

微重力条件下流体相变和临界现象

孙 祉 伟

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

研究流体相变及临界现象对今后化学工程的发展有重大意义。由于各种具有临界点的体系在各自临界点有一些共同的实验特征和极相似的临界现象, 而流体的研究在实验上又有独特方便之处, 所以可作为普适性研究将理论及实验结果推广到固体。微重力条件下的流体相变及临界现象研究提供了十分靠近临界点的最佳实验条件, 本文介绍了这方面研究工作的物理意义及进展。

一、研究流体相变和临界现象的物理意义

微重力条件下流体相变和临界现象的研究对固体物理、流体物理以及物理学其他领域的

发展有重要影响。这方面的研究成果将间接地带来长远的技术和经济效益, 虽然不能说空间实验本身能产生这些效益。

1. 流体相变及临界现象与其他学科之间的关系

研究流体相变和临界现象所涉及的许多课题与固体物理中类似课题紧密相关。在相变研

法直接测得在 $1.06\mu\text{m}$ 基频下的聚硅烷 (polysilane) 的 $\chi^{(3)}$ 值为 $(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-12}\text{esu}$, K. S. Wong^[11] 等用 DFWM 方法测得在 $0.63\mu\text{m}$ 基频下的聚二乙烯基硅烷 (polydiethyleny silane) 的 $\chi^{(3)}$ 值为 $5 \times 10^{-10}\text{esu}$ 。

综上所述, 导电高聚物的三阶非线性效应强烈依赖于高聚物的主链结构、链的构向和取向、共轭长度、取代基的种类, 掺杂程度以及压力和聚合条件等因素, 其 $\chi^{(3)}$ 值均在 10^{-9} — 10^{-12}esu 范围内。所观察到的本征的和快速响应的 $\chi^{(3)}$ 来自一维体系的电子-声子相互作用, 它与孤子、极化子和双极化子密切相关。

但是, 导电高聚物的三阶非线性光学效应的研究仅仅是起步, 导电高聚物的结构与非线性光学效应的关系, 非线性光学效应的来源的本质, 它与孤子、极化子和双极化子元激发的内在联系以及它的器件化的应用探索等方面的研究还有待进一步的深入, 其关键是如何克服导电高聚物的高吸收, 可溶性以及在空气中的稳定性等问题。

- [1] A. J. Heeger et al., *Synth. Met.*, **15**(1986), 95.
- [2] 万梅香, *物理*, **19**(1990), 705.
- [3] R. R. Chance et al., *Handbook of Conducting Polymers*, ed. by T. A. Skotheim and Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, (1987), 825.
- [4] 孙鑫, 高聚物中的孤子和极化子, 四川教育出版社, (1987).
- [5] W. P. Su and J. R. Schrieffer, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, **77**(1980), 5626.
- [6] C. Saukret et al., *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 956.
- [7] 山口 兆等, *化学*, **42**(1987), 756.
- [8] M. Sinclair et al., *Phys. Rev. B*, **38**(1988), 10724; M. Sinclair et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160** (1988), 33.
- [9] J. R. Heflin et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160** (1988), 37.
- [10] T. Sugiyama et al., *Synth. Met.*, **28** (1989), C323.
- [11] K. S. Wong et al., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **35** (1990), 711.
- [12] B. C. Hess et al., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **35** (1990), 712.
- [13] J. L. Sauvajol et al., *Synth. Met.*, **28** (1989), C293.
- [14] A. J. Epstein et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Materials Research Society, **109**(1988), 313.
- [15] D. N. Rao et al., *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 387.
- [16] F. Kajzar et al., *J. Appl. Phys.*, **60** (1986), 3040.

究中,无论从实验现象,还是从理论概念上来看,流体和固体都有共同之处。这些类似的现象包括:在居里点附近的铁磁性质临界现象;在铁电-顺电相变中的铁电效应(指电性能变化);合金的有序无序相变(如 β 黄铜);晶体中呈现的有序-无序结构相变;共熔点附近的二元流体混合物;超流相变中的氦等。可以预料,对流体所取得的实验进展将会对其他领域的相应问题的研究产生影响。

在所有这些物理体系中,都可以设置一个称之为序参数的量(对流体来说它是液态流体与其蒸气相的密度差)。序参数反映处于热力学平衡下的两相的差异。当体系接近临界点时,序参数趋于零。这个量逐渐趋于零是具有临界点相变的最明显特征。它与另一类相变如熔化、昇华等是不同的。

各种具有临界点的体系在其各自的临界点有一些共同的实验特性。例如,它们都显示比热反常,热弛豫时间很长,对外场和杂质有很灵敏的响应度,序参数显示出大的涨落。纯流体的所谓临界乳光就是由于其密度的强烈涨落引起的。固体中类似的涨落则造成中子散射强度、超声吸收率和电阻率的急剧增加。

各种不同的物理体系显示极相似的临界现象,这一事实使实验工作者有可能选择最合适的对象和最好的实验技术去研究临界现象的某一种特殊形式。例如用中子散射法研究磁性体的涨落,在远离临界点时是容易做到的,但同样的技术不能用在离临界点太近的区域,因为这时涨落的尺度与中子波长相比太大。另一方面,研究流体时即使十分靠近临界点时也不难用光散射的手段来实现。还有一点值得注意,在很靠近临界点时(与临界点温度的相对差别小于 $1/1000$),对固体的实验必然受到它所包含的杂质、空穴等造成的晶格应力的限制,而以流体为对象的实验就不受这类限制,因此可以提供十分靠近临界点的最佳实验条件。

由于临界现象在范围极广的体系中均会发生,人们有理由推测:对于临界现象的理论解释,应与各个体系原子间相互作用的细节特征

无关,只取决于如何准确处理使临界点出现的原子间相互作用力的总特征。正因为如此,相似的描述微观相互作用的理论方法已用来解释各种不同体系的实验。例如流体的范德瓦耳斯模型、铁磁体的分子场模型以及二元合金的Bragg-Williams模型等。它们在方法上对各自临界点特性的预言十分相似。流体的格子模型和铁磁体的Ising模型更是同出一辙。这种一致性已被用来作为一种依据,使我们可以将格子模型在临界现象方面的理论结果用于描述临界点附近的实际流体和固体^[1,2]。

总之,对流体相变与临界现象的基本研究与固体中类似现象的研究是密切相关的,解决了流体的问题就可推广到固体中去,而流体临界现象的研究从实验上来有其方便之处。

2. 研究临界现象对流体本身的意义

今后化学工程的发展很可能要利用研究流体在临界点附近热力学和输运特性方面所取得的成果。在纯流体的研究中,临界区域的状态方程近来已被发展,它们与实验数据的吻合程度要比通常的工程性方程准确得多^[3]。这些新的状态方程只含有很少参数(对不同流体要对这些参数作相应调整),也就是说,只需要很少的实验测量就可对状态方程的参数加以确定。有实验表明,把这些新的状态方程推广到一些特殊混合物情况下是可行的^[4]。把它们推广到有工程应用价值的混合物的工作已在进行^[5]。有关临界区输运特性的探索及相关性方面的研究正在取得进展。可以预见,对流体中相变和临界现象的深入理解必将对化学工程的发展产生深远的影响。

二、关于流体相变和临界现象的实验

如前所述,各种具有临界点的体系表现出十分相似的现象,那么它们的相似程度到底如何?把严格的重正化群理论用于各种不同的模型体系得到的结果表明,静态相关函数和其他热力学特性在接近临界点时是“普适的”。相关函数和其他热力学量依赖于所考虑体系的

空间维数和序参数。因此,流体的相关函数(序函数为标量)将与各向同性磁体(序函数为三维矢量)的不同。可以预言,在决定临界点相关函数和其他热力学函数的渐近展开形式上,一些细节因素(如晶体结构,是否考虑次近邻相互作用等)将不起作用。⁶ 这些细节因素的作用只在于决定临界温度的具体数值以及相关函数等热力学函数的变化幅度。至今为止,对纯流体特性的实验测量值与应用标量序参数的三维格子模型的理论计算值相比存在着微小但明显的差异。这些差异可能表示流体不属于具有标量序参数的格子模型的同一普适类,也可能表示流体与格子模型相比对渐近行为的修正幅度有所不同。弄清究竟是哪一个原因造成的实验与理论的差别对于了解普适性这一重要概念的应用范围具有重要意义。为了对此作出判断,一个可能的途径就是进行比在地球上能做到的更接近于临界点的实验测量。人们把不同流体的地面实验进行比较时也发现彼此间有些差别,只是这个差别比格子模型的小。为了弄清其起因,同样可以通过进行更接近临界点的实验来实现。

密度涨落范围(或称相关长度)的衰减可以通过测量流体对光线、X射线或中子流的散射来确定。这个量对温度和密度的依赖关系似乎应该是普适的,但要对这个普适性进行实验验证必须满足两个条件:(1)入射辐射的波长必须比相关长度小;(2)入射辐射的波长要比原子间相互作用力的范围要长。中子和X射线散射实验很容易满足上述第一个条件,但很难满足第二个条件。这样,在进行普适性实验时,如何区分所观察到的散射,是由于临界涨落引起的还是由于流体中的短程有序引起的,就有一定的任意性。至今最好的实验似乎表明格子模型的预言和实际流体行为存在差别^{6,7}。光散射实验目前还不能满足上面说的第一个条件。但当进一步靠近临界点时,相关长度急剧增加,第一个条件是可以满足的。在微重力条件下,可以做到比目前能达到的更接近临界点,从而为普适性验证实验创造了条件。

其他实验问题涉及到流体力学和结构。这方面的实验不像上述问题那样会对凝聚态物质的科学研究产生广泛影响。但是因为所有流体特性在临界点时是十分相似的,所以可以通过一、两种流体的实验来说明。

一些值得研究的问题有:当接近临界点时有些物理量出现“弱”反常现象的原因是什么?这些量包括粘滞性、介电常数、折射率、共存线的直径等。对于如何解释这些反常现象目前存在着理论和实验上的不同意见。有理由相信在微重力条件下更精确的实验结果会对流体这些特性的理论产生重大影响。关于声吸收和热传导的所谓“强”临界反常已由地面实验得到了较好的结果和认识。微重力环境有助于推动这方面理论工作的进展。

人们至今对临界点纯流体相变过程动力学的认识仍极欠缺,许多问题仍悬而未决。例如,现在至少有一个已知的实验表明通常的成核理论在纯流体临界点附近是基本上不正确的⁸。到底这个实验是否可信,其他地面实验自然仍有必要继续进行,但只有在微重力条件下才能提供足够靠近临界点,并具有均匀的宏观尺寸的流体样品,从而对该问题给予确切回答。相分离的旋节分解(spinodal decomposition¹⁾)机制在合金、玻璃体以及二元流体混合物中均有表现⁹。这个过程在纯流体中是否存在呢?如果存在的话,对纯流体中旋节分解的研究可能有助于澄清其他体系的旋节分解(因为对纯流体的许多宏观量人们已有充分的认识)。在汽泡和液滴的生长过程(或蒸发与凝聚过程)中是否存在反常?它们是否影响纯流体中宏观两相样品的平衡时间¹⁰?如果汽泡和液滴所受浮力大为减小的话,当把纯流体冷却到临界点以下时,产生宏观相分离的主要机制又是什么呢?在相分离的研究领域中还有不少其他很有意义的问题。

流体混合物与上述情况相似,也有一些重要的有科学意义的课题。特别是实际流体混合

1) 旋节分解是指一单相体系通过其组分及密度上涨落 的自然增长而成为双相系统的过程。

物是否与格子模型或纯流体具有相同的普适热力学函数? 这个问题对混合物更加难以回答, 因为混合物又多了额外的热力学变量。例如, 作为序参数, 在临界点消失的量可以选用共存相的质量密度差, 也可选择其成分差。原则上讲, 当足够靠近临界点时, 这两个量 (或其他某个变量) 都可能用来回答普适性的问题。与纯流体的问题类似, 对流体混合物也有“弱”临界反常和输运特性问题。重力对实验的影响要比纯流体的情况复杂得多。

三、微重力环境的优越性

从根本讲, 重力使得地面上的实验不能十分接近临界点, 而微重力环境 (如 $g < \frac{1}{100}$) 则能创造更接近于临界点的实验条件。

纯流体在临界点近平衡性质的测量由于地球重力场的影响^[4], 原则上讲会遇到两类限制。第一类限制主要是技术上的, 任何实验所测量的量都是在某一个有限高度范围内流体特性的平均值。由于接近临界点时流体特性会随高度不同而激烈变化 (这里的高度是指在容器中不同的高度位置), 上面讲的那种平均就会随着向临界点的靠近而增加误差。在实际情况中, 甚至用光学法测量也会产生可观的这种“平均误差” (可以假定这个平均是在一个光波长 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 的高度范围内取的)。这个“平均误差”的大小既与所测量的特性有关, 又与所使用的测量技术有关。实际上几乎所有的实验能接近临界点的程度都要受这个平均误差限制。另一类限制称之为“固有”限制^[4], 它在重力场中是不可避免的。这是因为重力场的存在会引起一种所谓“抹平”效应, 它会改变流体在临界点的热力学特性。

重力也影响纯流体和大多数流体混合物相变动力学的研究, 因为它们会引起两相的相对运动, 这两相的密度几乎总是不同的。因此在一个重力加速度的环境中, 当气泡或液滴的尺寸增至 $10 \mu\text{m}$ 的量级后就会很快地运动到宏观

样品的顶部或底部。为了研究液滴和气泡的生成和增长过程, 发明了各种“悬浮”技术, 以防止新相的上升或下沉。但是这些技术对临界点附近的纯流体都难以适用 (需要极精确的温度和压力控制)。

对二元流体混合物在临界点 (或共溶点) 附近的研究, 也会出现类似于纯流体中的“平均误差”的影响。实际上, 大多数二元混合物的研究是在恒温下进行的, 而不是在扩散平衡下进行的, 因此会出现不同类型的误差。扩散常数在临界点趋于零值。例如, 对于一个 1cm 高的样品当其接近临界点时, 要达到扩散平衡就得花上几天甚至几周的时间。

临界点是许多物理特性显示反常行为的焦点, 为了弄清这些反常现象的本质。人们希望能在尽可能接近临界点的条件下做实验。Moldover^[11] 等人的实验表明当温度与临界点相差 1mK 时, 流体的临界点反常行为与 Ising 模型的行为接近, 但仍然与该模型的某些理论预言有差别。如果实验能证明这些差别在更接近临界点时将消失, 这无疑是有意义的。

微重力条件下的实验将提供地球上做不到的更接近临界温度的可能。因而能在更接近临界点的条件下进行临界反常行为的实验研究。Griffith 等人把“反常”分为“强”和“弱”两种^[12]。按照这种粗的分类, 在临界等容线上按 $(T - T_c)^{-p}$ 规律变化的量, 若 $p > 0.5$, 称其为“强”反常量。因此, 等温压缩率、定压比热、热扩散率和相关长度等对纯流体来说属“强反常”。当 $p < 0.5$ (甚至为负值) 时, 为“弱反常”量。纯流体中属弱反常的量有声速、等容比热、介电常数和剪切粘滞系数。

一般来说, 在地面上就可以相当好地对弱反常量进行研究, 而当前看来似无必要在微重力条件下做这方面的实验。对那些显示弱反常的量, 当必须用一定体积的样品才能进行实验研究时, 则需要在微重力条件下测量。这是因为在地面上对纯流体弱反常量的研究会被密度随高度的激烈变化所阻碍。

折射率的弱反常在微重力研究中更为重

要,这不仅因为透彻理解折射率反常本身就很有意义,更重要的是,它是解释由光学测量所得到的状态方程数据的根据。其他应该在微重力条件下研究的还有定容比热和粘滞性的反常特性。就当前的实验水平讲,有关它们的实验至少需要十分之几毫米高的一定体积的样品。

涉及流体相变现象的研究也很值得注意,例如旋节分解、成核过程以及宏观相分离等问题。

四、当前各国实验开展情况

1. 关于静态特性

(1) 定容比热的测量

在1984年底召开的第五届欧洲微重力材料科学会议上,德国的K. Nitsche等人^[40]提出了用扫描比例量热器测量六氟化硫临界点附近定容比热的方案,介绍了他们所用的装置以及在正常重力条件下做的参照实验的情况。他们计划在随后的空间实验室中,进行微重力条件下的比热测量。

美国斯坦福大学的J.A. Lipa等人在由美国国家航空和空间局编录的《微重力科学和应用》任务书中述及了他们关于“ λ 点实验”的计划。他们打算以极高的温度分辨率来测定氦在临界点附近的比热对温度的依赖关系等^[41]。

(2) 临界点附近密度及相分离

H. Klein等用全息干涉法对临界点附近的纯流体(SF_6)样品进行研究,具体内容是:(a)微重力条件下一些外部作用(如残存加速度,重力加速度的跳动变化,恒温槽的不准确等)与临界条件对流体均匀性的影响;(b)新相在临界点通过雾化、液滴结构的形成过程以及经由器壁的生长情况。具体做法是在恒温槽中放置三个 SF_6 流体样品管,它们被并排置于全息光学测试系统(HOLOP)的光路中。把这三个样品的密度分别调整到临界、亚临界及超临界密度上,改变温度并记录密度分布的变化及相分离的特征时间等^[46]。

(3) 关于相变动力学的研究

一个简单的方案是把小的样品池中的变化用照相法等来记录相变过程,这样可以研究在微重力及低温条件下,相分离的出现是自发出还是需要通过机械扰动才能实现^[47]。

(4) 浸润现象

Alabama大学的W. Kaukler在1985年NASA的任务书中述及他们观测在微重力条件下临界浸润现象的研究方案,他们计划用MSFC落塔以及KC-135飞机观察微重力条件下临界点附近单组分及多组分体系交界面的形状。

研究三相体系界面(平衡的汽液与器壁)特性对于了解浸润和展布现象具有重要意义。

G. Findenegg发展了一套实验手段,可以针对流体临界区问题在微重力条件下进行吸附测量实验^[48]。

2. 临界区输运性质

(1) R. Gammon等提出用光散射法验证临界区有关输运性质基本理论的方案。具体做法是用激光散射及光子相关干涉仪测量简单流体氦在其气-液临界点附近的密度涨落及其衰减速率。

(2) H. Meyer^[49]等人提出用扭转振子测 He^3 沿临界等容线的剪切粘滞性。自1983年以来他们已做了不少地面实验,并不断改进测量装置,使之适合于微重力条件下的测量。

(3) 美国国家标准局的M. Moldover等人研制的扭转振子装置适合于测量流体在中等温度(0—100℃)和压强(0—10Pa)条件下的粘滞性。他们认为上述条件是测量紧靠临界点的流体剪切系数所必须满足的。由振子恒温槽、真空系统以及其他仪器组成的装置,经初步测定,相对于甲醇-环己烷混合物在其共熔点附近粘滞系数的0.2%为该装置的噪音比例。

3. 其他实验

(1) 关于临界点附近电介质水溶液的微重力条件下的研究

溶液中所有离子都会对其周围的溶剂分子施以压力。当溶剂具有高度压缩性时,可以推测这种效应是十分显著的。在临界点附近溶剂

半磁半导体的输运性质和杂质态

陈辰嘉 高蔚

(北京大学物理系, 北京 100871)

半磁半导体是一类新型的半导体材料. 本文主要阐述 sp-d 交换相互作用对半磁半导体(SMSC)中输运特性和杂质行为的影响, 讨论了量子输运特性, 巨大负磁阻效应, 磁场感生的金属-绝缘体转变等一系列新的物理效应以及束缚磁极化子的形成.

半磁半导体 (semimagnetic semiconductors—SMSC) 或稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductors—DMS) 作为一类新型的半导体材料引起了人们的极大兴趣^[1,2]. 这类材料是 A_{1-x}/M_xB 型混晶, 由组分为普通半导体化合物 AB 和组分为磁性半导体 MB 组成. 70 年代后, 大量的研究工作集中在含有过

渡金属 Mn 的 II-VI 族半导体化合物 $A_{1-x}Mn_xB^{VI}$, 其晶格中部分的 II 族元素被磁性原子 Mn 随意取代. 由于这类 SMSC 中存在顺磁 Mn^{2+} 离子, 具有很强的局域自旋磁矩, 与局域 Mn^{2+} 离子相联系的 $3d^5$ 电子和 s (导带), p (价带) 能带电子之间存在着巨大的交换相互作用, 通常称为 sp-d 交换作用. 这导致了能带的朗

的高压缩性提供了这类实验的优越条件. 英国的 D. Turner 评述了这方面的有关实验数据, 并提出了在微重力条件下有关实验的具体方案.

(2) 用二元混合物模拟微重力条件

C. Houesson 等人提出用加入少量含氖环己烷的方法来调节环己烷的表现密度, 这样就可以使得最终的含氖环己烷-环己烷-甲醇的混合物变为等密度的, 从而避免因密度差造成在重力条件下的分离. 这样就可以模拟微重力条件下二元流体混合物的临界特性. 他们已研究了 this 等密度体系在临界条件下的相分离^[20].

4. 关于研制适用于微重力条件下临界现象测量的仪器

看来光学方法较适合于流体临界行为的研究. 这些方法包括光散射法、干涉法、全息干涉法等. 光学方法的优点是与流体不接触, 因而不会干扰流体, 而且使流场可视化, 很直观. 当然要适合于空间测量还须满足一些特殊要求, 例如仪器的尺寸大小、重量、功率消耗、操作自动化等都要有特殊考虑.

物理

- [1] J. Langer et al., *Ann. Phys.*, **78**(1973), 421.
- [2] A. Schwartz et al., *J. Chem. Phys.*, **62** (1975), 1847.
- [3] L. Sengers et al., *J. Chem. Phys.*, **5**(1976), 1.
- [4] S. Leung et al., *Phys. Rev. A*, **8**(1973), 2670.
- [5] G. D'Arrigo et al., *Phys. Rev. A*, **12** (1975), 2587.
- [6] V. Warkulwiz et al., *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 1410.
- [7] J. Lin et al., *Phys. Rev. A*, **10**(1974), 2290.
- [8] J. Huang et al., *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 639.
- [9] A. Schwartz et al., *J. Chem. Phys.*, **62**(1975), 1847.
- [10] D. Dahl et al., *Phys. Rev. A*, **6**(1972), 1915.
- [11] M. Moldover et al., *Rev. Mod. Phys.*, **51**(1979), 79.
- [12] PB-258944, NBS. Tech. Note, 925, (1976).
- [13] R. Griffiths et al., *Phys. Rev. A*, **2**(1970), 1047.
- [14] K. Nitsche et al., 5th European Symposium on Material Sciences under Microgravity, Schloss, (1974), 335.
- [15] A. John et al., NASA Tech. Mem., 87568, (1985), 111.
- [16] H. Klein et al., *AIAA-J.*, **20**(1982), 946.
- [17] J. Straub et al., Space Mission D1, edited by P. R. Sahm et al., (1985), 63.
- [18] G. Findenegg et al., Proc. 4th European Symposium on Materials Sci and Microgravity, Madrid, (1983), 385.
- [19] H. Meyer et al., *ibid.*, (1985), 113.
- [20] C. Houesson et al., *Phys. Rev.*, **32**(1985), 1818.