

О МОЛЕКУЛЯРНОМ СВЕРХТЕКУЧЕМ ВОДОРОДЕ

В.С.Воробьев¹⁾, С.П.Мальшенко

*Институт высоких температур РАН
127412 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 20 октября 1999 г.

После переработки 8 декабря 1999 г.

Для получения переохлажденной жидкой фазы молекулярного водорода, возможно переходящей при достаточно низких температурах в сверхтекучее состояние, предлагается снизить температуру ее равновесного сосуществования с твердой фазой за счет создания разных давлений в этих фазах, используя одностороннее механическое давление на твердую фазу или внешнее электрическое поле. Рассчитаны термодинамические функции водорода как в стабильной, так и метастабильной областях, его фазовая диаграмма и найдена область возможного перехода в сверхтекучее состояние. Оценены необходимые для стабилизации этого состояния значения избыточного давления на твердую фазу и напряженность внешнего электрического поля.

PACS: 05.30.Jр, 05.70.-а, 64.10.+h

В.Л.Гинзбург и А.А.Собянин [1] предсказали, что жидкий водород, достаточно глубоко переохлажденный относительно его нормальной температуры замерзания, может перейти в сверхтекучее состояние. В [1] для достижения этих состояний предлагалось использовать отрицательные давления, снижающие температуру плавления. Экспериментально это осуществить не удалось из-за низкой кавитационной прочности жидкого водорода [2]. При этом осталось не вполне ясным, связано ли это с трудноустраняемыми внешними воздействиями или с принципиальной невозможностью более глубокого растяжения жидкости из-за достижения параметров линии потери термодинамической устойчивости однородно растянутой жидкости по отношению к газовой фазе (спинодали). В последние годы вновь возник интерес к этой проблеме [3, 4], однако и сегодня остаются неясными как взаимное положение спинодали, линии плавления жидкость – твердое тело при отрицательных давлениях и линии возможного λ -перехода на фазовой диаграмме, так и возможные пути достижения этих состояний.

Для расчета термодинамических функций водорода нами использовался метод работы [5]. Содержащиеся в нем неопределенные функции находились из условия соответствия термодинамических функций, рассчитанных этим методом, термодинамическим функциям водорода, приведенным в справочнике [6] и учитывающим всю совокупность имеющихся на сегодняшний день экспериментальных данных. Рассчитанные таким способом изотермы давления для жидкого состояния находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, и точность этого метода вполне достаточна для нахождения термодинамических функций при низких температурах как для стабильных, так и для метастабильных состояний.

Фазовая диаграмма водорода представлена на рис.1. На этой диаграмме линия плавления продолжена в область отрицательных давлений и температур, лежащих

¹⁾ e-mail: vrvb@mail.ru

ниже температуры тройной точки. Тонкими линиями показано семейство изохор жидкого водорода в стабильной и метастабильной областях состояний. Как известно, огибающая этого семейства дает границу абсолютной устойчивости жидкого состояния по отношению к газовому – жидко-газовую спинодаль. Такая спинодаль легко просматривается из рис.1 и, как видно, она ограничивает возможность продления линии плавления в область отрицательных давлений значениями порядка $p \approx -90$ атм. На эту диаграмму можно нанести линию, соответствующую возможному переходу жидкого водорода в сверхтекучее состояние. Для этого воспользуемся недавними данными о температуре λ -перехода T_λ бозе-жидкости, полученными в работе [7], со значением эффективного диаметра молекулы, равным 2.7 \AA [8]. Соответствующая линия нанесена на плоскость $P - T$ (линия 5). Как видно, она, делит состояния, соответствующие переохлажденной жидкости в плоскости $P - T$, на нормальную и сверхтекучую области при температурах перехода (1–2) К. Важно отметить, что существует область положительных давлений, в которой переохлажденный жидкий водород может стать сверхтекучим. В то же время принципиально невозможно достичь λ -перехода, двигаясь вдоль кривой плавления в области отрицательных давлений, поскольку кривая плавления 4, продолженная в область отрицательных давлений, раньше достигает спинодали, чем пересечения с линией λ -перехода.

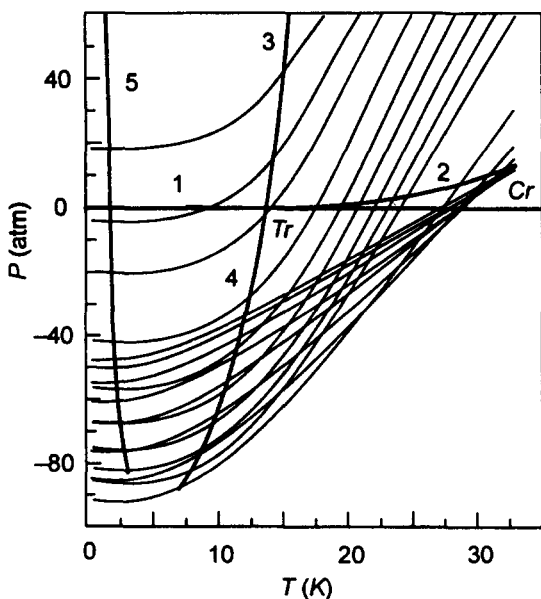


Рис.1. $P - T$ -диаграмма для водорода. Жирные линии: 1 – кривая сублимации, 2 – кривая испарения, 3 – кривая плавления, 4 – кривая плавления, продолженная в метастабильную область, 5 – граница области сверхпроводимости ($d = 2.7 \text{ \AA}$), T_r – тройная точка, C_r – критическая точка. Тонкие линии: семейство изохор для значений ν , изменяющихся от $\nu = 12.5$ (верхняя изохора) до $31 \text{ см}^3/\text{г}$ (нижняя изохора). Огибающая этих изохор образует спинодаль

Зависимости химических потенциалов фаз от давления при постоянной температуре представлены на рис.2 для температуры $T = 13.8 \text{ К}$ (температура тройной точки) и $T = 1 \text{ К}$. Линии 1 на этом и последующем рисунках относятся к твердой фазе, 2 – к жидкой и 3 – к газовой. Как видно, в случае $T = 13.8 \text{ К}$ все три линии пересекаются в одной точке при малом положительном давлении, соответствующем экспериментальному значению давления в тройной точке $p_T = 0.07 \text{ атм}$. В случае $T = 1 \text{ К}$ химический потенциал жидкой фазы во всей области ее существования больше, чем твердой, и точка пересечения изотерм отсутствует.

Для достижения λ -перехода в жидком водороде мы предлагаем использовать тот факт, что при фазовых равновесиях в условиях не равных давлений в фазах одна из фаз может стабильно существовать при параметрах, соответствующих метастабильным состояниям в отсутствие внешних воздействий. В частности, если каким либо способом создать избыточное давление на твердую фазу, то возможно ее равновесное сосуществование с переохлажденной жидкостью при меньших давлениях.

Оценим избыточное давление, которое нужно оказать на твердую фазу водорода при $T \approx 1$ К, чтобы последняя оказалась в равновесии с переохлажденной жидкой при давлениях, исключающих возможное образование газовой фазы. Фактически для жидкой фазы этому отвечают весьма малые положительные давления $p > p_T$. Из рис.2(b) находим, что разница давлений должна составить около 30 атм. В этом случае в равновесии с твердой фазой может существовать жидкость, которая будет сверхтекучей. Не обсуждая конкретных способов создания дополнительного механического давления на твердую фазу, отметим лишь, что серьезным препятствием на этом пути может оказаться малая механическая прочность твердого водорода. Согласно данным [9], модуль Юнга и относительное удлинение, соответствующие пределу прочности при этой температуре, равны соответственно 3300 атм и 0.08. Отсюда следует, что твердый водород может выдержать, не изменяя своей формы, давления порядка 26 атм. Это значение в пределах точности наших расчетов совпадает с необходимым избыточным давлением.

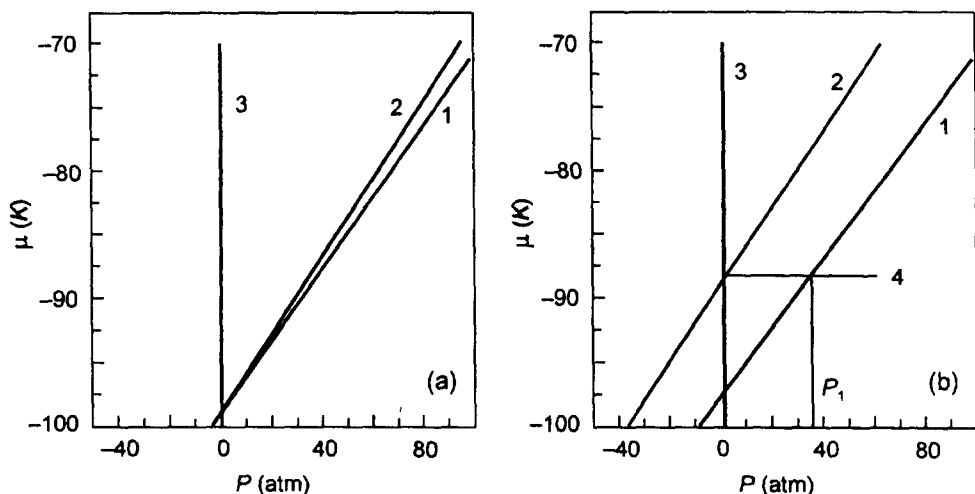


Рис.2. Зависимости химических потенциалов для твердой фазы (линия 1), жидкой фазы (линия 2) и газовой фазы (линия 3) от давления: (а) при $T = 13.8$ К, (b) при $T = 1$ К. Линия 4 на рис.б дает значение химического потенциала при разных давлениях фаз

Другим способом создания разного давления в фазах является воздействие на двухфазную систему внешним электрическим полем [10]. Определим условия, при которых из-за наличия внешнего поля, водород не будет кристаллизоваться при температурах, соответствующих λ -переходу. Рассмотрим двухфазную систему: 1 – твердое тело, 2 – жидкость при постоянной температуре во внешнем электрическом

поле. Условие фазового равновесия можно записать в виде

$$\mu_1(p_1) - \frac{E_1^2}{8\pi} \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial \rho_1} \right)_T \pm \frac{\epsilon_1 E_1^2 - \epsilon_2 E_2^2}{8\pi \rho_1} = \mu_2(p_2) - \frac{E_2^2}{8\pi} \left(\frac{\partial \epsilon_2}{\partial \rho_2} \right)_T, \quad (1)$$

где $\mu_1(p_1)$ и $\mu_2(p_2)$ – химические потенциалы вещества фаз при давлениях p_1 и p_2 ; E – напряженность электрического поля; ϵ – диэлектрическая постоянная. Знак плюс относится к случаю, когда поле создается постоянными зарядами, а минус – потенциалами. Раскладывая в (1) $\mu_2(p_2)$ в ряд в точке $p_2 = p_1$ и учитывая, что химический потенциал конденсированной фазы практически пропорционален давлению, получим

$$\mu_2(p_1) \simeq \mu_1(p_1) + \frac{\rho_1 - \rho_2}{8\pi \rho_1 \rho_2} \left[E_1^2 \left(\rho_1 \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial \rho_1} \right)_T \mp \epsilon_1 \right) \pm \epsilon_2 E_2^2 \right] \quad (2)$$

где p_0 – давление, соответствующее равновесию фаз в отсутствие поля.

Обратимся вновь к рис.2(b). Мы хотим получить жидкое состояние в присутствии поля в области давлений, лежащий левее зависимости химического потенциала газа от давления (кривая 3), то есть при $p_1 > p_g \approx 0$. Допуская справедливость формулы Клаузиуса – Мосотти, полагая, что поле создается постоянными потенциалами и фазовая граница параллельна линиям напряженности, из (2) найдем напряженность электрического поля, обеспечивающего существование жидкой фазы при малых положительных давлениях:

$$E = \sqrt{\frac{-24\pi(\mu_1(0) - \mu_2(0))\rho_1\rho_2}{(\epsilon_1^2 + 4\epsilon_1 - 2 - 3\epsilon_2)(\rho_1 - \rho_2)}}. \quad (3)$$

Для водорода значения, взятые из [6], равны $\epsilon_1 = 1.3$, $\epsilon_2 = 1.25$, $\rho_1 = 0.087 \text{ г/см}^3$, $\rho_2 = 0.078 \text{ г/см}^3$. Значение разности химических потенциалов фаз при $T = 1 \text{ К}$ и $p = 0$, взятое из графика рис.2(b), равно -10 К . Подставляя все эти значения в (3), получим значение $E = 4 \cdot 10^7 \text{ В/см}$. При этом водород будет оставаться жидким и может перейти в сверхтекучее состояние. Однако эта напряженность может превысить значения напряженностей пробоя диэлектрика. Прямые данные об электрической прочности водорода при этих условиях отсутствуют. Согласно данным [11], напряженности пробоя при нормальной температуре кипения в жидком гелии не превышают $1 \cdot 10^6 \text{ В/см}$, а в жидком азоте $-1 \cdot 10^7 \text{ В/см}$. Эти значения меньше, чем необходимо для наших целей. Однако с понижением температуры напряженность пробоя может возрасти. Ее также можно повысить, используя импульсное напряжение [11].

При механическом воздействии на систему может проявиться неустойчивость фазовой границы сжатый кристалл – жидкость. Как теоретически показано в [12], под действием сколь угодно малых негидростатических составляющих поля напряжений внутри упругого кристалла безразличное равновесие превращается в неустойчивое. Полагая поверхностное натяжение твердого водорода $\sigma \cong 5 \text{ Дн/см}$, скорости продольных и поперечных звуковых волн соответственно $2.2 \cdot 10^5$ и $1.2 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ [9], получаем значение критической длины волны, оцененное по формуле из [12], порядка $\sim 0.2 \text{ мкм}$. Неустойчивость может привести к переходу системы в дисперсное состояние. Для ее преодоления потребуется определенное усложнение способа сжатия твердого водорода. Например, оказание одностороннего давления на твердую фазу с

помощью пористого поршня с размерами пор менее критической длины волны. Для сверхтекучего водорода этот поршень будет абсолютно проницаем. Вопрос о появлении аналогичной неустойчивости при электростатическом воздействии остается в настоящее время неясным.

Отметим также, что как при механическом, так и при полевоом сжатии кристалла интенсивность внешнего воздействия на двухфазную систему жидкость – твердое тело, необходимая для достижения параметров ожидаемого λ -перехода в жидком водороде, оказывается близкой к пределам его механической или электрической прочности, и возможность практической реализации предлагаемых методов зависит от того, насколько преодолимы возникающие здесь трудности.

Мы благодарим В.Л.Гинзбурга, А.А.Собянина и С.М.Апенко, привлечших наше внимание к этой проблеме. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 99-02-16596 и # 99-02-16619).

-
1. В.Л.Гинзбург, А.А.Собянин, Письма в ЖЭТФ **15**, 343 (1972).
 2. V.A.Aculichev and V.A.Bulanov, Sov. Phys. JETP **38**, 329 (1974); Sov. Phys. Acoust. **20**, 107 (1974); **20**, 501 (1975)
 3. H.J.Maris, G.M.Seidel, and T.E.Huber, J. Low Temp. Physics **51**, 471 (1983).
 4. M.C.Gordillo and D.M.Ceperley, Phys. Rev. Letts. **79**, 3010 (1997).
 5. В.С.Воробьев, Письма в ЖЭТФ **62**, 557 (1995); ЖЭТФ **82**, 85 (1996).
 6. McCarty, *Hydrogen Technological Survey-Thermophysical properties*, NASA, Washington, 1975.
 7. S.M.Apenko, Phys. Rev. **B60**, 3052 (1999).
 8. J.Wilks, *The properties of Liquid and Solid Helium*, Clarendon Press, Oxford, 1967.
 9. *Свойства конденсированных фаз водорода и кислорода*, под ред. Б.И. Веркина, Киев: Наукова думка, 1984.
 10. V.S.Vorob'ev and S.P.Malyshenko, Phys. Rev. **E56**, 3959 (1997).
 11. J.Gerhold, Proc. of 13th Int. Conf. on Dielectric liquids(ICDL'99), Nara, Japan, July 20-26, 1999, p.365, 445.
 12. М.А.Гринфельд, ДАН СССР **290**, 1358 (1986).