

противления в сплавах Ni—Cu (35—40 вес. % Cu), наблюдающееся на опыте [9]. Кроме того, необходимо учитывать при этих концентрациях влияние образования кластеров на температурную зависимость  $\rho$ .

При рассмотрении в Ni—Cu сплавах аномальных эффектов Холла и Нернста — Эттингсгаузена при температурах, превышающих точки Кюри, следует также принимать во внимание факторы, приводящие к аномалиям в температурной зависимости электросопротивления. Возможно, что изменение с температурой разности  $|\epsilon_F - \epsilon_n|$  в сплавах, содержащих 35—40 вес. % Cu, может приводить к изменению с температурой аномально постоянной Холла в парамагнитной области, которое обнаружено в работе [10].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Brauers F., Vedyayev A. V., Giorgino M. Phys. Rev., 1973, 37, p. 380.  
 [2] Волошинский А. Н., Рыжанова Н. В. ФММ, 1980, 49, с. 756. [3] Кондорский Е. И. ЖЭТФ, 1968, 55, с. 558. [4] Кондорский Е. И. ЖЭТФ, 1964, 46, с. 2085. [5] Кондорский Е. И., Черемушкина А. В., Курбаниязов Н. К. ФТТ, 1964, 6, с. 539. [6] Кондорский Е. И., Васильева Р. П., Миронова Л. С. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон., 1964, № 5, с. 72. [7] Абельский Ш. Ш. ФММ, 1964, 18, с. 631. [8] Brauers F., Brauers M. Phys. Lett., 1975, 36, N 1, p. 17. [9] Thomas H. Zeitschr. Metallkunde, 1980, 71, N 4, p. 209. [10] Dutta Roy S. K., Subrahmanjam A. V. Phys. Rev., 1969, 177, p. 1133.

Поступила в редакцию  
30.06.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1984, т. 25, № 3

УДК 530.1;532.782;536.423

### СПИНОДАЛЬ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЕЙ В ОБЛАСТИ ПОНИЖЕННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Л. П. Филиппов

(кафедра молекулярной физики)

Нахождение  $PVT$ -соотношений жидкостей в области метастабильных состояний и в критической области — важнейшая часть работы по созданию общего термического уравнения состояния жидкостно-газовых сред. В данной статье мы обращаем внимание на существование ряда простых и общих закономерностей, на основе которых оказывается возможным создать эффективную схему количественного описания состояний, примыкающих к спинодали и критической точке.

Одна из таких закономерностей — связь плотности вещества на спинодали и двух ветвях бинодали:

$$\frac{\rho_{ж} - \rho_{п}}{\rho_c - \rho_{п}} = l = \text{const.} \quad (1)$$

Здесь  $\rho_c$  — плотность жидкости на спинодали,  $\rho_{ж}$  и  $\rho_{п}$  — плотности жидкости и пара на линии сосуществования фаз; все значения плотности соответствуют одной температуре. Анализ данных, имеющих в [1], приводит к выводу, что значения  $l$  практически (в пределах 3%) одинаковы ( $l=1, 2$ ), в том числе и для такого «аномального», ассоциированного вещества, как вода.

Существование (1) позволяет получить формулу для спинодали в переменных  $\rho-T$ , если известно уравнение бинодали. В качестве последнего мы используем здесь следующее:

$$\omega = \pm B\phi^{\beta} + (B-1)\phi, \quad (2)$$

где

$$\omega \equiv \frac{\rho - \rho_k}{\rho_k}, \quad \phi \equiv \frac{T_k - T_1}{T_k} \equiv -\tau, \quad (3)$$

$\beta$  — критический показатель масштабной теории [2]. Положительный знак соответствует жидкостной ветви бинодали, отрицательный — паровой. Уравнение (3) отвечает тому известному факту (см. [3, 4]), что в окрестности критической точки кривая сосуществования удовлетворительно описывается соотношением типа

$$\omega = \pm B\phi^\beta + C\phi \quad (4)$$

и что подобного рода соотношения описывают ортобарическую плотность жидкостей вплоть до  $\phi \rightarrow 1$  (см. [5]). В (2) учтено полученное на основе анализа фактического материала соотношение

$$C = B - 1, \quad (5)$$

свидетельствующее о том, что (2) имеет правильное асимптотическое значение  $\omega = -1$  при  $\phi \rightarrow 1$  для пара.

В целом очень простое по форме уравнение (2) описывает одновременно обе ветви бинодали, имеет правильное асимптотическое поведение в критической точке, а для жидкостной ветви по точности не уступает лучшим общим уравнениям, таким, как в работе [5].

Значение параметра  $\beta$ , единое для всех веществ, найдено нами путем процесса оптимизации по данным для 20 наилучшим образом изученных веществ. Величина  $\beta = 0,323$  определяется очень четко ( $\pm 0,001$ ), так как находится в весьма остром минимуме зависимости среднеквадратичной погрешности от  $\beta$ . Полученное значение очень близко к предсказанию теории, основанной на модели Изинга.

Параметр  $B$  в однопараметрическом уравнении бинодали (2) находится в прямой связи со значением  $z_k \equiv P_k V_k / RT_k$ :

$$B = 0,505/z_k. \quad (6)$$

Для неассоциированных (нормальных) жидкостей зависимость (6) является следствием однопараметрического обобщенного закона соответственных состояний [6], но формула (6) справедлива и для ассоциированных веществ (вода, спирты).

Использование (1) совместно с (2) приводит к следующему уравнению спинодали:

$$\omega = \pm B_c \phi^\beta + (B - 1)\phi, \quad B_c = B \frac{2-l}{l}, \quad (7)$$

которое распространяется и на паровую ветвь спинодали.

Важной особенностью формул (2) и (7) является наличие у обеих кривых единого так называемого «прямолинейного диаметра»

$$\frac{\omega_{ж} + \omega_{п}}{2} = (B - 1)\phi = \frac{\omega_{ж} + \omega_{п}}{2} \quad (8)$$

(штрихи соответствуют спинодали). Полусумма плотностей сосуществующих фаз (и соответственно плотностей на ветвях спинодали) линейно зависит от температуры. Эта ось симметрии системы распространяется и на закритические состояния.

Нахождение уравнения спинодали позволяет вплотную подойти к описанию  $PVT$ -соотношений в области метастабильных состояний и в сверхкритической области, учитывая в отличие от обычной масштабной

теории тот факт, что спинодаль является геометрическим местом сингулярных точек сжимаемости, теплоемкости, вязкости и т. п. Особую роль спинодали удобно учитывать, введя новые переменные:

$$X \equiv \tau + |Y|^{1/\beta}, \quad Y \equiv \frac{1}{B} (\omega + (B-1)\tau) \frac{l}{2-l}. \quad (9)$$

Переменная  $X$  пропорциональна расстоянию точки на  $\rho$ - $T$ -диаграмме от спинодали, переменная  $Y$  — расстоянию до осевой линии. В новых переменных спинодаль изображается осью  $Y$ , линия (8) — осью  $X$ ; критическая точка находится в начале координат. Все точки сингулярности располагаются по оси  $Y$ , на оси  $X$  лежат точки особенностей поведения большинства свойств в закритической области (экстремумы или точки перегиба). Область нестабильных состояний на  $X$ - $Y$ -диаграмме принципиально отсутствует.

С помощью переменных (9) для описания сингулярности свойств жидкости и пара можно предложить следующую общую формулу:

$$g = GX^{-\xi}, \quad (10)$$

где  $\xi$  — критический индекс данного свойства. Критическая амплитуда  $G$  в принципе может быть регулярной функцией переменных  $X$ ,  $Y$  или  $\omega$ ,  $\tau$ .

Формула (10) представляет собой обобщение обычного соотношения масштабной теории. Она дает возможность использовать это соотношение не только для критической точки, но для линии сингулярных точек — спинодали.

Использование соотношения (10) позволяет получить единообразное описание термодинамических (термических и калорических) и кинетических характеристик для систем жидкость — пар и жидкость — жидкость.

Здесь мы ограничимся рассмотрением  $PVT$ -соотношения для метастабильной жидкости и для примыкающей области состояния. Уравнение состояния запишем в виде, сходном с (10):

$$\pi - \pi_c = \Pi Y X^\gamma, \quad \pi \equiv p/p_c. \quad (11)$$

Здесь  $\pi_c$  — приведенное давление на спинодали; для  $\theta < 0$   $\pi_c$  трансформируется в давление на линии (8),  $\Pi$  — «критическая амплитуда». Структура формулы (11) обеспечивает равенство нулю производной давления по объему во всех точках спинодали, пропорциональность обратной изотермической сжимаемости величине  $(-\tau)^\gamma$  на критической изохоре и  $(\theta)^\gamma$  на бинодали, как в масштабной теории, дает обычное масштабное уравнение для критической изотермы.

Для давления насыщенных газов, т. е. на бинодали, уравнение (11) принимает вид

$$\pi_b - \pi_c = \Pi \frac{l}{2-l} \left[ 1 - \left( \frac{l}{2-l} \right)^{1/\beta} \right] (-\tau)^{\beta+\gamma}. \quad (12)$$

При постоянстве  $\Pi$  следует, что разность давления  $p_b - p_c$  должна быть пропорциональна  $(-\tau)^{\beta+\gamma}$ . Анализ данных из [1] для изученных в метастабильной области веществ (аргона, гексана, диэтилового эфира, воды) свидетельствует о том, что указанная пропорциональность действительно имеет место, причем для диапазона разности давлений в два с лишним порядка; при этом  $\beta + \gamma = 1,58$ . Этот факт дает основание для использования (11) с постоянной критической амплитудой  $\Pi$  и с  $\gamma = 1,26$ . О качестве описания изотерм в метастабильной и близкой стабильной областях можно судить по данным для удельного объема аргона, при-

P, МПа	V, см <sup>3</sup> /г							
	115 К		120 К		125 К		130 К	
	(11)	[1]	(11)	[1]	(11)	[1]	(11)	[1]
4,5	0,8171	0,8166	0,8431	0,8433	0,8730	0,8730	0,9084	0,9114
2,5	—	—	—	—	—	—	0,9339	0,9323
2,0	—	—	—	—	0,8920	0,8929	0,9363	0,9385
1,5	—	—	0,8600	0,8600	0,8965	0,8972	0,9433	0,9453
1,0	0,8326	0,8317	0,8634	0,8632	0,9012	0,9018	0,9510	0,9528
0,5	0,8351	0,8342	—	—	0,9062	0,9066	0,9593	0,961
0,1	0,8371	0,8362	0,8697	0,8695	0,9105	0,911	0,9660	0,968
-1,0	0,8431	0,8421	0,8781	0,8775	0,9236	0,924	0,9929	0,993
-3,0	0,8554	0,854	0,8964	0,895	0,9560	0,955	—	—
-5,0	0,8701	0,869	0,9211	0,919	—	—	—	—
-8,0	0,9011	0,899	—	—	—	—	—	—

веденным в таблице. Горизонтальные линии в таблице соответствуют условиям равновесия жидкость — пар, ниже их — метастабильные состояния. Среднее квадратичное отклонение составляет 0,14% (с учетом изотермы 140 К — 0,32%), максимальное отклонение не превышает 0,3%. При расчетах использовались критические данные из [7], параметр  $B$  определен на основе формулы (6) ( $B=1,732$ ). Единственный параметр, который найден подбором, — это  $l$ . Оптимальное значение  $l=1,19$  весьма близко к среднему значению  $l=1,2$ .

Изложенное позволяет сделать вывод, что рассматриваемый подход обеспечивает хорошее количественное описание области состояний вещества, труднодоступной для исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Скрипов В. П. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. [2] Анисимов М. А. УФН, 1974, 114, № 2, с. 249. [3] Davis B. W., Rice O. K. J. Chem. Phys., 1967, 47, N 12, p. 5043. [4] Hall K. R., Eubank Ph. T. Ind. Eng. Chem., Fundam., 1976, 15, N 4, p. 323. [5] Riedel L. Chemie—Ing. — Techn., 1954, 26, N 5, p. 259. [6] Филиппов Л. П. Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978. [7] Анисимов М. А. и др. ЖЭТФ, 1974, 66, с. 742.

Поступила в редакцию  
05.07.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1984, т. 25, № 3

УДК 621.385.833

#### ТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ GaN:Zn

Г. А. Перловский, С. К. Обыден, Г. В. Сапарин, С. И. Попов

(кафедра электроники)

В работах [1, 2] описан эффект активации локальной катодолюминесценции (КЛ) GaN:Zn. При непрерывном облучении электроярным пучком  $i$ -области  $i-n$  структуры на основе GaN:Zn наблюдался