

## Адсорбция газообразного гелия вблизи $T_\lambda$ при низких давлениях

Г. В. Качалин, А. П. Крюков, С. Б. Нестеров

Московский энергетический институт (Технический университет),  
Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14  
E-mail: kryukov@kryos.mpei.ac.ru

Проведено экспериментальное исследование криосорбции изотопов гелия  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$  при низких давлениях газа в объеме на тонких слоях твердого аргона при изменении температуры слоя от 4,2 до 2 К. Показано, что изостера сорбции  $^4\text{He}$  имеет аномальный характер вблизи температуры перехода жидкого  $^4\text{He}$  в сверхтекучее состояние  $T_\lambda$ . Резкое изменение давления наблюдается при толщине пленки  $^4\text{He}$ , соответствующей примерно двум монослоям. В экспериментах по криосорбции газообразного  $^3\text{He}$  на слое аргона при толщине пленки  $^3\text{He}$ , соответствующей примерно одному монослою, давление в объеме изменяется монотонно во всем температурном интервале.

Проведено експериментальне дослідження криосорбції ізотопів гелію  $^4\text{He}$  і  $^3\text{He}$  при низьких тисках газу в об'ємі на тонких шарах твердого аргону при змінюванні температури шару від 4,2 до 2 К. Показано, що ізостера сорбції  $^4\text{He}$  має аномальний характер поблизу температури переходу рідкого  $^4\text{He}$  в надплинний стан  $T_\lambda$ . Різке змінювання тиску спостерігається при товщині плівки  $^4\text{He}$ , яка відповідає приблизно двом монослоям. В експериментах по криосорбції газоподібного  $^3\text{He}$  на шарі аргону при товщині плівки  $^3\text{He}$ , яка відповідає приблизно одному монослою, тиск в об'ємі змінюється монотонно у всьому температурному інтервалі.

PACS: 67.70.+n

### Введение

В последние годы опубликовано много работ, посвященных изучению свойств тонких слоев гелия, адсорбированного на различных пористых веществах: стеклах, силикагелях, аэрогелях и цеолитах [1–8]. Однако процессы адсорбции газообразного гелия на твердой поверхности при низком начальном давлении в газообразном гелии исследованы недостаточно подробно.

Целью представленной работы является изучение поведения изостер сорбции изотопов гелия на криослоях аргона при температурах вблизи точки перехода жидкого  $^4\text{He}$  в сверхтекучее состояние  $T_\lambda$ .

### Методика проведения эксперимента

Эксперименты по исследованию криосорбции гелия вблизи  $T_\lambda$  выполнялись на высоковакуумной установке, позволяющей проводить измерения в области низких температур. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1, а, б.

Основным элементом установки является криоблок, состоящий из серийного гелиевого

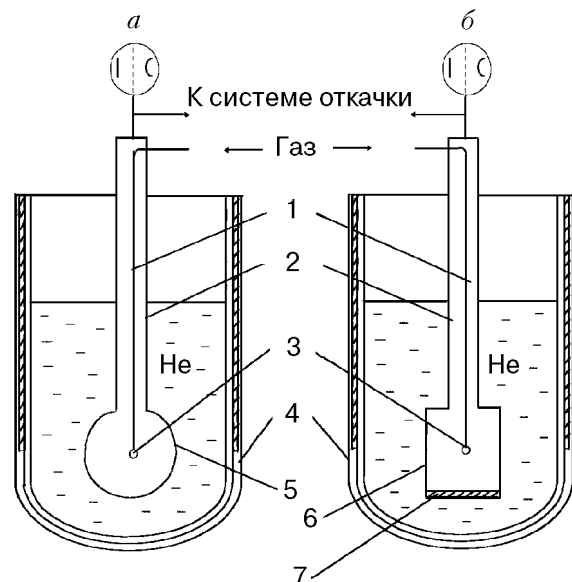


Рис. 1. Сферический (а) и цилиндрический (б) экспериментальные модули: 1 – трубка напуска газа; 2 – соединительный трубопровод; 3 – распылитель; 4 – гелиевый криостат; 5 – полая сфера; 6 – полый цилиндр; 7

криостата КГ-60/300-1 и помещенного в него вакуумного модуля. Вакуумный модуль представляет собой медную сферу диаметром 270 мм и толщиной стенки 1 мм (рис. 1,а) либо цилиндр со съемной криопанелью (рис. 1,б).

Применение сферического модуля продиктовано стремлением обеспечить равномерность нанесения слоя сорбента на поверхность криопанели. Однако в земных условиях из-за гидростатического давления лямбда-переход в верхней части сферы произойдет при несколько более высокой температуре, чем в нижней. Такой разности температур вдоль криопанели можно избежать при использовании цилиндрического модуля с плоской криопанелью. Но в этом случае не удастся осуществить равномерное нанесение сорбента. Из приведенного краткого рассмотрения следует, что в принципе, а не только в данном эксперименте, применение сферического модуля в условиях невесомости при проведении прецизионных измерений температуры позволит добиться равномерности слоя сорбента при идеальной изотермичности вблизи лямбда-перехода.

Вакуумный модуль предварительно откачивается через соединительный трубопровод с помощью внешнего поста, состоящего из турбомолекулярного насоса ВМН-150 и механического насоса 2НВР-5ДМ. Затем в криостат заливают жидкий гелий. Уровень жидкого гелия в ванне контролируют с помощью уровнемеров из сверхпроводящей проволоки.

Криослой сорбента (в данном случае аргона) формируется в результате конденсации газа на

внутренней поверхности вакуумного модуля. Газ подается через трубку напуска, снабженную распылителем, состоящим из трех слоев сетки с размером ячейки 64 мкм, который позволяет формировать криослой одинаковой толщины. После формирования криослоя заданной толщины производится напуск газообразного гелия. Содержание гелия определяется в относительных единицах  $C = (V_{\text{He}}/V_{\text{Ar}}) \cdot 100\%$ , где  $V_{\text{He}}$  и  $V_{\text{Ar}}$  — соответственно объемы газообразного гелия и аргона при нормальных условиях.

После установления равновесного давления в газообразном гелии над криослоем при  $T = 4,2$  К определяется изостера сорбции, т.е. исследуется зависимость  $\ln P = f_c(1/T)$  ( $P$  — давление гелия над криослоем;  $T$  — температура криослоя) при постоянном содержании гелия в объеме модуля. Давление определяется при помощи ионизационных преобразователей давления ЛМ-3-2. Температуру ванны изменяют откачкой паров жидкого гелия, омывающего вакуумный модуль. Величина  $T$  определяется по давлению насыщенных паров жидкого гелия, измеряемого ртутным чашечным манометром, а также контролируется по показателям термометров сопротивления, укрепленных с внешней стороны вакуумной камеры.

Изостера сорбции в координатах  $\ln P - T^{-1}$  является прямой линией, тангенс угла наклона которой определяет величину теплоты сорбции.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости  $\lg P = f_c(1/T)$  при измерении сорбции гелия для изотопов гелия  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$ ,

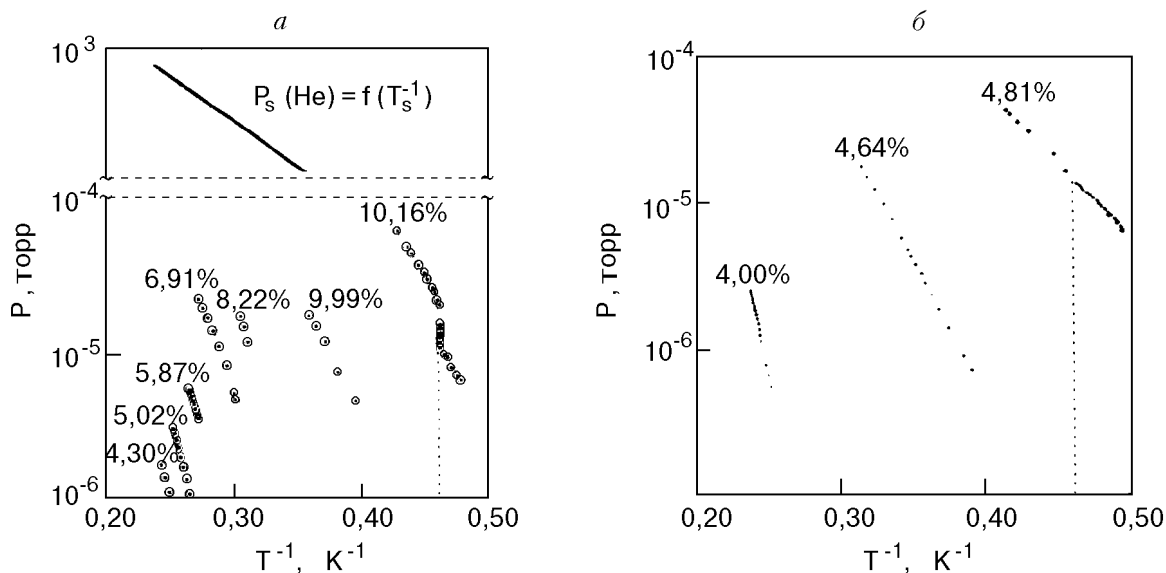


Рис. 2. Изостеры сорбции  $^4\text{He}$  (а) и  $^3\text{He}$  (б) на криослой аргона при различных концентрациях гелия,  $C$  (%).

полученные на криослоях аргона, сформированных в идентичных условиях (сферический модуль).

Как видно на рис. 2, вблизи точки фазового перехода  ${}^4\text{He}$  в наружной ванне в сверхтекучее состояние  $T_\lambda = 2,172$  К давление  $P$  газообразного  ${}^4\text{He}$  над криослоем скачком уменьшается примерно в два раза (см. изостеру для  $C = 10,16\%$ ).

В том же температурном интервале давление газообразного  ${}^3\text{He}$  монотонно изменяется с понижением температуры, так что изостера сорбции  ${}^3\text{He}$  для  $C = 4,81\%$  описывается прямой линией. Таким образом, анализ рис. 2 показывает, что наблюдаемый скачок давления характеризует поведение системы  $\text{Ar}-{}^4\text{He}$  при  $C = 10,16\%$ .

Для интерпретации экспериментальных данных необходимы сведения о свойствах поглощающей подложки, в частности о концентрации гелия  $C$ , при которой на поверхности твердого аргона формируется монослой гелия, т.е. о величине емкости монослоя. Для оценки емкости монослоя мы использовали уравнения Ленгмюра, Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) и Дубинина—Радушкевича—Каганера (ДРК) [9–12]. Знание величины емкости монослоя необходимо для понимания процессов, происходящих на поверхности криослоя при понижении температуры.

В диапазоне концентраций 3,40–5,87% для  ${}^4\text{He}$  и 4,00–4,81% для  ${}^3\text{He}$  все три уравнения — Ленгмюра, БЭТ и ДРК — удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости  $P(T)$ .

Расчетные значения емкости монослоя аргона при сорбции  ${}^4\text{He}$  и  ${}^3\text{He}$  представлены в таблице. Видно, что значения емкости монослоя  $C_m$ , определенные различными методами, для  ${}^4\text{He}$  и  ${}^3\text{He}$  на аргоне достаточно близки и лежат в пределах  $C_m = 4,94$ – $6,09\%$  для  ${}^4\text{He}$  и  $4,81$ – $5,3\%$  для  ${}^3\text{He}$ . Отсюда следует, что толщина пленки  ${}^4\text{He}$  на поверхности аргона в условиях, когда наблюдается скачок давления на прямой  $\lg P = f(1/T)$  вблизи  $T_\lambda$ , соответствует примерно двум монослоям.

Таблица

Концентрация гелия  $C$  в аргоне, при которой на поверхности твердого аргона формируется монослой гелия

Уравнение	Концентрация, %	
	${}^4\text{He}$	${}^3\text{He}$
ДРК	4,94	5,3
Ленгмюра	6,09	4,81

БЭТ	5,84	4,81
-----	------	------

Скачкообразное падение давления газообразного  ${}^4\text{He}$  в рабочем объеме при охлаждении жидкости ниже  $T_\lambda$  может быть объяснено следующим образом.

Известно [5], что даже тонкие пленки гелия, образованные в результате сорбции на поверхности твердого тела, весьма подвижны в отличие от адсорбированных слоев других газов. В работе [6] показано, что слой аргона, осажденного на поверхности меди, обладает достаточно высокой теплопроводностью, чтобы эффективно отводить выделяющееся в ходе адсорбции гелия тепло. Исследования [7] показали, что температура перехода в сверхтекучее состояние жидкого  ${}^4\text{He}$ , содержащегося в порах такого сорбента, как аэрогель, составляет 2,167 К, т.е. близко к соответствующему значению  $T_\lambda$  для массивной жидкости. В недавно опубликованной работе [8] приведены экспериментальные данные, из которых следует, что теплопроводность ненасыщенных гелиевых пленок на поверхности пористого стекла резко (на четыре порядка) возрастает при повышении концентрации атомов  ${}^4\text{He}$  на поверхности или понижении температуры подложки. В частности [8], при концентрации  $34,7$  мкмоль  $\text{He}/\text{м}^2$  это происходит при температуре  $\sim 1,1$  К.

Основываясь на перечисленных экспериментальных данных, резкое уменьшение давления газообразного  ${}^4\text{He}$  над слоем аргона при охлаждении рабочего объема ниже  $T_\lambda$  можно связать со значительным увеличением подвижности адсорбированной на поверхности аргона гелиевой пленки и проникновением гелия в тонкие поры. Это приводит к увеличению сорбционной емкости слоя сорбента и соответственно смещению динамического равновесия в сторону уменьшения объемной концентрации атомов  ${}^4\text{He}$  в газе над криослоем. Практически одинаковый наклон изостер до и после скачка давления свидетельствует о том, что после заполнения микропор теплота сорбции не изменяется.

## Выводы

1. При криосорбции  ${}^4\text{He}$  на слое твердого аргона обнаружено аномальное поведение изостеры сорбции в районе фазового перехода жидкости в объеме, которое выражается в скачкообразном изменении давления над криослоем. Обработка данных в координатах

уравнений Ленгмюра, Брунауэра—Эммета—Теллера и Дубинина—Радужкевича—Каганера показала, что аномальное поведение наблюдается при толщине гелиевой пленки, соответствующей примерно двум монослоям.

2. В случае криосорбции  $^3\text{He}$  на слое аргона, сформированном в идентичных условиях, при емкости, соответствующей примерно одному монослою, резкое изменение давления над криослоем в районе  $T_\lambda$  для  $^4\text{He}$  в большом объеме не наблюдается.

Работа выполнена в рамках проекта ТМ-16 в соответствии с контрактом NAS 15-10110 между NASA и Российским космическим агентством.

1. L. S. Gurevich, S. B. Nesterov, A. P. Kryukov, and A. I. Bychkov, *Plasma Devices and Operations* **1**, 247 (1991).
2. С. Б. Нестеров, А. П. Крюков, *ВАНТ, Сер. Термоядерный синтез*, 134 (1994).
3. E. Wallen, *J. Vac. Sci. Technol.* **A15(2)**, 265 (1997).
4. S. B. Nesterov and A. P. Kryukov, *Vacuum*, to be published.
5. F. D. Manchester, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 383 (1967).
6. W. D. McCormick, D. L. Goodstein, and J. G. Dash, *Phys. Rev.* **168**, 249 (1968).
7. M. H. W. Chan, K. I. Blum, S. Q. Murphy, G. K. S. Wong, and J. D. Reppy, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1950 (1988).

8. M. Kubota, T. Yano, T. Iida, G. Ueno, V. Kovacic, and M. K. Zalalutdinov, *Czech. J. Phys.* **46**, 437 (1996).
9. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918).
10. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
11. M. M. Dubinin and L. V. Radushkevich, *Proc. Acad. Sci. USSR* **55**, 327 (1947).
12. M. G. Kaganer, *Proc. Acad. Sci. USSR* **116**, 603 (1957).

### Adsorption of helium gas near $T_\lambda$ at low pressures

G. V. Kachalin, A. P. Kryukov, and S. B. Nesterov

Cryosorption of helium isotopes ( $^4\text{He}$  and  $^3\text{He}$ ) on thin argon cryolayers is studied experimentally in the temperature range 4.2–2 K at low pressures. It is shown that the sorption isostere  $^4\text{He}$  is anomalous at temperatures close to the temperature of the phase transition in the bulk of  $^4\text{He}$ ,  $T_\lambda$ . An abrupt pressure change is observed for a  $^4\text{He}$  film thickness approximately equal to two monolayers. The experiments on cryosorption of  $^3\text{He}$  gas on an argon layer with a  $^3\text{He}$  film thickness of approximately one monolayer display monotonous changes in the pressure within the whole temperature range.