

УДК 330.145

К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПАР–ЖИДКОСТЬ–КРИСТАЛЛ

Т.К. МЕЛИК-БАРХУДАРОВ

АОЗТ “Лазерная техника”, Ереван

(Поступила в редакцию 9 апреля 2007 г.)

Обсуждается подход, позволяющий в рамках одной модели описать переходы между различными агрегатными состояниями системы одноатомных атомов, подчиняющихся статистике Ферми. Получена фазовая диаграмма, содержащая как критическую точку, где исчезают различия между жидкостью и паром, так и тройную точку, где жидкость, пар и кристалл находятся в равновесии.

Среди множества фазовых переходов, происходящих в многочастичных системах, переходы между различными агрегатными состояниями, т.е. газообразной, жидкой и кристаллической фазами, оказались одними из наиболее трудных для описания. Трудности возникли уже при попытках рассмотреть неидеальный одноатомный газ с произвольными, но короткодействующими силами отталкивания. Янг и Хуанг [1] показали на примере неидеального ферми-газа, что в пределе разреженной системы величины многочастичной задачи удастся выразить через характеристики двухчастичной, т.е. через амплитуду рассеяния. Впоследствии в рамках этого приближения [2] был описан переход упомянутой системы в сверхтекучее состояние в случае, когда взаимодействие носит характер притяжения и основным типом рассеяния является s -рассеяние. Однако вблизи точки конденсации это приближение перестает быть справедливым и для описания перехода пар – жидкость приходится прибегать к интерполяционным формулам, наиболее известной из которых является формула Ван-дер-Ваальса. Между тем существует подход, не связанный с требованием малой плотности системы. Таким подходом является созданная Ландау [3] теория ферми-жидкости, основанная на предположении, что, несмотря на сильное взаимодействие между атомами системы, слабо возбужденные состояния ее подобны возбуждениям идеального газа. Другими словами, при включении взаимодействия атомы переходят в слабо взаимодействующие “квазичастицы”, число которых равно числу атомов. Сами же характеристики системы, обусловленные взаимодействием “квазичастиц”, должны вычисляться в приближении самосогласованного поля. Хотя предположения, лежащие в основе теории Ландау, были обоснованы в рамках микроскопической теории [4], она в целом остается полуфеноменологической. Такие параметры, как масса квазичастиц и функция их взаимодействия, должны определяться из опыта.

На основе теории Ландау были исследованы свойства жидкого гелия-3, а впоследствии с привлечением идей теории сверхпроводимости Бардина, Купера и Шриффера и переход его в сверхтекучее состояние. Ранее мы показали [5], что уравнения самосогласованного поля Боголюбова, лежащие в основе теории сверхтекучести, описывают не только переход в сверхтекучую фазу, но и происходящий при значительно более высоких температурах переход из газовой в жидкую фазу. В настоящей работе мы попытаемся показать, что рассматриваемая модель позволяет в принципе описать и переход системы в пространственно упорядоченное, т.е. кристаллическое состояние. И, хотя речь будет идти об имеющей отношение к гелию-3 системе взаимодействующих ферми-частиц, понимание картины переходов в ней укажет путь для исследования структур, образующихся из атомов других благородных газов.

Будем исходить из выражения для термодинамического потенциала системы ферми-частиц $\Omega(\mu, T)$ в формализме функционального интеграла [5]

$$\exp\left(-\frac{\Omega}{T}\right) = \int \exp(S) D\psi D\bar{\psi} , \quad (1)$$

$$S = \int_0^{1/T} d\tau \int \left[\bar{\psi}_\alpha \left(-\partial/\partial\tau - \varepsilon(\hat{p}) + \mu \right) \psi_\alpha + \frac{1}{2} \bar{\psi}_\alpha \left(\bar{\psi}_\beta \lambda \psi_\beta \right) \psi_\alpha \right] d^3x . \quad (2)$$

Входящие в (2) величины ψ_α и $\bar{\psi}_\alpha$ являются антикоммутирующими c -функциями, удовлетворяющими по переменной τ условию антипериодичности

$$\psi(\tau) = -\psi\left(\tau + \frac{1}{T}\right), \quad \bar{\psi}(\tau) = -\bar{\psi}\left(\tau + \frac{1}{T}\right), \quad (3)$$

так что фурье-разложение для ψ_α и $\bar{\psi}_\alpha$ имеет вид

$$\psi(\tau) = \sum_\varepsilon a_\varepsilon e^{-i\varepsilon\tau}, \quad \bar{\psi}(\tau) = \sum_\varepsilon a_\varepsilon e^{i\varepsilon\tau}, \quad (4)$$

где $\varepsilon = 2\pi\left(n + \frac{1}{2}\right)T$ с $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Разлагая экспоненту в (1) по константе связи и используя формулу для гауссовых интегралов

$$\int \exp\left(-\bar{\psi}A\psi - \bar{J}\psi - \bar{\psi}J\right) D\psi D\bar{\psi} = \exp\left(\bar{J}A^{-1}J \pm \text{tr} \ln A\right), \quad (5)$$

где верхний знак относится к фермиевским полям, а нижний – к бозевским полям, мы придем к ряду теории возмущений, который ничем не отличается от соответствующего ряда термодинамической теории возмущений операторного представления квантовой статистической физики. Вместе с тем формализм функциональных интегралов оказывается более эффективным для выхода за рамки теории возмущений, а именно, введение дополнительного поля $U(x)$ позволяет переписать формулу (1) в виде

$$\exp\left(-\frac{\Omega(\mu, T)}{T}\right) = \int \exp\left(-\frac{\Omega[U]}{T}\right) DU \left(\int \exp\left(-\frac{VU^2}{2\lambda}\right) DU \right)^{-1}, \quad (6)$$

где

$$\Omega[U] = \frac{VTU^2}{2\lambda} + \tilde{\Omega}[U], \quad (7)$$

а $\tilde{\Omega}[U]$ определяется из соотношения

$$\exp\left(-\frac{\tilde{\Omega}[U]}{T}\right) = \int \exp\left(\bar{\psi}_\alpha \left(-\partial/\partial\tau - \varepsilon(\hat{p}) + \mu - U\right) \psi_\alpha\right) D\psi D\bar{\psi}. \quad (8)$$

Тождественность (6) и (1) проверяется непосредственно интегрированием (6) по полям $U(x)$ с использованием формулы

$$\int \exp\left(-U \frac{1}{2\lambda} U - \bar{\psi} U \psi\right) DU \Big/ \int \exp\left(-U \frac{1}{2\lambda} U\right) DU = \exp\left(\frac{1}{2} \bar{\psi} \psi \lambda \bar{\psi} \psi\right). \quad (9)$$

С помощью очевидного соотношения

$$\frac{\delta}{\delta U(x)} \exp\left(-\frac{\tilde{\Omega}[U]}{T}\right) = \int \bar{\psi}_\alpha \psi_\alpha \exp\left(\bar{\psi}_\alpha \left(-\partial/\partial\tau - \varepsilon(\hat{p}) + \mu - U\right) \psi_\alpha\right) D\psi D\bar{\psi} \quad (10)$$

имеем для средней плотности системы выражение

$$\langle \bar{\psi}(x) \psi(x) \rangle = \int \exp\left(-U \frac{1}{2\lambda} U\right) \frac{\delta}{\delta U(x)} \exp\left(-\frac{\tilde{\Omega}[U]}{T}\right) DU \Big/ \int \exp\left(-U \frac{1}{2\lambda} U\right) DU, \quad (11)$$

откуда после интегрирования по частям получаем соотношение

$$\langle \bar{\psi}(x) \psi(x) \rangle = \int \exp\left(-\frac{\Omega[U]}{T}\right) \left(U \frac{1}{\lambda}\right)(x) DU \Big/ \int \exp\left(-\frac{\Omega[U]}{T}\right) DU. \quad (12)$$

Аналогичную формулу можно выписать для функции корреляции плотности

$$\langle \bar{\psi}(x) \psi(x) \bar{\psi}(x') \psi(x') \rangle = \int \exp\left(-\frac{\Omega[U]}{T}\right) \left(U \frac{1}{\lambda}\right)(x) \left(U \frac{1}{\lambda}\right)(x') DU \Big/ \int \exp\left(-\frac{\Omega[U]}{T}\right) DU, \quad (13)$$

где

$$\left(U \frac{1}{\lambda}\right)(x) = \int U(x') \frac{1}{\lambda}(x-x') Dx', \quad (14)$$

а $\frac{1}{\lambda}(x)$ – функция, обратная $\lambda(x)$.

Переход от (1) к (6) означает по существу переход к представлению, где система описывается полями $U(x)$ с функционалом распределения

$$\rho[U] = \exp\left(\frac{\Omega(\mu, T) - \Omega[U]}{T}\right) \left(\int \exp\left(-\frac{VU^2}{2\lambda}\right) DU\right)^{-1}. \quad (15)$$

Поскольку интеграл (8) гауссов, то его с помощью формул (4) и (5) можно проинтегрировать по полям Ψ и $\bar{\Psi}$, так что для функции $\tilde{\Omega}[U]$ получим выражение

$$\tilde{\Omega}[U] = -T \sum_{\varepsilon, k} \ln(i\varepsilon + \mu - E_k), \quad (16)$$

где E_k – собственные значения уравнения

$$(\varepsilon(\hat{p}) + U)\phi = E\phi. \quad (17)$$

После проведения суммирования по ε получим для $\Omega[U]$ выражение

$$\Omega[U] = \frac{VTU^2}{2\lambda} - T \sum_k \ln\left(1 + e^{\frac{1}{T}(\mu - E_k)}\right). \quad (18)$$

Очевидно, что, так как нахождение собственных значений E_k для произвольной конфигурации $U(x)$ и последующее интегрирование по всем конфигурациям является нереальной задачей, нам необходимо сузить класс рассматриваемых конфигураций. Как уже упоминалось, учет только однородных конфигураций позволяет описать переход жидкость – газ в области, далекой от критической. Следуя такому подходу, чтобы допустить возможность пространственной упорядоченности, необходимо расширить класс рассматриваемых конфигураций, включив в него пространственно периодические конфигурации.

Для фиксированной решетки разложим поле $U(x)$ в ряд Фурье

$$U(x) = \sum_b U_b e^{ibx}, \quad (19)$$

где b являются векторами обратной решетки. Как уже упоминалось, в рассматриваемой системе полагается, что взаимодействие “квазичастиц” является слабым, откуда следует, что основной вклад в интегралы дают слабые поля $U(x)$, и для нахождения собственных значений уравнения (17) нам достаточно ограничиться приближением слабой связи, что приводит к следующему выражению для $\Omega[U]$:

$$\Omega[U] = \frac{VU_0^2}{2\lambda_0} + \frac{V}{2} \sum_b \frac{|U_b|^2}{\lambda_b} - T \sum_k \left[\ln\left(1 + e^{\frac{1}{T}(\mu - E^+(k))}\right) + \ln\left(1 + e^{\frac{1}{T}(\mu - E^-(k))}\right) \right], \quad (20)$$

где

$$E^\pm(k) = -U_0 + \frac{(k^2 + (k-b)^2)}{4M} \pm \sqrt{\left(\frac{(k^2 - (k-b)^2)}{4M}\right)^2 + |U_b|^2}. \quad (21)$$

Векторы b определяют брэгговские плоскости, вблизи которых в энергетическом спектре возникает щель. Далее мы полагаем, что взаимодействие носит ван-дер-ваальсов характер, т.е. существенно меняется на больших расстояниях. Последнее означает, что величины λ_b

быстро убывают с ростом b , т.е. в (20) достаточно оставить несколько начальных значений. Задача еще достаточно сложна, чтобы проводить вычисления для различных кристаллических структур, и поэтому мы рассмотрим подробнее одномерный случай, ограничившись только одной модой поля U_b , где b – основной период обратной решетки. Другими словами, нас интересуют условия, когда пространственное упорядочение носит характер волны.

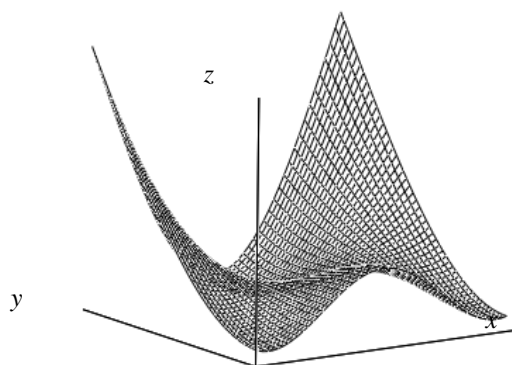


Рис.1. Поверхность $\Omega[U]$ в зависимости от $|U_b|$ (по оси x) и U_b (по оси y). Число минимумов $\Omega[U]$ определяет число фаз, которые могут существовать одновременно, а их относительные значения определяют стабильность фаз.

Итак, нам надо вычислить термодинамический потенциал $\Omega(\mu, T)$ с помощью формулы (6). Рассмотрим сначала величину $\Omega[U]$ как функцию переменных U_0 и $|U_b|$. На рис.1 изображена поверхность $\Omega[U]$ в зависимости от $|U_b|$ и U_0 . $\Omega[U]$ – макроскопическая величина, и основной вклад в интеграл (6) дают области вблизи ее минимумов. Число минимумов и их относительные значения определяются температурой T и химическим потенциалом μ . Поскольку в основе описания многочастичных систем лежит понятие вероятности, то состояния, дающие меньший вклад, считаются менее ожидаемыми, или иначе говоря, метастабильными. Такая интерпретация метастабильных состояний позволяет утверждать, что, когда величина $\Omega[U]$ имеет только один минимум, в системе реализуется только одна стабильная фаза. При наличии двух одинаковых минимумов имеет место сосуществование двух стабильных фаз, а три одинаковых минимума соответствуют так называемой тройной точке, когда одновременно сосуществуют три стабильные фазы.

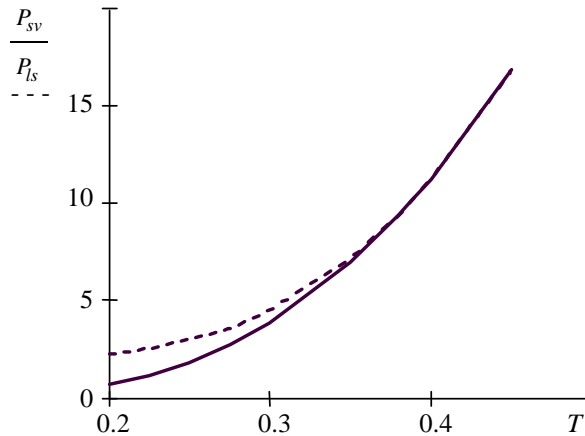


Рис.2. Проекция уравнения состояния на плоскость PT . Кривые P_{sv} и P_{ls} разделяют области жидкого и кристаллического и, соответственно, кристаллического и парообразного состояний вещества.

Знание потенциала $\Omega(\mu, T)$ позволяет определить все термодинамические величины системы. Так, с помощью формул $P(\mu, T) = -\Omega(\mu, T)/V$ и $N(\mu, T) = -\partial\Omega(\mu, T)/\partial\mu$ мы можем получить параметрическую форму уравнения состояния, т.е. уравнение, связывающее давление, плотность и температуру системы. Роль параметра играет химический потенциал μ . Обычно для наглядного представления поверхности, точки которой соответствуют равновесным состояниям системы, используют ее проекции на плоскости PT , PN и TN . На рис.2 изображена проекция на плоскость PT , где видны три области, соответствующие парообразному, жидкому и кристаллическому состояниям вещества. Кривые были получены путем численных вычислений с помощью программы, позволяющей найти локальные минимумы функции нескольких переменных. Интегрирование велось в области, где в энергетическом спектре возникла щель. Как уже упоминалось, эта область находится вблизи брэгговских плоскостей, которые в рассматриваемом одномерном случае вырождаются в точки при $k = \pm b/2$. Можно ожидать, что детализация периодической структуры происходит поэтапно и с уменьшением температуры возникают моды, соответствующие меньшим λ_b .

При распространении вычислений на трехмерный случай нам необходимо интегрировать в (20) по области, примыкающей к системе брэгговских плоскостей, ограничивающих первую зону Бриллюэна. Соответственно в (20) в сумме по b необходимо ограничиться теми значениями векторов, которые принимают участие в образовании первой зоны Бриллюэна. Разумеется, эта программа должна быть проведена для конкретной кристаллической структуры. Нас, однако, интересует лишь то общее, что характерно для различных структур, оставляя детальные вычисления на будущее. Например, можно аппроксимировать поверхность, ограничивающую первую зону Бриллюэна, сферой, вблизи которой в спектре имеется щель. Очевидно, что математическая структура формул мало чем будет отличаться от уже рассмотренной и общая картина останется прежней. Известно, что в приближении самосогласованного поля, т.е. без учета флуктуаций термодинамических величин, картина фазовых переходов мало зависит от размерности системы.

Вкратце обсудим полученные результаты. Мы показали, что на основе модели,

использованной для описания перехода системы взаимодействующих ферми-частиц в сверхтекучее состояние, можно описать переходы между различными агрегатными состояниями вещества. При снижении температуры сначала возникает критическая точка, ниже которой возможно сосуществование двух однородных фаз – газообразной и жидкой. При дальнейшем движении по кривой фазового равновесия возникает тройная точка, в которой возможно сосуществование трех фаз. После тройной точки кривая расслаивается на две кривые, одна из которых описывает равновесие жидкой и кристаллической фазы, а другая – кристаллической и газообразной фаз.

В настоящей работе мы использовали стандартную модель системы ферми-частиц без учета обменных эффектов. Последние ответственны за многообразие свойств гелия-3 как в сверхтекучем, так и нормальном состоянии, одним из которых является отсутствие у него тройной точки. Поскольку гелий-3 является единственной системой с таким свойством, использованная нами модель ближе по поведению к обычным системам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **K.Huang, C.N.Yang.** Phys. Rev., **105**, 767 (1957).
2. **Л.П.Горьков, Т.К.Мелик-Бархударов.** ЖЭТФ, **40**, 1452 (1961).
3. **Л.Д.Ландау.** ЖЭТФ, **30**, 1058 (1956).
4. **Л.Д.Ландау.** ЖЭТФ, **34**, 262 (1958).
5. **Т.К.Мелик-Бархударов.** Изв. НАН Армении, Физика, **41**, 243 (2006).

ԳՈՒՈՐՇԻ – ՀԵՂՈՒԿ – ԲՅՈՒՐԵՂ ՖԱԶԱՅԻՆ ԱՆՑՈՒՄՆԵՐԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Թ.Կ. ՄԵԼԻԿ-ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՈՎ

Մշակված է մոտեցում, որը թույլ է տալիս մեկ մոդելի շրջանակներում բացատրել փոխազդող Ֆերմի ատոմների համակարգի ֆազային անցումները տարբեր ագրեգատային վիճակների միջև: Ստացված է ֆազային դիագրամ, որը պարունակում է և կրիտիկական կետը, որտեղ հեղուկի և գազի միջև տարբերությունը վերանում է, և՛ եռակի կետը, որտեղ բյուրեղը, հեղուկը և գազը հավասարակշռության մեջ են:

ON THE THEORY OF VAPOR – LIQUID – CRYSTAL PHASE TRANSITIONS

T. K. MELIK-BARKHUDAROV

An approach allowing a single model description of transitions between different aggregate states of a system of interacting atoms governed by Fermi statistics is developed. Using the approach, we obtain a phase diagram that contains the critical point where differences between gas and liquid vanish, as well as the triple point where the gas, liquid, and crystal are in equilibrium.