

Термодинамика γ - α -превращения церия

© Л.Н. Джавадов

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,
142190 Троицк, Московская обл., Россия

E-mail: dzhavadov@hppi.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2005 г.)

По результатам адиабатических экспериментов рассчитаны термодинамические функции Се в окрестности изоморфного γ - α -превращения. Для аппроксимации экспериментальных данных использована модифицированная модель двухкомпонентного раствора, которая подогнана под результаты эксперимента. Поведение термодинамических функций в T - P -области, охватывающей это превращение действительно характерно для критической точки типа жидкость-пар. Критический индекс для плотности составил $\beta = 0.46$. Остальные индексы практически не отличаются от результатов классических моделей поведения термодинамических функций в окрестности критической точки.

1. Введение

Аномальное поведение объема Се при сжатии отмечено в [1]. В [2] рентгенографически определено, что кристаллическая структура фазы высокого давления — гранцентрированная кубическая — идентична известной низкотемпературной модификации α -Се при нормальном давлении. В [3] отмечено уменьшение объемного эффекта превращения с ростом температуры. В [4] зафиксировано уменьшение также и теплового эффекта превращения с ростом температуры вплоть до исчезновения при $T > 550$ К и на основании этих данных в совокупности с характером поведения объемного эффекта высказано предположение о наличии критической точки типа жидкость-пар на линии γ - α -превращения. Предполагается, что это γ - α -превращение первого рода в Се является электронным переходом между валентными $4f$ -состояниями и зоной проводимости. Особенности этого изоморфного превращения, к которым можно отнести и наличие минимума на линии плавления, привлекли большое внимание [5].

В [6] в T - P -области, охватывающей γ - α -превращение Се, приведены результаты измерения температурного отклика церия, вызванного адиабатическим изменением давления. При выполнении условия $S = \text{const}$ и малой величине ΔP этот эксперимент позволяет определить производную $(\partial T / \partial P)_S$

$$J_S \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \lim_{S, \Delta P \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right).$$

Знание $J_S(T, P)$ как функции температуры и давления позволяет непосредственно рассчитать семейство изэнтроп и при известных граничных условиях, например $S(T, 0)$, функцию $S(T, P)$, а следовательно, температурную и барическую зависимости теплоемкости и теплового расширения C_P и $(\partial V / \partial T)_P$ [7]. В случае с Се наличие фазового перехода первого рода требует также задания граничных условий вдоль линии превращения, поскольку энтропия претерпевает скачок. Подобные оценки выполнены в [6]: полученное семейство изэнтроп

действительно характерно для критической точки. Однако использованные допущения при задании граничных условий вдоль линии превращения, а также необходимость знания $(\partial T / \partial P)_S$ в любой точке рассматриваемой области, что предполагает интерполяцию, не позволили рассчитать термодинамические функции.

В настоящей работе для расчета термодинамических величин церия по результатам адиабатических экспериментов предварительно определен потенциал Гиббса системы $G(T, P)$; критерий выбора потенциала — функция $J_S(T, P)$, следующая из этого потенциала, должна удовлетворительно соответствовать экспериментальным данным. При таком подходе для полного описания системы оказалось достаточным кроме результатов адиабатических экспериментов $J_S(T_i, P_i)$ привлечь пять параметров: энтропию, объем, модуль объемного сжатия при нормальной давлении $S(298, 0)$, $V(298, 0)$, $K_T(298, 0)$ соответственно, а также скачок объема при комнатной температуре $\Delta V_{tr}(298)$ и модуль объемного сжатия при давлении вдали от $\gamma \leftrightarrow \alpha$ превращения $K_T(298, P)$.

В [8], где использовалась модель среднего поля [9], Се представлен как двухкомпонентный регулярный псевдоразтвор (Ce^{3+} - Ce^{4+}). Термодинамический потенциал записан в виде

$$G(T, P, x) = (1-x)G_1(T, P) + xG_2(T, P) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + x(1-x)U. \quad (1)$$

Здесь $G_1(T, P)$ и $G_2(T, P)$ — потенциалы Гиббса чистых компонент; x — концентрация фаз; U — величина, определяющая энергию смешения.

В предположении, что разности внутренних энергий ($E_1 - E_2$), энтропий ($S_1 - S_2$) и объемов ($V_1 - V_2$) чистых компонент постоянны и не являются функциями температуры и давления, а также, что величина U не зависит от концентрации и также постоянна в [8] получено удовлетворительное описание особенностей поведения термодинамических функций. На основании полученной T - P -зависимости концентрации, а следовательно, теплоемкости C_P , теплового расширения β и

сжимаемости χ , показано, что поведение этих величин действительно характерно для критической точки. В то же время эта модель количественно неудовлетворительно описывает ряд экспериментальных данных, в том числе появившиеся позднее результаты адиабатических экспериментов [6], которые, вероятно, наиболее полно представляют характер поведения термодинамических величин в окрестности этого превращения, полученные одним методом. В этом, даже если не отказываться от модели Штрасслера–Киттеля [9], нет ничего удивительного, поскольку изучавшаяся в работе [6] область температур и давлений достаточно широка, так что одной из причин несоответствия может быть хотя бы то, что упомянутые разности термодинамических величин чистых фаз ни в коем случае не могут считаться постоянными.

2. Расчет термодинамических функций

Предполагая, что формула (1) с некоторыми модификациями является удачной пробной функцией для описания термодинамического потенциала системы, в настоящей работе для аналитического представления результатов адиабатических экспериментов $J_S(T_i, P_i)$ также использован потенциал вида (1), однако в отличие от [8] для каждой фазы учтена T - P -зависимость свойств, а величина U представлена некоторой функцией температуры и концентрации $U(T, x)$ (зависимость от P , естественная в модели раствора, не имеет отношения к рассматриваемому случаю, так как привела бы к лишней физической смыслу кривой критических точек $T_c(P)$, и потому опущена). В этом случае задача сводится к нахождению параметров уравнений состояния чистых фаз и вида функции $U(T, x)$. Критерий подбора — минимизация среднеквадратичного отклонения экспериментальных и расчетных значений $J_S(T_i, P_i)$. В такой постановке задачи можно сказать, что модель двухкомпонентного раствора подгоняется под результаты эксперимента, однако, поскольку допускается произвол в выборе функции $U(T, x)$, утверждение, что расчет выполнен в рамках модели регулярного раствора, неверно.

Таблица 1. Литературные данные свойств Се

| | |
|---|------|
| $S(298, 0) = 57.78 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ | [10] |
| $V(298, 0) = 20.68 \text{ cm}^3/\text{mol}$ | [10] |
| $K_T(298, 0) = 19.1 \text{ GPa}$ | [11] |
| $K_T(298, 3.0) = 35.5 \text{ GPz}$ | [11] |
| $\Delta V_{tr}(298) = 2.688 \text{ cm}^3/\text{mol}$ | [12] |
| $K'(\gamma\text{-фаза}) = K'(\alpha\text{-фаза}) = 4^*$ | [13] |

Примечание. * Согласно [13], для простых веществ производная модуля по давлению находится в интервале 3–5.

Уравнения состояния каждой из фаз заданы при следующих предположениях:

1) барическая зависимость изотермического модуля объемного сжатия при комнатной температуре (T_0) представлена линейным разложением (уравнение Мурнагана)

$$K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = K_0 + K' \cdot P;$$

2) температурная зависимость теплоемкости C_V описывается дебаевской функцией;

3) параметр Грюнайзена пропорционален объему

$$\gamma(v) = \gamma(1) \cdot v, \quad v = \frac{V(T, P)}{V(T_0, 0)}.$$

Это значит, что каждая чистая фаза определена шестью параметрами: $V(298, 0)$ — объем, $\theta(1)$ — температура Дебая, $\gamma(1)$ — параметр Грюнайзена, K_0 — изотермический модуль объемного сжатия, K' — константа, $G(298, 0)$ — потенциал Гиббса в стандартном состоянии.

В качестве функции $U(T, x)$ в настоящей работе использовано следующее выражение с четырьмя параметрами:

$$U(T, x) = a_0 \left[1 + \frac{a_1}{t} + \frac{a_2}{t^2} + \frac{a_3}{t} (x - 0.5)^2 \right], \quad (2)$$

где $t = T/298$.

Приведенный вид функции $U(T, x)$ найден следующим образом: набор экспериментальных значений $J_S(T_i, P_i)$ был поделен на несколько групп, принадлежащих различным температурным интервалам, и для каждого интервала температур величина U представлялась в виде функции только концентрации вида: $U = b_0 + b_1 \cdot (x - 0.5)^2$. Представление U в виде несимметричного полинома второй степени не позволяла добиться удовлетворительного согласия с экспериментом. Минимизация на этих промежуточных этапах позволила выявить температурную зависимость коэффициентов b_0 и b_1 .

В таком представлении потенциал Гиббса содержит 15 параметров (потенциал Гиббса в стандартном состоянии одной из фаз приравнен к нулю). Использование экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, а также значений прямого и обратного переходов при комнатной температуре, которые оценены по результатам адиабатических экспериментов ($P_{\gamma \rightarrow \alpha} = 0.77 \text{ GPa}$, $P_{\alpha \rightarrow \gamma} = 0.57 \text{ GPa}$), позволило уменьшить число параметров до 6. При минимизации расчетное значение $J_S(T_i, P_i)$ определялось по формуле

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P^{-1}. \quad (3)$$

Равновесная концентрация (в области гистерезиса — два решения) определялась из уравнения

$$\left(\frac{\partial G(T, P, x)}{\partial x} \right)_{T, P} = 0.$$

3. Результаты

Найденные параметры уравнения состояния чистых компонент приведены в табл. 2. Параметры функции $U(T, x)$: $a_0 = 13.5$ kJ/mol, $a_1 = -0.632$, $a_2 = 0.117$, $a_3 = 0.39$. На рис. 1 представлена функция $J_S(T, P)$, описывающая экспериментальные данные $J_S(T_i, P_i)$ [6]. Среднеквадратичное отклонение расчетных и экспериментальных значений $J_S(T_i, P_i)$ составило менее 8% (количество точек ~ 400 , интервал давлений и температур 0–2.8 GPa и 280–650 K, погрешность измерения $(\partial T/\partial P)_S \sim 3\%$).

Таблица 2. Найденные параметры чистых фаз Ce в стандартном состоянии

| Фаза | V , cm ³ /mol | Θ , K | $\gamma(1)$ | K_0 , GPa | G_0 , J/mol |
|----------------|----------------------------|--------------|-------------|-------------|---------------|
| γ -фаза | 20.75 | 120 | 0.751 | 21.34 | 0 |
| α -фаза | 17.36 | 201 | 1.155 | 24.17 | 2216 |

На рис. 2 представлена фазовая диаграмма церия в области $\gamma \leftrightarrow \alpha$ превращения, рассчитанная с использованием потенциала Гиббса (1) с энергией смешения, определяемой функцией (2). На рис. 3–9 представлены результаты расчета термодинамических функций — объема, модуля объемного сжатия, теплоемкостей и сжимаемости. Расчетные значения модуля объемного сжатия и сжимаемости (рис. 4 и 5) удовлетворительно описывают экспериментальные данные [11,12,15].

На рис. 4 представлены расчетная зависимость скачка объема вдоль линии сосуществования фаз и известные

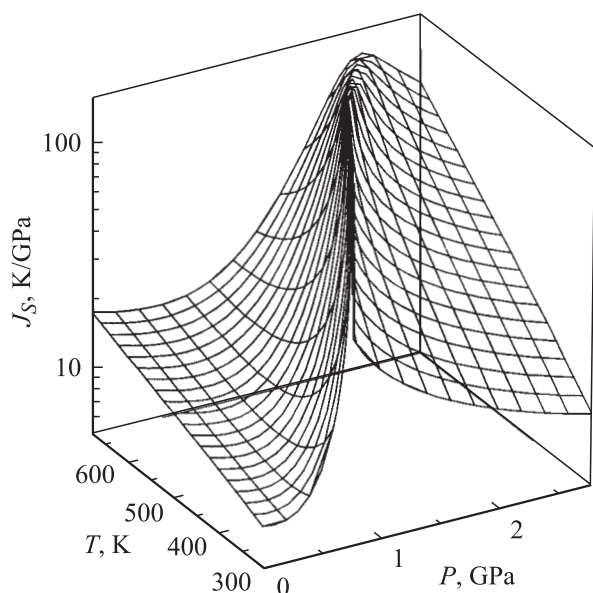


Рис. 1. T - P -зависимости производной $J_S = (\partial T/\partial P)_S$ для случая $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения церия. Рассчитана по (3) с использованием потенциала Гиббса (1), (2).

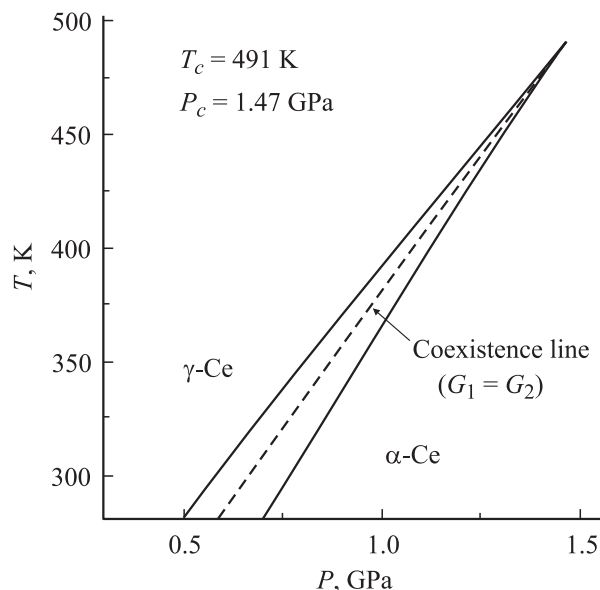


Рис. 2. Фазовая диаграмма γ - α -превращения церия.

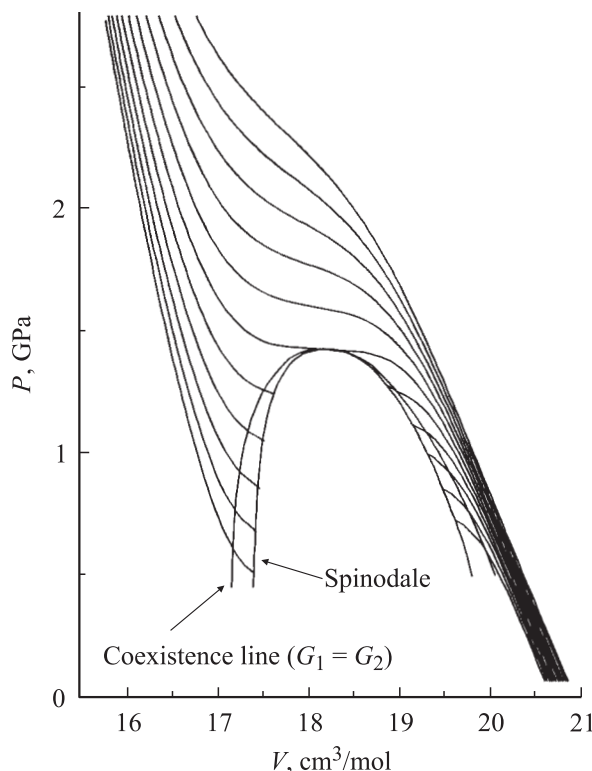


Рис. 3. Семейство изотерм объема. Интервал температур — 40 K.

литературные данные. Корректная оценка скачка объема по результатам эксперимента затруднена тем, что при подходе к линии потери устойчивости сжимаемость Ce существенно увеличивается и, кроме этого, собственно превращение оказывается „размазанным“ при варьировании температуры или давления вследствие

того, что коэффициент заполнения ячейки высокого давления, естественно, отличен от нуля и как следствие давление в ячейке оказывается функцией плотности образца. Этим обстоятельством, по-видимому, можно

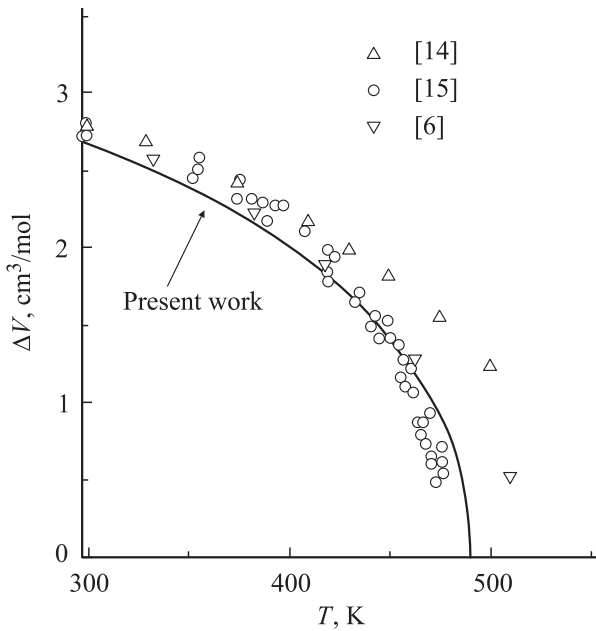


Рис. 4. Скачок объема как функция температуры вдоль линии превращения. Расчетные значения ΔV (сплошная линия) соответствует условию равенства потенциалов Гиббса двух фаз ($G_1 = G_2$). В работе [14] регистрировалось смещение поршня при разогреве ячейки высокого давления, заполненной образцом. В [15] регистрировался линейный размер образца при варьировании температуры и давления (гидростатика). В [6] использован метод термобарического анализа (гидростатика).

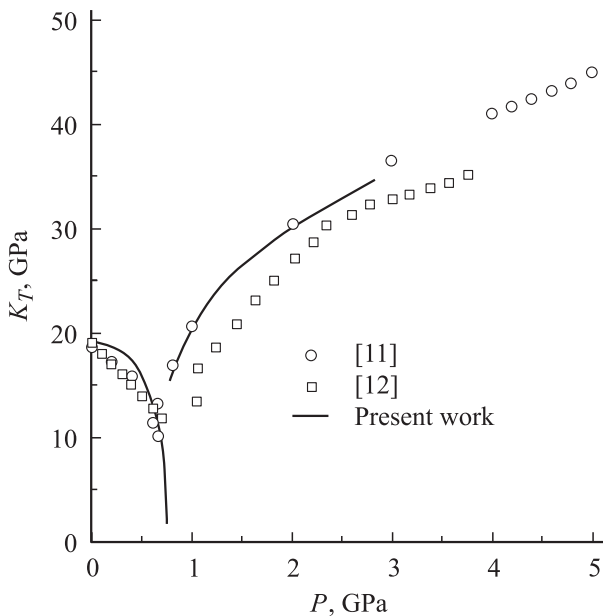


Рис. 5. Модуль объемного сжатия при комнатной температуре. Экспериментальные данные получены ультразвуковым методом [11] и методом смещения поршня [12].

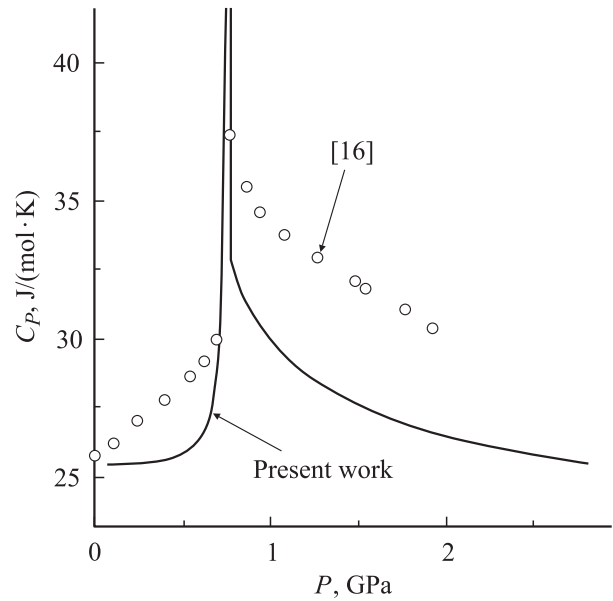


Рис. 6. Теплоемкость C_P при комнатной температуре. Измерения теплоемкости [16] выполнены импульсным методом — джоулевым нагревом проволочного образца и регистрацией температуры по электросопротивлению с использованием его температурной зависимости.

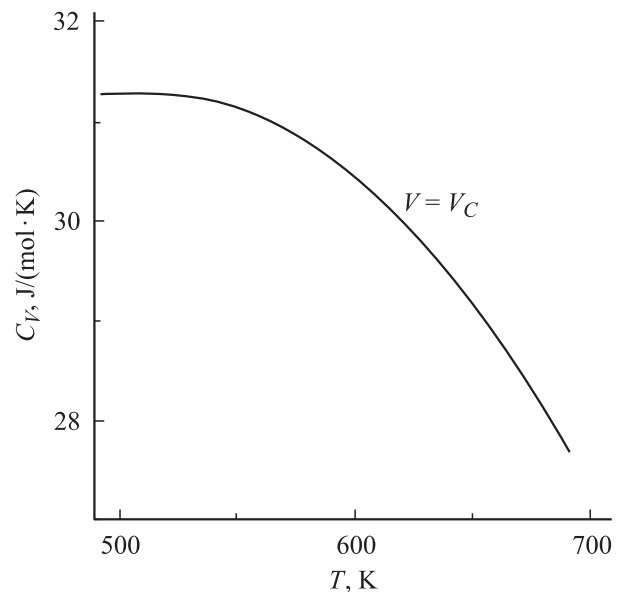


Рис. 7. Теплоемкость C_V вдоль критической изохоры ($T > T_c$).

объяснить разброс значений экспериментальных данных в этой области. В работе [17] скачок плотности оценен методом нейтронной дифракции, критический индекс для плотности найден равным $\beta = 0.36$ при координатах критической точки: $T_c = 519$ К и $P_c \approx 1.5$ ГПа. По данным работы [15], $T_c = 480$ К, $P_c = 1.45$ ГПа.

По результатам настоящей работы критический индекс для скачка плотности составил $\beta = 0.36$ при коор-

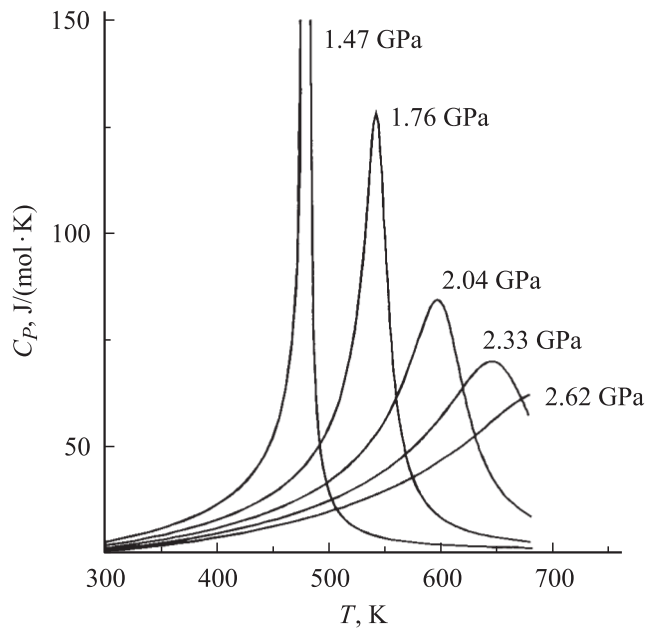


Рис. 8. Изобары теплоемкости C_P при $T \geq T_c$.

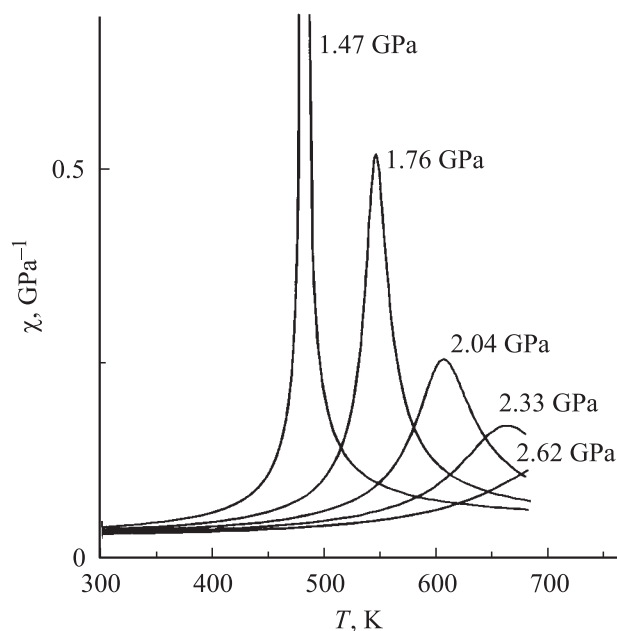


Рис. 9. Изобары сжимаемости χ при $T \geq T_c$.

динатах критической точки: $T_c = 491$ К, $P_c = 1.47$ ГПа. Объем $V_c = 18.13$ см³/мол. Индекс для теплоемкости C_V вдоль критической изохоры: $\delta = 0$ (рис. 7). Завышенные значения теплоемкости C_V по сравнению с величиной, согласно Дюлонгу и Пти, являются следствием изменения концентрации фаз вдоль изохоры. Для критических индексов теплоемкости $C_P - \alpha$ и сжимаемости $\chi - \gamma$ вдоль критической изобары (P_c): $\alpha = \gamma = -(0.95 - 1.0)$.

4. Заключение

Из приведенных графиков видно, что получаемые из модифицированной пробной функции (1), (2) значения термодинамических величин удовлетворительно описывают поведение их экспериментально наблюдаемых значений в рассмотренной области температур и давлений. Как и следовало ожидать, найденные критические индексы незначительно отличаются от результатов классических моделей поведения термодинамических функций в окрестности критической точки вследствие упоминавшейся ранее принадлежности пробной функции к модели среднего поля. Как видно из (2) и табл. 2, функция $U(T, x)$, определяющая энергию смешения в использованной модели раствора, увеличивается с ростом температуры в интервале 280–650 К для всех значений концентраций ($0 < x < 1$). Обоснование вида найденной функции и физического смысла входящих в него параметров выходит за рамки настоящей работы.

Автор выражает благодарность С.М. Стишову, А.П. Кочкину и В.Н. Рыжову за обсуждение работы и полезные замечания.

Список литературы

- [1] P.W. Bridgman. Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **62**, 207 (1927).
- [2] A.F. Lawson, Ting Yuang Tang. Phys. Rev. **76**, 301 (1949).
- [3] А.И. Лихтер, Ю.Н. Рябинин, Л.Ф. Верещагин. ЖЭТФ **33**, 610 (1957).
- [4] Е.Г. Понятовский. ДАН СССР **120**, 1021 (1958).
- [5] Е.Ю. Тонков. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. Наука, М. (1979).
- [6] L.N. Dzhavadov. High Temp.-High Press **21**, 401 (1989).
- [7] Л.Н. Джавадов. ЖФХ **4**, 1106 (1987).
- [8] И.Л. Аптекарь, Е.Г. Понятовский. Физика металлов и металловедение **25**, 5, 777 (1968); **25**, 6, 1049 (1968).
- [9] S. Strassler, C. Kittel. Phys. Rev. A **139**, 758 (1965).
- [10] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. М. (1965).
- [11] Ф.Ф. Воронов, В.А. Гончарова, О.В. Стальгорова. ЖЭТФ **76**, 1351 (1979).
- [12] A.K. Singh. High Temp.-High Press **12**, 47 (1980).
- [13] И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Наук. думка, Киев (1982).
- [14] R.I. Beecroft, C.A. Swenson. J Phys. Chem. Solids **15**, 234 (1960).
- [15] А.Р. Кутсар. ДАН **245**, 6, 1360 (1979).
- [16] J.-P. Bastide, C. Loriers, H. Massat, B. Coqblin. High Temp.-High Press **10**, 427 (1978).
- [17] B. Buras, N. Niimura. Riso Report 352 (1976).