

ных точек. Появление или исчезновение одной из них меняет тип Д. с. Эволюция  $T-c$  изобарич. сечений  $T-P-c$  Д. с. при изменении давления может привести к смеси типов этих сечений (рис. 4) при переходе через граничные (переходные) Д. с. (рис. 4, б, в, д).

Д. с. трёхкомпонентного вещества при пост.  $P$  трёхмерна. Система координат, в к-рой она изображается, представляет собой рёбра трёхгранной призмы, основанием к-рой служит концентрац. треугольник; ось  $T$  перпендикулярна основанию, а грани являются Д. с. бинарных систем.

На плоскости строят изотермич. (рис. 5), политермич. и квазибинарные сечения трёхмерной Д. с. Политермическими наз. сечения плоскостью, параллельной оси  $T$ . Квазибинарными — Д. с. систем, компонентами

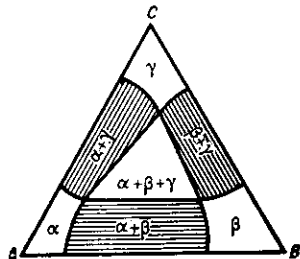


Рис. 5. Изотермическое сечение диаграммы состояний трёхкомпонентного вещества в случае ограниченной растворимости в твёрдых растворах  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

к-рых являются соединения, образующиеся в двух бинарных системах, или соединение и один из компонентов. Относит. количества фаз, находящихся в равновесии, определяются правилом центра тяжести. Как и правило рычага, оно следует из условия сохранения количества каждого компонента. Д. с.  $n$ -компонентной системы при перем.  $T$  и  $P$  —  $(n+1)$ -мерны. Для их изображения разрабатывают спец. методы.

Имеется ряд ограничений на структуру Д. с. Так, согласно *третьему началу термодинамики*, при  $T=0$  К энтропия  $S=0$ , откуда вытекает неустойчивость растворов при  $T \rightarrow 0$  К, они должны расслаиваться на смеси компонентов, соединений и стехиометрически упорядоченных фаз. Однако из-за малой диффузионной подвижности при  $T \sim 0$  К в большинстве случаев полного расслоения растворов наблюдать не удаётся. Границы равновесия двух фаз могут сливаться только в точках превращений чистых компонентов или в точках минимума или максимума этих границ.

Д. с., как правило, являются сложными и могут быть расчленены на простейшие. Д. с. на рис. 4, а — являются простейшими. Д. с. на рис. 4, г — расчленяются на три простейшие: ж —  $\alpha$ , ж —  $\beta$  и  $\alpha$  —  $\beta$ , к-рые полностью или частично метастабильны. Д. с. одного и того же типа может быть как простейшей, так и сложной (ср. рис. 4, в, е). На Д. с. рис. 4, а — можно нанести только одну линию  $T_0(c)$  изоконцентрац. равновесия,  $T_0^{j-k-\alpha}$ ; на Д. с. рис. 4, г — три такие линии:  $T_0^{j-k-\alpha}$ ,  $T_0^{j-k-\beta}$  и  $T_0^{\alpha-\beta}$ . При изменении давления (или смеси одного из компонентов) простейшие Д. с., составляющие сложную, смещаются относительно друг друга, что приводит к стабилизации одних участков Д. с. и дестабилизации других. Тип простейших Д. с. определяется термодинамич. свойствами компонентов в сосуществующих фазах и термодинамич. свойствами растворов.

Для построения Д. с. используют данные разл. методов: рентгеноструктурного, калориметрического, термического, dilatометрического, оптич. и электронной микроскопии, ЯМР и др.

Д. с. можно рассчитать, если известны аналитич. выражения для  $G(T, P, c)$  всех фаз, образующихся в данной системе. Для определения вида  $G(T, P, c)$  достаточно иметь эксперим. данные о термодинамич. свойствах системы. Однако обычно такие данные либо

отсутствуют, либо неполны. Для конструирования  $G(T, P, c)$  используют поэтому теорию растворов, электронную теорию вещества, разл. рода эмпирич. и полуэмпирич. соотношения. Привлекают закономерности изменения свойств элементов с изменением их атомного номера и положения в таблице Менделеева, а также имеющиеся данные об известных участках Д. с., метастабильных фазах в рассматриваемой системе, её физ. свойствах. Наиб. перспективным путём построения Д. с. является оптич. сочетание всех методов (эксперим. и теоретич.) нахождения ф-ий  $G(T, P, c)$  и последующего расчёта с помощью ЭВМ.

Д. с. используют на практике в материаловедении, металлургии, материаловедении, химии, геологии и др.

Лит.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, 3 изд., ч. 1, М., 1976; Древинг В. П., Калашников Я. А., Правило фаз с изложением основ термодинамики, 2 изд., М., 1964; Захаров А. М., Диаграммы состояния двойных и тройных систем, 2 изд., М., 1978; Устойчивость фаз в металлах и сплавах, пер. с англ., М., 1970; Кауфман Л., Бернштейн Г., Расчёт диаграмм состояния с помощью ЭВМ, пер. с англ., М., 1972; Гиббс Д. Ж. В., Термодинамика. Статистическая механика, пер. с англ., М., 1982; Алткаррь И. Л., Исаева Л. Г., Анализ возможных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем и эволюция под давлением, в сб.: Физика и техника высоких давлений, в. 12, К., 1983.

И. Л. Аптекаръ, Д. С. Каменецкая.

**ДИАМАГНЕТИЗМ** (от греч. dia — приставка, означающая здесь расхождение, и магнетизм — свойство вещества намагничиваться навстречу приложенному магн. полю. Диамагн. момент создаётся незатухающими микроскопич. электр. токами, индуцированными магн. полем  $H$  (см. *Ленца правило*). В создании диамагн. момента участвуют все электроны атомов, а также свободные носители заряда в металлах и полупроводниках. Т. о., Д. является универсальным свойством, присутствующим во всех веществах. Однако во мн. случаях Д. перекрывается парамагнетизмом и ферромагнетизмом и составляет лишь небольшую часть суммарной намагниченности вещества. Диамагн. момент  $M$  вплоть до очень больших полей ( $\sim$  МГс) пропорционален магн. полю:  $M = \chi H$ , где диамагн. восприимчивость  $\chi < 0$ . Исключение составляют металлы при низких темп-рах (см., напр., *Де Хааза — ван Альфена эффект*).

Простейшая теория Д. газа невзаимодействующих атомов в слабых магн. полях была создана П. Ланжевеном (P. Langevin, 1905) и основывалась на вычислении магн. момента, возникающего в результате *Лармора прецессии* электрона, обращаемого по атомной орбите. Квантовомеханич. вычисление диамагн. момента атома, помещённого в магн. поле [Дж. Ван Флек (J. Van Vleck, 1926), Л. Полинг (L. Pauling, 1927)], исходит из *гамильтониана*  $\mathcal{H}$  электрона многоэлектронного атома, к-рый без учёта *спина* электрона записывается в след. виде:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} \sum_i \left[ \hat{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 + e \sum_i \varphi(\mathbf{r}_i), \quad (1)$$

где  $e\varphi(\mathbf{r}_i)$  — кулоновская энергия электрона;  $\hat{p}$  — оператор импульса;  $\mathbf{r}_i$  — координата электрона;  $\mathbf{A}$  — вектор-потенциал, к-рый в случае однородного магн. поля можно записать в виде  $\mathbf{A} = \frac{1}{2} [\mathbf{H} \mathbf{r}]$ ;  $e$  и  $m$  — заряд (по модулю) и масса электрона. Д. описывается только одним членом гамильтониана (1)

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i [\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2 = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i [\mathbf{H} \mathbf{r}_i]^2. \quad (2)$$

Сдвиг  $\Delta \mathcal{E}$  уровня энергии атома под действием магн. поля в первом приближении теории возмущений (малый параметр теории — магн. поле  $H$ , направленное вдоль оси  $z$ ):

$$\Delta \mathcal{E} = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i \overline{[\mathbf{H} \mathbf{r}_i]^2} = \frac{e^2 H^2}{12mc^2} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (3)$$

(черта сверху означает усреднение). Здесь учтено, что по модулю  $[\mathbf{H} \mathbf{r}_i] = H r_i \sin \varphi_i$  и в случае сферически-