

Є. Д. Солдатова, О. М. Галдіна

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара***ПОВЕДІНКА ПАРАМЕТРА ГРЮНАЙЗЕНА В ОКОЛІ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ МЕТАЛЕВОГО ЦЕРІУ**

Розглядаються умови термодинамічної стійкості однокомпонентної однорідної  $P - V - T$  системи та зв'язок важливої динамічної характеристики твердого тіла – параметра Грюнайзена – з детермінантом та коефіцієнтами стійкості. Доведено, що параметр Грюнайзена  $G$  має простий термодинамічний зміст – він обернено пропорційний коефіцієнту адиабатичного термічного розширення. Це дозволяє зв'язати такі важливі поняття як термодинамічна стійкість, флуктуації й ангармонізм коливань. Проведено обчислення та аналіз поведінки  $G$  в околі критичної точки  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  переходу у металевому церії за удосконаленою моделлю Рейнфорда – Едвардса. Показано, що  $G$  проходить через нульовий мінімум у критичній точці на діаграмі  $G - P$ . З точки зору динаміки кристалічної ґратки це означає, що в області фазового переходу зменшуються ангармонічні ефекти, практично зникаючи у критичній точці. В закритичній області параметр Грюнайзена проходить через скінченні мінімуми, глибина яких зменшується з віддаленням від критичної точки, аналогічно характеристикам стійкості церію. Оскільки параметр Грюнайзена пов'язаний з характеристиками термодинамічної стійкості, то він може бути використаний для додаткової характеристики фазового переходу, зокрема критичної точки.

**Ключові слова:** коефіцієнти стійкості, параметр Грюнайзена, закритична область, термічне розширення, ангармонізм, флуктуації.

Рассматриваются условия термодинамической устойчивости однокомпонентной однородной  $P - V - T$  системы и связь важной динамической характеристики твердого тела – параметра Грюнайзена – с детерминантом и коэффициентами устойчивости. Доказано, что параметр Грюнайзена  $G$  имеет простой термодинамический смысл – он обратно пропорционален коэффициенту адиабатического термического расширения. Это позволяет связать такие важные понятия как термодинамическая устойчивость, флуктуации и ангармонизм колебаний. Проведен расчет и анализ поведения  $G$  в окрестности критической точки  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  перехода в металлическом церии согласно усовершенствованной модели Рейнфорда – Эдвардса. Показано, что  $G$  проходит через нулевой минимум в критической точке на диаграмме  $G - P$ . С точки зрения динамики кристаллической решетки это означает, что в области фазового перехода уменьшаются ангармонические эффекты, практически исчезая в критической точке. В закритической области параметр Грюнайзена проходит через конечные минимумы, глубина которых уменьшается по мере удаления от критической точки, аналогично характеристикам устойчивости церия. Поскольку параметр Грюнайзена связан с характеристиками термодинамической устойчивости, то его можно использовать для дополнительной характеристики фазового перехода, в частности критической точки.

**Ключевые слова:** коэффициенты устойчивости, параметр Грюнайзена, закритическая область, термическое расширение, ангармонизм, флуктуации.

In the paper there are considered the conditions of the thermodynamic stability for a one-component homogeneous  $P - V - T$  system and the relation of the significant dynamic characteristic of a solid – Gruneisen parameter – with determinant and coefficients of thermodynamic stability. It is proved that Gruneisen parameter  $G$  is of simple thermodynamic significance: it is inversely proportional to the coefficient of adiabatic expansion. This enables to relate such an important terms as thermodynamic stability, fluctuations and anharmonicity of vibrations. In this paper there is performed the computation and analysis of the  $G$  behavior in the vicinity of the critical point for  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  transition in the metal cerium based on the improved Rainford – Edwards model. It is shown that  $G$  passes through the zero minimum at the critical point on  $G - P$  diagram. According to crystal lattice dynamics this implies that in phase transition region the anharmonicity effects diminish, almost vanishing at the critical point. In the supercritical region Gruneisen parameter passes through finite minima, which depth decreases with distance from the critical point, in a similar way to stability characteristics

of the cerium. As Gruneisen parameter is related to characteristics of thermodynamic stability, so it can be used as additional characteristic of phase transition, especially, of the critical point.

**Key words:** stability coefficients, Gruneisen parameter, supercritical region, thermal expansion, anharmonicity, fluctuations.

## Вступ

Однією з основних задач термодинаміки критичного стану є з'ясування поведінки всього комплексу характеристик стійкості в околі критичної точки. Цю задачу розв'язано в [1-3] у загальному вигляді за конструктивним описом критичного стану системою лінійних однорідних рівнянь, доповнених умовами його стійкості. Установлено різноманітність проявів природи критичного стану. Зокрема, встановлено існування чотирьох альтернативних типів критичної поведінки термодинамічних систем, які класифікуються за критичним нахилом лінії фазової рівноваги та одним з адиабатичних коефіцієнтів стійкості.

### Термодинамічна стійкість однокомпонентної системи та параметр Грюнгейзена

Розглянемо умови термодинамічної стійкості однокомпонентної однорідної  $P - V - T$  системи. Термодинамічна стійкість такої системи за [4, 5] визначається детермінантом стійкості  $D = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)}$  і шістьма величинами:

$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$  – адиабатичними (ізокоординатними) величинами (АВ)

$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P, \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$  – ізодинамічними величинами (ІВ).

За властивостями якобіанів ці величини пов'язані між собою співвідношеннями:

$$D = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(-\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P. \quad (1)$$

Величини  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$  називають адиабатичними коефіцієнтами стійкості (АКС), величини  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P, \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  – ізодинамічними коефіцієнтами стійкості (ІКС).

За [1-3] у критичній точці співпадають властивості гомогенного і гетерогенного станів, що дозволяє описати критичний стан системою лінійних однорідних рівнянь:

$$\begin{cases} dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV = 0 \\ d(-P) = \left(-\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V dS + \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S dV = 0 \end{cases}, \left(\frac{dP}{dT}\right)_c = \frac{dS}{dV}. \quad (2)$$

Це найбільш узагальнене визначення критичного стану.

Відомо, що система таких рівнянь має ненульовий розв'язок, якщо визначник, складений з її коефіцієнтів, дорівнює нулю

$$\det \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(-\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{bmatrix} = D = 0.$$

Цікаво відмітити, що цей необхідний розв'язок системи (2) співпадає з визначенням критичного стану  $D = 0$  за Гіббсом.

Розв'язок системи  $\frac{dS}{dV}$  є критичний нахил лінії фазової рівноваги. У критичній точці відповідно до граничного рівняння Клапейрона – Клаузіуса  $K_c = \frac{dS}{dV}$ . З іншого боку, розв'язок  $\frac{dS}{dV}$  визначається з (2) через АВ:

$$K_c = \frac{dS}{dV} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_S} = \left[\text{sign}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right] \sqrt{\frac{\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V}}. \quad (3)$$

Отже, критичні властивості системи визначаються адіабатичними величинами (АВ). З'ясуємо фізичний зміст АВ:  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$ ,  $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ ,  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ . Перші дві величини є АКС і визначають поведінку  $C_V$  та швидкості звуку в ізотропних системах. Фізичний зміст  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$  з'ясуємо далі.

Відомо, що мікроскопічною причиною падіння стійкості і реалізації фазових переходів і критичного стану є флуктуації [5]. Статистичний зміст коефіцієнтів стійкості полягає в тому, що вони обернено пропорційні флуктуаціям. Леми Гіббса встановлюють цей зв'язок. Так, перша лема Гіббса стверджує, що  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} = \frac{kT^3}{(\Delta H)^2}$ , де  $H(X, a)$  – функція Гамільтона,  $X$  – сукупність канонічних змінних,  $a$  – зовнішній параметр. Отже, термічний коефіцієнт стійкості обернено пропорційний флуктуаціям енергії. За другою лемою Гіббса механічний коефіцієнт стійкості  $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  обернено пропорційний флуктуаціям густини або об'єму. За співвідношенням (1) повна термодинамічна стійкість  $D = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ , тобто

$$D \sim \frac{1}{(\Delta H)^2 \cdot (\Delta \rho)^2}, \quad \text{або} \quad D \sim \frac{1}{(\Delta H)^2 \cdot (\Delta V)^2}. \quad (4)$$

Установимо фізичний зміст адіабатичної величини  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ . Звертає на себе увагу той факт, що деякі величини з (1) входять до відомого співвідношення Грюнайзена [6]

$$G = \frac{B_P \cdot V}{C_V \cdot K_T}, \quad (5)$$

де  $G$  – стала Грюнайзена,  $B_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ,  $K_T = \frac{1}{V} \left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ ,  $V$  – об'єм 1 грам-атома.

Це співвідношення було введено Грюнайзеном для ствердження того факту, що величина  $\frac{B_P}{C_V}$  за низьких температур не залежить від  $T$ . Пізніше експериментальні й теоретичні роботи показали, що  $G$  – функція температури, і величина  $G$  отримала назву «параметр Грюнайзена».

Із співвідношення (1) знайдемо  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \frac{C_V}{T} \left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Порівнюючи це співвідношення з (5), одержуємо

$$G = -\frac{V}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S. \quad (6)$$

Таким чином,  $G$  обернено пропорційний коефіцієнту адіабатичного розширення. У цьому полягає його термодинамічний зміст.

Параметр  $G$  є важлива характеристика твердого тіла: він входить до рівняння стану твердого тіла, пов'язаний з його частотним спектром і характеризує ангармонізм коливань у ньому.

Теорія стійкості дає можливість пов'язати  $G$  з  $D$  і коефіцієнтами стійкості:

$$G = -\frac{V}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{V}{T} \frac{D}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = \frac{V}{T} \frac{\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}. \quad (7)$$

Важливо відмітити, що зв'язок  $G$  з  $D$  та коефіцієнтами стійкості дає можливість використати його для додаткової характеристики фазових переходів і критичного стану.

При дослідженні асимптотичної поведінки термодинамічних величин в околі критичної точки за (7) видно, що  $D$  – величина другого порядку малості у порівнянні з  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ . Тому  $G$  повинен мати в критичній точці нульовий мінімум.

З точки зору динаміки кристалічної ґратки це означає, що в області фазового переходу зменшуються ангармонічні ефекти, практично зникаючи в критичній точці.

Розвиток флуктуацій в області фазового переходу приводить до падіння термодинамічної стійкості системи, проходження  $D$ , коефіцієнтів стійкості і  $G$  через мінімальні значення. Найбільші флуктуації спостерігаються у критичній точці, тому в ній цей ефект найсильніший.

Цікаво проілюструвати поведінку  $G$  в околі критичної точки реальної системи. Об'єктом для такого дослідження є ізоморфний  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  перехід у металевому церії, для якого на фазовій  $P - T$  діаграмі встановлено існування критичної точки, аналогічної до критичної точки системи рідина – пара. Можливість існування такої точки у церії була спрогнозована у [7], а у [8;9], визначені її координати. На лінії рівноваги  $T_c = 480$  К,  $P_c = 14.5$  ГПа.

Для дослідження термодинамічних властивостей церію в околі критичної точки ми обрали модель Рейнфорда – Едвардса [10]. Це зонна модель  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  переходу в церії, доповнена аналогією з теорією бінарних розчинів. За цією моделлю атоми Се незалежно збуджуються у стан з енергією збудження  $d$  і спіном  $j = 5/2$ . У наближенні Хартрі – Фока вираз для вільної енергії  $F$  одного моля Се має вигляд:

$$F = \frac{1}{2} B(V - V_\alpha) - \frac{b(V - V_0)}{V_\alpha} x + RT[x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x) - x \ln (2j + 1)], \quad (8)$$

$x$  – ефективна концентрація збуджених атомів (іонів). У цьому виразі перший доданок – пружна енергія кристалічної ґратки, однакова для збуджених і незбуджених іонів ( $B$  – модель пружності); другий доданок – енергія збуджених рівнів, що залежить від об'єму; третій доданок – ентропійний член. Величини  $B$ ,  $V_\alpha$ ,  $V_0$ ,  $b$  – сталі даної моделі.

Модель Рейнфорда – Едвардса покладено в основу ілюстрації термодинамічного методу дослідження критичного стану церію в [11]. У зазначеній статті обчислено термодинамічну стійкість системи, поведінку усього комплексу характеристик стійкості і встановлено належність критичних явищ у церії до першого типу критичної поведінки за класифікацією [3]. В [11] наведено розрахунок ізоди-

намічних коефіцієнтів стійкості  $K_T^{-1} = V \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$  і  $\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_P}$ , а для  $K_T^{-1}$  проведено порівняння з експериментом [9]. Обидва ІКС проходять через мінімуми (нульові у критичній точці), глибина яких зменшується за мірою віддалення від критичної точки в за критичній області. Така поведінка пояснюється зменшенням флуктуацій з віддаленням від критичної точки [1–3].

На рис. 1 ми наводимо графік залежності ІКС  $K_T^{-1}$  на експериментальних ізотермах:  $T = T_c = 480$  К (1),  $T = 520$  К (2),  $T = 576$  К (3).

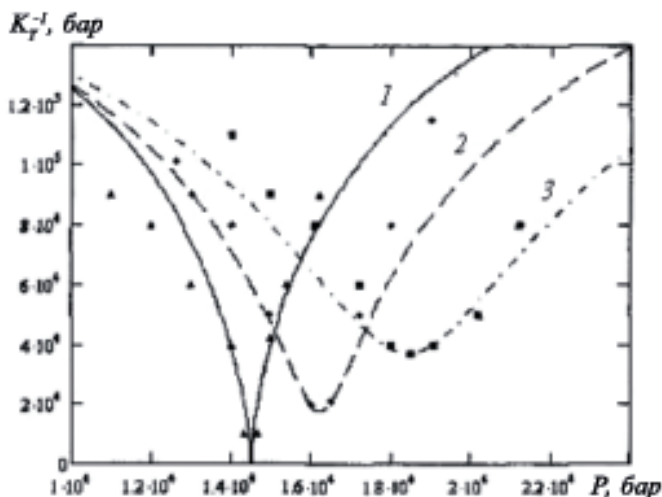


Рис. 1. Залежність ізодинамічного коефіцієнта стійкості (ІКС)  $K_T^{-1}$  від тиску на експериментальних ізотермах  $T=T_c=480$  К (1),  $T=520$  К (2),  $T=576$  К (3)

Для обчислення АВ в (8) потрібно врахувати внесок коливальної енергії. Без врахування коливальної енергії ґратки величини  $\left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$ ,  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$  мають сталі значення. Особливо важливим є врахування коливального внеску для обчислення  $G$ , який явно залежить від коливальної енергії ґратки. Тому ми уточнюємо вираз для вільної енергії (8), додаючи член, що визначає енергію коливань ґратки і пов'язаний з її теплоємністю  $C_V^*$ .

Точний вираз для цього члена для церію досить складний. Проте для високих температур, для яких саме і спостерігаються критичні властивості церію, можна використати класичне наближення, в якому величина  $C_V^*$  стала:  $C_V^* = 3R$ . Це відповідає введенню додаткового члена  $C_V^* T(1 - \ln T)$  в (8).

Відсилаючи за подробицями до [11] стосовно поведінки  $\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V$  і  $\left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$ , ми використаємо вираз для  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$ , який за (7) визначає поведінку параметра Грюнрайзена  $G$ .

Нами проведено обчислення і аналіз поведінки  $G$  за (7). Результати обчислення наведено на рис. 2, який ілюструє залежність  $G$  від тиску на експериментальних ізотермах, відповідних рис. 1.

Цікаво, що  $G$  має нульовий мінімум у критичній точці та скінченні мінімуми, глибина яких зменшується по мірі віддалення від критичної точки в закритичну область, що співпадає з поведінкою ізодинамічних коефіцієнтів стійкості і  $D$ . Крім того, ангармонічні ефекти у закритичній області зменшуються з наближенням до критичної точки, де вони мають, нульове наближення.

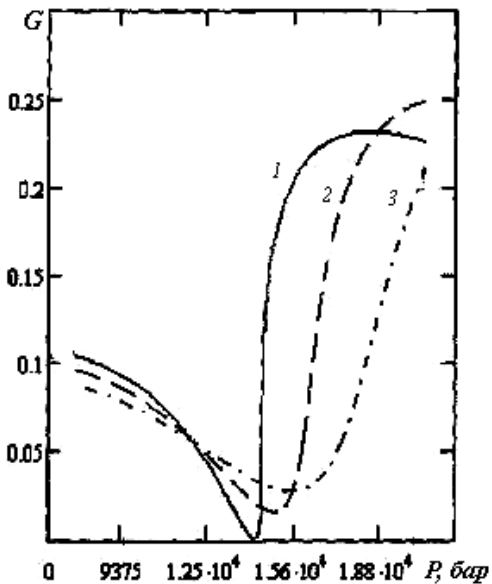


Рис. 2. Залежність параметра Грюнайзена  $G$  від тиску на ізотермах  $T=T_c=480$  К (1),  $T=520$  К (2),  $T=576$  К (3)

## Висновки

Таким чином, проведено обчислення і аналіз поведінки параметра Грюнайзена для металевого церію повністю співпадають з наведеними вище теоретичними викладами.

Основні результати, що одержані у роботі:

- визначено термодинамічний зміст такої важливої для фізики твердого тіла величини, як параметр Грюнайзена, який визначає ангармонізм коливань у системі і пов'язаний з адиабатичним розширенням системи;

- умови термодинамічної стійкості зв'язують  $D$ ,  $KC$  і  $G$ , що дозволяє розглядати  $G$  як додаткову характеристику фазових переходів і критичного стану;

- на основі удосконаленої моделі Рейнфорда – Едвардса, яка враховує коливання кристалічної ґратки, проведено обчислення, аналіз і побудову графіка  $G$  для металевого церію в околі критичної точки і в закритичній області.

## Бібліографічні посилання

1. Солдатова Е. Д. Альтернативные типы критического поведения термодинамических систем / Е. Д. Солдатова // Укр. физич. журн. – 1993. – Т. 38, № 9. – С. 1434–1439.
2. Солдатова Е. Д. Термодинамическая устойчивость в области критического состояния: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.02 / Солдатова Евгения Дмитриевна. – КГУ, 1991. – 211 с.
3. Soldatova E. D. Variety of critical state nature manifestation / E. D. Soldatova // Condensed Matter Physics. – 1999. – Vol. 2, № 4 (20). – P. 603–616.
4. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж. В. Гиббс. – М., 1982. – 584 с.
5. Семенченко В. К. Термодинамическая устойчивость и фазовые переходы в кристаллах / В. К. Семенченко // Кристаллография. – 1964. – Т. 9, № 5. – С. 611–621.
6. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько. – М., 1975. – 386 с.
7. Понятовский Е. Г. К вопросу о существовании критической точки на кривой изоморфного превращения церия / Е. Г. Понятовский // Кристаллография. – 1963. – Т. 8, № 2. – С. 287–290.
8. Кутсар А. Р. О положении критической точки изоморфного фазового  $\gamma \leftrightarrow \beta$  перехода в церии / А. Р. Кутсар // Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т. 33, № 5. – С. 1104 – 1108.
9. Кутсар А. Р.  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  превращения и объемные аномалии в церии под давлением / А. Р. Кутсар // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 245, № 6. – С. 1360 – 1364.
10. Rainford B. D. A simple theory of  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  transition in cerium / B. D. Rainford, D. M. Edwards // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – № 63-64. – P. 557–559.
11. Солдатова Е. Д. Ілюстрація термодинамічного методу дослідження критичного стану за моделлю Рейнфорда – Едвардса / Е. Д. Солдатова, М. Г. Снегірьов // Укр. физич. журн. – 2001. – Т. 46, № 10. – С. 1111–1116.

Надійшла до редколегії 13.07.12.