ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 12, № 1 (2008) 1602(3 с.)

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 12, No. 1 (2008) 1602(3 p.)

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИТИЧНОЇ ПОВЕДІНКИ МЕТАЛЕВОГО ЦЕРІЮ ЗА ТЕРМІЧНИМ РІВНЯННЯМ СТАНУ

Є. Д. Солдатова, Т. Є. Галаченко
Дніпропетровський національний університет, фізичний факультет,
вул. Наукова, 13, Дніпропетровськ, 49050

(Отримано 05 квітня 2007 р.; в остаточному вигляді — 05 жовтня 2007 р.)

У роботі розглянуто методику дослідження критичного стану за термічним рівнянням стану. При цьому використано умови стійкости рівноважної термодинамічної системи. Доведено, що весь комплекс характеристик стійкости можна знайти, на основі інформації про $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$, які обчислено безпосередньо з термічного рівняння $P = P(T,V)$ і поведінки $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$. Методику застосовано для дослідження ізоморфного $\gamma \leftrightarrow \alpha$ переходу в металевому церії. Використано термічне рівняння стану церію, отримане в наближенні дворівневої моделі. Одержана поведінка комплексу характеристик стійкости дає змогу зробити висновок, що в церії реалізується перший тип критичної поведінки за термодинамічною класифікацією. Досліджено асимптотичну поведінку металевого церію.

Ключові слова: церій, коефіцієнти стійкости, термічне рівняння стану, критичні показники.

PACS number(s): 64.60.Fr

Відомо, що загальний термодинамічний опис простої термодинамічної системи можна зробити за двома рівняннями: термічним рівнянням стану $X = X(x,T)$ і калорічним $U = U(x,T)$, де X — узагальнена термодинамічна сила, x — відповідна координата. Часто інформація про систему є неповною й обмежується термічним рівнянням стану. Це пов'язано з тим, що $X{-}x{-}T$ залежності доступніші експериментальному дослідженню і мають простіші аналітичні форми. Термічні рівняння стану дають змогу визначити точні значення похідних $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T$, $\left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}\right)_T$, $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x$, $\left(\frac{\partial^2 X}{\partial T^2}\right)_x$, за допомогою яких можна дослідити інформацію щодо існування критичного стану і його властивостей.

У статті ми розглядаємо $P{-}V{-}T$ систему й досліджуємо методику використання термічного рівняння $P = P(V,T)$ для одержання й вивчення критичних властивостей такої цікавої системи, як металевий церій.

Металевий церій перша система у твердому стані, для якої на фазовій діяграмі $P{-}T$ була знайдена критична точка, тотожна критичній точці системи рідина–пара. Можливість існування такої точки була спрогнозована в праці [1], а у статті [2] визначено її координати на лінії фазової рівноваги: $T_c = 480\,\mathrm{K}$, $P_c = 14.5\,\text{ГПа}$. Лінія фазової рівноваги церію — пряма зі сталим нахилом, який зберігається до критичної точки:

$$P_B = K(T - T_c) + P_c. \tag{1}$$

У статті розглянуто термічне рівняння стану церію, отримане в [3] у наближенні дворівневої моделі при використанні (1):

$$P = P_c + K_c(T - T_c) + \frac{RT_c}{\Delta V}\left(\frac{V - V_c}{\Delta V}\right) - \frac{RT}{\Delta V}\mathrm{Arth}\left(\frac{V - V_c}{\Delta V}\right). \tag{2}$$

Параметрами цього рівняння є координати критичної точки P_c, T_c, V_c, нахил лінії фазової рівноваги у критичній точці K_c і мікроскопічний параметр ΔV. Цей параметр відображає той факт, що при $\gamma \leftrightarrow \alpha$ переході в церії співіснують дві його йонні конфіґурації, які мають різні молярні об'єми, V_A і V_B, при однаковій будові ґратки:

$$\Delta V = \frac{1}{2}(V_A - V_B).$$

Ми ставимо задачу за термічним рівнянням (2) дослідити, передусім, термодинамічну стійкість системи та поведінку характеристик стійкости її в околі критичної точки.

Термодинамічну стійкість однорідної системи, що перебуває під тиском P, визначаємо умовами [4,5]

$$D = \frac{\partial(T,-P)}{\partial(S,V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 \geq 0,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \geq 0, \quad \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \geq 0. \tag{3}$$

Користуючись термінологією [4,5], будемо називати D детермінантом стійкости, величини $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$, що вимірюються при сталих термодинамічних координатах — адіябатичними величинами (АВ), а величини $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P, \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$, що вимірюються при сталих термосилах — ізодинамічними величинами (ІВ).

Між D, АВ і ІВ існує зв'язок, який випливає з властивостей якобіянів:

$$D = \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (4)$$

Шість величин (три АВ і три ІВ) визначають повний комплекс характеристик стійкости однорідної системи. Обчислимо ці величини.

Безпосередньо з $P = P(V,T)$ знаходимо $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Інші чотири величини можна виразити через них, використовуючи умови стійкости (3) і співвідношення (4).

Унаслідок простих перетворень, використовуючи (3), (4), одержуємо такі рівняння:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]^{-1},$$
$$-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^{-1} \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$
$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V,$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V. \quad (5)$$

Будемо застосовувати отримані з умов стійкости співвідношення конкретно для металевого церію. Знайдемо спершу $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ безпосередньо з (2):

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = R\left[\frac{T}{(\Delta V)^2 - (V - V_c)^2} - \frac{T_c}{(\Delta V)^2}\right],$$

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{R\left[\frac{T}{(\Delta V)^2 - (V - V_c)^2} - \frac{T_c}{(\Delta V)^2}\right]}{K_c - \frac{R}{\Delta V}\mathrm{Arth}\left(\frac{V - V_c}{\Delta V}\right)}. \quad (6)$$

Із рівняння (2) і співвідношень (5), (6) виразимо інші характеристики стійкости через $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ і коефіцієнт стійкости $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_V} + \frac{\left[K_c - \frac{R}{\Delta V}\mathrm{Arth}\left(\frac{V - V_c}{\Delta V}\right)\right]^2}{R\left[\frac{T}{(\Delta V)^2 - (V - V_c)^2} - \frac{T_c}{(\Delta V)^2}\right]},$$
$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = R\left[\frac{T}{(\Delta V)^2 - (V - V_c)^2} - \frac{T_c}{(\Delta V)^2}\right] + \left[K_c - \frac{R}{\Delta V}\mathrm{Arth}\left(\frac{V - V_c}{\Delta V}\right)\right]^2 \frac{T}{C_V}, \quad (7)$$
$$\left(-\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left[K_c - \frac{R}{\Delta V}\mathrm{Arth}\left(\frac{V - V_c}{\Delta V}\right)\right]\frac{T}{C_V}, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}.$$

Із (6) видно, що $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ і $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ наближаються до нуля у критичній точці. Поведінка інших величин за (7) визначається поведінкою C_V в околі критичної точки. Відоме термодинамічне співвідношення $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, завдяки тому факту, що лінія рівноваги церію є прямою і $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$, дає змогу зробити висновок, що C_V є функцією тільки температури і не залежить від V .

На критичній ізотермі у критичній точці при цьому може спостерігатися скінченний максимум C_V , а $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$ матиме у критичній точці скінченний ненульовий мінімум. При такій поведінці $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$ і наближенні до нуля $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ детермінант стійкости D за (4) теж наближуватиметься до нуля, що відповідає визначенню критичної точки за Гіббсом [4].

Отже, на основі термічного рівняння (2) і використовуючи наведену вище методику, ми дослідили термодинамічну стійкість металевого церію й одержали весь комплекс характеристик стійкости, що задаються співвідношеннями (6), (7).

Цікаво також визначити тип критичної поведінки металевого церію.

У статті [6] доведено різноманітність прояву природи критичного стану і покласифіковано типи критичної поведінки за значенням критичного нахилу K_c і поведінкою одного з коефіцієнтів стійкости. У нашому розгляді при скінченному K_c і скінченному ненульовому коефіцієнтові стійкости $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$ реалізується перший тип критичної поведінки [6]. У цьому типі за [6] усі АВ мають бути скінченними і не дорівнювати нулеві у критичній точці, а всі ІВ наближуватися до нуля за одним законом. Справді, за (6), (7) маємо, що всі АВ не дорівнюють нулеві, а всі ІВ прямують до нуля за одним законом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \sim \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \sim \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \neq \{0, \infty\}.$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \sim \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \sim \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \sim \frac{R}{(\Delta V)^2}(T - T_c). \quad (8)$$

Розгляньмо асимптотичну поведінку термодинамічних величин. Логічно, що відмінності в поведінці АВ і ІВ за (6), (7) приведуть до різних значень їхніх критичних показників.

Уведемо критичні показники ІВ і АВ:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} \sim \tau^{\alpha},\ \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \sim \tau^{\gamma},\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \sim \tau^{\mu},$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \sim \tau^{\alpha_1},\ \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \sim \tau^{\gamma_1},\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \sim \tau^{\mu_1},$$

$$\tau = \left|\frac{T-T_c}{T_c}\right|.$$

Аналіз асимптотичної поведінки АВ і ІВ за (8) приводить до таких співвідношень:

$$\alpha = \gamma = \mu = 1, \quad \alpha_1 = \gamma_1 = \mu_1 = 0 \tag{9}$$

Із (1) і (2) для бінодальної температури маємо

$$T_B = T_c \frac{(V-V_c)/\Delta V}{\mathrm{Arth}\left(\frac{V-V_c}{\Delta V}\right)} = T_c\left[1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{2n+1}\left(\frac{V-V_c}{\Delta V}\right)^{2n}\right]^{-1}.$$

Звідки отримуємо $\beta = \frac{1}{2}$.

На критичній ізотермі за (6) $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \sim (V-V_c)^2$, тобто $(P-P_c) \sim (V-V_c)^3$, або $\delta = 3$.

Отже, звичайні критичні показники мають значення $\alpha = 0, \quad \gamma = 1, \quad \beta = \frac{1}{2}, \quad \delta = 3$, що відповідає класичним моделям самоузгодженого поля.

Можна ще раз підкреслити, що термічне рівняння (2) містить значну інформацію про критичні властивості металевого церію. Одержані на його основі результати є такими:

- Розглянуто методику обчислення термодинамічних величин однорідної системи у критичній точці за термічним рівнянням стану.
- Показано, що на основі умов термодинамічної стійкости можна всі шість характеристик стійкости виразити через $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ і $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$, які отримуємо з термічного рівняння стану $P = P(T,V)$ і величини $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$.
- Розглянуту методику застосовано до критичної точки ізоморфного $\gamma \leftrightarrow \alpha$ переходу в металевому церії.
- Доведено, що основна характеристика стійкости, детермінант стійкости, $D = 0$, що відповідає визначенню критичного стану за Ґіббсом.
- Отримана поведінка АВ і ІВ дає змогу стверджувати, що в металевому церії реалізується перший тип критичної поведінки за термодинамічною класифікацією.
- Чисельні значення критичних показників відповідають класичним моделям самоузгодженого поля.

[1] Е. Г. Понятовский, Докл. АН СССР **120**, 1021 (1958).
[2] А. Р. Куртсар, Физ. метал. металловед. **33**, 1104 (1972).
[3] Е. Д. Солдатова, М. В. Мажаров, Укр. физ. журн. **33**, 922 (1988).
[4] Дж. Гиббс, *Термодинамика. Статистическая механика* (Наука, Москва, 1982).
[5] В. К. Семенченко, Кристаллография **2**, 611 (1964).
[6] E. D. Soldatova, Condens. Matter Phys. **2**, 603 (1999).

A STUDY OF METAL CERIUM CRITICAL PROPERTIES ACCORDING TO THE THERMAL EQUATION OF STATE

E. D. Soldatova, T. E. Galachenko
Physical Faculty,
13, Naukova St., 49050, Dniporpetrovsk,
e-mail: soldat@ff.dsu.dp.ua, _tanya@inbox.ru

In the paper, the procedure of the critical state examination according to the thermal equation of state is considered. The consideration has used stability conditions of an equilibrium thermodynamic system. It was proved that one can find a whole set of stabililty characteristics based on the information for $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$. The latter quantities are calculated directly from the thermal equation $P = P(T,V)$ and from the behaviour of $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$. The procedure is applied to the investigation of isomorphic $\gamma \leftrightarrow \alpha$ transition in metal cerium. The themal equation of state for cerium found as a two-band model approximation is used. The obtained behaviour of stability characteristics set enable us to conclude about the first type of critical behaviour in Ce according to a thermodynamic classification. The asymptotic behaviour of metal cerium is examined.