

01;05.3

Об изменении параметров фазового перехода в магнитном поле

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии,
Дагестанский научный центр РАН, Махачкала
E-mail: danterm@datacom.ru

Поступило в Редакцию 27 августа 2001 г.

Получены уравнения, описывающие смещение термодинамических параметров фазового перехода первого рода (ФП1) в пара- либо диамагнитном веществе при наложении на систему однородного магнитного поля. Показано, что если кривые $P-T$ -фазовой диаграммы не имеют экстремумов, то влияние магнитного поля на параметры ФП1 пренебрежимо мало. Однако в тех точках $P-T$ -диаграммы, где наблюдаются экстремумы зависимостей $P_f(T)$ либо $T_f(P)$, возможно существенное изменения T_f либо P_f при наложении на систему магнитного поля. Указаны конкретные вещества, в которых может наблюдаться данный эффект.

Рассмотрим равновесие двух фаз изотропного вещества (не обладающего ферромагнитными свойствами), находящийся в однородном магнитном поле напряженностью H . Свободная энергия Гиббса одного моля i -й фазы вещества определится выражением [1]:

$$G_i(T, P, H) = G_i(T, P, H = 0) - (\mu_0/2)\chi_i V_i H^2,$$

где $G_i(T, P, H = 0)$ — свободная энергия Гиббса моля i -й фазы при температуре T , давлении P и в отсутствии магнитного поля; μ_0 — магнитная постоянная; χ_i и V_i — магнитная восприимчивость и мольный объем i -й фазы.

Разность свободных энергий Гиббса обеих фаз имеет вид

$$\Delta G = \Delta G_0 - (\mu_0/2)H^2 \Delta(\chi V), \quad (1)$$

где ΔG_0 — разность свободных энергий при отсутствии магнитного поля.

Условие равновесия фаз при фазовом переходе первого рода (ФП1) имеет вид [2]:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta(dG/dP)_{T,H}dP + \Delta(dG/dT)_{P,H}dT + \Delta(dG/dH)_{P,T}dH = 0, \\ \Delta(dG/dP)_{T,H} &= \Delta V \neq 0, \\ \Delta(dG/dT)_{P,H} &= -\Delta S \neq 0, \\ \Delta(dG/dH)_{P,T} &= -\Delta M \neq 0.\end{aligned}\quad (2)$$

Тогда из (1) получаем выражения для скачков мольных объема, энтропии и намагниченности при ФП1 в виде

$$\Delta V = \Delta V_0 - (\mu_0/2)H^2\Delta[d(\chi V)/dP]_{T,H}, \quad (3)$$

$$\Delta S = \Delta S_0 + (\mu_0/2)H^2\Delta[d(\chi V)/dT]_{P,H}, \quad (4)$$

$$\Delta M = \mu_0H\Delta(\chi V) + (\mu_0/2)H^2\Delta[\chi(dV/dH)_{T,P}], \quad (5)$$

где ΔV_0 и ΔS_0 — фазовые скачки объема и энтропии моля вещества при $H = 0$.

Из (2)–(5) легко получить: если ФП1 происходит изотермически, то при наложении магнитного поля давление ФП будет меняться следующим образом:

$$(dP_f/dH)_T = (\mu_0H/\Delta V)\{\Delta(\chi V) + (H/2)\Delta[\chi(dV/dH)_{T,P}]\}. \quad (6)$$

Если ФП1 происходит изобарически, то температура ФП будет меняться согласно выражению

$$(dT_f/dH)_P = -(\mu_0H/\Delta S)\{\Delta(\chi V) + (H/2)\Delta[\chi(dV/dH)_{T,P}]\}. \quad (7)$$

Но при любом значении $H = \text{const}$ изменение температуры ФП1 с давлением будет (согласно (2)) иметь вид уравнения Клапейрона–Клаузиуса [1–4]:

$$\begin{aligned}(dT_f/dP)_H &= \Delta V/\Delta S = \\ &= \{\Delta V_0 - (\mu_0/2)H^2\Delta[d(\chi V)/dP]_{T,H}\} / \{\Delta S_0 + (\mu_0/2)H^2\Delta[d(\chi V)/dT]_{P,H}\}.\end{aligned}\quad (8)$$

Пренебрегая в (6) и (7) членом, связанным с объемной магнитоstrictionей, и интегрируя от 0 до H , можно получить величины смещения точки ФП1 при включении магнитного поля

$$P_H - P_0 = -\{\Delta(\chi V)/\Delta[d(\chi V)/dP]_{T,H}\} \ln\{1 + [(\Delta V - \Delta V_0)/\Delta V_0]\}, \quad (9)$$

$$T_H - T_0 = -\{\Delta(\chi V)/\Delta[d(\chi V)/dT]_{P,H}\} \ln\{1 + [(\Delta S - \Delta S_0)/\Delta S_0]\}, \quad (10)$$

где P_0 и T_0 — значения давления и температуры ФП1 при $H = 0$.

Отметим, что при получении (9) и (10) не делалось никаких предположений о величинах $(\Delta V - \Delta V_0)/\Delta V_0$ и $(\Delta S - \Delta S_0)/\Delta S_0$: ни об их малости, ни об их стремлении к бесконечности. Если же положить, что эти величины много меньше единицы, то, используя разложение: $\ln(1+x) \cong x - x^2/2$, можно получить результаты работы [5] как первый член разложения:

$$P_H - P_0 \cong (\mu_0/2)H^2[\Delta(\chi V)/\Delta V_0], \quad (11)$$

$$T_H - T_0 \cong -(\mu_0/2)H^2[\Delta(\chi V)/\Delta S_0]. \quad (12)$$

Эти результаты (с точностью до знаков) были получены в [5] при изучении влияния магнитного поля на ФП1 типа кристалл–жидкость (ФПК–Ж).

Так как магнитная восприимчивость пара- и диамагнитных веществ меняется при плавлении очень мало [4], то (11) и (12) можно преобразовать к виду:

$$P_H - P_0 \approx (\mu_0/2)H^2\chi_s, \quad T_H - T_0 \approx -(P_H - P_0)(dT_f/dP)_H, \quad (13)$$

где χ_s — магнитная восприимчивость твердой фазы, dT_f/dP — наклон линии плавления. Для пара- и диамагнетиков можно принять $\chi_s \approx \pm 10^{-(5 \div 6)}$ [1,3]. Тогда для $H = 10^3$ кОе получаем: $P_H - P_0 \approx \pm(0.1 \div 0.01)$ бар. Для величины dT_f/dP при ФПК–Ж можно принять: $dT_f/dP \approx \pm(1 \div 10)$ К/кбар [6]. Тогда при $H = 10^3$ кОе смешение температуры плавления будет очень малым: $|T_H - T_0| \approx 10^{-(3 \div 5)}$ К. Причем для нормально плавящихся ($dT_f/dP > 0$) парамагнетиков ($\chi_s > 0$) температура плавления в магнитном поле будет уменьшаться, а для диамагнетиков — увеличиваться [4]. У аномально плавящихся веществ картина будет противоположной. Однако отметим, что если функция χ заметно меняется при плавлении, то P_f и T_f уже не будут

иметь такой простой взаимосвязи с χ , как это представлено в (13), а будет определяться из (3) и (10).

В связи с вышеприведенными численными оценками можно было бы вообще не поднимать вопроса об учете влияния магнитного поля на термодинамические параметры ФП для пара- и диамагнитных веществ. Но, как будет показано ниже, на фазовых P – T -диаграммах некоторых веществ имеются точки, где влияние магнитного поля может оказаться очень существенным. Речь идет о таких точках ФП, где зависимости $T_f(P)$ или $P_f(T)$ имеют экстремумы [7,8].

В случае наличия экстремума на зависимости $T_f(P)$, в этой точке имеем: $(dT_f/dP)_{H=0} = 0$ и $\Delta V_0 = 0$. Наложение поля на вещество, находящееся в такой точке экстремума, приводит к образованию скачка объема, который в соответствии с (3) определится выражением

$$\Delta V = (\mu_0/2)H^2V_f\Delta[\chi\beta - d(\chi/dP)_{T,H}], \quad (14)$$

где $\beta = -(d \ln V/dP)_T$ — изотермическая сжимаемость; V_f — значение объема в точке ФП, в которой $\Delta V_0 = 0$.

Если положить, что в точке экстремума величина χ неизменна (из-за $\Delta V_0 = 0$) и ее зависимость от давления не меняется при ФП, то по экспериментально измеренной величине ΔV можно оценить скачок сжимаемости, и наоборот. При плавлении подавляющего большинства веществ наблюдается $\Delta\beta > 0$ [7,8]. Поэтому для парамагнетиков, имеющих экстремум (как правило, максимум) на линии плавления $T_f(P)$, наложение магнитного поля должно приводить к появлению положительного скачка объема: $\Delta V > 0$. В этом случае поле будет смещать положение экстремума на линии плавления $T_f(P)$ в сторону больших значений давления. Такой эффект следует ожидать у таких веществ, как, например, щелочные металлы или барий [6,9]. Для диамагнетиков, имеющих экстремум на линии плавления $T_f(P)$, следует ожидать появления $\Delta V < 0$ при наложении поля. Это возможно у таких веществ, как, например: графит, As, Sb, Se, Te [6,9]. Для таких веществ точка экстремума на линии плавления $T_f(P)$ должна смещаться при наличии поля в сторону меньших значений давления.

Исходя из (6)–(8) в точке экстремума на линии ФП $T_f(P)$ следует ожидать сильной зависимости давления ФП от напряженности магнитного поля. Причем данный эффект будет более заметен у таких веществ, у которых в данной точке имеются заметные скачки магнитной воспри-

имчивости ($\Delta\chi$), или объемной магнитострикции ($\Delta[\chi(dV/dH)_{T,P}]$), либо малые скачки изотермической сжимаемости ($\Delta\beta$), или зависимости магнитной восприимчивости от давления ($(\Delta[d\chi/dP])_{T,H}$). В случае если в точке ФП, где наблюдается $\Delta V_0 = 0$, величина χ не меняется, то из (6) и (14) можно получить

$$(dP_f/dH)_T = \{\Delta[d\ln(V)/dH]_{T,P}\} / \{\Delta[\beta - (d\ln(\chi)/dP)_{T,H}]\}. \quad (15)$$

Отсюда легко видеть, что если зависимость объемной магнитострикции не испытывает скачка в точке экстремума линии $T_f(P)$, то координаты данной точки на P - T -диаграмме не изменяются при включении магнитного поля.

При наличии экстремума на зависимости $P_f(T)$ у линии ФП1 имеем: $(dP_f/dT)_{H=0} = 0$ и $\Delta S_0 = 0$. Наложение поля на вещество, находящееся в такой точке экстремума, приводит к образованию скачка энтропии, который в соответствии с [4] определится выражением

$$\Delta S = (\mu_0/2)H^2 \Delta[V\chi(\alpha - \eta)], \quad (16)$$

где α — изобарический коэффициент теплового расширения:

$$\alpha = [d\ln(V)/dT]_{P,H}; \quad \eta = -[d\ln(\chi)/dT]_{P,H}. \quad (17)$$

Из (6) и (7) легко видеть, что в такой точке фазовой диаграммы может наблюдаться сильная зависимость температуры ФП от H . Причем данная зависимость будет заметнее у таких веществ, в которых в данной точке более заметны значения скачков: $\Delta(V\chi)$ или $\Delta[\chi(dV/dH)_{T,P}]$ и где меньше величина (16).

Из всех простых одноатомных веществ минимум на линии плавления $P_f(T)$ обнаруживается только у изотопов гелия: ^3He , ^4He , [6,10]. Что касается молекулярных кристаллов, то, помимо тех веществ, что указаны в [7,8], минимум на линии ФП1 обнаружен в кристаллах: $p\text{-H}_2$, HD, $o\text{-D}_2$ [11], BN [12]. Именно в этих веществах и можно ожидать проявление эффекта заметного смещения температуры ФП при наложении магнитного поля.

В критической точке типа жидкость-газ или кристалл-кристалл (обнаруживается у церия [6]) наблюдается ФП второго рода (ФП2). В точке ФП2 выполняется [1-3]:

$$\Delta V_0 = 0, \quad \Delta S_0 = 0, \quad (dP/dV)_T = 0, \quad (dT/dV)_P = 0.$$

Поэтому наложение магнитного поля на вещество в критической точке может приводить к появлению в этой точке скачков объема, энтропии, намагниченности и к смещению параметров критической точки (V_c, P_c, T_c). Причем из (3)–(8), полагая, что в этой точке $\Delta\chi = 0$, можно получить

$$\Delta V = -(\mu_0/2)H^2V_c\Delta[(d\chi/dP)_{T,H}], \quad (18)$$

$$\Delta S = (\mu_0/2)H^2V_c\Delta[(d\chi/dT)_{P,H}], \quad (19)$$

$$\Delta M = (\mu_0/2)H^2\chi\Delta[(dV/dH)_{T,P}], \quad (20)$$

$$(dP_c/dH)_T = -\{\chi\Delta[(dV/dH)_{T,P}]\}/\{V_c\Delta[(d\chi/dP)_{T,H}]\}, \quad (21)$$

$$(dT_c/dH)_P = -\{\chi\Delta[(dV/dH)_{T,P}]\}/\{V_c\Delta[(d\chi/dT)_{P,H}]\}, \quad (22)$$

$$(dT_c/dP)_H = [\Delta(d\chi/dP)_{T,H}]/[\Delta(d\chi/dT)_{P,H}] \neq 0. \quad (23)$$

Из последнего неравенства легко видеть, что если $\Delta[(d\chi/dP)_{T,H}] = 0$, то и $\Delta[(d\chi/dT)_{P,H}] = 0$, и наоборот. При этом никакого смещения P – V – T -параметров критической точки не должно быть, т.е. и скачка объемной магнитострикции в этой точке не будет: $\Delta[(dV/dH)_{T,P}] = 0$. Если же для какого-либо вещества в критической точке наблюдается $\Delta[(d\chi/dP)_{T,H}] \neq 0$, то, согласно (23), должно выполняться также $\Delta[(d\chi/dT)_{P,H}] \neq 0$. В этом случае если наблюдается $\Delta[(dV/dH)_{T,P}] \neq 0$, то наложение магнитного поля на такое вещество в критической точке приведет к появлению на P – V – T -диаграмме критической линии [3, с. 289], параметры которой будут описываться уравнениями (18)–(23).

В заключение отметим, что полученные уравнения сохраняют свой функциональный вид и для описания смещения термодинамических параметров ФП1 и ФП2 в изотропном веществе (не обладающем сегнетоэлектрическими свойствами) при наложении на систему однородного электрического поля. При этом в формулах (1)–(23) необходимо осуществить замену: $H \rightarrow E$ — напряженность электрического поля, $\mu_0 \rightarrow \epsilon_0$ — электрическая постоянная, $\chi \rightarrow \chi_e$ — диэлектрическая восприимчивость, $M \rightarrow \mathcal{P}$ — поляризованность моля вещества.

Автор выражает глубокую благодарность проф. К.М. Магомедову, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхаевой за всестороннюю помощь в работе.

Список литературы

- [1] Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1971. 940 с.
- [2] Kubo R. Thermodynamics. Amsterdam: N.-Holland Publish. Comp., 1968. 304 p.
- [3] Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1976. 447 с.
- [4] Ubbelohde A.R. Melting and crystal structure. Oxford: Clarendon press. 1965. 420 с.
- [5] Шкляр В.С., Александров В.Д. // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 7. С. 1921–1922.
- [6] Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.
- [7] Магомедов М.Н. // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 2. С. 351–352.
- [8] Магомедов М.Н. О различных видах фазовых переходов // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 9. С. 1716–1718.
- [9] Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966. 288 с.
- [10] Пешков В.П. // УФН. 1968. Т. 94. № 4. С. 607–640.
- [11] Freiman Yu.A., Tretyak S.M., Jezowski A. et al. // J. Low Temp. Phys. 1998. V. 113. N 5/6. P. 723–728.
- [12] Eremets M.I., Takemura K., Yusa H. et al. // Phys. Rev. 1998. V. B 57. N 10. P. 5655–5660.