

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Научная сессия Отделения общей физики и астрономии
Российской академии наук

(31 января 1996 г.)

31 января 1996 г. в Институте физических проблем им. П.Л. Капицы состоялась научная сессия Отделения общей физики и астрономии РАН. На сессии были заслушаны доклады:

1. Коваленко К.В., Кривохижа С.В., Фабелинский И.Л., Чайков Л.Л. (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва). *Особенности фазовых переходов в растворах, обладающих двумя критическими точками.*

2. Нагаев Э.Л. (Институт физики высоких давлений РАН, Троицк), Осипов В.В., Самохвалов А.А. (Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург). *Коллективные электрические явления в вырожденных магнитных полупроводниках с самопроизвольным разделением фаз.*

3. Халфин Л.А. (Санкт-Петербургское отделение Математического института им. В.А. Стеклова). *Квантовая теория рассеяния волновых пакетов, принцип причинности и сверхсветовое туннелирование.*

PACS numbers: 64.60.-i, 64.60.Kw, 64.75.+g

**Особенности фазовых переходов
в растворах, обладающих двумя
критическими точками**

К.В. Коваленко, С.В. Кривохижа,
И.Л. Фабелинский, Л.Л. Чайков

1. Среди большого разнообразия всевозможных жидких растворов существуют бинарные растворы, обладающие критическими точками смешения. Если на фазовой диаграмме температура–концентрация (ТХ) кривая сосуществования разделенных фаз и гомогенного раствора имеет максимум, то в таком растворе имеется верхняя критическая точка, которая определяется максимумом кривой сосуществования. Если кривая сосуществования имеет минимум, то имеется нижняя критическая точка, соответствующая минимуму кривой. Оба класса таких растворов хорошо изучены экспериментально и теоретически [1–4].

Существуют еще бинарные растворы, которые на всей фазовой плоскости (ТХ) гомогенны, например такие, как гваякол-глицерин. Но достаточно к такому раствору добавить некоторый третий компонент в ничтожно малом количестве, как в нем возникает замкнутая область или петля на диаграмме (ТХ), внутри петли раствор расслаен

— гетероген, а на всей остальной плоскости гомогенен. В таком растворе одновременно существуют две критические точки: верхняя и нижняя.

2. Теорию, описывающую фазовые диаграммы таких растворов, как глицерин-бензилэтиламин, глицерин-*m*-толуидин и глицерин-гваякол и им подобные, развили американские физики [5]. С точки зрения развитой теории гваякол и глицерин образуют гомогенный раствор на всей фазовой плоскости потому, что между компонентами раствора очень сильны водородные связи. Введение в такой раствор небольшого количества воды ведет к тому, что часть водородных связей гваякола "замыкается" на водородные связи воды, в результате чего происходит расслоение гваякола и глицерина. Энергия связи становится больше между одноименными молекулами, чем между разноименными.

Наличие двух критических точек также требует объяснения. В работе [5] такое объяснение дается, и оно состоит в следующем: в критической точке минимизируется свободная энергия $F = E - TS$ (здесь E — полная энергия системы, а S — энтропия).

При движении из гетерогенной фазы в гомогенную в сторону верхней критической точки повышается температура, немного растет энтропия и TS становится достаточным, чтобы минимизировалась F .

При движении из гетерогенной фазы в гомогенную через нижнюю критическую точку T невелико и не может минимизировать свободную энергию F в нижней критической точке. Преодолеть эту трудность в [5] пытаются следующим образом: вводится некоторая ориентирующая сила, которая уменьшает полную энергию системы E . Такой силой в [5] полагается сила водородной связи. Выше верхней критической точки эти силы предполагаются малыми, а ниже нижней критической точки они так велики, что фактически происходит минимизация полной энергии E . Наши качественные спектральные исследования свидетельствовали в пользу этой гипотезы [6].

3. Раньше в наших экспериментальных исследованиях раствора гваякол-глицерин (Г-Г) с добавлением воды определялся критический индекс радиуса корреляции флуктуаций концентрации [7]. В этой работе ставится задача экспериментального изучения особенностей раствора Г-Г. Если принять предположение [5], что водородные связи воды могут привести к образованию петли расслаивания в растворе Г-Г, то можно надеяться, что добавление спирта вместо воды также образует область расслаивания, поскольку спирт также богат водородными связями.

В действительности наблюдается совсем иная картина, а именно, добавление спирта к раствору Г-Г к образованию области расслаивания не ведет. Более того, если к раствору Г-Г, у которого есть область расслаивания в результате добавления воды, добавить спирт (любой), то область расслаивания исчезает (схлопывается).

Если образованная область расслаивания в растворе Г-Г объясняется игрой водородных связей, то добавление к "сыхому" раствору такой нейтральной жидкости, как четыреххлористый углерод (CCl_4), не должно сказаться на свойствах раствора. Между тем наблюдается совершенно иная картина. Добавление четыреххлористого углерода к раствору Г-Г образует область расслаивания, размер которой, как и для воды, зависит от количества третьего компонента (CCl_4).

Чтобы образовать область расслаивания, в которой "расстояние" по температуре между верхней и нижней критическими точками $\Delta T \approx 7$ К, достаточно одной молекулы воды на 23 молекулы раствора, а для случая добавления CCl_4 — одной молекулы CCl_4 на 170 молекул раствора. Представляется удивительным, что такие небольшие количества третьего компонента ведут к столь существенным изменениям свойств раствора. Сейчас трудно сказать, каков механизм действия третьего компонента, но нужно думать, что механизм этот должен быть триггерным (спусковым).

Отметим еще одно существенное наблюдение, а именно: если вещество третьего компонента растворяется только в одном из двух основных компонентов раствора — вода растворяется в глицерине, а четыреххлористый углерод растворяется в гваяколе, — то в растворе возникает область расслаивания. Если же третий компонент растворяется в обоих основных компонентах раствора, как, например, спирт, то в таком случае область расслаивания не возникает.

Из выполненных опытов и наблюдений следует, что водородная связь никак не связана с механизмом образования области расслаивания, либо этот механизм образования области расслаивания иной, чем предполагалось в [5].

С одной стороны, опыты с добавлением CCl_4 убеждают, что действие сил водородной связи не может объяснить существование нижней критической точки. С другой стороны, в растворе Г-Г никаких химических реакций не происходит, и тогда приходится предположить, что в растворе Г-Г при температурах в области нижней критической точки образуются структуры, заметно понижающие полную энергию системы E и отличные от структур, существующих выше верхней точки.

4. По-видимому, на возможное различие в строении гомогенного раствора выше верхней и ниже нижней критической точки может отчасти пролить свет измерение температурной зависимости скорости звука, поскольку она определяется уравнением состояния гомогенного раствора. Действительно, скорость звука по определению равна $V = (dP/d\rho)_s^{1/2}$, где P — давление, а ρ — плотность. Индекс s означает, что взято адиабатическое значение величины.

В наших опытах скорость гиперзвука находилась по положению компонент Манделъштама–Бриллюэна (МБ), а поглощение гиперзвука — по ширине этих компонент.

Получение спектров света молекулярного рассеяния производилось на описанной раньше [8] установке с многопроходным интерферометром Фабри–Перо и аргонным лазером $\lambda = 514,5$ нм, работающим в одночастотном режиме. На рис. 1 представлена температурная зависи-

мость скорости гиперзвука для двух разных растворов. Кривая *A* относится к раствору Г-Г с добавлением воды, в этом растворе температурный коэффициент скорости $dV/dT = -6,5 \text{ м с}^{-1} \text{ К}^{-1}$ выше верхней критической точки и $-11,6 \text{ м с}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ниже нижней критической точки. Кривая *B* относится к раствору с добавлением CCl_4 , в этом случае $dV/dT = -4,8 \text{ м с}^{-1} \text{ К}^{-1}$ выше верхней критической точки и $-11 \text{ м с}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ниже нижней критической точки. Кривые *A* и *B* на рис. 1 оказываются практически подобными, а температурный коэффициент выше верхней критической точки вдвое меньше этой величины ниже нижней критической точки.

На рисунке 2 представлены зависимости скорости гиперзвука от температуры для раствора чистых компонентов без какой-либо добавки (кривая *A*), для раствора, в

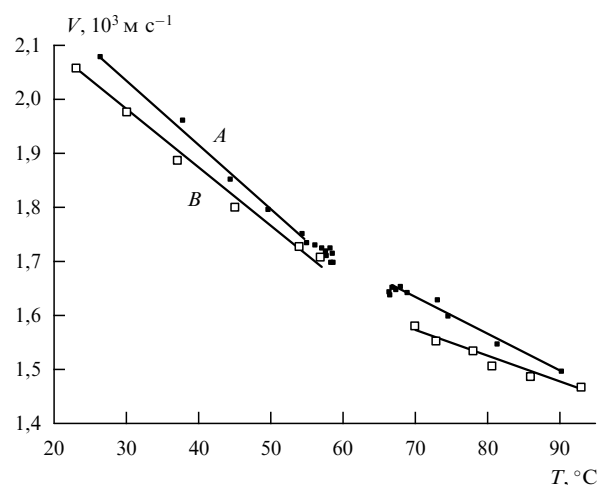


Рис. 1. Температурная зависимость скорости распространения гиперзвука в растворе гваякол-глицерин с добавлением воды с областью расслаивания $\Delta T = 7, 28^\circ$ (*A*) и с добавлением CCl_4 с областью расслаивания $\Delta T = 1^\circ$ (*B*).

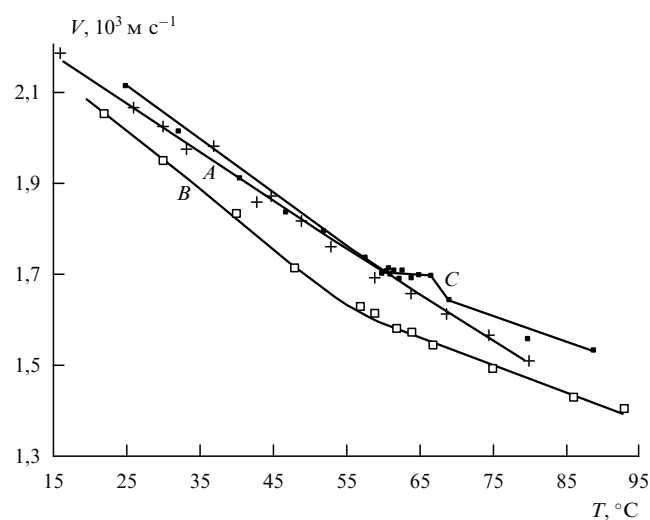


Рис. 2. Температурная зависимость скорости распространения гиперзвука в растворе гваякол-глицерин без каких-либо добавок (*A*), с добавлением воды с областью расслаивания $2,4^\circ$, уничтоженной добавлением спирта (*B*) и с добавлением воды с двойной критической точкой (*C*).

котором петля вызвана добавлением воды и затем уничтожена добавлением спирта (кривая *B*) и, наконец, для раствора с двойной критической точкой (кривая *C*). В области совмещения нижней и верхней критических точек на этой кривой виден небольшой участок, для которого $dV/dT=0$, — этот участок занимает область двойной критической точки, но остальная часть кривой повторяет поведение зависимости $V(T)$, характерное для гомогенной области растворов с замкнутыми областями расслаивания на фазовой диаграмме.

На рисунке 3 и рисунке 4 представлены результаты исследования поглощения гиперзвука в изученных растворах с областью расслаивания 7° и с двойной критической точкой соответственно.

Наши измерения и качественные наблюдения различных особенностей раствора Г-Г с добавлением ничтожно малых количеств третьего компонента требуют более общего теоретического истолкования, чем это было сделано раньше.

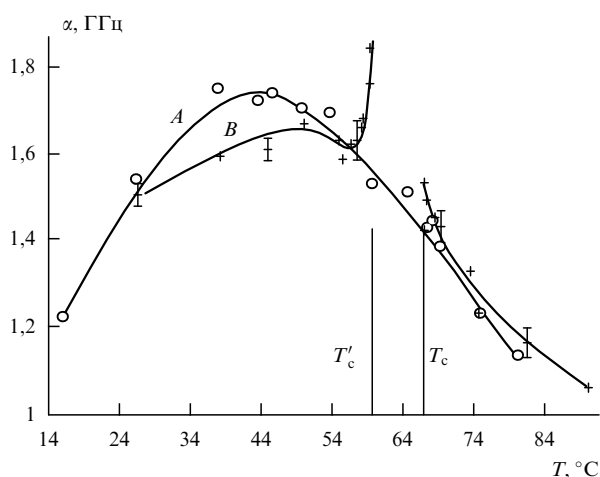


Рис. 3. Температурная зависимость поглощения гиперзвука в растворе гваякол-глицерин без каких-либо добавок (*A*), с добавлением воды и с областью расслаивания 7° , в котором вблизи критической температур наблюдается особенность типа λ -кривой (*B*).

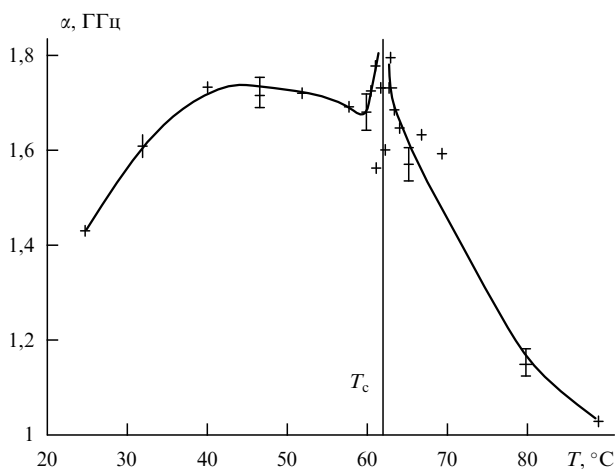


Рис. 4. Температурная зависимость поглощения гиперзвука в растворе гваякол-глицерин с добавлением воды с двойной критической точкой, имеющая вид λ -кривой вблизи двойной критической точки.

Список литературы

1. Анисимов М А *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (М.: Наука, 1987)
2. Фишер М *Природа критического состояния* (М.: Мир, 1968)
3. Стенли Г *Фазовые переходы и критические явления* (М.: Мир, 1973)
4. Паташинский А З, Покровский В Л *Флуктуационная теория фазовых переходов* (М.: Наука, 1982)
5. Walker J S, Vause Ch A J. *Chem. Phys.* **79** 2660 (1983)
6. Кривохижа С В, Фабелинский И Л, Чайков Л Л *Письма в ЖЭТФ* **57** 21 (1993)
7. Кривохижа С В и др. *ЖЭТФ* **103** 115 (1993)
8. Коваленко К В, Кривохижа С В, Фабелинский И Л *Письма в ЖЭТФ* **60** 864 (1978)
9. Самойлов О Я *ЖФХ* **52** 1857 (1978)

PACS numbers: 72.20.-i, 75.50.Pr

Коллективные электрические явления в вырожденных магнитных полупроводниках с самопроизвольным разделением фаз

Э.Л. Нагаев, В.В. Осипов, А.А. Самохвалов

Доклад посвящен особенностям переноса заряда и экранирования внешнего электрического поля в вырожденных магнитных полупроводниках, обладающих специфическим свойством — разделением фаз в основном состоянии кристалла. В частности, к ним относится появление узких высоких пиков тока под действием сильного постоянного электрического поля. В известном отношении это явление напоминает эффект Ганна в невырожденных немагнитных полупроводниках, хотя и отличается от него диапазоном частот, а главное, исчезновением в относительно слабых магнитных полях. Вместе с тем оно напоминает и перенос заряда волнами плотности заряда (ВЗП) в квазиодномерных немагнитных системах. Но, разумеется, механизм переноса заряда здесь должен быть совсем иным.

К магнитным полупроводникам относятся соединения редкоземельных и переходных элементов, обнаруживающих магнитное упорядочение. Таковым является EuTe , о котором, в основном, и будет идти речь в докладе. Спины ионов Eu^{2+} упорядочены антиферромагнитно с температурой Нееля $T_N = 9,6 \text{ К}$ (как и в MnO , плоскости, перпендикулярные $[111]$, упорядочены ферромагнитно, а моменты соседних слоев антипараллельны) [1].

При низких температурах EuTe является практически изолятором. Однако введение в него донорной примеси, например I или избытка Eu , приводит к появлению проводимости, как у обычного невырожденного полупроводника. При концентрациях $\sim 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ полупроводник становится вырожденным. Это значит, что перекрытие орбит электронов, находящихся на донорных уровнях, настолько велико, что эти электроны становятся делокализованными. Делокализацию электронов доноров можно интерпретировать как образование из примесных атомов примесного металла внутри изолирующего кристалла EuTe , подобно тому как образуется обычный металл из обычных атомов типа K или Na при уменьшении расстояния между ними.

В сильнолегированных немагнитных полупроводниках примесный металл реализуется при всех температурах, т.е. при всех температурах они высокопроводящие. Но сильно-