

## О термодинамическом равновесии в системе ${}^3\text{He}$ – аэрогель” при низких температурах

Е. М. Алакшин, Р. Р. Газизулин, А. В. Клочков, В. В. Кузьмин<sup>1)</sup>, Н. Малдерс<sup>+2)</sup>, М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский

Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

<sup>+</sup> University of Delaware, Newark, DE, USA

Поступила в редакцию 23 декабря 2010 г.

После переработки 21 января 2011 г.

Предложена новая методика исследования процессов установления термодинамического равновесия в адсорбированных слоях  ${}^3\text{He}$  в высокопористых средах, с помощью которой исследована термализация адсорбированного  ${}^3\text{He}$  в силикатном аэрогеле при 1.5 К. Процесс установления термодинамического равновесия контролировался по измерениям давления в экспериментальной ячейке, амплитуды сигнала ЯМР и времен ядерной спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций адсорбированного  ${}^3\text{He}$ . Показано, что установление термодинамического равновесия в системе “адсорбированный  ${}^3\text{He}$  – аэрогель” характеризуется временем 26 мин.

Изучение системы “ ${}^3\text{He}$  – аэрогель” вызывает интерес последние 15 лет с точки зрения влияния беспорядка, индуцированного нитями аэрогеля, на свойства сверхтекучих фаз  ${}^3\text{He}$  [1–4]. Однако и при температурах выше температуры ферми-вырождения (примерно 0.5 К) спиновая кинетика  ${}^3\text{He}$  в контакте с аэрогелем показывает ряд весьма интересных особенностей ввиду существенного влияния адсорбированного на поверхности аэрогеля слоя на процессы ядерной магнитной релаксации жидкого  ${}^3\text{He}$  [5, 6]. С точки зрения корректной интерпретации наблюдаемых процессов ядерной магнитной релаксации при низких и сверхнизких температурах определенный интерес представляет изучение процессов установления термодинамического равновесия в системе “ ${}^3\text{He}$  – аэрогель”. Известно, что теплопроводность аэрогеля при низких температурах на порядки величин меньше, чем теплопроводность объемного  $\text{SiO}_2$ , что, возможно, является проявлением фрактальной структуры аэрогеля [7]. Ранее были исследованы процессы установления термодинамического равновесия в жидком  ${}^3\text{He}$  в нормальной фазе в контакте с аэрогелями при сверхнизких температурах [8], где было показано, что теплопроводность системы определяется теплопроводностью жидкого  ${}^3\text{He}$ , при этом влияние структуры аэрогеля начинает сказываться при сверхнизких температурах. Кроме того, предложенная в работе [5] модель неоднородного потенциала адсорбции атомов  ${}^3\text{He}$  на поверхности нитей аэрогеля, подтвержденная недавними квантовохимическими расчетами [9], также приводит к необходимости

детального изучения подобных процессов. В принципе, температура матрицы аэрогеля могла бы быть определена методами ядерного магнитного резонанса по интенсивностям сигналов ЯМР  ${}^{29}\text{Si}$  и  ${}^{17}\text{O}$ , однако ввиду малой естественной распространенности данных изотопов (4.7% и  $3.7 \cdot 10^{-2}\%$ , соответственно) и длинным временам спин-решеточной релаксации [10] данная задача трудно выполнима. Хорошим зондом для изучения процессов установления термодинамического равновесия и определения температуры аэрогеля при низких температурах могут служить индуцированные рентгеновским излучением парамагнитные центры в нитевидных аэрогелях [11], так как известно, что интенсивность сигнала ЭПР в большинстве случаев обратно пропорциональна абсолютной температуре образца. Однако в необлученных аэрогелях концентрация собственных парамагнитных центров незначительна, и сигнал ЭПР, как правило, не наблюдается. В данной работе предлагается методика исследования процессов установления термодинамического равновесия в системе “адсорбированный  ${}^3\text{He}$  – аэрогель” по результатам измерения параметров ядерного магнитного резонанса  ${}^3\text{He}$  на поверхности необлученного силикатного аэрогеля  $\text{SiO}_2$  с нитевидной структурой, в котором отсутствуют парамагнитные центры. Образец аэрогеля (95%) в форме цилиндра ( $d = 5$  мм,  $h = 12$  мм) помещался в стеклянную (пирекс) ампулу, которая размещалась в гелиевом ( ${}^4\text{He}$ ) криостате. Ампула герметично соединялась с системой подачи  ${}^3\text{He}$ . Образец аэрогеля подвергался вакуумной откачке ( $10^{-2}$  мбар) в течение 24 ч при комнатной температуре и, непосредственно перед экспериментом, охлаждался в течение двух ча-

<sup>1)</sup> e-mail: slava625@yandex.ru

<sup>2)</sup> N. Mulders.

сов при температуре 1.5 К в криостате  $^4\text{He}$ . Емкость с  $^3\text{He}$  ( $V = 8 \text{ см}^3$ ,  $P = 600 \text{ мбар}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ) соединялась с откачанным образцом через капилляр (внутренний диаметр  $d = 3 \text{ мм}$ ) длиной около 3 м и полагалось, что через 6 мин весь  $^3\text{He}$  находился в ЯМР ячейке и давление не превышало 1 мбар. Количество  $^3\text{He}$ , необходимое для заполнения адсорбированного слоя на поверхности аэрогеля при данной температуре, подбиралось по методике, описанной в [5]. Для измерения амплитуд сигнала ЯМР и параметров ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$  использовался спектрометр лабораторного изготовления с диапазоном рабочих частот 3–50 МГц. Измерение времен спин-решеточной релаксации производилось по методике “насыщение-восстановление” с измерением амплитуды сигнала спада свободной индукции после насыщающего импульса. Времена спин-спиновой релаксации измерялись методом Хана. Измерения амплитуды сигнала ЯМР проводились по сигналу спинового эха. Все измерения производились на ларморовской частоте  $^3\text{He}$  20 МГц, при этом длительность 90-градусного импульса составляла 2.8 мкс, задержка между 90- и 180-градусными импульсами составляла 100 мкс. Температура 1.5 К достигалась откачкой паров жидкого  $^4\text{He}$  из криостата. На рис.1 представлена

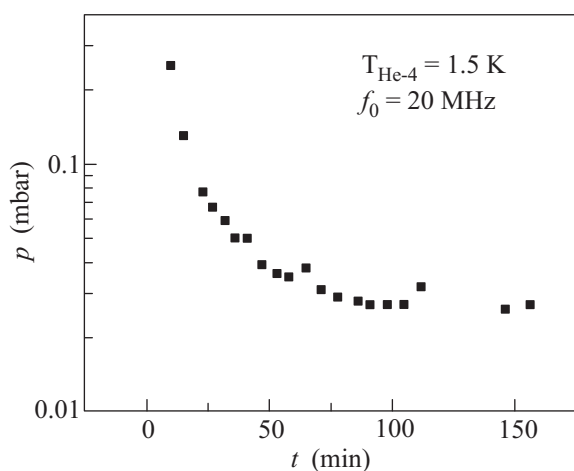


Рис.1. Зависимость давления газообразного  $^3\text{He}$  от времени с начала конденсации

зависимость давления  $^3\text{He}$  от времени в процессе установления термодинамического равновесия в системе “ $^3\text{He}$  – аэрогель”. Если провести аппроксимацию экспериментальных данных экспоненциальным спадом, то оценочное характеристическое время этого спада оказывается примерно равным 15 мин. Мы предполагаем, что это время является характерным временем происходящих одновременно процессов адсорбции атомов  $^3\text{He}$  на поверхности аэрогеля и установления термодинамического равновесия в адсорби-

рованном слое  $^3\text{He}$ . Поскольку давление измерялось в “теплой” части тракта  $^3\text{He}$ , то существовала термомолекулярная разность давлений [12], и давление в экспериментальной ячейке отличалось от измеренного при давлениях ниже 0.1 мбар. По этой причине полученное характеристическое время может являться лишь оценочным. Процесс установления термодинамического равновесия в системе “ $^3\text{He}$  – аэрогель” проявляется и в зависимостях времен ядерной спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций  $^3\text{He}$  от времени эксперимента (рис.2,3). Если предполо-

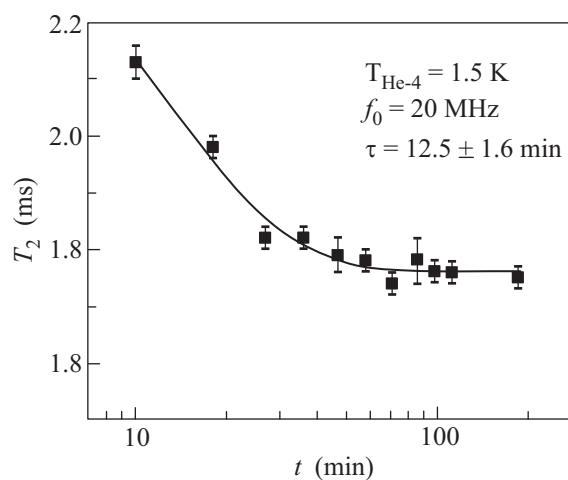


Рис.2. Зависимость времени релаксации  $T_2$   $^3\text{He}$  от времени с начала конденсации. Сплошной линией показана аппроксимационная кривая, описываемая выражением (1)

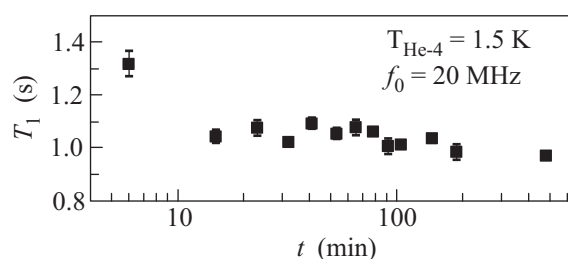


Рис.3. Зависимость времени релаксации  $T_1$   $^3\text{He}$  от времени с начала конденсации. В приближении экспоненциального закона установления равновесного значения времени релаксации (1) характерное время  $\tau$  составляет менее 15 мин

жить, что времена релаксации устанавливаются к равновесным значениям (при  $T = 1.5 \text{ К}$ ) по экспоненциальному закону вида

$$A = A_0 + A_1 \cdot e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

то из проведенных аппроксимаций можно заключить, что параметр  $\tau$  равен примерно 12.3 мин для кривой на рис.2 и менее 15 мин для зависимости на

рис.3. Однако для зависимости на рис.3 невозможно установить достоверно функциональную зависимость из-за малого количества экспериментальных точек на кривой в диапазоне 6–15 мин вследствие длительного времени измерения параметра  $T_1$  и низкого отношения сигнал-шум. Стоит отметить, что кроме процессов перераспределения атомов в адсорбированном слое, на функциональные зависимости времен  $T_1$  и  $T_2$  от времени с начала конденсации  $^3\text{He}$  в аэрогеле влияет зависимость этих параметров от температуры (в равновесных условиях). Индикатором установления термодинамического равновесия  $^3\text{He}$  в аэрогеле также может служить интенсивность сигнала ЯМР, так как выше температуры Ферми-вырождения интенсивность сигнала ЯМР адсорбированного, жидкого и газообразного  $^3\text{He}$  обратно пропорционально зависит от температуры (в равновесных условиях). На рис.4 представлена зависимость ин-

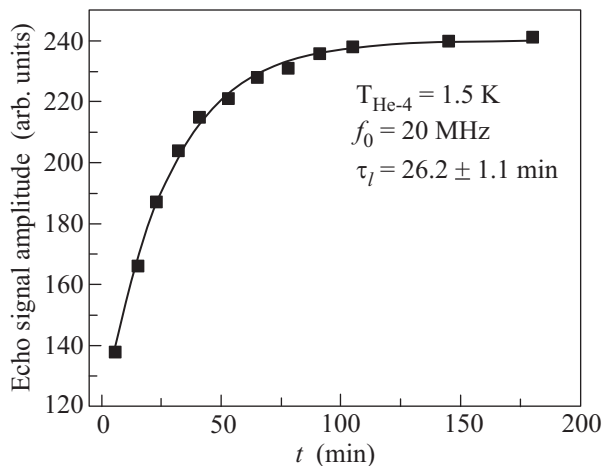


Рис.4. Зависимость интенсивности сигнала ЯМР  $^3\text{He}$  в аэрогеле с начала конденсации. Сплошной линией показана аппроксимационная кривая, описываемая выражением (1)

тенсивности сигнала ЯМР  $^3\text{He}$  в зависимости от времени с начала конденсации  $^3\text{He}$  в ячейку. Кривая на рис.4 может быть аппроксимирована функцией вида (1) со значением  $\tau$ , равным примерно 26 мин. Поскольку данное характеристическое время является самым длинным из всех полученных, то оно наиболее объективно описывает процесс установления термодинамического равновесия в данной системе. Следует отметить, что все экспериментальные данные, представленные на рис.1–4, описывают глобальный процесс установления термодинамического равновесия в системе “ $^3\text{He}$  – аэрогель” и являются проявлением различных физических процессов, происходящих в системе (адсорбция, перераспределение атомов в адсорбированном слое, термализация слоя и матри-

цы аэрогеля, общее выравнивание температуры системы с температурой ванны  $^4\text{He}$ ). Для более объективного и детального изучения данных вкладов необходимо существенное изменение экспериментальной установки и методики эксперимента.

Таким образом, из приведенных экспериментальных данных следует, что процесс установления термодинамического равновесия в системе “ $^3\text{He}$  – адсорбированный аэрогель” с ванной  $^4\text{He}$  характеризуется временем 26 мин. В данной работе рассмотрен частный случай системы “ $^3\text{He}$  – аэрогель”, а именно, были рассмотрены процессы установления термодинамического равновесия адсорбированного на поверхности слоя  $^3\text{He}$ . В случае появления в системе свободных атомов  $^3\text{He}$  (жидкой или газообразной фазы) данные процессы существенно ускоряются за счет быстрой массовой диффузии и обмена энергией со стенками ЯМР ячейки. Так, например, при давлении  $^3\text{He}$  над поверхностью адсорбированного слоя более 5 мбар время установления равновесия составляло менее 5 мин. Как результат, предложена ЯМР методика исследования процессов установления термодинамического равновесия в адсорбированных слоях  $^3\text{He}$  в высокопористых средах, с помощью которой исследована термализация адсорбированного  $^3\text{He}$  в силикатном аэрогеле при  $T = 1.5$  К.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 09-02-01253) и Минобрнауки России (проект # 13.G25.31.0025).

1. J. V. Porto and J. M. Parpia, Phys. Rev. Lett. **74**, 4667 (1995).
2. D. T. Sprague, T. M. Haard, J. B. Kycia et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 661 (1995).
3. V. V. Dmitriev, D. A. Krasnikhin, N. Mulders et al., JETP Lett. **91**, 599 (2010).
4. J. Elbs, Yu. M. Bunkov, E. Collin et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 215304 (2008).
5. A. V. Klochkov, V. V. Kuzmin, K. R. Safullin et al., JETP Lett. **88**, 823 (2008).
6. A. Klochkov, V. Kuzmin, K. Safullin et al., J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 032043 (2009).
7. A. Bernasconi, T. Sleator, D. Posselt et al., Phys. Rev. B. **45**, 10363 (1992).
8. P. A. Reeves, G. Tvalashvili, S. N. Fisher et al., J. Low Temp. Phys. **129**, 185 (2002).
9. D. A. Tayurskii, C. Debras, B. Minisini et al., to be submitted.
10. F. Devreux, J. P. Boilot, F. Chaput et al., Phys. Rev. Lett. **65**, 614 (1990).
11. G. V. Mamin, A. A. Rodionov, M. S. Tagirov et al., JETP Lett. **88**, 244 (2008).
12. T. P. Bernat and H. D. Cohen, J. Low Temp. Phys. **14**, 597 (1974).