

## Исследование разрушения примесь-гелиевой твёрдой фазы

Р. Е. Болтнев, Е. Б. Гордон, И. Н. Крушинская, М. В. Мартыненко, А.  
А. Пельменев, Е. А. Попов, В. В. Хмеленко

*Филиал института энергетических проблем химической физики РАН,  
Россия, 142432, пос. Черноголовка, Московская обл.  
E-mail: khmel@biner.ac.ru*

А. Ф. Шестаков

*Институт химической физики в Черноголовке РАН,  
Россия, 142432, пос. Черноголовка, Московская обл.*

Статья поступила в редакцию 9 декабря 1996 г.

Исследован элементный состав примесь-гелиевой твёрдой фазы (ПГТФ), полученной введением в He II газовой струи, содержащей атомы Ne, Ar, Kr, Xe и молекулы N<sub>2</sub>. Измеренные значения стехиометрических отношений  $S = N_{\text{He}}/N_{\text{Im}}$  существенно превышают значения, следующие из модели смерзшихся однослойных кластеров. Теоретическая возможность смерзания двухслойных кластеров обоснована в рамках континуальной модели гелиевой подсистемы ПГТФ, заполняющей пространство между жесткими примесными центрами. Исследованы закономерности процесса разрушения «сухих» (вынутых из жидкого гелия) образцов в интервале температур 1,5–12 К и давлений 10–500 торр. Обнаружены две стадии разрушения образцов: медленная, характеризующаяся охлаждением, и быстрая с выделением тепла. Это позволило сделать вывод о наличии в ПГТФ двух типов гелия — слабо- и сильносвязанного, которые можно отнести соответственно ко вторым и первым координационным гелиевым сферам, образующимся вокруг тяжелых примесных частиц. Установлена тенденция увеличения температурной стабильности примесь-гелиевых (ПГ) образцов при увеличении массы примесного центра. Повышение давления гелиевого газа над образцами увеличивает их стабильность. При разрушении ПГ образцов, содержащих атомы азота, в диапазоне температур 3–4,5 К обнаружена термолюминесценция, вызываемая рекомбинацией атомов. Это демонстрирует возможность осуществления широкого круга химических реакций в отвердевшем гелии.

Досліджено елементний склад домішка-гелієвої твердої фази (ДГТФ), яку одержано упродовженням в He II газового струменя, який містить атоми Ne, Ar, Kr, Xe і молекули N<sub>2</sub>. Виміряні значення стехіометричних відношень  $S = N_{\text{He}}/N_{\text{Im}}$  суттєво перевищують значення, які виникають із моделі одношарових кластерів, що змерзлися. Теоретичну можливість змерзання двошарових кластерів обґрунтовано в рамках континуальної моделі гелієвої підсистеми ДГТФ, яка заповнює простір між жорсткими домішковими центрами. Досліджено закономірності процесу руйнування «сухих» (вийнятих із рідкого гелію) зразків в інтервалі температур 1,5–12 К та тиску 10–500 торр. Виявлено дві стадії руйнування зразків: повільна, яка характеризується охолодженням, та швидка з виділенням тепла. Це дозволило зробити висновок про наявність у ДГТФ двох типів гелію — слабо- та сильнозв'язаного, котрі можна віднести відповідно до другої та першої координаційних гелієвих сфер, які утворюються навколо важких домішкових частинок. Встановлено тенденцію збільшення температурної стабільності домішка-гелієвих (ДГ) зразків при збільшенні маси домішкового центра. Підвищення тиску гелієвого газу над зразками збільшує їх стабільність. При руйнуванні ДГ зразків, які утримують атоми азота, в діапазоні температур 3–4,5 К виявлено термолюмінесценцію, яка викликається рекомбінацією атомів. Це демонструє можливість здійснення широкого кола хімічних реакцій у затверділому гелію.

PACS: 67.80.-s, 61.46.+w

## 1. Введение

Обнаружение эффекта затвердевания гелия при введении тяжелых примесных частиц в объем сверхтекучего гелия с образованием новой метастабильной примесь-гелиевой твердой фазы (ПГТФ) [1,2] открывает широкие перспективы для исследования свойств частиц, изолированных атомами гелия. С другой стороны, сама примесь-гелиевая твердая фаза представляет собой новый объект физики низких температур, свойства которого до сих пор достаточно не исследованы.

Образование ПГТФ было продемонстрировано для различных примесных частиц ( $I_m$ ): атомов Ne, Ar, Kr, Xe, N и молекул  $N_2$ . Примесь-гелиевую твердую фазу получали введением в сверхтекучий гелий газового потока примесных частиц, разбавленных гелием, прошедшим зону ВЧ разряда. Было установлено, что эта фаза, приготовленная в сверхтекучем гелии, существует и вне жидкости. Окончательное ее разрушение происходит при температурах 6,5–8,5 К [3,4].

Теоретический анализ, основанный на кластерном подходе [4,5], подтвердил, что физической основой образования примесь-гелиевой фазы является уменьшение амплитуды радиальных колебаний атомов гелия в поле дисперсионных сил тяжелого примесного центра, приводящее к образованию прочных ван-дер-ваальсовых примесь-гелиевых комплексов и смерзанию их в ПГТФ.

Сравнительно недавно было получено прямое экспериментальное доказательство частичной потери квантовости гелия вокруг примесных частиц [6]. Была зарегистрирована вращательная структура колебательных спектров молекул  $SF_6$ , имплантированных в гелиевые кластеры  $He_n$  ( $n \sim 10^4$ – $10^5$ ), и определен момент инерции излучающего комплекса. Полученное значение существенно превышает момент инерции свободной молекулы  $SF_6$  и соответствует комплексу молекула  $SF_6$ , окруженная жестко связанной оболочкой из восьми атомов гелия.

Эксперименты по определению элементного состава примесь-гелиевой твердой фазы показали, что она состоит в основном из отвердевшего гелия; стехиометрические коэффициенты  $S = N_{He}/N_{I_m}$  для различных примесных частиц составляли от 12–17 для атомов Ne и N до 60 для атомов Ar [4]. Вместе с этим до сих пор детально не исследовался вопрос о характере разрушения ПГТФ: сохраняется ли постоянным элементный состав образцов ПГТФ вплоть до их разрушения или возможны его изменения в процессе разогрева. Вопросы устойчивости и механизма

разрушения чрезвычайно важны для понимания природы примесь-гелиевой фазы: либо она сохраняет свой метастабильный характер вплоть до температуры разрушения, которое носит характер фазового перехода; либо происходит изменение ее свойств в процессе разогрева от 1,5 до 7 К, приводящее к ее окончательному разрушению при  $T \sim 7$ –8 К. Ранее было замечено, что форма «сухого» образца менялась при температурах заметно ниже 7 К. Кроме того, исследования термолюминесценции атомов азота, стабилизированных в образцах ПГТФ, демонстрировали слияние примесных частиц в ПГТФ даже при температуре  $T \sim 1,5$  К в образцах, погруженных в He II [7]. Но оставалось неясным, носят ли эти процессы объемный характер или регистрировалось проявление незначительного количества дефектов в ПГТФ, определяющих люминесценцию.

В настоящей работе проведены исследования разрушения примесь-гелиевых образцов в различных условиях: при их выдержке вне жидкого гелия при постоянной температуре, при разогреве от 1,5 К до  $T \sim 10$ –12 К, в атмосфере гелия при различных давлениях.

Были применены методы, разработанные для изучения элементного состава ПГ образцов: независимое определение истинных объемов образцов и количеств примесных частиц в них [3,4]. Но если в более ранних исследованиях после измерения истинных объемов образцов их сразу испаряли для определения количества и типа примесных частиц методом анализа образовавшегося газа, то в данном цикле экспериментов проводились длительные измерения их истинных и видимых объемов при разогревах от 1,5 до 10–12 К, и только после этого их испаряли для анализа образующегося газа. Кроме этого сделан ряд усовершенствований методики, позволивших поднять стабильность условий проведения измерений и повысить их точность.

В качестве примесных частиц, как и в работах [3,4], использовались атомы инертных газов Ne, Ar, Kr, Xe и молекулы  $N_2$ . Большинство экспериментов проведено с образцами, полученными введением в He II газовых потоков, не подвергнутых воздействию ВЧ разряда, поскольку такое воздействие приводит к дополнительным тепловым эффектам рекомбинации химически активных частиц, образовавшихся в зоне ВЧ разряда. Эта методика позволяет проводить исследования тепловых эффектов, сопровождающих переход от

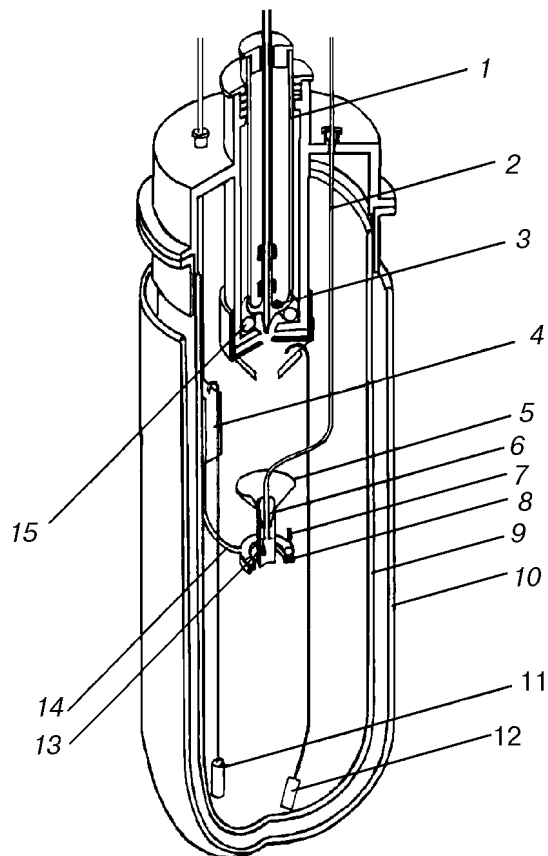


Рис. 1. Схема низкотемпературной части установки: 1 – источник атомов; 2 – трубка сбора газа; 3 – спай термопары для контроля температуры жидкого азота в источнике; 4 – боковой стакан для жидкого гелия; 5 – кварцевый стакан для накопления образца; 6 – дроссельное уплотнение на трубке сбора; 7 – термометр боковой трубки; 8 – кольцевой постоянный магнит; 9 – гелиевый дьюар; 10 – азотный дьюар; 11 – термомеханический насос для подачи жидкого гелия в боковой стакан; 12 – термомеханический насос для подачи жидкого гелия в стакан для накопления образцов; 13 – термометр трубки сбора; 14 – боковая трубка; 15 – кольцевой нагреватель.

метастабильной примесь-гелиевой фазы к устойчивому состоянию (примесь – гелий). Для выяснения возможности частичного «испарения» гелия из образцов измерялась температура как внутри образца, так и вблизи его поверхности.

Для получения дополнительной информации о характере разрушения примесь-гелиевых образцов в ряде экспериментов образцы получали введением в He II газовой струи, прошедшей зону ВЧ разряда, что позволяло проводить синхронную регистрацию люминесценции примесных атомов азота. На таких же образцах исследовали влияние внешнего давления на стабильность образцов.

Кроме того, проведен теоретический анализ стехиометрического состава ПГТФ, основанный на подходах, используемых для описания

оптических свойств примесных атомов в жидком гелии [8–10].

## 2. Методика и постановка экспериментов

### 2.1. Методика получения и исследования образцов, полученных введением в He II газовых струй, не подвергнутых действию ВЧ разряда

Методика получения образцов примесь-гелиевой твердой фазы подробно описана в [3]. Схема низкотемпературной части установки приведена на рис. 1. В данной работе большинство образцов ПГТФ получали введением «холодных» (не подвергнутых действию ВЧ разряда) газовых смесей в объем сверхтекучего гелия, заполняющего стаканчик 5 специальной формы. Для предотвращения смерзания примесных частиц между собой в газе использовали сильно разбавленные гелием газовые смеси  $[N_{\text{Im}}]/[N_{\text{He}}] = 1:100$ , а также подогревали конец трубки ввода газа кольцевым нагревателем 15 ( $R = 10$  Ом) до температуры  $T \sim 80$  К. Контроль температуры нижней части трубки осуществляли термопарой медь-константан 3.

В типичных условиях эксперимента ( $P_{\text{He}} \sim 10\text{--}15$  торр, поток газа  $dN/dt \sim (7\text{--}9) \cdot 10^{19}$  частиц/с) получались образцы, в которых примесными центрами являлись атомы Ne, Ar, Kr и молекулы азота. В случае использования примесного Xe не удавалось получать примесь-гелиевые образцы «холодными» струями, так как при этом практически весь ксенон вымораживался на стенках кварцевой трубки источника (при  $T \sim 80$  К равновесное давление насыщенного пара ксенона составляет  $4 \cdot 10^{-3}$  торр, в то время как в газовой смеси, проходящей через источник атомов,  $P_{\text{Xe}} = 10^{-1}$  торр). Поэтому ксенон-гелиевые образцы получали только при воздействии ВЧ разряда на конденсируемую газовую смесь. В табл. 1 приведены экспериментальные условия получения различных примесь-гелиевых образцов.

Накопление образца прекращали после заполнения образцом цилиндрической части стакана на 0,5–2 см по высоте. Образцы представляли собой студнеобразные, полупрозрачные цилиндры, визуально не отличающиеся от образцов, получаемых ранее при прохождении конденсируемой газовой струи через зону ВЧ разряда [1]. Находясь в гелии, такие цилиндры сохраняли свою форму и проявляли упругие свойства: при наличии механических вибраций

гелиевого дьюара верхняя свободная поверхность образца колебалась, смещаясь на расстояние до 0,1 см от положения равновесия.

Учитывая высокую пористость получаемых образцов ПГТФ [3], в экспериментах специально исследовалось поведение видимого и истинного объемов образца в зависимости от времени и температуры.

Таблица 1

Экспериментальные условия получения примесь-гелиевых образцов (состав газовой смеси  $[N_{\text{Im}}^0]/[N_{\text{He}}^0] = 0,01$ )

Номер опыта	Атом (молекула) примеси Im	Поток газа $dN/dt \cdot 10^{-19}$ , частиц/с	Время накопления образца $\tau$ , с	Степень конденсации $\alpha$ , %
1	Ne	11,0	2750	9
2		7,2	770	36
3		6,06	1470	9
4		9,0	637	23
1	Ar	8,6	3060	13
2		8,67	2480	7
3		7,4	2500	9
4		6,92	1750	15
1	Kr	5,7	1490	35
2		6,13	820	40
3		5,4	2345	9
1	Xe	7,24	890	30
1	N <sub>2</sub>	5,82	1672	14

Для образцов ПГТФ в ходе эксперимента проводили:

- визуальное наблюдение за объемом и формой образца с помощью видеокамеры;
- измерения истинного и видимого объемов при последовательных циклах «удаление – погружение» в объем He II с непродолжительной выдержкой ( $t \sim 150$  с) над поверхностью гелия при температуре 4–6 К;
- исследование изменения видимого объема во время удаления жидкого гелия из стакана и разогрева от 1,5 К до  $T > 8$  К;
- испарение примесных частиц образца и сбор их в измерительном объеме вне гелиевого дьюара для определения их количества.

Для обеспечения стабильности условий при определении истинного объема образца в данном цикле измерений на уровне рабочего кварцевого стакана (10 см<sup>3</sup>) располагали боковой стакан 4 (см. на рис. 1) существенно большего объема

(100 см<sup>3</sup>), который заполнялся гелием с помощью второго термомеханического насоса 11. Специальная форма стакана позволяла сохранять свободу перемещений подвижных элементов конструкции и возможность визуального контроля процессов внутри дьюара. Наличие заполненного гелием бокового стакана позволяло легко устанавливать и поддерживать стабильными условия при определении объемов образцов, причем фоновая скорость понижения уровня жидкого гелия составляла величину  $\sim 10^{-3}$  см/с, что повышало точность определения объема. Кроме того, в описанной ранее процедуре вычислений [3] было дополнительно учтено изменение фоновой скорости ухода гелия из стакана после удаления образца из объема гелия. Соответственно объем образца определяли из соотношения

$$V_0 = \left\{ h_1 - h_2 + v_1 (t_1^0 - t_1) - v_2 (t_2 - t_1^0) \right\} \pi d^2 / 4 - V_d,$$

где  $d$  – внутренний диаметр стакана;  $h_1$  и  $t_1$  – положение уровня гелия в стакане при погруженном в гелий образце и время его измерения соответственно;  $h_2$  и  $t_2$  – положение уровня гелия в стакане после удаления из гелия образца и время его измерения;  $t_1^0$  – момент удаления образца из гелия;  $v_1$  и  $v_2$  – фоновые скорости понижения уровня жидкого гелия в стакане при погруженном в гелий и при удаленном из него образце соответственно;  $V_d$  – объем металлического контейнера, в котором располагался образец.

Стехиометрическое отношение  $S = N_{\text{He}}/N_{\text{Im}}$  определяли из независимых измерений истинного объема образцов и абсолютного количества примесных частиц в них [3,4]. Количество примесных частиц в образце вычисляли после испарения образца и сбора образовавшегося газа в измерительном объеме вне гелиевого дьюара, измерив давление газа и проведя его масс-спектральный анализ [3].

Поскольку исследовали примесь-гелиевые образцы, в которых примесными центрами являются атомы тяжелых инертных газов (Ar, Kr, Xe) с относительно высокими температурами кипения, необходимы специальные эксперименты по определению эффективности их сбора в измерительном объеме вне гелиевого дьюара после испарения образцов. Такие эксперименты, проведенные для атомов Kr, показали, что эффективность сбора в описанных ранее условиях [3] высока и составляет  $(98 \pm 2)\%$ .

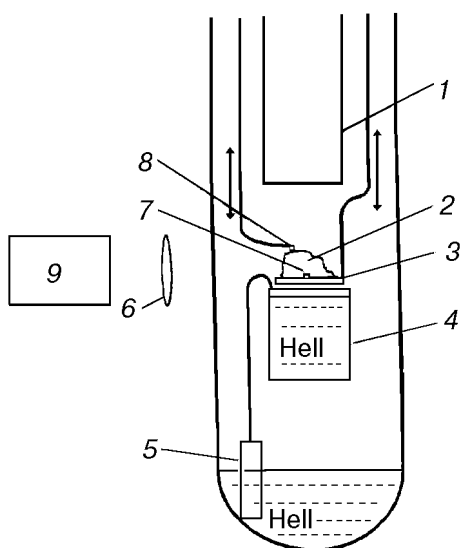


Рис. 2. Схема эксперимента по регистрации термолюминесценции примесь-гелиевой твердой фазы: 1 — источник атомов; 2 — примесь-гелиевый твердый образец; 3 — сетчатый диск; 4 — кварцевый стакан для накопления образца; 5 — термомеханический насос для подачи жидкого гелия в стакан; 6 — конденсорная линза; 7 — термометр внутри; 8 — термометр над образцом; 9 — система регистрации оптического излучения.

При исследовании временной стабильности «сухих», т.е. вынутых из жидкого гелия примесь-гелиевых образцов, при помощи закрепленного на боковой трубке кольцевого магнита 8 (см. рис. 1) контейнер с образцом вынимали из гелия и размещали на расстоянии 1–3 см над его поверхностью, где температура составляла 4–6 К. После этого проводили синхронно регистрацию изображения образца и измерение температуры. Давление паров гелия в дюаре при этом было ~ 10 торр.

При исследовании температурной стабильности образцов в стакан с образцом, расположенным у дна, вводилась трубка сбора с закрепленным на ней термометром 13 (рис. 1) таким образом, чтобы термометр полностью погружался в образец. Изменения формы и видимого объема образца регистрировали видеокамерой через смотровые щели в дюаре. Регистрацию температуры и изображения образца начинали после заполнения стакана жидким гелием. После прекращения подлива гелия в стакан с помощью термомеханического насоса 12 уровень гелия в стакане понижался. При прохождении уровня гелия через образец его видимый объем значительно уменьшался, но температура внутри образца оставалась постоянной.

После ухода жидкого гелия из стакана начинался разогрев образца. Исследуемые образцы, как правило, имели цилиндрическую форму и сохраняли ее, уменьшаясь в размерах. К концу терморазогрева форма образцов изменялась, становилась шарообразной. При просмотре видеозаписи по изображению образца определяли его видимый объем.

## 2.2. Методика исследования образцов, полученных введением в He II газовых струй, прошедших зону ВЧ разряда

Схема эксперимента по исследованию стабильности ПГ образцов, полученных введением в He II газовых смесей, прошедших зону ВЧ разряда, представлена на рис. 2. Накопление образцов проводили в стакане диаметром 3,5 см. На специальной тяге закреплялся сетчатый диск диаметром 3 см, который во время накопления размещался у дна стакана для сбора образца и позволял после завершения накопления вынимать образец из объема He II. В центре диска был закреплен полупроводниковый термометр, который в процессе роста образца оказывался внутри него. На другой тяге размещался второй полупроводниковый термометр, который регистрировал температуру над поверхностью образца. Его положение можно было изменять во время эксперимента.

Термолюминесценция ПГ образцов, содержащих стабилизированные активные частицы, регистрировалась монохроматором МДР-1, снабженным фотоумножителем ФЭУ-136, работающем в режиме счета фотонов.

Системы регистрации температуры и люминесценции образцов автоматизированы на базе ЭВМ ДВК-3 и набора блоков в стандарте КАМАК.

## 3. Экспериментальные результаты

### 3.1. Временная стабильность

Визуальные наблюдения за формой и видимым объемом образцов ПГТФ, находившихся в стакане в He II, показали отсутствие каких-либо видимых изменений при длительных, вплоть до  $10^4$  с, выдержках. В то же время удаление образцов из жидкого гелия и выдержка при  $T = 4-6$  К и  $P = 10$  торр в течение ~ 150 с приводили к их разложению, проявлявшемуся в уменьшении видимого и истинного объемов. После каждого цикла «удаление — погружение» образца определяли его видимый  $V_v$  и истинный  $V_0$  объемы. Результаты этих измерений для

примесь-гелиевых образцов с различными примесными центрами приведены на рис. 3. Начальное отношение  $V_v/V_0$  равно 2,6 для Ne и 2,2 для Kr и Xe; видно, что и видимый, и истинный объемы приблизительно линейно уменьшаются со временем. В табл. 2 приведены начальные значения истинных и видимых объемов образцов и относительные их изменения после 4–6 циклов «удаление – погружение» в He II. Относительное уменьшение истинных объемов ( $(\Delta V_0/V_0) \cdot 100\%$ ) составляет от 16–23% для Ar, Kr, Xe до 34–38% для  $N_2$ , Ne.

Таблица 2

Значения истинных и видимых объемов примесь-гелиевых образцов ( $Im = Ne, Ar, Kr, Xe, N_2$ ) сразу после накопления и их относительное уменьшение после 4–6 циклов «удаление – погружение» в He II

Примесная частица	Начальный объем, см <sup>3</sup>		Относительное уменьшение объема	
	истинный $V_0$	видимый $V_v^0$	истинного $V_0/V_0^1$	видимого $V_v^0/V_v^1$
Ne	0,425	1,16	1,6	1,5
Ar	0,378	1,63	1,2	1,8
Kr	0,79	2,0	1,3	1,4
Xe	0,30	0,66	1,3	1,42
$N_2$	0,17	0,75	2,1	1,8

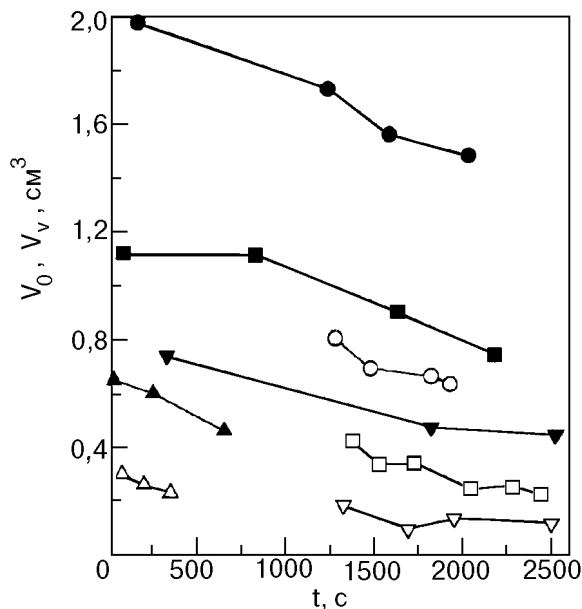


Рис. 3. Временные зависимости истинных  $V_0$  (незаштрихованные символы) и видимых  $V_v$  (заштрихованные символы) объемов примесь-гелиевых образцов с различными примесными центрами (Ne (■, □);  $N_2$  (▼, ▽); Ar (▲, △); Kr (●, ○)) в серии циклов «удаление –

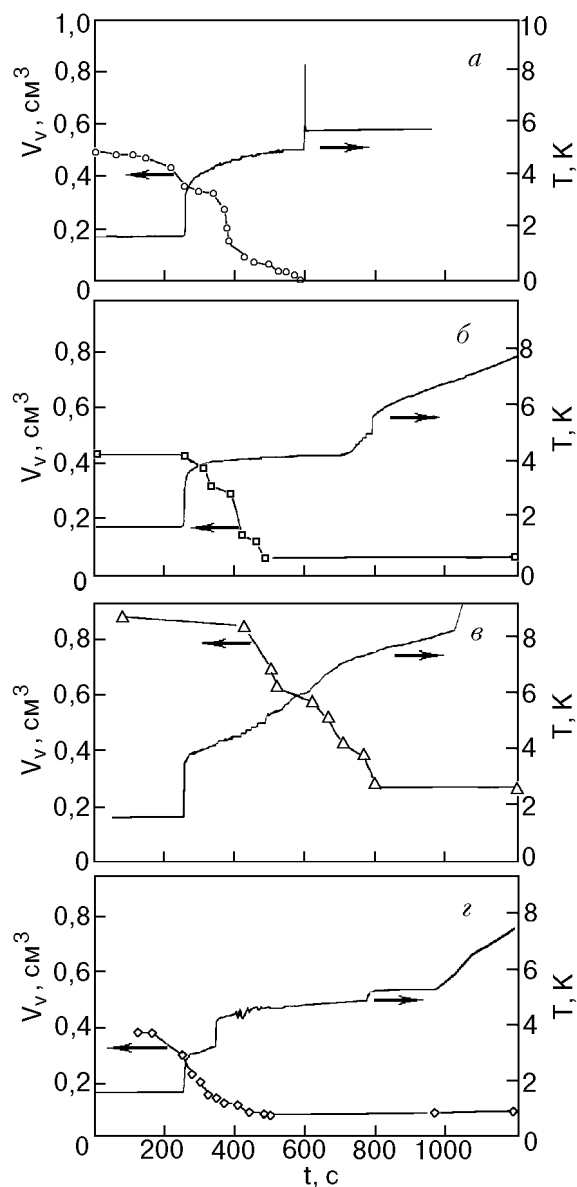


Рис. 4. Временные зависимости видимых объемов различных примесь-гелиевых образцов ( $Im = Ne$  (а),  $N_2$  (б), Kr (в), Xe (г)) при разогревах и соответствующие термограммы разогревов. Образцы получены введением в He II газовых потоков, не подвергнутых воздействию ВЧ разряда.

### 3.2. Устойчивость при разогреве

После измерений истинных и видимых объемов образцы размещались на дне заполненного жидким гелием стакана. В стакан вводилась трубка сбора с закрепленным на ней термометром. Обычно термометр погружался в образец, достигая дна металлического контейнера. После прекращения подлива гелия в стакан уровень гелия начинал понижаться и при его прохождении через образец наблюдалось значительное уменьшение видимого объема образца. При этом термометр регистрировал постоянную температуру  $\sim 1,7$  К. Лишь после

испарения всего жидкого гелия из стакана температура образца начинала повышаться и происходило дальнейшее уменьшение объема образца.

На рис. 4 приведены типичные термограммы разогревов и временные зависимости видимых объемов примесь-гелиевых образцов различного состава. Из рисунков видно, что наибольшее изменение объемов во время разогрева происходит при температурах 3–5 К для образцов Ne–He и 5–6 К для Kr–He. Из всех исследуемых образцов только для неон-гелиевых наблюдалось резкое тепловыделение одновременно с взрывным разрушением образца (см. рис. 4,а); в остальных случаях наблюдалось уменьшение объемов с выходом на некоторое стационарное значение. В табл. 3 приведены значения относительных уменьшений видимых объемов во время разогрева и в течение всего эксперимента. Следует отметить, что при прохождении уровня гелия через образец его видимый объем изменялся от значения  $V_v^1$  после 4–6 циклов «удаление – погружение» (см. табл. 2) до значения  $V_v^2$  (см. табл. 3) непосредственно перед разогревом образца, т.е. в 1,12 (для Xe) – 2,2 (для Ne) раза.

Таблица 3

Относительное уменьшение видимых объемов примесь-гелиевых образцов во время разогрева сухих образцов ( $V_v^2/V_v^k$ ) и в течение всего эксперимента ( $V_v^0/V_v^k$ )

Примесная частица	$V_v^2/V_v^k$	$V_v^0/V_v^k$
Ne	3	10
Ar	4	12
Kr	4	8,5
Xe	5	8
N <sub>2</sub>	6	15

### 3.3. Определение элементного состава

После завершения исследований стабильности образцов проводили сбор примесных частиц и измеряли их количество, что позволило, согласно [3], определить характеристики примесь-гелиевых образцов: объемы ПГ кластеров  $V_c = V_0/N_{Im}$ , их диаметры  $D = 2[3V_c/(4\pi)]^{1/3}$ , стехиометрическое отношение ПГ образцов  $S = V_c/V_f - 1$  (где  $V_f = 46 \text{ \AA}^3$  – объем, занимаемый атомами гелия в жидкости при  $T = 1,7 \text{ К}$ ).

В табл. 4 приведены измеренные количества примесных частиц в образцах, значения истинных объемов образцов как сразу после их накопления, так и после непродолжительных выдержек образцов над поверхностью He II. Для

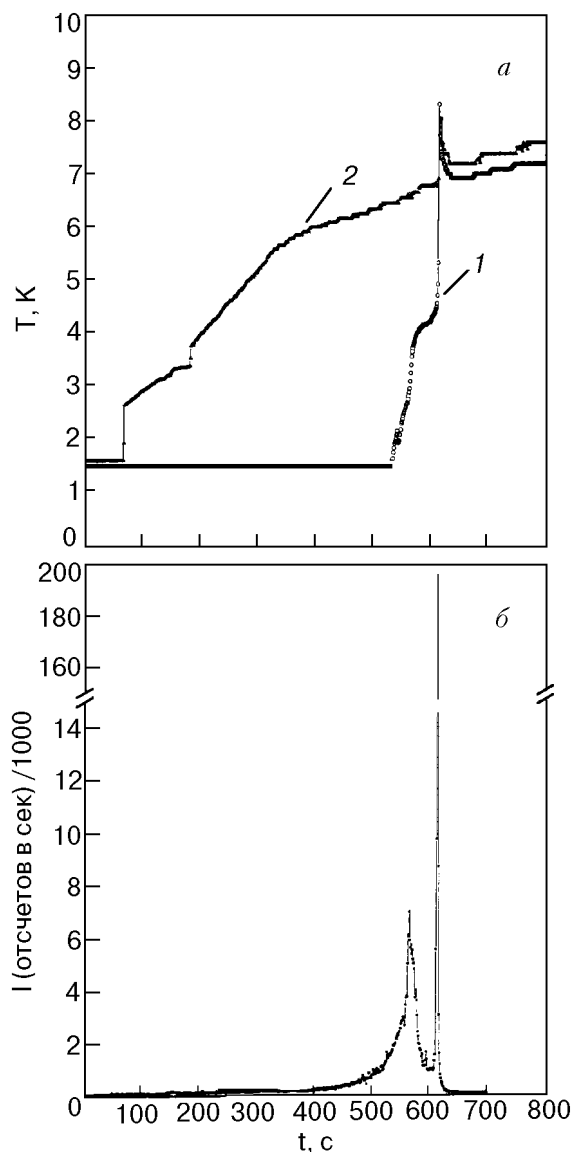


Рис. 5. а – Термограммы разогревов Kr-гелиевого образца, полученного введением в He II газовой смеси [Kr]:[He] = 1:200, прошедшей зону ВЧ разряда: кривая 1 регистрировалась термометром внутри образца (см. рис. 2), кривая 2 – термометром, расположенным над образцом. б – Кинетика термоллюминесценции Kr-гелиевого образца на  $\lambda = 525 \text{ нм}$  при давлении гелия в дьюаре 10 торр.

иллюстрации уменьшения истинных объемов образцов (при осуществлении необходимых для их определения циклов «удаление – погружение» (см. рис. 3)) диапазоны изменения объемов и соответствующие диапазоны изменения стехиометрического отношения также приведены в табл. 4. Для сравнения приведены характеристики образцов, которые сразу после определения истинных объемов испаряли (как и в [3]) для определения количества примесных частиц в них.

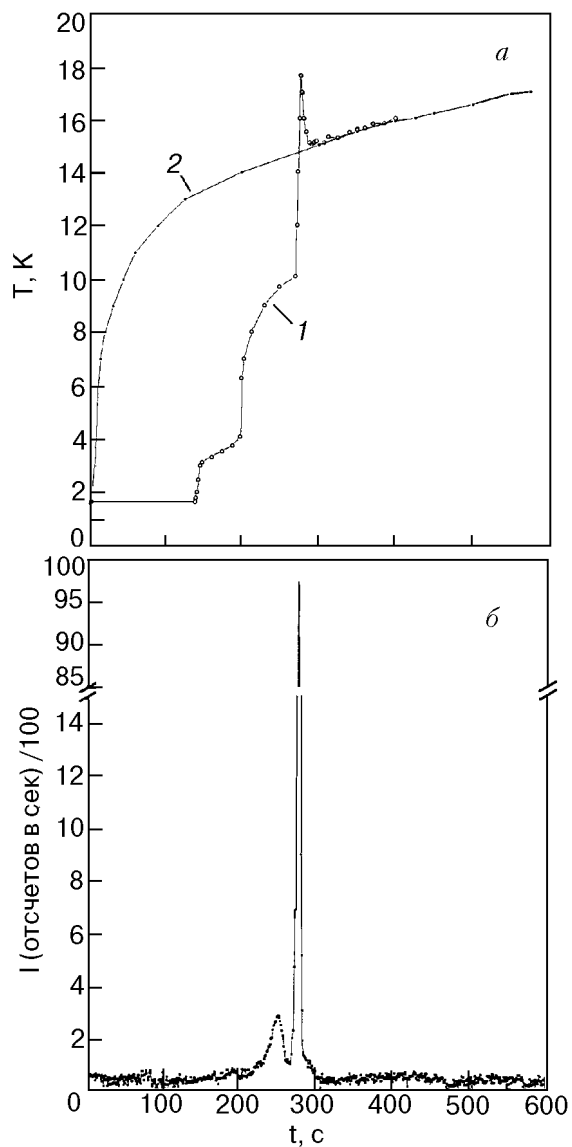


Рис. 6. *a* – Термограммы двух последовательных разогревов сетки с образцом (1) и без образца (2) при повышении давления в дьюаре от 10 до 100 торр. *б* – Кинетика термолюминесценции Кг-гелиевого образца на  $\lambda = 525$  нм в условиях возрастающего давления гелия.

В ряде экспериментов после завершения исследования разогревов «сухих» примесь-гелиевых образцов были проведены измерения их истинных объемов  $V_t$ , которые также приведены в табл. 4. Измеренные в этом случае истинные объемы оказались близки к значениям видимых объемов.

### 3.4. Разогрев образцов, содержащих активные частицы

На рис. 5, *a* представлены термограммы разогрева «сухого» Кг-гелиевого образца, зарегистрированные в геометрии эксперимента,

представленной на рис. 2. Первый термометр находился внутри образца, второй — на 1 мм выше образца, давление гелия в дьюаре составляло 10 торр. Прекращался подлив He II в стакан, и по мере понижения уровня в стакане происходил разогрев образца. Из рис. 5, *a* видно, что температура внутри образца на начальном этапе существенно ниже температуры вне образца, и только после взрывного разрушения образца, происходящего при температуре внешнего термометра, близкой к определенной ранее температуре разрушения ПГ образцов  $\sim 7$ – $8$  К [2,4], температура, регистрируемая внутренним термометром, скачком возрастает, становясь близкой к температуре снаружи образца.

На рис. 5, *б* приведена временная зависимость интенсивности термолюминесценции образца на длине волны  $\lambda \sim 525$  нм. Свечение обусловлено люминесценцией стабилизированных в образце примесных атомов азота. В диапазоне температур 2,5–4,5 К термолюминесценция интенсивна и сопровождается значительным уменьшением объема образца. При дальнейшем разогреве свечение затухает, а объем образца не изменяется вплоть до взрывного разрушения. При разрушении наблюдается сильная вспышка люминесценции и скачок температуры до 8,3 К. Аналогичный характер разрушения наблюдается у всех ПГ образцов, содержащих активные частицы.

### 3.5. Влияние внешнего давления на стабильность образцов

Эксперименты по исследованию влияния внешнего давления на стабильность образцов проводились по схеме, приведенной на рис. 2. Регистрировалась термограмма разогрева образца (термометр располагался внутри образца) и интенсивность его люминесценции в условиях роста давления после прекращения откачки паров гелия из дьюара.

На рис. 6 приведена термограмма разогрева и зависимость термолюминесценции образца от температуры для Кг-гелиевого образца. В процессе разогрева давление в дьюаре возрастало и в момент взрывного разрушения образца составляло 100 торр. Видно, что в этом случае разрушение образца происходит при более высокой температуре  $T \sim 10$  К, существенно больше и скачок температуры — до 18 К.

При более медленных разогревах образцы Ar–He и Кг–He удавалось разогреть до 13 К, при этом давление в дьюаре составляло  $\sim 500$  торр. Сброс давления гелия, вызванный включением



Определение элементного состава примесь-гелиевых образцов

Атом (молекула) примеси Im	Номер опыта	Характеристики примесь-гелиевых твердых образцов					
		Объем образца, см <sup>3</sup>		Количество Im частиц в образце $N_{Im} \cdot 10^{-20}$	Объем ПГ кластера $V_c, \text{Å}^3$	Начальный диаметр ПГ кластера $D, \text{Å}$	Стехиометри- ческий коэффициент, $S$
		исходный $V_0$	после отжига $V_t$				
Ne	1*	0,20	–	2,64	757	11,3	16
	2	0,425–0,266	–	2,0	2125–1330	16,0	45–28
	3*	0,174–0,133	–	0,813	2140–1635	16,0	45–34
	4*	0,346	–	1,33	2601	17,06	55
Ar	1*	0,43	–	3,77	1140	12,96	24
	2*	0,403	–	1,44	2799	17,5	60
	3*	0,465	–	1,65	2818	17,52	60
	4	0,378–0,32	0,028	1,74	2172–1839	16,0	46–39
Kr	1	0,79–0,60	–	2,92	2705–2054	17,2	58–44
	2	0,36–0,25	0,07	2,0	1800–1250	15,09	38–26
	3*	0,23	–	1,07	2150	16,01	46
Xe	1	0,30–0,203	–	1,96	1530–1036	14,3	32–22
N <sub>2</sub>	1	0,17–0,08	–	1,26	1349–635	13,7	28–13

Знаком \* отмечены эксперименты, в которых образцы испаряли сразу после измерения их объема.

откачки паров гелия из дьюара, при этой температуре приводил к взрывному разрушению образца, сопровождающемуся световой вспышкой.

Таким образом, установлено, что стабильность ПГ образцов выше при более высоком давлении окружающего гелия.

#### 4. Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют провести анализ состава примесь-гелиевых образцов, а также сделать выводы о его изменении во время выдержки образцов вне гелия.

##### 4.1. Анализ начальных стехиометрических отношений образцов

Начальные стехиометрические отношения для примесь-гелиевых образцов, полученных введением газовых струй, не подвергнутых воздействию ВЧ разряда (см. табл. 4), равны 16–55 для Ne-гелиевых, 24–60 для Ar-гелиевых, 26–58 для Kr-гелиевых и 13–28 для N<sub>2</sub>-гелиевых образцов. В рамках модели ПГТФ как фазы сmerzшихся примесь-гелиевых кластеров можно заключить, что кластеры имеют от одной до двух заполненных гелиевых оболочек, окружающих примесные тяжелые частицы.

Прежде чем пытаться проанализировать полученные результаты, целесообразно с теоретической точки зрения рассмотреть возможность существования ПГТФ переменного стехиометрического состава.

*Феноменологическая модель примесь-гелиевой твердой фазы.* Для анализа был разработан упрощенный феноменологический подход, основанный на предположениях, обычно используемых для изучения оптических свойств атомов в жидком гелии [8–10]. Основным является фундаментальное предположение об аддитивности вкладов энергии гелия, имеющего полость определенной формы, и энергии атома, возмущенного окружением, в полную энергию системы [9]. Это допущение позволяет вполне удовлетворительно описывать зависимость от давления сдвигов и ширин спектральных линий атомов в гелии [8,10].

Характером взаимного расположения примесных центров в решетке ПГТФ в первом приближении можно пренебречь из-за быстрого затухания ван-дер-ваальсова взаимодействия примесных частиц с атомами гелия. При этом вкладом взаимодействия примесных атомов в энергию системы тем более можно пренебречь из-за большого расстояния между ними. Как показывает расчет, этот вклад невелик даже для

переходного состояния слияния двух однослойных примесь-гелиевых кластеров [4].

Таким образом, рассмотрение примесь-гелиевой фазы в целом сводится к рассмотрению одной ее ячейки состава  $\text{ImHe}_n$ . Выражение для энергии системы, нормированной на одну ячейку, имеет следующий вид:

$$E = n\varepsilon_{\text{He}} + E_{\text{cav}} + E_{\text{int}},$$

где  $\varepsilon_{\text{He}}$  — средняя энергия на атом He-подсистемы;  $E_{\text{cav}}$  — энергия образования полости;  $E_{\text{int}}$  — энергия взаимодействия примесного центра с окружением. Зависимость  $\varepsilon_{\text{He}}$  от средней плотности  $\rho$  гелиевой подсистемы определяется, как это принято, выражением

$$\varepsilon_{\text{He}} = \rho b/2 + \rho^{(1+\gamma)c/2},$$

где константы  $b = -888,81 \text{ К} \cdot \text{Å}^3$ ,  $\gamma = 2,8$  и  $c = 1,045537 \cdot 10^7 \text{ К} \cdot \text{Å}^3 + 3\gamma$ , приведенные в [11], обеспечивают правильное описание свойств жидкого гелия при  $T = 0$ : атомный объем  $V = [-(1 + \gamma)c/b]^{1/\gamma} = 45,8 \text{ Å}^3$ , энергию на атом  $\varepsilon = (\gamma/(\gamma + 1)) (b/2V) = -7,15 \text{ К}$  и изотермическую сжимаемость  $k = -2V^2/\gamma b = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ атм}^{-1}$ . Энергия сферической полости радиуса  $R$

$$E_{\text{cav}} = \sigma 4\pi R^2 + P \frac{4\pi}{3} R^3 + \frac{4\pi\hbar}{8m} \int_0^\infty \frac{(\nabla\tilde{\rho})^2}{\tilde{\rho}} r^2 dr$$

складывается из поверхностной энергии, пропорциональной поверхностному натяжению  $\sigma = 0,274 \text{ К}/\text{Å}^2$  [12]; работы создания полости, пропорциональной внешнему давлению  $P$ , плюс член, представляющий кинетическую энергию  $E_k$ , связанную с существованием градиента плотности гелия на краях полости. Вклад в последний член дает шаровой слой, в котором существенно меняется плотность гелия  $\tilde{\rho}$  от 0 в центре до постоянного значения  $\rho$ . Энергия взаимодействия примесного центра с гелиевым окружением

$$E_{\text{int}} = 4\pi \int_0^\infty \tilde{\rho}(r) V_{\text{int}}(r) r^2 dr$$

определяется потенциалом взаимодействия  $V_{\text{int}}(r)$ .

Введем следующие упрощающие предположения: сферичность распределения гелия вокруг примесного центра; несжимаемый характер примесного атома, т.е. радиус полости

$R = \text{const}$ ; будем считать, что при изменении состава ПГТФ возможные изменения распределения плотности гелия  $\tilde{\rho}$  в окрестности примесного центра сводятся к умножению на константу. Основанием для этого является значительное превышение расстояния между атомами в жидком гелии над расстоянием, отвечающим минимуму парного взаимодействия He-He. В расчетах уединенных примесь-гелиевых кластеров методом функционала плотности [13] было получено, что распределение плотности He в первой координационной сфере вокруг примесного центра (на примере кластера  $\text{KrHe}_n$ ) не меняется, начиная с  $n = 20$ ; это вполне согласуется с приближением жесткого примесного атома.

Замечая, что в указанных приближениях как энергия взаимодействия  $E_{\text{int}}$ , так и кинетическая энергия  $E_k$  линейно зависят от плотности:

$$E_{\text{int}} + E_k = \rho 2\Delta b,$$

энергию ПГТФ можно записать в следующем виде:

$$E = \frac{(nb + \Delta b)}{2} \rho + \frac{nc}{2} \rho^{(1+\gamma)} + \sigma 4\pi R^2 + \frac{4\pi}{3} R^3 P. \quad (1)$$

Поскольку  $P = \rho^2 \partial E / \partial \rho$ , полученное выражение можно рассматривать как уравнение состояния ПГТФ. Мы его применим для изучения Rg-гелиевых систем ( $\text{Rg} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) произвольного состава  $\text{RgHe}_n$ . Для нулевого давления плотность гелия находим из выражения

$$\rho = [-(1 + \gamma)nc / (nb + \Delta b)]^{1/\gamma}.$$

Отсюда для энергии связи примесного атома

$$E_b = E(\text{RgHe}_n) - \varepsilon n \quad (2)$$

и при  $n \rightarrow \infty$  имеем  $E_b = \Delta b/2V + \sigma 4\pi R^2$ . Эту величину приравниваем энергии связи для одиночного атома, найденной Дальфова [13], и находим  $\Delta b$ , основываясь на оценке  $R \equiv r_e - 0,2 \text{ Å}$ , которая следует из рассмотрения графических данных [13] для плотности гелия в окрестности примеси,  $r_e$  — равновесное расстояние для двухатомных молекул Rg-He (взятое из [14]). Результаты расчетов по формулам (1) и (2), справедливые для модели жесткого примесного атома при нулевом давлении, приведены на рис. 7. Для всех систем наблюдается общая картина монотонного увеличения энергии связи и плотности гелия по мере уменьшения стехиометрического соотношения. Следует отметить, что при больших плотностях, сравнимых с плотностью твердого

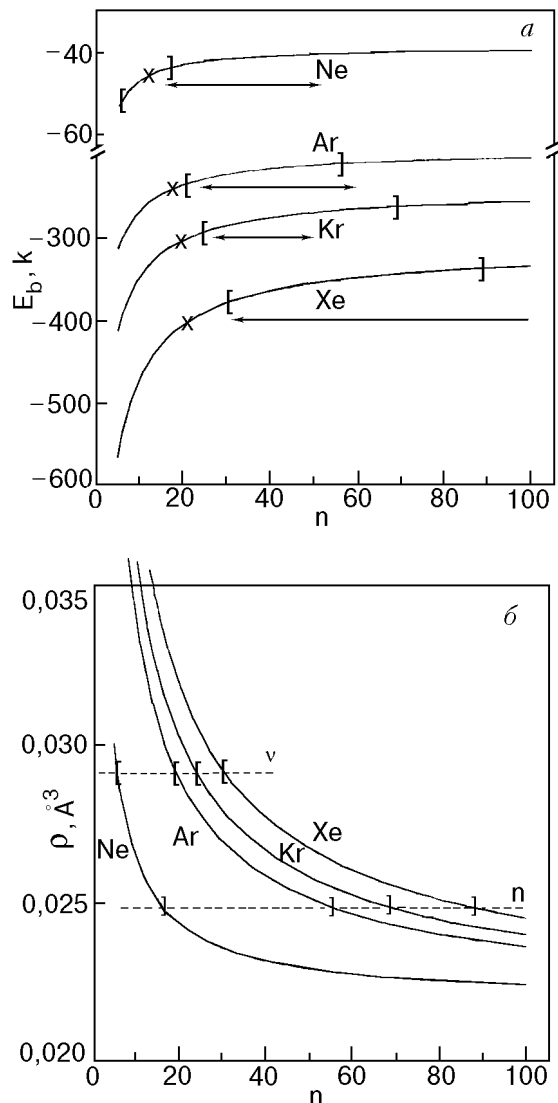


Рис. 7. Зависимость от  $n$  энергии связи (а) и средней плотности гелия (б) в примесь-гелиевой твердой фазе  $RgHe_n$  ( $Re = Ne, Ar, Kr, Xe$ ): [ ] — теоретические оценки количества прочно связанных атомов гелия  $\nu$  и общего количества атомов гелия  $n$  на один примесный центр соответственно;  $\leftrightarrow$  — диапазон экспериментальных значений стехиометрических коэффициентов;  $\times$  — количества атомов гелия в первой координационной сфере, полученные в расчетах Дальфого [13].

гелия, наши рассуждения не вполне корректны. Однако в нашу задачу сейчас не входит нахождение уравнения состояния (что является непростой и весьма интересной задачей). Разумно предположить, что именно «затвердевание» гелия во всей ячейке ПГТФ и является условием ее существования. Поэтому критерий существования ПГТФ можно установить в рамках уравнения состояния жидкости:

$$\rho \geq \rho_c,$$

где  $\rho_c$  — некоторая критическая плотность затвердевания гелия. Этот критерий неявно определяет максимальное стехиометрическое отношение в ПГТФ; именно оно и реализуется, конечно, при росте образца ПГТФ в избытке жидкого гелия в наших экспериментах. Достаточно надежно оценку числа  $n$  можно получить по экстраполированному к  $T = 0$  отношению атомных объемов твердого и жидкого гелия при затвердевании, равному 0,88 [15], что дает  $1/\rho_c = 0,88V = 40,3 \text{\AA}^3$ . Соответствующие значения указаны на рис. 7. Поскольку для чистого гелия единственным эффектом внешнего давления как раз и является достижение критической плотности, гелий в периферийных областях ячейки ПГТФ является столь же квантовым объектом, как и обычный твердый гелий. В то же время проведенный ранее квантовомеханический анализ однослойного гелиевого кластера [4,5] показал, что в последнем случае количество квантовых степеней свободы у гелия уменьшается из-за жесткого характера радиальных колебаний гелиевой оболочки. Соответствующее твердое состояние, конечно, имеет большую плотность. Она может быть найдена экстраполяцией плотности твердого гелия к значению при  $T = 0$  вдоль линии фазового перехода плавления и составляет  $1/\rho_c = 34,41 \text{\AA}^3$  [15]. Отсюда могут быть вычислены значения стехиометрического коэффициента  $\nu$  для сильносвязанного «классического» гелия. Из рис. 7,б, на котором приведены значения  $\nu$ , видно, что они достаточно близки к числам заполнения первой координационной сферы, вычисленным Дальфого [13].

Таким образом, проведенный анализ показывает, что в соответствии с простыми физическими соображениями о короткодействии ван-дер-ваальсова взаимодействия стехиометрические отношения для стабильной «классической» ПГТФ должны быть близкими к числам заполнения первой координационной сферы примесной частицы. Однако атомы гелия в первой координационной сфере имеют малые амплитуды нулевых колебаний и соответствующее уменьшение нулевой колебательной энергии достаточно для затвердевания некоторого количества ближайших атомов гелия вследствие эффектов короткодействующих корреляций между ними. При этом, однако, атомы гелия, входящие в удаленную (дальнюю) координационную сферу, связаны энергиями, типичными для

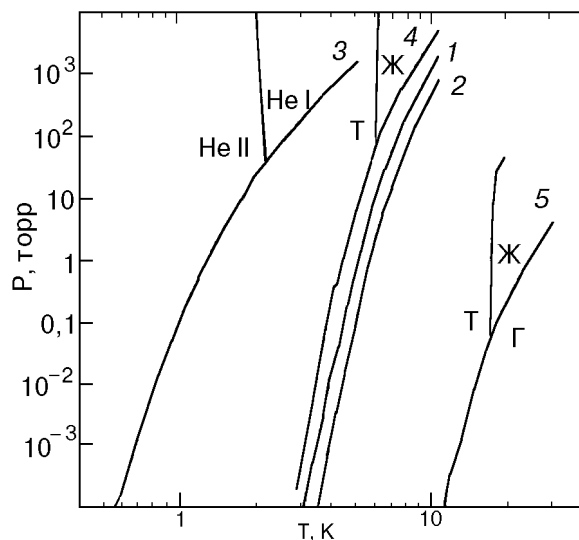


Рис. 8. Теоретическая диаграмма стабильности ПГТФ для составов  $\text{NeHe}_v$  (1) и  $\text{XeHe}_v$  (2). Для сравнения приведены фазовые диаграммы гелия (3), «классического» гелия (4), а также ПГТФ как системы кластеров  $\text{NeHe}_{12}$  (5) из [5].

взаимодействия  $\text{He-He}$ , т.е. гораздо слабее, чем атомы первой координационной сферы, взаимодействующие с примесным атомом.

Следовательно, ПГТФ состава  $\text{AHe}_n$  можно рассматривать как систему  $(\text{AHe}_v)\text{He}_{n-v}$ , выделяя более прочно связанный гелий первой координационной сферы. Это позволяет считать, что стабильность ПГТФ в конечном счете обусловлена условиями, при которых начинает испаряться гелий первой координационной сферы. Оценивая давление паров гелия для этих условий:

$$p_{\text{He}} = p_0(T) \exp(- (D_{\text{HeA}} - D_{\text{HeHe}})/T),$$

где  $D_{\text{HeA}} - D_{\text{HeHe}}$  — разность энергий взаимодействия  $\text{He}$  — примесный центр и  $\text{He-He}$ ;  $p_0(T)$  — давление паров над классическим

твердым гелием, вычисленное нами ранее [5], получаем диаграммы стабильности  $\text{Rg-ПГТФ}$ , приведенные на рис. 8.

#### 4.2. Анализ разрушения примесь-гелиевых образцов

Проведенный выше анализ объясняет, почему измеренное для свежеприготовленных образцов стехиометрическое отношение существенно выше, чем приведенное в [3]. Более того, становится качественно понятной и кинетика разрушения, которое, как уже было отмечено, состоит из двух фаз — плавной начальной и последующей быстрой.

Первая стадия плавного разрушения образцов проявляется при последовательных удалениях ПГ образцов из объема  $\text{He II}$  и выдержке их при  $T \approx 4-6$  К. Разрушение образцов регистрировалось по уменьшению истинного и видимого объемов (см. рис. 3). Формально уменьшение объема образца при неизменном числе примесных частиц в нем означает уменьшение стехиометрического отношения. Такое уменьшение наблюдается для всех исследуемых образцов (см. табл. 4).

Экспериментально полученные скорости уменьшения истинных объемов примесь-гелиевых образцов позволяют оценить характерные времена первой стадии разрушения (табл. 5). Они составляют от  $2 \cdot 10^3$  с для  $\text{Kr}$ -гелиевого образца до  $8,5 \cdot 10^3$  с для  $\text{N}_2$ -гелиевого образца. При этом полагалось, что образец почти полностью состоит из отвердевшего гелия, а уменьшение объема происходит из-за испарения атомов гелия с его разветвленной поверхности.

Первая стадия, сопровождающаяся интенсивным испарением гелия в отсутствие слияния тяжелых центров, естественно, приводит

Таблица 5

Анализ разрушения «сухих» примесь-гелиевых образцов при внешней температуре  $T \sim 4-6$  К

Примесная частица образца	Объем образца $V_0, \text{см}^3$	Время нахождения образца при $T \sim 4-6$ К $t_T, \text{с}$	Изменение объема образца $\Delta V_0, \text{см}^3$	Скорость разрушения образца $dN/dt, \text{частиц}/\text{с}$	Время существования образца с $V_0 = 1 \text{см}^3$ , при $T \sim 4-6$ К $t_c, \text{с}$
Ne	0,425	540	0,19	$9,6 \cdot 10^{18}$	2842
Ar	0,378	312	0,07	$6,3 \cdot 10^{18}$	4457
Kr	0,78	385	0,19	$1,4 \cdot 10^{19}$	2026
Xe	0,30	150	0,08	$1,44 \cdot 10^{19}$	1875
$\text{N}_2$	0,17	600	0,07	$3,3 \cdot 10^{18}$	8571

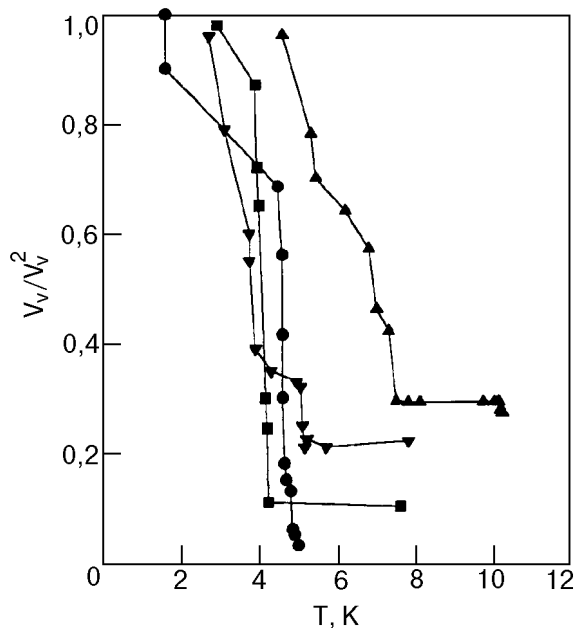


Рис. 9. Экспериментальные зависимости относительных изменений видимых объемов различных примесь-гелиевых образцов ( $\text{Im} = \text{Ne}$  (●),  $\text{N}_2$  (■),  $\text{Kr}$  (▲),  $\text{Xe}$  (▼)) от температуры.

к охлаждению образца. Об этом свидетельствует не только тот факт, что температура внутри образца на этой стадии ниже, чем в его отсутствие (что само по себе может быть объяснено большой теплоемкостью ПГТФ и жидкого гелия), но и наличие «ступенек» на термограмме при затухании температурно зависимой люминесценции примесных атомов азота (см. ниже и рис. 5). Именно то, что температура внутри образца на этой стадии существенно ниже, чем вблизи его, привело к тому, что эта стадия не была обнаружена в первых экспериментах: изменение объема образца происходило при температуре внешнего термометра 7–8 К, т.е. вблизи той, когда начинается вторая стадия разрушения.

На второй стадии в результате слияния тяжелых частиц между собой выделяется энергия и температура внутри образца становится выше, чем в фоновых измерениях.

Рисунки 4 характеризуют вторую стадию разрушения. Характерно, что диапазон температур, в котором происходит процесс резкого уменьшения объема, зависит от типа примесной частицы. На рис. 9 приведены зависимости относительных объемов образцов от температуры, из которых видно, что для Ne-гелиевого образца вторая стадия происходит в диапазоне температур 3–4 К, а для Kr-гелиевого — в диапазоне 5–7 К.

Если же Kr-гелиевый образец получен введением в He II газовой струи, прошедшей зону ВЧ разряда, то стадия слияния примесных частиц проявляется в люминесценции примесных атомов азота (см. рис. 5,б). Поскольку в реальной газовой смеси всегда присутствует примесный азот ( $10^{-3} \%$ ), при прохождении газовой струей зоны разряда образуются метастабильные атомы  $\text{N}(^2D)$ , которые стабилизируются в гелиевом окружении на длительное время  $\sim 10^4$  с. Лишь слияние такого атома с другой тяжелой частицей — атомом Kr — приводит к снятию запрета на переход  $^2D - ^4S$  атома азота и уменьшению времени жизни до 15–30 с [7,16].

Необходимо отметить, что все образцы, содержащие «активные частицы», т.е. полученные конденсацией газовых струй, прошедших зону ВЧ разряда, разрушались взрывным образом. В случае, когда образцы получали без воздействия ВЧ разряда на струю, только Ne-гелиевый образец разрушался взрывным образом, а остальные исследованные образцы после сильного уменьшения объема в 8–12 раз (см. табл. 4) сохраняли объем и при дальнейшем разогреве вплоть до 12 К.

Рост давления стабилизирует ПГТФ, и процесс окончательного ее разрушения смещается в область более высоких температур. При этом температурный интервал разрушения более широкий для тяжелых примесных центров по сравнению с Ne-примесными центрами.

Процесс разрушения примесь-гелиевой фазы можно использовать для осуществления химических реакций при сверхнизких температурах. Если в конденсируемую инертную смесь  $[\text{Rg}]/[\text{He}]$  добавить малое количество химически активных частиц, то в сверхтекучем гелии получим примесь-гелиевую твердую фазу со стабилизированными химическими реагентами. Если после этого удалить образец из He II и нагреть, то начнется процесс ассоциации примесных частиц, в результате которого провазаимодействуют химические реагенты. Выбором основной примеси ( $[\text{Rg}] = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$  или др.) можно изменять стабильность образца и температурный диапазон протекания химической реакции. Открывается новая перспектива исследования реакций матрично изолированных частиц, причем характеристики матрицы — примесь-гелиевой фазы — можно изменять в широком диапазоне.

## Выводы

1. Экспериментально определен состав примесь-гелиевых образцов, полученных введением в He II примесных частиц из газовой струи, не подвергнутой воздействию ВЧ разряда. Стехиометрические отношения для всех исследованных частиц (Ne, Ar, Kr, Xe и N<sub>2</sub>) существенно превышают значения, которые следуют из модели смерзшихся однослойных кластеров. Теоретическая возможность смерзания двухслойных кластеров обоснована в рамках континуальной модели гелиевой подсистемы ПГТФ, заполняющей пространство между жесткими примесными центрами.

2. Исследован процесс разрушения примесь-гелиевых образцов, удаленных из He II при низких давлениях. Показано, что разрушение образцов имеет двухстадийный характер. На первой стадии происходит испарение «слабосвязанного» гелия из вторых координационных гелиевых сфер, окружающих примесные частицы, приводящее к охлаждению образца. Вторая стадия начинается при температурах 3–6 К и характеризуется разрушением первых координационных сфер, ассоциацией тяжелых примесных частиц, существенным уменьшением объема и разогревом образца. Установлено, что диапазоны температур, в которых происходит разрушение ПГ образцов, определяются типом примесной частицы: чем легче примесная частица, тем при более низкой температуре начинаются процессы разрушения (для N<sub>2</sub> и Ne — с 3 К, для Kr — с 5 К). Тип примесной частицы влияет и на характер разрушения: для Ne-ПГТФ наблюдается взрывное разрушение, тогда как в случаях Ar, Kr, Xe, N<sub>2</sub> образцы имеют стационарное значение объема в конце разрушения. Зарегистрировано существенное уменьшение объема в процессе разрушения при повышении температуры до 7 К: в 8 раз для Kr- и Xe-гелиевых образцов и в 12–15 раз для Ar- и N<sub>2</sub>-гелиевых образцов.

Присутствие даже малой доли примесных активных частиц ([N] ~ 10<sup>-3</sup>%) в примесь-гелиевых образцах приводит к их взрывному разрушению при разогреве.

3. Впервые обнаружена термолюминесценция ПГТФ при температурах 3–4,5 К, сопровождающая процесс уменьшения объемов ПГ образцов. Люминесценция связана с процессами слияния примесных частиц, а также рекомбинацией атомов N при разрушении ПГТФ.

4. Установлено, что  $T = 7$  К является температурой окончательного разрушения ПГТФ

при ее разогреве при внешнем давлении паров гелия  $P = 10$  торр. Все процессы в ПГТФ — уменьшение объема, люминесценция, тепловыделение — происходят до этой температуры.

5. Исследовано влияние внешнего давления на стабильность ПГ образцов. Установлено, что повышение давления увеличивает стабильность образцов — их разрушение происходит при более высокой температуре, но характер разрушения не меняется.

6. Изоляция отвердевшим гелием химически активных частиц в ПГТФ при  $T = 1,5$  К, с одной стороны, позволяет проводить исследования их свойств, а с другой стороны, открывает возможность осуществлять химические реакции при низких температурах при разрушении ПГТФ.

Представляется интересным методом рентгеноструктурного анализа определить структуру ПГТФ и исследовать процессы перестройки примесных частиц при ее разрушении.

Авторы выражают благодарность О. Ф. Пугачеву за помощь в проведении экспериментов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-34194).

1. Е. Б. Гордон, А. А. Пельменев, Е. А. Попов, О. Ф. Пугачев, В. В. Хмеленко, *ФНТ* **15**, 86 (1989).
2. E. B. Gordon, V. V. Khmelenko, A. A. Pelmenev, E. A. Popov, and O. F. Pugachev, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 301 (1989).
3. Р. Е. Болтнев, Е. Б. Гордон, И. Н. Крушинская, А. А. Пельменев, Е. А. Попов, О. Ф. Пугачев, В. В. Хмеленко, *ФНТ* **18**, 819 (1992).
4. E. B. Gordon, V. V. Khmelenko, A. A. Pelmenev, E. A. Popov, O. F. Pugachev, and A. F. Shestakov, *Chem. Phys.* **170**, 411 (1993).
5. Е. Б. Гордон, А. А. Пельменев, Е. А. Попов, О. Ф. Пугачев, В. В. Хмеленко, А. Ф. Шестаков, *ФНТ* **18**, 1365 (1992).
6. M. Hartmann et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1566 (1995).
7. R. E. Boltnev, E. B. Gordon, V. V. Khmelenko, I. N. Krushinskaya, M. V. Martynenko, A. A. Pelmenev, E. A. Popov, and A. F. Shestakov, *Chem. Phys.* **189**, 367 (1994).
8. T. Kinoshita, K. Fukuda, Y. Takahashi, and T. Yabuzaki, *Z. Phys.* **B98**, 387 (1995).
9. A. P. Hickman, W. Steet, and N. F. Lane, *Phys. Rev.* **B12**, 3705 (1975).
10. S. Kanorsky, A. Weis, M. Arndt, D. Dziewior, and T. W. Hansch, *Z. Phys.* **B98**, 371 (1995).
11. S. Stringari and J. Treiner, *J. Chem. Phys.* **87**, 5021 (1987).
12. D. O. Edwards and W. W. Saam, in: *Progress in Low Temperature Physics* VIII A, North Holland, Amsterdam (1978), ch. 4.
13. F. Dalfovo, *Z. Phys.* **D29**, 61 (1994).

- 
14. R. Cambi, D. Cappeletti, G. Liuti, and F. Pirani, *J. Chem. Phys.* **95**, 1852 (1991).
  15. *Справочник по физико-техническим основам криогеники*, Н. П. Малков (ред. ), Энергоатомиздат, Москва (1987).
  16. R. E. Boltnev, E. B. Gordon, V. V. Khmelenko, M. V. Martynenko, A. A. Pelmenev, E. A. Popov, and A. F. Shestakov, *J. Chim. Phys.* **92**, 362 (1995).

### Investigation of impurity-helium solid phase decomposition

R. E. Boltnev, E. B. Gordon, I. N. Krushinskaya, M. V. Martynenko, A. A. Pelmenev, E. A. Popov, V. V. Khmelenko, and A. F. Shestakov

The element composition of the impurity-helium solid phase (IHSP), grown by injecting helium gas jet, involving Ne, Ar, Kr and Xe atoms and N<sub>2</sub> molecules, into superfluid helium, has been studied. The measured stoichiometric ratios,  $S = N_{\text{He}} / N_{\text{Im}}$ , are well over the values expected from the model of frozen together monolayer helium clusters. The theoretical possibility for the freezing of two layers helium clusters is justified in the context of the model

of IHSP helium subsystem, filled the space between rigid impurity centers. The process of decomposition of impurity-helium (IH)-samples taken out of liquid helium in the temperature range 1,5–12 K and the pressure range 10–500 Torr has been studied. It is found that there are two stages of samples decomposition: a slow stage characterized by sample self-cooling and a fast one accompanied by heat release. These results suggest, that the IHSP consists of two types of helium – weakly bound and strongly bound helium – that can be assigned to the second and the first coordination helium spheres, respectively, formed around heavy impurity particles. A tendency for enhancement of IHSP thermostability with increasing the impurity mass is observed. Increase of helium vapor pressure above the sample causes the improvement of IH sample stability. Upon destruction of IH samples, containing nitrogen atoms, a thermoluminescence induced by atom recombination has been detected in the temperature region 3–4,5 K. This suggests that numerous chemical reactions may be realized in solidified helium.