

WATER-HELIUM CONDENSATE (WATERGEL) IN LIQUID HELIUM

Leonid P. Mezhov-Deglin^{1*}, Andrey M. Kokotin

Laboratory of Quantum Crystals, Institute of Solid State Physics RAS,
Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

Introduction

In this paper we present and discuss the results of our studies of the properties of a new form of water — a high porous impurity–helium condensate permeated with He-II (watergel) that form when a flow of gaseous ^4He containing impurity water vapor is condensed on the surface of superfluid He-II. Brief reports of the observation of metastable water impurity–helium samples and a description of the experimental setup used to prepare the gel samples have been published previously [1].

Experimental results and discussion

It should be recalled that features of the behavior of impurity–helium condensates were first observed by Savich and Shalnikov about 55 years ago [2]. It was observed that the properties and character of the interaction between impurity particles formed in the vapor over liquid helium depend substantially on the properties of the liquid. When an air impurity was admitted into a dewar containing normal liquid He-I a fog arose in the vapor over the He-I, i.e., the impurity molecules of the gas were joined into small clusters. When the liquid was cooled below T_λ the fog disappeared, i.e., the transition from normal to superfluid liquid was accompanied by substantial changes in the size and rate of precipitation of the clusters in the vapor over the liquid as well as in the shape of the “flakes” formed in the volume of the liquid through the agglomeration of clusters.

The observations [2] served as a basis for the development of modern methods of obtaining metallic nanoparticles by the evaporation of a metal in liquid helium vapor [3] and for preparing the impurity–helium condensates formed in He-II by molecular and rare gases [4,5]. According to [3,5] in cold vapor over the surface of He-II the majority of impurity molecules and atoms join together into clusters with an average diameter of several nm, and the characteristic sizes of the pores in these condensates are distributed over a wide range from 8

to 800 nm. As it followed from the calculations [6] even at room temperatures H_2O molecules in the saturated vapor over the liquid should join into clusters. The trapping of water clusters consisting of several molecules — linear isomeric chains of the type $(\text{H}_2\text{O})_N$ for $N \leq 6$ or three-dimensional “cages” for $N > 6$ — by small (about 50 nm) drops of He-II traveling through a vessel containing water vapor was successfully observed in the experiments [7].

Behavior of the water clusters upon the coalescence of the drops of He-II was not investigated earlier. However, based on the results of previous studies it was reasonable to assume that individual molecules and small clusters of water should agglomerate at the vapor–superfluid He-II interface into nanoparticles with dimensions of the order of several nm, and the core of a water condensate accumulating below the surface of He-II should consist of the water nanoparticles surrounded by a layer of solidified helium (so named van-der-waals complexes). Strong interaction of the complexes with surrounding superfluid liquid could result in formation of a new form of condensed water - watergel.

The first series of our recent experiments was made in a narrow cell prepared from the glass tube of inner diameter about 9 mm with the small 1 mm outlet at the bottom filled with He-II and cooled below 1.5 K. The next studies were made in a wide 30 mm (and then 40 mm) cell to diminish any influence of the wall on the gel samples. The main results of our studies are as follows:

1. At a low rate of admission of the mixture the as-prepared gel-like cloud of the water condensate beneath the surface of the He-II is transformed in a time into a denser immovable iceberg suspended on the walls of the cell. The shape of an iceberg remains unchanged at a constant temperature $T < 1.6$ K. This behavior is characteristic for gels formed in the interaction of a finely disperse suspension with a surrounding liquid matrix—a dispersion medium.

* FAX: +7 (096) 524-9701, E-mail: mezhov@issp.ac.ru

2. As the temperature of the He-II is increased above 1.6 K, the visible volume of the iceberg decreases monotonically, i.e., the structure of the sample can change smoothly as the temperature of the He-II is raised. One of the reasons for this may be [5] the enlargement of the impurity nanoparticles and the decrease in the average size of the pores between the particles.

3. The temperature interval in which the gel samples can exist depends strongly on the properties of the surrounding medium. Heating of the watergel samples in the bulk of liquid helium inhibits its rearrangement to a more stable structure (grains from amorphous ice, apparently) at $T_d = 2.5$ K when the vapor pressure P over the surface of normal liquid He I is equal to 0.2 atm, and it increases to $T_d = 4$ K when $P = 1$ atm. Extracted from superfluid He-II in He vapor atmosphere the "dry" samples start to decay at $T_d = 1.8$ K. In contrast to the water condensate, impurity-helium condensates of rare and molecular gases can exist up to 7 K [4,5].

4. The total water content in the volume of the gel is less than 10^{20} molecules/cm³. The density of the gel samples is about a few percent higher than the density of the surrounding liquid only. Decomposition of the water condensate in a gaseous atmosphere is accompanied by the escape of a jet of cold helium and creation of ice flakes at the bottom of the cell or granules at the walls of the glass cell. Properties of the flakes and granules do not change upon further cycling in the interval 1.4–5 K. Consequently, the structure of the initial condensate (watergel) and the flakes (grains from amorphous ice apparently) is qualitatively different. Using the results of studies of the properties of metallic clusters in dense helium vapor [3] and of the impurity–helium samples of molecular and atomic gases [4,5], it is natural to assume that the water condensate consists mainly of water nanoclusters with an average diameter of the order of 5 nm (i.e., one cluster can contain of the order of 10^3 isomeric chains and/or three-dimensional "cages" of H₂O molecules) [7] surrounded by a layer of solidified helium. Interaction of these van-der-waals complexes with each other and with superfluid He-II gives rise to a metastable high porous condensate

(quantum gel ?), the properties of which vary noticeably with changes in the properties of the surrounding medium.

It ought to be mentioned that the macroscopically large gel samples formed by nanoparticles of heavy water, deuterium or oxygen and cooled below a few mK in He-II could be used for thermalization of neutrons during diffusion motion of neutrons in these gels. The main idea of the method consists in reproduction of the neutron thermalization process in moderators of nuclear reactors. The impurity nanoparticles provide sufficiently large cross-section of coherent interaction, but the distances between the scattering centers in this case are greater by a factor of 100, that allows to apply this mechanism to lower the neutron energies down to the bath temperature. This new approach could result in significant increase of the density of ultra cold neutrons in a vessel filled with He II at $T \sim 1$ mK.

The study was supported in part by the Russian Foundation for Basic Research and the Moscow District Government, Grant 01-02-97037.1.

References

- [1] L. P. Mezhov-Deglin, A.M. Kokotin, JETP Lett. **70** (1999) 756 ; Physica B **284–288** (2000) 103; Instruments and Experimental Techniques, No. 2 (2001) 279; LTP **28** (3) (2002) 235.
- [2] P. Savich, A. Shalnikov, J. Phys. USSR **10** (3) (1946) 299.
- [3] L. Ya. Vinnikov and A. O. Golubok, "High-resolution technique for direct observation of magnetic structure on the surface of type-II superconductors", Preprint of the ISSP RAS, Chernogolovka (1984), p. 9.
- [4] E. B. Gordon, L. P. Mezhov-Deglin, O. F. Pugachev, V. V. Khmelenko, Cryogenics **9** (1976) 555; Sov. Phys. JETP **45** (1977) 536.
- [5] S. I. Kiselev, V. V. Khmelenko, D. M. Lee, V. Kiryukhin, R. E. Boltnev, E. B. Gordon, B. Kreimer, Phys. Rev. B **65** (2002) 0245127.
- [6] P. R. ten Wolde, D. W. Oxtoby, D. Frenkel, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3695.
- [7] K. Nauta and R. E. Miller, Science **287** (2000) 293.

ПРИМЕСНЫЙ ВОДЯНОЙ КОНДЕНСАТ (ВОДЯНОЙ ГЕЛЬ) В ЖИДКОМ ГЕЛИИ

Леонид П. Межов-Деглин^{2*}, Андрей М. Кокотин

Лаборатория квантовых кристаллов Института физики твердого тела РАН,
Черноголовка Московской области, 142432 Россия

Введение

В данном докладе представлены результаты изучения свойств новой, низкотемпературной формы воды - пористого водяного конденсата (водяного геля), который образуется при конденсации на поверхности сверхтекучего гелия He-II потока газообразного ^4He с примесью паров воды. Сообщение об обнаружении водяного геля, описание методики приготовления образцов и первых результатов исследований их свойств и области существования водяного геля были опубликованы ранее [1].

Экспериментальные результаты и обсуждение

Следует отметить, что особенности в поведении примесь-гелиевых конденсатов, образующихся при попадании в дюар с жидким гелием примесного газа (например, воздуха) впервые обсуждались в работе Савича и Шальникова [2]. Было обнаружено, что форма и свойства примесных частиц, которые образуются в паре над поверхностью жидкого гелия и затем попадают в объем жидкости, существенно зависят от свойств жидкости. При попадании примеси воздуха в стеклянный дюар с нормальным гелием He-I ($T > T_\lambda$) в паре над жидкостью виден туман, т.е. примесные молекулы воздуха слипаются в кластеры характерными размерами порядка десятых мкм. При охлаждении жидкости ниже T_λ туман над поверхностью жидкости рассеивается, а в объеме сверхтекучей жидкости He-II медленно оседают белые хлопья размерами порядка мм, т.е. переход от нормальной к сверхтекучей жидкости сопровождается качественным изменением характера слипания примесных молекул в паре и изменениями взаимодействия примесных частиц в объеме жидкого гелия. Более того при замене воздуха на водород, хлопья, которые плавали на поверхности He-II, распадаются при повышении температуры выше T_λ .

Результаты наблюдений [2] послужили базой для развития современных методов приготовления металлических наночастиц испарением металлов в парах жидкого гелия, которые используются, например, для декорирования распределения вихрей Абрикосова в сверхпроводниках. [3], а также для приготовления примесь-гелиевых конденсатов благородных и молекулярных газов в He-II [4,5]. По данным этих работ характерные размеры образующихся в паре примесных нанокластеров порядка нескольких нм, а размеры пор между наночастицами в конденсате, образующемся в объеме He-II, лежат в пределах от 8 до 800 нм.

В насыщенном водяном паре кластеры образуются даже при комнатных температурах [6]. В экспериментах [7] был наблюден захват водяных кластеров каплями He-II, диаметром около 50 нм, пролетающими через сосуд, содержащий пары воды, причем судя по оптическим данным форма кластеров была различной - от изомерных цепочек типа $(\text{H}_2\text{O})_N$ при $N \leq 6$ до замкнутых трехмерных корзинок при $N > 6$. Свойства конденсата, который мог бы образовываться при слиянии подобных капель, ранее не исследовали. Очевидно, что в плотном паре над поверхностью He-II водяные молекулы и кластеры малых размеров должны быть покрыты одним-двумя слоями отвердевшего гелия. Судя по наблюдениям [3-7], разумно полагать, что на поверхности He-II эти комплексы слипаются в наночастицы характерными размерами порядка нескольких нм, так что конденсат (водяной гель), наблюдаемый в объеме жидкости, образован твердыми наночастицами, сильно взаимодействующими между собой и с заполняющей поры между частицами сверхтекучей жидкостью.

Первая серия наших экспериментов была выполнена в стеклянной пробирке внутренним диаметром 9 мм, в нижней части которой было расположено отверстие диаметром 1 мм, через

* FAX: +7 (096) 524-9701, E-mail: mezhov@issp.ac.ru

которое ячейка заполнялась сверхтекучим He-II. Следующие эксперименты были выполнены в ячейках большего диаметра (30-40 мм) для уменьшения влияния стенок на свойства образующихся образцов. Оказалось, что изменение конструкции рабочей ячейки и, соответственно, условий приготовления образцов, может заметно влиять на их свойства.

Основные результаты исследований таковы:

1. При малой скорости набора газовой смеси под поверхностью He-II, охлажденного ниже 1.5 К, образуются желеподобные облака, которые трансформируются со временем в более жесткие айсберги, характерным диаметром близким к диаметру ячейки. Форма айсберга, подвешенного в He-II на стенках ячейки, не изменяется со временем при температурах ниже 1.6К. При повышении температуры выше 1.8К размеры айсберга плавно уменьшаются. Причиной уменьшения видимого объема айсберга может быть как уменьшение пор между наночастицами, так и диффузия нанокластеров вдоль поверхности частиц.

2. Плотность айсбергов не более чем на несколько процентов выше плотности окружающей жидкости и заметно ниже плотности твердого гелия, полное содержание молекул воды в объеме айсберга менее 10^{20} молекул/см³.

3. Повышение температуры айсбергов выше 1.8 К может привести к распаду образцов с образованием более плотных ледяных частиц (по-видимому аморфного льда). Суммарный объем ледяных частиц почти на два порядка меньше объема исходных айсбергов.

4. Область существования водяного геля зависит от свойств окружающей среды. В объеме жидкости гель может существовать и в нормальном гелии He-I: при давлении паров над He-I $P=0.3$ атм распад начинается при температуре $T\sim 2.5$ К, а с повышением давления до 1 атм температура распада повышается до 4 К. Извлеченные из He-II "сухие" образцы в паре над жидкостью начинают распадаться при нагреве выше 1.8 К. Распад необратим, т.е. при последующем термоциклировании в интервале температур 1.4 - 4.2 К образовавшиеся ледяные частицы практически не изменяются, т.е. внутреннее строение образцов водяного геля и образующихся при распаде ледяных частиц качественно различно.

Воспользовавшись известными литературными данными [2-7] естественно предположить, что образующийся в He-II примесь-гелиевый водяной конденсат состоит из водяных наночастиц характерными размерами порядка 5 нм (каждая из которых включает до 10^3 кластеров в форме линейных цепочек или трехмерных корзиночек, окруженных одним-двумя слоями отвердевшего гелия), которые образуют дисперсионную систему геля (классического или квантового - это предстоит выяснить), а дисперсионной средой служит сам жидкий гелий.

Среди возможных применений новых примесь-гелиевых конденсатов представляется интересной идея использования гелей на основе тяжелой воды, дейтерия или кислорода (из веществ, которые практически не захватывают нейтроны) помещенных в сосуд с He-II при температурах порядка 1 мК, для понижения энергии тепловых нейтронов, диффундирующих в объеме конденсата, и накопления ультрахолодных нейтронов. Один из первых шагов в этом направлении - изучение особенностей взаимодействия нейтронов с указанными гелями при температурах порядка 1.4 К.

Авторы благодарны фонду РФФИ и Правительству Московской области за поддержку данных исследований в рамках гранта 01-02-97031.

Литература

- [1] L. P. Mezhov-Deglin, A.M. Kokotin, JETP Lett. **70** (1999) 756 ; Physica B **284-288** (2000) 103; Instruments and Experimental Techniques, No. 2 (2001) 279; LTP **28** (3) (2002) 235.
- [2] P. Savich, A. Shalnikov, J. Phys. USSR **10** (3) (1946) 299.
- [3] L. Ya. Vinnikov and A. O. Golubok, "High-resolution technique for direct observation of magnetic structure on the surface of type-II superconductors", Preprint of the ISSP RAS, Chernogolovka (1984), p. 9.
- [4] E. B. Gordon, L. P. Mezhov-Deglin, O. F. Pugachev, V. V. Khmelenko, Cryogenics **9** (1976) 555; Sov. Phys. JETP **45** (1977) 536.
- [5] S. I. Kiselev, V. V. Khmelenko, D. M. Lee, V. Kiryukhin, R. E. Boltnev, E. B. Gordon, B. Kreimer, Phys. Rev. B **65** (2002) 0245127.
- [6] P. R. ten Wolde, D. W. Oxtoby, D. Frenkel, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3695.
- [7] K. Nauta and R. E. Miller, Science **287** (2000) 293.