

05

Уравнение состояния квантового кристалла

© С.Ш. Рехвиашвили, М.М. Бухурова, А.А. Сокуров

Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик, Россия

E-mail: rsergo@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 12 декабря 2022 г.

Принято к публикации 12 декабря 2022 г.

Новое и простое уравнение состояния одноатомного квантового кристалла построено с использованием континуального приближения для взаимодействующих атомов и теории Ми–Грюнайзена. Уравнение позволяет описать фазовую диаграмму как в области сжимающих давлений, так и в окрестности критической точки. Найдены в аналитическом виде выражения для критических объема, давления и температуры. Сравнение численных расчетов с экспериментальными данными для гелия показывает удовлетворительное согласие.

Ключевые слова: квантовый кристалл, континуальное приближение, модель Ми–Грюнайзена, модель Дебая, уравнение состояния, критические параметры.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.04.54518.19368

Известно, что квантовая жидкость при определенном давлении переходит в кристаллическое состояние. В результате образуется так называемый квантовый кристалл. Амплитуда колебаний атомов в таком кристалле сравнима с периодом решетки или даже превышает его. Так, например, кристаллизация жидких изотопов гелия и их растворов происходит при давлении 2.5–10 МПа и сопровождается лишь незначительным изменением плотности (~ 5%) [1]. Возникающие при этом кристаллы продолжают сохранять уникальные квантовые свойства.

В [2–14] строились и анализировались уравнения состояния твердого гелия, измерялась и теоретически рассчитывалась теплоемкость. В зависимости от температуры и давления определялись молярный объем, температура Дебая и параметр Грюнайзена. Рассматривались случаи как низких, так и высоких давлений. В указанных работах, однако, на основе уравнений состояния не определялись критические параметры гелия, которые задают температуру, объем и давление в критической точке, т. е. в таком состоянии, в котором жидкая и паровая фазы неразличимы. По этой причине не были указаны условия устойчивости термодинамических фаз гелия. Решению данных задач посвящена настоящая работа.

Рассмотрим бездефектный одноатомный квантовый кристалл. Ввиду того что в таком кристалле амплитуда атомных колебаний при низких температурах сравнима с межатомным расстоянием, функция вероятности обнаружить атом в заданном малом объеме кристалла уширяется, и поэтому его плотность можно в первом приближении считать не зависящей от координат. В связи с этим воспользуемся континуальным приближением для атомов. В данном приближении для потенциальной энергии одного моля вещества имеем

$$U = \frac{N_A n_V}{2} \int_V \phi(|\mathbf{r}|) dV, \quad (1)$$

где $\phi(|\mathbf{r}|)$ — потенциал парного взаимодействия атомов, $|\mathbf{r}|$ — расстояние между атомами, N_A — число Авогадро, n_V — объемная концентрация атомов. В формуле (1) интеграл, умноженный на концентрацию атомов, дает энергию взаимодействия одного атома в объеме со всем его окружением, которое представляет собой бесконечный континуум. Здесь же множитель 1/2 означает, что любые две взаимодействующие точки (атомы) из этого континуума должны учитываться только один раз. Будем считать, что каждый атом кристалла занимает сферу радиусом R , который соответствует равновесному состоянию вещества. Концентрация атомов тогда равна $n_V = 3/(4\pi R^3)$. С учетом этого формула (1) в сферических координатах переписывается в виде

$$U = \frac{3N_A}{8\pi R^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_R^{+\infty} \phi(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ = \frac{3N_A}{2R^3} \int_R^{+\infty} \phi(r) r^2 dr. \quad (2)$$

Для парного потенциала воспользуемся формулой Леннарда–Джонса

$$\phi(r) = D \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (3)$$

где D — глубина потенциальной ямы, r_0 — равновесное расстояние между двумя атомами. Подстановка (3) в (2) и последующее интегрирование дают

$$U = U_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^4 - 2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 \right], \quad (4)$$

где V — объем одного моля фазы, $V_0 = 4\pi R_0^3 N_A / 3$ — равновесный молярный объем, соответствующий ми-

нимому потенциальной энергии в отсутствие тепловых колебаний атомов ($U(V_0) = -U_0 = -3DN_A/2$), $R_0 = r_0/\sqrt[3]{3}$. Из (4) находится объемный модуль упругости без учета тепловых колебаний атомов

$$B_0 = \left(V \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0} = \frac{8U_0}{V_0}. \quad (5)$$

Объемный модуль упругости, рассчитанный по формуле (5), имеет предельное значение, которое для квантового кристалла существенно недостижимо.

Для квантового кристалла требуется учитывать не только конечную температуру, но и нулевые колебания атомов. Давление по определению $p = -(\partial \langle F \rangle / \partial V)_T$, где $\langle F \rangle$ — средняя свободная энергия. В приближении Ми–Грюнайзена [5,12,15] с учетом (4), (5) и результатов [16] находим уравнение состояния квантового кристалла

$$p = \frac{B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^5 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^3 \right] + \frac{9\gamma R\theta}{8V} f\left(\frac{\theta}{T}\right), \quad (6)$$

где

$$f(x) = 1 + \frac{8}{3} \int_0^1 \frac{\sqrt[3]{y} dy}{\exp(x\sqrt[3]{y}) - 1},$$

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V},$$

γ — параметр Грюнайзена, θ — температура Дебая, R — газовая постоянная. В частности, при $\gamma = \text{const}$ из (6) получается уравнение вида

$$p = a(z^5 - z^3) + bz^{1+\gamma} f(cz^\gamma), \quad (7)$$

где $z = V_0/V$, $a = B_0/2$, $b = 9\gamma R\theta_0/(8V_0)$, $c = \theta_0/T$, θ_0 — температура Дебая при $V = V_0$. В качестве примера на рис. 1 показан расчет по формуле (7) при $T = 0$ ($c \rightarrow \infty$) и $f = 1$ для твердого гелия. Оптимизированные значения параметров модели: $B_0 = 52.81$ МПа, $\gamma = 3$, $\theta_0 = 26$ К, $V_0 = 14.68$ см³/mol. В литературе для параметра Грюнайзена и температуры Дебая приводятся аналогичные значения [4,6,17]: $\gamma = 2-3$, $\theta_0 = 25-33$ К. При $p = 2.5$ МПа и $T = 0$ гелий уже находится в твердом состоянии [18,19]. Расчетное и экспериментальное значения молярного объема в этой точке также совпадают по порядку величины: 24.8 и 21.1 см³/mol. Отметим, что погрешности измерений давления и молярного объема гелия в области низких температур довольно малы и составляют менее 1% [4,6].

Используя (6), можно выписать в аналитическом виде выражения для критических параметров. При решении этой задачи важно иметь в виду, что отождествлять фононы в кристаллическом твердом теле и квазифононы в квантовой жидкости нельзя. В отличие от кристаллических твердых тел колебания атомов в любых жидкостях являются сильно затухающими. Но если принять асимптотику при $\theta \rightarrow 0$, то благодаря существованию предела

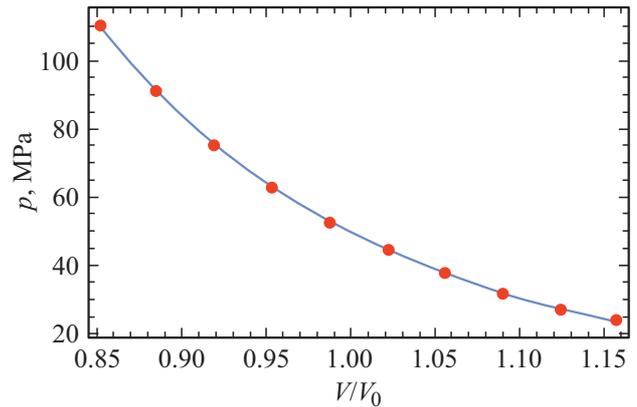


Рис. 1. Изотерма гелия в области сжимающих давлений. Сплошная кривая — расчет по формуле (7) при $f = 1$, точки — экспериментальные данные [4].

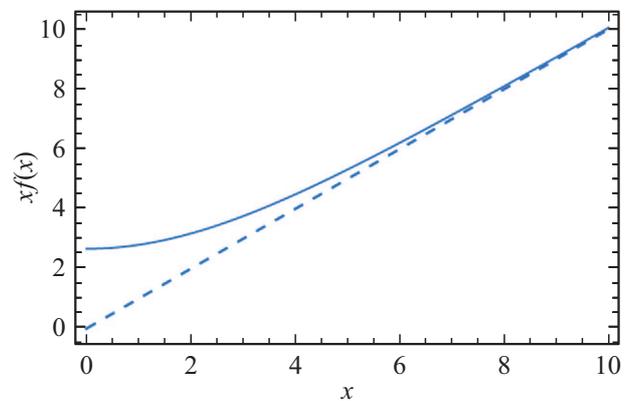


Рис. 2. Функция, определяющая зависимость давления от температуры в уравнении состояния (6).

$\lim_{x \rightarrow 0} x f(x) = 8/3$ (рис. 2) функция $f(x)$ и температура Дебая θ исключаются из (6). В результате это уравнение формально утрачивает свой „фононный вид“ и поэтому с надлежащими оговорками может быть применено для описания одноатомного вещества в критической области. Предлагаемый переход от твердого тела к жидкости в уравнении состояния имеет достаточно простое физическое обоснование. Хорошо известно, что молярная теплоемкость простых жидкостей близка к $3R$. Это значение точно следует из теории теплоемкости Дебая при $\theta \rightarrow 0$. Можно также сказать, что температура Дебая жидкости пренебрежимо мала по сравнению с таковой для твердого тела.

Таким образом, из (6) получаем

$$p = \frac{B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^5 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^3 \right] + \frac{3\gamma RT}{V}. \quad (8)$$

Критической точке, как обычно, отвечают условия

$$\left(\frac{dp}{dV} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{d^2p}{dV^2} \right)_T = 0. \quad (9)$$

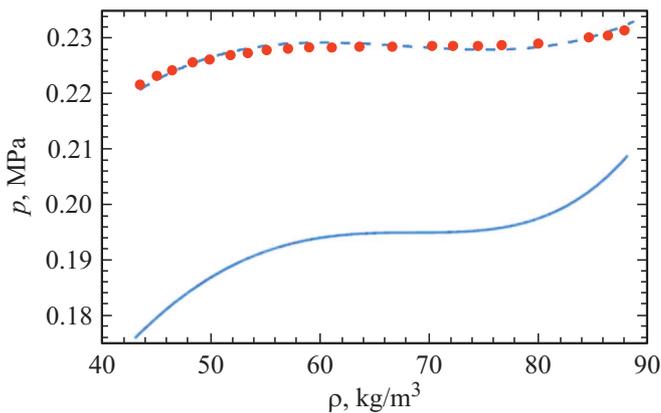


Рис. 3. Изотерма гелия в окрестности критической точки. Сплошная и штриховая кривые — расчеты по формуле (8), точки — экспериментальные данные [20].

Решая совместно (8) и (9), находим

$$V_c = \frac{\sqrt{30}}{3}V_0, \quad p_c = \frac{3\sqrt{30}}{250}B_0 = \frac{8\gamma RT_c}{5V_c}. \quad (10)$$

Условие устойчивости термодинамической фазы $(\partial p/\partial V)_T < 0$. Из (8) и (10) с учетом данного условия справа и слева от критической точки получаем $V > V_c$ и $V < V_c$, что и должно быть.

Формулы (8), (10) позволяют с некоторой точностью описать фазовую диаграмму вещества в окрестности критической точки с учетом параметров парного межатомного взаимодействия. В качестве примера снова рассмотрим гелий, для которого примем хорошо известные данные: $D/k_B = T_m = 0.95$ К (T_m — температура плавления гелия при минимально возможном давлении 2.5 МПа), $r_0 = 2r_A = 280$ pm ($r_A = 140$ pm — радиус Ван-дер-Ваальса атома гелия). Расчет по формуле (10) дает следующие численные значения для критических давления и плотности: $p_c = 0.195$ МПа и $\rho_c = 68.572$ kg/m³. Полученные значения вполне сопоставимы с экспериментальными данными, которые приведены в многочисленной литературе [18,19]: $p_c = 0.227$ МПа и $\rho_c = 69$ kg/m³. Если для критической температуры гелия принять экспериментальное значение $T_c = 5.2$ К, то параметр Грюнрайзена будет равен $\gamma = 0.164$. Столь малое значение γ в данном случае объясняется конечным увеличением изохорной теплоемкости в критической точке.

Результаты расчета по формуле (8) в сравнении с экспериментальными результатами [20] показаны на рис. 3. Сплошная кривая относится к теоретическому расчету с указанными выше критическими параметрами, штриховая кривая соответствует полиномиальной аппроксимации по формуле $p = A\rho^5 - B\rho^3 + C\rho$, в которой коэффициенты A , B и C определялись методом наименьших квадратов, $\rho = M/V$ — плотность гелия, M — молярная масса. Средняя относительная погрешность теоретического расчета и аппроксимации давления

во всем представленном интервале плотностей составляет 15 и 0.25% соответственно. Достигнутую точность для такой простой физической модели можно считать приемлемой.

В заключение сформулируем кратко выводы:

- 1) построено новое уравнение состояния квантового кристалла (6), удобное для практического применения;
- 2) выведены формулы (10) для критических параметров вещества;
- 3) проведены численные расчеты изотермы гелия в области сжимающих давлений и около критической точки, которые продемонстрировали удовлетворительное согласие теории с экспериментами.

По нашему мнению, примечательным также является то, что в математической теории катастроф (см., например, [21]) функция (8) в координатах p – ρ описывает катастрофу типа „складки“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Ф. Андреев, УФН, **118** (2), 251 (1976). DOI: 10.3367/UFNr.0118.197602c.0251 [A.F. Andreev, Sov. Phys. Usp., **19**, 137 (1976). DOI: 10.1070/PU1976v019n02ABEH005133].
- [2] G. Kane, J. Chem. Phys., **9**, 568 (1941). DOI: 10.1063/1.1750954
- [3] I.J. Zucker, Proc. Phys. Soc., **73**, 965 (1959). DOI: 10.1088/0370-1328/73/6/422
- [4] J.S. Dugdale, J.P. Franck, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **257**, 1 (1964). DOI: 10.1098/rsta.1964.0012
- [5] I.L. Spain, S. Segall, Cryogenics, **11**, 26 (1971). DOI: 10.1016/0011-2275(71)90006-3
- [6] W.R. Gardner, J.K. Hoffer, N.E. Phillips, Phys. Rev. A, **7**, 1029 (1973). DOI: 10.1103/PhysRevA.7.1029
- [7] R.L. Mills, D.H. Liebenberg, J.C. Bronson, Phys. Rev. B, **21**, 5137 (1980). DOI: 10.1103/physrevb.21.5137
- [8] A. Driessen, E. van der Poll, I.F. Silvera, Phys. Rev. B, **33**, 3269 (1986). DOI: 10.1103/PhysRevB.33.3269
- [9] H.K. Mao, R.J. Hemley, Y. Wu, A.P. Jephcoat, L.W. Finger, C.S. Zha, W.A. Baskett, Phys. Rev. Lett., **60**, 2649 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevLett.60.2649
- [10] P. Loubeyre, R. LeToullec, J.P. Pinceaux, H.K. Mao, J. Hu, R.J. Hemley, Phys. Rev. Lett., **71**, 2272 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.2272
- [11] C.P. Herrero, J. Phys.: Condens. Matter, **18**, 3469 (2006). DOI: 10.1088/0953-8984/18/13/014
- [12] Ye.O. Vekhov, V.N. Grigor'ev, V.A. Maidanov, N.P. Mikhin, V.Yu. Rubanskiy, S.P. Rubets, E.Ya. Rudavskii, A.S. Rybalko, Ye.V. Syrnikov, V.A. Tikhii, Low Temp. Phys., **33**, 635 (2007). DOI: 10.1063/1.2746833
- [13] C. Cazorla, J. Boronat, J. Phys.: Condens. Matter, **20**, 015223 (2008). DOI: 10.1088/0953-8984/20/01/015223
- [14] В.Д. Урлин, ЖЭТФ, **154** (7), 141 (2018). DOI: 10.1134/S004445101807012X [V.D. Urlyn, JETP, **127**, 121 (2018). DOI: 10.1134/S1063776118070130].

- [15] И.В. Ломоносов, С.В. Фортова, ТВТ, **55** (4), 596 (2017). DOI: 10.7868/S0040364417040111 [I.V. Lomonosov, S.V. Fortova, High Temp., **55**, 585 (2017). DOI: 10.1134/S0018151X17040113].
- [16] С.Ш. Рехвиашвили, Письма в ЖТФ, **36** (17), 42 (2010). [S.S. Rekhviashvili, Tech. Phys. Lett., **36**, 798 (2010). DOI: 10.1134/S1063785010090075].
- [17] А.Ф. Андреев, Письма в ЖЭТФ, **28** (9), 603 (1978). [A.F. Andreev, JETP Lett., **28** (9), 556 (1978)].
- [18] В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов, Г.А. Спиридонов, В.А. Цымарный, *Термодинамические свойства гелия* (Изд-во стандартов, М., 1984).
- [19] J. Beamish, S. Balibar, Rev. Mod. Phys., **92**, 045002 (2020). DOI: 10.1103/RevModPhys.92.045002
- [20] T. Nerman, J. Day, J. Beamish, Phys. Rev. B, **72**, 184202 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.184202
- [21] Т. Постон, И. Стюарт, *Теория катастроф и ее приложения* (Мир, М., 1980). [T. Poston, I. Stewart, *Catastrophe theory and its applications* (Dover Publ., N.Y., 2012)].