

ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОСТЕЙ НИЖЕ ДЕБАЕВСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

А.Ф.Андреев

В жидкостях (H_2 , He^3 , He^4) при температурах ниже температуры Дебая, но выше температуры квантового вырождения, наблюдается линейный температурный закон теплоемкости, аналогичный по природе подобному закону в стеклах.

Существует несколько жидкостей (изотопы водорода, гелия и их растворы), которые затвердевают при температурах T , много меньших дебаевской температуры Θ , определяемой обычным образом через плотность и скорость звука. Если речь идет о жидком гелии, то важно отметить, что дебаевская температура велика по сравнению с температурой квантового вырождения T_d , т.е. с температурой перехода в сверхтекучее состояние в случае He^4 и фермиевского вырождения в случае He^3 . Во всех рассматриваемых жидкостях существует поэтому своеобразная область температур [1], в которой выполнено условие $T_d \ll T \ll \Theta$. Цель настоящей работы – показать, что в этой области имеет место универсальная температурная зависимость термодинамических величин.

Анализируя магнитные свойства жидкого He^3 в области ферми-жидкости, Кастен и Нозьер [2] отметили, что неравенство $T_d \ll \Theta$ позволяет рассматривать жидкий He^3 как систему, близкую к твердому телу, что объясняет относительную слабость обменного взаимодействия ядерных спинов и связанную с этим аномально большую величину наблюдаемой магнитной восприимчивости. Согласно представлениям, развитым Френкелем [3], близость к твердому телу является в действительности общим свойством жидкостей при не слишком высоких температурах. Действительно, если температура мала по сравнению с характерной энергией U взаимодействия соседних частиц, то движение частиц жидкости представляет собой в основном малые колебания вблизи некоторых положений равновесия с характерной частотой ω , большой по сравнению с обратным временем жизни τ вблизи данного положения равновесия. При $T \ll \Theta \sim \hbar \omega$ колебания есть в основном нулевые колебания, а время делокализации частиц τ обусловлено квантовым туннелированием. Именно большая величина амплитуды нулевых колебаний и связанная с ней большая вероятность туннелирования являются физической причиной плавления рассматриваемых веществ при столь низкой температуре. Связанная с конечностью τ неопределенность энергии \hbar/τ определяет порядок величины температуры T_d квантового вырождения, ниже которой картина квантовомеханически неразличимых частиц играет определяющую роль. Неравенство $T_d \ll \Theta$ соответствует условию $\omega \tau \gg 1$ применимости френкелевской картины жидкости. Для жидкого He^4 в области сверхтекучести проявлением близости к твердому телу является наблюдаемая на опыте аномальная малость плотности частиц бозе-эйнштейновского конденсата. Кроме того, здесь находит естественное объяснение наблюдаемая положительная дисперсия скорости фононов в He-II [4]. Действительно, согласно общим соображениям Мандельштама и Леонтовича [5], наличие в жидкости любого аномально большого времени релаксации (в данном случае τ) приводит к дисперсии звука, причем скорость звука всегда растет с увеличением частоты.

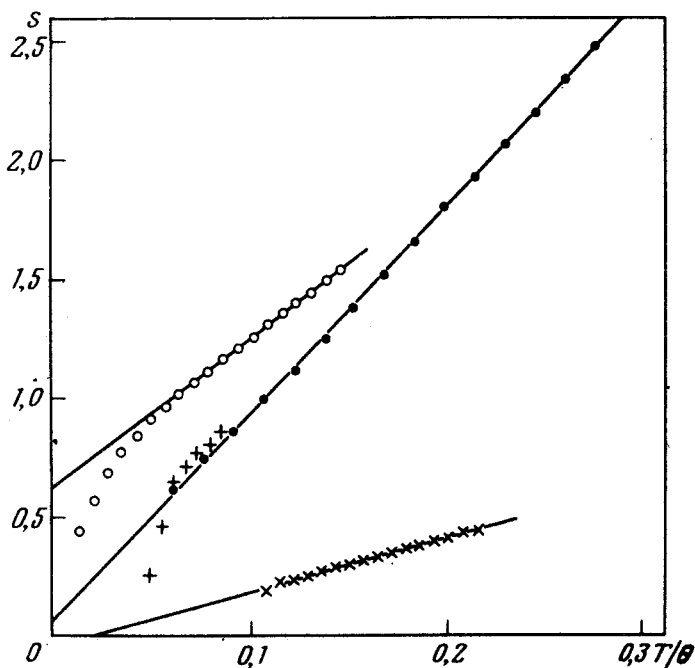
Если температура удовлетворяет условию $T \gg \hbar/\tau \sim T_d$, то при вычислении термодинамических функций можно рассматривать атомы жидкости как локализованные вблизи положений равновесия. Поскольку в жидкости отсутствует дальний порядок и положения равновесия распределены в пространстве довольно нерегулярно, жидкость при этом подобна стеклу. Так как при $T \ll \Theta$ колебания практически не возбуждены, основной вклад в термодинамику вносит механизм, аналогичный предложенному Андерсоном, Гальпериным и Вармой [6] и Филлипсом [7] для объяснения низкотемпературных свойств стекол. Именно, речь идет о возбуждениях, соответствующих переходу атомов в близкие положения равновесия с увеличением энергии на величину $\epsilon \sim T$. Разница со случаем стекла заключается в том, что в рассматриваемых жидкостях ввиду большой вероятности туннелирования все энергетические барьеры проницаемы, поэтому малость концентрации возбуждений обусловлена лишь малостью температуры по сравнению с характерной разностью

энергий в соседних положениях равновесия или, что то же самое, с энергией взаимодействия соседних атомов U . Пусть $\nu d\epsilon$ есть вероятность того, что некоторый данный атом имеет соседнее вакантное положение равновесия с энергией возбуждения в интервале между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$. При $\epsilon \ll U$ плотность уровней ν не зависит от энергии и по порядку величины равна z/U , где z — некоторое эффективное число соседних вакантных положений равновесия. Свободная энергия жидкости в расчете на атом равна

$$f(T) = - T \int_0^{\infty} \nu d\epsilon \ln(1 + e^{-\epsilon/T}) = - \frac{\pi^2}{12} \nu T^2,$$

откуда находим энтропию и теплоемкость

$$s(T) = c(T) = \frac{\pi^2}{6} \nu T. \quad (1)$$



Температурная зависимость энтропии на атом: о — He^3 при давлении насыщенных паров [8], ● — He^4 при давлении 25 атм [9], + — He^4 при давлении 25 атм [8], × — параводород при давлении 64,6 атм [10]

На рисунке представлены экспериментальные зависимости энтропии жидких He^3 , He^4 и параводорода в расчете на один атом от отношения T/Θ . Дебаевская температура вычислялась по обычной формуле для твердых тел, в которую подставлялись измеренные значения скорости звука и плотности жидкостей при рассматриваемых давлениях т.е. $P =$

$= 0$, $P = 25$ атм, $P = 64,6$ атм соответственно для He^3 , He^4 и H_2 . Вычисления дают $\Theta_{\text{He}^3} = 13,7$ К, $\Theta_{\text{He}^4} = 32,7$ К, $\Theta_{\text{H}_2} = 155$ К. Во всех случаях предсказываемый формулой (1) линейный закон хорошо выполняется за исключением области низких температур для He^3 и He^4 , в которой начинает проявляться квантовое вырождение. Важно также отметить, что для He^3 проведенная по экспериментальным точкам прямая экстраполируется при $T \rightarrow 0$ не в нуль, а, как и должно быть, к значению $s \approx 0,62$, близкому к $\ln 2$, поскольку в данном случае к энтропии, определяемой формулой (1), должна быть прибавлена энтропия неупорядоченных ядерных спинов. Из сравнения наклона прямых на рисунке с формулой (1) находим значения обратной плотности уровней ν^{-1} соответственно для He^3 , He^4 и H_2 : 3,5 К, 6 К; 110 К, которые представляются вполне разумными.

В заключение отметим, что было бы интересно обнаружить обсуждаемые возбуждения в жидкостях непосредственно путем исследования рамановского рассеяния или рассеяния нейтронов.

Выражаю благодарность М.И. Каганову, Е.М.Лифшицу, И.М.Лифшицу и Л.П.Питаевскому за полезное обсуждение работы.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6 октября 1978 г.

Литература

- [1] А.Ф.Андреев. ЖЭТФ, **59**, 1819, 1970.
- [2] В. Castaing, P.Nozieres. J. de Phys. (в печати)
- [3] Я.И.Френкель. Кинетическая теория жидкостей. АН СССР, 1945.
- [4] Н. J. Maris, W. E. Massey. Phys. Rev. Lett., **25**, 220, 1970.
- [5] М.И.Мандельштам, М.А.Леонтович. ЖЭТФ, **7**, 438, 1937; см. также Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Механика сплошных сред. Гостехиздат, М., 1954, § 78.
- [6] P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. M. Varma. Phys. Mag., **25**, 1, 1972.
- [7] W. A. Phillips. J. Low Temp Phys., **7**, 351, 1972.
- [8] J. Wilks. Liquid and Solid Helium, Clarendon Press, Oxford, 1967.
- [9] Thermophysical Properties of Helium-4 from 2 to 1500 K with Pressures to 1000 Atmospheres. NBS Technical Note 631, 1972.
- [10] Thermophysical Properties of Parahydrogen from the Freezing Liquid Line to 5000 R for pressures to 10000 Psia. NBS Technical Note 617, 1972.