

А. С. БОРОВИК-РОМАНОВ, М. П. ОРЛОВА и П. Г. СТРЕЛКОВ

МАГНИТНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТРЕХ МОДИФИКАЦИЙ ТВЕРДОГО КИСЛОРОДА

(Представлено академиком П. Л. Капицей 5 VIII 1954)

Л. Д. Ландау и И. Померанчук^(1,2) предсказали тепловые и магнитные особенности парамагнетиков с сильным взаимодействием между магнитными моментами: при низких температурах магнитная восприимчивость не должна зависеть от температуры, а в выражении для теплоемкости должен присутствовать линейный член. Одним из наиболее подходящих объектов для проверки этой теории представлялся твердый кислород.

А. С. Боровик-Романов⁽³⁾ исследовал между 1,5 и 20°K температурную зависимость его магнитной восприимчивости, которая оказалась практически постоянной. Однако в работе М. О. Кострюковой и П. Г. Стрелкова⁽⁴⁾ было показано, что теплоемкость твердого кислорода в области температур от 1,5 до 4,2°K изменяется по кубическому закону, ожидаемого линейного члена не обнаружено. Возникло предположение, что при столь низких температурах кислород находится в антиферромагнитном состоянии.

Известны три модификации твердого кислорода: ниже 23,88°K устойчива α -модификация, между 23,88 и 43,80°K — β -модификация и от 43,80°K до тройной точки (54,37°K) — γ -модификация. Из рентгеновских данных⁽⁵⁾ и результатов исследования спектров поглощения⁽⁶⁾ известно, что структуры α - и β -модификаций очень близки друг к другу; от них существенно отличается структура γ -модификации. Теплота $\beta \rightleftharpoons \gamma$ перехода (около 180 кал · моль⁻¹) больше теплоты плавления; теплота $\alpha \rightleftharpoons \beta$ перехода составляет всего 22 кал · моль⁻¹. Это

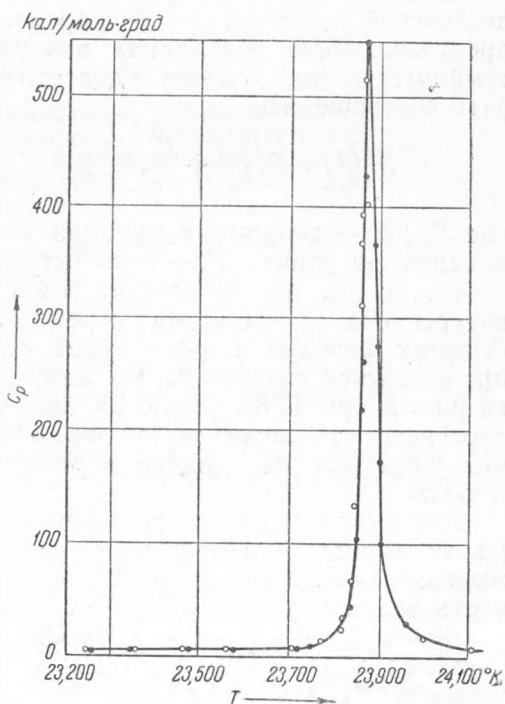


Рис. 1. Кривая теплоемкости твердого кислорода в области $\alpha \rightleftharpoons \beta$ перехода

давало основание подозревать, что при 23,88°K происходит переход II рода, связанный с появлением антиферромагнетизма.

При помощи вакуумного калориметра были проведены измерения теплоемкости в непосредственной близости от трех точек фазовых переходов в кислороде. Полученные результаты указывают на то, что переход из β - в γ -модификацию является переходом I рода. Для перехода из α - в β -модификацию была получена кривая теплоемкости, представленная на рис. 1*. Кривая имеет вид, характерный для фазовых переходов II рода**. Однако пик теплоемкости отличается очень большой остротой и его ширина лежит на пределе разрешающей способности вакуумного калориметра без адиабатической защиты.

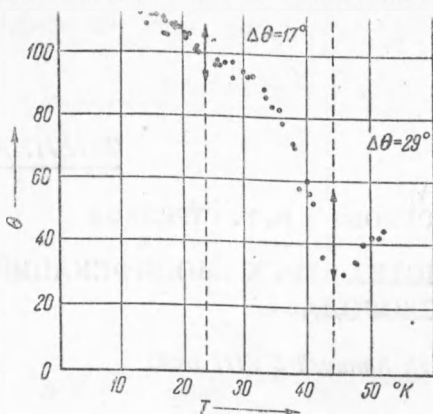


Рис. 2. Изменение дебаевской температуры твердого кислорода

в районе перехода (^{9,10}). На рис. 2 показано изменение дебаевской температуры кислорода, может быть, наиболее наглядно представляющее результаты измерений теплоемкости. Дебаевские температуры фаз должны удовлетворять соотношению

$$S\left(\frac{T_0}{\theta_\beta}\right) = S\left(\frac{T_0}{\theta_\alpha}\right) + \frac{L}{T_0},$$

где $S(T/\theta)$ — дебаевская функция изменения энтропии; T_0 — температура перехода; θ_β , θ_α — дебаевские температуры фаз; L — теплота перехода. Поэтому переход I рода будет сопровождаться скачком θ , что и видно на рис. 2 при 43,8°. Около 23—24°K дебаевская температура непрерывна, что указывает на наличие перехода II рода.

Для выяснения вопроса о переходе кислорода в антиферромагнетик мы измерили магнитную восприимчивость его между 26,5 и 77,5°K. Была использована ранее описанная баллистическая методика с размыканием цепи (¹¹)***. Температуры между 26 и 64°K достигались продувкой холодного водорода, как показано на рис. 3.

Баллистические катушки 3 и ампула с твердым кислородом 4 помещались в дюаровском сосуде 1, объем которого соединялся при

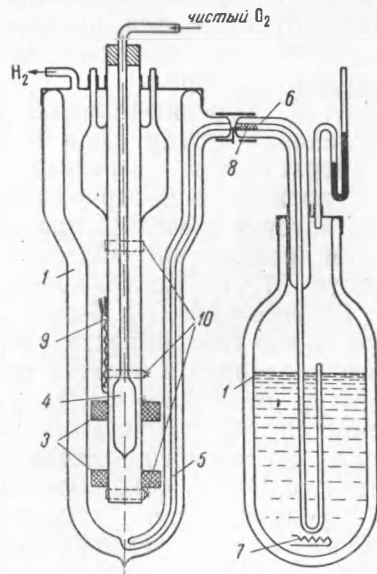


Рис. 3. Схема аппаратуры для измерения магнитной восприимчивости твердого кислорода

* Подробное описание методики измерений и полученных результатов см. в (⁷).

** К такому же результату пришел в своей работе Хог (⁸).

*** При опубликовании своей работы (¹¹) автор не знал о существовании заметки Хилла (¹²), в которой была сформулирована идея способа размыкания. Отмечая это обстоятельство, автор исправляет досадное отсутствие ссылки на Хилла и благодарит проф. Р. И. Януса, обратившего его внимание на эту заметку.

помощи трубки 5, проходящей между его стенками, с изолированным вакуумом сифоном 6, через который поступал в рабочее пространство холодный водород, испаряющийся в сосуде 2. Скорость испарения водорода регулировалась нагревателем 7; поток водорода мог быть подогрет по дороге нагревателем 8. Температуру в рабочем пространстве измеряли термометром сопротивления 10; в точках 11 были расположены спай дифференциальной медно-константановой термопары, которой мы контролировали распределение температуры по вертикали.

Ход измерений был такой же, как в предыдущей работе (3). Ошибки составляют $\sim 3\%$ и происходят главным образом за счет неустойчивости температуры образца и ее распределения.

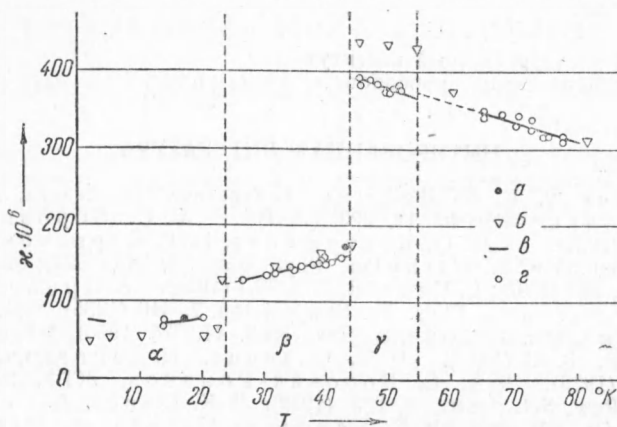


Рис. 4. Температурная зависимость объемной восприимчивости твердого кислорода. а — Лейден⁽¹³⁾ (1914 г.); б — Канда и др. (11); в — Боровик-Романов (3); г — МГИМИП (1952 г.)

На рис. 4 приведены значения объемной магнитной восприимчивости твердого кислорода, полученные как в настоящей, так и в предыдущей работе. Для жидкого кислорода мы имеем удовлетворительное согласие с данными Лейденской лаборатории (13). Однако в результатах, относящихся к твердому кислороду, обнаружилось существенное расхождение. Это связано с отмеченными ранее (3) методическими недостатками лейденской работы*.

Магнитная восприимчивость γ -модификации, как и жидкого кислорода, подчиняется в пределах погрешности измерений закону Кюри — Вейсса

$$\chi = \frac{C}{T - \Delta}.$$

При измерениях баллистическим методом непосредственно определяется объемная восприимчивость χ . Поэтому для определения постоянных C и Δ в формуле необходимо дополнительно знать плотность твердого кислорода в данной модификации. Литературные данные о плотности весьма ненадежны, а коэффициент расширения совершенно неизвестен. Возможно, различие в наклонах прямых для жидкого и твердого кислорода объясняется различием плотностей и коэффициентов расширения. Следует отметить, что взаимодействие между магнитными моментами как в жидкости, так и γ -модификации довольно значительно и имеет отрицательный знак ($\Delta \approx -60^\circ \text{K}$).

При переходе в β -модификацию магнитная восприимчивость резко падает (в 2,5 раза) и далее уменьшается с понижением температуры.

* Во время подготовки настоящей работы к печати были опубликованы результаты новых измерений магнитной восприимчивости твердого кислорода (14), достаточно хорошо согласующиеся с нашими.

Такое поведение характерно для антиферромагнетиков. Можно предположить поэтому, что благодаря значительному повышению плотности (5—10%), сопровождающему переход $\gamma \rightleftharpoons \beta$, обменное взаимодействие становится настолько сильным, что образующаяся β -модификация оказывается антиферромагнитной.

Переход из β - в α -модификацию тоже сопровождается спадением восприимчивости. Однако характер температурной зависимости не дает оснований считать, что этот переход связан с появлением антиферромагнетизма.

В заключение авторы благодарят А. Аваткову, принимавшую участие в измерениях, и Д. Астрова, вычислившего дебаевские температуры кислорода.

Московский государственный институт
мер и измерительных приборов

Поступило
2 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, 2-е изд., 1951.
² И. Померанчук, ЖЭТФ, 11, 229 (1941). ³ А. С. Боровик-Романов, ЖЭТФ, 21, 1304 (1951). ⁴ М. О. Кострюкова, П. Г. Стрелков, ДАН, 90, № 4 (1953). ⁵ Mac-Leppan, J. Wilhelm, Phyl. Mag., 3, 383 (1927); M. Ruhemann, Zs. f. Phys., 76, 363 (1932); L. Vegard, ibid, 98, 1 (1935). ⁶ А. Приходько, М. Руэманн, Ф. Федоротенко, Phys. Zs. Sowjetunion, 7, 410 (1935). ⁷ М. П. Орлова, Диссертация, 1953. ⁸ H. J. Hoge, J. Res. NBS, 44, 321 (1950). ⁹ K. Klusius, Zs. Phys. Chem., B. 3, 41 (1929). ¹⁰ W. Giauque, H. Johnston, J. Am. Chem. Soc., 51, 2300 (1929). ¹¹ А. С. Боровик-Романов, ЖТФ, 22, 1669 (1952). ¹² H. E. Hill, Rew. Sci. Instr., 6, 205 (1935). ¹³ K. Onnes, A. Perrier, Leiden Com., 124a (1911); 239 (1914). ¹⁴ E. Kanda, F. Haseda, A. Otsubo, Physica, 20, 131 (1954).