

Водяной гель — новая форма воды, конденсированной в жидком ^4He

А. М. Кокотин, Л. П. Межов-Деглин

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московск. обл., 142432, Россия
E-mail: mezhov@issp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 2 июля 2001 г., после переработки 12 ноября 2001 г.

Полупрозрачный слой (облако) примесного конденсата, который формируется на границе раздела сверхтекучий He II — пар при конденсации газообразного ^4He с примесью паров воды в ячейке, заполненной сверхтекучим гелием при температуре $T \leq 1,5$ К, трансформируется со временем в овальный айсберг средним диаметром ~ 9 мм, подвешенный на стенках стеклянной ячейки под поверхностью жидкости. Внутри жидкого гелия айсберги могут существовать и при температурах выше T_λ . При давлении паров P над поверхностью нормальной жидкости He I равном 150 Торр температура T_d , при которой наблюдается интенсивный распад айсбергов, составляет 2,5 К. С повышением давления до 760 Торр температура T_d возрастает до 4 К. В атмосфере газообразного ^4He извлеченные из He II при $T \sim 1,4$ К «сухие» айсберги распадаются при нагреве выше 1,8 К. Распад айсбергов сопровождается образованием на дне ячейки мелкодисперсного порошка (по-видимому, аморфного льда), объем которого почти на два порядка меньше объема исходных айсбергов, т.е. полное содержание воды в айсберге $\leq 10^{20}$ молекул/см³. Эта оценка согласуется с оценкой разности плотности айсберга и окружающей жидкости ρ_L (отношение $\Delta\rho/\rho_L < 0,1$) по результатам наблюдений осцилляций образца при возникновении термоакустических колебаний в ячейке, заполненной жидким He I. При обсуждении структуры айсбергов можно предположить, что в гелиевом паре над поверхностью He II примесные молекулы H₂O слипаются в кластеры, так что остов примесного гелиевого водяного конденсата в He II (дисперсионная система геля) образован водяными нанокластерами, окруженными одним–двумя слоями отвердевшего гелия, а заполняющий поры между частицами сверхтекучий He II служит дисперсионной средой водяного геля.

Напівпрозорий шар (хмара) домішкового конденсату, який формується на межі розподілу надплинний He II — пара при конденсації газоподібного ^4He з домішкою пари води в комірці, яка заповнена надплинним гелієм при температурі $T \leq 1,5$ К, трансформується із часом у овальний айсберг середнім діаметром ~ 9 мм, підвішений на стінках скляної комірки під поверхнею рідини. У середині рідкого гелію айсберги можуть існувати і при температурах вище T_λ . При тиску пари P над поверхнею нормальної рідини He I рівному 150 Торр температура T_d , при якій спостерігається інтенсивний розпад айсбергів, складає 2,5 К. З підвищенням тиску до 760 Торр температура T_d зростає до 4 К. У атмосфері газоподібного ^4He «сухі» айсберги, які витягнуті із He II при $T \sim 1,4$ К, розпадаються при нагріві вище 1,8 К. Розпад айсбергів супроводжується утворенням на дні комірки дрібнозернистого порошку (мабуть, аморфного льоду), об'єм якого майже на два порядки менше ніж об'єм істотних айсбергів, тобто повний зміст води у айсберзі $\leq 10^{20}$ молекул/см³. Ця оцінка узгоджується з оцінкою різниці густини айсберга і навколишньої рідини ρ_L (відношення $\Delta\rho/\rho_L < 0,1$) по результатам досліджень осциляцій зразка при виникненні термоакустичних коливань в комірці, заповненій рідким He I. При обговоренні структури айсбергів можна припустити, що в гелійовій парі над поверхнею He II домішкові молекули H₂O слипаються у кластери, так що остов домішко-гелійового водяного конденсату в He II (дисперсійна система гелю) утворено водяними нанокластерами, які оточені одним–двома шарами затвердлого гелію, а надплинний He II, який заповнює пори проміж частинками, служить дисперсійним середовищем для водяного геля.

PACS: 67.40.Yv, 71.46.+w

Введение

Эта статья готовилась для публикации в специальном выпуске журнала ФНТ, посвященном 100-летию со дня рождения Л. В. Шубникова, одного из основателей харьковской научной школы, автора серии блестящих экспериментальных исследований в области физики низких температур. Большинству современных физиков имя Шубникова знакомо со студенческих лет в связи с изучением кинетических явлений в металлах в магнитных полях (эффект Шубникова — де Гааза) и фундаментальными исследованиями свойств сверхпроводников в магнитных полях. Напомним и об исследованиях свойств жидкого и твердого гелия и впоследствии кристаллов других благородных газов («криокристаллов» в современной терминологии). Для одного из авторов данной статьи (М.-Д.) знакомство с этими работами через 20 лет после их публикации сыграло важную роль при выборе методики исследований транспортных явлений в твердом гелии. Объем работ, которые удалось поставить и выполнить Л. В. Шубникову и его коллегам в Харькове в 30-х годах прошлого века за тот короткий период (менее чем за 7 лет), который отмерила ему судьба, впечатляет. Особенно сейчас, когда мы можем более трезво сравнить условия, в которых эти работы развивались, с тем, что происходит в современной фундаментальной науке на территории бывшего СССР. И этот пример может служить для нас поводом для оптимизма и подражания.

В данной работе приведены результаты изучения свойств метастабильных примесь-гелиевых образцов, которые образуются при конденсации потока газообразного ^4He с примесью паров воды на поверхности сверхтекучего He II . Краткие сообщения о наблюдении новой формы воды — пористого примесь-гелиевого конденсата, пропитанного сверхтекучим гелием, и описание схемы экспериментальной установки, применяемой для приготовления водяных образцов, были опубликованы ранее [1–4].

Следует напомнить, что впервые особенности в поведении примесь-гелиевых конденсатов наблюдали Савич и Шальников более 55 лет тому назад [5]. Было обнаружено, что свойства и характер взаимодействия между примесными частицами, которые образуются в паре над жидким гелием, существенно зависят не только от состава примеси, но и от свойств жидкости. Например, при попадании газообразного ^4He с примесью воздуха в дьюар с нормальным He I (температура гелия $T > T_\lambda$) в паре над He I возникал туман, т.е. примесные молекулы газа объединялись в

кластеры малых размеров. При охлаждении жидкости ниже T_λ туман пропадал, т.е. с переходом от нормального He I к сверхтекучему He II размеры и скорость оседания кластеров в паре над жидкостью, а также форма «хлопьев», которые образовывались в объеме жидкости вследствие слипания кластеров, существенно изменялись. Более того, при последующем нагреве жидкости и переходе от He II к He I хлопья, содержавшие примесь водорода, распадались на мелкие частицы с образованием «нимба» над распадающимися хлопьями. Результаты наблюдений [5] послужили базой для разработки современных методов получения металлических наночастиц испарением металла в парах жидкого гелия. Судя по данным электронно-микроскопических измерений [6], характерные размеры приготовленных подобным образом нанокластеров железа, которые использовались в экспериментах по визуализации распределения вихрей Абрикосова в сверхпроводниках второго рода, составляли от единиц до сотен нанометров, средний диаметр частиц был равен 5–7 нм.

Следующим шагом в этом направлении явилась разработка новой методики приготовления метастабильных примесных систем, содержащих молекулы и атомы (свободные радикалы) молекулярных газов, вдуванием в сверхтекучий He II струи газообразного ^4He с примесью молекул и/или атомов исследуемого газа [7,8]. Газовая смесь, содержащая 1–3% примеси, проходила предварительно через газоразрядную трубку (диссоциатор), охлаждаемую жидким азотом, и попадала в дьюар с He II через узкое отверстие диаметром $\sim 0,5$ мм на дне трубки. Расстояние от выходного сопла до поверхности сверхтекучего гелия составляло ~ 2 см. Относительная концентрация примесных атомов молекулярного газа, например N_2 или D_2 , в газовой струе конической формы, упирившейся острым краем в поверхность жидкости, достигала 90%. Содержание атомов азота в азотном конденсате в He II было сравнимо с содержанием молекул N_2 . Это многократно превосходило приводимые в монографии [9] оценки максимально достижимой концентрации свободных радикалов в молекулярной матрице, которые рассчитывали по результатам исследований свойств образцов, приготовленных напылением вещества на холодную подложку в вакууме, т.е. изменение методики приготовления качественно изменило свойства получаемых образцов.

Современные сведения о строении и свойствах примесь-гелиевых конденсатов, образуемых в

He II молекулярными и благородными газами, и обширная библиография по этому вопросу приведены в работе [10]. По данным рентгеновских исследований, в холодном паре над поверхностью He II большинство примесных молекул и атомов объединяются в кластеры средним диаметром в несколько нанометров, что согласуется с измерениями [6]. Средние размеры твердых частиц в примесь-гелиевых конденсатах благородных газов и азота в He II достигают 2–6 нм. Судя по поглощению ультразвука, характерные размеры пор в этих конденсатах распределены в более широком диапазоне от ~ 8 до ~ 800 нм.

Хорошо зарекомендовавшая себя в экспериментах с молекулярными и благородными газами методика приготовления примесных конденсатов [7–10] оказалась непригодной для работы с веществами, тройная точка которых много выше тройной точки азота, так как примесь конденсировалась на дне газоразрядной трубки и быстро забивала выходное сопло, обдуваемое парами жидкого гелия. Кроме того, в процессе приготовления образца под действием плотной газовой струи на поверхности He II и в объеме жидкости возникали сильные конвективные потоки, что приводило к интенсивному перемешиванию жидкости и могло существенно сказаться на свойствах формирующегося примесь-гелиевого конденсата. Поэтому при постановке исследований свойств конденсатов сильно- (вода) или слабо- (спирт) полярных жидкостей [1–4] мы заменили диссоциатор широкой стеклянной трубкой внутренним диаметром 9 мм, нижняя часть которой заполнялась сверхтекучим гелием и служила рабочей ячейкой для приготовления образца.

Попытка наблюдения новой формы конденсированной воды при низких температурах — пропитанного He II пористого водяного конденсата — представлялась нам очень интересной и важной для развития как физики конденсированного состояния, так и науки о природе в целом, поскольку вода — одно из наиболее важных веществ в живой природе, обнаружение следов воды в той или иной форме во Вселенной служит указанием на возможность существования жизни на далеких планетах. Из расчетов [11] следовало, что даже при комнатных температурах молекулы H_2O в насыщенном паре над жидкостью должны объединяться в кластеры. Захват водяных кластеров, состоящих из нескольких молекул — линейных изомерных цепочек типа $(\text{H}_2\text{O})_N$ при $N \leq 6$ или трехмерных «корзиночек» (cages) при $N > 6$, каплями He II диаметром около 50 нм, которые пролетали через сосуд, содержащий пары воды,

удалось наблюдать в экспериментах [12]. Поведение водяных кластеров при слиянии капель He II авторы [12], к сожалению, не исследовали. Однако, воспользовавшись результатами работ [5–12], разумно предположить, что вводимые в рабочую ячейку с потоком газообразного ^4He одиночные молекулы H_2O и кластеры малых размеров на границе раздела пар–сверхтекучий He II слипаются в наночастицы характерными размерами порядка нескольких нанометров. Известно, что в He II нейтральные примесные частицы (за исключением примесей щелочных и щелочноземельных металлов) окружены одним–двумя слоями отвердевшего гелия. Поэтому есть основания предполагать, что остов накапливающегося под поверхностью He II пористого примесного конденсата состоит из водяных наночастиц (нанокластеров), окруженных слоем отвердевшего гелия. Поскольку эти твердые частицы и окружающая их сверхтекучая жидкость сильно взаимодействуют между собой и первоначально образуют прозрачный желеобразный слой конденсата, который впоследствии трансформируется в более плотный айсберг, естественно назвать этот конденсат водяным гелем.

Существенное отличие водяного геля и примесь-гелиевых конденсатов молекулярных и благородных газов в He II от высокопористого аэрогеля, который широко используется при изучении особенностей поведения сверхтекучей жидкости в ограниченной геометрии, состоит в следующем: свойства свежеприготовленного примесного образца могут заметно изменяться со временем или при повышении температуры He II; размеры пор между твердыми частицами лежат в широких пределах от единиц до нескольких сотен нанометров, а область существования образца ограничена низкими температурами.

1. Методика приготовления образцов

Конструкция низкотемпературной части прибора схематически показана на рис. 1. Газовая смесь, содержащая около 3% примеси молекул H_2O в ^4He , из наружной системы заполнения 8 поступает в рабочую ячейку 1, приготовленную из стеклянной трубки внутренним диаметром 9 мм, которая заканчивается отверстием диаметром 1,5 мм. Нижняя часть трубки находится в стеклянной пробирке 2. Прибор расположен внутри стеклянного гелиевого дьюара 5. Германиевые термометры 3 и 4 позволяют контролировать распределение температуры вдоль ячейки и на дне пробирки. Пробирку и ячейку можно периодически заполнять сверхтекучей жидкостью из наруж-

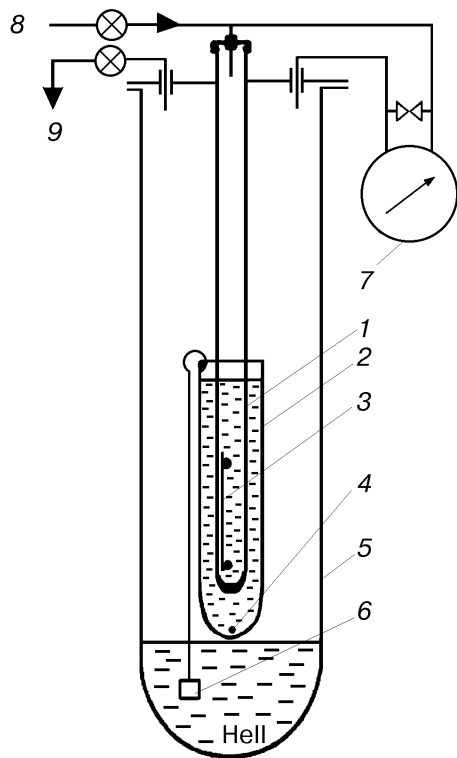


Рис. 1. Схема низкотемпературной части прибора. 1 — стеклянная ячейка; 2 — наружная пробирка; 3 — металлическая игла с термометрами; 4 — германиевый термометр; 5 — стеклянный гелиевый дьюар; 6 — термомеханический насос; 7 — дифференциальный манометр; 8 — линия ввода газовой смеси; 9 — линия откачки паров гелия из дьюара.

ной гелиевой ванны при помощи теплового насоса 6. Газообразный ${}^4\text{He}$ с примесью паров воды конденсируется на поверхности He II в ячейке 1. Помимо визуальных наблюдений за процессами, происходящими в ячейке при наборе примеси и отогреве конденсата, ход эксперимента можно регистрировать при помощи установленной снаружи видекамеры, соединенной с монитором и компьютером.

Перед началом эксперимента температуру жидкого ${}^4\text{He}$ в дьюаре понижали до $T \approx 1,4$ К откачкой паров гелия через вентиль 9. Для контроля за скоростью набора газового потока использовали дифференциальный манометр 7, который позволяет измерять разность давлений газа в трубке 1 и в дьюаре 5 и при необходимости соединять ячейку с наружной гелиевой ванной для выравнивания давлений. Как показали наблюдения, в оптимальном режиме набора разность давлений в ячейке и наружном дьюаре ΔP составляла $\approx 0,2$ Торр, что соответствовало средней скорости набора газа $\sim 1 \text{ см}^3/\text{с}$ при нормальных условиях. Температура He II в ячейке в процессе набора повышалась менее чем на $0,03$ К по сравнению с

начальной. Тепло, выделяемое при конденсации газового потока на поверхности He II (~ 5 мВт), отводилось наружу за счет испарения гелия из пробирки 2. При времени набора смеси $t \leq 15$ мин в рабочую ячейку поступало $\leq 10^{22}$ молекул H_2O . При этом значительная часть примеси (по нашим оценкам, более 90%) конденсировалась в верхней части трубки в виде нескольких отдельных ледяных колец, разделенных прозрачными поясками. По-видимому, каждому из колец соответствует лед различной структуры: известно [13], что в тройной точке лед имеет гексагональную структуру, а при напылении воды в вакууме на подложку, охлажденную ниже азотных температур, образуется слой аморфного льда. Структуру образцов, образующихся при конденсации водяных кластеров на охлажденной ниже 4 К подложке, тем более на поверхности сверхтекучей жидкости, ранее не исследовали.

При оптимальном режиме набора газа ($\Delta P \sim 0,2$ Торр, $T \sim 1,4$ К) под поверхностью жидкого гелия образуется прозрачный в видимом свете желеобразный слой (облако) конденсата, который медленно ($\leq 0,5$ мм/мин) дрейфует вниз вдоль стенок трубки. Набор, как правило, прекращали, когда средняя толщина слоя достигала 3–5 мм. При постоянной температуре в ячейке облако неподвижно «повисало» на стенках на глубине ~ 1 см под поверхностью жидкости. Форма примесного образца со временем (~ 10 мин) трансформировалась от облака с изменяющейся в процессе перемещения формой к более плотному, судя по уменьшению пропускания света, практически неподвижному «айсбергу» овальной формы средним диаметром, близким к диаметру трубки (~ 9 мм), подвешенному на стенках ячейки. Об изменении формы одного из айсбергов в жидком гелии, обусловленном повышением температуры, можно судить по серии фотографий, приведенных на рис. 2. Повторяя набор, можно было приготовить 3–4 айсберга, располагавшихся друг над другом внутри ячейки, при этом соприкасающиеся края айсбергов «не слипались» при повышении температуры жидкости или при извлечении айсбергов из He II .

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1. Эволюция айсбергов в сверхтекучем He II и в атмосфере газообразного гелия при температурах ниже T_λ

При постоянной температуре $T < 1,6$ К форма неподвижного айсберга в He II практически не

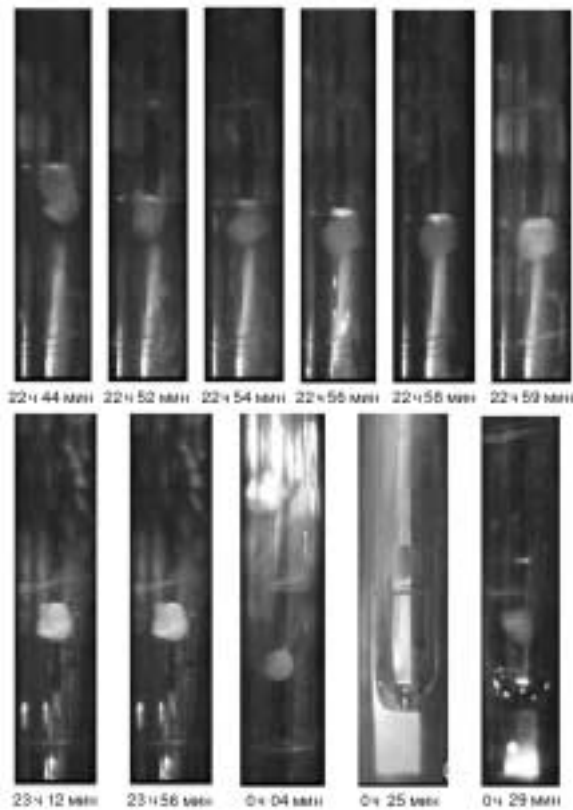


Рис. 2. Эволюция со временем формы айсберга в жидком гелии. Верхний ряд. Монотонное понижение уровня He II в ячейке при $T = 1,4 \text{ K}$. Айсберг смещается в глубь жидкости скачками (см. первый кадр). Нижний ряд. Три левых кадра сняты при повышении температуры в He II ($T \leq T_\lambda$). Два правых кадра — эволюция формы айсберга в He I при медленном повышении температуры вблизи $T \approx 2,3 \text{ K}$ и давлении, близком к давлению насыщенных паров. Цифры указывают время съемки кадров.

изменялась в течение нескольких часов. С повышением температуры He II свыше $1,6 \text{ K}$ средний диаметр айсбергов монотонно уменьшался, айсберги становились более плотными, судя по уменьшению пропускания света. Это сопровождалось поворотами и смещением айсбергов овальной формы в глубь ячейки до тех пор, пока нижний из айсбергов, если их было несколько, не повисал на верхнем торце иглы, на которой крепятся термометры 3 в ячейке, или на одном из термометров, прежде чем опуститься на дно ячейки, т.е. средний диаметр айсбергов постепенно уменьшался от ~ 9 до $\sim 6 \text{ мм}$.

Для сравнения напомним, что в случае примесь-гелиевых образцов из благородных и молекулярных газов [10] повышение температуры He II выше $1,6 \text{ K}$ также сопровождалось необра-

тимыми изменениями свойств образцов, в частности ростом коэффициента поглощения ультразвука и увеличением средних размеров наночастиц, образующих твердый остов пористого конденсата, судя по рентгеновским измерениям. Увеличение размеров твердых частиц конденсата авторы [10] связывают с повышением коэффициента диффузии атомов ^4He в слое отвердевшего гелия вокруг примесной частицы и поверхностной диффузией примесных молекул или атомов, способствующей объединению кластеров малых размеров в более крупные агрегаты.

Как было отмечено в публикациях [1–3], при плавном ($\sim 0,1 \text{ мм/мин}$) понижении уровня He II в ячейке при постоянной температуре $T < 1,6 \text{ K}$ в течение нескольких минут можно наблюдать выступающий над поверхностью He II верхний край неподвижно висящего айсберга. Затем айсберг скачком смещается (ныряет) вниз и повисает вновь под поверхностью жидкости. Нам удалось наблюдать до шести последовательных прыжков айсберга при понижении уровня жидкости. Прыжки айсбергов сопровождалась небольшими скачками давления в ячейке ($\Delta P \leq 1 \text{ Торр}$), но температура He II при этом практически не изменялась, т.е. причиной прыжков было истечение холодного газа с поверхности образца, подогреваемого внешним источником света. Для уменьшения амплитуды подобных скачков давления по окончании набора газовой примеси оба входа дифференциального манометра 7 (рис. 1) соединялись с наружной ванной.

Еще более сильный поток газообразного гелия наблюдался при медленном повышении температуры свежеизвлеченных из He II при $T \sim 1,4 \text{ K}$ айсбергов, которые располагались к тому времени один над другим вдоль иглы с термометрами 3 над поверхностью слоя жидкости, остававшейся на дне ячейки. Пока уровень He II в наружной пробирке 2 был выше или касался дна ячейки 1 , сквозь слой жидкости периодически проскакивали пузырьки газа, выходящего из отверстия на дне ячейки. Когда уровень жидкости отрывался от дна ячейки, на малых расстояниях ($0,5\text{--}2 \text{ мм}$) от выходного отверстия на плоской поверхности He II был виден четко выраженный конус глубиной $\sim 1 \text{ мм}$, что указывало на существование сильной газовой струи, выходящей из ячейки. В это время температура айсбергов, подогреваемых внешним осветителем, монотонно возрастала от $1,4$ до $\sim 1,6 \text{ K}$, причем показания верхнего и нижнего термометров внутри ячейки практически совпадали. Если вновь заполнить ячейку He II при температуре $\sim 1,4 \text{ K}$, то при последующем по-

нижении уровня жидкости эти наблюдения хорошо воспроизводятся (хотя айсберги не всплывают вслед за поднимающимся уровнем He II).

При дальнейшем понижении уровня He II в наружной пробирке температура айсбергов и окружающего их газа в ячейке продолжала монотонно возрастать вплоть до $T = 1,8$ К. Выше 1,8 К показания термометров начинали заметно расходиться, быстрее нагревался тот из термометров, который непосредственно не контактировал ни с одним из айсбергов. В интервале температур 1,8–2,2 К термометр, на который опирался какой-либо из айсбергов, регистрировал резкие скачки температуры амплитудой $\Delta T \sim 0,3$ К, сопровождаемые распадом айсбергов. Выше 2,2 К температура газа внутри ячейки довольно быстро повышалась до $T \geq 4$ К, при этом показания обоих термометров вновь совпадали. Распад айсбергов сопровождался образованием мелкодисперсного порошка (по-видимому, аморфного льда [13]), который собирался на дне ячейки. Суммарный объем порошка был почти на два порядка меньше объема исходных айсбергов. Отсюда легко оценить, что более 97% видимого объема айсберга приходится на твердый и жидкий гелий, т.е. суммарное содержание воды в объеме исходного айсберга было $\leq 10^{20}$ молекул H_2O/cm^3 .

Продолжая сравнение с примесь-гелиевыми конденсатами благородных и молекулярных газов [10], отметим, что образцы из этих конденсатов не разрушались при отогреве их в атмосфере газообразного 4He до $T \geq 7$ К, а последующий распад образцов сопровождался сублимацией примеси, т.е. структура и область существования этих образцов существенно отличаются от соответствующих характеристик водяного геля. Помимо разницы в составе примесных частиц это может быть связано и с разницей в методике приготовления примесь-гелиевых образцов.

2.2. Айсберги в нормальной жидкости

Наблюдения за эволюцией формы айсбергов в объеме жидкого гелия показали, что айсберги могут существовать и при температурах выше T_λ (см. рис. 2, два последних кадра в нижнем ряду). Поэтому распад образцов водяного конденсата при нагреве в газовой атмосфере при $T \geq 1,8$ К нельзя связывать только с переходом жидкого гелия в порых из сверхтекучего He II в нормальное He I состояние и, соответственно, неоднородным нагревом поверхности пористых образцов, освещаемых наружным источником, из-за многократного падения теплопроводности жидкого гелия в порых. Более того, оказалось, что темпе-

ратура T_d , при которой наблюдается быстрый распад айсбергов в He I, сильно зависит от давления паров P над поверхностью жидкости. Напомним, что плотность жидкого гелия максимальна при температуре примерно на 0,003 К выше T_λ , а теплопроводность нормальной жидкости столь мала, что при напуске в наружную ванну теплого газа из наружной сети разница температур вдоль столба жидкого He I на дне ячейке и на поверхности жидкости может достигать ~ 2 К. Это позволяет исследовать область существования водяного геля в нормальной жидкости при различных давлениях. Наблюдения показали, что при давлении $P \approx 150$ Торр быстрый распад айсбергов начинается при $T_d \approx 2,5$ К, а с повышением наружного давления до $P \approx 760$ Торр температура распада айсбергов возрастает до $T_d \approx 4$ К.

Результаты изучения области существования водяного геля приведены на рис. 3. Сплошная кривая на P - T -диаграмме очерчивает область существования жидкого 4He при равновесном давлении паров. Темными кружками указана температура перехода жидкости из нормального в сверхтекучее состояние T_λ при различных давлениях. Перевернутые треугольники соответствуют температурам распада геля в газообразном гелии (1,8 К) и в нормальной жидкости. Крестики, соединяющие треугольники, приведены для удобства оценки области существования водяного геля. В конце предыдущего раздела мы указывали, что

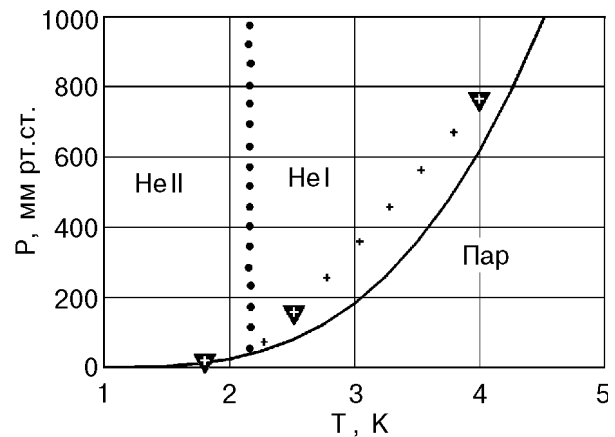


Рис. 3. P - T -фазовая диаграмма. Область существования айсбергов. Сплошная линия описывает переход жидкость-пар при равновесном давлении паров 4He . Темными кружками указана область перехода жидкости из нормального в сверхтекучее состояние. Перевернутые треугольники указывают температуры распада айсбергов при нагревании в атмосфере газообразного 4He (1,8 К) и в объеме He I при давлении в 150 Торр и при атмосферном давлении.

примесь-гелиевые образцы из молекулярных и благородных газов не разрушаются при отогреве до ~ 7 К, т.е. области существования конденсатов, образуемых молекулярными или благородными газами и парами воды, заметно различны.

Повышение температуры жидкости в наружной пробирке и в ячейке выше T_λ сопровождалось, как правило, возникновением низкочастотных (~ 10 Гц) акустических колебаний в рабочей ячейке. При этом осцилляции уровня He I в ячейке сопровождалась вертикальными осцилляциями айсберга, опиравшегося на верхний торец иглы, на которой крепились термометры \mathcal{Z} (рис. 1), т.е. движущаяся нормальная жидкость увлекала за собой айсберг. Амплитуда колебаний уровня жидкости в ячейке достигала ~ 3 мм, а амплитуда смещений айсберга диаметром около 6 мм была ~ 1 мм. Если пренебречь в первом приближении трением айсберга и жидкости о стенки ячейки (колеблющаяся вязкая жидкость обтекает твердый шар, опирающийся на иглу), то по соотношению амплитуд можно оценить, что плотность айсберга ρ_I в He I при $T \sim 2,4$ К незначительно выше плотности окружающей жидкости: $\Delta\rho/\rho_L = (\rho_I - \rho_L)/\rho_L \sim 0,01$. Плотность айсберга можно оценить и другим способом, полагая, что в момент отрыва его от подложки сила тяжести уравновешивается вязкими силами, такая оценка приводит к соотношению $\Delta\rho/\rho_L \leq 0,1$. Обе эти оценки по порядку величины согласуются с приводимой выше оценкой суммарного содержания воды ($\leq 10^{20}$ молекул/см 3) в айсберге. На совпадение оценок лучше чем по порядку величины рассчитывать не приходится, поскольку диаметр айсберга уменьшается почти в 1,5 раза от ~ 9 до ~ 6 мм с повышением температуры жидкости от 1,4 до 2,4 К. Одновременно с изменением видимого объема при термоциклировании может несколько возрастать размер примесных частиц и, соответственно, изменяться вклад в величину $\Delta\rho$ твердого слоя вокруг наночастиц, тем более что давление затвердевания жидкости с понижением температуры от 2,4 до 1,4 К падает почти вдвое, а плотность твердого ^4He на линии плавления примерно в 1,4 раза выше плотности сверхтекучего гелия ρ_L при давлении насыщенных паров.

В любом варианте плотность плавающего в He II айсберга примерно в 1,3 раза меньше плотности твердого гелия. Неудивительно поэтому, что гелиевые кристаллы, образующиеся при затвердевании сжатого выше 25 атм чистого He II , отрываются от стенок и падают на дно экспериментальной ячейки, а айсберги повисают под поверхностью жидкости.

2.3. Явления на границе раздела фаз

Как правило, конденсацию потока газа мы проводили при постоянном или медленно понижающемся со скоростью $< 10^{-1}$ мм/мин уровне He II в рабочей ячейке при разности давлений $\Delta P \sim 0,2$ Торр. Время набора газовой смеси, затрачиваемое на приготовление желеобразного слоя конденсата толщиной ≤ 5 мм, не превышало 15 мин. Затем набор прекращали, и через 10–15 мин под поверхностью He II формировался айсберг. При необходимости приготовления нескольких айсбергов процесс набора газа повторяли. В этом режиме участок трубки над поверхностью He II протяженностью в несколько сантиметров оставался прозрачным, хотя в верхней части стеклянной трубки появлялись матовые пояска льда.

При больших давлениях ($\Delta P \geq 0,6$ Торр) или при длительном наборе газовой смеси наблюдаемая на экране монитора форма границы раздела фаз в объеме ячейки со временем заметно изменялась. Первоначально плоская граница (пар— He II) начинала заметно искривляться, т.е. слой конденсата нарастал не только под поверхностью He II , но и вдоль границы раздела пар—жидкость. Пример эволюции со временем формы границы раздела фаз при $\Delta P \approx 0,6$ Торр и постоянной температуре жидкости 1,4 К показан на рис. 4. Изменение формы границы указывает, что от стенок к центру ячейки нарастает прозрачный слой примесного конденсата, хорошо смачиваемый сверхтекучим гелием. Если включить насос b (см. рис. 1) и скачком повысить уровень He II до исходного положения, то наблюдаемая на экране монитора граница вновь станет плоской (граница пар— He II). При последующем плавном понижении уровня жидкости изогнутый мениск появляется вновь. Если уровень жидкости опустить скачком и выдержать слой «сухого» конденсата, освещаемого внешним источником, в течение нескольких минут в атмосфере газообразного гелия (конденсат поглощает видимый свет гораздо сильнее, чем гелий или стекло, и поэтому быстрее нагревается), то вместо прозрачного однородного слоя на стеклянных стенках появляются отдельные крупинки льда. При возвращении уровня жидкости в исходное состояние граница раздела фаз вновь выглядит плоской, но на стенках ячейки под поверхностью He II четко различаются крупинки льда, образовавшиеся при распаде слоя. Следовательно, метастабильный слой примесного водяного конденсата смачивается He II гораздо лучше, чем стенки стеклянной ячейки или ледяные крупинки, которые образуются на стен-

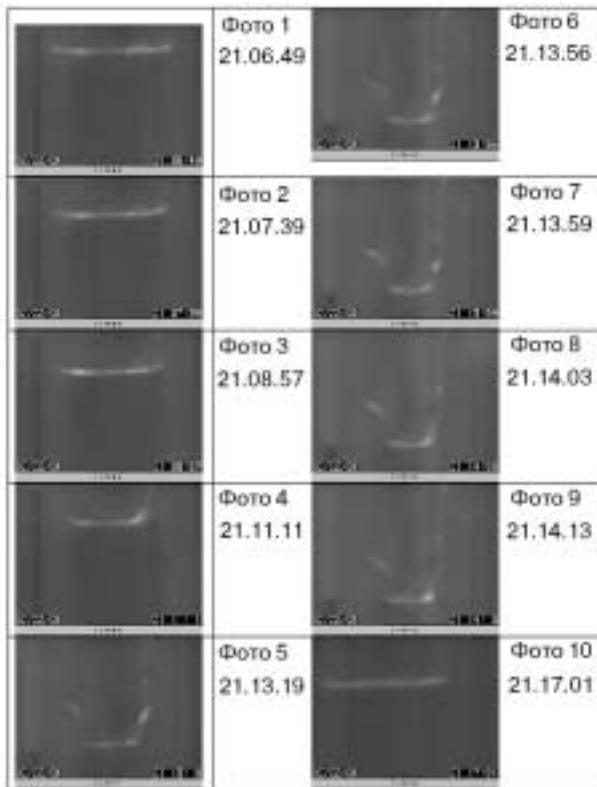


Рис. 4. Изменение профиля границы раздела фаз в ячейке в процессе набора газообразного ^4He с примесью паров воды при большой скорости набора смеси, $\Delta P = 0,6$ Торр, $T = 1,4$ К. Цифры на кадрах указывают время съемки (час; мин; сек). Первый и последний кадры соответствуют границе раздела пар— He II (начало набора, набор прекращен, после подлива жидкости в ячейку уровень He II возвратили в исходное состояние).

ках при распаде перегретого светом конденсата. В отличие от айсберга, плавающего под поверхностью жидкости и слабо взаимодействующего со стенками ячейки, слой конденсата, нарастающего от стенок ячейки вдоль границы раздела фаз при большой скорости набора смеси, не смещается вниз при понижении уровня He II , а образующиеся при распаде слоя ледяные крупинки удерживаются на поверхности стеклянных стенок и не падают на дно ячейки.

При дальнейшем увеличении скорости набора смеси ($\Delta P > 1$ Торр) или при интенсивном освещении границы раздела фаз лампой в попытке улучшить условия наблюдения за ростом слоя конденсата было обнаружено, что в процессе конденсации газового потока на поверхности жидкости образуются газовые пузырьки, что выглядит как кипение на поверхности сверхтекучей жидкости. Это можно объяснить образованием и распадом метастабильного слоя конденсата, сопро-

вождающимся выделением довольно большого количества газообразного ^4He . Одновременно на стенках ячейки появляются ледяные крупинки, форма и расположение которых практически не изменяются при повышении температуры до $4,2$ К и последующем охлаждении.

В ряде случаев при большой скорости набора примеси мы наблюдали неуправляемый распад слоя конденсата на границе раздела фаз, сопровождаемый сильными скачками давления в ячейке (ΔP возрастало до 20 Торр), что приводило к выдавливанию сверхтекучей жидкости вместе с находившимися в ней айсбергами из рабочей ячейки 1 в пробирку 2. Судя по показаниям термометров 3 и 4, температура жидкости при этом практически не изменялась. Экструзия айсбергов через отверстие диаметром $1,5$ мм на дне ячейки приводила к распаду, на дне пробирки 2 в сверхтекучем He II появлялся мелкодисперсный порошок, объем которого был много меньше объема исходного конденсата. Вслед за этим давление в ячейке и в наружной пробирке выравнивалось, и He II из пробирки вновь возвращался в ячейку 1.

Как показали контрольные наблюдения, повышение температуры жидкости до $4,2$ К и охлаждение до $1,4$ К практически не сказывалось на параметрах порошка, который возникал при экструзии, так же как и ранее при распаде айсбергов при нагреве в He I или в атмосфере газообразного ^4He , или при распаде слоя конденсата на границе жидкость—пар (ледяные крупинки на стенках ячейки), т.е. распад айсбергов сопровождается существенным изменением строения и свойств водяных образцов.

Заключение

Основные итоги исследований свойств пропитанного жидким гелием пористого водяного конденсата, который образуется при введении в ячейку, заполненную сверхтекучим He II при $T \sim 1,4$ К, газообразного ^4He с примесью паров воды, таковы.

1. При малой скорости набора смеси ($\Delta P \sim 0,2$ Торр) свежеприготовленный желеобразный слой (облако) водяного конденсата под поверхностью He II трансформируется со временем ~ 10 мин в более плотный айсберг овальной формы и средним диаметром близким к диаметру ячейки ($d = 9$ мм), подвешенный на стенках ячейки в объеме He II . Форма айсберга сохраняется неизменной при постоянной температуре $T < 1,6$ К.

Подобное поведение характерно для гелей, образующихся при взаимодействии мелкодисперс-

ной взвеси с окружающей жидкой матрицей — дисперсионной средой (золь-гель реакция).

2. С повышением температуры He II выше 1,6 К объем айсберга монотонно убывает, что проявляется в постепенном смещении айсберга вниз вдоль стенок ячейки, т.е. структура образца может плавно изменяться с повышением температуры жидкости.

Одной из причин этого может быть укрупнение примесных наночастиц и уменьшение средних размеров пор между случайно упакованными частицами, подобно тому, как это наблюдалось в экспериментах [10].

3. Интервал температур, при которых существуют айсберги, сильно зависит от свойств окружающей среды (рис. 3). В атмосфере газообразного гелия айсберги распадаются при нагреве выше 1,8 К, а в жидком He I при давлении $P = 1$ атм они могут существовать до 4 К.

В отличие от водяного конденсата примесные конденсаты благородных и молекулярных газов начинают интенсивно распадаться при повышении температуры окружающей среды выше 7 К [10].

4. Полное содержание воды в объеме айсбергов, оцениваемое по отношению объемов исходного образца и образующегося при распаде айсберга порошка, $\leq 10^{20}$ молекул $\text{H}_2\text{O}/\text{см}^3$. Плотность айсбергов, оцениваемая из наблюдений осцилляций айсберга при возникновении акустических колебаний в ячейке с He I, не более чем на несколько процентов выше плотности окружающей жидкости, т.е. примерно в 1,3 раза меньше плотности твердого ^4He при тех же температурах.

Распад водяного конденсата в газовой атмосфере сопровождается истечением струи холодного гелия. Свойства водяного порошка, образующегося при распаде, не изменяются при термоциклировании в интервале 1,4–5 К. Следовательно, внутреннее строение исходных айсбергов и льдинок, из которых состоит порошок, качественно различно.

Воспользовавшись результатами исследований свойств металлических кластеров, возникающих при испарении металла в плотном гелиевом паре [6], и свойств примесей-гелиевых конденсатов молекулярных и атомарных газов [7–10], естественно предположить, что водяной конденсат состоит в основном из водных нанокластеров средним диаметром порядка 5 нм (т.е. один кластер может содержать порядка 10^3 изомерных цепочек и/или трехмерных «корзиночек» из молекул H_2O [12]), каждый из которых окружен слоем отвердевшего гелия. Взаимодействие этих

нейтральных комплексов между собой и со сверхтекучим He II приводит к возникновению метастабильного пористого конденсата (водяного геля), свойства которого заметно изменяются с изменением свойств окружающей среды. Из предварительных наблюдений следует, что конденсат, образующийся при конденсации паров этилового спирта (слабополярная жидкость при комнатных температурах), еще менее стабилен, чем водяной конденсат, и может распадаться даже в He II.

Авторы благодарны Ю. А. Осипьяну за поддержку исследований, В. Б. Ефимову и В. Б. Шикину, а также Г. В. Колмакову, А. А. Левченко, Е. В. Лебедевой и М. Ю. Бражникову за полезные обсуждения и расчеты и А. В. Лохову и В. Н. Хлопинскому за техническую помощь. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства промышленности науки и технологий РФ в рамках программы ГНТП «Актуальные направления в физике конденсированных сред», а также РФФИ и Правительства Московской области, грант 01-02-97037.1.

1. Л. П. Межов-Деглин, А. М. Кокотин, *Письма в ЖЭТФ* **70**, 756 (1999).
2. L. P. Mezhev-Deglin and A. M. Kokotin, *Physica B* **284–288**, 103 (2000).
3. L. P. Mezhev-Deglin and A. M. Kokotin, *J. Low Temp. Phys.* **119**, № 3/4, 385 (2000).
4. Л. П. Межов-Деглин, А. М. Кокотин, *ПТЭ*, № 2, 159 (2001).
5. P. Savich and A. Shalnikov, *J. Phys. USSR* **10**(3), 299 (1946).
6. Л. Я. Винников, А. О. Голубок, *Высокоразрешающая методика прямого наблюдения магнитной структуры на поверхности сверхпроводников II рода*, Препринт ИФТТ РАН, Черноголовка (1984), с. 9; L. Ya. Vinnikov, I. V. Grigor'eva, and L. A. Gurevich, *Vortex Structure in Single Crystal HTSC Superconductors*, in: *Springer Series in Material Science*, Vol. 23, «The Real Structure of HTSC Superconductors», V. Sh. Shehtman (ed.), Springer (1993), p. 89.
7. Е. Б. Гордон, Л. П. Межов-Деглин, О. Ф. Пугачев, *Письма в ЖЭТФ* **19**, 103 (1974).
8. Е. Б. Гордон, Л. П. Межов-Деглин, О. Ф. Пугачев, В. В. Хмеленко, *ПТЭ* **6**, 247 (1975); *ЖЭТФ* **72**, 952 (1977).
9. *Образование и стабилизация свободных радикалов*, А. Басс, Г. Бройда (ред.), Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
10. S. I. Kiselev, V. V. Khmelenko, D. M. Lee, V. Kiryukhin, R. E. Boltnev, E. B. Gordon, and B. Kreimer, *Phys. Rev.* (2002), *accepted for publications*.

11. P. R. ten Wolde, D.W. Oxtoby and D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3695 (1998).
12. K. Nauta and R. E. Miller, *Science* **287**, 293 (2000).
13. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press Inc., NY (1999).

**Watergel: a new form of water condensed
in liquid ^4He**

A. M. Kokotin and L. P. Mezhev-Deglin

A semitransparent layer (cloud) of the helium-impurity condensate which is formed at the superfluid He II–vapour interface on condensation of ^4He gas with water vapour as an impurity in the cell filled with superfluid helium at $T \leq 1.5$ K, is transformed, with time, into an oval iceberg ~ 9 mm in dia suspended beneath the liquid surface on the glass cell walls. In the bulk of liquid helium the icebergs exist even at temperatures above T_λ . For vapour pressure $P = 150$ Torr over the normal liquid surface, the temperature, T_d , at which an intensive decomposition of the icebergs is observed, amounts to 2.5 K. As the pressure is

increased up to 760 Torr, T_d rises up to 4 K. In the ^4He gas atmosphere the «dry» icebergs taken out of He II at $T \sim 1.4$ K are decomposed on heating above 1.8 K. The iceberg decomposition is followed by the formation of a fine grained powder (evidently, amorphous ice) at the cell bottom, the powder volume being two orders of magnitude smaller than that of the initial icebergs, i.e. the total water content in an iceberg is $\leq 10^{20}$ molecules/cm³. This estimate is consistent with the difference in density between iceberg and surrounding liquid ρ_L ($\Delta\rho/\rho_L < 0.1$) calculated from the results on sample oscillations observed on initiation of thermoacoustic vibrations in the cell filled with liquid He I. When discussing the structure of icebergs, it is reasonable to suggest that the impurity H_2O molecules in the helium vapour over the He II surface stick together into clusters so that the solid core of the condensate (the gel dispersion system) is formed by water nanoclusters surrounded by one or two layers of solidified helium, and superfluid He II filling the pores inbetween the particles serves as a dispersion medium of watergel.