

液態氦三在液態氦四溶液之狀態

(On the Dilute solution of He^3 - He^4 Mixture)

國立台灣師範大學物理系

沈青嵩 (Shern Ching-Song)

液態氦三在液態氦四溶液之狀態

一、引言

液態氦三溶於液態氦四時根據實驗的測量顯出一些奇異的特性，如入點的改變，Phase Separation 等現象，本文除討論上述之特性外，並根據 Andreev⁽¹⁵⁾ 模型以微觀計算氦三在氦四稀薄溶液的表面狀態，以期望對上述特性的解釋有所助益。

二、入點與濃度的關係

氦與一般元素最大的不同是在接近 0°K 時仍為液態，原因正如 London⁽¹⁾ 所示：氦原子零點能 (Zero point energy, $E_0 = \frac{P_0^2}{2m} = \frac{h^2}{8\pi^2 m R^2}$ ， R 為氦原子繞平衡點振動之邊長；根據測不準原理，氦原子在 0°K 時並非被固定在一定點上，而可視為有規則的排列在一波袋內，量子力學保證 0°K 時仍具有零點能) 由於質量小顯得特別大，故呈液態。至於其他惰性元素由於質量大，零點運動 (Zero point motion) 無法抵得過分子間的吸力，無法成為液體。氫質量故小，但因其分子間的相互吸引力相當大，所以在極低溫下均成固態。

氦四的 λ 點根據實驗求得的結果為 2.17°K ，在 λ 點以下的氦四稱為 He II ，高於 λ 點的氦四稱為 He I ，成為兩種物理性質完全不同的液體。但在低溫下在 He^4 溶液內混入 He^3 時， λ 點隨之改變，而且與 He^3 的濃度 X_L 有關。最早計算 T_λ 與濃度 X_L 的數學函數關係者為 Heer 和 Daunt⁽²⁾，他們將 He^3 — He^4 混合溶液視為簡併性波色—愛因斯坦氣體 (degenerate Bose - Einstein) 的氦四—原子與非簡併性費米—狄拉克氣體 (non - degenerate Fermi - Dirac Gas) 的 He^3 原子的理想化混合，則其結果如下：

$$\frac{T_\lambda(X_L)}{T_\lambda^0(0)} = \left(\frac{N_4 V_4^0}{N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0} \right)^{\frac{2}{3}} = \left[\frac{1 - X_L}{1 + X_L \left(\frac{V_3^0}{V_4^0} - 1 \right)} \right]^{\frac{2}{3}}$$

(247)

V_{3L}^0 及 V_{4L}^0 分別代表 He^3 , He^4 在 $0^\circ K$ 時的摩耳體積 ($V_{3L}^0 = 36.6$
 $cm^3/mole$, $V_{4L}^0 = 27.5 cm^3/mole$), $T_{\lambda 4}^0(O) = 2.17^\circ K$ 。

師大學報

第十九期

上式成功的描述 T_λ 與濃度的關係，若忽略兩者摩耳體積之差，則上式可改成更簡單的形式

$$\frac{T_\lambda(X_L)}{T_{\lambda 4}^0(O)} = (1 - X_L)^{\frac{2}{3}}$$

其結果與 Roberts 和 Sydoriak 實驗相符 (見圖一)

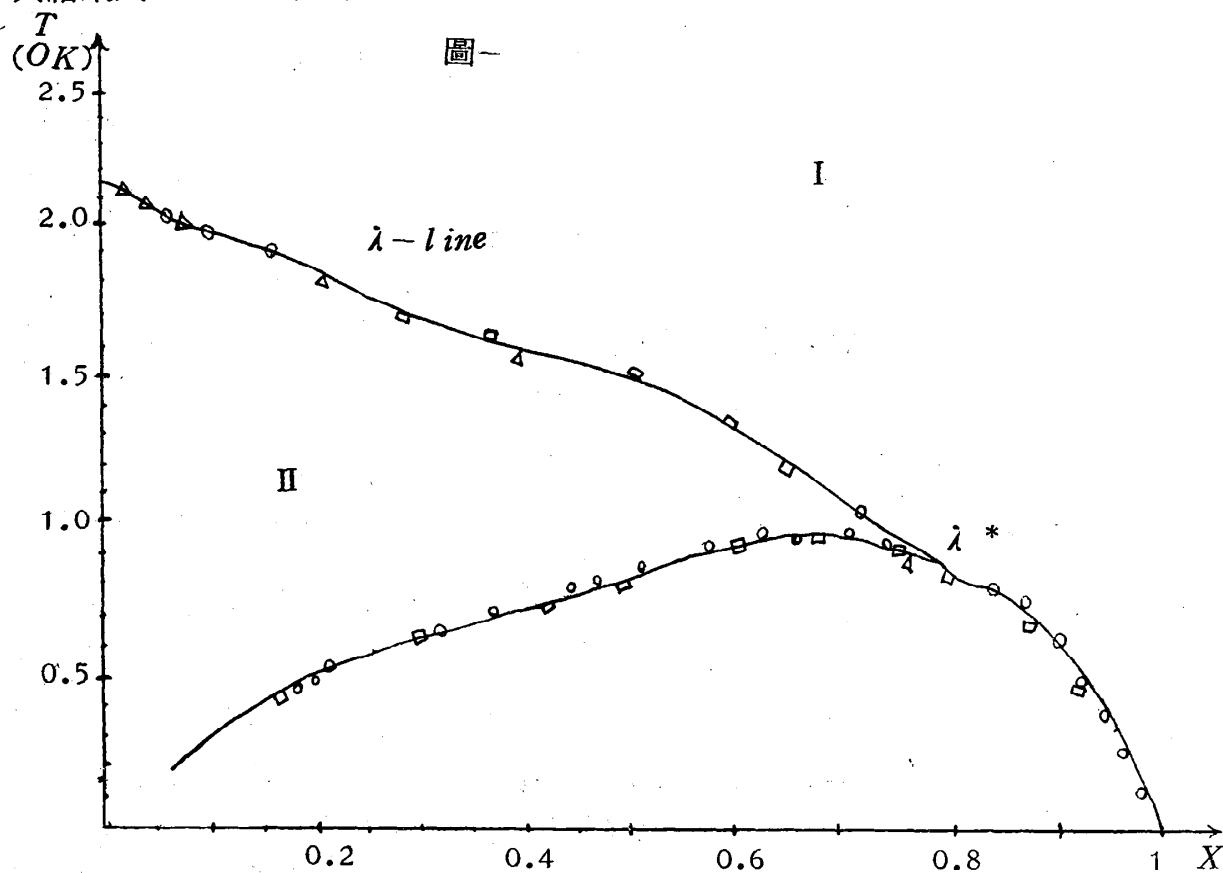


Fig. 1. The lambda and stratification temperature as a function of the liquid concentration

The Smoothed line denoted the value of Roberts and sydoriak ⁽³⁾
 O Zenov'en and Peshkov ⁽⁴⁾

□ De Bruyn Ouboter, Taconis, Le Pair and Beenakker ⁽⁵⁾

△ Dokougil, Van Soest, Wansink, Kapadnis, Speeramanurthy and Taconis ⁽⁶⁾

三、Phase separation

至於 He^3 — He^4 混合溶液的 Phase Separation 最早是由 Walters 和 Fairbank 所發現，他們發現在 $0.9^\circ K$ 飽和蒸氣壓下容器內分成兩層，上層含 He^3 較多，下層則富於 He^4 ，且下層之 He^4 常有超流體的特性 (Syperfluid properties)。在溫度低於 T_λ 以下時加少量之熱上層相位之溶液劇烈沸騰，下層却寂然不動，可是一旦溫度上升至 $T \geq T_\lambda$ 時上層相位之溶液亦如下層停止沸騰。圖一的微差層溫度與濃度的關係是 Roberts 和 Sydorik⁽³⁾ 根據蒸氣壓圖之斜率所繪，跟 De Bruyn Ouboter, Taconis, Le Pair 和 Beendkker⁽⁵⁾ 等人利用熱容器求得比熱的數據在 $0.38^\circ K$ 以上完全相符。

我們可將 De Bruyn 等人實驗求得在各種濃度下，比熱與溫度的關係分成四個部份討論（他們所做最低溫度為 $0.38^\circ K$ ）。

A： He^3 之濃度在 15% 以內：所有溫度均在 phase separation 溫度之上，所以除了 λ 轉點處有不連續存在外，其他在 $1^\circ K$ 以下對比熱的貢獻可說完全是 He^3 的關係，其值非常接近 $\frac{3}{2}RX_L$ ，而 He^4 在這溫度內幾可忽略， He^3 這時可看成單原子的理想氣體，圖二 A 是取濃度 9.4% 來作圖；水平線代表 $\frac{3}{2}RX_L$ 圖。

B：濃度範圍在 15 至 51% 之間：根據圖一的曲線可知，現在溫度已可達到 phase separation 線以下，比熱溫度圖中的曲線除了 λ 點外，另有一點不連續， $\Delta C_{p,s}$ 在 phase separation 曲線上清晰可見濃度越增產生 phase separation 的臨界溫度越高而 λ 點的溫度反降，如圖二 B，為濃度 39% 的曲線，從圖一可知， $X=0.39$ ，產生 phase separation 的溫度最高為 $0.69^\circ K$ ， λ 點則約為 $1.5^\circ K$ 。

C：濃度在 51 至 73% 之間：濃度的增加，使 phase separation 的溫度與 λ 點之溫度逐漸接近，這個範圍正是 phase separation 曲線的頂端，圖二 C 是以濃度 63.8% 所作實驗之曲線， λ^* 為 phase separation 和 λ 曲線之交點。

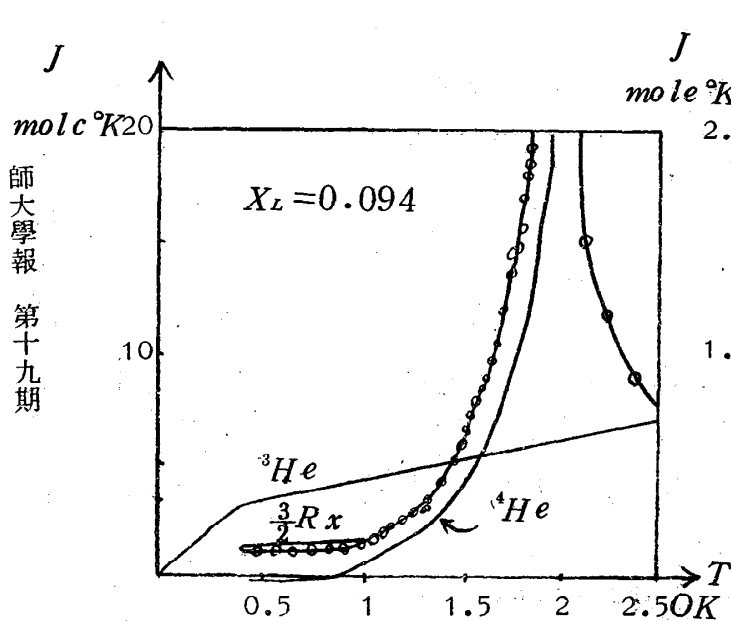
D：濃度在 73% 以上，在這範圍內看不到 λ 高峯點，在 phase separation 區間外可觀察出 He^I 相位的存在，這通常意味著當我們從高溫往低溫接近它時可發現 λ 變點，但現因 phase separation 截斷了它的發展，所以沒機會出現。

至於更低溫度的 phase separation 曲線 Edwards et al⁽⁸⁾ 曾測至 $25 mK$ 的低溫，圖 3 是他們在飽和蒸氣壓下做摩耳體積測定所得的 phase separation 曲線，在 $0.15 K$ 以下，所得之數據可用下列的經驗公式來代表

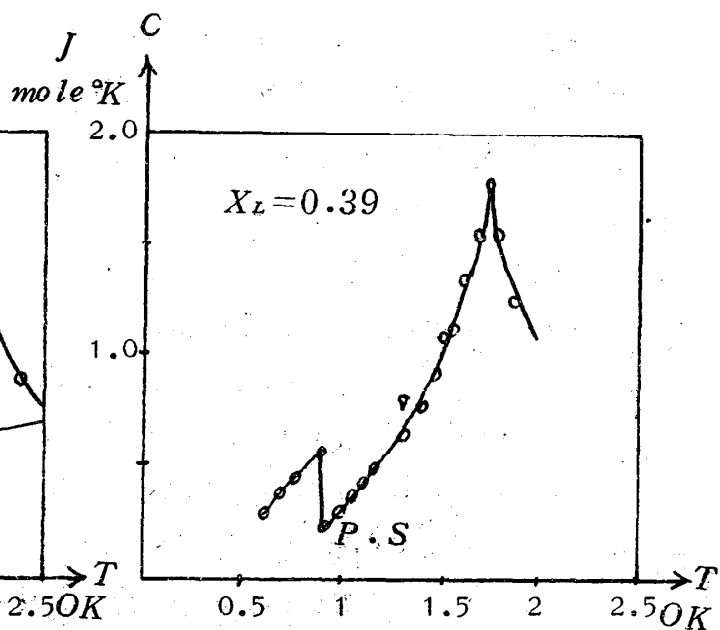
$$X_L = X_{L_0} (1 + 10.8 T^2 K^{-2})$$

X_{L_0} 為 $T = 0$ 時在下層 He^3 之濃度 $X_{L_0} = (6.40 \pm 0.07)\%$

我們從圖上清楚可知，在 $T = 0^\circ K$ 時，下層並非百分之百的 He^4 而是含有 $\sim 4\%$ 左右的 He^3 混合溶液，這種 phase separation 至今尚無滿意的理論計算與解釋，其中最大的障礙乃對 He^4 的表面構造不夠清楚。

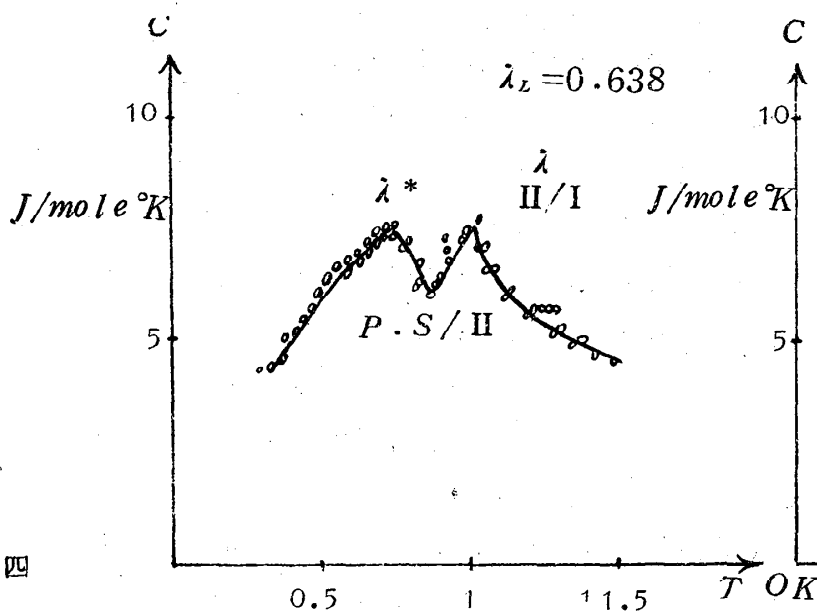


圖二A

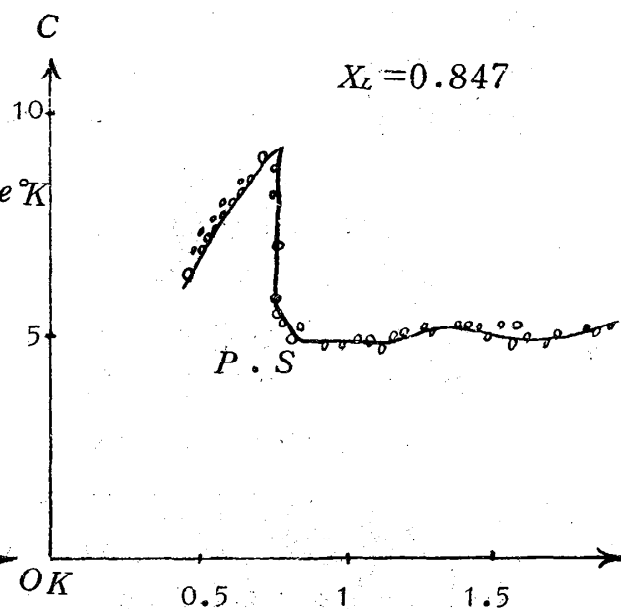


圖二B

The specific heat (as function of the Temperature T at different concentrations X_L measured by Bruyn Ouboter, Taconis, Le Pair and Beenakker ⁽⁵⁾



圖二C



圖二D

The Specific heat C as a function of the Temperature T at different concentration X_L measured by De Bruyn Ouboter, Taconis, Le pair and Beenakker ⁽⁵⁾

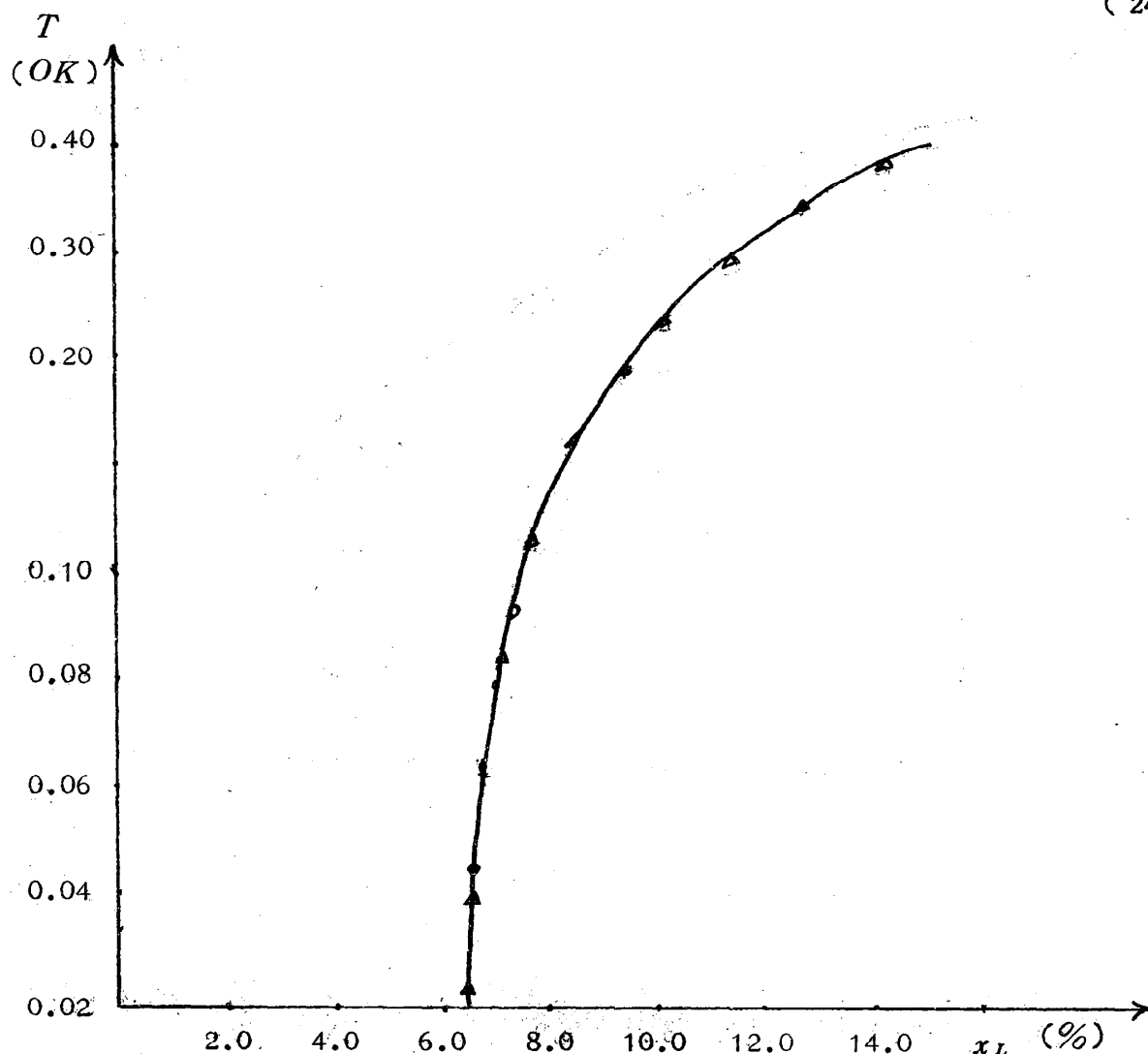


圖 3

Solubility curve of He^3 in He^4 at saturated vapor pressure measures by Edwards et al (8)

四、表面張力

液態氦的表面張力的研究也有助於我們對液態氦的瞭解。1925年 Van Urk, Keesom 和 Kamerlingh Onnes⁽⁹⁾ 首先測量液態氦的表面張力，到 1938 年 Allen 和 Misner⁽¹⁰⁾ 又測量它，所得結果有如下之特性：在 0°K 時是 0.35 dyn/cm ，此值在絕對零度附近與溫度無關，可視為常數，然後隨溫度上升其值逐漸減少，到 λ 點附近表面張力的數值隨溫度的增加，減少得很快。在 λ 點以上的溫度表面張力幾乎是與溫度成線性變小。

五

當溫度趨近 0°K 時，表面張力 σ 為定值的原因，可從熱力學第三定律得到說明；界面熱熵 (surface entropy) S 與表面張力 σ 的關係為 $S = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_u$ 式中

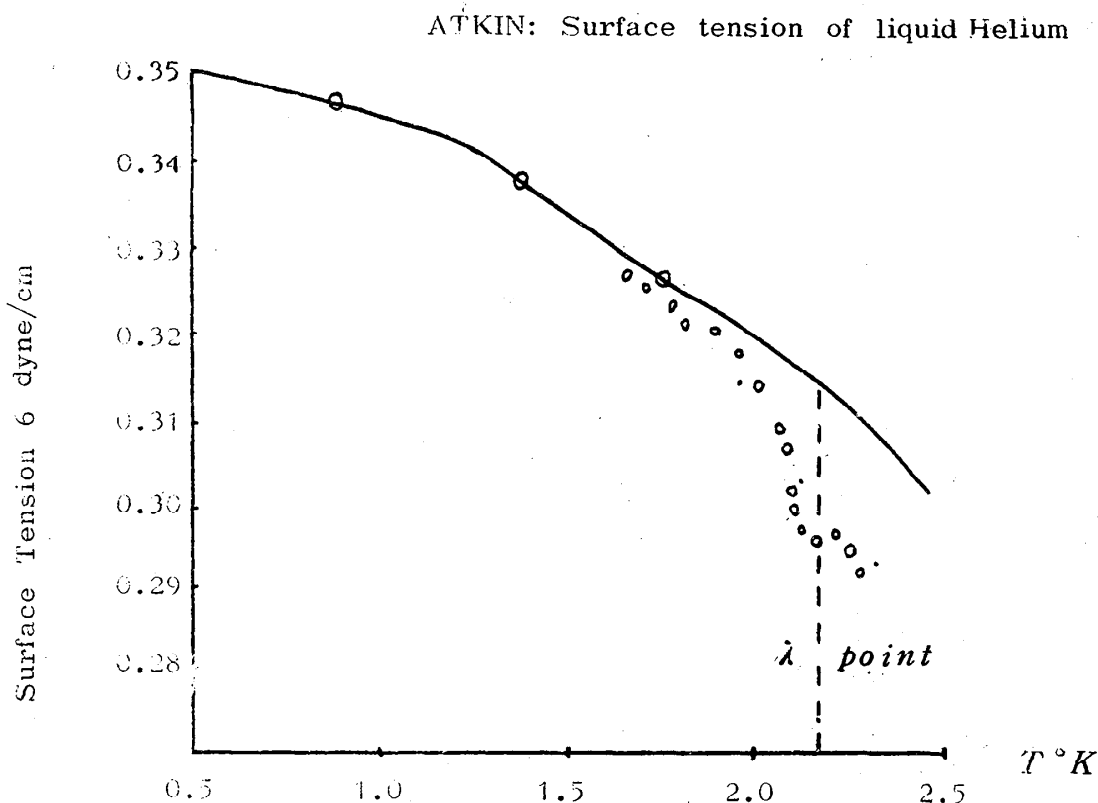


圖 4 : Variation of surface tension with temperature measured by allen and Misner⁽¹⁰⁾

u 為氦化學能 (chemical potential)，熱力學第三定律保證當 $T \rightarrow 0^\circ K$ ，熱熵也應趨近於 0， $\therefore \sigma = C$ 。至於溫度高於 λ 點時 σ 下降的原因，我們可認為氦 I 密度減小所致，因表面張力可視為測量界面的吉布斯自由能 (surface Gibbs free energy

)，而大塊液體 (Bulk liquid) 的自由能 G 與壓力 P 的關係為 $V = \left(\frac{\Delta G}{\Delta P} \right)_{T=C}$ ，壓

力又與密度有關，所以在一定溫度下，當密度減少時，吉布斯自由能也跟著減少，因此表面張力也隨之下降。當然大塊液體的自由能是不同於界面的自由能，但以上討論至少可使我們瞭解密度的變化會影響到表面張力的大小。最後溫度小於 λ 點氦

II 的表面張力，Atkin⁽¹²⁾ 認為是由於界面振盪的熱能，亦即表面張力波所引起的效果；利用與 Debye 處理晶體頻譜類似的方法考慮零點能的貢獻 (zero point energy

可求得界面自由能即表面張力為 $1.55 \left(\frac{\rho}{\sigma_0} \right)^{\frac{2}{3}} h \left(\frac{k}{h} \right)^{\frac{7}{3}} T^{\frac{7}{3}}$ ，式中 ρ 為密度， k 為

波茲曼常數 σ_0 為 $0^\circ K$ 時之表面張力。Atkins 的解釋在溫度 $1.3^\circ K$ 以內與實驗值完全符合，不過當溫度再高時就顯出差異出來了。

五、在稀薄溶液中氦三的表面狀態

正如 λ 點一樣，Eselson 和他的助手 (13,14) 們實驗發現，由於 He^3 的存在於超流體 He^4 內，將降低表面張力 σ 的數值，而降低的程度超過一般我們所期望的相加性原則。Andreev⁽¹⁵⁾ 認為乃因 He^3 原子在 He^3-He^4 混合溶液中存有最低能量的 surface bound state 的關係，以下的計算乃根據 Andreev 模型作微觀考慮，算出 He^3 在 He^3-He^4 稀薄溶液的表面狀態，純 He^4 的表面結構先被確定，計算的結果， $0^\circ K$ 時表面張力為 0.36 erg/cm^2 與實驗值完全符合，並證明 He^3 恰只有一個 bound surface state。其束縛能比 He^3 在大塊溶液 (bulk solutions) 中的化學能 (chemical potential) 低 $1.6^\circ K$ 。

液態氦三在液態氦四溶液之狀態

He^3 超流體內的能量譜於離表面甚遠處的稀溶液裡可描述如下：

$$E(k) = -E_{03} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (3)$$

式中 E_{03} 為 He^3 原子在稀薄溶液中對 He^4 的束縛能， m^* 為等效質量 (effective mass)。 He^3-He^3 相互作用力在稀溶液裏極小可略而不計。至於接近表面處可修正如下：

$$E_s(k) = -E_{03} - \epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_s^*} \quad (4)$$

ϵ_0 代表驅迫 He^3 原子集向表面層的額外束縛能。Zinov'eva 和 Boldarev

測量表面張力的結果，確定 $\epsilon_0 = 1.7 \pm 0.2^\circ K$ ， $m_s^* = (0.9 \pm 0.1)m_3$ 。最近 Guo⁽¹⁷⁾ 等人於較低溫下再測得 $\epsilon_0 = 1.95 \pm 0.1^\circ K$ ， $m_s^* = (2.07 \pm 0.1)m_3$ 。這種差別主要是 m_s^* ，但也不是驚奇，蓋 Guo 等人的實驗是完全在簡併性區間 (degenerate region) 求得的，在這區域 He^3 單層作用就如兩度空間的費米液體。

首先我們考慮純氦四，將 N 個 He^4 原子置於體積為 $2L^3$ 的盒子內；座標的選法： X 和 Y 軸均從 0 至 L ， Z 軸則由 $-L$ 延伸至 L ，將 N 和 L 擴大至無限大，

則平均密度 $N/2L^3 = \frac{1}{2}\rho_0$ ； ρ_0 為 $T=0$ ， $P=0$ 下大塊液體氦四的平均密度

，其值為 $0.0218 \text{ atom/\AA}^3$ 。在 $0^\circ K$ 時，令 He^4 原子堆集在下半部盒子內， $Z < 0$ ，所以密度等於 ρ_0 ，然而最上層的 He^4 將因擴散到盒子的上半部而密度變小。我們希望決定在這真空—液體交界面鄰近的液體結構。

取試驗性波動函數之形式為

$$\Psi_4 = \prod_{i=1}^N \exp\left[\frac{1}{2}u(r_i)\right] \prod_{e=1}^N \exp\left[\frac{1}{2}t(z_e)\right] \quad (5)$$

在距自由表面甚遠處， $U(r)$ 必須接近大塊 He^4 液體基態的 Jastrow function 約為⁽¹⁸⁾

$$U(r) = -(a\sigma/r)^5 \quad (6)$$

式中 $\sigma = 2.556 \text{ \AA}$ ， $a = 1.17$ 。我們留下一個變函數 $t(z)$ 以求能量的期望值：

$$\begin{aligned} E_4 &= \langle \Psi_4 | H_4 | \Psi_4 \rangle / \langle \Psi_4 | \Psi_4 \rangle \text{。將 } H_4 \text{ 算子代入可化簡爲} \\ &= \frac{-\hbar^2 L^2}{8m_4} \int_{-L}^L n(z) t''(z) dz + \frac{1}{2} \int \int n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tilde{v}(r_{12}) \\ &\quad d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (7) \end{aligned}$$

$$\text{式中 } H_4 = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_4} \nabla_i^2 + \sum_{i,j=1}^N v(r_{ij})$$

$$\tilde{v}(r) = v(r) - \frac{\hbar^2}{4m_4} \nabla^2 u(r)$$

$$n(z_1) = n(\vec{r}_1) = N \int \Psi_4^2 d^3 r_2 \cdots d^3 r_N / \int \Psi_4^2 d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \quad (10)$$

$$n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N-1) \int \Psi_4^2 d^3 r_3 \cdots d^3 r_N / \int \Psi_4^2 d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \quad (11)$$

很顯然地， $n(z_1)$ 和 $n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 分別為一個粒子及兩個粒子的分佈函數 (distribution function)， $v(r)$ 為 de Boer - Michels potential

至於體積能量 (bulk energy) E_B 為

$$E_B = \frac{1}{2} \rho^2 \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \theta(z_1) g_B(r_{12} | \rho_0) \tilde{v}(r_{12}) \quad (12)$$

$$\theta(z) = \begin{cases} 0 & z > 0 \\ 1 & z \leq 0 \end{cases} \quad (13)$$

$g(r | \rho_0)$ 為 bulk 的沿徑分佈函數，而 E_4 減 E_B 即為界面能 E_s (surface energy)，與 L^2 成正比，我們正希望求它的極小值。

將 E_4 ， E_B 值代入，我們發現 E_s 是 $u(r)$ ， $t(z)$ 和 $n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 的函數，而 $U(r)$ 為已知函數。對 $n(z)$ 和 $n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 分佈函數加上算子 ∇_1 運算之，可得一對的 Bogolivob - Born - Green - Kirkwood - Yvon 方程式，第一式為

$$n'(z_1) = n(z_1) t'(z_1) + \int d^3 r_1 (z_{12}/r_{12}) u'(r_{12}) n(r_1, r_2) \quad (14)$$

第二條方程式為三粒子的分佈函數 $n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ 。為便於數值的解答，此式引進疊合近似法，可是在缺少 translational invariance 下此項工作非常的煩複。在物理的直覺下我們對 $n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 引用一個較敏銳的近似法，取

$$n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n(z_1) n(z_2) g_B(r_{12} | \rho = [n(z_1) n(z_2)]^{\frac{1}{2}}) \quad (15)$$

式中 $g_B(r | \rho)$ 是經 Massey 和 Woo⁽¹⁹⁾ 方式對大塊氦液體取密度範圍 $0 < \rho \leq \rho_0$ 下做變分法計算獲得的，這種近似設計只要我們認為液體各不同部份的體積元素

(volume element) 爲局部勻就可被證明爲正確的。將(6)(14)(15)代入 $\frac{E_s}{L^2}$,

可將其化成 $t(z)$ 的函數;或將 $n(z)$ 選用一種方便的形式(20)

$$n(z) = \frac{\rho_0}{1 + e^{-Bz}} \quad (16)$$

而此式必須滿足粒子個數守恆性條件即

$$n(z) dz = N$$

我們即可將 $\frac{E_s}{L^2}$ 對參數 B 做變分計算,以求 $\frac{E_s}{L^2}$ 的極小值;求得(17)的數值爲 $B =$

1.67 \AA^{-1} 。對應的表面厚度爲 2.4 \AA ,則單位面積的能量即 0°C 時的表面張力

$$\sigma = \frac{0.26^\circ \text{K}}{\text{\AA}} = 0.36 \text{ dyn/cm} \text{ 與最近測出的實驗值 }^{(17)} 0.378 \text{ dyn/cm} \text{ 非常接近。}$$

至於厚度比期望的小,我們可解釋爲在接近 E_s 極小值狀態下的厚度特別薄。

其次我們考慮 He^3 的表面狀態。將第 N 個 He^4 原子換成 He^3 原子,則系統的 Hamiltonian 變成

$$H = H_4 + \left(1 - \frac{m_4}{m_3}\right) \frac{\hbar^2}{2m_4} \nabla_N^2 \quad (18)$$

現在取試驗波函數

$$\Psi = \Psi_4 e^{\frac{1}{2} \varphi(z_N)} \quad (19)$$

則 E 的期望值爲

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle = E_4 + E_a + E_b + E_c \quad (20)$$

式中

$$E_a = -\frac{\pi \hbar^2}{2m_4 I} \int \rho_{1N} d\rho_{1N} dz_1 dz_N n(r_1, r_N) \exp[\varphi(z_N)] [dL(r_{1N}) / dz_N] \varphi'(z_N) \quad (21)$$

$$E_b = -\frac{\hbar^2}{2m_4} \left(1 - \frac{m_3}{m_4}\right) \left(\frac{\pi}{2I}\right) \int \rho_{1N} d\rho_{1N} dz_1 dz_N n(r_1, r_2) \exp[\varphi(z_N)] u''(r_{1N}) \quad (22)$$

$$E_c = -\frac{\hbar^2 i}{2m_4 4I} \int dz n(z) e^{\varphi(z)} \left\{ \varphi'^2(z) + \varphi''(z) + t''(z) + 2t'(\varphi(z) + \frac{m_4}{m_3} [t''(z) + \varphi(z)]) \right\} \quad (23)$$

而

$$I = \int dz n(z) e^{\varphi(z)} \quad (24)$$

$$\rho_{1N} = (x_{1N}^2 + y_{1N}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

我們試著各種形式的 $\varphi(z)$ ，而以變分法運算，結果均出現一對稱的 He^3 分佈函數

$$\begin{aligned} n_3(z_N) &= N \int \Psi^2 d^3 r_{1 \dots N-1} / \int \Psi^2 d^3 r_{1 \dots N} \\ &= N n(z_N) \exp[\varphi(z_N)] / IL^2 \end{aligned} \quad (26)$$

對應於高斯分佈函數 $e^{-\left(\frac{z}{\lambda}\right)^2}$ 的最低能量時 λ 應為 2.5 \AA 。至於表面的額外束縛能 ϵ_0 ，可從 $E - E_4$ 項裏減去大塊溶液的化學能 u_3 ， u_3 可令 $n_3(z_N) = n(z_N)$ 或 $\varphi(z_N) = 0$ 解出；結果我們算出

$$\epsilon_0 = 1.6^\circ K \quad (27)$$

與實驗值非常符合

若將 He^3 原子認為係 single particle wall 裡移動，我們可把它的機率密度 (probability density) $\Psi_0^2(z)$ 看式與 $n_3(z)$ 一致。將 $n_3(z)$ 取高斯式，而可發現振盪頻率之能量 $\hbar \omega \approx 2.6^\circ K$ ，這個意義為兩個最低狀態的能量空隙大約為 $2.6^\circ K$ 。因此我們可以下結論： He^3 在 $He^3 - He^4$ 溶液裏的表面狀態恰只有一個 bound state。

六、致謝

本文承郭鴻銘、石育民博士指導、修正，特於此表示由衷的謝意。

- (1) F. London, Nature, 141, 643 (1938)
- (2) J. G. Daunt and C.V. Heer, Phys. Rev. 79, 46 (1950)
- (3) T.R. Roberts and S.G. Sydorik, Phys. Rev. 118, 901 (1960)
- (4) K.N. Zeno'va and U.P. Peshkov, soviet phy, JETP 32(5), 1024 (1957); 37 (10) 22 (1960)
- (5) R. De Bruyn Ouboter, K.W. Toconis, C. Le. Pair and J.J. M. Beenakker, Physica 26 853 (1960)
- (6) Z. Dokoupil, G. Van Soest, D.H. N. Wansink and D.G. Kapadnis, Physica 20, 1181 (1954); Z. Dokupil, D.G. Kapadnis, K. Sreeramamurthy and K. K.W. Taconis, physica 25, 1369 (1959)
- (7) K.G. Walters and W.M. Fairbank, Phys. Rev. 103, 262 (1956)
- (8) D.O. Edwards, E.M. Iftaand R.E. Sarwinski, Phys. Rev. 177, 380 (1969)
- (9) Van Urk, Keesom, Komerliugh Onnes, H. Proc. Roy. Acad Sci Amsterdam 28:958, 1952.
- (10) Allen, J.F. and Misner. A.D. Proc, Camb. Phil. Soc. 34:299. 1938
- (11) Ladau, Lifshitz Statistical Physics Chapter 15.

- (12) K.R. Atkins. The surface Tension of Liquid Helium Canadian Journal of Physics Vol 31, 1953
- (13) B.N. Esel'son and N.G. Bereznyak, Dokl, Akad. Nauk SSSR 98 564(1954)
- (14) B.N. Esel'son, V.G. Ivantsov, and A.D. Shvets, Zh, Eksp. Teor, Fiz. 44, 483 (1963) (Sov. Phys. JETP 17, 330 (1963))
- (15) A.F. Andreev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 50 1415 (1966) (Sov. Phys, JETP 23 939 (1966))
- (16) N.K. Zinov'eva and S.T. Boldarev. Zh. Eksp. Teor. Fiz, 56, 1089 (1969) Sov. Phys. JETP 29, 585 (1969)
- (17) H.M. Guo, D.O. Edwards, R.E. Sarwinski, and J.T. Tough, Phys. Rev. Lett. 27, 1259 (1971)
- (18) D. Schiff and L. Verlet, Phys. Rev. 160, 208 (1967)
- (19) W. E. Massey and C.-W. Woo, Phys. Rev. 164, 256 (1967)
- (20) W. F. Saam, Phys, Rev. A4, 1278 (1971)

液態氮三在液態氮四溶液之狀態