Письма в ЖЭТФ, том 107, вып. 9, с. 574 – 577

Кристаллизация “больцмановской” системы квантовых твердых сфер

С. М. Стишов[1)]

Институт физики высоких давлений РАН, 108840 Троицк, Москва

Поступила в редакцию 26 января 2018 г.

После переработки 29 марта 2018 г.

Рассматривается вопрос о кристаллизации квантовой системы твердых сфер в случае, когда эффектами Бозе и Ферми статистиками можно пренебречь. Как оказалось, квантовая линия равновесия кристалл–жидкость практически полностью совпадает с классической за исключением области очень низких температур. Этот нетривиальный вывод ставит под вопрос эффективность квантовых флуктуаций при плавлении вещества.

DOI: 10.7868/S0370274X18090060

При достаточно высоких температурах, или в системах с сильным отталкивательным взаимодействием, когда обмен частиц практически невозможен эффектами Бозе и Ферми статистиками можно пренебречь. Тем не менее, система может быть все еще квантово-механической. Дело в том, что в системах подобного рода эффекты квантовой статистики затухают экспоненциально с повышением температуры, в то время как “дифракционные эффекты”, связанные с волновой природой частиц, исчезают по обратному степенному закону при $T \to \infty$. Так, в квантовой системе твердых сфер существует значительная область температур, где эффекты квантовой статистики играют лишь незначительную роль [1]. В начале несколько слов о кристаллизации классической системы твердых сфер [2]. Классическая система твердых сфер является простейшей нетривиальной системой с взаимодействием вида рис. 1:

$$\begin{aligned}\Phi(r) &= 0,\ r > \sigma,\\ \Phi(r) &= \infty,\ r < \sigma.\end{aligned} \tag{1}$$

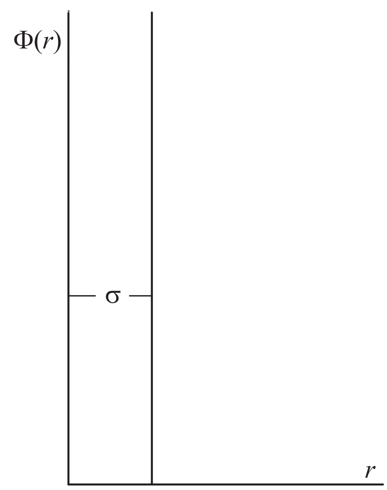

Рис. 1. Потенциал твердых сфер

Модель твердых сфер широко использовалась при описании сильно взаимодействующих систем. Вспомним теорию критических явлений Ван дер Ваальса, в которой межчастичное отталкивательное взаимодействие описывается потенциалом твердых сфер. Впоследствии много усилий было затрачено на построение теории твердых сфер и теории жидкостей, использующих модель твердых сфер в качестве нулевого приближения в рамках теории возмущений. Однако прорыв произошел в результате развития численных методов (Монте-Карло и Молекулярной динамики), реализуемых с помощью мощных вычислительных машин. В 1957 г. в одном и том же выпуске журнала опубликованы результаты двух компьютерных экспериментов [3, 4], подтверждающие идеи о существовании фазового перехода в классической системе твердых сфер. В дальнейшем с помощью квантового метода Монте-Карло фазовый переход был обнаружен и в квантовой системе твердых сфер [5]. Как оказалось, система твердых сфер может кристаллизоваться и плавиться. Наблюдения за координатами частиц не оставляли сомнения в том, что обнаруженный фазовый переход представляет собой плавление – кристаллизацию. В свете анализа Ландау [6] этот переход должен быть фазовым переходом первого рода, хотя в мировой литературе иногда предполагалось, что ввиду отсутствия энергии взаимодействия упомянутый переход явля-

[1)]e-mail: sergei@hppi.troitsk.ru

ется фазовым переходом второго рода [7]. Заметим, что система твердых частиц не стабильна при $P = 0$, поскольку в отсутствии притягивающего взаимодействия она удерживается от разлета при $T > 0$ только внешним давлением. Свободная энергия классической системы твердых частиц не содержит вклада от потенциальной энергии и имеет вид

$$F = E - TS = \frac{3}{2}kT - TS. \tag{2}$$

Откуда следует, что теплоемкость классической системы твердых частиц равна $C_v/kN = 3/2$, как и в случае идеального газа, и не зависит от температуры и плотности. Фазовые превращения в этих системах происходят вследствие конкуренции энтропийных вкладов, поскольку величина энергии не зависит от агрегатного состояния вещества. Далее, следуя [2], покажем, что одного факта существования фазового перехода в системе твердых частиц достаточно, чтобы получить важную информацию о его свойствах. Из (2) для давления P следует,

$$P = T(\partial S/\partial V)_T. \tag{3}$$

Далее, используя соотношение Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$, получим,

$$(\partial P/\partial T)_V = P/T,$$

или

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \quad (\text{при } V = \text{const}). \tag{4}$$

Интегрируя, заключаем $LnP = LnT + C$, или, поскольку константа C может зависеть только от удельного объема или плотности системы, окончательно

$$P/kT = \Gamma(\rho). \tag{5}$$

Предположим, что в системе твердых частиц происходит фазовый переход первого рода (что имеет место в действительности). Тогда из условия равенства химических потенциалов при фазовом переходе имеем $P\Delta V = T\Delta S$, откуда с помощью уравнения Клаузиуса–Клайперона $dP/dT = \Delta S/\Delta V$ получим уравнение линии фазового перехода,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P}{T},$$

или

$$P = cT. \tag{6}$$

Константа c в данном уравнении имеет размерность плотности. В этой связи разумно переписать это уравнение в виде:

$$P = \frac{c'}{\sigma^3}, \tag{7}$$

где σ – диаметр твердой сферы. Численный коэффициент c' был получен в компьютерных экспериментах [8], что позволяет переписать соотношение (7):

$$P = 11.7kT/\sigma^3. \tag{8}$$

Вид полученного уравнения означает, что в системе твердых частиц кривые фазового равновесия представляют собой прямые линии, исходящие из начала координат $T = 0, P = 0$. Сравнение (5) и (6) показывает, что при фазовых переходах в системах твердых частиц объемы сосуществующих фаз V_s и V_L, скачок объема ΔV и скачок энтропии ΔS являются константами. В квантовом случае при $T = 0$, $F = E_z$, где E_z – нулевая энергия. Соответственно в этом случае фазовый переход (плавление–кристаллизация) происходит в результате конкуренции нулевых энергий. Таким образом, кристаллизация – плавление в классическом случае оказывается чисто энтропийным эффектом ($\Delta E = 0, \Delta S \neq 0$), в то время как в предельном квантовом случае этот переход является чисто энергетическим ($\Delta S = 0, \Delta E \neq 0$). Заметим, что эффективный диаметр квантовой твердой сферы в квантовом случае определяется сечением рассеяния πS^2, при этом эффективный диаметр превышает его классическое значение благодаря дифракционным эффектам [5]. Любопытно, что плотности сосуществующих фаз в точке плавления практически равны в классическом и квантовом случаях при $T = 0$, если манипулировать с эффективным диаметром твердых сфер [5]. Модель твердых сфер использовалась в работах [1, 10, 9] при анализе плавления гелия. В случае малых квантовых эффектов логично обратиться к теории возмущений. Стандартный подход, основанный на разложении Вигнера–Кирквуда [11] по степеням $\hbar^2$ здесь не работает, поскольку включает производные потенциала по координатам частиц. Вместо этого Янковичи [12] и впоследствие Гибсон [13] предложили разложение по степеням тепловой длины волны Де Бройля:

$$\lambda_T = \frac{h}{(2\pi mT)^{1/2}}. \tag{9}$$

В рамках этого подхода было показано, что в системе твердых сфер квантовые эффекты в первом приближении приводят к увеличению эффективного диаметра частиц на величину порядка λ_T, что естественно, поскольку квантовые частицы стараются держаться подальше друг от друга в соответствие с принципом неопределенности. Таким образом, согласно [12] в первом приближении для учета квантовых эффектов диаметр твердой сферы σ следует заменить на $\sigma + \lambda/2\sqrt{2}$. Подставив это значение в (8), получим

$$P = 11.7kT/(\sigma + \lambda/2\sqrt{2})^3, \qquad (10)$$

или

$$P = 11.7kT/\sigma^3(1 + 3\lambda/\sigma 2\sqrt{2}). \qquad (11)$$

Соотношения (10) и (11) означают, что квантовые эффекты в первом приближении не смещают линию плавления–кристаллизации системы твердых сфер из начала координат $T = 0$, $P = 0$. Таким образом, эта поправка не учитывает эффектов, связанных со стремлением скачка энтропии плавления ΔS к нулю при $T \to 0$ в соответствие с теоремой Нернста, в то время как скачок объема всегда остается конечным [1, 14]. В этом случае фазовый переход кристаллизация–плавления при нулевой температуре должен происходить при конечном давлении. Посмотрим, что дают в этом отношении квантовые расчеты методом Монте-Карло [1, 14]. На рис. 2 приведены соответствующие данные. Расчеты проведены в рамках больцмановской статистики, используя следующие численные значения для диаметра частицы $\sigma = 2.2$ Å и ее массы $m = 4$, что близко соответствует атому гелия. Как видно из рис. 2, две системы данных хорошо согласуются между собой и могут быть представлены прямой линией, проходящей через начало координат. В этом случае также не наблюдается эффектов, связанных с вырождением скачка энтропии. По-видимому, тепловая длина

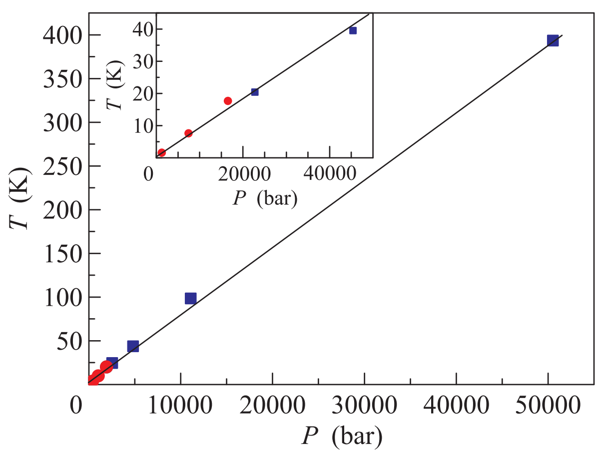

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость температуры плавления больцмановской системы квантовых твердых сфер от температуры по данным [1] (кружки) и [14] (квадраты). На вставке изображена низкотемпературная часть диаграммы. Результаты [1, 14] приведены автором к абсолютным значениям

волны $\lambda_T \approx 2\sigma$ при $T = 4$ K, наинизшей температуре Монте-Карло моделирования, все еще недостаточна велика (см. рис. 3), чтобы сделать различные

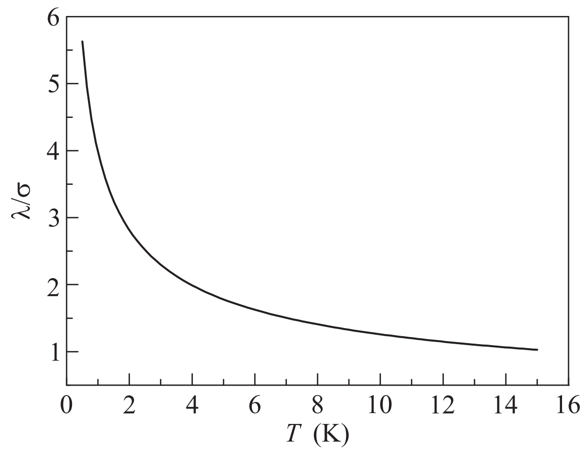

Рис. 3. Зависимость тепловой длины волны де Бройля, отнесенной к диаметру твердой сферы, от температуры

жидкостные конфигурации неразличимыми. Здесь тут же возникает нелегкий вопрос, как согласовать квантовую линию равновесия с классической линией, проходящей через начало координат. Эти линии не могут расходиться, поскольку в этом случае классическая асимптотика при $T \to \infty$ будет недостижима. Если бы эти линии расходились вблизи $T = 0$, они должны бы были затем слиться при больших температурах в классическом пределе, т.е. квантовая линия не была бы прямой. Никаких признаков этого не видно на рис. 2, даже для T около 400 K.

Другими словами следует считать, что в пренебрежении квантовой статистикой квантово-волновые эффекты дают практически одинаковый вклад в термодинамику жидкой и кристаллической фаз системы твердых сфер, что собственно и определяет совпадение классической и квантовой линий равновесия кристалл–жидкость при $T > 4$ K. Совершенно другая ситуация возникает при учете сил притяжения. В этом случае притягивающее взаимодействие на фоне квантового расширения системы определяет преимущество неупорядоченной (жидкой) фазы при низких давлениях. Именно такая ситуация имеет место при плавлении ^{3}He и ^{4}He [9]. В этой связи приведем цитату из статьи С. Домба и Дж. Дагдейла [15]: “при нагревании гелия при постоянном молярном объеме 14 см^3 от абсолютного нуля мы нашли, что 127 кал нулевой энергии не способны расплавить твердый гелий, в то время как дополнительные 3.18 кал тепловой энергии вызывают плавление.” С другой стороны, так называемое “холодное” плавление кулоновского вещества, предсказанное в [16], если и имеет место, то его механизм связан с относительно низким значением кинетической (нулевой) энергии жидкости, благодаря свободе, приобретаемой точечными частицами при переходе в жидкое состояние при сжатии вещества, как это было впервые показано Вигнером [17]. Последнее и было продемонстрировано в работе [18] для случая квантовой системы точечных зарядов на однородном фоне (квантовой однокомпонентной плазмы). Таким образом, проявление квантовых эффектов в описанных случаях имеет принципиально различный характер. В конденсированной "больцмановской" системе твердых сфер квантовые явления, непосредственно определяемые принципом неопределенности, приводят к общему повышению энергии системы и ее объема, благодаря сильной локализации частиц. В случае простых кулоновских систем квантовые эффекты действуют избирательно, создавая при определенных условиях преимущество жидкой фазе вещества, частицам которой становится доступным весь объем системы. В любом случае так называемые квантовые фазовые переходы, происходящие при $T = 0$, по-видимому, не следует называть квантовыми в случае, если квантовые флуктуации не являются фактором, определяющим фазовый переход.

В итоге подчеркнем, что анализ имеющихся данных приводит к нетривиальному заключению о практической нулефикации квантового вклада в координаты линии равновесия кристалл–жидкость больцмановской системы квантовых твердых сфер. Последнее означает, что квантово-волновые эффекты дают практически одинаковый вклад в термодинамику жидкой и кристаллической фаз системы твердых сфер. По-видимому, это заключение может быть справедливо и в случае более реалистической системы частиц с короткодействующим взаимодействием (см. по этому поводу также [9]).

Работа выполнена при поддержке РФФИ # 18-02-00183-а, РНФ # 17-12-01050 и Программы президиума РАН "Физика конденсированных сред и материалы нового поколения".

1. K. J. Runge and G. V. Chester, Phys. Rev. B **38**, 135 (1988).
2. С. М. Стишов, УФН **114**, 3 (1974).
3. W. W. Wood and J. D. Jacobson, J. Chem. Phys. **27**, 1207 (1957).
4. B. J. Alder and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957).
5. J.-P. Hansen, D. Levesque, and D. Schiff, Phys. Rev. A **3**, 776 (1971).
6. Л. Ландау, ЖЭТФ **7**, 19 (1937).
7. Т. Хилл, *Статистическая механика*, ИИЛ (1960).
8. W. G. Hoover, S. G. Gray, and K. W. Jonson, J. Chem. Phys. **55**, 1128 (1971).
9. F. London, *Superfluids*, v. II, Chapman and Hall, Limited (1954).
10. M. H. Kalos, D. Levesque, and L. Verlet, Phys. Rev. A **9**, 2178 (1974).
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифщиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Физматлит, М. (1995).
12. B. Jancovici, Phys. Rev. **178**, 295 (1969).
13. W. G. Gibson, Molec. Phys. **30**, 13 (1975).
14. L. M. Sesé, J. Chem. Phys. **139**, 044502 (2013).
15. C. Domb and J. C. Dugdale, In *Progress in Low Temperature Physics*, v. II, p. 338, North-Holland, Amsterdam (1957).
16. Д. А. Киржниц, ЖЭТФ **38**, 503 (1960).
17. E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
18. M. D. Jones and D. M. Ceperley, Phys. Rev. Lett. **76**, 4572 (1996).