

Конденсация примесей в жидком и твердом гелии

Е.Б. Гордон

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432, Россия
E-mail: gordon@binet.ac.ru

Статья поступила в редакцию 23 февраля 2004 г., после переработки 1 апреля 2004 г.

На основании анализа рентгеноструктурных и ИК-спектроскопических наблюдений показано, что при введении примесных частиц в жидкий и твердый гелий в холодной части газовой струи образуются кластеры с ярко выраженным пространственным разделением примесей с различной летучестью. В частности, при конденсации частично атомизированных двухатомных молекул атомы концентрируются с высокой плотностью вблизи и на поверхности кластеров. Такая сегрегация сохраняется и в конденсате, представляющем собой в жидком гелии слипшиеся в пористую структуру кластеры; в твердом гелии кластеры изолированы друг от друга. Наличие высоких концентраций атомов в поверхностном слое, на границе с конденсированным гелием, объясняет специфическое поведение конденсата, наблюдаемое методами оптической спектроскопии, ЭПР и термометрии. Сформулирована стратегия эксперимента по обнаружению образования примесь-гелиевой твердой фазы.

На підставі аналізу рентгеноструктурних та ІЧ-спектроскопічних спостережень показано, що при введенні домішкових частинок у рідкий та твердий гелій в холодній частині газового струменя утворюються кластери з яскраво вираженим просторовим розподілом домішок з різною леткістю. Зокрема, при конденсації частково атомізованих двоатомних молекул атоми концентруються з високою щільністю поблизу і на поверхні кластерів. Така сегрегація зберігається й у конденсаті, який являє собою в рідкому гелії злипли в пористу структуру кластери; у твердому гелії кластери ізольовані один від одного. Наявність високих концентрацій атомів в поверхневому шарі, на межі з конденсованим гелієм, пояснює специфічну поведінку конденсату, що спостерігається методами оптичної спектроскопії, ЕПР та термометрії. Сформульовано стратегію експерименту по виявленню утворення домішка-гелійової твердої фази.

PACS: 36.40.Mr, 67.40.Yv, 67.80.Mg

Введение

Уникальные явления, имеющие место в жидком и твердом гелии, были экспериментально обнаружены во многом благодаря уникальной чистоте объекта — растворимость любых посторонних примесей в жидком гелии исчезающе мала. В то же время взаимодействие квантовых жидкости и кристалла — жидкого и твердого гелия — с введенными в них примесями также представляет фундаментальный интерес. Поэтому такие исследования проводили прежде всего с «естественными» примесями. Так, изучение поведения легкого изотопа ^3He в жидком ^4He позволило Х. Лондону в 1951 г. сформулировать принцип глубокого охлаждения, реализованный в так называемых криостатах растворения, а группе физиков из Харькова в 70-х годах прошлого

столетия открыть в твердом гелии явление квантовой диффузии [1]. Исследование подвижности зарядов в конденсированном гелии привело к обнаружению так называемого бабла — пузырька, возникающего вокруг электрона за счет его делокализации [2], и «снежка» — уплотнения гелия вокруг тяжелого положительного иона [3]. В последнее время много внимания уделяется изучению поведения гелия в условиях ограниченной геометрии, достигаемых в пористых структурах типа аэрогеля, которые также можно рассматривать как своеобразную примесь. Весьма интересны исследования взаимодействия гелия, особенно ^3He , с поверхностями, которые демонстрируют структуризацию пограничных слоев квантовой жидкости [4].

Многообразие явлений, наблюдаемых при взаимодействии конденсированного гелия с различными

включениями, стимулировали попытки введения в него действительно посторонних микрочастиц. Как правило, концентрации примесей, вводимых в гелий, были весьма малы и достаточны лишь для оптических исследований разрешенных переходов в атомах. Важным исключением является метод, основанный на захвате примесей в свободнолетающие холодные гелиевые капли. Хотя концентрации введенных в гелий частиц здесь также малы, метод детектирования спектров, который базируется на регистрации уменьшения размеров капли за счет испарения части гелиевых атомов, вызванного выделением в ней энергии поглощенного фотона, достаточно чувствителен для изучения спектров молекул. В то же время невозможность перехода захваченной в каплю частицы из одной капли в другую предотвращает коагуляцию примеси, обеспечивая тем самым надежность изоляции исследуемых частиц. К настоящему времени этим методом изучены спектры большого числа молекул и обнаружены интересные эффекты, характеризующие взаимодействие квантовой жидкости с квантовыми микровключениями [5,6]. К недостаткам методики относятся влияние на спектр ограниченности размеров капелек и, особенно, невозможность вариации температуры и давления.

Струевые методы введения примесей в жидкий гелий

Небольшие концентрации примеси могут быть созданы в твердом и жидком гелии, например, лазерной абляцией помещенной внутри гелия мишени, но для большинства мыслимых приложений вводить примеси в конденсированный гелий следует извне, из газовой фазы, причем, для устранения коагуляции примеси по мере охлаждения газа, при сильном разбавлении исследуемого вещества гелием. Однако следует иметь в виду, что для охлаждения гелия, скажем, от 300 К до нескольких кельвинов требуется отвести энергию около 450 К на один атом, в то время как каждый испаряющийся из жидкости атом гелия уносит с собой максимум 7 К. Другими словами, в стационарном случае противоток испаряющегося гелия должен более чем в 60 раз превышать поток, направленный к жидкому гелию. Это означает, что в условиях, близких к одномерным, заметных потоков не может существовать вообще. Именно такая ситуация имела место в первых экспериментах, где дьюар с жидким азотом или гелием был соединен с объемом, заполненным конденсируемым газом [7,8]; недавно к похожей методике обратились авторы [9]. При подобной постановке эксперимента за счет теплопроводности в газе устанавливается некий профиль температур, а коагуля-

ция примеси начинается в тех местах, где температура близка к точке росы. До достижения образующимися при этом кластерами примесных молекул некоторого размера они не «чувствуют» силу тяжести, двигаясь вверх-вниз в неоднородном температурном поле под влиянием броуновского движения и конвективных потоков. Критический размер, начиная с которого кластеры приобретают преимущественное направление движения вниз, в область более низких температур, может быть оценен на основании больцмановского распределения в гравитационном поле Земли:

$$N \approx \frac{kT}{mg\Delta h}, \quad (1)$$

где N — число молекул в кластере, m — масса молекулы, Δh — характерная высота области конденсации. Для веществ с молекулярным весом 20 при $\Delta h = 1$ см и температуре $T = 200$ К получаем, что число молекул в кластере $N \approx 10^6$, а его характерный размер — около 30 нм. Поскольку и после достижения критического размера оседание кластеров происходит достаточно медленно, они успевают увеличиться в размерах и смерзнуться в чешуйки задолго до попадания в область действительно низких температур, поэтому структура конденсата не сильно зависит от того, в жидкий азот или жидкий гелий происходит конденсация. Скорость управляемого гравитацией процесса осаждения примеси в жидкость, размер чешуек и плотность образующегося конденсата зависят от размеров области осаждения и давления газа, но, как показывают эксперименты [9], можно достаточно быстро заполнить жидкий гелий пористым конденсатом, похожим по структуре на аэрогель.

Для того чтобы обеспечить стационарный газовый поток к поверхности жидкого гелия, необходимо пространственно разделить этот поток и противоток испаряющегося гелия. Впервые это было сделано в нашей работе [10] при подаче в криостат газообразного гелия, содержащего малую примесь исследуемых частиц, через малое отверстие, обеспечивающее высокую начальную скорость струи. Существование направленной газовой струи вплоть до поверхности сверхтекучего гелия, находящейся в нескольких сантиметрах от отверстия, доказывалось наличием довольно глубокой стационарной лунки на поверхности жидкости, а в случае воздействия на смесь электрическим разрядом сама струя (игла диаметром около 1 мм, упирающаяся в поверхность) была видна вследствие яркого рекомбинационного свечения. Вплоть до самой поверхности жидкого гелия температура в струе, измеренная по структуре вращательных электронно-колебатель-

ных полос рекомбинационного свечения молекулярного азота, была довольно высокой [11]. Образование столь хорошо организованного потока при весьма высоких плотностях газа было весьма неожиданным, и причину эффекта следует искать в газодинамических особенностях распространения «теплого» разреженного газа в холодном и плотном гелии. Так или иначе, с помощью упомянутой методики, принципиальная схема которой представлена на рис. 1, *a*, время транспорта газа к поверхности жидкого гелия было сокращено на много порядков величины. Это позволило в условиях предварительного воздействия 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 — создание при низких температурах материалов с высокой плотностью запасенной энергии и было побудительной причиной упомянутых работ. С другой стороны, наличие таких продуктов позволило подключить, помимо визуальных, и другие, количественные средства исследования, такие как электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), оптическая спектроскопия, термометрия и т.д.

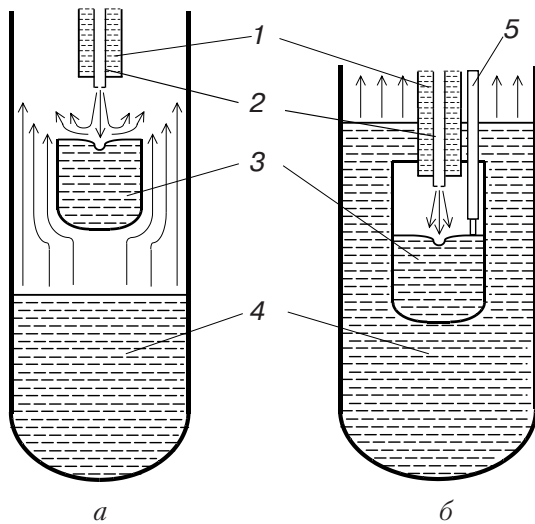


Рис. 1. Принципиальные схемы струевых методик с открытым (*a*) и замкнутым (*б*) по гелию циклом в измерительной ячейке [13]: 1 — охлаждаемый жидким азотом источник, имеющий на дне малое отверстие для формирования струи; 2 — электроды для высокочастотного электрического разряда; 3 — заполненная сверхтекучим гелием ячейка; 4 — основная гелиевая ванна откачиваемого криостата; 5 — капилляр контроля уровня сверхтекучего гелия в ячейке. Направления потоков газообразного гелия указаны стрелками.

Принципиально важно, что в условиях потока вопрос о слипании примесных частиц приобретает кинетический смысл — успеют или нет образоваться кластеры данного размера за время пролета примеси от места, где температура ее частиц становится достаточно низкой, до поверхности жидкости. В частности, достаточно взять концентрацию примеси столь малой, чтобы ее молекулы вообще не успели столкнуться друг с другом за время пролета, и примесь достигнет поверхности гелия в виде индивидуальных атомов или молекул. Для оценки положим, что температура и плотность гелия в струе таковы, что тримолекулярная реакция слипания примесных частиц выходит кинетически на свой бимолекулярный предел и ее сечение равно газокинетическому. В этом случае частицы попадут в жидкий гелий как изолированные молекулы, если их концентрация

$$n \ll \frac{W}{\sigma v \Delta h}, \quad (2)$$

где W — скорость струи, σ — газокинетическое сечение, а v — тепловая скорость молекул примеси. Для струи, распространяющейся со скоростью звука, слипание заведомо не будет происходить при концентрациях примеси, много меньших 10^{15} частиц/см³, при меньших скоростях струи допустимые концентрации примеси пропорционально меньше. В принципе, можно применять не заранее приготовленную смесь, а вводить примесь в струю газового гелия непосредственно перед ее входом в сверхтекучий гелий, скажем, лазерной абляцией с твердой мишени, как это было реализовано недавно в работе [12] в рамках методики, аналогичной описанной в [10].

Как уже упоминалось, конденсация струи в жидком гелии приводит к значительным тепловыделениям, что в условиях откачного криостата для поддержания низкой температуры требует мощной откачки паров гелия. Например, при потоке теплого гелия 10^{20} атомов в секунду выделяемая при его охлаждении до гелиевых температур мощность (которая и представляет собой основное тепловыделение) составляет почти 1 Вт, и для поддержания стационарной температуры требуется откачивать из криостата 0,01 моля гелия в секунду. При температуре 1,5 К, что соответствует давлению насыщенного пара гелия 4,7 мбар, требуется скорость откачки 60 л/с.

Хотя основной противоток испаряющегося гелия происходит из основной ванны криостата, испарение из заполненного сверхтекучим гелием стаканчика также достаточно интенсивно. Поэтому основная часть струи (приблизительно 60–80%) отражалась от поверхности жидкого гелия, увлекаемая восходя-

щим потоком. Вероятность захвата примеси гелием можно значительно увеличить, применяя предложенную нами недавно методику, в которой поток и противоток гелия разделены физически (см. рис. 1,б) [13]. В этом случае тепловая связь основной гелиевой ванны с кюветой, в которой происходит конденсация гелиевой струи, осуществляется за счет теплопроводности материала стенок кюветы. При использовании электролитической меди разница температур гелиевой ванны и сверхтекучего гелия внутри кюветы не превышала во время конденсации 0,01 К. Сверхтекучий гелий внутри кюветы служил крионасосом для конденсируемой струи, его уровень поддерживали постоянным с помощью откачки гелия через дополнительный капилляр. В стационарных условиях поток, выходящий через этот капилляр, определял поток, входящий в жидкий гелий. 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 работать 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.

Естественно, что коагуляция примеси может продолжиться внутри жидкого гелия. Вопрос о взаимодействии индивидуальных молекул и малых кластеров в квантовой жидкости является одним из наиболее интересных в рассматриваемой проблеме. В экспериментах с использованием струевой методики наблюдались чрезвычайно высокие концентрации стабилизированных атомов, специфическое влияние сверхтекучести на стабильность образцов и необычайно длительные времена жизни электронно-возбужденных метастабильных атомов, захваченных в конденсат. Это привело нас к идее о существовании внутри гелия своеобразной примесь-гелиевой твердой фазы [14]. Полагалось, что она состоит из сmerzшихся между собой индивидуальных частиц или малых кластеров, окруженных монослоем гелия, отвердевшего вследствие его локализации в поле вандерваальсовых сил. Конечно, такое состояние может быть только метастабильным, и рассчитанный барьер для процесса парного слияния двух окруженных гелиевой оболочкой примесных центров составляет всего 28 К, что недостаточно для осуществления долговременной стабильности [15], однако в трехмерной решетке барьер должен быть раза в три выше, обеспечивая тем самым необходимую метастабильность. Нами были предприняты попытки обнаружить эту примесь-гелиевую фазу, но, к сожалению, все они оказались тщетными. В частности, рентгеноструктурные ис-

следования, выполненные совместно с сотрудниками Принстонского университета (США) [16], однозначно указали на наличие в конденсате кластеров примесных частиц, имеющих достаточно регулярную внутреннюю структуру и размеры около 3 нм. Недавно в Корнельском университете (США) были проведены аналогичные эксперименты с использованием подобного метода конденсации (обзор этих работ представлен в докладе Д.М. Ли на конференции Нобелевских лауреатов 2002 года [17]). В них были воспроизведены многие из полученных нами ранее результатов, но в то же время оказалось, что звук в осажденном в сверхтекучий гелий конденсате распространяется так же, как и в пропитанном жидким гелием аэрогеле [18].

Тот факт, что полученный в жидком гелии конденсат состоит из кластеров примеси, не был неожиданным, поскольку слипание молекул примеси могло происходить еще в газе, во время их транспорта к поверхности жидкости. Действительно, как в наших работах, так и в недавних исследованиях, проведенных с помощью аналогичной методики [16–18], концентрация примеси была как минимум на 2–3 порядка выше, чем отвечающая критерию (2). Наконец, в выполненной в самое последнее время с помощью той же методики работе [19] были получены спектроскопические доказательства образования кластеров в нижней части струи. И хотя авторы [16–18] продолжают использовать введенный в [14] термин «примесь-гелиевая твердая фаза», ясно, что мы имеем дело с совсем другим объектом. Поэтому прежде всего стоит выяснить, является ли конденсация примеси в сверхтекучем гелии из направленной в него струи просто удобным способом создания внутри жидкости пористой структуры, аналогичной аэрогелю, или же образующаяся структура имеет определенную специфику. Этот вопрос представляет один из основных предметов данной работы.

Анализ проблемы удобно начать с рассмотрения результатов, полученных при конденсации бинарных смесей примесей. На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы конденсата смеси азота и неона в гелии $\text{N}_2 : \text{Ne} : \text{He} = 1 : 1 : 200$. Этот эксперимент был проведен нами совместно с Принстонской группой на синхротронном источнике излучения Брукхевенской национальной лаборатории (США) во время выполнения работы [16]. В спектре конденсата явно присутствуют оба дифракционных пика азота, отвечающие кубической структуре его решетки. Анализ формы пиков, аналогичный проведенному в [16], показывает, что в предположении идеальности кристаллической решетки они отвечают кластерам, содержащим порядка 10^3 молекул. При наличии в кластерах азота 0,1% случайно

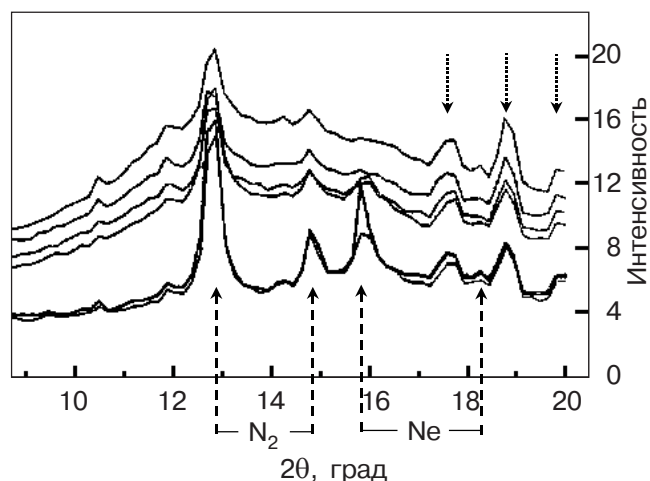


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного конденсацией смеси $N_2:Ne:He = 1:1:200$ [22]. Четыре верхние кривые соответствуют (сверху-вниз) выдержке образца в жидком (4,2 К) гелии; нижние отвечают сухому образцу при $T = 13$ К (тонкая линия) и $T = 16$ К (жирная линия). Положения дифракционных пиков указаны стрелками. Три направленные вниз стрелки отмечают положения пиков бериллия, из которого была изготовлена кювета. Наблюдаемое фоновое рассеяние в основном обязано жидкому гелию.

расположенных атомов неона подобные пики должны наблюдаться для кластеров, состоящих из 10^4 молекул, а содержание в составе кластера 1% примеси должно приводить к подавлению дифракции вообще (по крайней мере при 10%-й примеси Ne в N_2 экспериментально не обнаружено никаких ее признаков [20]). Интенсивности пиков были близки к полученным при конденсации чистого азота, это свидетельствует о том, что кластеров со смешанным элементарным составом не должно быть много. Таким образом, при конденсации смесей, содержащих равные количества азота и неона, образуются, тем не менее, компактные включения, состоящие по крайней мере из 10^3 молекул азота и содержащие менее 1% примеси атомов неона. Трудно представить себе, что такая сегрегация по элементному составу могла происходить внутри жидкого гелия, где любые посторонние частицы слипаются с одинаковой и близкой к единице вероятностью. Поэтому приходится допустить, что в условиях наших экспериментов либо кластеры азота (менее летучего, чем неон) успевают вырасти в газе до попадания в область температур, где начинается коагуляция неона, либо образующийся твердый раствор азота и неона успевает распасться при охлаждении. В отсутствие струи за счет многократного отжига при броуновском движении кластера разделение фаз весьма вероятно. Однако в условиях наших экспериментов, поскольку давление насыщенного пара, равное

10 Па, при котором начинается конденсация, достигается для азота и неона при 40 и 14 К соответственно, а направленность движения частиц внутри струи делает кинетику изменения их температуры монотонной, это вряд ли может осуществиться. Высокие концентрации стабилизированных атомов, наблюдавшиеся в наших экспериментах, являются прямым доказательством разделения фаз в процессе роста кластера — при выделении в отдельную фазу атомы, безусловно, рекомбинировали бы.

Сечения рассеяния рентгеновских лучей на молекулах азота и атомах неона сравнимы, а их суммарные количества в зоне наблюдения должны быть равны. Тем не менее в спектре конденсата при $T = 4,2$ К дифракционные пики неона, если и присутствуют, то очень слабы. (Лишь нагрев до $T = 13-16$ К, когда размораживается подвижность в неоне, приводит к появлению пиков, отвечающих ГЦК структуре кристаллического неона, чья амплитуда и ширина близка к таковым для азота.) Естественной причиной такого поведения является осаждение при седиментации в газе значительной части неона на поверхность уже сформированных азотных кластеров. При равных объемах, занимаемых элементами, толщина оболочки кластера, определяющая ширину дифракционного пика от материала оболочки, должна быть, как легко оценить, в 6 раз меньше диаметра ядра, определяющего ширину пика от материала ядра. В то же время образование первых слоев неона на поверхности азотного кластера должно начинаться при более высокой температуре, чем формирование неоновых кластеров, поскольку взаимодействие Ne- N_2 сильнее, чем взаимодействие Ne-Ne.

Похожие эффекты были обнаружены позднее [21] и при осаждении смесей D_2 и N_2 : в конденсате, находящемся внутри жидкого гелия, отчетливо наблюдались дифракционные пики от кластеров дейтерия и азота.

Проанализируем теперь, к чему приводит модель последовательной коагуляции в струе в случае использования в качестве примесных частиц частично диссоциированных двухатомных молекул, таких как H_2 , D_2 и, прежде всего, N_2 , для конденсата которых и были получены наиболее интересные результаты, приведшие к гипотезе примесь-гелиевой фазы. Поляризуемость атомов всегда существенно меньше, чем поляризуемость состоящих из них молекул, а атом неона хорошо моделирует атом азота, поскольку их поляризуемости близки. В частности, гипотетический кластер из нерекombинирующих атомов N должен был бы образовываться примерно при тех же температурах, что и кластер из атомов Ne. Это означает, что при конденсации частично атомизированного

ванного под действием высокочастотного электрического разряда азота сначала образуются кластеры, состоящие из молекулярного азота, а затем на их поверхность конденсируются атомы N. Эффект сегрегации должен быть столь же сильным, как и в случае примесного неона, поэтому локальная концентрация атомов в конденсате должна определяться, скорее, не их содержанием в исходной газовой смеси, а максимально допустимой по отношению к взаимной рекомбинации стабилизированных атомов концентрацией. Этот вывод представлялся нам весьма важным, поэтому мы сочли необходимым найти способ отвергнуть хотя и маловероятную, но все-таки существующую возможность фазовой сегрегации при метаморфозах состоящего из двух разных веществ конденсата *внутри жидкого гелия*. Для этого следовало подавить в эксперименте движение микрочастиц конденсата в конденсированном гелии, т.е. проводить конденсацию в твердый гелий.

Введение примесей в твердый гелий

Осаждение разбавленного инертным газом изучаемого вещества в виде твердого тела на холодную подложку является обычной практикой матричной изоляции. Однако такой подход представлялся неприемлемым для изоляции в гелии, хотя бы потому, что последний является единственным веществом, не имеющим тройной точки и области сосуществования газа и твердого тела. Еще более труднопреодолимым казалось то обстоятельство, что положение границы между твердым и жидким гелием при заданном давлении определяется температурным полем и на нее нельзя ничего «нарастить», как это обычно делается при выращивании образца в рамках метода матричной изоляции. Тем не менее нам удалось создать метод выращивания допированных примесью гелиевых кристаллов [23,24]. Принцип метода ясен из рис. 3.

Гелиевый кристалл выращивали в вертикальном цилиндрическом сосуде из сапфира, помещенном в объем сверхтекучего гелия. Сверху сосуд соединен с системой подачи гелия высокого (26–30 бар) давления. Если удалять гелий со дна сосуда с постоянной скоростью, то, поскольку трение кристалла о не смачиваемые им стенки сосуда мало по сравнению с силами, возникающими уже при очень малых градиентах давления, кристалл начинает как целое двигаться вниз. При этом за счет возникающего потока гелия в ячейку из системы подачи кристалл одновременно нарастает сверху до прежнего уровня. Таким образом, образец остается на месте, а его содержимое перемещается вниз со скоростью, определяемой исходящим из ячейки потоком. Поскольку входящий поток подается через малое отверстие, а к

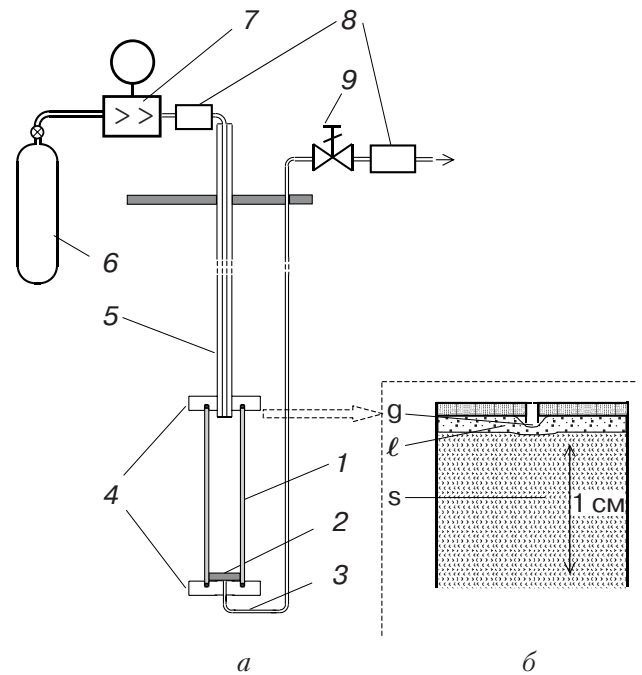


Рис. 3. Принципиальная схема методики введения примесей в твердый гелий [23]: 1 — трубка из сапфира, 2 — пористый фильтр из окиси алюминия, 3 — выходной капилляр, 4 — медные фланцы, 5 — входной капилляр с вакуумной теплоизоляцией и малым отверстием на нижнем конце, 6 — баллон высокого давления, 7 — регулятор давления (редуктор), 8 — регуляторы потока, 9 — вентиль. На врезке б представлена типичная геометрия роста допированного гелиевого кристалла: g — газовая лунка, l — слой жидкого (сверхтекучего) гелия, s — твердый гелий.

гелию подмешано небольшое количество целевой примеси, то возникающая мощная струя быстро доставляет примесь к поверхности твердого гелия.

На рис. 3,а представлена типичная геометрия процесса роста образца, реализованного на экспериментальной установке, созданной в Киотском университете, Япония [25]. Подбирая соответствующим образом условия эксперимента — давление в кювете, величину потока гелия, мощность нагрева формирующей струи отверстия — можно добиться стабильности положения верхней границы кристалла гелия с точностью 0,2 мм в течение часа. За это время удавалось вырастить допированный кристалл высотой более 20 мм.

Для демонстрации явления сегрегации в струе над поверхностью твердого гелия выбраны условия, близкие к постановке экспериментов по конденсации примеси в жидком гелии. Входное отверстие имело такой размер, чтобы расчетная скорость струи на срезе сопла была близка к скорости звука; с учетом на три порядка большей плотности газа

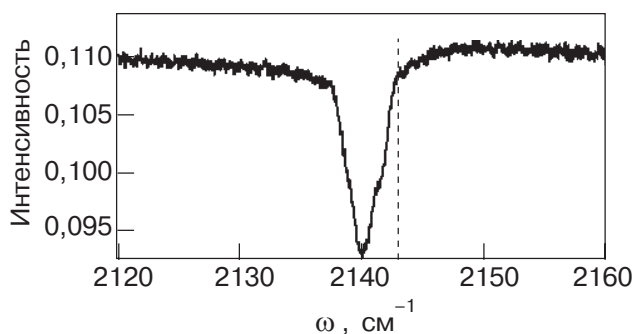


Рис. 4. Спектр поглощения гелиевого кристалла, допированного смесью окиси углерода и неона $\text{CO}:\text{Ne} = 1:12$ [25]. Штриховой линией указано положение наиболее интенсивной R_0 линии при изоляции CO в параводороде.

диаметр отверстия выбран равным 20 мкм. Если типичными степенями разбавления примеси в исходной смеси в экспериментах с жидким гелием были 1:100, то здесь — 1:100 000. В качестве примеси выбрана молекула CO; с помощью FTIR-спектрометра высокого разрешения регистрировался колебательный переход ($v = 0, J = 0 \rightarrow v = 1, J = 1$), имеющий место в вакууме с центром полосы на частоте 2143 см^{-1} . Как известно, в твердой моноокиси углерода рассматриваемый переход имеет вид сравнительно широкой, $2,5 \text{ см}^{-1}$, полосы с центром 2140 см^{-1} ; при матричной изоляции молекул CO неоном ширина линии составляет около $0,1 \text{ см}^{-1}$; при изоляции параводородом наблюдаемая ширина линии — менее 10^{-3} см^{-1} , такой же ширины можно ожидать и в твердом гелии. На рис. 4 представлен спектр CO при осаждении в твердый гелий смеси $\text{CO}:\text{Ne}:\text{He} = 1:12:80\,000$. Поскольку вокруг молекулы CO могут разместиться как раз 12 атомов Ne, при случайном расположении частиц в конденсате значительная часть молекул CO должна быть изолированной от других молекул по крайней мере одним слоем атомов неона. Этого было бы достаточно, чтобы во много раз уменьшить ширину линии по сравнению с твердым CO, во столько же раз увеличив интенсивность. Однако детектируемая полоса ничем не отличалась от регистрируемой при конденсации смеси $\text{CO}:\text{Ne}$ и была близка по форме к известной из литературы полосе, наблюдаемой в твердом CO. Таким образом, и в этом случае при конденсации избирательно образуются кластеры из менее летучего компонента примеси. При этом размеры кластеров CO достаточно велики — для олигомеров $(\text{CO})_n$, $n < 10$, центр линии должен находиться на другой частоте, а на ее огибающей должна быть видна соответствующая структура. Из такой постановки эксперимента, в отличие от конденсации струи в жидком гелии, очевидно, что сегрегация по

составу в кластерах происходит до попадания примеси в конденсированный гелий.

Структура конденсата

Проведенный анализ показал, что главной и важной особенностью конденсата, получаемого при введении содержащей примеси газовой гелиевой струи в жидкий и твердый гелий, является пространственное разделение в образующихся кластерах примесей различной природы. Особо интересные следствия наблюдаются для молекулярной примеси, частично диссоциированной, например, под действием электрического разряда. В этом случае слабо поляризуемые химически активные атомы концентрируются в периферийных областях кластера, и если кластер состоит из не очень большого числа молекул, а степень их диссоциации не слишком высока, то атомы располагаются вблизи и на поверхности, как схематически показано на рис. 5. Как уже упоминалось, концентрация атомов в этой области лимитирована исключительно их рекомбинацией, и это максимальная локальная концентрация, которая может быть получена низкотемпературной стабилизацией. Действительно, атомы находятся практически в прямом контакте со сверхтекучим гелием, и критерии тепловой стабильности (по отношению к тепловому и тепло-волновому взрыву), рассмотренные в [26], для них всегда выполнены. Поэтому концентрация стабилизированных атомов будет определяться их изотермической стабильностью, т.е. временем жизни относительно рекомбинации при данной температуре.

Если в соответствии с данными по рентгеновской дифракции [16] считать, что кластеры, образующие конденсат, состоят из 1000 молекул, то легко сообразить, что даже при степени диссоциации в десятки процентов атомы стабилизируются в основном на поверхности кластера. Поэтому их можно со всеми

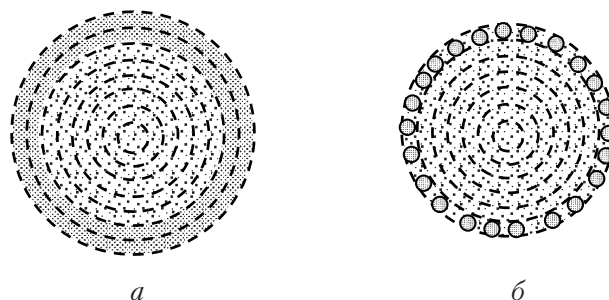


Рис. 5. Идеализированное строение кластеров (зерен конденсата примеси в конденсированном гелии) в случаях примеси, состоящей из двух компонент, взятых в равных количествах (а), и примеси, состоящей из частично атомизованных двухатомных молекул (б). Предполагается, что кластеры содержат 1000 молекул; слои указаны штриховыми окружностями.

вытекающими последствиями считать физически адсорбированными на поверхности, состоящей из родительских молекул, и погруженными при этом в сверхтекучий гелий. В частности, должно проявиться специфическое влияние гелиевого окружения на оптические спектры, вызванное перестройкой гелиевого окружения при возбуждении атома [27,28]. Становится понятным, почему наблюдаемые нами ранее спектры, отвечающие люминесценции на переходе $^2D \rightarrow ^4S$ метастабильных атомов азота [29], с одной стороны, зависели от рода тяжелого инертного газа — Хе, Кг, Аг и Не, добавляемого в конденсат, а с другой — напоминали по форме спектры атомов, изолированных в жидком и твердом гелии [28]. Необычайно большая и не зависящая в широких пределах от степени диссоциации исходных молекул локальная концентрация атомов объясняет форму спектров ЭПР стабилизированных в сверхтекучем гелии атомов N [30], H и D [31]. Высокая локальная концентрация атомов азота, реализующаяся даже при сильном разбавлении азота тяжелыми инертными газами, делает возможным проявление известного механизма термолюминесценции [7]: $N + N \rightarrow N_2^*$; $N_2^* + N \rightarrow N_2 + N^*(2D)$, отвергнутого нами ранее по причине малой вероятности «встречи» трех атомов N при случайном пространственном распределении атомов различного типа. Этим можно объяснить сверхдлинные времена зеленого послесвечения конденсата, содержащего атомы азота, в жидком гелии и эффект отжига [15].

Таким образом, несмотря на наличие мощной газовой струи, направленной к поверхности конденсированного гелия, коагуляция содержащейся в ней примеси происходит практически изотермически, но в то же время, как показывают эксперименты, скорость охлаждения достаточно велика, чтобы предотвратить рекомбинацию захваченных в конденсат атомов до их попадания в жидкий гелий. Проведенный анализ позволяет уточнить, какой, собственно, объект изучается при оптическом, ЭПР, рентгенографическом и др. детектировании конденсата, полученного в жидком и твердом гелии. В этом ключе могут быть заново интерпретированы многочисленные данные, накопленные за долгие годы исследования конденсации примесей в сверхтекучем гелии и примесь-гелиевой твердой фазы.

Особого внимания заслуживает вопрос о существовании примесь-гелиевой твердой фазы в том понимании, как это понятие было введено [14]. Хотя физические соображения о метастабильности структуры, состоящей из сmerzшихся твердых гелиевых кластеров, возникающих вокруг тяжелых микропримесей в гелии, вполне разумны, степень этой метастабильности неясна. В то же время ни один из из-

вестных нам экспериментов не был поставлен таким образом, чтобы такая фаза могла образоваться. Обнаружение слипания двух молекул SF₆ внутри холодной жидкой гелиевой капли [32] не добавляет оптимизма. Однако развитая к настоящему времени техника эксперимента позволяет предложить стратегию поиска такой фазы. Наиболее просто использовать методику введения примеси в твердый гелий [23,24], достигнув условий стабилизации в нем отдельных молекул. Для этого следует работать с концентрациями примеси, обеспечивающими отсутствие парных соударений ее молекул за время транспорта струи к поверхности конденсированного гелия и далее во время их движения через прослойку жидкого гелия к поверхности кристалла. После этого нужно расплавить гелий снижением давления, скажем, на 1 бар, а затем вновь поднять давление до необходимого для вторичного затвердевания. Типичное эффективное давление, действующее со стороны примеси на первую гелиевую оболочку, составляет сотни бар, в то время как для второго слоя гелиевых атомов это давление составляет уже только несколько бар [27]. Это означает, что если внешнее давление близко к давлению затвердевания гелия, то не один, а два и более слоев вокруг примеси будут находиться в твердом состоянии. Полученная описанным выше способом примесь-гелиевая твердая фаза должна обладать повышенной стабильностью по отношению к парному слипанию примесных частиц, поскольку они разделены в ней большими расстояниями (четыре и более слоев гелия). Данная процедура была испробована нами во время выполнения работы [33]. Основные сложности — выбор адекватной методики слежения за состоянием примесных молекул с чувствительностью не хуже 10^{12} молекул/см³ и очистка гелия высокого давления до 1 ppb (10^{-7} %) — в принципе, решаемы.

Правда, в работе [19] на основании сравнения кинетической энергии попадающей в жидкий гелий частицы с работой против сил поверхностного натяжения по созданию пузырька внутри жидкости сделан вывод о практической невозможности конденсации отдельных молекул из струи внутрь жидкости. Однако рассматриваемые в [19] молекулы и атомы азота, так же как и большинство других частиц, образуют вокруг себя в жидком гелии структуры притяжения — «снежки», в которых притяжение гелиевой оболочки к примеси компенсируется взаимным отталкиванием атомов Не в оболочке [27,28]. На такой характер взаимодействия с окружением прямо указывает и вид вычисленного в [19] профиля плотности гелия вокруг атомов N и кластеров молекулярного азота, демонстрирующий сжатие гелия вокруг примеси. Поэтому даже в рамках используемого

грубого приближения при соконденсации гелия и примеси должно происходить *выделение*, а не *поглощение* энергии; и в отличие от вывода авторов [19] не должно существовать никаких ограничений на скорость частицы при ее поглощении внутрь жидкости. Вообще же, прямым ответом на вопрос о существовании энергетических затруднений при входе примеси в среду дает величина химического потенциала соответствующей частицы в среде — для атомов азота в жидком гелии, например, он на 300 К ниже, чем в вакууме [27].

Низкотемпературные химические реакции в изолированных кластерах реагентов в условиях их инициирования захваченными в кластеры активными частицами обладают рядом привлекательных особенностей [34]. Тот факт, что при конденсации смесей, содержащих атомы, в жидкий и твердый гелий эти атомы стабилизируются на поверхности кластеров — зерен конденсата, — делает эту субстанцию еще интереснее для использования в химии низких температур.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 04-03-32684.

1. В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, *ЖЭТФ* **64**, 608 (1973); *там же* **66**, 321 (1974); *ФНТ* **1**, 5 (1975).
2. J. Jortner, N.R. Kestner, M.H. Cohen, and S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **43**, 2614 (1965).
3. M.W. Cole and R.A. Bachman, *Phys. Rev.* **B15**, 1388 (1977).
4. H. Franco, R.E. Rapp, and H. Godfrin, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1161 (1986).
5. J.P. Toennies and A.F. Vilesov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 1 (1998).
6. S. Grebenev, J.P. Toennies, and A.F. Vilesov, *Science* **279**, 2083 (1998).
7. A.M. Bass and H.P. Broida, *Formation and Trapping of Free Radicals*, Academic Press, New York (1960).
8. P. Savich and A. Shalnikov, *J. Phys. USSR* **10**, 299 (1946).
9. А.М. Кокотин, Л.П. Межов-Деглин, *ФНТ* **28**, 235 (2002).
10. Е.Б. Гордон, Л.П. Межов-Деглин, О.Ф. Пугачев, *Письма в ЖЭТФ* **19**, 103 (1974).
11. E.B. Gordon, L.P. Mezhev-Deglin, O.F. Pugachev, and V.V. Khmelenko, *Chem. Phys. Lett.* **54**, 282 (1978).
12. V. Ghazarian, J. Eloranta, and V.A. Apkarian, *Rev. Sci. Instr.* **73**, 3606 (2002).
13. R.E. Boltnev, G. Frossati, E.B. Gordon, I.N. Krushinskaya, E.A. Popov, and A. Usenko, *J. Low Temp. Phys.* **127**, 245 (2002).
14. E.B. Gordon, V.V. Khmelenko, A.A. Pelmenev, E.A. Popov, and O.F. Pugachev, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 301 (1989).
15. E.B. Gordon, V.V. Khmelenko, A.A. Pelmenev, E.A. Popov, O.F. Pugachev, and A.F. Shestakov, *Chem. Phys.* **170**, 411 (1993).
16. V. Kirykhin, B. Keimer, R.E. Boltnev, V.V. Khmelenko, and E.B. Gordon, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1774 (1997).
17. V.V. Khmelenko, S.I. Kiselev, D.M. Lee, and C.Y. Lee, *Physica Scripta* **102**, 118 (2002).
18. S.I. Kiselev, V.V. Khmelenko, and D.M. Lee, *Fiz. Nizk. Temp.* **26**, 641 (2000).
19. E.A. Popov, J. Eloranta, J. Ahokas, and H. Kunttu, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 684 (2003).
20. A.E. Curzon and M.E. Estell, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 689 (1971).
21. S.I. Kiselev, V.V. Khmelenko, D.M. Lee, V. Kiryukhin, R.E. Boltnev, E.B. Gordon, and B. Keimer, *Phys. Rev.* **B65**, 024517 (2002).
22. V. Kirykhin, B. Keimer, R.E. Boltnev, V.V. Khmelenko, and E.B. Gordon, *unpublished results*.
23. E.B. Gordon, A. Usenko, and G. Frossati, *J. Low Temp. Phys.* **130**, 15 (2003).
24. E.B. Gordon, G. Frossati, A. Usenko, Ya. Aratono, and T. Kumada, *Physica* **B329–333**, 404 (2003).
25. E.B. Gordon, T. Momose, and N. Nakashima, *to be published*.
26. Е.Б. Гордон, Л.П. Межов-Деглин, О.Ф. Пугачев, В.В. Хмеленко, *ЖЭТФ* **73**, 952 (1977).
27. Е.Б. Гордон, А.Ф. Шестаков, *ФНТ* **26**, 5 (2000).
28. Е.Б. Гордон, А.Ф. Шестаков, *Химическая физика*, **21**, 16 (2002).
29. R.E. Boltnev, E.B. Gordon, V.V. Khmelenko, A.A. Pelmenev, M.V. Martynenko, E.A. Popov, and A.F. Shestakov, *J. Chem. Phys.* **92**, 362 (1995).
30. Е.Б. Гордон, А.А. Пельменев, О.Ф. Пугачев, В.В. Хмеленко, *ФНТ* **8**, 691 (1982).
31. Е.Б. Гордон, А.А. Пельменев, О.Ф. Пугачев, В.В. Хмеленко, *ФНТ* **11**, 563 (1985).
32. J. Harms, M. Hartmann, B. Sartakov, J.P. Toennies, and A.F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **110**, 5124 (1999).
33. E.B. Gordon, T. Kumada, M. Ishiguro, and Y. Aratono, submitted to *J. Chem. Phys.* (2004).
34. Е.Б. Гордон, *Доклады РАН* **378**, 650 (2001).

Impurity condensation in liquid and solid helium

E.B. Gordon

The x-ray diffraction and IR spectroscopy data show that the impurities of different volatility become distinctly separated in space in the small clusters formed in the cold part of the gas jet when guest particles are introduced into liquid and solid helium. In particular, on condensation of partially dissociated diatomic molecules the atoms concentrate mainly near and on the cluster surface. Such segregation persists in the condensate which appears as a porous structure consisting of clusters coagulated in liquid helium; in

solid helium the clusters are isolated from each other. The high local atomic density in the surface layer, bordering on the condensed helium, explains numerous features in the condensate behavior observed earlier by methods of optical and ESR spectroscopy and thermometry.

The strategy of the experiment aimed at the detection of the solid impurity-helium phase has been formulated.