Второе приближение: $\lambda_{1,2}=\pm\lambda$, $\lambda=\sqrt{R+\omega^2}$,

$$\mathbf{v}^{(1)}=\begin{pmatrix}\cos\frac{\gamma}{2}\\ \sin\frac{\gamma}{2}\end{pmatrix},\quad \mathbf{v}^{(2)}=\begin{pmatrix}-\sin\frac{\gamma}{2}\\ \cos\frac{\gamma}{2}\end{pmatrix},\quad \operatorname{tg}\gamma=\frac{\omega}{\sqrt{R}},$$

$\omega_{12}''=-\omega''_{21}=\dot{\gamma}/2$. В этом приближении решение уравнения $\ddot{Q}_1-R(x)Q_1=0$ имеет вид

$$Q_1=R^{-1/4}\left[Q_1''\cos\left(\frac{\gamma}{2}+\frac{\pi}{4}\right)\exp\left(\int\lambda\,dx\right)-\right.$$
$$\left.-Q_2''\sin\left(\frac{\gamma}{2}+\frac{\pi}{4}\right)\exp\left(-\int\lambda\,dx\right)\right].$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Фреман Н., Фреман П. У. ВКБ-приближение. М., 1967. [2] Бабич В. М., Булдырев В. С. Асимптотические методы в задачах дифракции коротких волн. М., 1972. [3] Маслов В. П., Федорюк М. В. Квазиклассическое приближение для уравнений квантовой механики. М., 1976. [4] Найфэ А. Методы возмущений. М., 1976. [5] Олвер Ф. Введение в асимптотические методы и специальные функции. М., 1978. [6] Федорюк М. В. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М., 1985. С. 381. [7] Шадан К., Сабатье П. Обратные задачи в квантовой теории рассеяния. М., 1980. С. 332. [8] Павленко Ю. Г. Гамильтоновы методы в электродинамике и в квантовой механике. М., 1985. [9] Павленко Ю. Г., Зеленский С. И.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1987. 28, № 1. С. 8. [10] Лем Дж. Л. Введение в теорию солитонов. М., 1983. С. 48. [11] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., 1974. С. 94. [12] Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. М., 1958. [13] Титчмарш Э. Ч. Разложения по собственным функциям, связанные с дифференциальными уравнениями второго порядка. М., 1960. Ч. 1. С. 170.

Поступила в редакцию
20.04.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 5

УДК 541.11

К ТЕРМОДИНАМИКЕ КРИТИЧЕСКОГО $\gamma\rightleftarrows\alpha$ ПЕРЕХОДА В ЦЕРИИ

И. П. Базаров, Е. Д. Солдатова, М. В. Мажаров

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

Рассматриваются свойства церия в окрестности критической точки в терминах термодинамики однокомпонентной системы. Получено термическое уравнение состояния в переменных P, V, T. Линия равновесия кончается критической точкой. Вычислены критические показатели: $\alpha=0$, $\gamma=1$, $\beta=1/2$, $\delta=3$.

Известно, что фазовая диаграмма изоморфного $\gamma\rightleftarrows\alpha$ перехода в Се имеет критическую точку, аналогичную критической точке системы жидкость—газ. Это было впервые предсказано в работе [1], а в работе [2] были определены координаты критической точки. Дальнейшее изучение свойств Се (см., напр., [3—5]) показало, что в окрестности критической точки он действительно имеет свойства, аналогичные системе жидкость—газ. Поэтому представляет интерес рассмотреть свойства Се в окрестности критической точки, подобно системе жидкость—газ, в терминах термодинамики однокомпонентной системы. В предлагаемой статье мы рассматриваем простую модель Се,

позволяющую получить термическое уравнение состояния его в переменных P, V, T. Из этого уравнения следует наличие фазового перехода первого рода и критической точки. Исследуется термодинамика Се в окрестности критической точки.

Одна из распространенных точек зрения на природу изоморфного $\gamma \rightleftarrows \alpha$ перехода в Се связана с переходами электронов с внутренних уровней Ce^{+3} в зону проводимости с образованием $Ce^{+3,6}$. Присвоим ионам Се типа A и B дискретные значения объемов ω_A и ω_B. Будем считать, что фазовое пространство Се кроме непрерывной совокупности координат и импульсов включает также и дискретную переменную ω. Энергию ионов Се запишем в виде $\varepsilon_A=\varepsilon_к+\mathscr{P}\omega_A$; $\varepsilon_B=\varepsilon_к+\mathscr{P}\omega_B$. Здесь $\varepsilon_к$ — колебательная энергия ионов в тепловом равновесии, которую вследствие изоморфизма фаз мы считаем одинаковой для различных ионов; $\mathscr{P}$ — давление кристалла, член $\mathscr{P}\omega$ является потенциальной энергией различных объемных конфигураций ионов Се.

Согласно эксперименту [4], переход в Се связан со значительным объемным эффектом, достигающим 15%. В этой связи будем считать, что по крайней мере в окрестности перехода изменение объема кристалла связано с изменением ионного состава. Тогда среднее значение объема ионов имеет вид

$$\omega=\frac{\int \omega_A \exp(-a)\,d\Gamma+\int \omega_B \exp(-b)\,d\Gamma}{\int \exp(-a)\,d\Gamma+\int \exp(-b)\,d\Gamma}, \tag{1}$$

где $a=(\varepsilon_к+\mathscr{P}\omega_A)/(kT)$, $b=(\varepsilon_к+\mathscr{P}\omega_B)/(kT)$.

Учитывая, что $V=N_0\omega$, $V_A=N_0\omega_A$, $V_B=N_0\omega_B$, $R=N_0k$ (где V — суммарный объем, V_A, V_B — объемы компонент A и B, N_0 — число Авогадро), и умножая числитель и знаменатель (1) на $\exp\{-\mathscr{P}V_C/(RT)\}$, где $V_C=(V_A+V_B)/2$, получим

$$V=\frac{V_A\exp(-c)+V_B\exp(c)}{\exp(-c)+\exp(-d)},$$

где $c=\mathscr{P}(V_A-V_B)/(RT)$, $d=\mathscr{P}(V_B-V_C)/(RT)$. Введя обозначение: $\Delta V=V_B-V_C=(V_B-V_A)/2=-(V_A-V_C)$, перепишем последнее выражение в виде

$$V-V_C=\Delta V\,\frac{\exp(-f)-\exp(f)}{\exp(-f)+\exp(f)},$$

где $f=\mathscr{P}\Delta V/(RT)$. Отсюда следует

$$\mathscr{P}=-\frac{RT}{\Delta V}\operatorname{Arth}\left(\frac{V-V_C}{\Delta V}\right). \tag{2}$$

С другой стороны, $\mathscr{P}$ можно представить в виде суммы внешнего давления на кристалл P и некоторого внутреннего давления $\mathscr{P}_0(V, T)$:

$$\mathscr{P}=P+\mathscr{P}_0(V, T). \tag{3}$$

Ограничиваясь линейным членом объемного фактора, запишем $\mathscr{P}_0(V, T)$ в виде $\mathscr{P}_0(V, T)=-\lambda(V-V_C)-f(T)$, где $f(T)$ — температурный фактор внутреннего давления, λ — положительная константа. Из (2) и (3) получим термическое уравнение состояния кристалла:

$$P=\lambda(V-V_C)+f(T)-\frac{RT}{\Delta V}\operatorname{Arth}\left(\frac{V-V_C}{\Delta V}\right)=$$

$$=\lambda\Delta V\left[\frac{V-V_C}{\Delta V}-\frac{T}{T_c}\operatorname{Arth}\left(\frac{V-V_C}{\Delta V}\right)\right]+f(T), \tag{4}$$

$T_c=\lambda(\Delta V)^2/R$ — константа размерности температуры. Удовлетворим условию термодинамической устойчивости [6, 7], вычислив из (4) коэффициент устойчивости $(-\partial P/\partial V)_T$:

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=\frac{\lambda}{T_c}\left[\frac{T}{1-[(V-V_C)/\Delta V]^2}-T_c\right]>0.$$

Отсюда следует, что устойчивыми будут гомогенные состояния с T и V, удовлетворяющими условию $T>T_c[1-(V-V_C)^2/\Delta V^2]$. Линия спинодальных состояний, для которой $(\partial P/\partial V)_T=0$, имеет вид $T=T_c[1-(V-V_C)^2/\Delta V^2]$. Следовательно, имеется фазовый переход первого рода между γ и α фазами Се при $T<T_c$.

Найдем уравнение линии фазовых переходов (бинодали), воспользовавшись (4) и правилом Максвелла, которое сводится к двум условиям:

$$P(V_1,\ T)=P(V_2,\ T)\quad\text{и}\quad\int\limits_{V_1}^{V_2}P(V,\ T)\,dV=\frac{P(V_1,\ T)+P(V_2,\ T)}{2}(V_2-V_1).$$

Уравнение бинодали в переменных T, V имеет вид

$$T=T_c\frac{(V_i-V_C)/\Delta V}{\operatorname{Arth}[(V_i-V)/\Delta V]},\quad i=1,\ 2, \tag{5}$$

а в переменных P, T получим, используя (4): $P=f(T)$. Таким образом, температурный фактор внутреннего давления $\mathscr{P}_0(V,\ T)$ представляет собой вид линии фазового равновесия на диаграмме P—T. Не имея теоретических данных для получения вида $f(T)$, воспользуемся экспериментальным фактом [4], согласно которому это линия с постоянным наклоном: $P=\kappa(T-T_0)$, где $1/\kappa=dT/dP=24{,}5$ град/кбар, T_0 — температура фазового перехода при $P=0$. Окончательно рассматриваемая модель при использовании экспериментальных данных для определения $f(T)$ приводит к следующему термическому уравнению состояния:

$$P=\lambda\Delta V\left[\frac{V-V_C}{\Delta V}-\frac{T}{T_c}\operatorname{Arth}\left(\frac{V-V_C}{\Delta V}\right)\right]+\kappa(T-T_0). \tag{6}$$

Согласно Гиббсу, в критической точке обе фазы становятся термодинамически тождественными и $V_{\text{кр}}^{(1)}=V_{\text{кр}}^{(2)}$. В нашем случае $V_2=2V_C-V_1$, следовательно, $V_{\text{кр}}=V_C$. Из (5) следует $T_{\text{кр}}=T_c$, а из (6) $P_{\text{кр}}=\kappa(T_{\text{кр}}-T_0)$. Таким образом, уравнение (6) предсказывает критическую точку с координатами $T_{\text{кр}}=T_c$, $V_{\text{кр}}=V_C$, $P_{\text{кр}}=\kappa(T_c-T_0)$.

Рассмотрим термодинамические свойства Се в окрестности критической точки. Согласно [6, 7], устойчивость термодинамического равновесия системы определяется положительными значениями детерминанта устойчивости D и адиабатических $(T/C_V,\ (-\partial P/\partial V)_S)$ и изодинамических $(T/C_P,\ (-\partial P/\partial V)_T)$ коэффициентов устойчивости:

$$D=\frac{\partial(T,\ -P)}{\partial(S,\ V)}=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2>0, \tag{7}$$

$$D^{-1}=\frac{\partial(S,\ V)}{\partial(T,\ -P)}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2>0. \tag{8}$$

Пользуясь свойством якобианов, можно получить

$$D=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=\left(-\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P. \qquad (9)$$

Из (9) следует

$$\frac{(-\partial T/\partial V)_S}{(\partial T/\partial S)_V}=\frac{(-\partial P/\partial V)_T}{(\partial T/\partial V)_P}=(\partial P/\partial T)_V. \qquad (10)$$

Из (7), (9), (10) получим

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=$$

$$=\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \qquad (11)$$

из (8), (9), (10):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \qquad (12)$$

Таким образом, все термодинамические величины мы выразили через модельные $(-\partial P/\partial V)_T$, $(\partial P/\partial T)_V$ и $(\partial S/\partial T)_V=C_V/T$. Выражая $(-\partial P/\partial V)_T$ и $(\partial P/\partial T)_V$ из уравнения (6) и используя (10)—(12), запишем

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=\frac{R}{(\Delta V)^2}M,$$

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=\frac{RT}{(\Delta V)^2}\frac{T}{C_V}ML^2,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P=\frac{R}{(\Delta V)^2}L^{-1}M, \qquad (13)$$

$$\left(-\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=\frac{T}{C_V}L^{-1},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\frac{C_V}{T}+\frac{(\Delta V)^2}{R}L^2M^{-1},$$

где

$$M=\frac{T}{1-\left(\frac{V-V_C}{\Delta V}\right)^2}-T_c,$$

$$L=\kappa-\frac{R}{\Delta V}\operatorname{Arth}\left(\frac{V-V_C}{\Delta V}\right).$$

Из (13) видно, что изодинамические величины $(-\partial P/\partial V)_T$, $(\partial T/\partial V)_P$, $(\partial T/\partial S)_P=T/C_P$ стремятся к нулю в критической точке. Поведение же адиабатических величин определяется поведением C_V. Не зная калорического уравнения состояния, мы не можем определить точный вид C_V. Однако из (6) следует, что $P\sim T$ и, следовательно, C_V не зависит от V, а зависит только от T: $C_V=C_V(T)$. Исключая возможность $C_V(T_c)\to\infty$, так как тогда C_V будет расходиться на всей изотерме и при $V\neq V_C$, мы принимаем, что для данной модели C_V конечна. Тогда из (13) следует конечность $(-\partial P/\partial V)_S$, $(-\partial T/dV)_S$.

Исследуем асимптотическое поведение термодинамических величин, вводя критические показатели:

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

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

Конечность C_V приводит к значению $\alpha_1=0$ и, следовательно, $\alpha_1=\gamma_1=\mu_1=0$. Из (13) получаем

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \sim \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \sim \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \sim \left[\frac{T}{1-(V-V_C)^2/\Delta V^2} - T_c\right].$$

На критической изохоре ($V=V_C$):

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \sim \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \sim \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \sim (T-T_c).$$

Следовательно, $\alpha=\gamma=\mu=1$. На критической изотерме

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \sim \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \sim \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \sim (V-V_C)^2.$$

Для определения показателя β запишем уравнение бинодали (5) в виде

$$\frac{T_c}{T} = \frac{\operatorname{Arth}\left(\frac{V_i-V_C}{\Delta V}\right)}{(V_i-V_C)/\Delta V} = 1 + \frac{1}{3}\left(\frac{V_i-V_C}{\Delta V}\right)^2 + \ldots$$

Отсюда следует $\beta={}^1/_2$. Показатель критической изотермы δ определяется из условия $(P-P_C)/P_C \sim [(V-V_C)/V_C]^{\delta}$, для чего (6) запишем при $T=T_c$ в виде

$$P-P_C = \lambda\,\Delta V\left[\frac{V-V_C}{\Delta V} - \operatorname{Arth}\left(\frac{V-V_C}{\Delta V}\right)\right] =$$

$$= \lambda\,\Delta V\left[-\frac{1}{3}\left(\frac{V-V_C}{\Delta V}\right)^3 - \ldots\right].$$

Получаем $\delta=3$. Таким образом, общепринятые критические показатели C_V, $(-\partial V/\partial P)_T$, линии равновесия и критической изотермы равны соответственно: 0; 1; ${}^1/_2$; 3. Следовательно, рассматриваемая модель принадлежит к классу классических моделей самосогласованного поля.

Интересно отметить, что величины $K_T = \frac{1}{V}\left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ и $B_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, вычисленные из модели, дают такое же согласие с экспериментом [4], что и модели псевдобинарных растворов [3]. Действительно, в [3] было получено термическое уравнение состояния в переменных P, T, x, которое можно записать в виде

$$P = \frac{\Delta S^0}{\Delta V^0}T - \frac{\Delta U^0}{\Delta V^0} + \frac{U}{\Delta V^0}(1-2x) - \frac{RT}{\Delta V^0}\ln\frac{1-x}{x}, \qquad (14)$$

где ΔS^0, ΔV^0, ΔU^0 — скачки энтропии, объема и внутренней энергии при низких T, P; U — энергия смешения; x — концентрация компоненты A.

Нетрудно убедиться, что (6) совпадает с (14), если принять $(V-V_C)/\Delta V=1-2x$ или $V=V_A x+V_B(1-x)$. При этом устанавливается следующая связь между постоянными моделей:

$$\kappa=\frac{\Delta S^0}{\Delta V^0},\quad T_0=\frac{\Delta U^0}{\Delta S^0},\quad \lambda=\frac{U}{\Delta V\,\Delta V^0}.$$

Таким образом, сравнение уравнений (6) и (14) говорит о том, что обе модели имеют одинаковый характер приближения, являясь классическими моделями самосогласованного поля [8].

Относительно модели [3] заметим следующее. Приводя к выражению для потенциала Гиббса $\Phi=\Phi(P,\ T,\ x)$, она должна полностью описывать термодинамические свойства системы. Однако модель приводит к правильному поведению только изодинамических величин и становится некорректной при расчете D и адиабатических величин. Действительно, D^{-1} по (8) для модели [3] имеет вид

$$D^{-1}=\frac{\Delta V_0}{T}\,\frac{\Delta S_0-R\ln\{x/(1-x)\}}{2U-RT/[x(1-x)]}\left[\Delta U_0+P\,\Delta V_0-T\Delta S_0+\right.$$
$$\left.+U(1-2x)+RT\ln\frac{x}{1-x}\right].$$

Выражение в квадратных скобках равно нулю во всем интервале изменения T и P; так как представляет собой левую часть уравнения $\partial\Phi/\partial x=0$, являющегося условием минимума термодинамического потенциала Φ; выражение же, стоящее перед скобкой, конечно. Следовательно, $D^{-1}=0$, $D\to\infty$ во всем интервале изменения T и P по модели [3]. И как следствие этого, согласно (9), все адиабатические величины $(\partial T/\partial S)_V=T/C_V$, $(-\partial P/\partial V)_S$, $(\partial T/\partial V)_S$ расходятся, а $C_V=0$, что противоречит термодинамике и определению критического состояния по Гиббсу: $D=0$. Это указывает на то, что в используемой в [3] модели неудовлетворительно отражено межмолекулярное взаимодействие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Понятовский Е. Г.//ДАН СССР. 1958. **120**, № 5. С. 1021. [2] Кутсар А. Р.//ФММ. 1972. **33**, № 5. С. 1104. [3] Аптекарь И. Л., Понятовский Е. Г.//ФММ. 1968. **25**, № 5. С. 777; № 6. С. 1049. [4] Кутсар А. Р.//ДАН СССР. 1979. **245**, № 6. С. 1360. [5] Солдатова Е. Д., Ткаченко Т. Б., Кутсар А. Р.//ФММ. 1982. **53**, № 2. [6] Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. М., 1966. [7] Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М., 1950. [8] Базаров И. П.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1966. № 6. С. 25.

Поступила в редакцию
05.05.87