

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЦЕРИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

М. Г. Гоникберг, Г. И. Шаховской, В. П. Бутузов

Открытый Бриджменом [1] фазовый переход в металлическом церии под высоким давлением представляет значительный теоретический интерес. В настоящее время установлено [2], что при этом переходе происходит уменьшение постоянной a трансцентрированной кубической решетки плотной упаковки с $5,14$ до $4,84 \text{ \AA}$, что соответствует уменьшению объема на $16,6\%$; тип кристаллической решетки при этом не изменяется.

Имеются основания предполагать, что рассматриваемое превращение церия обусловлено переходом $4f$ -электрона на уровень $5d$, т. е. превращением церия из трех- в четырехвалентный. Согласно расчетам Захарназена (см. [2]), ионные радиусы трех- и четырехвалентного церия при координационном числе 12 равны соответственно $1,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $1,71 \pm 0,02 \text{ \AA}$, что весьма близко к значениям их, вычисляемым на основании наблюдаемых параметров решетки «обычной» и «плотной» фаз. Предположение об указанном электронном переходе подтверждается также данными [3] о происходящем при этом резком увеличении электропроводности церия.

Давление перехода в церии в различных исследованиях оценивается по-разному. Бриджмен в 1927 г. обнаружил переход при 30° и 7600 кг/см^2 ; при 75° давление перехода составляло 9400 кг/см^2 . Позднее [3], работая с церием неизвестной чистоты, он определил давление перехода равным 12430 кг/см^2 . Наконец, в 1951 г. [4] и в 1952 г. [5], применяя весьма чистый церий, Бриджмен наблюдал переход при давлении около 7000 кг/см^2 . Величина уменьшения объема при переходе также не установлена точно. Причина этого заключается в том, что еще до достижения области перехода сжимаемость церия с увеличением давления начинает быстро расти, что затрудняет «отсечение» величины уменьшения объема, при самом переходе. По оценке Бриджмена [4] эта величина составляет около 8% ; общее уменьшение объема при изменении давления от атмосферного до 15000 кг/см^2 составляет $16,55\%$.

Указанная неопределенность величины уменьшения объема при переходе затрудняет проведение точного расчета скрытой теплоты рассматриваемого превращения по уравнению Клаузиуса — Клапейрона. Между тем определение этой величины представляет несомненный интерес. Настоящая работа посвящена ее экспериментальному определению в условиях высокого давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения теплоты фазового перехода церия под давлением мы воспользовались методом термограмм (см. [6]). Применение метода термического анализа при высоких давлениях описано в работах [7, 8]. Сущность примененного метода заключается в сопоставлении площадей дифференциальной записи термограмм вещества с известным тепловым эффектом фазового превращения и исследуемого вещества. Обычно в качестве эталона выбирают вещество, фазовое превращение которого протекает при температуре, не равной, но достаточно близкой к температуре превращения исследуемого вещества. В этих условиях (при постоянной скорости нагревания) площади дифференциальной записи термограмм пропорциональны теплотам превращений и количествам взятых веществ. По принятой нами методике исследование проводилось

при постоянной температуре мы должны были бы измерять изменение объема при постоянном давлении, не равном давлению при плавлении (например, [9, 10]). Измерение объема твердой и жидкой фазы при плавлении 12000 кг/см^2 (что соответствует давлению $22,2^\circ$).

Нами применялся метод измерения объема при постоянном давлении. Как будет показано ниже, это давление было равно давлению при плавлении (около 12000 кг/см^2). При расчетах теплоты фазового перехода поправка на 3% «плотности» не вносилась.

Опыт производился в ячейке высокого давления с рабочим каналом 25 мм в диаметре. Для измерения объема использовался гидравлический пресс (азот) давлением 12000 кг/см^2 (рис. 1) монтировался в ячейку два образца церия. При расчетах теплоты фазового перехода поправка на 3% «плотности» не вносилась. Опыт производился в ячейке высокого давления с рабочим каналом 25 мм в диаметре. Для измерения объема использовался гидравлический пресс (азот) давлением 12000 кг/см^2 (рис. 1) монтировался в ячейку два образца церия. При расчетах теплоты фазового перехода поправка на 3% «плотности» не вносилась.

Скорость повышения температуры от 4000 до 13000 кг/см^2 достигалась за 10 минут. Давление 12000 кг/см^2 достигалось в процессе сжатия в 10 минут. Это могло обусловить

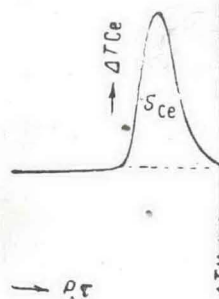


Рис. 2. Типичная термодинамическая запись при повышении и постоянной температуре.

Для определения теплоты фазового перехода церия под давлением мы воспользовались методом термограмм (см. [6]). Применение метода термического анализа при высоких давлениях описано в работах [7, 8]. Сущность примененного метода заключается в сопоставлении площадей дифференциальной записи термограмм вещества с известным тепловым эффектом фазового превращения и исследуемого вещества. Обычно в качестве эталона выбирают вещество, фазовое превращение которого протекает при температуре, не равной, но достаточно близкой к температуре превращения исследуемого вещества. В этих условиях (при постоянной скорости нагревания) площади дифференциальной записи термограмм пропорциональны теплотам превращений и количествам взятых веществ. По принятой нами методике исследование проводилось

Типичная термодинамическая запись (слева) отвечает фазовому превращению ртути.

* Он содержит