

16 К ТЕОРИИ АНОМАЛИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Phys. Zs. Sowjet., 8, 113, 1935

Предлагается количественная теория критической точки, возникающей вследствие явлений упорядочения. Для теплоемкости ниже точки перехода получается закон $1/\sqrt{\Theta - T}$. Для определенного случая произведена оценка коэффициентов.

У многих твердых тел наблюдались аномалии, заключающиеся в возрастании теплоемкости, за которым следует ее быстрое падение. При этом теплоемкость часто принимает очень высокие значения (вплоть до 100 ккал/град-моль). Эти аномалии часто называются λ -точками. Делались попытки объяснить их при помощи вращения молекул. Однако такое утверждение не дает еще, разумеется, никакого объяснения аномального поведения теплоемкости независимо от того, играет ли вращение в λ -точках фактически какую-нибудь роль. Напротив, в действительности, как указал в недавно появившейся работе Делингер, в определенных случаях к аномально высоким значениям теплоемкости могут приводить явления упорядочения. Цель предлагаемой работы состоит в количественной разработке этой идеи.

Введем вместе с Делингером два типа точек перехода: обычную точку перехода и точку Кюри (названную Делингером точкой перехода второго рода). В первой частично упорядоченное состояние возникает непосредственно из полного беспорядка, который при более высоких температурах является состоянием, наиболее выгодным термодинамически. Напротив, в точке Кюри скачок порядка отсутствует, а порядок в ней только начинает появляться. Если рассмотреть теперь поведение температуры, в которой происходит скачок, в зависимости от давления, то может случиться, что при определенных давлениях имеет место точка перехода, при других же, напротив, — точка Кюри. Переход между обоими этими явлениями происходит в некоторой критической точке.

Будем описывать степень упорядочения некоторым параметром ξ , равным нулю в состоянии полного беспорядка и могущим принимать только положительные значения. Разложим термодинамический потенциал по степеням ξ . Тогда условием равновесия явятся либо $\partial\Phi/\partial\xi = 0$, либо также $\xi = 0$, поскольку ξ не может быть отрицательным. В критической точке одновременно с $\xi = 0$ должно быть также $\partial^2\Phi/\partial\xi^2 = \partial^2\Phi/\partial\xi^2 = 0$. При этом $\partial^3\Phi/\partial\xi^3$ обязано быть положительной

(в противном случае критическая точка не соответствовала бы состоянию равновесия). Таким образом, если записать Φ в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha\xi + \beta\xi^2 + \frac{1}{3}\gamma\xi^3, \quad (1)$$

где α , β и γ — функции температуры и давления (членами высшего порядка можно пренебречь), то в критической точке $\alpha = \beta = 0$.

При давлениях же, отличных от критического, для температуры, когда $\alpha = 0$, β отлична от нуля.

Если мы находимся вблизи этой температуры, то $\alpha = at$, где t означает температуру, отсчитанную от упомянутой точки. Температурной зависимостью β , напротив, можно пренебречь (соответствующий член умножается на более высокую степень ξ). Величину a следует считать положительной, так как при высоких температурах устойчивому равновесию заведомо соответствует состояние $\xi = 0$. Далее, вблизи критической точки $\beta = b(p - p_{кр})$, где b может иметь оба знака; γ можно вообще рассматривать как постоянную.

Таким образом, термодинамический потенциал принимает вид

$$\Phi = \Phi_0 + at\xi + \beta\xi^2 + \frac{1}{3}\gamma\xi^3. \quad (2)$$

В упорядоченном состоянии

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Phi}{\partial\xi} &= at + 2\beta\xi + \gamma\xi^2 = 0, \\ \frac{\partial^2\Phi}{\partial\xi^2} &= 2(\beta + \gamma\xi) > 0 \end{aligned} \quad (3)$$

и, следовательно,

$$\xi = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - a\gamma t}}{\gamma}. \quad (4)$$

Добавочная энтропия

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T}$$

равна

$$S = -a\xi. \quad (5)$$

Дополнительная теплоемкость

$$C = T \frac{dS}{dT} = T_{кр} \frac{a^2}{2\sqrt{\beta^2 - a\gamma t}}, \quad (6)$$

причем температуру T можно с достаточной степенью точности заметить ее критическим значением. Если положить

$$\frac{\beta^2}{a\gamma} - t = \tau, \quad (7)$$

что соответствует сдвигу температурной шкалы, то C приобретает простой вид:

$$C = \frac{A}{\sqrt{\tau}}, \quad (8)$$

где

$$A = \frac{1}{2} T_{\text{кр}} a \sqrt{\frac{a}{\gamma}} \quad (9)$$

в критической области остается приблизительно постоянной. В тех же обозначениях

$$\xi = -\frac{\beta}{\gamma} + \sqrt{\frac{a}{\gamma}} \sqrt{\tau}. \quad (10)$$

Если β положительна, то при положительных же t термодинамический потенциал Φ вообще не имеет минимума при $\xi > 0$; при отрицательных t равновесию соответствуют значения ξ , нарастающие от нуля. Тем самым при $t = 0$ имеет место точка Кюри.

Соответствующее значение теплоемкости

$$C_c = \frac{T_{\text{кр}} a^2}{2\beta}, \quad (11)$$

таким образом, обратно пропорционально разности между давлением и его критическим значением.

Когда β отрицательно, кривая $\Phi(\xi)$ имеет минимум также и при положительных t , и, кроме того, этот минимум в зависимости от t либо выше, либо ниже $\Phi(0)$, чем определяется устойчивость соответствующего равновесного состояния. В точке перехода

$$\Phi(\xi) = \Phi(0),$$

откуда

$$3at + 3\beta\xi + \gamma\xi^2 = 0 \quad (12)$$

или, исключая t из (12) и (3),

$$3\beta\xi + 2\gamma\xi^2 = 0.$$

Отсюда находим, что в точке перехода

$$\xi_u = \frac{3|\beta|}{2\gamma}, \quad (13)$$

$$t_u = \frac{3\beta^2}{4a\gamma}. \quad (14)$$

Следовательно,

$$C_u = T_{\text{кр}} \frac{a^2}{|\beta|}. \quad (15)$$

Теплоемкость на ветви переходов вдвое превышает ее значение на «ветви Кюри».

Теплота перехода равна

$$\rho = TS_u = aT_{\text{кр}}\xi_u = \frac{3a|\beta|}{2\gamma} T_{\text{кр}}. \quad (16)$$

Следовательно,

$$\rho C_u = \frac{3}{2} T_{\text{кр}}^2 \frac{a^3}{\gamma} = \frac{3}{2} A^2 \quad (17)$$

приблизительно не зависит от давления. Из сравнения (14) с $t = 0$ в точке Кюри видно, что зависимость температуры перехода от давления не имеет излома в критической точке, скачок имеет лишь ее вторая производная d^2T/dp^2 .

Значения постоянных α , β и γ , разумеется, не могут быть определены в общем случае, поскольку они зависят от специфических свойств системы. Более того, проведение количественных расчетов невозможно даже в случае какой-нибудь конкретной модели. Можно, однако, определить α и γ по крайней мере качественно, рассмотрев термодинамический потенциал при высоких температурах, когда энтропийный член будет наибольшим, что позволяет представить Φ в виде

$$\Phi = -kT \ln Z \quad (18)$$

(Z — число комбинаций, возможных при определенной степени порядка). Разберем пример бинарной смеси 1 : 1, т. е. случай, когда для каждого узла решетки существуют два возможных способа заполнения, независимо от того, имеются ли два различных сорта молекул или только две различные ориентации молекулы одного сорта. При этом упорядочение означает регулярное распределение молекул обоих сортов в решетке. Если обозначить через N_1 число молекул, находящихся в «упорядоченном» положении, а через N_2 — число оставшихся молекул, то степень порядка будет определяться величиной

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}.$$

Легко, однако, видеть, что N_1 и N_2 играют совершенно симметричные роли, так как определения «упорядоченного» и «неупорядоченного» положений можно просто переставить между собой. В соответствии с этим все физические величины являются четными функциями $N_1 - N_2$ и ξ можно выбрать в виде

$$\xi = \left(\frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \right)^2. \quad (19)$$

Обозначив полное число молекул через $N = N_1 + N_2$, получим

$$N_1 = N \frac{1 + \sqrt{\xi}}{2}, \quad N_2 = N \frac{1 - \sqrt{\xi}}{2}. \quad (20)$$

Число возможных способов, которыми может быть достигнуто определенное значение ξ , очевидно, равно

$$Z = \frac{N!}{N_1!N_2!}, \quad (21)$$

откуда

$$\Phi = NkT \left\{ \frac{1+\sqrt{\xi}}{2} \ln \frac{1+\sqrt{\xi}}{2} + \frac{1-\sqrt{\xi}}{2} \ln \frac{1-\sqrt{\xi}}{2} \right\}. \quad (22)$$

Разложение по степеням ξ дает

$$\Phi = NkT \left\{ \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\xi + \frac{1}{12}\xi^2 + \frac{1}{30}\xi^3 \right\}. \quad (23)$$

Таким образом, при высоких температурах α в (1) равно $NkT/2$, а $\gamma = NkT/10$. Для качественной оценки можно подставить вместо a величину $d\alpha/dT$ при высоких температурах, а для γ его значение из (23) при $T = T_{кр}$. Это дает

$$a = \frac{1}{2}Nk, \quad \gamma = \frac{1}{10}NkT_{кр},$$

$$A = \frac{1}{4}Nk\sqrt{5T_{кр}}$$

или в расчете на один моль

$$A = \frac{1}{4}R\sqrt{5T_{кр}}.$$

Эта величина, равно как и закон $1/\sqrt{T}$, находится в очень хорошем согласии с измерениями Рузмана на NH_4Cl .

Украинский физико-технический институт,
Харьков

17 К ТЕОРИИ ДИСПЕРСИИ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ТЕЛ

Совместно с Е. М. ЛИФШИЦЕМ

Phys. Zs. Sowjet., 8, 153, 1935

Исследовано распределение магнитных моментов в ферромагнитном кристалле. Найдено, что такой кристалл состоит из элементарных слоев, намагниченных до насыщения. Во внешнем магнитном поле границы между слоями передвигаются; определена скорость этого передвижения. Найдена магнитная проницаемость в периодическом поле, параллельном или перпендикулярном оси легкого намагничивания.

§ 1. Как было указано Блохом [1] и Гейзенбергом [2], ферромагнитный кристалл в магнитном смысле состоит из элементарных областей, намагниченных почти до насыщения. Они предположили, что эти области имеют нитевидную форму; мы покажем здесь, что их скорее следует считать элементарными слоями. Последнее, по-видимому, можно согласовать с экспериментальными данными, полученными рядом авторов [3] путем фотографирования распределения коллоидных частиц Fe_2O_3 на поверхности ферромагнитного кристалла. В ненамагниченном кристалле эти элементарные слои намагничены поочередно в противоположных направлениях, так что кристалл в целом не имеет магнитного момента. При намагничивании кристалла границы между противоположно намагниченными слоями сдвигаются таким образом, что слои с одним направлением магнитного момента растут за счет слоев с моментом в противоположном направлении.

Некоторые авторы (среди них также Ф. Блох [1]) пытались определить число и размеры элементарных областей в ферромагнитном теле из статистических соображений. Однако это абсолютно невозможно, поскольку если бы не существовало размагничивающего влияния поверхности тела, как, например, в бесконечном теле, то не существовало бы вообще никаких элементарных областей и тело было бы намагничено до насыщения.

Здесь имеется полная аналогия с невозможностью определения при помощи статистических методов числа капелек жидкости в конденсирующемся паре, так как в действительности жидкость образуется сразу как непрерывное тело. Существование отдельных элементарных областей, намагниченных в противоположных направлениях