ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 5, № 1 (2001) с. 24–30

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 5, No. 1 (2001) p. 24–30

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛЕВОГО ЦЕРІЮ В ОКОЛІ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ

Є. Д. Солдатова, М. Г. Снегірьов
Дніпропетровський національний університет, фізичний факультет
(Отримано 27 грудня 2000 р.; в остаточному вигляді — 10 квітня 2001 р.)

Розглянуто властивості металевого церію в околі критичної точки $\gamma \leftrightarrow \alpha$ фазового переходу в металевому церії на підставі двох моделей: Рейнфорда–Едвардса й моделі псевдобінарних розчинів Аптекаря–Понятовського. Визначено повний комплекс характеристик стійкости для обох моделей, проведено порівняльний аналіз їхньої поведінки в околі критичної точки. Аналіз термодинамічної стійкости моделей приводить до необхідности додавання до енерґії Ґіббса системи члена, що враховує енерґію коливань кристалічної ґратки. Показано, що обидві моделі відповідають першому типові критичної поведінки, який характеризується скінченою величиною кута нахилу лінії фазової рівноваги у критичній точці і скінченим значенням коефіцієнта стійкости T/C_V.

Ключові слова: церій, критичні властивості, коефіцієнти стійкости.

PACS number(s): 64.60.Fr.

I. ВСТУП

Важливим об'єктом дослідження теорії критичного стану є ізоморфний $\gamma \leftrightarrow \alpha$ перехід у металевому церії, у якого було вперше встановлено існування критичної точки, аналогічної критичній точці системи рідина–пара [1,2] На рис. 1 наведена частина повної P–T діяграми церію згідно з [3], що відповідає ділянці $\gamma \leftrightarrow \alpha$ переходу.

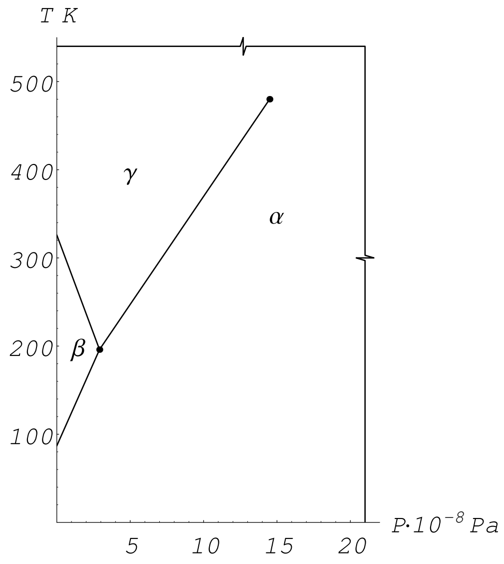

Рис. 1. Фазова діяграма церію в ділянці $\gamma \leftrightarrow \alpha$ переходу.

Серед усього комплексу моделей, що описують поведінку металевого церію, в ділянці $\gamma \leftrightarrow \alpha$ переходу виділяють дві — засновану на наближенні Бреґґа–Вільямса теорії псевдобінарних розчинів модель Аптекаря–Понятовського [2] й модель Рейнфорда–Едвардса [3]. Вони характеризуються можливістю знаходження термодинамічних потенціялів системи (енерґії Ґіббса для моделі Аптекаря–Понятовського та вільної енерґії Гельмгольца для моделі Рейнфорда–Едвардса) і отже, усього комплексу термодинамічних характеристик системи для аналізу з точки зору загального термодинамічного методу й наступного порівняння з результатами експерименту.

При загальному термодинамічному розгляді критичних властивостей церію необхідно дослідити термодинамічну стійкість моделей і встановити тип їхньої критичної поведінки згідно з [4,5].

Метод базується на конструктивному визначенні критичного стану за системою однорідних лінійних рівнянь, доповнених вимогами термодинамічної стійкости. Він розкриває різноманітність прояву природи критичного стану й обґрунтовує існування чотирьох альтернативних типів критичної поведінки систем, які класифікуємо за значеннями нахилу лінії фазової рівноваги у критичній точці й одного з адіябатичних коефіцієнтів стійкости, уведених нижче. Для кожного типу встановлюємо поведінку всього комплексу характеристик стійкости.

Термодинамічна стійкість церію, що перебуває під тиском P, визначається умовами [6,7]

$$D = \frac{\partial(T,-P)}{\partial(S,V)} \geq 0, \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \geq 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \geq 0.$$

Згідно з термінологією [8] будемо називати D детермінантом стійкости, що визначає повну термодинамічну стійкість системи; величини $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$, $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ — адіябатичними величинами (АВ); величини $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$, $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$ — адіябатичними коефіцієнтами стійкости (АКС); величини $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$, $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ — ізодинамічними величинами (ІВ); величини $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$,

$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$ — ізодинамічними коефіцієнтами стійкости (ІКС).

Шість величин (3 — АВ і 3 — ІВ) визначають повний комплекс характеристик стійкости системи. Ми ставимо за мету визначити ці величини і проаналізувати їхню поведінку в околі критичної точки церію для розгляданих моделей. Це також дасть змогу встановити тип їхньої критичної поведінки відповідно до термодинамічної класифікації [4,5], пов'язаної з різноманіттям прояву природи критичного стану.

II. МОДЕЛІ АПТЕКАРЯ–ПОНЯТОВСЬКОГО Й РЕЙНФОРДА–ЕДВАРДСА

Обидві моделі припускають наявність просторової ґратки атомів (йонів) двох різних сортів. Модель бінарних розчинів, термодинамічний потенціял якої береться за основу в моделі Аптекаря–Понятовського, базується на взаємодії між найближчими атомами з енерґією, залежною від їх типів, а залежність термодинамічного потенціялу від зовнішніх умов (тиску й температури) можна приблизно описати введенням простого члена виду

$$x\ G_A(P,T)+(1-x)G_B(P,T),$$

де x є концентрацією у ґратці атомів типу A, а $G_{A,B}$ — енерґія Ґіббса атомів сорту A і B.

Таким чином, енерґія Ґіббса моделі Аптекаря–Понятовського має вигляд

$$G = x\ G_A(P,T)+(1-x)G_B(P,T) + x(1-x)U + RT\left[x\ln x+(1-x)\ln(1-x)\right], \quad (1)$$

де функції $G_A(P,T)$, $G_B(P,T)$ в моделі для простоти передбачаються рівними

$$G_{A,B}(P,T) = V_{A,B}\cdot P - S_{A,B}\cdot T + \text{const}, \qquad V_{A,B};\ S_{A,B}=\text{const}. \quad (2)$$

$V_{A,B}$, $S_{A,B}$ — об'єми й ентропії ґраток, що складаються з атомів тільки типів A та B відповідно.

Модель Рейнфорда–Едвардса не враховує взаємодії між найближчими атомами, за винятком "усередненої" пружної енерґії кристала $\frac{1}{2}B(V-V_\alpha)^2$. Атоми одного із сортів вважаються збудженими, з енерґією збудження, залежною від об'єму; крім цього, передбачається, що збуджені атоми можуть перебувати в одному з $2j+1$ незалежних спінових станах.

Тоді вільна енерґія Гельмгольца моделі буде мати вигляд

$$F = \frac{1}{2}B\left(V-V_\alpha\right)^2 - \frac{b\left(V-V_0\right)}{V_\alpha}x + RT\left[x\ln(x)+(1-x)\ln(1-x)-x\ln(2j+1)\right], \quad (3)$$

де величини B, b, V_α, V_0 є сталими моделі, а $j=5/2$.

В обох моделях концентрація одного із сортів атомів x не є зовні заданим параметром, а повинна знаходитися з умови екстремальности потенціялів $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{TV}=0$ чи $\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{TP}=0$.

Для порівняння розглянутих моделей з термодинамічної точки зору становить інтерес описати їх на основі одного потенціялу. Тому знайдемо енерґію Ґіббса моделі Рейнфорда–Едвардса.

Відзначимо, що хоча x не є незалежною змінною, $G(P,T,x)=F(V,T,x)+PV$ — правильна енерґія Ґіббса системи. Справді, якщо $dF=-PdV-SdT-\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{VT}dx$, то $dG=dF+PdV+VdP=VdP-SdT+\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{VT}dx$. Отже, $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{PT}=\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{VT}$ і рівняння екстремуму x для потенціялів F і G збігаються, і тому після виключення x виконуватиметься тотожність $G(P,T,x(P,T))=F(V,T,x(V,T))+PV$.

Виражаючи з рівняння стану $P(V,T)=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{Tx}$ об'єм V як функцію P і x

$$V = V_\alpha + \frac{1}{B}\left(\frac{b}{V_\alpha}\ x - P\right),$$

після деяких перетворень одержимо вираз для енерґії Ґіббса моделі Рейнфорда–Едвардса як функцію P, T і x у вигляді

$$\begin{aligned} G &= xG_A(T,P)+(1-x)G_B + x(1-x)U \\ &\quad + RT\left[x\ln x+(1-x)\ln(1-x)\right], \\ G_A &= \left[\frac{b}{V_\alpha B}+V_\alpha\right]P + \left[-\frac{1}{2B}\right]P^2 \\ &\quad - RT\ln(2j+1) - \frac{b}{V_\alpha}[V_0-V_\alpha] - 2RT_c, \\ G_B &= [V_\alpha]P + \left[-\frac{1}{2B}\right]P^2, \quad U=\frac{b^2}{2V_\alpha^2 B}. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким чином, енерґія Ґіббса моделі Рейнфорда–Едвардса може бути записана у формі енерґії Ґіббса Аптекаря–Понятовського. Однак G_A і G_B в цьому випадку вже не мають такого простого вигляду, як (2), і V_A,V_B перестають бути константами.

Комбінуючи рівняння стану $V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{Tx}$ й умову екстремуму $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{PT}=0$, знайдемо вираз для тиску $P=P(V,T)$ моделі Аптекаря–Понятовського

$$P = \frac{1}{V_A-V_B}\left[(S_A-S_B)T - \left(1-2\frac{V-V_B}{V_A-V_B}\right)U - RT\ln\frac{V-V_B}{V_A-V}\right] + C. \quad (5)$$

У праці [8] показано, що критична температура моделі дорівнює $T_c = U/2R$, критичний об'єм $V_c = (V_A + V_B)/2$, критичний тиск $P_c = U/2R \cdot (S_A - S_B)/(V_A - V_B) + C$; $x_c = 1/2$. Таким чином, рівняння стану моделі можна переписати в термінах координат критичної точки, критичного нахилу лінії фазової рівноваги K_c і різниці об'ємів фаз $V_A - V_B$.

Ґрунтуючись на (1),(5), обчислім ізодинамичні величини моделі Аптекаря–Понятовського

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{2U(V-V_A)(V-V_B) + RT(V_A-V_B)^2}{\left((S_A-S_B) - R\ln\frac{V-V_B}{V_A-V}\right)^2 (V_A-V)(V-V_B)}, \tag{6}$$

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{(V_A-V)(V-V_B)} - \frac{2U}{(V_A-V_B)^2},$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -\left(\frac{2U}{V_A-V_B} + RT\frac{V_A-V_B}{(V-V_A)(V-V_B)}\right) \times \frac{1}{(S_A-S_B) - R\ln\frac{V-V_B}{V_A-V}}.$$

Для знаходження АВ моделей скористаймося таким методом: на підставі загального вигляду рівняння для потенціялу Ґіббса (1) (з довільними G_A і G_B) запишімо диференціяли V, S, а також диференціял рівняння екстремуму $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{TP} = 0$

$$dV = G_{PP}dP + G_{PT}dT + G_{Px}dx,$$

$$-dS = G_{TP}dP + G_{TT}dT + G_{Tx}dx,$$

$$0 = G_x d + G_x d + G_{xx}dx,$$

де G_{mn} — другі похідні потенціялу Ґіббса за змінними m і n.

Розв'язуючи отриману систему, визначмо загальний вигляд для АВ

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\frac{G_{PP}G_{xx} - G_{Px}^2}{\Delta},$$

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{G_{TT}G_{xx} - G_{Tx}^2}{\Delta},$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{G_{Tx}G_{Px} - G_{PT}G_{xx}}{\Delta}, \tag{7}$$

де $\Delta = G_{PP}G_{TT}G_{xx} - G_{PP}G_{Tx}^2 - G_{xx}G_{PT}^2 - G_{TT}G_{Px}^2 - 2G_{PT}G_{Tx}G_{Px}$.

Підставляючи в (7) енерґію Ґіббса (1),(2), одержуємо, що зворотні АВ моделі Аптекаря–Понятовського дорівнюють

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = 0. \tag{8}$$

Рівняння стану моделі Рейнфорда–Едвардса запишімо так:

$$P = P_c + \frac{RT_c}{a}\left[\frac{V_c - V}{a} + \mathrm{th}\varphi\right], \tag{9}$$

де

$$\varphi = \frac{T_c}{T}\frac{V-V_c}{a} + \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)\frac{\ln(2j+1)}{2}.$$

У праці [9] знайдено зв'язок модельних сталих з параметрами критичної точки

$$B = \frac{RT_c}{a^2}; \quad \frac{b}{2V_\alpha} = \frac{RT_c}{a};$$

$$V_0 = V_c + \frac{a}{2}\ln(2j+1); \quad V_\alpha = V_c - a + a^2\frac{P_c}{RT_c},$$

величина a пов'язана з критичним нахилом лінії фазової рівноваги $a = R\ln(2j+1)/(2K_c)$.

Обчислімо з (3) і (9) ІВ моделі Рейнфорда–Едвардса.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{1}{RT_c^2}\frac{T^2(T\mathrm{ch}^2\varphi - T_c)}{\mathcal{V}},$$

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{RT_c}{a^2}\frac{\mathrm{ch}^2\varphi - T_c/T}{\mathrm{ch}^2\varphi}, \tag{10}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{aT_c}{V_c^2}\frac{\mathcal{V}T_c^2}{T(T\mathrm{ch}^2\varphi - T_c)},$$

де $\mathcal{V} = \frac{V_c - V}{a} + \frac{\ln(2j+1)}{2}$.

Підставляючи в (7) енерґію Ґіббса моделі Рейнфорда–Едвардса, (4) одержуємо АВ моделі

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{R}\left[\frac{T\operatorname{ch}\varphi}{T_c\mathcal{V}}\right]^2,$$
$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = B, \tag{11}$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{T}{a\mathcal{V}}.$$

III. КРИТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДЕЛЕЙ

Порівняймо поведінку ІВ обох моделей між собою й експериментом при різних умовах. Для цього зробімо чисельний розрахунок ІВ за формулами (6) і (10). Згідно з експериментом [10] критична температура становить $T_c = 480\,\text{K}$, критичний тиск та об'єм $P_c = 14.5$ кбар, $V_c = 1.84 \cdot 10^{-5}$ м^3/моль, обернений критичний нахил лінії рівноваги $K_c^{-1} = 24.5$ К/кбар, відносна різниця об'ємів $(V_A - V_B)/V_c = 0.0924$. Результати розрахунків наведені на рисунках 2–4.

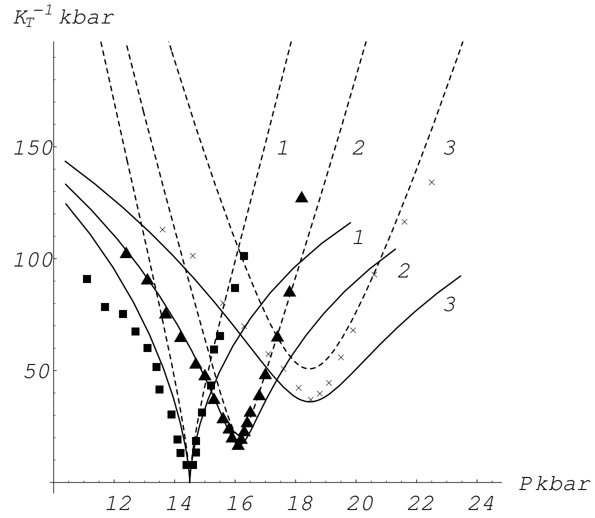

Рис. 2. Залежність ізотермічного коефіцієнта стисливости K_T^{-1} моделі Рейнфорда–Едвардса (суцільна лінія) і Аптекаря–Понятовского (пунктирна лінія) від тиску на експериментальних ізотермах 1) $T = T_c = 480$ К ($\square$),2) $T = 520$ К ($\triangle$), 3) $T = 576$ К ($\times$).

На рис. 2 подано порівняння коефіцієнтів зворотної ізотермічної стисливости $K_T^{-1} = V\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ для обох моделей з відомими експериментальними даними [10]. На рис. 3 наведено графік ізодинамічного коефіцієнта стійкости $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}$. Експериментальні значення C_P металевого церію при високих T і P відсутні. Відзначимо, що обидва ІКС проходять через скінчені мінімуми, нульові у критичній точці. Це відповідає встановленому в [7] фактові зворотної пропорційности коефіцієнтів стійкости флюктуаціям. Рис. 4 ілюструє аналогічну поведінку $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$.

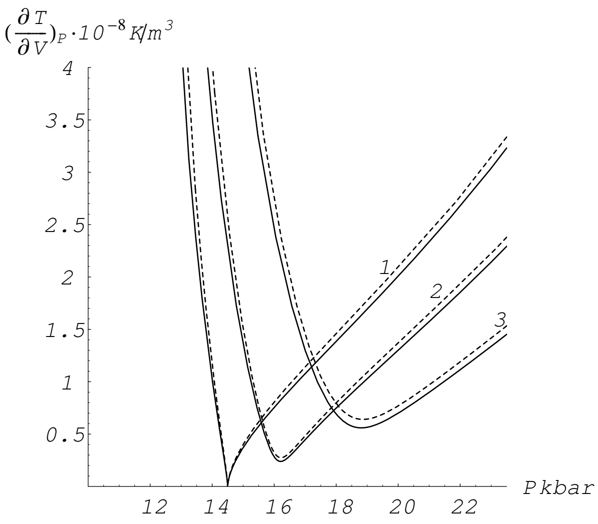

Рис. 3. Залежність ізодинамічного коефіцієнта стійкости $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}$ моделі Рейнфорда–Едвардса (суцільна лінія) і Аптекаря–Понятовского (пунктирна лінія) від тиску на ізотермах 1) $T = T_c = 480$ К, 2) $T = 520$ К, 3) $T = 576$ К.

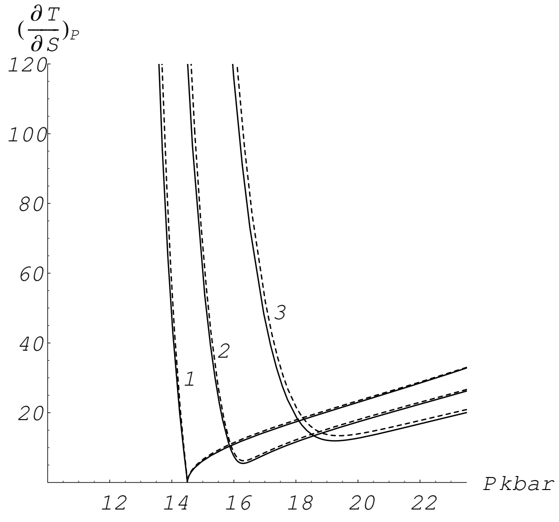

Рис. 4. Залежність ІВ $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ моделі Рейнфорда–Эдвардса (суцільна лінія) і Аптекаря–Понятовского (пунктирна лінія) від тиску на ізотермах 1) $T = T_c = 480$ К, 2) $T = 520$ К, 3)$T = 576$ К.

На рис. 5 наведено порівняння коефіцієнта зворотного ізобарного розширення $B_P^{-1} = V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ на критичній і закритичних ізобарах з експериментом. На цих графіках видно, що в безпосередній близькості від критичної точки ізодинамічні величини обох моделей мають подібну поведінку, однак при віддаленні від критичної точки розходження в поведінці ІВ цих моделей зростають. На відміну від кривих ізотермічної стисливости моделі Аптекаря–Понятовського, симетричних щодо мінімуму, поведінка K_T^{-1} у моделі

Рейнфорда–Едвардса є несиметричною, що підтверджується експериментом.

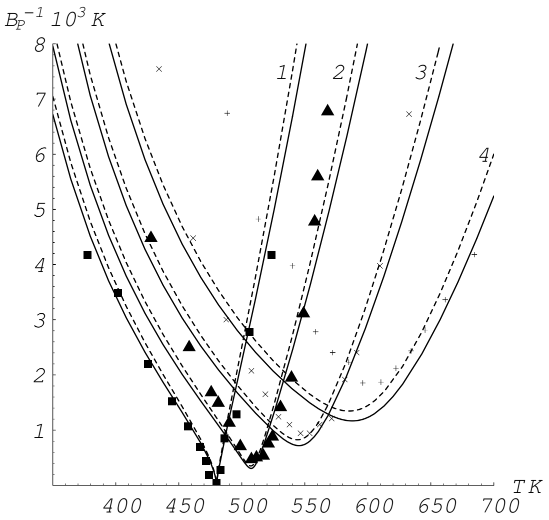

Рис. 5. Залежність коефіцієнта ізобаричного розширення B_P^{-1} моделі Рейнфорда–Едвардса (суцільна лінія) і Аптекаря–Понятовского (пунктирна лінія) від тиску на експериментальних ізобарах 1) $P = P_c = 14.5$ кбар (□), 2) $P = 15.7$ кбар (△), 3) $P = 17.6$ кбар (×), 3) $P = 20$ кбар (+).

Проаналізуймо тепер поведінку АВ, що відрізняється від поведінки ІВ. Насамперед, як відзначено вище, усі зворотні АВ моделі Аптекаря–Понятовського, згідно з (8), дорівнюють нулеві. Це пов'язано з тим, що S і V є функціями тільки концентрації x і отже однозначно зв'язані. З погляду термодинамічної стійкости факт згортання всіх зворотних АВ в нуль означає, що в критичній точці $C_V = 0$, і отже $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \to \infty$, $D \to \infty$, що суперечить визначенню її за Ґіббсом [6]. Порушення умов стійкости в моделі Аптекаря–Понятовського розглянуто в [8]. Показано, що воно знімається при врахуванні наступного члена високотемпературного розкладу статистичної суми моделі [11].

Поведінка АВ моделі Рейнфорда–Едвардса, згідно з (10), істотно відрізняється від поведінки АВ моделі Аптекаря–Понятовского. Вони мають скінчені значення й узгоджуються з вимогами стійкости ($D = 0$). Однак і в цій моделі поведінка АВ не позбавлена недоліків. Зокрема, адіябатичний коефіцієнт стійкости $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$, що визначає швидкість звуку в ізотропних середовищах, постійний.

IV. УДОСКОНАЛЕНІ МОДЕЛІ АПТЕКАРЯ–ПОНЯТОВСЬКОГО Й РЕЙНФОРДА–ЕДВАРДСА

Відзначимо, що в потенціялах досліджуваних моделей не враховано внеску коливальної енерґії кристалічної ґратки металу. Цей внесок не впливає на вигляд термічного рівняння стану, координати критичної точки та ІВ, за винятком деякого адитивного доданка до функції $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$. Проте він істотно впливає на поведінку АВ, які пов'язані з ентропією системи. Точний вигляд коливальної енерґії ґратки достатньо складний [11]. Однак при високих температурах, характерних для критичної й закритичної ділянок металевого церію, можна використовувати класичне наближення постійної теплоємности $C_V^* = 3R$. При цьому добавка до енерґії Ґіббса системи набуває вигляду $E_c = C_V^* T(1 - \ln T)$.

При врахуванні коливальної енерґії ґратки АВ моделей стають рівними

$$
\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V^*},\\
&\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{R}{\Delta v^2 V_c^2}\left[\frac{Tc\Delta v^2}{(\Delta v - 1 + V/V_c)(V/V_c - 1 + \Delta v)} - T_c + \frac{T\left(2kc\Delta v V_c/R - \ln\frac{V/V_c - 1 + \Delta v}{1 - V/V_c + \Delta v}\right)}{4C_V^*/R}\right],\\
&\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{RT_c}{C_V^*}\left(2kc\Delta v V_c/R - \ln\frac{V/V_c - 1 + \Delta v}{1 - V/V_c + \Delta v}\right)
\end{aligned}
\tag{12}
$$

для моделі Аптекаря–Понятовського і

$$
\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left[\frac{RT_c^2}{T^3}\left[\frac{\mathcal{V}(V)}{a\ \mathrm{ch}\varphi}\right]^2 + \frac{C_V^*}{T}\right]^{-1},\\
&\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{RT_c}{a^2}\left[1 + \frac{C_V^*/R}{C_V^*/R(T/T_c\mathrm{ch}^2\varphi - 1) + T_c\mathcal{V}/aT}\right]^{-1},
\end{aligned}
$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{T}{\mathcal{V}}\left[1 + \frac{C_V^*}{R}\frac{a^2}{T_c^2}\frac{T^2 \mathrm{ch}^2\varphi}{\mathcal{V}^2}\right]^{-1} \tag{13}$$

для моделі Рейнфорда–Едвардса. У такий спосіб, з урахуванням коливань ґратки, АВ обох моделей стають ненульовими скінченими функціями зовнішніх параметрів.

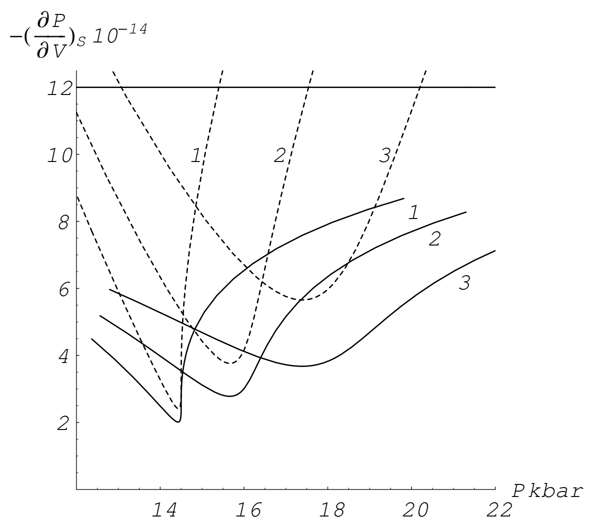

Рис. 6. Залежність адіябатичного коефіцієнта стійкости $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ моделі Рейнфорда–Едвардса (суцільна лінія) і Аптекаря–Понятовского (пунктирна лінія) від тиску на ізотермах 1) $T = T_c = 480$ К, 2) $T = 520$ К, 3) $T = 576$ К.

Як приклад, на рис. 6 ми наводимо розрахунок поведінки адіябатичних коефіцієнтів стійкости $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ за удосконаленими моделями на ізотермах при критичній та закритичній температурах. Спостерігаємо проходження кривих через ділянки зниженої стійкости аналогічно ізодинамічному коефіцієнтові стійкости $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$. Для порівняння прямою лінією зображена поведінка величини $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ моделі Рейнфорда–Едвардса без урахування енерґії коливань ґратки.

Таким чином, додавання до термодинамічного потенціялу обох моделей члена, що враховує енерґію коливань кристалічної ґратки церію, значно поліпшує термодинамічні властивості моделей. Для моделі Аптекаря–Понятовського ця добавка має принципове значення.

На основі проведених розрахунків й аналізу поведінки ІВ і АВ удосконалених моделей Аптекаря–Понятовського і Рейнфорда–Едвардса встановимо тип їхньої критичної поведінки. Н підставі того, що K_c для обох моделей є скінченою ненульовою величиною, а АКС — за (12) і (13) також скінчені і не дорівнюють нулеві в критичній точці, моделі Аптекаря–Понятовського і Рейнфорда–Едвардса відповідають першому типові критичної поведінки відповідно до термодинамічної класифікації. У цьому типі критичної поведінки всі АВ скінчені, а ІВ прямують до нуля за одним законом $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \sim \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \sim \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \sim (T - T_c)$. Таким чином, удосконалені моделі описують перший тип критичної поведінки й цілком відповідають визначенню критичного стану та умовам його стійкости [4,5]. Відзначимо, що розглянуті моделі є наближеними і можуть мати відхилення від поведінки реальних систем, але й ці наближені моделі узгоджуються із загальним термодинамічним методом дослідження критичного стану.

V. ВИСНОВКИ

Отже, у праці розглянуто властивості металевого церію в околі критичної точки ізоморфного $\gamma \leftrightarrow \alpha$ переходу і закритичній ділянці на підс таві порівняльного аналізу двох моделей — моделі Аптекаря–Понятовського і Рейнфорда–Едвардса. Моделі представлені в єдиній формі енерґії Ґіббса. Обчислено весь комплекс характеристик стійкости (АВ і ІВ) та проаналізовано їхню поведінку. Розрахунок і графічна ілюстрація поведінки ІВ обох моделей у критичній і закритичній ділянках відповідають один одному і задовольняють експеримент.

Відзначено недоліки моделей. Показано, що ці недоліки можуть бути зняті в обох моделях, якщо взяти до уваги коливальну енерґію кристалічної ґратки. Удосконалені моделі задовольняють умови стійкости. Установлено, що обидві удосконалені моделі відповідають першому типові критичної поведінки, згідно з термодинамічною класифікацією в повній відповідності з визначенням критичного стану і вимогами його стійкости.

[1] Е. Г. Понятовский, Кристаллография **8**, 287 (1963).
[2] И. Л. Аптекарь , Е. Г. Понятовский, Физ. мет. металлов. **25**, № 5–6, 777, 1049 (1968).
[3] B. D. Rainford, D. M. Edwards, J. Magn. Magn. Mater. No. 63&64, 557 (1987).
[4] E. D. Soldatova, Cond. Matt. Phys. **2**, No. 4(20), 603 (1999).
[5] Е. Д. Солдатова, дисерт. доктора фіз.-мат. наук, Київський державний університет імені Т. Шевченка, Київ (1991).

[6] Дж. Гиббс, *Термодинамика. Статистическая механика* (Москва, Наука, 1982).
[7] В. К. Семенченко, Кристаллография **2**, 611 (1964).
[8] Е. Д. Солдатова, Г. Н. Швец, Журн. физ. химии **64**, № 6, 1655 (1990).
[9] E. D. Soldatova, G. N. Shvetz, M. G. Snegirev, The Bulleting of Dnepropetrovsk State University, ser. Physics&Radioelectornics No. 3, **1**, 83 (1998).
[10] А. Р. Кутсар, Докл. Акад. Наук СССР **245**, № 6, 1360 (1979).
[11] Л. Жирифалько, *Статистическая физика твердого тела* (Москва, Мир, 1975).

ANALYSIS OF PROPERTIES OF METALLIC CERIUM IN THE VICINITY OF THE CRITICAL POINT

E. D. Soldatova, M. G. Snegirev
Dnepropetrovsk National University, Physical Faculty
E-mail: soldat@ff.dsu.dp.ua, snegirev@ff.dsu.dp.ua

The properties of metallic cerium in the critical point region are examined on the basis of two models — the Rainford–Edwards model and the Aptecar–Ponyatovsky model. The whole complex of stability characteristics is calculated for both the models, their behaviour in the critical region is analyzed. The analysis of the thermodynamical stability of the models leads to the necessity to take into account the energy of the lattice oscillations. It is shown that both the models correspond to the first type of the critical behaviour. Which characterized by a constant slope of the phase equilibrium line at the critical point and by the finite value of the stability coefficient T/C_V.