейшей коагуляции мала). Если же размер зерен составляет доли миллиметра и менее, то, захватываясь в вихри, они за счет высокой концентрации и коллинеарности скоростей быстро растут до миллиметровых размеров. В этом случае из-за того, что слипание идет при низкой температуре, кластеры имеют рыхлую, фрактальную структуру. В импульсной струевой методике или при введении примесных частиц прямо из жидкости, например методом лазерной абляции, удастся вводить в жидкость отдельные атомы и молекулы. В сверхтекучем гелии они быстро коагулируют, попадая в сердцевину квантованных вихрей. Для химически инертных частиц результатом коагуляции являются связанные вандерваальсовыми силами длинные нити нанометровой и менее толщины, которые в дальнейшем могут сплетаться в канаты. Для химически активных частиц, скажем атомов металла, на первых стадиях каталитической коагуляции в вихрях выделяющейся при слиянии энергии хватает на плавление продукта слияния. При этом тепло не успевает отводиться в объем He II волнами второго звука и кластер-продукт плавится, приобретая за счет сил поверхностного натяжения сферическую форму. При малых концентрациях взвешенных в He II частиц металла, начиная с диаметров в несколько нанометров, они уже не могут плавиться, сталкиваясь холодными, и лишь приплавляются друг к другу, образуя длинные нанопроволоки диаметром несколько нанометров. При больших концентрациях металла в He II, когда кластеры не успевают остыть за время между их столкновениями друг с другом, возможно самоплавление и для кластеров больших размеров вплоть до размеров около 1 мкм, начиная с которого сферические частицы начинают отталкиваться друг от друга в вихрях. Ввиду того, что эти кластеры первоначально являются жидкими, они приобретают идеально сферическую форму, атомно-гладкую поверхность и монокристаллическое строение. Внутренние части этих сферических частиц в результате быстрого последующего охлаждения находятся в состоянии сильного растяжения и при нарушении целостности оболочки извергают из себя тысячи

наносфер [31]. Но при условии сохранности целостности оболочки эти микронные металлические шарики должны иметь, подобно батавским слезкам, повышенную твердость, что важно для возможных приложений. Для неметаллов ситуация должна быть в корне иной, и для них следует ожидать образования очень тонких нанопроволок, вплоть до атомных цепей.

Наиболее примечательной особенностью конденсации примесей в сверхтекучем гелии является образование в этом процессе нанонитей. Помимо естественного интереса с точки зрения фундаментальной науки, налицо практический интерес. Действительно, вырастить квазиодномерную структуру принципиально сложнее, чем структуру, имеющую наноразмеры в трех или одном измерении. Квазиодномерные, в частности сферические наночастицы, легко образуются методами жидкостной коллоидной химии, когда ограничения по диаметру достигаются использованием поверхностно-активных веществ или исчерпанием нерастворимого вещества вокруг центров конденсации за счет диффузионных ограничений. Пленки, имеющие нанотолщину, выращивают концентрированием необходимого вещества на поверхности раздела двух фаз; в простейшем случае из газа, его напылением на твердую поверхность. Для проволок, как правило, необходимо создать физические преграды на уровне нанометров, будь-то отверстие — фильера, через которую «волочат» материал для будущей нанопроволоки, или цилиндрическая полость, в которой вырастает наностержень. Квантованный вихрь представляет собой созданный природой универсальный *template*, имеющий диаметр меньше, а длину больше, чем в настоящее время можно создать искусственно.

1. Е.Б. Гордон, *ФНТ* **30**, 1009 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 756 (2004)].
2. L.P. Mezhov-Deglin, *Phys. Usp.* **48**, 1061 (2005).
3. V.V. Khmelenko, H. Kunttu, and D.M. Lee, *J. Low Temp. Phys.* **148**, 1 (2007).
4. J.P. Toennies and A.F. Vilesov, *Angewandte Chemie Intern. Edition* **43**, 2622 (2004).
5. A.M. Bass and H.P. Broida, *Formation and Trapping of Free Radicals*, Academic Press, New York, London (1960).
6. E.B. Gordon, L.P. Mezhov-Deglin, and O.F. Pugachev, *JETP Lett.* **19**, 63 (1974).
7. Е.Б. Гордон, Л.П. Межов-Деглин, О.Ф. Пугачев, В.В. Хмеленко, *ИТЭ* **6**, 247 (1975); E.B. Gordon, L.P. Mezhov-Deglin, O.F. Pugachev, and V.V. Khmelenko, *Cryogenics* **16**, 555 (1976).
8. V. Ghazarian, J. Eloranta, and V.A. Apkarian, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3606 (2002).
9. E.B. Gordon, R. Nishida, R. Nomura, and Y. Okuda, *JETP Lett.* **85**, 581 (2007).
10. R.E. Boltnev, G. Frossati, E.B. Gordon, I.N. Krushinskaya, E.A. Popov, and A. Usenko, *J. Low Temp. Phys.* **127**, 245 (2002).
11. E.B. Gordon, L.P. Mezhov-Deglin, O.F. Pugachev, and V.V. Khmelenko, *Zh. Exp. Teor. Fiz.* **73**, 952 (1977).
12. P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.* **82**, 265 (1942).
13. V.V. Khmelenko, S.I. Kiselev, D.M. Lee, and C.Y. Lee, *Phys. Scripta* **102**, 118 (2002).
14. V. Kiryukhin, B. Keimer, R.E. Boltnev, V.V. Khmelenko, and E.B. Gordon, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1774 (1997).
15. V. Kiryukhin, E.P. Bernard, V.V. Khmelenko, R.E. Boltnev, N.V. Krainyukova, and D.M. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 195506 (2007).
16. P. Savich and A.J. Shalnikov, *J. Phys.* **10**, 299 (1946).
17. L.P. Mezhov-Deglin and A.M. Kokotin, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 385 (2000).
18. V.I. Goldanskii, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **27**, 85 (1976).
19. V.V. Barelko, I.M. Barkalov, V.I. Goldanskii, D.P. Kiryukhin, and A.M. Zanin, *Adv. Chem. Phys.* **74**, 339 (1988).
20. E.B. Gordon, A.A. Pelmenov, O.F. Pugachev, and V.V. Khmelenko, *JETP Lett.* **37**, 282 (1983).
21. H. Tsuruta, T. Miyazaki, K. Fueki, and N. Azuma, *J. Phys. Chem.* **87**, 5422 (1983).
22. А.В. Ивлиев, А.С. Исковских, И.И. Лукашевич, В.В. Скляревский, В.В. Сураев, В.В. Филиппов, Н.И. Филиппов, В.А. Швецов, *Письма в ЖЭТФ* **38**, 317 (1983).
23. Е.Б. Гордон, А.Ф. Шестаков, *ФНТ* **26**, 5 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 1 (2000)].
24. E.B. Gordon, *Dokl. Phys. Chem.* **378**, 156 (2001).
25. S.I. Kiselev, V.V. Khmelenko, and D.M. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175301 (2002).
26. S.G. Alves, A. F.Vilesov, and S.C. Ferreira, Jr., *J. Chem. Phys.* **130**, 244506 (2009).
27. G.P. Bewley, D.P. Lathrop, and K.R. Sreenivasan, *Nature* **441**, 588 (2006).
28. E.B. Gordon and Y. Okuda, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 279 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 209 (2009)].
29. P. Moroshkin, V. Lebedev, B. Groberty, G. Neururer, E.B. Gordon, and A. Weis, *Europhys. Lett.* **90**, AN34002 (2010).
30. Е.Б. Гордон, А.В. Карабулин, В.И. Матюшенко, В.Д. Сизов, И.И. Ходос, *ФНТ* **36**, 740 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 590 (2010)].
31. E.B. Gordon, A.V. Karabulin, V.I. Matyushenko, V.D. Sizov, and I.I. Khodos, *JETP* **112**, 1061 (2011).
32. E.B. Gordon, A.V. Karabulin, V.I. Matyushenko, V.D. Sizov, and I.I. Khodos, *Chem. Phys. Lett.* **519–520**, 64 (2012).
33. G.P. Bewley, *PhD Thesis*, Yale University, New Haven, CT (2006).
34. L.F. Gomez, E. Loginov, and A.F. Vilesov, *Phys. Rev. Lett.* **108**, AN155302 (2012).
35. S.W. Van Sciver, *Cryogenics* **19**, 385 (1979).

The influence of superfluidity on impurities condensation in liquid helium

E.B. Gordon

The mostly substantial manifestations of the effect of He II superfluidity on the processes of condensation of impurities embedded into the liquid have been ana-

lyzed. Particular attention is given to the recently found phenomenon of catalysis of impurities coalescence by the quantized vortices appeared in superfluid helium. The presence of quantized vortices not only tremendously accelerates the condensation process for any substance introduced into liquid helium but it also gives rise to a completely new product — long and thin nanowires instead of balls. It is found that the local overheating, accompanying the coalescence of particles inside the superfluid helium, is of great impor-

tance in the formation of morphology and structure of impurity–helium condensates, including molecular crystals containing stabilized active atoms.

PACS: *67.25.dk* Vortices and turbulence;
67.90.+z Other topics in quantum fluids and solids.

Keywords: impurity–helium condensates, superfluidity and quantized vortices.