

Обнаружение флуктуационных эффектов вблизи температуры фазового расслоения концентрированных твердых растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$

Т.Н. Анцыгина, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, С.П. Рубец,
Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, К.А. Чишко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: rudavskii@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 22 апреля 2005 г.

С помощью прецизионной барометрии обнаружено необычное поведение давления твердых растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ с концентрацией около 30% ${}^3\text{He}$: в области предрасслоения давление возрастает с понижением температуры задолго до начала фазового перехода. Установлено, что такая аномалия связана с корреляционными эффектами в примесонной подсистеме, обусловливающими крупномасштабные флуктуации концентрации примесей, причем флуктуационный вклад в давление намного превышает фонный вклад. Получено количественное согласие между экспериментальными данными и предложенной теорией и показано, что наблюдаемый температурный ход давления в области предрасслоения и в метастабильной области может быть объяснен лишь при корректном учете дальнедействующего характера межпримесного взаимодействия.

За допомогою прецизійної барометрії виявлено незвичайну поведінку тиску твердих розчинів ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ з концентрацією біля 30% ${}^3\text{He}$: у області передрозшарування тиск зростає при зменшенні температури задовго до початку фазового переходу. Встановлено, що така аномалія пов'язана з кореляційними ефектами у примісонній підсистемі, яка обумовлює великомасштабні флуктуації концентрації домішок, причому флуктуаційний внесок у тиск набагато перевищує фонний внесок. Одержано кількісну узгодженість між експериментальними даними і запропонованою теорією і показано, що температурна залежність тиску, яка спостерігається в області передрозшарування та у метастабільній області, може бути пояснена лише при коректному урахуванні дальнодіючого характеру міждомішкової взаємодії.

PACS: 67.80.–s, 67.80.Gp

1. Введение

Исследованию термодинамических и кинетических свойств распадающихся твердых растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ [1–12]. Основное внимание в них уделялось изучению деталей процесса фазового расслоения, эволюции гетерофазной структуры, а также аномалий термодинамических величин вблизи температуры фазового расслоения T_s . В настоящее время можно считать надежно установленным тот факт, что при $T < T_s$ термодинамика твердых растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ адекватно

описывается приближением самосогласованного поля (ССП) [13], которое применительно к твердым смесям принято называть моделью регулярных растворов [14]. Так, в рамках этого подхода было получено хорошее согласие теории с экспериментальными данными о скачках теплоемкости [1] и давления [2,3] при фазовом расслоении, описана фазовая диаграмма твердых растворов изотопов гелия [4], а также получены надежные сведения о кинетике расслоения.

Что же касается однофазной области в непосредственной близости к температуре расслоения, то она оставалась малоизученной. Было известно, что

экспериментально наблюдаемые здесь температурные зависимости теплоемкости [1] существенно отличаются от предсказаний теории регулярных растворов. В работах [10,11] обращено внимание на принципиальную роль флуктуационных эффектов в примесной подсистеме твердых растворов $^3\text{He}-^4\text{He}$ и с этих позиций объяснено поведение их теплоемкости вблизи температуры расслоения. В указанных работах построена последовательная термодинамическая теория распадающихся смесей изотопов гелия, которая позволяет с единой точки зрения описать свойства системы во всей области температур и концентраций.

Сравнительно недавно появились измерительные технологии, позволяющие с высокой точностью регистрировать малые изменения давления ($\leq 10^{-3}$ бар) на фоне значительного по величине начального давления ($P_i \simeq 35-38$ бар), необходимого для кристаллизации твердого раствора $^3\text{He}-^4\text{He}$ [7]. Эксперименты с использованием прецизионной барометрии, выполненные в настоящей работе, показывают, что в достаточно широком интервале температур в области предрасслоения, а также в метастабильной области наблюдается нетривиальная температурная зависимость давления, которая не может быть объяснена в рамках модели регулярного раствора. По нашему мнению, причиной указанного поведения давления в однородных растворах изотопов гелия является вклад флуктуаций, нарастающий по мере приближения к температуре расслоения смеси T_s .

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование зависимостей $P(T)$ в области предрасслоения твердых растворов изотопов гелия и теоретическая интерпретация наблюдаемых эффектов на основе последовательной термодинамической теории.

2. Особенности экспериментальной методики

Исследование распадающихся концентрированных твердых растворов $^3\text{He}-^4\text{He}$ проведено по методике, которую применяли ранее для изучения слабых растворов ^3He в ^4He [7] и слабых растворов ^4He в ^3He [9]. Использован метод прецизионного измерения давления при постоянном объеме образца в окрестности фазового перехода (как при $T > T_s$ в однородном растворе, так и при $T < T_s$ в двухфазной области). Исследуемые образцы приготавливали из газовой смеси чистых изотопов гелия, содержащей приблизительно 30% ^3He , а кристалл выращивали методом блокировки капилляра. Образцы находились в металлической ячейке и представляли собой диски диаметром 9 мм и высотой 1,5 мм. Ячейка находилась в постоянном тепловом контакте с камерой растворения, а ее температуру контролировали кри-

сталлизационным термометром на основе кривой плавления ^3He и термометром сопротивления.

Полученные образцы твердого раствора отжигали при температуре порядка 0,9 температуры плавления в течение суток, а затем для повышения качества кристалла и получения воспроизводимых результатов подвергали специальному термоциклированию между двухфазной областью и однородным раствором с почти полным завершением процессов расслоения и гомогенизации внутри каждого цикла. В эксперименте измеряли временные зависимости изменения давления P в процессе охлаждения твердого раствора от начальной температуры $T_i \simeq 440$ мК до различных конечных температур $T_f < T_s$, которые поддерживали постоянными в течение дальнейших измерений.

На рис. 1 показаны типичная термограмма и характер изменения давления в процессе термоциклирования. Скорость охлаждения образца определялась скоростью охлаждения рефрижератора растворения и составляла ~ 3 мК/мин. Как видно на рис. 1, б, с ростом номера цикла давление в однородном растворе несколько уменьшается по сравнению с исходным, что, по-видимому, свидетельствует об улучшении качества кристаллов за счет отжига дефектов и залечивания пор. Начиная с четвертого цикла давление в образце оставалось практически

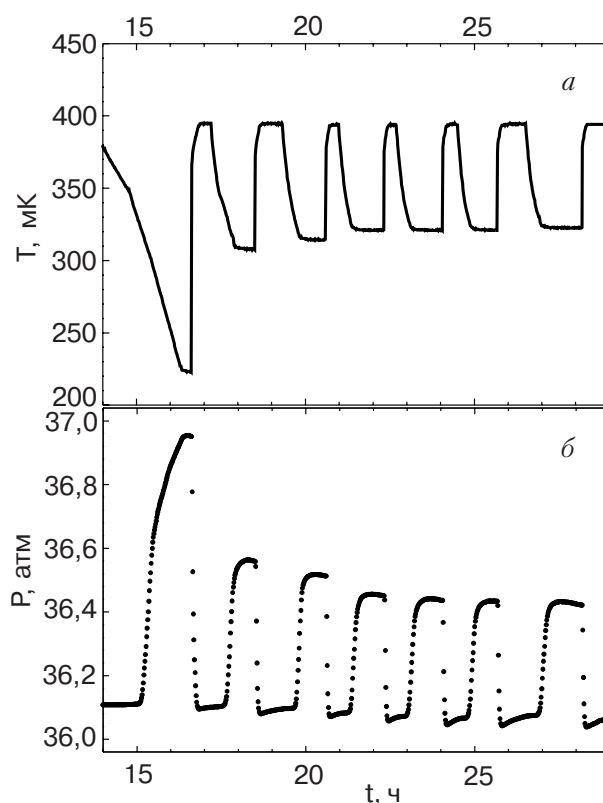


Рис. 1. Временные зависимости изменения температуры (а) и давления (б) в процессе термоциклирования образца с исходной концентрацией $x_0 = 29,6\%$ ^3He .

неизменным при последующих теплосменах. Аналогичные эффекты также наблюдали ранее при термодинамическом разбавлении твердых растворов изотопов гелия [7].

Таблица 1. Исходные характеристики исследованных образцов

Образец	$x_0, \% \text{ } ^3\text{He}$	$V, \text{ см}^3/\text{моль}$	$T_s, \text{ мК}$
А	29,6	21,22	358
В	32,3	21,84	374

Таблица 2. Параметры, иллюстрирующие ход проведения экспериментов

№ эксперим.	$P_i, \text{ бар}$	$T_i, \text{ мК}$	$T_f, \text{ мК}$
Образец А			
1	36,0998	384	346
2	36,1003	443	343
3	36,0954	437	344
4	36,1806	444	346
5	36,0982	442	344
6	36,0915	442	338
7	36,0907	442	337
8	36,0920	444	335
9	36,0898	444	333
10	36,4953	442	316
11	36,0940	443	348
12	36,1060	444	347
Образец В			
13	30,0222	442	382
14	30,0264	444	358
15	30,0164	442	442

В настоящей работе проведено пятнадцать экспериментов с двумя образцами. Характеристики образцов и процессов приведены в таблицах 1 и 2 (P_i — давление в однородном растворе при температуре T_i , V — молярный объем раствора, а x_0 — исходная концентрация ^3He в растворе). Кроме указанных в табл. 2 экспериментов по охлаждению

исследуемых растворов от начальной температуры T_i в однородной области до конечной температуры T_f в области расслоения, были выполнены также несколько экспериментов со ступенчатым охлаждением, при котором температуру в промежутке между T_i и T_f изменяли малыми ступенями величиной 8–10 мК.

3. Определение концентрации твердого раствора *in situ*

При работе с твердыми растворами ^3He – ^4He особое внимание уделяли корректному определению исходной концентрации изотопов в смеси, поскольку вследствие эффектов изотопного фракционирования при создании повышенного давления с помощью адсорбентов и в процессе роста кристалла концентрации компонентов в твердом образце могут заметно отличаться от их концентраций в исходной газовой смеси. Таким образом, наличие дополнительных независимых способов оценки концентрации компонентов в растворе является чрезвычайно важным.

Ранее для слабых растворов ^3He в ^4He и слабых растворов ^4He в ^3He исходную концентрацию x_0 в кристалле уточняли непосредственно в ходе эксперимента по данным об изменении давления при фазовом расслоении. При этом использовали то обстоятельство, что твердые смеси ^3He – ^4He достаточно хорошо описываются теорией регулярных растворов [4], согласно которой для бинарного раствора с концентрацией x_0 одного из компонентов добавка Φ^E к термодинамическому потенциалу Гиббса, обусловленная энергией смешения, имеет вид

$$\Phi^E = Ax_0(1 - x_0), \quad (1)$$

где $A = 2T_c$, а T_c — критическая температура, которая является функцией только давления в системе (здесь и ниже полагаем постоянную Больцмана k_B равной единице, т.е. все величины размерности энергии измеряются в кельвинах). Для зависимости параметра A от давления авторами работы [4] найдено следующее эмпирическое соотношение:

$$A = 0,76 - 4,38 \cdot 10^{-3}(P - 35,1), \quad (2)$$

где давление P выражено в барах. При изотермическом образовании однородного раствора изменение объема V^E системы по сравнению с объемом чистых компонентов («избыточный» объем) равно

$$V^E(x_0) = \left(\frac{\partial \Phi^E}{\partial P} \right)_T = x_0(1 - x_0) \frac{\partial A}{\partial P}. \quad (3)$$

Поскольку $\partial T_c / \partial P < 0$, избыточный объем $V^E(x_0) < 0$. Ниже температуры расслоения

$$V^E(x) = x(1-x) \frac{\partial A}{\partial P} > V^E(x_0), \quad (4)$$

так как $x = x(T) < x_0$ есть концентрация «разбавленной» фазы (локальная концентрация примеси) в растворе, и очевидно, что $|V^E(x)| < |V^E(x_0)|$. Таким образом, при охлаждении ниже температуры расслоения T_s раствор должен был бы увеличиваться в объеме на

$$\Delta V = [x(1-x) - x_0(1-x_0)] \frac{\partial A}{\partial P} > 0. \quad (5)$$

Однако вследствие того, что в наших экспериментах расслоение происходит при постоянном полном объеме V системы, давление в ней возрастает на величину

$$\Delta P = \frac{\Delta V}{\beta_T V}, \quad (6)$$

где β_T — изотермическая сжимаемость

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Для распавшегося раствора, состоящего из концентрированной и разбавленной фаз, в знаменателе (6) необходимо использовать усредненную величину, которую можно представить в виде

$$\frac{1}{\beta_T V} = \frac{k}{\beta_c V_c} + \frac{(1-k)}{\beta_d V_d}. \quad (7)$$

Здесь

$$k = \frac{x_0 - x}{1 - 2x}$$

представляет собой долю концентрированной фазы в распавшемся растворе, $V_{d(c)}$ и $\beta_{d(c)}$ соответственно молярный объем и сжимаемость разбавленной (концентрированной) фазы распавшегося раствора ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$. Учитывая симметричность диаграммы расслоения для концентрированных растворов, запишем

$$V_{d(c)} = V_{3(4)}x + V_{4(3)}(1-x) + V^E(x), \quad (8)$$

$$\beta_{d(c)} = \beta_{3(4)}x + \beta_{4(3)}(1-x) - \alpha x(1-x), \quad (9)$$

$V_{3(4)}$ и $\beta_{3(4)}$ — молярный объем и сжимаемость чистого ${}^3\text{He}$ (${}^4\text{He}$). Слагаемое, пропорциональное α , введено для учета неаддитивности сжимаемости, отмеченной в [12]. Подставляя (7) в (6), окончательно получаем

$$\Delta P = \Delta V \left(\frac{k}{\beta_c V_c} + \frac{1-k}{\beta_d V_d} \right). \quad (10)$$

На рис. 2 представлена зависимость $x(1-x)$ от ΔP , построенная по экспериментальным данным для образца В. Для слабых растворов, когда сжимаемость можно считать приблизительно постоянной, данная зависимость была линейной [12] и позволила найти исходную концентрацию и сжимаемость. В рассматриваемом случае эта зависимость явно нелинейна, тем не менее ее можно экстраполировать к значению $\Delta P = 0$ и таким образом оценить x_0 . Однако если воспользоваться соотношением (10) и произвести обработку экспериментальных данных методом наименьших квадратов, то можно получить более точное значение для x_0 , а также найти величину α . В результате такой обработки имеем $x_0 = (29,6 \pm 0,4)\%$ для образца А и $x_0 = (32,3 \pm 0,5)\%$ для образца В, среднее значение $\alpha = (8,1 \pm 10^{-3})$. Отметим, что если величину $\partial A / \partial P$ рассматривать как дополнительный подгоночный параметр, то ее среднее значение в пределах погрешности оказывается равным $-0,364 \text{ см}^3/\text{моль}$, что совпадает со значением, найденным в [4] при обработке большого числа экспериментальных данных.

4. Аномалия давления в окрестности T_s

Временные зависимости температуры $T(t)$ и давления $P(t)$ в концентрированном твердом растворе ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ при охлаждении его от температуры $T_i > T_s$ до некоторой температуры $T_f < T_s$, полученные в наших экспериментах, представлены на рис. 3. Если считать, что в однородном растворе давление обусловлено наличием фононов, то при понижении температуры оно должно снижаться ($\propto T^4$) по сравнению с начальным давлением P_i по мере

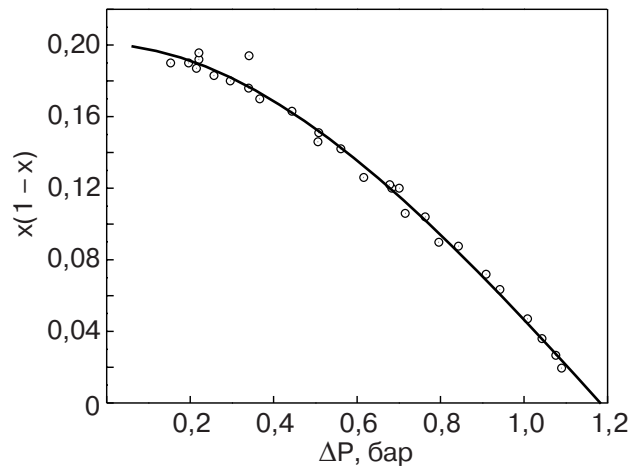


Рис. 2. Графическое представление методики определения исходной концентрации раствора (см. текст).

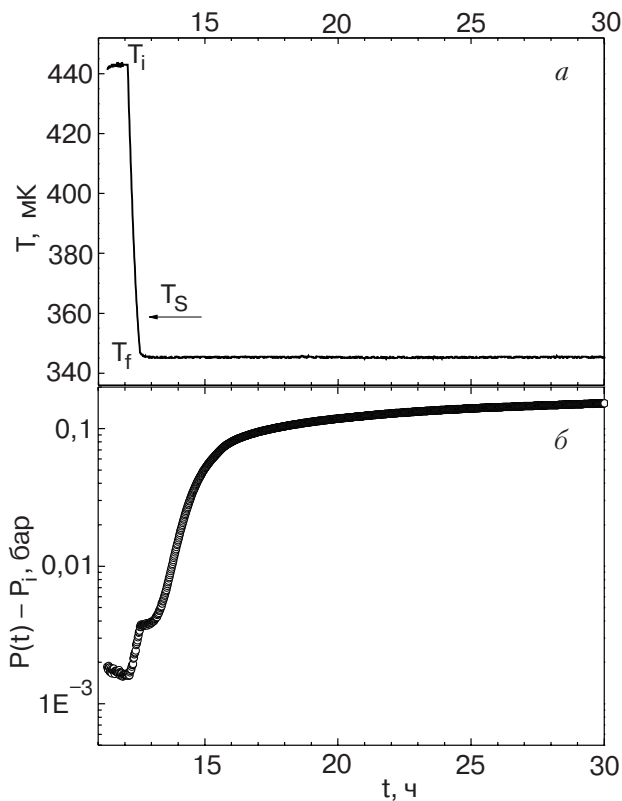


Рис. 3. Типичная термограмма охлаждения образца с $x_0 = 29,6\% {}^3\text{He}$, $V = 21,22 \text{ см}^3/\text{моль}$ в область фазового расслоения (а) и соответствующее изменение давления (б).

приближения к температуре T_s , где начинается скачкообразный рост, связанный с расслоением [3]. Как видно на рис. 3,б, в нашем случае поведение давления оказывается иным: его рост по мере приближения к температуре расслоения начинается задолго до T_s (на рис. 3 температура T_s показана стрелкой), а зависимость $P(t) - P_i$ оказывается немонотонной в окрестности температуры расслоения. И хотя рост давления в области предрасслоения составляет менее 1% от полного скачка давления при фазовом переходе (расслоении), этот эффект четко выявляется экспериментально и хорошо воспроизводится. Именно такое поведение мы называем аномальным и в настоящей работе обсуждаем механизм его появления.

Для сравнения на рис. 4 приведены зависимости $P(t) - P_i$ в слабых растворах ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ (рис. 4,а) и ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ (рис. 4,б) [7,9]. В обоих случаях в пределах экспериментальной погрешности отмеченное выше аномальное поведение давления, наблюдаемое при расслоении концентрированных растворов (рис. 3,б), отсутствует. Как было установлено в [1,2], для слабых растворов изменение давления со временем при расслоении аппроксимируется зависимостью

$$P(t) = P_f - (P_f - P_i) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (11)$$

где τ – постоянная времени фазового расслоения. Соотношение (11) хорошо описывает экспериментальные данные с того момента, когда размер включений новой фазы можно считать практически не зависящим от времени.

Обычно постоянная времени τ , характеризующая релаксацию давления при фазовом расслоении, составляет десятки минут, а иногда и часов в зависимости от степени пересыщения (переохлаждения) [7–9]. Совсем иной характер носит кинетика изменения давления в области предрасслоения, что проиллюстрировано на рис. 5, где в крупном масштабе показано изменение давления при ступенчатом понижении температуры. Из графиков видно, что давление практически сразу же следует за изменением температуры.

Температурная зависимость давления в области предрасслоения (рис. 6) свидетельствует, что с понижением температуры рост давления однородного раствора, находящегося при постоянном объеме, начинается задолго до температуры расслоения и продолжается при заходе в метастабильную область $T < T_s$. Это означает, что в указанной области температур работает механизм, отличный от фоновый. Имея в виду соображения, высказанные в работах [10,11], не-

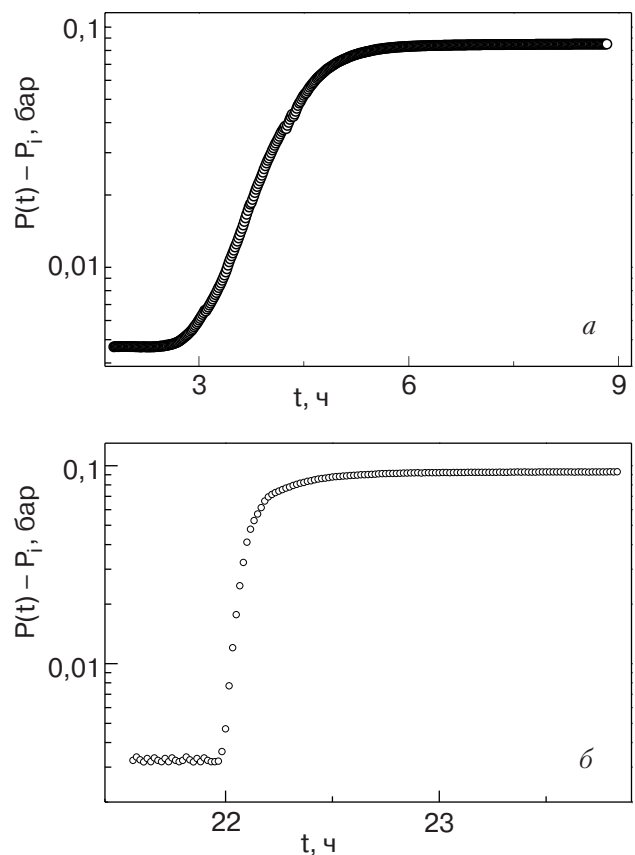


Рис. 4. Типичные изменения давления при фазовом расслоении слабых твердых растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$: раствор ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ ($x_0 \approx 2\% {}^3\text{He}$) (а), раствор ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ ($x_0 \approx 2\% {}^4\text{He}$) (б).

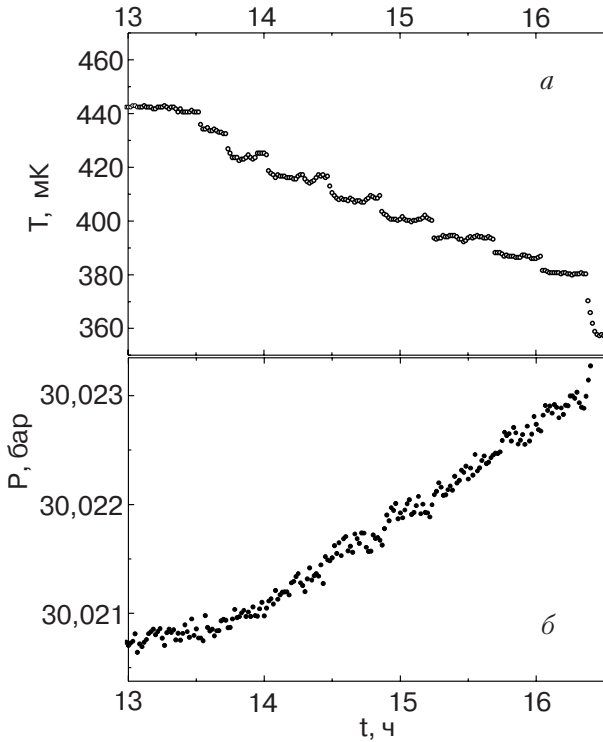


Рис. 5. Кинетика изменения давления в области пред-расслоения (б) при ступенчатом понижении температуры (а), $x_0 = 32,3\% \text{ } ^3\text{He}$, $V = 21,84 \text{ см}^3/\text{моль}$.

обычную температурную зависимость давления однородного твердого раствора $^3\text{He}-^4\text{He}$ естественно связать с проявлением флуктуационных эффектов.

5. Учет флуктуационных эффектов

Как уже отмечалось выше, в двухфазной области приближения ССП оказывается вполне достаточно для адекватной интерпретации поведения термо-

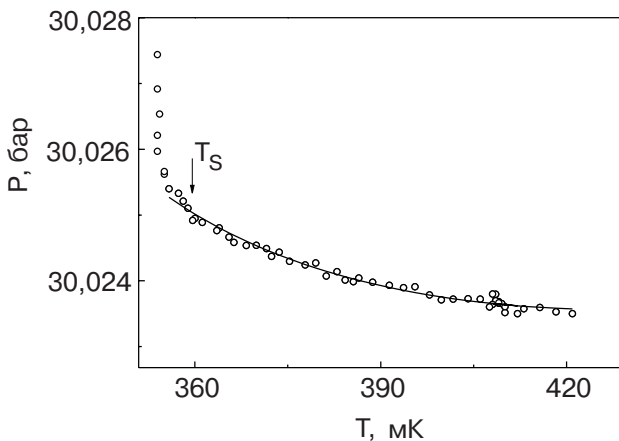


Рис. 6. Температурная зависимость давления в области предрасслоения для образцов с исходной концентрацией $32,3\% \text{ } ^3\text{He}$. Стрелкой отмечена температура фазового расслоения. Сплошная линия — расчет по (26).

динамических характеристик растворов изотопов гелия, однако в однофазной области вблизи температуры расслоения, где роль флуктуаций становится существенной, указанное приближение не позволяет качественно верно описать наблюдаемые эффекты.

Вклад в термодинамику распадающегося раствора, обусловленный флуктуациями, можно учесть как добавку к соответствующим термодинамическим величинам, вычисленным в ССП приближении [10,11]. Ниже для энергии межпримесного взаимодействия воспользуемся достаточно простой хорошо известной моделью [13], суть которой состоит в следующем. Взаимодействие атома, расположенного в некотором узле \mathbf{f} , с остальными примесями предполагается постоянным (равным U_0) вплоть до определенной координационной сферы радиусом R_0 , внутри которой находится z атомов, взаимодействующих с данным. Взаимодействие с атомами, находящимися вне этой сферы, считается равным нулю. Таким образом, энергия парного взаимодействия $U_{\mathbf{f}\mathbf{f}'} = U(|\mathbf{f} - \mathbf{f}'|)$ примесных атомов имеет вид

$$U_{\mathbf{f}\mathbf{f}'} = \begin{cases} U_0 & |\mathbf{f} - \mathbf{f}'| \leq R_0, \\ 0 & |\mathbf{f} - \mathbf{f}'| > R_0. \end{cases} \quad (12)$$

Радиус R_0 и параметр z , который ниже будем называть эффективным координационным числом, связаны соотношением

$$z = \frac{4\pi R_0^3}{3\omega_0}, \quad (13)$$

где ω_0 — объем, приходящийся на один узел. Таким образом, параметр z служит характеристикой радиуса взаимодействия и при сравнении теории с экспериментом рассматривается как подгоночный параметр.

В приближении ССП для свободной энергии имеем [10]

$$F = \frac{T_c}{2} \sigma^2 - T \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{T_c}{T} \sigma \right), \quad (14)$$

где σ — параметр порядка, связанный с концентрацией x в расслоившихся фазах соотношением

$$\sigma = 1 - 2x. \quad (15)$$

Критическая температура T_c выражается через энергию взаимодействия U_0 следующим образом:

$$T_c = U_0 \frac{z}{4}. \quad (16)$$

Параметр порядка удовлетворяет уравнению самосогласования

$$\sigma = \text{th} T_c \frac{\sigma}{T} \quad (17)$$

и должен находиться как решение (17) до тех пор, пока с ростом температуры его значение не достигнет предельной величины $\sigma_0 = 1 - 2x_0$, отвечающей однородному раствору со средней концентрацией x_0 . Температура, при которой σ становится равной σ_0 , как раз и является температурой расслоения T_s ,

$$T_s^{-1} = \frac{1}{2T_c\sigma_0} \ln \left(\frac{1 + \sigma_0}{1 - \sigma_0} \right). \quad (18)$$

При переходе в однофазную область ($T > T_s$) параметр порядка не зависит от температуры и сохраняет постоянное значение σ_0 .

Давление связано со свободной энергией системы F с помощью хорошо известного соотношения

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (19)$$

В результате, используя (14), для избыточного давления, обусловленного фазовым расслоением, получаем

$$\Delta P = \frac{\sigma^2 - \sigma_0^2}{2} \frac{\partial T_c}{\partial V}. \quad (20)$$

Нетрудно убедиться, что (20) совпадает с выражением (6).

Соотношение (20), полученное в рамках ССП приближения, дает хорошее количественное описание поведения давления растворов только в двухфазной области. Поскольку приближение ССП полностью игнорирует наличие флуктуаций в системе, для корректного описания однородного раствора необходимо вычислить флуктуационный вклад в давление ΔP_{fl} . С этой целью воспользуемся выражением для флуктуационной добавки ΔF_{fl} к свободной энергии, найденной в [10,11],

$$\Delta F_{\text{fl}} = \frac{T}{2N} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left[1 - \frac{u(\mathbf{q})}{4T_c\lambda_0} \right], \quad (21)$$

где

$$\lambda_0^{-1} = \frac{T_c}{T} (1 - \sigma^2), \quad (22)$$

$u(\mathbf{q})$ — фурье-образ функции U_{ff} , N — полное число узлов. Поскольку радиус межпримесного взаимодействия имеет порядок $z^{1/3}$, основной вклад в сумму (21) дают слагаемые с $0 < q \leq q_0 \sim z^{-1/3}$. Для используемой в настоящей работе модели потенциала взаимодействия (12) фурье-образ $u(\mathbf{q})$ имеет вид

$$u(\mathbf{q}) = U_0 z f(qR_0), \quad f(y) = \frac{3}{y^3} (\sin y - y \cos y). \quad (23)$$

Функцию $f(y)$ в промежутке от начала координат до ее первого нуля с достаточно хорошей точностью можно аппроксимировать параболой вида

$$f(y) \simeq 1 - \left(\frac{y}{4} \right)^2,$$

положив $f(y) = 0$ при $y > 4$. В результате

$$u(\mathbf{q}) = \begin{cases} U_0 z [1 - (-q/q_0)^2] & q \leq q_0, \\ 0 & q > q_0. \end{cases} \quad (24)$$

Величина q_0 связана с эффективным координационным числом z соотношением

$$q_0 = \frac{4}{R_0} = 4 \left(\frac{4\pi}{3z\omega_0} \right)^{1/3}. \quad (25)$$

Используя (19) и переходя в выражении для ΔP_{fl} от суммирования к интегрированию, находим, что флуктуационный вклад в давление в однородной фазе, а также в метастабильной области имеет вид

$$\Delta P_{\text{fl}} = - \frac{32T}{9\pi z T_c V_0 \beta_0} \frac{\partial A}{\partial P} \varphi(\lambda_0), \quad (26)$$

где

$$\varphi(\lambda_0) = 3\lambda_0 \left(1 - \sqrt{\lambda_0 - 1} \arctg \frac{1}{\sqrt{\lambda_0 - 1}} \right) - 1 - \frac{2}{5\lambda_0}, \quad (27)$$

$\lambda_0^{-1} = 4x_0(1 - x_0)T_c/T$, а молярный объем V_0 и сжимаемость β_0 определяются соотношениями (8) и (9) соответственно: $V_0 = V_d(x_0)$, $\beta_0 = \beta_d(x_0)$. Из (27) следует, что в области температур, соответствующих однородному раствору, при любой фикс-

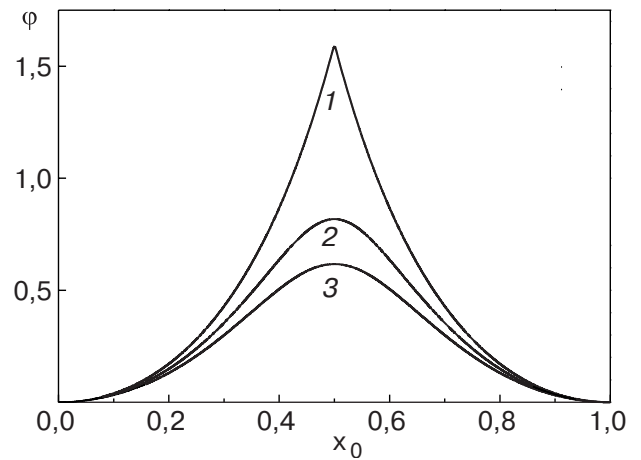


Рис. 7. Концентрационная зависимость функции $\varphi(\lambda_0(x_0))$, определяющей флуктуационный вклад в давление: 1 — $T/T_c = 1,0$; 2 — $T/T_c = 1,05$; 3 — $T/T_c = 1,1$.

рованной T флуктуационный вклад в давление будет тем больше, чем выше исходная концентрация ($x_0 \leq 50\%$) примесного компонента в растворе. На рис. 7 приведена зависимость $\varphi(\lambda_0(x_0))$ для трех значений температуры. Анализ показывает, что в области концентраций $0 \leq x_0 \leq 0,45\%$ функция $\varphi(\lambda_0(x_0))$ очень хорошо аппроксимируется зависимостью $\varphi(\lambda_0(x_0)) = Ax_0^B$, где параметры A и B слабо зависят от температуры и при $T = T_c$ $A = 5,46$, $B = 2,11$.

6. Сравнение теории с экспериментом

Полное давление в системе может быть представлено в виде суммы

$$P = P_0 + \Delta P_{fl} + \Delta P_{ph}, \quad (28)$$

где P_0 — давление раствора при $T = 0$, ΔP_{ph} — фонный вклад в давление.

Поскольку температура Дебая Θ твердого гелия значительно превышает его температуру плавления, фонный вклад в давление может быть адекватно описан в рамках дебаевского приближения (см., например, [15]):

$$\Delta P_{ph} = -\frac{3\pi^4}{5V} \gamma_\theta T \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (29)$$

где $\gamma_\theta = \partial \ln \Theta / \partial \ln V$ — константа Грюнайзена. Принимая во внимание тот факт, что константы Грюнайзена для чистых компонентов ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ достаточно близки [16,17], для γ_θ использовано среднее значение ($\gamma_\theta \simeq 2,8$), соответствующее молярному объему исследуемого раствора. Что же касается дебаевской температуры, то для твердых смесей ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ пока нет надежных данных относительно ее величины, и потому Θ в формуле (29) следует рассматривать как подгоночный параметр.

На рис. 6 представлена теоретическая и экспериментальная температурные зависимости давления для растворов с концентрацией ${}^3\text{He}$, равной 32,3%. Как видно, имеется очень хорошее согласие теории и эксперимента во всей области температур. Рисунок 8 демонстрирует температурные зависимости флуктуационного и фонного вкладов. Во всей области температур, где производились измерения, флуктуационный вклад является доминирующим.

При сравнении теории с экспериментом подгонялись три параметра: P_0 , z и Θ . Их значения, найденные из условия наилучшего совпадения теории и эксперимента, приведены в таблице 3, из которой видно, что P_0 весьма близки к экспериментальным значениям исходного давления однородного раствора P_i , что представляется вполне естественным, поскольку измерения проведены при достаточно

низких температурах. Дебаевские температуры оказались равными $(24,3 \pm 1,8)$ К и (24 ± 3) К при молярных объемах 21,22 и 21,84 см³/моль соответственно. Эти значения точно совпадают с Θ , найденными в предположении, что для температуры Дебая выполняется правило аддитивности.

Таблица 3. Значения подгоночных параметров, фигурирующих в теории

№ эксперим.	P_0 , бар	Θ , К	z
Образец А			
$V = 21,22 \text{ см}^3/\text{моль}$			
1	36,0937	20,7	774
2	36,0948	22,6	760
3	36,0959	26,1	917
4	36,0948	23,7	839
5	36,0938	25,6	879
6	36,0866	23,6	805
7	36,0864	27,6	831
8	36,0870	24,3	804
9	36,0852	26,4	912
10	36,0901	23,7	762
11	36,0892	24,3	821
12	36,0877	23,5	795
Образец В			
$V = 21,84 \text{ см}^3/\text{моль}$			
13	30,0146	18,9	720
14	30,0191	21,9	723
15	30,0153	29,3	660

Из сравнения экспериментальных данных с теорией определен также принципиальный параметр теории — эффективное координационное число z , имеющее смысл количества атомов, заключенных внутри сферы радиусом R_0 (радиус корреляции, определяющий пространственный масштаб взаимодействий (12)). Среднее значение этого параметра оказалось равным приблизительно 800 для растворов с $V = 21,22 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $V = 21,84 \text{ см}^3/\text{моль}$. Указанные значения хотя и совпадают по порядку величины с z , найденными ранее в работах [10,11] при

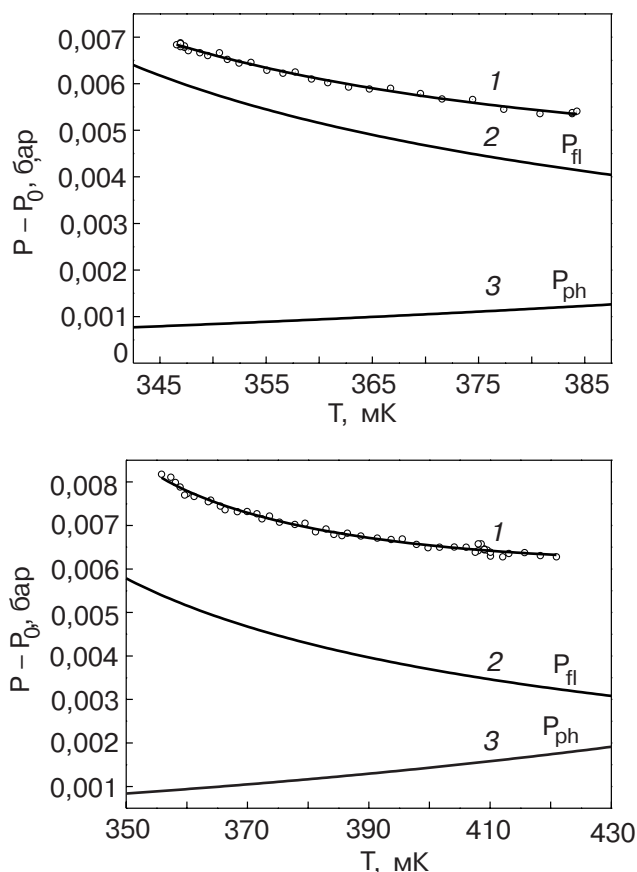


Рис. 8. Флуктуационный и фононный вклады в изменение давления для образцов с молярными объемами $V = 21,22 \text{ см}^3/\text{моль}$ (а) и $V = 21,84 \text{ см}^3/\text{моль}$ (б). 1 – суммарное изменение давления; 2 – ΔP_{fl} согласно (26); 3 – P_{ph} согласно (29).

интерпретации экспериментов по теплоемкости концентрированных твердых растворов $^3\text{He}-^4\text{He}$, однако превышают последние примерно в два с половиной–три раза. Такое расхождение может быть связано с тем, что в отличие от теплоемкости, зависящей только от z и T_c , флуктуационная поправка к давлению зависит от трех параметров: кроме z в (26) входит производная $\partial T_c / \partial V$, известная с меньшей точностью, чем T_c , а также сжимаемость раствора β_T , экспериментальные данные для которой в литературе отсутствуют, в связи с чем при ее оценке мы исходили по существу из феноменологических соображений типа (7). Можно отметить также более физическую причину расхождения, связанную с различием условий проведения экспериментов. В данной работе измерялась теплоемкость массивного образца, в то время как в [1] измерялась теплоемкость раствора, находящегося в порах хладагента. Вполне возможно, что в условиях ограниченной геометрии флуктуационные эффекты оказываются ослабленными и это приводит к понижению z . Таким образом, согласие в значениях z , извлекаемых из данных по теплоемкости и давлению, можно считать вполне ра-

зумным, соответствующим радиусу R_0 , отвечающему шести–восемью координационным сферам.

С другой стороны, столь большое значение z и, следовательно, числа атомов, эффективно взаимодействующих друг с другом, означает, что жизнеспособные зародыши новой фазы возникают на фоне крупномасштабных флуктуаций, способствующих реализации фазового перехода. Вклад флуктуаций особенно значителен при больших концентрациях примесей, когда расстояние между примесными атомами сравнимо с межатомным, упругие поля примесей перекрываются и эффективное взаимодействие между ними становится квазиизотропным, сохраняя при этом дальнедействующий характер. Хорошее согласие экспериментальных и расчетных температурных зависимостей избыточного давления, как в области предрасслоения, так и в метастабильной области, свидетельствует о том, что модель, предложенная в [10,11] для учета корреляционных эффектов в твердых растворах $^3\text{He}-^4\text{He}$, адекватна реальному термодинамическому поведению обсуждаемых систем.

Отметим, что для слабых растворов ^3He в ^4He или ^4He в ^3He вклад флуктуационных эффектов в изменение давления мал в меру малости концентрации примесного компонента, и связанные с ним вариации давления могут быть зафиксированы в эксперименте только при существенно более высокой точности измерений. В результате в однородном слабом растворе экспериментально наблюдается только фононный вклад в давление. Этот вывод следует также и непосредственно из анализа функции $\varphi(\lambda_0(x_0))$ (см. рис. 7). Так, при фиксированной температуре для слабых растворов с концентрацией примесного компонента порядка 2–3% значение функции φ оказывается на два порядка меньше соответствующего значения для концентрированных растворов, изученных в данной работе. Следует, однако, иметь в виду, что при переходе к слабым растворам величина эффективного координационного числа z , которое входит в знаменатель соотношения (26), определяющего ΔP_{fl} , уменьшается. Подробный анализ, выполненный в работах [10,11], показал, что уже начиная с x_0 порядка нескольких процентов величина z слабо зависит от исходной концентрации раствора, так что зависимость ΔP_{fl} от x_0 будет в основном определяться поведением функции $\varphi(\lambda_0(x_0))$.

7. Заключение

Выполненное в работе экспериментальное и теоретическое исследование поведения давления в однородных концентрированных твердых растворах $^3\text{He}-^4\text{He}$ вблизи области фазового расслоения однозначно свидетель-

ствуется о наличии аномальной температурной зависимости давления, обусловленной корреляционными эффектами в подсистеме примесных атомов. Проведенное рассмотрение позволяет также сделать однозначный вывод о том, что имеющиеся экспериментальные результаты могут быть успешно интерпретированы в предположении о дальнедействующем характере взаимодействия между примесями. Указанное дальнедействие непосредственно учитывается введением эффективного радиуса взаимодействия R_0 (или связанного с ним параметра z). За счет флуктуаций в подсистеме примесей возникают зародыши новой фазы в виде компактных образований (кластеров), содержащих сотни атомов. Этот эффект и приводит к возрастанию давления в растворе задолго до температуры фазового перехода.

Возрастание давления за счет флуктуаций параметра порядка (плотности) при приближении к точке фазового расслоения со стороны однородного раствора в твердых смесях, претерпевающих распад при низких температурах, в принципе является эффектом, следующим из общих термодинамических соображений, и в этой связи следовало бы ожидать его проявлений в других системах, таких, например, как дисперсионно-твердеющие металлические сплавы. В литературе, однако, отсутствуют данные о наблюдении барофлуктуационных эффектов в классических (неквантовых) растворах. Причина состоит в том, что распад в классических системах происходит при высоких температурах, где вклад от флуктуаций плотности подавляется гораздо более сильным вкладом фононов. В квантовых твердых растворах ^3He - ^4He фазовое расслоение происходит при температурах настолько низких, что энергии фононов, а следовательно, фононный вклад в рассматриваемые эффекты оказывается малым, и при достаточно больших плотностях примесного компонента в растворе доминируют флуктуации параметра порядка, возрастающие по мере понижения температуры спинодали.

Работа была поддержана Государственным фондом Украины по фундаментальным исследованиям (проект 02.07/00391, договор Ф7/286-2001).

1. D.O. Edwards, A.S. McWilliams, and J.G. Dount, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 195 (1962).
2. W.J. Mullin, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 254, (1968).
3. M.F. Panczyk, R.A. Scribner, J.R. Gonano, and E.D. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 594 (1968).
4. D.O. Edwards and S. Balibar, *Phys. Rev.* **B39**, 4083 (1989).
5. R.P. Haley and E.D. Adams, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 121 (1998).

6. S.C.J. Kingsley, V. Mайданов, J. Saunders, and B. Cowan, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 1017 (1998).
7. А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.А. Пензев, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Ю.А. Токарь, *ФНТ* **25**, 796 (1999).
8. A. Smith, V. Mайданов, E. Rudavskii, V. Grigor'ev, V. Slezov, M. Poole, J. Saunders, B. Cowan, *Phys. Rev.* **B67**, 245314 (2003).
9. В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, В.В. Слезов, Е.В. Сырников, *ФНТ* **30**, 177 (2004).
10. Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев, К.А. Чишко, *ФТТ* **40**, 355 (1998).
11. Т.Н. Анцыгина, К.А. Чишко, and В.А. Слюсарев, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 577 (1998).
12. В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, А.В. Полев, С.П. Рубец, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *ФНТ* **31**, 43 (2005).
13. Р. Браут, *Фазовые переходы*, Мир, Москва (1967).
14. I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions*, Amsterdam, North-Holland (1957).
15. S. Trickey, W. Kirk, and E. Adams, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 668 (1972).
16. D.S. Greywall, *Phys. Rev.* **B16**, 5127 (1977).
17. D.S. Greywall, *Phys. Rev.* **B15**, 2604 (1977).

Detection of fluctuation effects in the neighborhood of phase separation temperature in concentrated ^3He - ^4He solid solutions

T.N. Antsygina, V.N. Grigor'ev, V.A. Mайданов, A.A. Penzev, S.P. Rubets, E.Ya. Rudavskii, A.S. Rybalko, E.V. Syrnikov, and K.A. Chishko

The precision barometry measurements have revealed an unusual behavior of pressure in solid ^3He - ^4He solutions of concentration $\sim 30\%$ ^3He : in the pre-separation region the pressure increases with decreasing temperature long before the onset of the phase transition. This anomaly is found to be associated with correlation effects in the impurity subsystem that cause large-scale fluctuations of the impurity concentration. In this case the fluctuation contribution to the pressure far exceeds the phonon contribution. It is established that the experimental data are in quantitative agreement with the proposed theory. It is shown that the temperature behavior of pressure in the pre-separation and metastable regions can be explained only with correct account for the long-range behavior of the interimpurity interaction.