

М. О. КОСТРЮКОВА

ТЕПЛОЕМКОСТЬ БЕЗВОДНОГО ХЛОРИСТОГО МАРГАНЦА НИЖЕ 4,2°К

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 12 III 1954)

Результаты, полученные О. Трапезниковой и Г. Милютиным⁽¹⁾, исследовавшими теплоемкость безводного хлористого марганца от 130 до 14°К, не указывали на наличие каких-либо аномалий в ходе теплоемкости.

Мы предприняли подробное изучение свойств этой соли в области более низких температур — от 4,2 до 1,6°К.

Измерялась теплоемкость образца безводного хлористого марганца, который приготавлился из обычной соли, содержащей 4 молекулы кристаллизационной воды (сушкой в вакууме при температуре до 200°Ц), а затем возгонялся при температуре 650°Ц. Сублимиат конденсировался на холодных стенках кварцевого прибора в виде мелких кристаллов. Полученный таким образом порошкообразный хлористый марганец расплавлялся в вакууме, а затем измельчался на куски размером 3—4 мм и засыпался в калориметр.

Вся операция по измельчению хлористого марганца и заполнению калориметра производилась в атмосфере сухого азота в специально сконструированном ящике из органического стекла.

Для измерения теплоемкости был применен вакуумный калориметр, аналогичный описанному ранее⁽²⁾, в конструкцию которого были внесены некоторые усовершенствования. Устройство прибора в целом изображено на рис. 1. Полость медного цилиндрического калориметра 1, содержащего термометр из фосфористой бронзы 2 и константановый нагреватель 3, заполнялась 65,98 г соли. Для осуществления теплопередачи через образец в калориметр вводилось $\sim 10^{-4}$ моля газообразного гелия. Калориметр подвешивался внутри вакуумной рубашки 4. При сборке прибора пайка вакуумной рубашки была заменена разборным уплотнением 5, описанным ранее⁽³⁾.

На дне вакуумной рубашки помещался сорбирующий уголь 6, отделенный от эвакуируемого пространства медной перегородкой с отверстием, которое могло плотно закрываться сильфонным игольчатым вентилем 7 при помощи винта 8. Охлаждение калориметра осуществлялось посредством введения в рубашку через трубку 9 небольшого количества газообразного гелия.

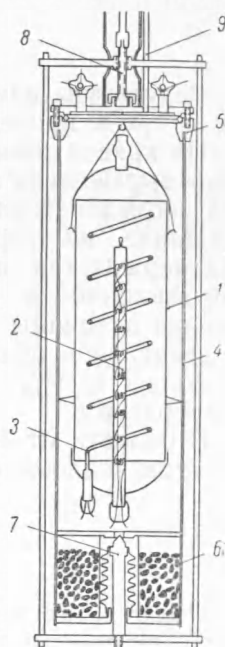


Рис. 1

Откачка вакуумной рубашки производилась путем присоединения (при помощи вентиля) пространства, содержащего сорбирующий уголь при наинизшей температуре ванны ($1,5^\circ\text{K}$).

Такое устройство угольного насоса позволило отказаться от механического контакта, использовавшегося прежде для охлаждения калориметра.

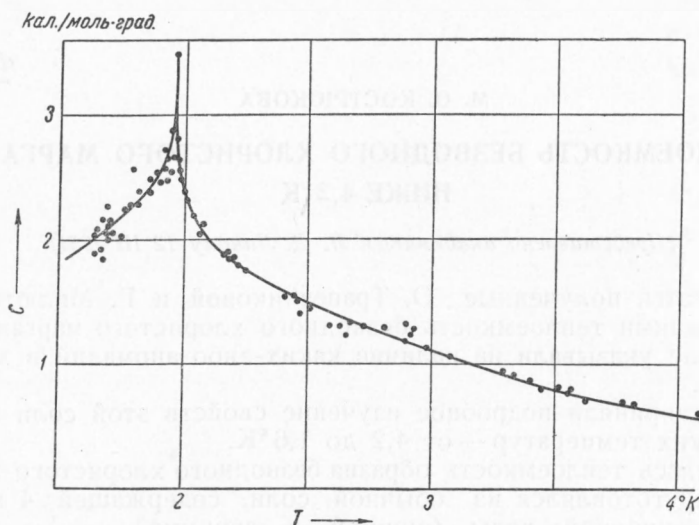


Рис. 2

Результаты измерений теплоемкости хлористого марганца между $4,2$ и $1,6^\circ\text{K}$ приведены на рис. 2.

На кривой зависимости теплоемкости от температуры обнаружена явно выраженная аномалия с максимумом теплоемкости при $1,96^\circ\text{K}$. Эта аномалия теплоемкости имеет, повидимому, своей причиной превращение из парамагнитного в антиферромагнитное состояние, что подтверждается проведенными нами же измерениями температурной зависимости восприимчивости в этой же области температур. Оценка величины теплоемкости, отвечающей колебаниям решетки, из значений в области водородных температур составляет при 4°K не более $4-5\%$ всей теплоемкости и быстро падает с понижением температуры.

В области от $4,2$ до 2°K теплоемкость хлористого марганца за вычетом теплоемкости решетки может быть представлена, как

$$\frac{36,7 \pm 1,5}{T^{1,95 \pm 0,05}} \text{ дж/моль} \cdot \text{град.}$$

Полагая, согласно теории Ван Флека⁽¹⁾, что указанная зависимость справедлива для магнитной теплоемкости при температуре выше $4,2^\circ\text{K}$ и что теплоемкость от 0 до $1,6^\circ\text{K}$ изменяется по закону $(4,3 \pm 0,5) T^{1,37 \pm 0,2}$ дж/моль·град, найденному из экспериментальных значений в области от $1,6$ до $1,95^\circ\text{K}$, можно оценить увеличение энтропии перехода от полностью упорядоченного антиферромагнитного состояния к полностью неупорядоченному парамагнитному состоянию, т. е. величину

$$\int_0^\infty \frac{C_{\text{магн}}}{T} dT.$$

Изменение энтропии, подсчитанное из наших данных, оказалось равным $13,1 \pm 1,1$ дж/моль·град.

Теоретически эта величина должна быть равна

$$R \ln(2S + 1) = R \ln 6 = 14,86 \text{ дж/моль·град.}$$

(основное состояние $Mn^{++} {}^6S_{5/2}$).

Совпадение измеренного нами значения с теоретическим можно считать удовлетворительным, в особенности если учесть, что распределение энтропии в области температур от 0 до $1,6^\circ K$ не может быть точно определено и что на этот интервал температур приходится почти половина полного изменения энтропии.

В самое последнее время, после того как были закончены наши измерения, появилась работа Фрайдберга и Вашшера⁽⁵⁾, которые измерили теплоемкость водного хлористого марганца между 1 и $4,2^\circ K$ и 14 и $22^\circ K$. Ими была обнаружена аномалия теплоемкости при температуре $1,62^\circ K$. Полное изменение энтропии, которое они приписывают переходу из полностью упорядоченного антиферромагнитного состояния в полностью неупорядоченное парамагнитное состояние, оценено авторами в $14,6 \pm 1,3$ дж/моль·град. Согласие полученного нами значения изменения энтропии с величиной изменения энтропии, наблюдаемой Фрайдбергом и Вашшером, указывает на близость механизмов наблюдаемых переходов.

В заключение выражаю глубокую благодарность П. Г. Стрелкову за советы и постоянное внимание к работе.

Институт физических проблем
им. С. И. Вавилова
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Трапезникова, Г. Милютин, *Sov. Phys.*, **11**, 55 (1937). ² М. О. Кострюкова, П. Г. Стрелков, *ДАН*, **90**, 525 (1953). ³ П. Г. Стрелков, Е. С. Цукевич, В. Н. Кострюков, Г. Г. Мирская, *ДАН*, **85**, 1085 (1952). ⁴ J. H. van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **5**, 320 (1937). ⁵ S. A. Friedberg, J. D. Wasscher, *Physica*, **19**, 1072 (1953).