

## Квантовые эффекты в кинетике сорбции $^4\text{He}$ мезопористыми материалами

А.В. Долбин, М.В. Хлыстюк, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников,  
Р.М. Баснукаева, В.В. Данчук

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: dolbin@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 20 октября 2015 г., опубликована онлайн 23 декабря 2015 г.

Исследована сорбция и десорбция  $^4\text{He}$  мезопористым силикатным материалом МСМ-41 в температурном интервале 1,5–290 К. Показано, что в интервале температур 25–290 К в кинетике сорбции атомов  $^4\text{He}$  образцом МСМ-41 доминирует термоактивационный механизм, оценка энергии активации которого составила  $E_a \approx 164,8$  К. В интервале 12–23 К температурная зависимость диффузии атомов  $^4\text{He}$  в МСМ-41 практически полностью отсутствовала, что характерно в случае преобладания туннельного механизма диффузии над термоактивационным. В интервале 6–12 К наблюдалось изменение подвижности атомов  $^4\text{He}$  в каналах МСМ-41, что, по всей видимости, соответствует формированию при охлаждении (либо распаду при нагреве) монослоя и последующих слоев  $^4\text{He}$  на внутренней поверхности каналов. При температуре ниже 6 К коэффициенты диффузии  $^4\text{He}$  слабо зависят от температуры, что, предположительно, соответствует поведению квантовой жидкости  $^4\text{He}$  в каналах МСМ-41, покрытых несколькими слоями атомов  $^4\text{He}$ .

Досліджено сорбцію і десорбцію  $^4\text{He}$  мезопористим силікатним матеріалом МСМ-41 в температурному інтервалі 1,5–290 К. Показано, що в інтервалі температур 25–290 К в кінетиці сорбції атомів  $^4\text{He}$  зразком МСМ-41 домінує термоактиваційний механізм, оцінка енергії активації якого склала  $E_a \approx 164,8$  К. У інтервалі 12–23 К температурна залежність дифузії атомів  $^4\text{He}$  в МСМ-41 була практично повністю відсутня, що характерно у разі переважання тунельного механізму дифузії над термоактиваційним. В інтервалі 6–12 К спостерігалася зміна рухливості атомів  $^4\text{He}$  в каналах МСМ-41, що, вірогідно, відповідає формуванню при охолодженні (або розпаду при нагріванні) моношару і наступних шарів  $^4\text{He}$  на внутрішній поверхні каналів. При температурі нижче 6 К коефіцієнти дифузії  $^4\text{He}$  слабо залежать від температури, що, імовірно, відповідає поведінці квантової рідини  $^4\text{He}$  в каналах МСМ-41, покритих декількома шарами атомів  $^4\text{He}$ .

PACS: 68.43.Jk Диффузия адсорбатов, кинетика укрупнения и агрегации;  
68.43.Mn Кинетика адсорбции.

Ключевые слова: мезопористые материалы,  $^4\text{He}$ , кинетика сорбции, квантовая жидкость, квантовые эффекты.

### Введение

Современные технологии создания мезопористых (поры размером от 2 до 50 нм) материалов с заданной структурой и распределением пор открывают широкие возможности для развития и сопоставления теоретических и экспериментальных исследований в области адсорбции. К таким материалам относится МСМ-41 — мезопористый силикатный материал, принадлежащий к М41 семейству материалов [1–4]. Эти материалы относят к упорядоченным мезопористым наноматериалам

(OMMs) [5], размер пор в которых может варьироваться от 1,4 до 10 нм в зависимости от используемого при их создании шаблона (template) и метода синтеза [6]. МСМ-41 имеет сотовую структуру, состоящую из длинных, приблизительно цилиндрических непересекающихся пор. Благодаря значительной площади поверхности ( $\sim 1000$  м<sup>2</sup>/г), химической инертности, упорядоченной структуре мезопор, длина которых многократно превышает диаметр, данные материалы характеризуются высокой сорбционной способностью и могут служить удачными модельными сорбентами [3,7,8]. Возможность

формирования системы пор заданного диаметра и конфигурации делает этот материал также привлекательным для многих прикладных применений, включая использование в качестве сорбентов для разделения молекул различного размера, для уменьшения загрязнения окружающей среды, а также в качестве катализатора либо носителя катализатора [9–11].

Результаты исследований особенностей поведения атомов гелия при заполнении и последующей десорбции из пор МСМ-41 целесообразно сравнить с аналогичными результатами, полученными для углеродных нанотрубок, поскольку эти системы имеют сопоставимую геометрию. Однако доступные для сорбции гелия поры в жгутах углеродных нанотрубок имеют существенно меньший характерный размер по сравнению с МСМ-41 (для используемых нами образцов:  $\sim 0,3$  нм межтрубочные каналы и в среднем 1,2 нм внутренние полости одностенных углеродных нанотрубок [12] по сравнению с 2,5 нм полостей МСМ-41).

В предыдущих исследованиях сорбции и последующей десорбции легких примесей из образцов одностенных углеродных нанотрубок [13,14] было обнаружено, что в температурном интервале 16–290 К диффузия изотопов водорода и гелия в жгутах нанотрубок подчиняется закону Аррениуса. При температуре ниже 16 К времена десорбции изотопов гелия и водорода слабо зависели от температуры, что позволило сделать предположение о туннельном характере движения этих примесей в жгутах нанотрубок. Относительное подобие геометрии жгутов открытых на концах углеродных нанотрубок и пористого материала МСМ-41 позволяет предположить, что в диффузии легких примесей в каналах МСМ-41 при низких температурах также будут проявляться квантовые эффекты.

## 2. Методика исследований

Сорбционные свойства образца МСМ-41, а также исходного (с-SWNT) и термически обработанного (о-SWNT) образцов одностенных углеродных нанотрубок были исследованы при помощи лабораторного стенда, конструкция и принцип действия которого подробно описаны ранее [15–17]. Образец МСМ-41 представлял собой порошок белого цвета с размером гранул около 12 мкм и диаметром пор 2,5 нм. Оценка размера зерен порошка МСМ-41 была выполнена при помощи оптической микроскопии (микроскоп — МБС-10 с CCD камерой оцифровки изображения). Анализ оптических снимков с использованием программного пакета обработки микроскопических изображений ImageJ, позволил построить распределение зерен порошка по наблюдаемым площадям. Обработка оптических изображений (см. рис. 1(а)) показала, что в порошке МСМ-41 преобладают зерна площадью от 30 до 300 мкм<sup>2</sup>, при этом максимальная площадь образований достигает 3500 мкм<sup>2</sup>. На основа-

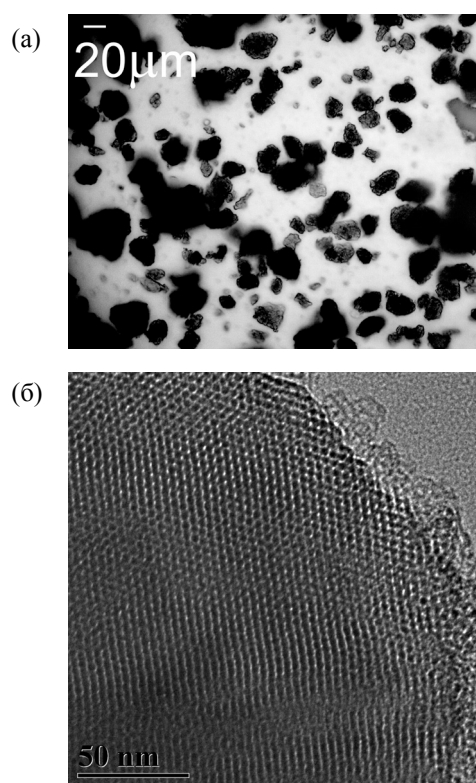


Рис. 1. Полученные при помощи оптической микроскопии (а) и ТЭМ [18] (б) изображения зерен порошка МСМ-41.

нии вышеупомянутого анализа оценивались средняя площадь и характерный средний размер зерна, который составил приблизительно 12 мкм. Площади конгломератов, состоящих из нескольких слипшихся зерен, в расчетах не учитывались. Нужно сказать, что полученные значения характерных размеров зерен носят существенно оценочный характер, поскольку реальные длины силикатных каналов, составляющих отдельное зерно, могут существенно различаться. На рис. 1(б) приведена также полученная при помощи просвечивающего электронного микроскопа фотография фрагмента зерна порошка МСМ-41 фирмы ACS Material [18], который по своим физическим характеристикам наиболее близок к нашему образцу.

Исходный порошок SWNT состоял из закрытых одностенных углеродных нанотрубок с двумя основными диаметрами 1,02–1,06 нм и 1,69–1,72 нм [19]. Один из образцов SWNT массой 0,07 г был нагрет ступенчато до температуры 500 °С в условиях динамического вакуумирования  $\sim 10^{-3}$  Торр и выдержан в течение 8 ч. Такой подход позволил очистить образец от остаточных газов и, по всей видимости, способствовал открытию концов нанотрубок [20]. Исследования были выполнены в температурном интервале 1,5–290 К. До начала исследований все образцы для удаления возможных газовых примесей и влаги были вакуумированы в течение пяти суток при комнатной температуре непосредственно в измерительной ячейке стенда.

Насыщение образцов примесью  $^4\text{He}$  выполнялось при давлениях  $\sim 1$  Торр. Минимальная температура исследований была обусловлена конструкцией стенда и составляла 1,5 К. В процессе насыщения давление  $^4\text{He}$  поддерживалось в 2,5–3 раза меньшим, чем равновесное давление паров  $^4\text{He}$  при данной температуре. По мере сорбции гелия образцом в ячейку добавлялись дополнительные порции  $^4\text{He}$ . Такой режим насыщения образцов позволил избежать конденсации паров примеси и образования пленки на поверхности зерен порошка и стенках ячейки. Подача газовой примеси прекращалась при достижении в ячейке равновесного давления  $10^{-2}$  Торр. Затем ячейка герметизировалась, и регистрировалось изменение давления в процессе десорбции примеси из порошка при его ступенчатом нагревании. Газообразный  $^4\text{He}$ , выделяющийся при нагревании, отбирался в вакуумированный калиброванный объем, давление в котором определялось при помощи двух емкостных датчиков давления MKS-627, позволявших измерять давления от  $10^{-3}$  до 1000 Торр с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  Торр. Отбор газа из образцов длился до тех пор, пока давление газа над образцом не уменьшалось до  $10^{-2}$  Торр, после чего выполнялся переход к следующему значению температуры.

### 3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости количества  $^4\text{He}$ , десорбированного из образца MCM-41, а также исходного и термически обработанного образцов углеродных нанотрубок представлены на рис. 2.

Обращает внимание качественное подобие десорбционных диаграмм для образцов MCM-41 и углеродных нанотрубок, что, по всей видимости, объясняется подобием их геометрии. Однако имеется и ряд существенных отличий. В случае десорбции гелия из жгутов

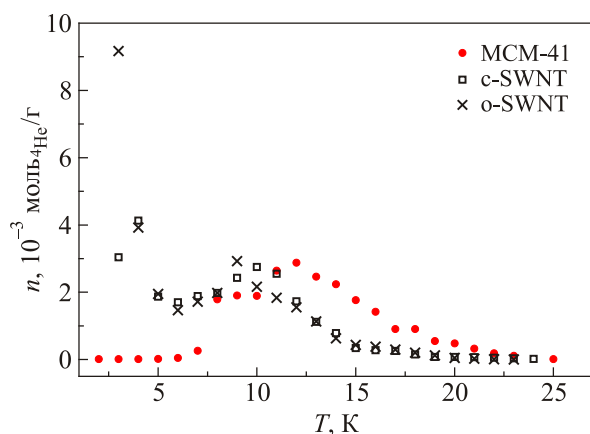


Рис. 2. Температурные зависимости относительного количества гелия (молей  $^4\text{He}$  на грамм порошка), десорбированного из образцов: MCM-41 (●), исходного образца c-SWNT (□) и термически обработанного образца o-SWNT (×).

углеродных нанотрубок, кроме десорбционного пика при  $T_2 \approx 10$  К, наблюдался низкотемпературный пик десорбции при  $T_1 = 2-3$  К. Особенно ярко этот пик был выражен для жгутов нанотрубок, испытывавших термическую обработку (крестики рис. 2). В предыдущих работах было показано, что десорбционный пик при  $T_1 \approx 2$  К соответствует десорбции  $^4\text{He}$  с внешних поверхностей жгутов углеродных нанотрубок [21] или углеродных плоскостей зерен оксида графена [22]. Термическая обработка может приводить к частичному распаду жгутов нанотрубок [23], уменьшению размеров и увеличению количества жгутов, вследствие чего возрастает их общая внешняя поверхность [24] и, соответственно, высота десорбционного пика при 2 К. В отличие от углеродных нанотрубок, зерна порошка MCM-41 имеют упорядоченную структуру, состоящую из нескольких десятков тысяч каналов, поэтому внешняя поверхность зерен порошка много меньше по сравнению с эффективной площадью каналов. В результате этого низкотемпературный пик, обусловленный десорбцией атомов гелия с поверхности зерен, для образца MCM-41 практически отсутствует.

Логично было бы предположить, что термическая обработка жгутов нанотрубок увеличит сорбцию гелия внутренними полостями нанотрубок за счет раскрытия их торцов. Однако подобная обработка не увеличила высоту второго десорбционного пика при  $T_2 = 10$  К. Этот факт, по всей видимости, объясняется тем, что нанотрубки в исходном порошке еще до термической обработки имели дефекты (вакансии в поверхности углеродных нанотрубок). Небольшие атомы гелия могут проникать внутрь нанотрубок, не подвергавшихся термической обработке, не только через дефекты торцов нанотрубок, но и через межтрубочные каналы в жгуте (interstitial channels) и вакансии в стенках нанотрубок [25,26]. Таким образом, можно сделать вывод, что для сорбции  $^4\text{He}$  были доступны внутренние полости углеродных нанотрубок как в термообработанном, так и в не подвергавшемся термической обработке образцах.

Основной десорбционный максимум для образца MCM-41 по отношению ко второму десорбционному пику для образцов углеродных нанотрубок несколько сдвинут в область более высоких температур, что, вероятно, объясняется особенностями структуры MCM-41, которые более подробно будут рассмотрены при обсуждении результатов исследования кинетики сорбции и десорбции  $^4\text{He}$  из MCM-41.

Кинетика сорбции и десорбции  $^4\text{He}$  образцом MCM-41 была исследована методом измерения временной зависимости давления газа, находящегося в контакте с образцом в замкнутом объеме. Методика исследований и описание экспериментального оборудования подробно изложены в работах [13,16,17]. Экспериментальные временные зависимости изменения давления  $\Delta P$

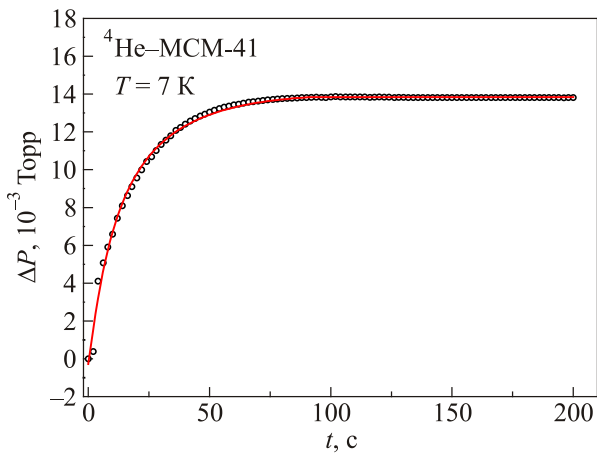


Рис. 3. Изменение давления в процессе десорбции  $^4\text{He}$  из образца МСМ-41 (окружности) и их аппроксимация при помощи выражения (1) (сплошная линия) (в качестве примера приведены данные, полученные при температуре образца 7 К).

при сорбции (либо десорбции)  $^4\text{He}$  порошком МСМ-41 удовлетворительно описывались экспоненциальной функцией с одним параметром экспоненты ( $\tau$ ) (рис. 3).

$$P = A(1 - \exp(-t/\tau)). \quad (1)$$

Значения параметра экспоненты  $\tau$ , а также параметра  $A$  находили подгонкой к экспериментальным данным. Временные зависимости изменения давления, полученные при сорбции и десорбции  $^4\text{He}$  для одного и того же значения температуры образца, отличались незначительно, и их характеристические времена совпадали в пределах погрешности эксперимента. Полученная температурная зависимость характеристических времен ( $\tau$ ) сорбции (десорбции) показана на рис. 4. Для наглядности на рис. 4 нанесена также температурная зависимость суммарной концентрации  $^4\text{He}$  в образце

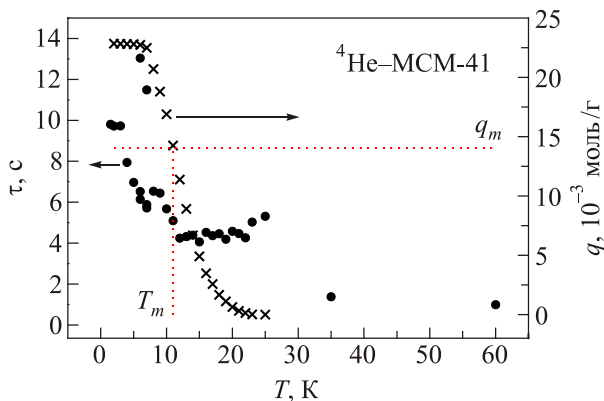


Рис. 4. Температурные зависимости характеристических времен десорбции  $\tau$  ( $\bullet$ ), а также суммарной концентрации  $^4\text{He}$  в образце МСМ-41  $q$  ( $\times$ ), нагретом до температуры  $T$ . Пунктирной линией показана концентрация  $^4\text{He}$  в монослое на поверхности каналов образца МСМ-41.

$q(T)$ . Необходимо отметить, что при нагреве образца в температурном интервале 6–12 К наблюдалось существенное увеличение десорбции  $^4\text{He}$  из образца, сопровождающееся заметным разбросом экспериментальных значений  $\tau$ .

На основании литературных данных о плотности монослоя атомов гелия ( $0,0637 \text{ атомов/\AA}^2$ ,  $q_m = 0,0106 \text{ моль/г}$  [27]), удельной площади поверхности образца МСМ-41 ( $S \approx 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , [28], а также концентрации атомов  $^4\text{He}$  в монослое на внутренней поверхности каналов мезопористых силикатных материалов ( $17,1 \text{ мкмоль/м}^2$  или  $q_m = 0,0171 \text{ моль/г}$  [29];  $2,97 \text{ ммоль}/0,207\text{г} = 0,0143 \text{ моль/г}$  [30]) нами была оценена концентрация атомов  $^4\text{He}$  в монослое ( $q_m$ ) на внутренней поверхности каналов образца МСМ-41. Усредненное значение  $q_m \approx 0,014 \text{ моль/г}$  нанесено пунктирной линией на рис. 4, температура пересечения этой линии с зависимостью  $q(T)$   $T_m \approx 11 \text{ К}$  приблизительно соответствует температуре образования при охлаждении (либо распада при нагреве) монослоя атомов  $^4\text{He}$  на внутренней поверхности каналов образца МСМ-41. Напомним, что все экспериментальные данные рис. 2–4 были получены для равновесного давления  $^4\text{He}$  в ячейке с образцом  $P_0 \approx 10^{-2} \text{ Торр}$ .

На основании полученных характеристических времен  $\tau$  была выполнена оценка коэффициентов диффузии  $^4\text{He}$  в каналы МСМ-41:

$$D \approx \frac{\bar{\ell}^2}{2 \cdot \tau}, \quad (2)$$

где  $\bar{\ell}$  — среднее значение размера зерна (гранул) порошка МСМ-41 (~12 мкм);  $\tau$  — характеристическое время диффузии.

Поскольку заполнение зерен порошка МСМ-41 атомами  $^4\text{He}$  происходило преимущественно вдоль направления осей каналов, длина которых примерно на два порядка превышает диаметр, находящийся в знаменателе формулы (2) коэффициент пропорциональности для близкой к одномерному случаю диффузии приблизительно равен двум. Для определения энергии активации ( $E_a$ ) диффузии  $^4\text{He}$  в МСМ-41 температурная зависимость коэффициентов диффузии была построена в координатах  $Y = \ln(D)$  от  $X = 1/T$  (см. рис. 5). В случае соответствия процесса диффузии закону Аррениуса (3), зависимость  $Y(X)$  должна быть линейной.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где  $D_0$  — энтропийный фактор, зависящий от частоты соударений молекул среды и примеси;  $k_B$  — постоянная Больцмана.

На рис. 5 видно, что зависимость  $Y(X)$  для диффузии атомов  $^4\text{He}$  в образце МСМ-41 имеет четыре выраженных участка с различным характером температурных

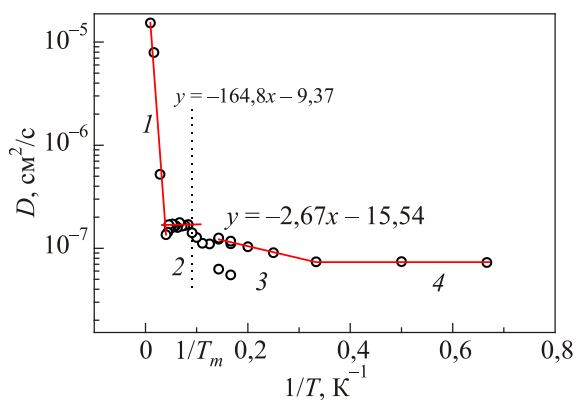


Рис. 5. Линейные участки зависимости  $Y = \ln(D)$  от  $X = 1/T$  для коэффициентов диффузии  $^4\text{He}$  в МСМ-41. Пунктирной линией показана обратная температура образования монослоя ( $T_m$ )  $^4\text{He}$  на внутренней поверхности каналов МСМ-41.

зависимостей (рис. 5, 1–4). Наклонный линейный участок 1 (25–290 К) соответствует температурному интервалу, где доминирует термоактивационный характер диффузии, для которой полученная при помощи выражения (3) оценка энергии активации составила  $E_a \approx 164,8$  К. Практически параллельный оси абсцисс участок 2 (температурный интервал 12–23 К) соответствует низкой концентрации  $^4\text{He}$  в МСМ-41 (менее 0,4 от общего количества  $^4\text{He}$  в образце МСМ-41 при 12 К) и доминированию вклада туннелирования атомов  $^4\text{He}$  в диффузионные процессы. Участок 3 (температурный интервал  $T = 6$ –11 К), по всей видимости, соответствует завершению образования монослоя  $^4\text{He}$  при охлаждении либо его разрушению при нагреве образца ( $T_m \approx 10,5$  К), при этом подвижность атомов  $^4\text{He}$  резко изменяется. Эта область, в которой имеет место структурное переупорядочение атомов  $^4\text{He}$  [31], отличается большим разбросом характеристических времен и соответствующих этим временам коэффициентов диффузии. Диффузия атомов  $^4\text{He}$  в условиях сформированного монослоя на внутренней поверхности каналов МСМ-41 характеризуется небольшим уменьшением коэффициентов диффузии с понижением температуры (участок 3, 6–11 К). Именно в этом температурном интервале в ходе десорбционного процесса возможно образование вакансий в монослое и последующих слоях (до трех слоев)  $^4\text{He}$  на внутренней поверхности каналов МСМ-41. Оценка энергии активации этого явления дает весьма малое значение (2,67 К). При температуре ниже 6 К коэффициенты диффузии  $^4\text{He}$  вновь слабо зависят от температуры (участок 4), что, предположительно, соответствует поведению квантовой жидкости  $^4\text{He}$  в каналах МСМ-41, покрытых первым и последующими слоями атомов  $^4\text{He}$  [30].

Кинетика сорбции и десорбции  $^4\text{He}$  исходным и термообработанным образцами углеродных нанотрубок

была исследована нами ранее [14]. Поскольку для жгутов углеродных нанотрубок определить длину сорбционного пути  $l$  было затруднительно (ввиду множества сорбционных участков с различной геометрией), сопоставить кинетику сорбции примеси  $^4\text{He}$  МСМ-41 и жгутами SWNT можно лишь путем сравнения обратных времен сорбции–десорбции ( $1/\tau$ ), нормированных к максимальному для каждого вещества значению  $\tau_{\max}$  (рис. 6).

На рис. 6 видно, что поведение температурных зависимостей обратных времен сорбции–десорбции  $^4\text{He}$  качественно отличается для всех трех исследованных образцов. В случае термообработанного образца, в котором торцы углеродных нанотрубок были преимущественно открыты, хорошо заметны два участка зависимости  $1/\tau(1/T)$  — наклонный термоактивационный и практически не зависящий от температуры участок, на котором доминирует туннельный механизм диффузии. Особенности, связанные с образованием слоев на внутренней поверхности каналов, хорошо заметные для образца МСМ-41, в случае углеродных нанотрубок выражены слабо. Это, скорее всего, объясняется меньшим диаметром внутренних полостей углеродных нанотрубок (средний диаметр 1,2 нм по сравнению с 2,5 нм для МСМ-41), в результате чего различия в поведении кинетики десорбции первого и последующих слоев  $^4\text{He}$  нивелируются влиянием противоположной стенки внутренней полости трубки [30]. Что касается исходного образца cSWNT, в котором торцы нанотрубок были преимущественно закрыты, и доступ атомов  $^4\text{He}$  во внутренние полости трубок мог осуществляться только сквозь дефекты их поверхности, а также через межтрубчатые каналы в жгуте, влияние температуры на характер диффузионных процессов оказалось намного более сильным по сравнению с термообработанным образцом SWNT и образцом МСМ-41. Это, очевидно,

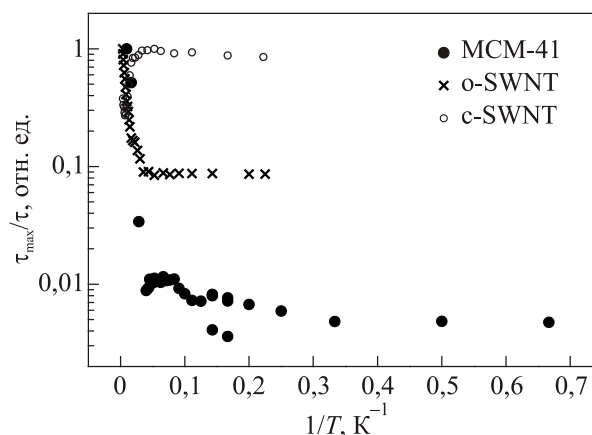


Рис. 6. Обратные времена сорбции (десорбции)  $^4\text{He}$  образцами МСМ-41 (●) и образцами одностенных углеродных нанотрубок: исходными (c-SWNT) (○) и термообработанными (o-SWNT) (×).

обусловлено ускорением диффузии через узкие места (вакансии углеродных атомов либо каналы в жгуге нанотрубок) при смене механизма диффузии с термоактивационного на туннельный.

#### 4. Выводы

Исследования сорбции–десорбции  $^4\text{He}$  пористым силикатным материалом МСМ-41 показали, что в процессах сорбции и последующей десорбции гелия образцами МСМ-41 можно выделить несколько механизмов, которые проявляются в различных температурных интервалах. В температурном интервале 25–290 К доминирует термоактивационный механизм диффузии, оценка энергии активации для которого составила  $E_a \approx 164,8$  К. В интервале 12–23 К температурная зависимость диффузии  $^4\text{He}$  в МСМ-41 практически полностью отсутствует, что характерно в случае преобладания туннельного механизма диффузии над термоактивационным. В температурном интервале 6–12 К наблюдалось изменение подвижности атомов  $^4\text{He}$  в каналах МСМ-41, что, вероятно, соответствует образованию при охлаждении (либо распаду при нагреве) монослоя и последующих слоев  $^4\text{He}$  на внутренней поверхности каналов. При температуре ниже 6 К коэффициенты диффузии  $^4\text{He}$  слабо зависят от температуры, что, предположительно, соответствует поведению квантовой жидкости  $^4\text{He}$  в каналах МСМ-41, покрытых несколькими слоями атомов  $^4\text{He}$ .

1. S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **8**, 680 (1993).
2. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, and J.S. Beck, *Nature* **359**, 710 (1992).
3. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10835 (1992)
4. J.S. Beck and J.C. Vartulli, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1**, 76 (1996).
5. M. Kruk and M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **13**, 3169 (2001).
6. C.F. Cheng, W. Zhou, D.H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves, and L.F. Gladden, *J. Chem. Soc.* **93**, 359 (1997).
7. P.J. Branton, P.G. Hall, and K.S.W. Sing, *Adsorption* **1**, 77 (1995).
8. R. Glaeser, R. Roesky, T. Boger, G. Eigenberger b, S. Ernst, and J. Weitkampa, *Progress in Zeolite and Microporous Materials. Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam (1997), Vol. 105, p. 695.
9. U. Ciesla and F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* **27**, 131 (1999).
10. N.K. Raman, M.T. Anderson, and C. Brinker, *J. Chem. Mater.* **8**, 1682 (1996).
11. A. Sayari and S. Hamoudi, *J. Chem. Mater.* **13**, 3151 (2001).
12. S.L. Fang, A.M. Rao, P.C. Eklund, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, and R.E. Smalley, *J. Mater. Res.* **13**, 2405 (1998).
13. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, N.I. Danilenko, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 613 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 484 (2009)]. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3151995>.
14. А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелей, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, И.И. Ясковец, И.Ю. Уварова, Б.А. Данильченко, *ФНТ* **40**, 317 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 246 (2014)].
15. В.А. Данильченко, И.И. Ясковец, И.Ю. Уварова, А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, Р.М. Баснукаева, and Н.А. Винников, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 173109 (2014).
16. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 1352 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 1091 (2010)].
17. А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелей, Н.А. Винников, С.Н. Попов, *ЖЭТФ* **93**, 638 (2011).
18. *ACS Material*, <http://acsmaterial.com/product.asp?cid=30&id=24>.
19. Б.А. Данильченко, Н.А. Трипачко, Е.А. Войцеховская, И.А. Обухов, И.И. Ясковец, В. Sundqvist, *ФНТ* **37**, 892 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 710 (2011)].
20. A. Kuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates, J. Liu, and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 292 (2000).
21. Т.Н. Анцыгина, И.И. Полтавский, К.А. Чишко, Т.А. Wilson, О.Е. Vilches, *ФНТ* **31**, 1328 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 1007 (2005)].
22. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, N.S. Mysko, E.V. Bulakh, W.K. Maser, and A.M. Benito, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 1397 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 1090 (2013)].
23. Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A.G. Rinzler, D. Colbert, K.A. Smith, and R.E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2307 (1999).
24. M.C. Gordillo, J. Boronat, and J. Casulleras, *Phys. Rev. B* **68**, 125421 (2003).
25. M. Hirscher and M. Becher, *J. Nanosci. Nanotech.* **3**, 3 (2003).
26. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S.N. Popov, N.A. Vinnikov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 1209 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 939 (2009)].
27. Т. Анцыгина, И.И. Полтавский, М.И. Полтавская, К.А. Чишко, *ФНТ* **28**, 621 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 442 (2002)].
28. Nurul Izza Taib, Salasiah Endud, and Md. Nasir Katun, *Int. J. Chem.* **3**, 456 (2011).
29. R. Toda, M. Hieda, T. Matsushita, N. Wada, J. Taniguchi, H. Ikegami, S. Inagaki, and Y. Fukushima, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 255301 (2007).
30. H. Ikegami, Y. Yamato, T. Okuno, J. Taniguchi, N. Wada, S. Inagaki and Y. Fukushima, *Phys. Rev. B* **76**, 144503 (2007).
31. P. Nielaba, in: *Computational Methods in Surface and Colloid Science*, M. Borowko and M. Dekker (eds.), NY (2000), p. 77.

## The quantum effects in the kinetics of $^4\text{He}$ sorption by mesoporous materials

A.V. Dolbin, M.V. Khlistyuck, V.B. Esel'son,  
V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva,  
and V.V. Danchuk

The sorption and the desorption of  $^4\text{He}$  by the mesoporous silicate MCM-41 material have been investigated in the temperature interval 1,5–290 K. It is shown that at  $T = 25\text{--}290$  K the thermal activation mechanism is dominant in the kinetics of the sorption of  $^4\text{He}$  atoms by the MCM-41 sample. Its activation energy was estimated to be  $E_a \sim 164,8$  K. At  $T = 12\text{--}23$  K the diffusion of the  $^4\text{He}$  atoms in the MCM-41 was practically independent of temperature, which typically occurs when the tunnel mechanism of diffusion

dominates over the thermal — activation one. The mobility of the  $^4\text{He}$  atoms in the MCM-41 channels changed at  $T = 6\text{--}12$  K which may be indicative of the formation on cooling (or decay on heating) of the monolayer and subsequent  $^4\text{He}$  layers at the inner surfaces of the channels. Below 6K the diffusion coefficients of  $^4\text{He}$  are only slightly dependent on temperature, which may be attributed to the behavior of the quantum  $^4\text{He}$  liquid in the MCM-41 channels covered with several layers of  $^4\text{He}$  atoms.

PACS: 68.43.Jk Diffusion of adsorbates, kinetics of coarsening and aggregation;  
68.43.Mn Adsorption kinetics.

Keywords: mesoporous materials,  $^4\text{He}$ , sorption kinetics, quantum liquid, quantum effects.