

## ДРЕЙФОВЫЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОЧЕК В ОБЪЕМЕ И В КАПЛЯХ ЖИДКОГО ГЕЛИЯ

© 2019 г. С. В. Стовбун<sup>1</sup>, \*, А. А. Скоблин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: s.stovbun@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.04.2018;

после доработки 02.04.2018;

принята к публикации 20.07.2018

В работе показано, что процесс формирования нанопроволочек или их системы в жидком гелии, имеющий место в продуктах лазерной абляции металлов в объеме жидкого гелия и в обогащенных атомами металла каплях гелия, является частным случаем хорошо известной анизотропной (в электрическом поле) агрегации частиц, контролируемой диффузией. Ранее нами было показано, что предложенный в ряде работ механизм быстрого формирования металлической нанопроволочки в одном квантовом вихре не может реализоваться в силу огромного тепловыделения, сопровождающего слияние наночастиц, что ведет к их отрыву от вихря и к разрушению квантовых вихрей в окрестности сплавившихся частиц. В настоящей работе теоретически показано, что формирование нанопроволочек описывается известным дрейфовым механизмом в условиях, когда дрейф заряженных наночастиц в электрическом поле существенно превосходит их диффузию. Зарядка наночастиц обеспечивается: а) ионизацией при лазерной абляции; б) термоэлектронной эмиссией из наночастиц, экстремально разогретых в ходе коагуляции (что теоретически обосновано в настоящей работе). Дрейф возникает за счет притяжения заряженных наночастиц к любым поверхностям под воздействием электрического поля изображения (а в некоторых случаях – внешнего поля), а также под воздействием притяжения нейтральных частиц к заряженным. Нами показано, что при этом дрейф превалирует над диффузией. В этих условиях наночастицы агрегируются в анизомерические структуры, выступающие как концентраторы поля, что, в свою очередь, усиливает дрейф и обеспечивает положительную обратную связь, реализующуюся в ходе самосборки нанопроволочек.

*Ключевые слова:* сверхтекучий гелий, нанопроволочки, вихри в гелии, диффузия, дрейф.

DOI: 10.1134/S0207401X19010138

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] Е.Б. Гордоном с соавт. описаны визуализируемые в сверхтекучем гелии нитевидные структуры, образованные молекулами водорода. Выше  $\lambda$ -точки нити не наблюдались. Образование нитей было объяснено захватом молекул водорода квантовыми вихрями и их дальнейшей эффективной агрегацией при движении захваченных частиц исключительно вдоль оси вихря [1, 2].

Далее Е.Б. Гордоном с соавт. описано формирование нанопроволочек, имеющих вид цепочек сплавившихся наносфер, при конденсации продуктов лазерной абляции металлов в сверхтекучем гелии [3–14], а также выше  $\lambda$ -точки (хотя при такой температуре длина нитей относительно невелика, они имеют зигзагообразное строение, и эффективность их образования при одинаковых условиях абляции почти на два порядка ниже) [7]. В работах [3–14] сформулирован следующий механизм быстрого (что подчеркивают авторы)

формирования нанопроволочек из продуктов лазерной абляции:

а) продукты лазерной абляции, диффундирующие в сверхтекучем гелии, объединяются в наночастицы;

б) наночастицы при столкновении сплавляются и при остывании образуют наносферы большего размера; энергия для этого берется за счет уменьшения площади их суммарной поверхности;

в) сплавление протекает практически в адиабатическом режиме за счет образования вокруг сплавляющихся частиц изолирующей газовой прослойки; температура сплавляющихся наночастиц является экстремально высокой, что подтверждено экспериментально [12, 13];

г) достаточно крупные наносферы сплавляются лишь частично, насколько хватает выделяющейся энергии;

д) наносферы интенсивно захватываются квантовыми вихрями, движущимися в сверхтекучем гелии, что связано с большим сечением захвата наночастиц вихрями в сравнении со столкновительными сечениями их друг с другом; в результате одним вихрем захватывается множество наносфер;

е) наносферы удерживаются на оси вихря силами Бернулли и потому движутся исключительно вдоль оси вихря; это приводит к частым столкновениям наночастиц, движущихся в одном и том же вихре, их интенсивному частичному сплавлению и быстрому формированию в одном вихре цельной нанопроволочки, расположенной вдоль его оси.

Механизм формирования нанопроволочек выше  $\lambda$ -точки в работах [3–14] предложен не был.

Описано также формирование металлических нанопроволочек в сверхтекучем гелии без лазерной абляции [15–18]. Микрокапли жидкого гелия, находящегося при температуре  $T \sim 5$  К, выдувались из сопла в вакуум. В ходе пролета они остывали за счет интенсивного испарения до температуры ниже 1 К. Затем капли пролетали через область, насыщенную парами металла, полученными путем медленного испарения при температуре  $\sim 1200$ – $1500$  К, и захватывали  $\sim 10^3$ – $10^6$  атомов металла. Далее капли падали на подложку и испарялись.

В самых мелких каплях диаметром от 25 нм были обнаружены изометрические частицы металла диаметром  $\sim 3$ – $5$  нм, а затем, по мере увеличения размера капель, – короткие фрагменты проволочек, состоящие из нескольких сплавившихся наносфер. В каплях диаметром 1–3 мкм, обогащенных золотом, никелем или хромом, наблюдали нанопроволочки, состоящие из  $\sim 50$ – $100$  сплавившихся наносфер диаметром 5–10 нм. Нередко они образовывали сеть, состоящую из сотен наносфер [17].

Нанопроволочки из серебра наблюдались, если температура исследуемой системы не превышала  $T \approx 250$  К [14, 18]. При дальнейшем нагреве они распадались [14–18].

Описанные результаты интерпретируются в работах [15–18]. В малых каплях сверхтекучего гелия квантовые вихри не формируются (что подтверждается расчетами), и потому захваченные такими каплями атомы металла формируют изометрические агрегаты. В больших каплях формируются квантовые вихри. Атомы металла конденсируются в наночастицы, которые захватываются вихрями и объединяются в нанопроволочки [15–18]. Таким образом, авторы работ, исследовавших формирование нанопроволочек как из продуктов лазерной абляции в объеме гелия [3–14], так и в обогащенных металлом микрокаплях гелия [15–18], связывают формирование нанопроволочек с захватом металлических наночастиц квантовыми вихрями и их последовательным сплавлением в вихре.

Мы показали [19], что механизм Гордона формирования нанопроволочек, описанный выше, несостоятелен в силу огромного тепловыделения, сопровождающего сплавление наночастиц. А именно показано, что:

а) при частичном сплавлении двух золотых наносфер диаметром 20 нм и размером зоны сплавления 10 нм (именно такие наносферы мы наблюдали при микроскопировании в [19]) выделяется тепло  $Q \sim 6 \cdot 10^3$  эВ, на пять с половиной порядков превосходящее сродство сфер с квантовым вихрем:  $W \sim 4 \cdot 10^{-2}$  эВ;

б) при сплавлении золотой наносферы диаметром 4 нм из двух одинаковых золотых наносфер меньшего диаметра (это наибольший диаметр для монокристаллической золотой наносферы, согласно оценке [5, 12, 13]) выделяется тепло  $Q \sim 5 \cdot 10^2$  эВ, что на 5 порядков превышает сродство такой крупинки с вихрем:  $W \sim 5 \cdot 10^{-3}$  эВ;

в) при остывании вольфрамовой крупинки диаметром 2 нм от температуры  $\sim 4000$  К (такие величины диаметра и температуры наблюдались экспериментально [12, 13]) выделяется тепло  $Q \approx 270$  эВ, на 5 порядков превышающее сродство такой сферы с вихрем:  $W \sim 2 \cdot 10^{-3}$  эВ.

Такое интенсивное выделение тепла приводит к вскипанию гелия и образованию изолирующей газовой прослойки вокруг сплавляющихся сфер [5, 12, 13]. В результате процесс сплавления протекает практически адиабатически и сопровождается сильным повышением температуры, что подтверждено экспериментально [12, 13]. При этом очевидно, что столь слабое сродство наносфер с вихрем будет разрушено выделившимся теплом, превосходящим сродство на 5–5.5 порядков и удерживаемым, как было указано выше, в окрестности области выделения. Это неизбежно приведет к отрыву сплавившихся наносфер от вихря.

Простая оценка показывает, что во всех трех рассмотренных выше случаях тепла, выделившегося при сплавлении двух наносфер, достаточно, чтобы нагреть на 1 К область гелия вокруг зоны сплавления, диаметр которой в несколько десятков раз превышает размер зоны сплавления. В условиях экспериментов, описанных в [3–14], это означает нагрев указанной области выше  $\lambda$ -точки, т.е. разрушение в ней сверхтекучести. Квантовый вихрь представляет собой вращение вокруг его оси сверхтекучей компоненты гелия, в которое не вовлечена нормальная компонента. Следовательно, разрушение сверхтекучего состояния во всей области большого размера уничтожит вообще все существующие в ней квантовые вихри. Тем самым сплавившиеся наносферы полностью изолируются от какого-либо прямого контакта с квантовыми вихрями. (Отметим, что неравномерный нагрев сверхтекучего гелия обычно порождает в нем квантовые вихри. Но эти вихри рождаются в той

области, где сверхтекучесть не разрушена, т.е. на расстоянии от зоны плавления, в несколько десятков раз превышающем ее диаметр.)

Таким образом, механизм Гордона противоречит фундаментальному общезначимому положению, согласно которому отдельные компоненты не могут образовать связную систему, если кинетическая энергия (или температура) компонент существенно превосходит энергию их связи друг с другом. Именно в соответствии с этим положением раскаленные в ходе плавления наночастицы не могут быть связаны вихрем, а разогретые выше  $\lambda$ -точки атомы гелия не могут образовать когерентную структуру, в которой фазы волновых функций отдельных атомов скоррелированы, что характерно для сверхтекучей компоненты гелия и формируемых ею квантовых вихрей.

Сформулированное положение прямо следует из первых принципов термодинамики [20]. Действительно, пусть  $U_0$  – суммарная энергия частей системы,  $\delta U \ll kT$  – энергия их связи ( $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура системы),  $S_0$  – суммарная энтропия частей,  $\delta S_{bond} = kT \ln N_{bond}$  – энтропия относительного движения частей системы, когда эти части находятся в связанном состоянии,  $\delta S_{free} = kT \ln N_{free}$  – энтропия относительного движения частей системы, когда эти части находятся в свободном состоянии,  $N_{bond}$  и  $N_{free}$  – число состояний в фазовом пространстве относительного движения частей системы, отвечающих соответственно связанной системе и свободному движению частей. Очевидно, что  $N_{free} \gg N_{bond}$ . Тогда свободная энергия связанного состояния системы

$$F_{bond} = U_0 - \delta U - kTS_0 - kT \ln N_{bond}, \quad (1)$$

а свободная энергия системы при свободном движении частей

$$F_{free} = U_0 - kTS_0 - kT \ln N_{free}. \quad (2)$$

Поэтому

$$F_{free} - F_{bond} = \delta U - kT \ln(N_{free}/N_{bond}) < 0, \quad (3)$$

так как  $\delta U \ll kT$ ,  $N_{free}/N_{bond} \gg 1$ . Поскольку система в целом стремится к минимуму свободной энергии, реализуется именно свободное движение частей системы. Этим завершается доказательство нашего утверждения, что механизм самосборки нанопроволочки в квантовом вихре неадекватен физической реальности.

Несостоятельность различных гипотетических модификаций вихревого механизма Гордона показана в *Приложении 1*. Важно отметить, что критический анализ разрушения квантового вихря за счет гигантского тепловыделения не обсуждается ни в одной из известных нам работ.

В работе [19] мы кратко сформулировали дрейфовый механизм формирования нанопроволочек

и показали, что он эффективно описывает их самосборку в продуктах лазерной абляции в жидком гелии как ниже, так и выше  $\lambda$ -точки. Цель настоящей работы – дать развернутое описание дрейфового механизма и показать, что он удовлетворительно описывает самосборку нанопроволочек из металлических наносфер, формирующихся как в ходе конденсации продуктов лазерной абляции металлов в объеме жидкого гелия, так и в обогащенных металлом каплях жидкого гелия.

## ДРЕЙФОВЫЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПРОВОЛОЧЕК

### Общее описание дрейфового механизма

В силу огромного физического разнообразия условий формирования нанопроволочек в жидком гелии, описанного в работах [3–18], несостоятельность вихревого механизма означает наличие иного микроскопического механизма самосборки нанопроволочек. Например, формирование нитевидных и анизотрических структур за счет электростатических взаимодействий давно и хорошо известно. Это, в частности, происходит в ходе коагуляции продуктов лазерной абляции в газах [21], при поляризационной коагуляции [22] или при диффузионно-контролируемой агрегации заряженных частиц во внешнем поле [23–25].

Нами предлагается дрейфовый механизм формирования нанопроволочек в жидком гелии. Основные его положения следующие.

а) атомы металла и их малые агрегаты, попавшие в жидкий гелий, коагулируют;

б) формирующиеся частицы нагреваются за счет уменьшения суммарной площади системы в ходе коагуляции и высвобождения поверхностной энергии; они плавятся и образуют наносферы;

в) плавление протекает практически адиабатически, за счет испарения гелия в окрестности коагулирующих частиц и формирования изолирующей газовой прослойки;

г) наносферы получают заряд за счет ионизации атомов металла в ходе лазерной абляции, а также за счет термоэлектронной эмиссии из раскаленных в ходе коагуляции наночастиц, и далее – за счет коагуляции уже заряженных наночастиц;

д) заряженные наночастицы притягиваются к любым проводящим и изолирующим поверхностям за счет кулоновской силы, которую можно описать как силу притяжения к электрическому изображению [26]; в случае экспериментов с объемом гелия это металлическая мишень и внутренние поверхности криостата, в случае капель гелия – подложка, на которую они падают; в ряде экспериментов с объемом гелия присутствует внешнее электрическое поле [4], и, кроме того, нейтральные наночастицы притягиваются к заряженным;

е) как при движении под воздействием поля изображения (а также под воздействием внешнего электрического поля – при его наличии), так и при притяжении нейтральных и заряженных частиц дрейф последних в рассматриваемых нами экспериментах существенно превалирует над диффузией;

ж) наночастицы притягиваются в основном к локальным возвышенностям на поверхностях, которые являются эффективными концентраторами электрического поля;

з) если наночастица притянулась к проводящей поверхности, она сбрасывает на нее заряд; если наночастица притянулась к изолирующей поверхности, то сформировавшаяся возвышенность большей величины, несущая положительный заряд, эффективно притягивает свободные электроны, имеющиеся в гелии в силу произошедшего ранее разделения зарядов (см. пункт г); во всех случаях в итоге заряд притянувшейся наночастицы сбрасывается или нейтрализуется;

и) в результате присоединения наночастиц преимущественно к возвышенностям и нейтрализации (или сброса) их заряда возвышенности растут, оставаясь электрически нейтральными, что делает их еще более эффективными концентраторами электрического поля; возникает положительная обратная связь, которая в условиях превалирования дрейфа над диффузией приводит на начальном этапе к формированию квазиодномерных структур или нанопроволочек, растущих от поверхности, а в дальнейшем – системы нанопроволочек с признаками подобия;

к) при притяжении нейтральных наночастиц к заряженной энергетически частице оптимальным оказывается объединение их в квазиодномерную структуру (проволочку).

Предложенный механизм объясняет формирование нанопроволочек в объеме и в каплях сверхтекучего гелия, а также в жидком гелии, разогретом выше  $\lambda$ -точки. Дрейфовый механизм позволяет рассматривать формирование нанопроволочек в сверхтекучем гелии как частный случай агрегации, контролируемой диффузией. Это агрегация заряженных частиц в электрическом поле, приводящая к появлению анизотропных и изометрических агрегатов, имеющих, как известно, признаки фрактальных структур [21, 23–25, 27].

Положения а)–в) дрейфового механизма подробно рассмотрены нами выше. Положение д) обосновано в работе [26]. Положение з) представляется тривиально верным. Обоснованию положений г), е), ж), и), к) и тем самым полному рассмотрению дрейфового механизма посвящена оставшаяся часть статьи.

### ***Термоэлектронная эмиссия – механизм формирования заряженных наночастиц в жидком гелии***

Лазерная абляция представляет собой распыление мишени на атомы в ходе облучения ее сфокусированным лучом импульсного лазера. Распыление происходит при температуре не ниже температуры кипения соответствующего металла. Это, безусловно, обеспечивает интенсивное разделение зарядов в области распыления прежде всего за счет интенсивной термоэлектронной эмиссии, не говоря о других механизмах. Поэтому не вызывает сомнения, что продукты лазерной абляции сильно ионизованы.

Далее, прямые измерения яркостной температуры показали, что формирующиеся в жидком гелии металлические наносферы нагреваются до экстремально высоких температур  $\sim 2000\text{--}4000\text{ К}$  (за счет выделения тепла, сопровождающего уменьшение суммарной поверхности наносфер в ходе их сплавления). Время, в течение которого наблюдалась такая высокая температура в системе формирующихся наносфер, составило для различных металлов  $\sim 1\text{ мкс}$  [5, 12, 13], что, очевидно, связано с одинаковыми физическими причинами адиабатичности, а именно – с формированием изолирующей газовой прослойки из вскипевшего гелия.

Из раскаленных наночастиц эмитируют термически возбужденные электроны (как это происходит и при упомянутой выше коагуляции распыленного металла в газе [21]). Если энергия эмитировавших электронов достаточно велика, они преодолевают также барьер  $U^* \approx 1\text{ эВ}$  на границе газовой прослойки и жидкого гелия и далее дрейфуют в жидком гелии.

Для количественной оценки выхода электронов воспользуемся, как и в [21], модифицированной формулой Ричардсона–Дэшмана, в которой в работу выхода электрона из металла включен член, отвечающий работе по преодолению электростатических сил в ходе удаления электрона от противоположно заряженной наносферы. Мы дополним эту формулу работой по преодолению потенциального барьера  $U^* \approx 1\text{ эВ}$  на границе газовой прослойки. Заметим, что формулу Ричардсона–Дэшмана допустимо применять в том числе и при температуре выше точки плавления металла. Действительно, для большинства жидких металлов (за исключением теллура и некоторых сплавов) длина свободного пробега электронов достаточно велика [28], и потому к ним в первом приближении применима модель электронного газа Зоммерфельда, использование которой и приводит к упомянутой формуле. Приведенные соображения позволяют получить для потока  $J$  электронов из исходно нейтральной сферы диаметром  $d$ , имеющей температуру  $T$ , состоящей из

металла с работой выхода  $U$  и окруженной изолирующей прослойкой ( $A = 120.4 \text{ А}/(\text{см}^2 \text{ К}^2)$ ) – термоэлектрическая постоянная,  $e$  – элементарный заряд) следующее выражение:

$$J = (\pi A d^2 T^2 / e) \exp\left\{-\left(U + U^* + 2e^2/d\right)/kT\right\}. \quad (4)$$

Соответственно, процент  $P$  наносфер, приобретших заряд в ходе эмиссии за время  $\tau$ , составит

$$P[\%] = 100(1 - \exp\{-J\tau\}). \quad (5)$$

Оценки, сделанные с использованием соотношений (4), (5) и физически значимых величин варьируемых параметров, показывают, что доля наносфер, приобретших заряд, как правило, достигает десятков процентов. Так, для вольфрамовых наносфер диаметром  $d = 2 \text{ нм}$  при температуре  $T = 4000 \text{ К}$  и для молибденовых наносфер с  $d = 2.5 \text{ нм}$  при  $T = 3500 \text{ К}$  (экспериментальные значения параметров [12, 13]) находим  $P = 94$  и  $65\%$  соответственно. Для наносфер из никеля, хрома и золота (металлы, для которых наблюдались нанопроволочки в каплях гелия) диаметром  $d = 5 \text{ нм}$  при температурах, отвечающих кипению соответствующих металлов, получаем соответственно  $P = 46$ ,  $14$  и  $12\%$ .

Фактически как доля заряженных наносфер, так и величина их заряда могут быть существенно выше, так как эмиссия электронов особенно активно протекает на ранних стадиях коагуляции, когда число формирующихся наночастиц на один-два порядка больше итогового, а тепловыделение в ходе их коагуляции в пересчете на один атом металла максимально. После этого возможна коагуляция одноименно заряженных наносфер. Так, численный расчет для наночастиц, формирующихся при коагуляции продуктов лазерной абляции металлов в газах (обилие экспериментальных данных дает возможность построить для этой системы реалистичную численную модель), показывает, что значительная доля наночастиц имеет там заряд вплоть до  $6e$  [21]. Приведенные оценки позволяют утверждать, что термоэлектронная эмиссия является эффективным механизмом приобретения заряда коагулирующими наносферами.

#### *Сопоставление дрейфа и диффузии при движении заряженных наночастиц в объеме жидкого гелия*

Приведем численные оценки, подтверждающие превалирование дрейфа над диффузией при движении заряженных наночастиц в объеме жидкого гелия. Движение наночастицы в жидкости носит вероятностный характер. Движение центра пакета плотности вероятности подчиняется динамическим уравнениям механики Ньютона. Расплывание пакета вокруг центра реализуется под воздействием диффузии.

Рассмотрим притяжение простейшей наночастицы, а именно наносферы, имеющей заряд  $q$ , к концу типичной нанопроволочки. Пусть  $R(t)$  – текущее расстояние от наночастицы до этого конца,  $t$  – время,  $h = 3\pi\eta d$  – стоксовский коэффициент вязкого трения частицы при ее движении в жидкости ( $\eta$  – коэффициент вязкости жидкости,  $d$  – диаметр частицы). Приблизительно будем считать, что наведенный заряд в основном сосредоточен в конце нанопроволочки. С учетом малости числа Рейнольдса рассматриваемой задачи [29] получим следующее уравнение движения наночастицы в вязкой жидкости под воздействием электростатической силы, вызванной наведенным зарядом:

$$q^2/R^2(t) = -hdR(t)/dt. \quad (6)$$

Время  $\tau$ , за которое частица, изначально находившаяся на расстоянии  $R$ , притянется к концу нанопроволочки, составляет

$$\tau = hR^3/3q^2. \quad (7)$$

Диффузное расплывание  $L$  пакета вероятности, описывающей движение частицы, за время  $\tau$  составит

$$L = (6D\tau)^{1/2} = (2kTR^3/q^2)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии наночастицы. При выводе формулы (8) мы учли соотношение Эйнштейна [30]:  $Dh = kT$ . Если частица изначально находится достаточно близко к точке притяжения:

$$R \ll R^* = q^2/2kT, \quad (9)$$

то для нее  $L \ll R$ , т.е. при движении такой частицы дрейф все время существенно преобладает над диффузией. Так, например, даже если заряд частицы равен элементарному:  $q = e$ , при  $T = 2 \text{ К}$  из (9) получаем  $R^* = 4 \text{ мкм}$ , что практически на порядок превышает максимальное наблюдавшееся нами расстояние между соседними анизометрическими структурными элементами (см. рис. 1 в [19]). Отметим, что оценка (9) следует из следующего требования: кинетическая энергия теплового движения наночастицы (обеспечивающая ее диффузию) много меньше кулоновской энергии притяжения частицы к концу проволочки (обеспечивающей дрейф).

Дополнительным фактором, способствующим превышению дрейфа наносфер над диффузией, выступает наличествующее в ряде экспериментов внешнее электрическое поле напряженностью  $E \approx 100 \text{ В}/\text{см}$  [4, 5]. Это поле дополнительно влияет на заряженные частицы, особенно вдали от любых поверхностей. Там центр пакета вероятности движется с постоянной скоростью  $qE/h$ , так что проходимый частицей путь  $X$  линеен по времени  $t$ :  $X = qEt/h$ . Он превалирует над диффуз-

ным расплыванием, пропорциональным  $t^{1/2}$ , на больших временах или, что эквивалентно, на больших расстояниях, а именно при

$$X > X^* = 6kT/qE. \quad (10)$$

При  $q = e$ ,  $T = 2$  К,  $E = 100$  В/см  $X^* \approx 0.1$  мкм.

Таким образом, уже при наличии одного только поля изображений и тем более при наличии также достаточно сильного однородного поля дрейф существенно превалирует над диффузией практически во всей области движения заряженных наночастиц, что обеспечивает эффективное формирование анизометрических структур.

### ***Механизм Френкеля формирования анизометрических структур в ходе дрейфа***

Рассмотрим физический механизм формирования анизометрических структур в ходе дрейфа, превалирующего над диффузией. Заряженные наносферы интенсивно притягиваются к локальным неровностям на поверхности подложки. Действительно, при приближении заряженной частицы к поверхности над последней формируется электрическое поле изображения, притягивающее частицу к поверхности. Локальные “возвышенности” на различных поверхностях являются концентраторами электрического поля. В качестве поверхностей в экспериментах с продуктами лазерной абляции могут выступать металлическая мишень, с которой происходит испарение металла, электроды, входящие в схему экспериментальной установки, и другие проводящие и изолирующие внутренние поверхности криостата [3–14]. В экспериментах с гелиевыми каплями это изолирующая поверхность, на которую капли падают после пролета в вакууме [15–18].

Самосогласованное концентрирование электрического поля в окрестности локальной возвышенности на поверхности исследовано Френкелем [31]. Если над проводящей поверхностью возвышается нормально к ней анизометрический структурный элемент высотой  $H$  и диаметром  $b \ll H$ , то однородное электрическое поле напряженностью  $E_0$ , нормальное к проводящей поверхности, усиливается в окрестности конца этого анизометрического элемента до величины  $E$  [31]:

$$E = E_0 \frac{(2H/b)^2}{\ln(4H/b) - 1}. \quad (11)$$

Поле усиливается также вдоль всей длины анизометрического элемента, однако вдали от его конца усиление существенно слабее [31]:

$$E' = E_0 \frac{2z/b}{\ln(4H/b) - 1}, \quad (12)$$

где  $z$  — координата вдоль анизометрического элемента, отсчитываемая от его основания. Если  $H/b = 2$ , то степень концентрации поля  $E/E_0 \approx 15$ , а если  $H/b = 10$ , то  $E/E_0 \approx 150$ . Понятно, что именно к таким концентраторам поля, или наноразмерным неоднородностям прежде всего притягиваются дрейфующие в гелии заряженные частицы. Поскольку величина поля у вершины анизометрического элемента существенно больше, чем вдоль его длины, дрейфующие частицы притягиваются преимущественно к вершинам.

В случае локальной возвышенности на изолирующей поверхности степень концентрации электрического поля на ней несколько меньше, чем в случае проводящей поверхности [31]. Однако, как только металлическая наночастица притянется к такой поверхности, а ее заряд будет скомпенсирован притянувшимися к ней электронами, дрейфующими в гелии, эта металлическая частица сама начнет выступать как точка концентрации электрического поля изображения, формируемого другими наночастицами.

Присоединение частиц к вершинам возвышенностей увеличивает их высоту, что в соответствии с (11) увеличивает степень концентрации поля. Возникает положительная обратная связь, обеспечивающая неустойчивость и, соответственно, избирательность процесса осаждения частиц на поверхность. Это ведет к росту локальной анизотропии, т.е. к последовательному формированию анизометрических элементов, или нанопроволочек значительной длины, вплоть до нескольких сантиметров.

Уже на раннем этапе формирования анизометрические структуры могут в большей или меньшей степени ветвиться, так как процесс агрегации контролируется диффузией. В результате случайного ветвления, в зависимости от эффективности дрейфа, агрегат может иметь признаки разномасштабного самоподобия, или формирующегося фрактала (см. рис. 1 в [19]). Это наглядно демонстрируют расчеты агрегации, контролируемой диффузией, в электрическом поле [21, 23–25]. Именно такие структуры, состоящие из анизометрических элементов (нанопроволочек) и имеющие признаки самоподобия различной степени выраженности, формируются в жидком гелии (см. многочисленные иллюстрации в [3–19]).

Укажем общеизвестный пример реализации механизма концентрации электрического поля в окрестности локальных возвышенностей. Заряженные частицы, входящие в состав грозовых туч, притягиваются к молниеотводам, высоким деревьям, вершинам холмов и в присутствии выступающих элементов ландшафта практически не притягиваются к более низким участкам, что и обеспечивает эффективность работы молниеотводов [31].

**Дрейфовый механизм формирования нанопроволочек в каплях гелия**

Капли гелия, пролетающие в области, обогащенной разогретыми до 1200–1500 К атомами металла, захватывают  $N \sim 10^3$ – $10^6$  атомов, в зависимости от размера капли [15–18, 32]. Захваченные атомы металла коагулируют в наносферы диаметром  $d \approx 4$ – $5$  нм с числом атомов в них  $N^* \sim 10^3$ – $10^4$ . Это подтверждается микрофотографиями в работах [15–18, 32], на которых отчетливо видно, что все нанопроволочки состоят из частично сплавившихся наночастиц, близких к сферам. Механизм коагуляции описан в работах [33–35].

Капли диаметром  $\sim 10^1$  нм захватывают  $N \sim 10^3$  атомов металла. В них формируются единичные наносферы, поскольку на большее их число тривиально не хватает металла. В каплях несколько большего размера, захвативших  $N \sim 10^4$  атомов металла, может сформироваться несколько наносфер. Наконец, капли размером  $\sim 1$  мкм захватывают вплоть до  $N \sim 10^6$  атомов металла, чего хватает для формирования вплоть до  $N/N^* \sim 10^2$ – $10^3$  наносфер.

Формирование каждой наносферы приводит к выделению тепла, экстремальному разогреву наносферы и термоэлектронной эмиссии из нее, далее — к разрушению сверхтекучести, значительному на масштабе капли. Затем капля вновь охлаждается до температуры ниже  $\lambda$ -точки за счет интенсивного испарения. Если капля является достаточно медленной [32], то, достигнув подложки (находящейся в глубоком вакууме и достаточно холодной), она испаряется достаточно медленно, поскольку между ней и подложкой за счет испарения гелия формируется газовая прослойка с чрезвычайно низкой (как следует из тривиальной оценки) концентрацией гелия.

Рассмотрим притяжение к изолирующей подложке заряженной наносферы, находящейся в капле. Сила  $F$  притяжения наночастицы, имеющей заряд  $q$  и находящейся на расстоянии  $R$  от подложки с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , составляет [26]

$$F = [(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)]q^2/(2R)^2. \quad (13)$$

Пренебрежем толщиной изолирующей газовой прослойки между каплей и подложкой (поскольку она много меньше диаметра капли). Тогда, рассуждая, как при выводе (6)–(8), находим, что время  $\tau$  притяжения наносферы к подложке составит

$$\tau = [(\epsilon + 1)/(\epsilon - 1)]4\pi\eta dR^3/q^2, \quad (14)$$

где  $\eta$  — вязкость нормальной компоненты гелия,  $d$  — диаметр частицы.

Дрейф превалирует над диффузией, если  $R$  удовлетворяет условию

$$R \ll R^* = [(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)]q^2/8kT. \quad (15)$$

При  $q = e$ ,  $T = 2$  К,  $\epsilon = 2$   $R^* \approx 0.3$  мкм, а при  $q = 2e$   $R^* \approx 1.3$  мкм. Время дрейфа заряженных наночастиц к подложке в соответствии с (14) составит: а) при  $q = e$ ,  $T = 2$  К (и потому  $\eta \approx 10^{-5}$  г/(см с)),  $\epsilon = 2$ ,  $d = 5$  нм,  $R = 0.3$  мкм  $\tau \approx 2 \cdot 10^{-5}$  с; б) при  $q = 2e$ ,  $T = 2$  К,  $\epsilon = 2$ ,  $d = 5$  нм,  $R = 1.3$  мкм  $\tau \approx 5 \cdot 10^{-4}$  с. Те же оценки для металлической подложки, или при  $\epsilon \gg 1$  приводят к значениям  $R^*$ , превышающим размер микронных капель.

Таким образом, значительная часть заряженных наносфер, находящихся в медленной микрометровой капле, севшей на подложку, оказываются в области, где дрейф за счет притяжения к подложке превалирует над диффузией. В этих условиях заряженные наночастицы притягиваются в основном к локальным возвышенностям на подложке и формируют нанопроволочки, как это описано выше.

Нанопровочки также формируются, в том числе и в быстрых каплях, за счет притяжения нейтральных наносфер к заряженным. При объединении  $N \gg 1$  нейтральных наносфер диаметром  $d$  с одной, несущей заряд  $q$ , в проволочку, их кулоновская энергия  $[2q^2 \ln(2N)]/(Nd)$  [26] будет значительно меньше, чем при объединении в сферу. При добавлении одной наносферы, энергия системы будет уменьшаться на величину  $[2q^2 \ln(2N)]/(N^2 d)$ . Эта величина больше  $kT$ , если, в частности,  $q = e$ ,  $d = 4$  нм,  $T = 2$  К,  $N < 120$ . Сборка таких цепочек энергетически выгодна, и дрейф при сборке превалирует над диффузией.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В настоящей работе показано, что формирование нанопроволочек в сверхтекучем гелии есть частный случай хорошо известного процесса анизотропной (в электрическом поле) агрегации, лимитированной диффузией. Именно оно описывается известным “неквантовым” дрейфовым механизмом в условиях, когда дрейф заряженных частиц в электрическом поле существенно превосходит диффузию. Ранее нами было показано, что предложенный в ряде работ механизм быстрого формирования металлической нанопроволочки в одном квантовом вихре не может реализоваться в силу огромного тепловыделения, сопровождающего слияние наночастиц, что ведет к их отрыву от вихря и к разрушению квантовых вихрей в окрестности сплавившихся частиц.

Формирование металлических наночастиц (наносфер) в гелии, обогащенном атомами металла, и их разогрев до нескольких тысяч градусов Кельвина в ходе коагуляции экспериментально установлены и теоретически объяснены ранее. Их зарядка обеспечивается ионизацией металла при лазерной абляции и/или термоэлектронной

эмиссией из наносфер, экстремально разогретых в ходе сплавления малых наносфер в наносферы большего размера. При этом энергия термоэлектронов оказывается достаточной для преодоления как барьера, отвечающего работе выхода из металлической наносферы, так и потенциального барьера около 1 эВ на границе сверхтекучего гелия, что впервые теоретически обосновано в настоящей работе. Дрейф заряженных частиц возникает за счет притяжения к любым поверхностям (проводящим и изолирующим) под воздействием электрического поля изображения, а также за счет взаимного притяжения заряженных и нейтральных наночастиц. В случае лазерной абляции это поверхность мишени и внутренние поверхности криостата. В некоторых описанных в работах [3–14] экспериментах в объеме жидкого гелия дополнительно имеется приложенное электрическое поле, выступающее как дополнительный фактор дрейфа. Заряженные наночастицы металла, сформировавшиеся в микрокапле гелия, также дрейфуют за счет электростатического притяжения к подложке.

В результате дрейфа заряженные частицы, как хорошо известно, присоединяются в основном к неровностям поверхности. Последние выступают как концентраторы электрического поля; эту задачу подробно рассмотрел Я.И. Френкель [31]. Частица сбрасывает на проводящую поверхность избыточный заряд. В случае изолирующей поверхности заряд компенсируется притяжением свободных электронов из жидкого гелия. При присоединении частица увеличивает высоту неровности и выступает как точка притяжения следующих частиц. В результате металлические наносферы объединяются в ходе коагуляции в анизомерические структурные элементы (растущие от поверхности нанопроволочки). Это представляет собой частный случай хорошо известного эффекта агрегации, контролируемой диффузией, в электрическом поле, приводящей к образованию фрактальных структур [21, 23–25]. Понятно, что степень выраженности признаков самоподобия таких структур зависит от сопоставления дрейфа и диффузии и времени формирования агрегата. Так, например, системы нанопроволочек с признаками самоподобия показаны на рис. 1 в работе [19], а полученные в других экспериментах структуры представляют собой уединенные проволоочки [13], а также фрактальные сетки из нитей макроскопической длины (пучки нанопроволочек) [4]. При притяжении нейтральных наночастиц к заряженной энергетически частице оптимальным также оказывается объединение их в квазиодномерную структуру (проволочку).

Теоретически показано, что, напротив, малая величина тепловыделения при агрегации водорода в жидком гелии не противоречит захвату его квантовыми вихрями и формированию сплош-

ных нитевидных структур, визуализирующих вихри, что было установлено Гордоном [1, 2].

### Приложение 1

#### **Несостоятельность альтернативных вихревых механизмов формирования нанопроволочек**

Можно было бы попытаться реабилитировать концепцию самосборки нанопроволочек на квантовых вихрях, модифицировав механизм Гордона. Именно, как показано выше, в ходе каждого присоединения наносферы к проволочке происходит тепловое разрушение вихря. Далее гипотетически можно представить, что происходит следующее: остывание системы, новое формирование вихря, захват им очередной наносферы, ее дрейф вдоль вихря к растущей нанопроволочке и т.д. Сопоставим предсказания такого механизма с экспериментальными данными.

В работе [4] подробно описано, как из продуктов лазерной абляции в объеме гелия во внешнем электрическом поле формируются пучки, состоящие из нескольких десятков переплетенных и перепутавшихся нанопроволочек. В случае, когда пучок формируется между двумя электродами, его длина достигает  $L \sim 1$  см. Такой пучок нанопроволочек формируется в течение времени  $\Theta^* \sim (1 \div 2) \cdot 10^2$  с, что подтверждается началом прохождения тока между электродами [4]. Описанный пучок нанопроволочек состоит по меньшей мере из  $n \sim (2 \div 3) \cdot 10^7$  или более сплавившихся наносфер диаметром  $d \sim 5$  нм, что подтверждено при микроскопировании [4].

Рассмотрим формирование нанопроволочки в рамках модифицированного вихревого механизма. Нанопроволочка собирается на квантовых вихрях, растущих от конца формирующейся нанопроволочки к противоположному электроду. Присоединение очередной наносферы разрушает вихрь. Необходимо формирование следующего. Однако вихрь не может начинаться или оканчиваться в объеме сверхтекучего гелия. Новый вихрь вновь начинается на конце растущей нанопроволочки и оканчивается на противоположном электроде. Средняя длина формирующегося вихря не менее, чем  $L/2 \sim 0.5$  см. Скорость формирования вихря не может превосходить скорость Ландау  $v_L \sim 60$  м/с, так как процессы, протекающие с большей скоростью, разрушают сверхтекучее состояние [36]. Поэтому время  $\Theta$  формирования пучка нанопроволочек в ходе  $n \sim (2 \div 3) \cdot 10^7$  циклов может быть оценено снизу как время формирования соответствующего количества вихрей со средней длиной  $L/2$ :

$$\Theta > nL/2v_L \sim (2 \div 3) \cdot 10^3 \text{ с} \gg \Theta^*.$$

Таким образом, время, необходимое, в рамках рассматриваемого механизма, для генерации нужного числа квантовых вихрей, на порядок больше, чем наблюдаемое время формирования системы нанопроволочек. Полное же время формирования проволочек по этому механизму будет еще больше. Это доказывает несоответствие модифицированного вихревого механизма экспериментальным данным.

Если движение сверхтекучей компоненты жидкого гелия, происходящее ниже  $\lambda$ -точки, сопровождается рождением квантовых вихрей, то движение нормальной компоненты как выше, так и ниже  $\lambda$ -точки формирует обычные вихри. Гипотетически можно поставить вопрос о сборке нанопроволочек на таких вихрях. Пусть вихрь представляет собой жидкость, циркулирующую вокруг прямолинейной оси со скоростью  $v = \Gamma/r$  ( $r$  – расстояние до оси) при  $r > r^*$  ( $r^*$  – радиус ядра вихря). Тогда сродство  $W$  сферы диаметра  $d \geq r^*$  с таким вихрем в полной аналогии со сродством с квантовым вихрем [19] составит

$$W \approx \pi r_s \Gamma^2 d \ln(d/2r^*).$$

Чтобы удержать сплавляющиеся наносферы в вихре, их сродство с вихрем,  $W$ , должно быть сопоставимо с выделяющимся при их сплавлении теплом:

$$W \geq Q \text{ или } \Gamma \geq \{Q/[\pi r_s d \ln(d/2r^*)]\}^{1/2}.$$

Так, для двух частично сплавившихся золотых наносфер диаметром  $d = 20$  нм  $Q \approx 6 \cdot 10^3$  эВ, откуда  $\Gamma \geq 0.06\text{--}0.08$  см<sup>2</sup>/с (мы положили  $r^* \sim 0.1\text{--}1$  нм). При этом скорость вращающегося гелия на границе ядра вихря составит  $v \geq 8\text{--}60$  км/с, что в 35–260 раз превышает скорость звука, составляющую в жидком гелии 230 м/с (при  $T \approx 2$  К). Нереалистичность такой величины скорости в вихре показывает невозможность удержания им сплавляющихся наносфер. Таким образом, классические вихри не участвуют в образовании нанопроволочек.

#### Приложение 2

##### О формировании в жидком гелии нитевидных структур из водорода

Покажем, что, напротив, малое тепловыделение при агрегации водорода в жидком гелии не сопровождается разогревом, а потому не противоречит захвату водорода квантовыми вихрями и формированию вдоль них нитевидных структур. Плотность твердого водорода  $\rho = 0.086$  г/см<sup>3</sup>, теплота плавления  $Q_m = 0.117$  кДж/моль, температура плавления  $T_m = 13.96$  К, теплоемкость  $c_p = 28.8$  Дж/(моль · К), теплота парообразования  $Q_b = 0.904$  кДж/моль [5]. Формально рассчитанный для водорода по методике [5] максимальный диаметр сферы, образующейся при сплавлении

двух одинаковых сфер меньшего размера, составляет:

$$d = 3(2^{1/3} - 1)aQ_b/(c_p T_m + Q_m) = 0.54 \text{ нм}.$$

В сфере такого диаметра в твердом водороде находится всего две молекулы. Это указывает, что молекулы водорода присоединяются к нити в основном по одной. Энергия связи молекулы водорода в твердом водороде в пересчете на одну связь составляет  $\sim 30$  К. По-видимому, приблизительно такое количество тепла выделяется при присоединении молекулы водорода к нити. Оно сопоставимо с энергией сродства с вихрем отдельных атомов и небольших молекул, составляющей 10–20 К [37]. Столь малое тепловыделение, очевидно, может быть эффективно отведено в сверхтекучем гелии без разрушения его структуры. Таким образом, агрегация водорода на вихрях протекает изотермически и потому не приводит к их разрушению. Аналогичные оценки справедливы для ксенона, что объясняет его захват решеткой квантовых вихрей, формирующихся в гелиевой капле [38].

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема 45.9, 0082-2014-0011, АААА-А17-117111600093-8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gordon E.B., Nishida R., Nomura R., Okuda Y. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. № 11. С. 710.
2. Gordon E.B., Okuda Y. // Физика низких температур. 2009. Т. 35. С. 278.
3. Moroshkin P., Lebedev V., Grobety B. et al. // Europhys. Lett. 2010. V. 90. P. 34002.
4. Гордон Е.Б., Карабулин А.В., Матюшенко В.И. и др. // Физика низких температур. 2010. Т. 36. С. 740.
5. Гордон Е.Б., Карабулин А.В., Матюшенко В.И., Сузов В.Д., Ходос И.И. // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. Вып. 6. С. 1209.
6. Lebedev V., Moroshkin P., Groberty B. et al. // J. Low Temp. Phys. 2011. V. 165. P. 166.
7. Гордон Е.Б. // Физика низких температур. 2012. Т. 38. С. 1320.
8. Gordon E.B., Karabulin V.A., Matyushenko V.I. et al. // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 519–520. P. 64.
9. Gordon E.B., Karabulin V.A., Matyushenko V.I. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 052605.
10. Gordon E.B., Karabulin V.A., Morozov A.A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 1072.
11. Гордон Е.Б., Карабулин А.В., Матюшенко В.И. и др. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. С. 1.
12. Gordon E.B. Non-Isothermal Kinetics of Physico-Chemical Processes in Superfluid Helium; <http://www.hppi.troitsk.ru/meetings/school/XV-2016/thesis-school-2016/Gordon.pdf>
13. Gordon E.B., Kulish M.I. // Low Temp. Phys. 2017. V. 43. P. 1354.

14. *Gordon E., Karabulin A., Matyushenko V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 25229.
15. *Gomez L.F., Loginov E., Vilesov A.F.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 155302.
16. *Spence D., Latimer E., Feng C. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 6903.
17. *Latimer E., Spence D., Feng C. et al.* // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 2902.
18. *Volk A., Knez D., Thaler Ph. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 24570.
19. *Стовбун С.В., Скоблин А.А., Кирсанкин А.А.* // ДАН. 2017. Т. 477. № 4. С. 433.
20. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
21. *Михайлов Е.Ф., Власенко С.С.* // УФН. 1995. Т. 16. № 3. С. 263.
22. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
23. *Wen W., Lu K.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. P. 21100.
24. *Dawar A., Chandra A.* // Phys. Lett. A. 2012. V. 376. P. 3604.
25. *Castro M., Cuerno R., Sánchez A., Domínguez-Adame F.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 161.
26. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005.
27. *Клеман М., Лаврентович О.Д.* Основы физики частично упорядоченных сред. М.: Физматлит, 2007.
28. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М.: Мир, 1982.
29. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
30. *Swendsen R.H.* An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics. Oxford University press, 2012.
31. *Френкель Я.И.* Теория явлений атмосферного электричества. М.: КомКнига, 2007.
32. *Thaler Ph., Volk A., Lackner F. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 155442.
33. *Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Попова Е.Ю. и др.* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике (электронный журнал). 2013. Т. 14. № 2; <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2013-04-29-008.pdf>
34. *Eremin A.V., Gurentsov E.V., Priemchenko K.Yu.* // J. Nanopart. Res. 2013. V. 15. P. 1737.
35. *Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Приемченко К.Ю.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. В. 9. С. 98.
36. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Статистическая физика. Ч. 2. Теория конденсированного состояния. М.: Физматлит, 2004.
37. *Mateo D., Eloranta J., Williams G.A.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 142. P. 064510-1.
38. *Gomez L.F., Ferguson K.R., Cryan J.P. et al.* // Science. 2014. V. 345. P. 906.