

М. О. КОСТРЮКОВА и П. Г. СТРЕЛКОВ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО КИСЛОРОДА НИЖЕ 4° К

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 31 III 1953)

А. С. Боровик-Романов ⁽¹⁾ исследовал магнитную восприимчивость твердого кислорода, имея ввиду проверку соотношения Л. Д. Ландау и Ю. Я. Померанчука, относящегося к диэлектрическим парамагнетикам с сильным обменным взаимодействием в области низких температур:

$$\frac{\gamma}{\chi} = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi m c k}{e \hbar} \right)^2; \quad (1)$$

χ — восприимчивость, которая должна быть независимой от температуры; γ — коэффициент при линейном члене в выражении для теплоемкости; c — скорость света; m и e — масса и заряд электрона.

Величина восприимчивости в области гелиевых температур оказалась близкой к $50 \cdot 10^{-6}$ CGS μ_0 , с очень слабой зависимостью от температуры: от 20 до 14° К отмечено убывание восприимчивости на ~9%, при 14 и 4,2° К почти точное совпадение, от 4,2 до 1,5° К слабое возрастание (~4,5%). Эти данные позволяли ожидать, что для кислорода будет выполнено соотношение (1), которое требует $\gamma = 1,04 \cdot 10^{-2} \frac{\text{кал}}{\text{г-атом} \cdot \text{град}^2}$.

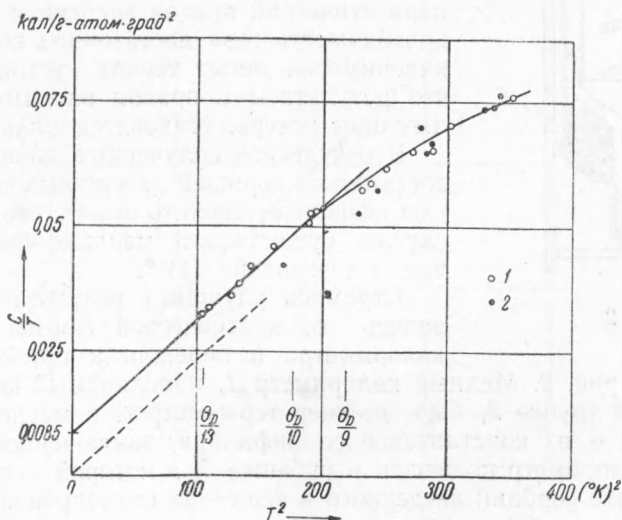


Рис. 1. 1 — Ключиус, 2 — Джиок и Джонстон

Известны два исследования теплоемкости твердого кислорода: Ключиуса ⁽²⁾, доведенное до 10,2° К, и Джиока с Джонстоном ⁽³⁾,

доведенное до 13° К. На рис. 1 результаты (2) и (3) приведены в координатах C/T и T^2 .

Может быть, данные Ключизуса, лежащие между $\sim 0,1$ и $0,08 \theta_D$, возможно экстраполировать, как показано на рисунке. Это соответствовало бы описанию теплоемкости кислорода формулой

$$C \left[\frac{\text{кал}}{\text{г-атом-град}} \right] = M \left(\frac{T}{133} \right)^3 + 0,0085 T.$$

Однако точки, взятые из (3), достаточно плохо ложатся на эту прямую. Главным же образом, вряд ли можно с достаточной определенностью экстраполировать ход кривой к $T=0$, так как температура еще высока, чтобы ожидать достаточно строгого выполнения простого кубического закона, а интервал измерений мал.

Поэтому, чтобы решить вопрос о линейном члене, мы предприняли измерения ниже $4,2^\circ$ К, т. е. ниже $0,03 \theta_D$, где ожидаемая величина γT должна была составить более 70% всей теплоемкости.

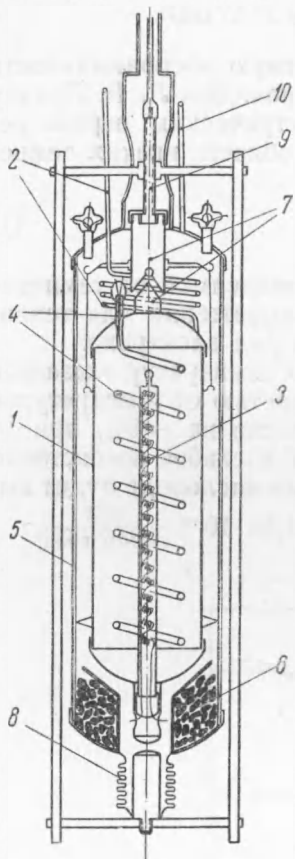


Рис. 2

Вначале мы применили обычную форму вакуумного калориметра заключенного в герметическую рубашку, погруженную в жидкий гелий, полость которой сообщается газопроводом с диффузионным насосом. Однако мы столкнулись со значительными затруднениями, на которые неоднократно указывалось в литературе (например, (4-6)).

Всегда существует паразитический подвод энергии к калориметру за счет рассеяния энергии вибраций, а также за счет остатков излучения, проникающего через вакуумную коммуникацию. Затруднительно создать в рубашке достаточно высокий вакуум, особенно при самых низких температурах, в то же время теплообмен между калориметром и стенками рубашки, обусловленный остаточным газом, легко становится очень значительным. Если и паразитический приток энергии и потери через проводимость газа достаточно велики, режим калориметра легко теряет устойчивость, так что результаты поправок вводимых для компенсации потерь, становятся иллюзорными.

В результате полученные данные не имели достаточно хорошей воспроизводимости, хотя уже позволили сделать вывод, что γ во всяком случае, существенно меньше чем предсказывает соотношение (1)*.

Стремясь улучшить результаты, мы отказались от классической формы вакуумного калориметра и перешли к прибору, изображенному на рис. 2. Медный калориметр 1, наполняемый кислородом по мельхиоровой трубке 2, был снабжен термометром в медной гильзе 3 и нагревателем 4 из константанового бифиляра; заключенного в медную трубочку. Калориметр подвешен в рубашке 5, в которой вакуум создается в результате сорбции введенного в нее гелия активированным углем 6. Сорбционная способность угля при гелиевых температурах была нами определена предварительно в специальном приборе. Чтобы высокий

* Первый прибор и первые измерения в области $4,2-2,5^\circ$ К были сделаны совместно с А. С. Боровиком-Романовым.

вакуум не прервал преждевременно охлаждение калориметра, последний приводили в тепловой контакт со стенкой рубашки при помощи конусного контакта 7, для чего калориметр приподнимали при помощи подъемника с сильфоном 8, вращая винт 9. Калориметр легко принимал температуру ванны, но при снятии с контакта нагревался за счет трения на $\sim 0,5^\circ \text{K}$.

При дальнейшем подхолаживании в рубашку вводили через трубку 10 небольшое количество газообразного гелия. Пока восстанавливал-

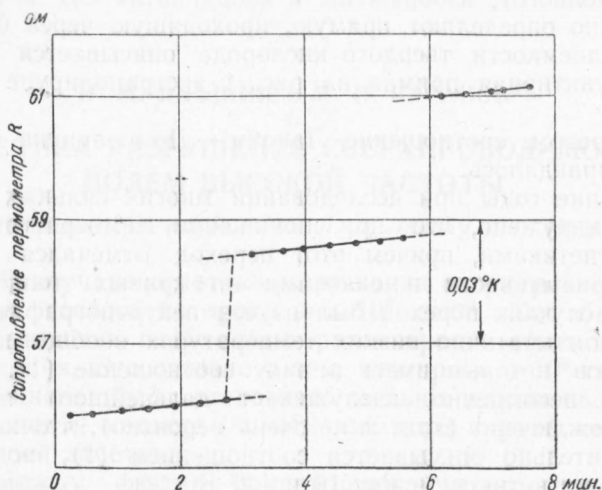


Рис. 3

ся испорченный вакуум (около 10 мин.), калориметр успевал охладиться.

Пользуясь этим прибором, мы получили вполне регулярные ходы температуры калориметра; на рис. 3 приведена диаграмма измерений

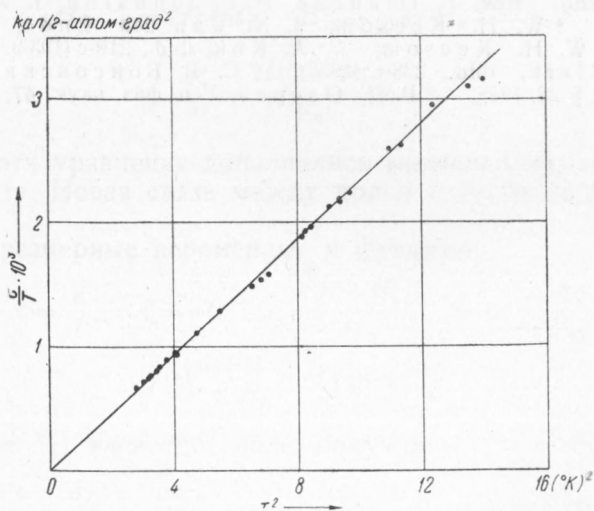


Рис. 4

при температуре $1,7-1,8^\circ \text{K}$. Температуру мы измеряли бронзовым термометром с двумя секциями, из проволок диаметром 0,07 и 0,04 мм, которые имеют очень хорошую характеристику в интервалах, соответственно, $4,2-2,2^\circ \text{K}$ и $2,5-1,2^\circ \text{K}$.

Были проведены измерения теплоемкости пустого калориметра и калориметра, наполненного кислородом, который приготовили разложением KMnO_4 , предварительно тщательно обезгаженного. Кислород мы хранили в герметичном газгольдере под давлением; была предусмотрена возможность конденсировать его в калориметре и перегонять обратно в газгольдер (1).

Значения теплоемкости кислорода между 1,66 и 3,75° К, полученные по разности значений (теплоемкость пустого калориметра составляла около 10% полного), изображены в координатах C/T и T^2 на рис. 4. Точки уверенно определяют прямую, проходящую через 0. Температурный ход теплоемкости твердого кислорода описывается законом T^3 с $\theta_D = 126$. Пунктирная прямая на рис. 1 экстраполирует наши результаты.

Таким образом, соотношение Ландау — Померанчука в случае кислорода не оправдалось.

За последние годы при исследовании многих сильных парамагнетиков было обнаружено, что при понижении температуры они стали антиферромагнетиками, причем этот переход отмечался максимумами кривых восприимчивости и скачками на кривых теплоемкости (7). В некоторых случаях переход был изучен нейтронографически (8). Может быть при достаточно низких температурах вообще не существует парамагнетиков, которые имеет в виду соотношение (1).

Кислород, несомненно, заслуживает дальнейшего изучения; нам кажется, не исключено (хотя и не очень вероятно), что кислород около 10° К действительно описывается соотношением (1), но переходит в другой класс магнетиков между 10 и 4,2° К.

Институт физических проблем
им. С. И. Вавилова
Академии наук СССР

Пустушило
21 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Боровик-Романов, ЖЭТФ, 21, 1303 (1951). ² K. Clusius, Z. phys. Chem., 3, 41 (1929). ³ W. F. Giauque, H. L. Johnston, J. Am. Chem. Soc., 51, 2300 (1929). ⁴ W. H. Keesom, J. N. Van den Ende, Leiden Comm., 203-d (1930). ⁵ W. H. Keesom, J. A. Kok, ibid., 219-c (1932). ⁶ W. H. Keesom, C. W. Clark, ibid., 238-c (1935). ⁷ С. В. Вонсовский, Я. С. Шур, Ферромагнетизм, § 28, 1948. ⁸ Р. П. Озеров, Усп. физ. наук. 47, 445 (1952).