

О возможности двух фазовых переходов в жидком гелии

Ю.М. Полуэктов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: yuripoluektov@kipt.kharkov.ua*

А.С. Рыбалко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

Статья поступила в редакцию 19 марта 2013 г.

Предложено объяснение природы максимумов диэлектрической проницаемости и плотности, которые наблюдаются в жидком гелии несколько выше температуры сверхтекучего перехода. Показано, что существование максимумов может быть обусловлено фазовым переходом, в результате которого гелий приобретает спонтанную поляризацию. Возможность такого перехода в жидкости связана с тем, что при поляризации атома его энергетические уровни понижаются и вследствие этого поляризация оказывается энергетически выгодной, особенно для легких атомов. Наряду с этим возникновение дипольного момента у атома приводит к появлению дополнительного электрического поля и, следовательно, к возрастанию энергии. В результате возможность спонтанной поляризации системы атомов определяется конкуренцией указанных факторов. Таким образом, согласно развиваемым представлениям, при понижении температуры в жидком гелии вначале происходит фазовый переход в поляризованную нормальную фазу, а затем уже из состояния с ненулевой поляризацией осуществляется сверхтекучий переход. Переход нормальной жидкости в поляризованную фазу описан в рамках феноменологической теории фазовых переходов. Показано, что переход может быть как первого, так и второго рода.

Запропоновано пояснення природи максимумів діелектричної проникності та щільності, які спостерігаються в рідкому гелії трохи вище температури надплинного переходу. Показано, що існування максимумів може бути обумовлено фазовим переходом, в результаті якого гелій набуває спонтанну поляризацію. Можливість такого переходу в рідині пов'язана з тим, що при поляризації атома його енергетичні рівні знижуються і внаслідок цього поляризація виявляється енергетично вигідною, особливо для легких атомів. Поряд з цим виникнення дипольного моменту у атома призводить до появи додаткового електричного поля і, отже, до зростання енергії. В результаті можливість спонтанної поляризації системи атомів визначається конкуренцією зазначених факторів. Таким чином, згідно розвинутих уявлень, при зниженні температури в рідкому гелії спочатку відбувається фазовий перехід у поляризовану нормальну фазу, а потім вже з стану з ненульовою поляризацією здійснюється надплинний перехід. Перехід нормальної рідини в поляризовану фазу описано в рамках феноменологічної теорії фазових переходів. Показано, що перехід може бути як першого, так і другого роду.

PACS: 31.15.ap Поляризуемость и другие атомные и молекулярные свойства;
67.25.-k ^4He ;
64.70.-p Специфические фазовые переходы;
77.22.-d Диэлектрические свойства твердых тел и жидкостей.

Ключевые слова: дипольный момент, диэлектрическая проницаемость, фазовый переход, поляризуемость.

1. Введение

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости жидкого гелия при давлении насыщенных паров измерена с относительной точностью 10^{-7} – 10^{-10} в работах [1–11]. Обнаружено, что она достигает максимального значения при температуре на 0,006–0,007 К выше температуры перехода в сверхтекучую фазу. Если предполагать, как обычно, что для жидкого гелия справедлива формула Клаузиуса–Моссотти, устанавливающая связь между диэлектрической проницаемостью, поляризуемостью атома и плотностью жидкости [12], то по данным о диэлектрической проницаемости гелия также с высокой точностью может быть рассчитана и плотность. Согласно таким расчетам, плотность в точке максимума диэлектрической проницаемости достигает максимального значения. Это подтверждается и прямыми дилатометрическими измерениями плотности, не зависящими от измерений диэлектрической проницаемости [13]. Таким образом, можно считать твердо установленным, что жидкий гелий имеет две характерные температуры: температуру перехода из нормального в сверхтекучее состояние и температуру, в которой его плотность и диэлектрическая проницаемость достигают максимума (см. рис. 1). Несовпадение этих двух температур, скорее всего, не случайно.

В данной работе предложено объяснение этому, давно замеченному факту. Наличие максимума при температуре, не совпадающей с λ -точкой, трактуется как указание на существование особого фазового перехода при температуре, близкой к температуре сверхтекучего перехода, но несколько превышающей ее. Этот переход мы связываем со спонтанной поляризацией жидкости, т.е. возникновением у взаимодействующих атомов гелия собственного дипольного момента.

В последнее время повышенное внимание к электрическим свойствам гелия инициировано серией экспериментальных работ [14–20], в которых наблюдалась неожиданно высокая электрическая активность

сверхтекучего гелия, проявляемая при действии на систему сил неэлектрического происхождения. В работе [14] сообщено, что распространение второго звука сопровождается колебаниями разности потенциалов на пробных электродах. В дальнейшем отмечено, что поляризация в гелии может возникать и в отсутствие колебаний температуры при наличии незатухающих потоков [15,16]. Интересным результатом явилась фиксация поглощения электромагнитного излучения на частоте, отвечающей энергии ротона, причем линия поглощения оказалась аномально узкой [17–19]. В постоянном электрическом поле эта линия расщепляется на две линии, расстояние между которыми при достаточно слабом поле увеличивается пропорционально величине поля, аналогично тому, как это происходит в линейном эффекте Штарка [20]. Расщепление линии поглощения связывалось авторами работы [20] с существованием в жидком гелии дипольного момента, однако причина возможного существования дипольного момента в жидком гелии остается неясной.

Поскольку изолированный атом гелия в основном состоянии не имеет собственного дипольного момента, то, казалось бы, дипольный момент у него может возникать только под действием внешнего электрического поля. В силу этого эффект взаимодействия атома гелия с электрическим полем должен быть квадратичным по полю. Между тем анализ экспериментов [14–20] указывает скорее на то, что во взаимодействии жидкого гелия с электрическим полем проявляется и линейный по электрическому полю член, как будто атом гелия в среде обладает собственным дипольным моментом. Попытки объяснить упомянутые эксперименты предприняты в значительном количестве теоретических работ [21–30].

В настоящей статье на основе феноменологической теории фазовых переходов показано, что возникновение спонтанной поляризации в жидкости действительно должно приводить к появлению максимумов на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и плотности в точке перехода. Физической причиной появления спонтанной поляризации может служить то, что при поляризации атома энергетические уровни электронов понижаются, так что переход атома в поляризованное состояние энергетически выгоден. Однако наряду с этим возникновение дипольного момента приводит к появлению дополнительного электрического поля и, следовательно, к увеличению энергии. Таким образом, возможность спонтанной поляризации среды определяется конкуренцией отмеченных двух факторов. Представляется вероятным, что существование максимумов на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и плотности [1–11,13] и проявление электрической активности в сверхтекучем гелии [14–20] имеют общую природу, и эти явления связаны с возникновением спонтанной поляризации в

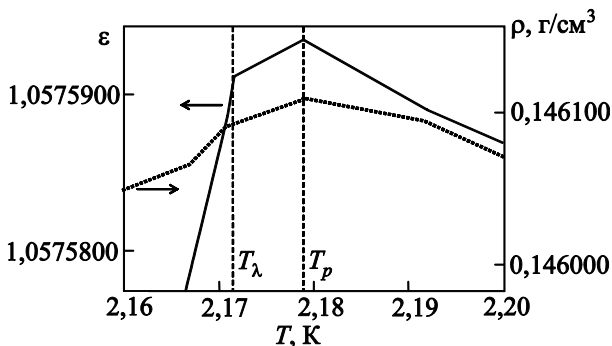


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и плотности вблизи температуры сверхтекучего перехода $T_\lambda = 2,1720$ К (по данным [2,11]). В точке максимума $\epsilon(T_p) = 1,0575945$, $\rho(T_p) = 0,146108$ г/см³, $T_p = 2,1785$ К.

жидком гелии в результате фазового перехода при температуре, несколько превышающей температуру сверхтекучего перехода. Показано, что такой переход может быть как переходом второго рода, так и слабым переходом первого рода.

2. Атом гелия в электрическом поле

Пренебрегая межэлектронным взаимодействием, координатную волновую функцию основного состояния гелия (парагелий) можно записать в виде произведения одночастичных волновых функций:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2), \quad (1)$$

где

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0} \right) \quad (2)$$

— волновая функция электрона в основном состоянии в кулоновском поле ядра с зарядом Z , $a_0 = \hbar^2/me^2 \approx 0,53 \cdot 10^{-8}$ см — боровский радиус, e, m — заряд и масса электрона. Функция (2) нормирована условием $\int d\mathbf{r} \psi_0^2(\mathbf{r}) = 1$. Отметим, что ближайшее возбужденное состояние атома гелия выше по энергии на величину порядка $20 \text{ эВ} \approx 10^5 \text{ К}$, так что в экспериментах, проводимых при температурах порядка 1 К и в электромагнитных полях с частотами, много меньшими $4,8 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$, возбужденными состояниями атома гелия можно пренебречь.

Функцию (1) можно приближенно использовать и при наличии межэлектронного взаимодействия, если рассматривать Z как вариационный параметр [31]. Ниже будем применять функцию (1) в качестве волновой функции электронов в основном состоянии атома гелия, полагая, что $Z \neq 2$, а $Z = Z_* = 27/16$ [31]. Более точный учет взаимодействия между электронами качественно не повлияет на дальнейшие выводы. В используемом приближении энергия атома гелия равна

$$\varepsilon = -Z^2 \varepsilon_0, \quad (3)$$

где $\varepsilon_0 = e^2/a_0 \approx 27,2 \text{ эВ}$ — атомная единица энергии.

Рассмотрим теперь атом гелия в электрическом поле напряженностью E . Волновую функцию основного состояния атома гелия приближенно можно записать в виде произведения (1), но в этом случае одноэлектронные волновые функции будут удовлетворять уравнению Шредингера

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{e^2 Z}{r} + eEr \cos \theta + \varepsilon_e \right] \psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (4)$$

где θ — угол между направлением электрического поля и радиус-вектором электрона, ε_e — энергия элек-

трона в электрическом поле. В качестве волновой функции электрона в кулоновском поле и однородном внешнем электрическом поле в простейшем случае можно выбрать функцию [32]

$$\psi(\mathbf{r}) = C \psi_0(\mathbf{r}) + B\psi_1(\mathbf{r}, \theta), \quad (5)$$

где $\psi_0(\mathbf{r})$ определяется формулой (2), а

$$\psi_1(r, \theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z^3}{a_0^3} \right)^{5/2} r \cos \theta \exp\left(-\frac{Zr}{a_0} \right), \quad (6)$$

B — вариационный параметр, $C = (1 + B^2)^{-1}$ — нормировочная постоянная. В предположении, что внешнее поле $E \ll E_0$, где $E_0 = |e|/a_0^2 = 5 \cdot 10^9 \text{ В/см}$ — характерная атомарная напряженность поля, равная полю, создаваемому протоном на расстоянии боровского радиуса, параметр $B \ll 1$. Функции (5) и (6), как и $\psi_0(\mathbf{r})$, нормированы на единицу.

Вычислив энергию электрона с волновой функцией (5) и минимизировав ее по параметру B , находим $B = -ea_0 E/Z\varepsilon$. В итоге получаем, что энергия электронов в атоме гелия, находящегося в электрическом поле, имеет вид

$$\varepsilon_E = \varepsilon + \frac{a_0^2 e^2 E^2}{Z^2 \varepsilon}. \quad (7)$$

Таким образом, в электрическом поле энергия атома гелия понижается на величину

$$\Delta \varepsilon = -\frac{4\varepsilon_0}{Z^4} \left(\frac{E}{E_0} \right)^2. \quad (8)$$

Соотношение (8) важно для понимания электрических эффектов в жидком гелии. Отметим, что величина напряженности поля, при которой энергия атома гелия понижается на один Кельвин (характерная температура, при которой проводятся эксперименты с жидким гелием), близка к 10^6 В/см . Результат, аналогичный (8), может быть получен и во втором порядке теории возмущений по электрическому полю. Как известно [31], поправка второго порядка к энергии всегда отрицательна, так что утверждение о понижении энергии электронов атома во внешнем электрическом поле относится не только к атому гелия, но носит общий характер. Примечательно, однако, что относительное понижение энергии атома в электрическом поле

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{4}{Z^6} \left(\frac{E}{E_0} \right)^2 \quad (9)$$

сильно зависит от его порядкового номера, и, следовательно, относительное понижение энергии атома гелия больше, чем у всех других атомов, кроме водорода.

При поляризации атом гелия приобретает дипольный момент, который в состоянии с волновой функцией (5) выражается формулой

$$d = \frac{8a_0^3}{Z^4} E. \quad (10)$$

Дипольный момент создает в окружающем пространстве электрическое поле, энергия которого $W = d^2/3R^3$, где R — «размер» диполя. Энергия поля точечного диполя, как и энергия поля точечного заряда, равна бесконечности. Поэтому мы вынуждены для получения конечного результата вводить размер диполя. В качестве такого размера естественно выбрать величину, близкую к величине борковского радиуса $R = \xi a_0$, где ξ — численный коэффициент, близкий к единице. В результате энергия поля диполя принимает вид

$$W = \frac{64\varepsilon_0}{3\xi^3 Z^8} \left(\frac{E}{E_0} \right)^2. \quad (11)$$

Эта энергия, с точностью до численного множителя, по модулю совпадает с энергией (8). При $Z = Z_* = 27/16$ отношение этих энергий равно $W/|\Delta\varepsilon| \approx 1,3/\xi^3$. Поскольку в атоме гелия в основном состоянии среднее расстояние электрона от ядра меньше борковского радиуса, то следует считать, что $\xi \leq 1$, так что $W/|\Delta\varepsilon| > 1$. Таким образом, хотя энергия электронов в атоме гелия в результате поляризации и понижается, но при этом атом создает электрическое поле, энергия которого превосходит выигрыш в энергии за счет смещения уровней. Поэтому, естественно, изолированный атом самопроизвольно поляризоваться не может.

3. Химический потенциал жидкости в электрическом поле

Ситуация существенно изменяется в системе большого числа взаимодействующих атомов гелия. В этом случае существует возможность того, что понижение энергии в результате поляризации атомов окажется по величине больше энергии электрического поля, создаваемого этими атомами в результате поляризации. Это означает появление спонтанной поляризации в системе взаимодействующих атомов гелия. Разумеется, расчет такого эффекта на микроскопическом уровне чрезвычайно труден.

Этот эффект может быть описан в рамках феноменологической теории фазовых переходов, аналогичной теории Гинзбурга для сегнетоэлектриков [33,34]. Отметим, однако, что в отличие от перехода в твердых телах, где происходит упорядочение существующих диполей, в данном случае дипольный момент в атомах возникает в результате фазового перехода. Выберем в качестве независимых термодинамических переменных температуру T , давление p и напряженность электрического поля. В этих

переменных система будет характеризоваться химическим потенциалом $\mu = \mu(T, p, \mathbf{E})$, или термодинамическим потенциалом, приходящимся на одну частицу [35]. Дифференциал химического потенциала может быть записан в виде [34,35]

$$d\mu = -sdT + \nu dp - \nu \frac{\mathbf{D}}{4\pi} d\mathbf{E}, \quad (12)$$

где $\nu = V/N$ — объем, $s = S/N$ — энтропия, приходящаяся на одну частицу, \mathbf{D} — электрическая индукция. Рассматривая нормальную жидкость, предположим вначале, что жидкий гелий состоит из жестких нейтральных атомов, которые не могут поляризоваться под действием электрического поля. Тогда химический потенциал такой системы запишем в виде [34,35]

$$\mu(T, p, \mathbf{E}) = \mu_0(T, p) - \nu_0 \frac{E^2}{8\pi}, \quad (13)$$

где $\mu_0(T, p)$ — химический потенциал в отсутствие поля, $\nu_0(T, p) = \partial\mu_0/\partial p$ — объем, приходящийся на одну частицу в отсутствие поля. Из (12), (13) очевидно, что в таком приближении $\mathbf{D} = \mathbf{E}$. Если теперь предположить, что атомы системы могут поляризоваться (под действием внешнего поля или спонтанно), то система должна характеризоваться дополнительной переменной (параметром порядка), обусловленной возникновением дипольного момента (полярного вектора). Таким образом, будем считать, что многочастичная система характеризуется, кроме поля, еще одной векторной величиной $\boldsymbol{\eta}$, которая, как увидим, связана с вектором поляризации системы, так что теперь $\mu = \mu(T, p, \mathbf{E}, \boldsymbol{\eta})$. Если не учитывать нелинейные по полю эффекты, то химический потенциал должен содержать члены не выше квадратичных по полю. При разложении μ по степеням параметра $\boldsymbol{\eta}$ учтем, в соответствии с теорией фазовых переходов Ландау, члены по степеням параметра порядка до шестой включительно. В итоге получаем химический потенциал нормальной жидкости в виде

$$\mu(T, p, \mathbf{E}, \boldsymbol{\eta}) = \mu_0(T, p) - \nu_0 \frac{E^2}{8\pi} + \nu_0 \left(\frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\delta}{6} \eta^6 - \gamma \boldsymbol{\eta} \mathbf{E} \right). \quad (14)$$

Выражение (14) содержит четыре вещественных феноменологических коэффициента $\alpha, \beta, \delta, \gamma$. Коэффициент γ может быть выбран произвольного знака. Если $\beta > 0$, то в (14) член η^6 можно не учитывать, положив $\delta = 0$, поскольку он имеет более высокий порядок малости. Если же β отрицателен, то для обеспечения устойчивости системы следует учесть следующий член разложения, полагая $\delta > 0$. Рассмотрим отдельно обе возможности.

3. Система с параметрами $\beta > 0$ и $\delta = 0$

Рассмотрим вначале случай, когда $\beta > 0$ и $\delta = 0$. В соответствии с теорией фазовых переходов предположим, что при некоторой температуре T_c коэффициент α меняет знак, так что $\alpha(T) = \alpha_0(T - T_c)$, а $\alpha_0 = \alpha_0(p)$ — положительный коэффициент. Потенциал (14) является потенциалом с неполным термодинамическим равновесием, поскольку предполагается, что здесь температура и давление имеют равновесные значения, а равновесное значение параметра порядка η должно определяться из дополнительного условия

$$(\partial\mu/\partial\eta)_{T,p,E} = 0. \quad (15)$$

Полагая $\eta = \eta\mathbf{n}$, где \mathbf{n} — единичный вектор, направленный вдоль поля ($\mathbf{E} = E\mathbf{n}$), находим из условия (15) уравнение для определения равновесного значения параметра порядка

$$(\alpha + \beta\eta^2)\eta = \gamma E. \quad (16)$$

При условии $T > T_c$ и, следовательно, $\alpha > 0$, с учетом линейных по полю членов, имеем $\eta = (\gamma/\alpha)E$. В отсутствие внешнего поля при $T > T_c$ равновесное значение параметра порядка равно нулю. Подставляя $\eta = (\gamma/\alpha)E$ в (14), находим выражение для равновесного значения химического потенциала

$$\mu(T, p, \mathbf{E}) = \mu_0(T, p) - \nu_0 \frac{\varepsilon_+ E^2}{8\pi}, \quad (17)$$

где диэлектрическая проницаемость выше точки перехода имеет вид

$$\varepsilon_+ = 1 + \frac{4\pi\gamma^2}{\alpha} = 1 + \frac{4\pi\gamma^2}{\alpha_0(T - T_c)}. \quad (18)$$

Таким образом, вблизи критической температуры T_c диэлектрическая проницаемость стремится к бесконечности обратно пропорционально температуре. В рассмотренной температурной области атомы не имеют собственного дипольного момента и поляризуются только под действием электрического поля. Обычно предполагается, что в жидком гелии реализуется именно такая возможность. Заметим, что применимость используемого приближения среднего поля нарушается при достаточной близости к критической области, в которой определяющую роль начинают играть флуктуации [36].

Рассмотрим теперь область температур $T < T_c$, в которой $\alpha < 0$. При этом в нулевом электрическом поле уравнение (16) имеет решения $\eta = 0$ и $\eta = \pm\eta_0$, где $\eta_0 = \sqrt{-\alpha/\beta}$. Минимуму химического потенциала отвечают решения с $\eta \neq 0$. Здесь ситуация такая же, как в теории сегнетоэлектриков ниже точки фазового перехода [33,34]. Наличие двух решений с разными знаками указывает на возможность существования доменов, отличающихся знаком поляризации. Поэтому в электрическом поле $\eta = \eta_0 + \Delta\eta$, где при учете только

линейных эффектов $\Delta\eta = -\gamma E/2\alpha$. Подставляя полученное решение в (14), получаем выражение для равновесного значения химического потенциала

$$\mu(T, p, \mathbf{E}) = \mu_0(T, p) - \nu_0 \left(\frac{\alpha^2}{4\beta} + \frac{\varepsilon_- E^2}{8\pi} + \frac{\mathbf{D}_0 \mathbf{E}}{4\pi} \right), \quad (19)$$

диэлектрическая проницаемость ниже точки перехода определяется формулой

$$\varepsilon_- = 1 - \frac{2\pi\gamma^2}{\alpha} = 1 - \frac{2\pi\gamma^2}{\alpha_0(T - T_c)}, \quad (20)$$

а $\mathbf{D}_0 = D_0\mathbf{n}$, где

$$D_0 = 4\pi\gamma\sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} = 4\pi\gamma\sqrt{-\frac{\alpha_0(T - T_c)}{\beta}}. \quad (21)$$

Таким образом, величина индукции ниже точки перехода

$$D = D_0 + \varepsilon_- E \quad (22)$$

имеет постоянную составляющую, не зависящую от внешнего поля D_0 и, следовательно, спонтанную поляризацию

$$P_0 = \frac{D_0}{4\pi} = \gamma\sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} = \gamma\sqrt{-\frac{\alpha_0(T - T_c)}{\beta}}. \quad (23)$$

Квадрат вектора спонтанной поляризации линейно зависит от температуры. Поведение диэлектрической проницаемости вблизи температуры перехода показано на рис. 2(a).

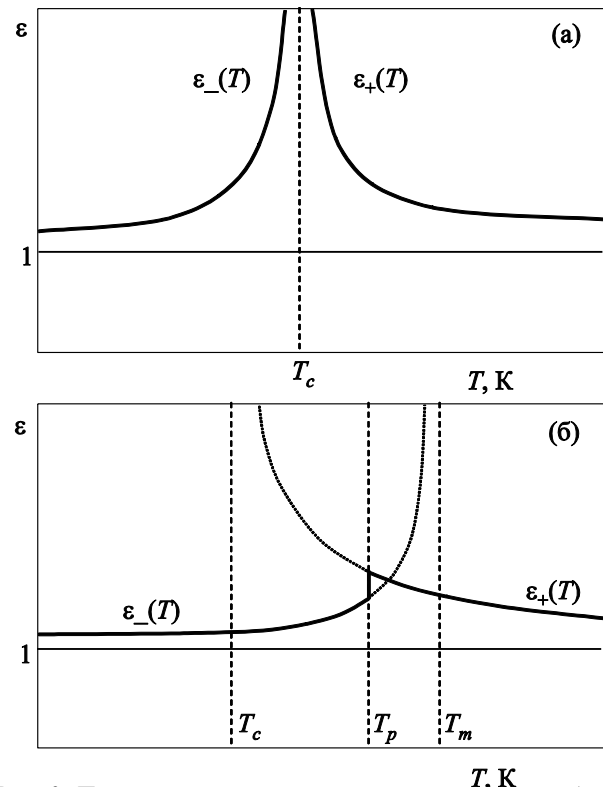


Рис. 2. Поведение диэлектрической проницаемости вблизи температуры перехода в полярную фазу: $\beta > 0$, $\delta = 0$ (а), $\beta = -|\beta| < 0$, $\delta > 0$ (б).

Обратная величина поляризуемости $\kappa = (\epsilon - 1)/4\pi$, согласно (18), (20), как выше, так и ниже температуры перехода, оказывается пропорциональна температуре:

$$\frac{1}{\kappa_+} = \frac{\alpha_0}{\gamma^2} (T - T_c), \quad T > T_c$$

$$\frac{1}{\kappa_-} = -\frac{2\alpha_0}{\gamma^2} (T - T_c), \quad T < T_c. \quad (24)$$

Как и в случае сегнетоэлектриков [37], наклон прямой выше точки перехода оказывается в два раза круче, чем ее наклон ниже T_c . Рассматриваемый переход является переходом второго рода, а скачок теплоемкости в точке перехода определяется формулой

$$\frac{\Delta c_p}{T_c} = \frac{\alpha_0^2}{2\rho\beta}. \quad (25)$$

Формулы (23)–(25) дают возможность установить связь скачка теплоемкости с производными от квадрата вектора поляризации и обратной поляризуемости:

$$\frac{dP_0^2}{dT} = -\frac{2\rho}{\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{\kappa_+}\right)} \frac{\Delta c_p}{T_c}. \quad (26)$$

Таким образом, в данном варианте теории диэлектрическая проницаемость должна стремиться к бесконечности (рис. 2(a)) или, при учете флуктуаций, резко возрастать в точке перехода в поляризованную фазу, что в жидком гелии не наблюдается.

4. Система с параметрами $\beta < 0$ и $\delta > 0$

Рассмотрим вторую возможность, положив $\beta = -|\beta| < 0$ и $\delta > 0$. В этом случае уравнение для определения равновесного значения параметра порядка имеет вид

$$(\alpha + \beta\eta^2 + \delta\eta^4)\eta = \gamma E. \quad (27)$$

В отсутствие электрического поля при условии $T > T_m$, где

$$T_m = T_c + \frac{\beta^2}{4\alpha_0\delta}, \quad (28)$$

имеется одно решение уравнения (27): $\eta = 0$, отвечающее неполяризованной фазе. В интервале температур $T_c < T < T_m$ имеются три решения уравнения (27). Кроме $\eta = 0$, существуют также решения

$$\eta_+^2 = \eta_*^2(1 + \tau), \quad \eta_-^2 = \eta_*^2(1 - \tau), \quad (29)$$

где введены обозначения

$$\eta_*^2 = \frac{|\beta|}{2\delta}, \quad \tau = \sqrt{\frac{T_m - T}{T_m - T_c}}. \quad (30)$$

Безразмерный параметр τ определен в области температур $0 < T < T_m$ и изменяется в пределах $0 < \tau < \tau_m$,

где $\tau_m = \sqrt{T_m/(T_m - T_c)}$. Зависимость квадрата параметра порядка от температуры представлена на рис. 3. Из нескольких решений, возможных в данной области термодинамических параметров, устойчивым является то, которому соответствует наименьшее значение химического потенциала. Сравнение химических потенциалов для решений (29) показывает, что меньшему значению химического потенциала отвечает решение η_+ . Поэтому для нахождения абсолютно устойчивого решения следует сравнивать химические потенциалы, отвечающие решениям $\eta = 0$ и η_+ . Анализ показывает, что при температуре T_m неполярная фаза все еще остается стабильной и только при понижении температуры в точке T_p потенциалы неполярной и полярной фаз сравниваются. При T_p происходит переход в полярную фазу, и при более низких температурах она остается устойчивой. Из условия равенства химических потенциалов полярной и неполярной фаз находим уравнение $2\tau_p^3 + 3\tau_p^2 - 1 = 0$, где $\tau_p = \sqrt{(T_p - T_c)/(T_m - T_c)}$. Это уравнение имеет единственное положительное решение $\tau_p = 1/2$, так что температура перехода в полярную фазу определяется формулой

$$T_p = T_m - \frac{1}{4}(T_m - T_c). \quad (31)$$

При $T > T_p$ в линейном по электрическому полю приближении решение уравнения (27) имеет вид

$$\eta = \frac{\gamma}{\alpha} E. \quad (32)$$

С учетом этого решения из вида химического потенциала (14) находим выражение для диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_+ = 1 + \frac{4\pi\gamma^2}{\alpha_0(T - T_c)}, \quad (33)$$

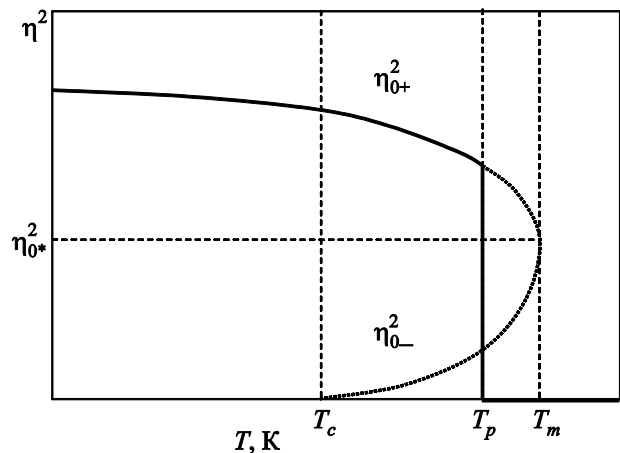


Рис. 3. Температурная зависимость параметра порядка в случае $\beta = -|\beta| < 0$, $\delta > 0$.

которое, естественно, совпадает с (18). Диэлектрическая проницаемость (33) возрастает при понижении температуры и при $T = T_p$ достигает значения

$$\epsilon_+(T_p) = 1 + \frac{4\pi\gamma^2}{\alpha_0(T_p - T_c)} = 1 + \frac{64\pi}{3} \frac{\gamma^2\delta}{\beta^2}. \quad (34)$$

В поляризованной фазе при $T < T_p$ в линейном по полю приближении уравнение (27) имеет решение $\eta = \eta_0 + \Delta\eta$, где обозначено $\eta_0 = \eta_+$ — решение в отсутствие поля (29), а поправка, зависящая линейно от поля, имеет вид

$$\Delta\eta = \frac{\gamma}{2|\beta|\eta_0^2\tau} E. \quad (35)$$

Подстановка этого решения в выражение для химического потенциала (14) позволяет найти вектор электрической индукции $\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 + \epsilon_- \mathbf{E}$, где величина не зависящей от поля составляющей определяется формулой $D_0 = 4\pi\eta_0$, а диэлектрическая проницаемость

$$\epsilon_- = 1 + \frac{4\pi\gamma^2\delta}{\beta^2(1+\tau)\tau}. \quad (36)$$

При температуре перехода T_p диэлектрическая проницаемость (36) определяется выражением

$$\epsilon_-(T_p) = 1 + \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^2\delta}{\beta^2}. \quad (37)$$

Таким образом, в точке перехода ϵ не стремится к бесконечности, как в рассмотренном выше случае $\beta > 0$, $\delta = 0$, а, как показано на рис. 2(б), претерпевает скачок

$$\Delta\epsilon = \epsilon_+(T_p) - \epsilon_-(T_p) = 16\pi \frac{\gamma^2\delta}{\beta^2}. \quad (38)$$

По-видимому, этот случай ближе к ситуации в жидком гелии, поскольку резкий рост диэлектрической проницаемости не наблюдается. Квадрат вектора поляризации при $T < T_p$ определяется формулой

$$P_0^2 = \frac{\gamma^2|\beta|}{2\delta}(1+\tau). \quad (39)$$

Спонтанная поляризация появляется при температуре T_p скачком, величина которого P_{0*} определяется соотношением

$$P_{0*}^2 = \frac{3\gamma^2|\beta|}{4\delta}. \quad (40)$$

При условиях $T < T_p$, $\beta > 0$, $\delta = 0$ уравнение для равновесного химического потенциала в отсутствие электрического поля имеет следующий вид:

$$\mu(p, T) = \mu_0(p, T) + \nu_0(p, T) \frac{|\beta|^3}{48\delta^2} (1+\tau)^2 (1-2\tau), \quad (41)$$

где $\mu_0(T, p)$ — химический потенциал в неполярной фазе. Из выражения (41) следует, что данный переход является фазовым переходом первого рода, при котором энтропия претерпевает скачок:

$$\Delta s = s - s_0 = -\nu_0 \frac{3\alpha_0|\beta|}{8\delta}, \quad (42)$$

где s, s_0 — энтропия на одну частицу в полярной и неполярной фазах соответственно. При переходе в упорядоченную фазу выделяется скрытая теплота на одну частицу

$$q = T_p \nu_0 \frac{3\alpha_0|\beta|}{8\delta}. \quad (43)$$

Происходит также скачок теплоемкости:

$$\Delta c_p = c_p - c_{p0} = T_p \nu_0 \frac{\alpha_0^2}{|\beta|} - T_p \frac{\partial \nu_0}{\partial T} \frac{3\alpha_0|\beta|}{4\delta}, \quad (44)$$

где c_p, c_{p0} — изобарическая теплоемкость на одну частицу в полярной и неполярной фазах соответственно.

Если предположить, что в гелии реализуется рассмотренная ситуация, то в силу малости наблюдаемых поляризационных эффектов, а также влияния флуктуаций скачки физических величин в точке перехода и скрытая теплота должны быть малы и, вероятно, очень трудны для наблюдения.

5. Плотность вблизи температуры перехода

Наряду с особенностью в поведении теплоемкости существует особенность и в поведении плотности или удельного объема (рис. 1). Выше температуры, при которой величина диэлектрической проницаемости гелия достигает максимума, температурная зависимость плотности гелия имеет обычный вид: плотность убывает при увеличении температуры. Ниже этой температуры зависимость обратная — плотность уменьшается при уменьшении температуры. Наряду с максимумом на температурной зависимости диэлектрической проницаемости это также указывает на качественную перестройку внутреннего состояния жидкости, т.е. на возможность фазового перехода.

Пренебрегая зависимостью параметров α_0, β, δ от давления, из (12), (41) получаем следующее выражение для удельного объема в полярной фазе:

$$\nu = \nu_0 + \frac{\partial \nu_0}{\partial p} \frac{|\beta|^3}{48\delta^2} (1+\tau)^2 (1-2\tau). \quad (45)$$

Таким образом, удельный объем и плотность в точке перехода не претерпевают скачок. Производная от удельного объема в (45) может быть выражена через скорость звука c :

$$\frac{\partial \nu_0}{\partial p} = -\frac{M}{\rho_0^2 c^2},$$

где ρ_0 — плотность жидкости, M — масса атома гелия. Производная от удельного объема по температуре претерпевает скачок при температуре фазового перехода T_p . В пренебрежении зависимостью производной $\partial v_0 / \partial p$ от температуры этот скачок равен

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \equiv \left(\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{\partial v_0}{\partial T} \right)_{T_p} = \frac{3}{32} \frac{\partial v_0}{\partial p} \frac{1}{(T_m - T_c)} \frac{|\beta|^3}{\delta^2}. \quad (46)$$

Формулы (38), (40) и (46) позволяют связать квадрат спонтанной поляризации с наблюдаемыми величинами — скачками диэлектрической проницаемости и температурной производной от удельного объема

$$P_{0*}^2 = -\frac{1}{2\pi} \frac{\Delta \varepsilon \rho_0^2 c^2}{M} (T_m - T_c) \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (47)$$

Для оценки величины поляризации возьмем $\rho_0 = 0,1 \text{ г/см}^3$, $c = 10^4 \text{ см/с}$. Поскольку вблизи температуры перехода при изменении температуры на несколько тысячных Кельвина диэлектрическая проницаемость изменяется в пятом–шестом знаках, примем $\Delta \varepsilon < 10^{-5}$. Разность температур $\Delta T = T_m - T_c$ в (47) неизвестна. Предположим, что она имеет тот же порядок, что и разность между температурой максимума плотности и λ -точкой $\Delta T = 10^{-3} \text{ К}$. На основании экспериментальных данных работы [11] величину скачка производной примем равной $\Delta(\partial v / \partial T) \approx -0,4 N_A^{-1} \text{ см}^3 / \text{К}$, (N_A — число Авогадро). При таких предположениях в единицах СГС получаем $P_{0*} = 10^{-2} \text{ г}^{1/2} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-1/2}$. Разделив эту величину на число атомов в единице объема $n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$, получим оценку величины дипольного момента, приходящегося на один атом $d = 10^{-24} \text{ г}^{1/2} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{5/2}$. Характерная величина дипольного момента полярных молекул $d_M = 10^{-18} \text{ г}^{1/2} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{5/2}$, так что возможная величина спонтанного момента атома гелия на пять–шесть порядков меньше дипольного момента молекул. Эта оценка близка к величинам, полученным ранее из совершенно иных соображений, основанных, в частности, на наблюдаемом в [19] штарковском расщеплении, а также вычисленной одним из авторов по данным поляризации сверхтекучего гелия в волне второго звука.

6. Заключение

В работе предложено объяснение известному факту, что температура, при которой достигается максимум диэлектрической проницаемости и одновременно плотности жидкого гелия, на несколько тысячных долей Кельвина выше температуры сверхтекучего перехода. В рамках феноменологической теории фазовых переходов показано, что если при понижении температуры жидкость переходит из неполярной в полярную фазу со спонтанной поляризацией, то в точке перехода ее диэлектрическая проницаемость и плотность должны иметь максимум, как это и наблюдается в жидком

гелии. Возможность спонтанной поляризации в изотропной жидкости качественно можно объяснить тем, что величина энергии электронного уровня атома при его поляризации понижается, и в многочастичной системе такое понижение энергии может оказаться больше, чем увеличение энергии, возникающей за счет электрического поля поляризации. При некоторых предположениях дана оценка величины дипольного момента атома в жидком гелии, которая оказалась на пять–шесть порядков меньше характерного дипольного момента полярной молекулы. Эта величина близка к оценкам величины дипольного момента, полученным ранее другими способами.

Рассмотренный в статье эффект и эффекты электрической активности в сверхтекучем гелии, о которых сообщалось в работах [14–20], могут иметь единую природу и быть связаны с возникновением в конденсированной фазе у атома гелия собственного дипольного момента.

Таким образом, представляется весьма вероятным, что в жидком гелии существует два фазовых перехода. При понижении температуры вначале происходит фазовый переход из нормальной фазы в нормальную фазу со спонтанно поляризованными атомами, сопровождающийся спонтанным нарушением вращательной симметрии в координатном пространстве. Затем уже из такого состояния осуществляется сверхтекучий переход. Представляет интерес теоретическое изучение (например, в подходе Гинзбурга–Питаевского–Собянина [38,39]) перехода в сверхтекучую фазу из состояния нормальной поляризованной жидкости. Этот вопрос предполагается рассмотреть в отдельной работе.

1. M.H. Edwards, *Can. J. Phys.* **34**, 898 (1956); *ibid.* **36**, 884 (1958).
2. C.E. Chase, E. Maxwell, and W.E. Millett, *Physica* **27**, 1129 (1961).
3. E.C. Kerr and R.D. Taylor, *Ann. Phys. (N.Y.)* **20**, 450 (1962).
4. В.П. Пешков, А.П. Боровиков, *ЖЭТФ* **50**, 844 (1966).
5. R.F. Harris-Lowe and K.A. Smees, *Phys. Rev. A* **2**, 158 (1970).
6. E.C. Kerr and R.H. Sherman, *J. Low Temp. Phys.* **3**, 451 (1970).
7. C.T. Van Degrift and J.R. Pellam, *Proc. 13th Int. Conf. Low Temp. Phys.*, Boulder, 1972, Plenum Press, New York (1974), Vol. 1, p. 343.
8. H.A. Kierstead, *J. Low Temp. Phys.* **23**, 791 (1976).
9. J.E. Berthold, H.N. Hanson, H.J. Maris, and G.M. Seidel, *Phys. Rev. B* **14**, 1902 (1976).
10. M. Chan, M. Ryschkewitsch, and H. Meyer, *J. Low Temp. Phys.* **26**, 211 (1977).
11. В.И. Панов, В.А. Хвостиков, *ЖЭТФ* **83**, 183 (1982).
12. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Мир, Москва (1979).

13. E.C. Kerr and R.D. Taylor, *Ann. Phys.* (N.Y.) **26**, 292 (1964).
14. А.С. Рыбалко, *ФНТ* **30**, 1321 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 994 (2004)].
15. А.С. Рыбалко, С.П. Рубец, *ФНТ* **31**, 820 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 623 (2005)].
16. A. Rybalko, S. Rubets, E. Rudavskii, V. Tikhiy, S. Tarapov, R. Golovashchenko, and V. Derkach, *Phys. Rev. B* **76**, 140503 (2007).
17. А.С. Рыбалко, С.П. Рубец, Э.Я. Рудавский, В.И. Тихий, Р.В. Головащенко, В.Н. Деркач, С.И. Тарапов, *ФНТ* **34**, 326 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 254 (2008)].
18. А.С. Рыбалко, С.П. Рубец, Э.Я. Рудавский, В.И. Тихий, Р.В. Головащенко, В.Н. Деркач, С.И. Тарапов, *ФНТ* **34**, 631 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 497 (2008)].
19. А.С. Рыбалко, С.П. Рубец, Э.Я. Рудавский, В.И. Тихий, Ю.М. Полуэктов, С.И. Тарапов, Р.В. Головащенко, В.Н. Деркач, О.В. Усатенко, *ФНТ* **35**, 1073 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 837 (2009)].
20. A.S. Rybalko, S.P. Rubets, E.Ya. Rudavskii, V.A. Tikhiy, R. Golovashchenko, and V.N. Derkach, *arXiv: 0807.4810v1*.
21. А.М. Косевич, *ФНТ* **31**, 1100 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 639 (2005)].
22. В.Д. Ходусов, *Вестник ХНУ, серия: физическая* **642**, 79 (2004); *там же* **721**, 31 (2006).
23. L.A. Melnikovsky, *J. Low Temp. Phys.* **148**, 559 (2007).
24. В.Д. Нацик, *ФНТ* **33**, 1319 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 999 (2007)]; *ФНТ* **34**, 625 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 493 (2008)].
25. Е.Д. Гутлянский, *ФНТ* **35**, 956 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 748 (2009)].
26. С.И. Шевченко, А.С. Рукин, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 46 (2009); *ФНТ* **36**, 186 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 146 (2010)].
27. Э.А. Пашицкий, А.А. Гурин, *ЖЭТФ* **138**, 1103 (2010).
28. V.P. Mineev, *J. Low Temp. Phys.* **162**, 686 (2011).
29. M.D. Tomchenko, *Phys. Rev. B* **83**, 094512 (2011).
30. Ю.М. Полуэктов, *ФНТ* **37**, 1239 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 986 (2011)].
31. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1974).
32. В.М. Галицкий, Б.М. Карнаков, В.И. Коган, *Задачи по квантовой механике*, Наука, Москва (1981).
33. В.Л. Гинзбург, *ЖЭТФ* **15**, 739 (1945).
34. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
35. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976), Часть 1.
36. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
37. Б.М. Вул, *УФН* **93**, 541 (1967).
38. В.Л. Гинзбург, Л.П. Пятаевский, *ЖЭТФ* **34**, 1240 (1958).
39. В.Л. Гинзбург, А.А. Собянин, *УФН* **120**, 153 (1976), *там же* **154**, 545 (1988).

On possibility of two phase transitions in liquid helium

Yu.M. Poluektov and A.S. Rybalko

An explanation for the nature of dielectric permittivity and density maxima, observed in liquid helium above the temperature of superfluid transition, is proposed. It is shown, that their existence is probably due to a phase transition, which results in a spontaneous polarization. The possibility of this transition in the liquid is related to the fact that polarization lowers energy levels of an atom, thus the polarization appears energy-optimal, especially for light atoms. At the same time the appearance of an electric dipole moment gives in rise to an additional electric field and, therefore, increases the energy. Consequently, the possibility of spontaneous polarization of atomic system is determined by the competition of the given factors. Thus, according to the notions developed, as the temperature decreased there occurs liquid helium in the transition to a polarized normal phase, and only then there occurs a superfluids transition from nonzero polarisation state. The transition of normal liquid to a polarized phase is described in terms of the phenomenological theory of phase transitions. It is shown, that the transition can be either of the first or the second order.

PACS: *31.15.ap* Polarizabilities and other atomic and molecular properties;
67.25.-k ^4He ;
64.70.-p Specific phase transitions;
77.22.-d Dielectric properties of solids and liquids.

Keywords: dipole moment, dielectric permittivity, phase transition, polarizability.