

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kockmann N., Foll C., Woias P. Flow regimes and mass transfer characteristics in static micro mixers // Proceedings of SPIE. – 2003. - V. 4982. - P.319-329
2. Ismagilov, R. F., A. D. Stroock, P. J. A. Kenis, and G. Whitesides. 2000. Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels. Appl. Phys. Lett. 76:2376 –2378.
3. Араманович И. Г., Левин В. И. Уравнения математической физики 1969.
4. Kamholz A. E., Schilling. Optical Measurement of Transverse Molecular Diffusion in a Microchannel. Biophysical Journal Volume 80 April 2001 1967–1972.

## СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИМЕСЬ-ГЕЛИЕВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

### STABILITY OF IMPURITY-HELIUM NANOCCLUSERS

**В.Б.Ефимов**, (ORCID: 0000-0002-9195-2458)

**Л.П.Межов-Деглин**, (ORCID: 0000-0001-5080-3483) / victor\_efimov@yahoo.co.uk

**V.V.Efimov, VL.P.Mezhov-Deglin**

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл.

*При экспериментальном изучении рассеяния нейтронов на нанокластерных образцах примесь-гелиевых гелей было показано, что распад образцов происходит в три фазы: в первой, в среде жидкого гелия может происходить распад крупных наночастиц на более мелкие. Во-второй фазе, после испарения жидкого гелия из рабочей ампулы, происходит оседание примесного каркаса и уплотнение нижней части образца. В третьей фазе при более высоких температурах, которые в 2-4 раз ниже температуры плавления примесной основы каркаса происходит полное разрушение образца и образование аморфного порошка.*

*An experimental study of neutron scattering on nanocluster samples of impurity-helium gels reveals that the decay of the samples occurs in three phases: in the first, in liquid helium large nanoparticle can decay into smaller ones. In the second stage, after the evaporation of liquid helium from the working ampoule, the impurity framework falls down and the lower part of the sample is compacted. In the third stage at higher temperatures, which are in 2-4 times lower than the melting temperatures of the impurity base of the sample frame, the sample is completely destroyed and an amorphous powder is formed.*

Ключевые слова: *примесь-гелиевые гели, низкие давления, сверхтекучий гелий, наночастицы, рассеяние нейтронов*

Key words: *impurity-helium gels, low pressures, superfluid helium, nanoparticles, neutron scattering*

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время с развитием микроэлектроники и компьютерной техники интенсивно исследуется поведение нанокристаллов и наночастиц, их стабильность и физические свойства. На физические свойства наночастиц (характерные размеры < 100 нм) как

кристаллической, так и аморфной структуры существенно влияют «размерные эффекты», что приводит к новому поведению, зависящему от размеров частиц. Например, нами было обнаружено существенное отличие не только температур перехода, но и механизма фазовых переходов для наночастиц по сравнению с массивными образцами [1,2]. В качестве основных механизмов формирования наноструктур можно выделить, во-первых, уменьшение размеров макрообъектов (измельчение, дезинтегрирование и т.д.) и во-вторых, создание наноструктур из атомов и молекул. Одна из проблем, возникающая при использовании наноструктур – это их стабильность и возможное изменение свойств при изменении внешних условий, в частности температуры. Проведенные нами исследования были направлены на изучение стабильности сформированных примесь-гелиевых нанокластерных структур.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В институте физики твердого тела РАН была разработана методика для получения примесь-гелиевых гелей, что позволило формировать нанокристаллические частицы из веществ, находящихся в газообразном и жидком состоянии при комнатной температуре [3]. Суть методики сводится к быстрому охлаждению смеси малой концентрации примеси в виде газа или пара жидкости в большом количестве газообразного гелия от комнатной температуры до температуры сверхтекучего гелия при малом давлении этой смеси, что обеспечивает достаточно большой ламинарный поток смеси по трубке наполнения и быстрое ее охлаждение за счет эффективного теплообмена со стенками трубки и холодным гелиевым паром. Давление паров гелия, осуществляющих охлаждение потока смеси, обычно составляло величину порядка 5-10 мм рт. ст. Скорости конденсации гелиевой смеси были порядка 2-10 см<sup>3</sup>/с при нормальных условиях при сечении трубки в 4 см<sup>2</sup>, что дает оценки для числа Рейнольдса порядка 100, что существенно ниже турбулентного режима течения газа. Ламинарное течения газа по трубке позволяет осуществлять движение газа без контакта со стенками основного потока. В частности, такое течение позволяет проводить конденсацию смеси гелия с водяным паром на границе со сверхтекучим гелием, а не на стенках трубки заполнения в процессе движения смеси, что было бы невозможным при турбулентном течении смеси.

Конденсация смеси примеси (в газообразном или паровом состоянии) с гелием позволяет получать нанокластерные конгломераты примесных атомов или молекул, окруженных слоем отвердевшего гелия и пропитанных сверхтекучим гелием [4]. Концентрация примесных атомов в таких образцах составляет несколько процентов. Внешний вид таких гелей показан на рис. 1.

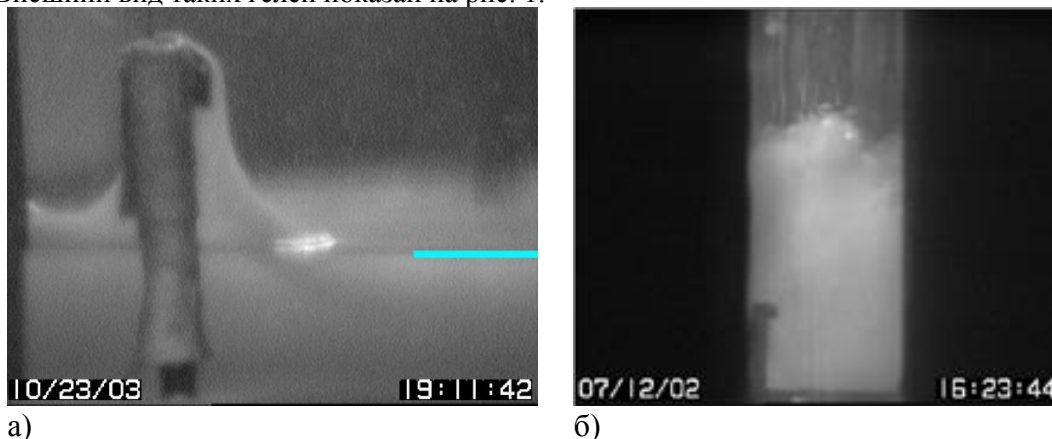


Рис. 1. а) Вид дейтериевого геля в процессе уплотнения, голубой линией указан уровень гелия; б) процесс формирования тяжеловодно-гелиевого геля.

Такие системы, с одной стороны, позволяют исследовать поведение квантовой жидкости в ограниченной геометрии, т.к. поры в примесь-гелиевых гелях имеют размеры порядка размеров частиц, т.е. нанометровые размеры. С другой стороны, нанокластерные частицы примесь-гелиевых гелей и наноразмерные аморфные частицы, образующиеся в процессе распада гелей и испарения гелия из них, можно применять для изучения динамики фазовых переходов, процессов кристаллизации в них и влияния размера частиц на механизмы таких фазовых переходов. Нейтронные и рентгеноскопические исследования показали, что размер таких кластеров для разных примесей может быть от десяти нм до микронных размеров [4].

Для определения стабильности примесь-гелиевых гелей нами была разработана методика определения температуры распада каркаса примесь-гелиевого геля по изменению рассеянию нейтронного пучка в разных местах образца по высоте – на расстоянии нескольких мм ото дна и на высоте в 10-20 мм. Оказалось, что распад каркаса примесь-гелиевого геля претерпевает три стадии: в первой стадии еще в жидком гелии происходит частичный распад наночастиц на более мелкие, что выражается в увеличении рассеяния нейтронов на большие углы. Во второй стадии после испарения гелия происходит опадание примесного каркаса, уменьшение рассеяния нейтронов в верхней части ампулы и увеличении рассеяния нейтронов в нижней. На рис. 1 а) для дейтериевого геля это хорошо видно, как сползание гелеобразного образца в нижнюю часть ампулы. В третьей стадии происходит полный распад образца и образование плотного аморфного порошка в нижней части ампулы.

На рис. 2 показано уменьшение рассеяния нейтронов и в нижней части ампулы, т.к. нейтронный пучок уже не захватывает плотный слой порошка на дне ампулы. На графике хорошо видно, что интенсивность нейтронов вблизи дна начинает возрастать при  $T$  выше 30 К и при температуре выше 70 К примесный каркас полностью теряет устойчивость и опадает на дно в виде аморфного порошка. Независимые исследования [5]

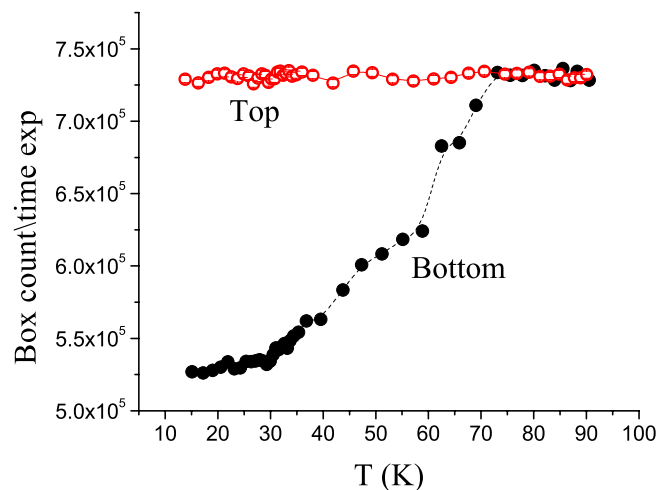


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности нейтронного пучка возле дна ампулы (3 мм) и на высоте 23 мм, образец C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> геля.

В связи с этими исследованиями возник вопрос о стабильности примесных каркасов примесь-гелиевых гелей, в которых взаимодействие между примесными частицами соответствует энергетическим связям в кристаллах, собранных из самих примесей. Однако наряду с этими связями аморфные наночастицы имеют большое

количество разорванных связей, что определяется спецификой формирования образцов особенно после сублимации гелиевых атомов. Кроме того, в процессе формирования примесь-гелиевых гелей атомы или молекулы примеси притягивают к себе за счет Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия атомы гелия, что может приводить к образованию оболочки локализованных атомов гелия вокруг примеси.

По результатам этих измерений можно оценить характерные температуры окончательного распада примесного каркаса. На сводном графике 3 приведены результаты исследования распада различных примесь-гелиевых гелей как функция температуры плавления вещества примеси. При этом  $T$  распада в 2-4 раза ниже  $T$  плавления.

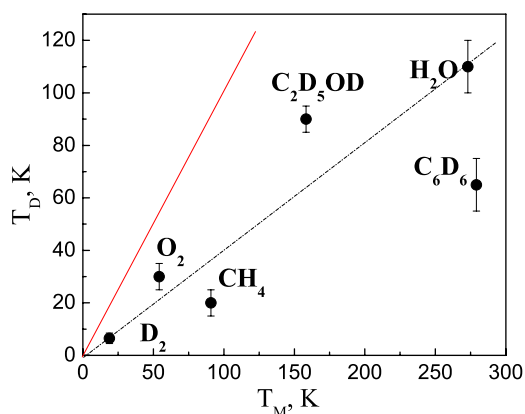


Рис. 3. температура распада различных примесь-гелиевых гелей в зависимости от температуры плавления примеси. Прямая красная линия – температура плавления, пунктирная линия – усредненная температура распада гелей.

### ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Распадные процессы для примесь-гелиевых гелей обычно проходят в три этапа. Первый этап, хорошо наблюдаемый в гелях с легкими примесными молекулами (дейтериевый, кислородный, метановый), связан с распадом больших нанокластеров на более мелкие. Этот распад начинается еще в сверхтекучем гелии и связан, по-видимому, с противотоком нормальной и сверхтекучей компонент гелия из-за потоков тепла в рабочей ампуле. Более явно такие процессы происходят при кипении гелия в области температур от  $T_\lambda$  до 4.2 К. Второй этап связан с испарением гелия из ампулы и уменьшения уровня гелия, что приводит к уплотнению примесного каркаса в нижней части ампулы за счет освобождения верхней части сосуда. Более интересен третий этап, связанный с полным распадом примесного каркаса и опаданием примеси в виде аморфного порошка. Оценки энергии связи [6] между молекулами газов и атомами гелия дают масштаб таких взаимодействия порядка десятков градусов. Так для пары азота-гелий энергия связи оценивается в 33 К, что близко к температуре распада кислородно-гелиевого каркаса в наших экспериментах. Эта энергия существенно ниже энергии связи между молекулами каркаса, которая коррелирует с температурой плавления примеси. Таким образом можно предположить, что на третьем этапе распада примесного каркаса атомы гелия перестают удерживаться Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием примесными молекулами каркаса, что приводит к уменьшению его устойчивости. Такое поведение изначально аморфного образца удовлетворительно вписывается как в модель накопления дефектов, так и в модель разрыва кластерных связей при повышении температуры образца. Теоретические расчеты и компьютерное моделирование как процессов формирования примесь-гелиевых гелей, так и распада связей примесь-атом гелия могут дать окончательный ответ о природе устойчивости нанокластерных каркасов из молекул и атомов примеси.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. В.Б. Ефимов, Л.П. Межов-Деглин, О.Г. Рыбченко., Материалы XXVI Научно-технической конференции, под редакцией С.Б.Нестерова, М. НОВЕЛЛА, с 43-47 (2019)
2. В.Б. Ефимова, Л.П. Межов-Деглина, О.Г. Рыбченко. ФНТ, 46, 2, 155-163 (2020)
3. V.Efimov, L.Mezhov-Deglin, Patent N 2399581, “Method of preparation of nanoparticles from gases and vapor of fluids” (2010)
4. V.V. Efimov, L.P. Mezhov-Deglin, C. D. Dewhurst, et al, Advances in High Energy Physics, vol. 2015, ID 808212.
5. В.Б.Ефимов, А.Н. Изотов, О.Г.Рыбченко. ФНТ, 44, 10, 1404-1411 (2018)
6. Е.Б.Гордон, А.Ф.Шестаков, ФНТ 26, 5, 1 (2000)