

一般认为  $\epsilon_{33}^T \propto \frac{1}{|K_1|}$ ,  $K_1$  为电晶各向异性系数. 本实验结果表明, 随着掺 Mn 量增加,  $c/a$  明显增大, 可推测使  $K_1$  增加. 若在四方相区  $K_1$  向正的方向增加, 会导致介电常数  $\epsilon_{33}^T$  下降, 与图 1 实验结果相符.

由电滞回线观测得出在温度改变量  $\Delta T$  和掺 Mn 量增大条件下, 回线的宽度也相应地增宽, 解释了  $dP_s/dT$  随 Mn 量的增加而变小的现象.

材料 Mn, Nb 掺量一定 (Mn 掺 0.5 摩尔百分比, Nb 掺 3 摩尔百分比), 改变 Ce 的添加量 (由 0.5, 1, 2, 3 和 5 摩尔百分比). 原料、工艺、条件和各种参数的测量均与上述相同, 结果列于表 2.

由表 2 可知: (1) 当 Mn 量、Nb 量保持不变, 样品 PM1 至 PM5 极化后相对介电常数比极化前随着添加量 Ce 增加而减小, 介电常数相

对变化  $\Delta\epsilon/\epsilon^*$  较大, 介质损耗  $\lg\delta$  也相应减小. (2) 致密性提高, PM2, PM3, PM4 样品密度较大, 均在 7.5 毫克/厘米<sup>3</sup> 以上, 其中 PM3 样品密度值最大, 为理论值的 98%. (3) 样品 PM3 的四角晶相轴比  $c/a$  为 1.039, 厚度振模机电耦合系数  $k_t = 0.33$  达最大值, 而 PM4 样品的热释电系数  $dP_s/dT = 3.09 \times 10^{-8}$  库仑/厘米<sup>2</sup>·度为最大.

总之, 在原材料中添加一定量的杂质 Mn, Nb 和 Ce, 会使材料的某些性能得到较好的改善, 生产中可根据所需器件的性能参数来选择最佳添加量.

### 参 考 文 献

- [1] M. Takahashi, N. Tsubouchi et al, *NEC Research and Development*, **35**(1974), 57.
- [2] D. Hennings and H. Pomplun, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57**(1974), 527.

## 临界点附近流体比热计算方法

周 学 华

(中国科学院力学研究所)

1980 年 12 月 18 日收到

### 一、引 言

临界点是气液相变的终点. 在该点附近流体显示出奇异特性. 奇异特性使得临界点附近流体热力学性质的实验测量与理论计算变得非常困难.

为了更好地表示临界点附近的热力学性质, 状态方程应能表达流体在临界点的奇异性. Schofield 首先提出能满足上述要求的参数标度状态方程——线性模型与立方模型两种. 该方程用两个参变数  $R, \theta$  表示. 可以证明: 在限定立方模型中, 等温压缩率  $K_T$  仅与  $R$  有关, 与  $\theta$  无关, 所以  $R$  是  $K_T$  大小的直接度量.  $K_T$  具

物理

有强烈发散性, 且又与密度涨落相关. 从而,  $K_T$  更能表征流体的临界特性. 可见, 从理论上讲, 限定立方模型能更好地表示流体临界点附近的热力学性质. 用线性模型计算比热的工作已为一些作者所尝试, 仅获得部分成功<sup>[1]</sup>. 研究限定立方模型计算流体比热的实际可能性, 是本文的目的.

用限定立方模型计算临界点附近  $\text{CO}_2$  的奇异定容比热  $c_v^0$ . 用拟合离临界点较远的比热差  $(c_v^0 - c_v^1)$  的新方法 ( $c_v^1$  为实验值), 计算临界点附近的非奇异定容比热  $c_v^0$ . 定容比热  $c_v = c_v^0 + c_v^1$ . 用上述方法计算  $\text{CO}_2$  单相区比热, 二相区比热和临界等容线比热. 计算结果与实验值的一致性是非常好的. 平均偏差在

2—4% 范围内。

## 二、计算公式

限定立方模型<sup>[1]</sup>参数  $R, \theta$  定义如下:

$$\Delta\mu \equiv \mu(\rho, T) - \mu(\rho_c, T) = a\theta(1 - \theta^2)R^{\beta\delta}, \quad (1)$$

$$e \equiv (T - T_c)/T_c = (1 - b^2\theta^2)R.$$

这样,限定立方模型参数标度状态方程为

$$D \equiv (\rho - \rho_c)/\rho_c = k\theta(1 + c\theta^2)R^\beta, \quad (2)$$

式中

$$c = (2\beta\delta - 3)/(3 - 2\beta), \quad b^2 = 3/(3 - 2\beta),$$

$\beta, \delta$  为临界指数;  $a, k$  为物质特性常数;  $\mu$  为化学势;  $T$  为温度;  $\rho$  为密度. 该状态方程的优点是它能导出所有热力学函数表达式, 便于数学运算. 下面仅导入定容比热表达式.

由状态方程式(2)和热力学公式经过 Jacobians 变换, 得定容比热表达式<sup>[1]</sup>为

$$c_v = c_v^b + c_v^s, \quad (3)$$

$$c_v^s = \frac{(1 + e)}{(1 + D)} [-A''_0 - (1 + D)\mu''_0], \quad (4)$$

$$\frac{c_v^s}{T} = R^{-\alpha} a k [(1 - \alpha)(1 + 3c\theta^2)S(\theta) - \beta(1 + c\theta^2)\theta S'(\theta)]/q(\theta), \quad (5)$$

式中

$$S'(\theta) = 2S_2\theta + 4S_4\theta^3,$$

$$S(\theta) = S_0 + S_2\theta^2 + S_4\theta^4,$$

$$S_0 = -(2 - \alpha)f_0,$$

$$S_2 = -(2 - \alpha)b^2(1 - 2\beta)f_0 - Rf_2,$$

$$S_4 = -3rc/2b^2(1 + \alpha),$$

$$q(\theta) = 2\beta\delta b^2\theta^2(1 - \theta^2) + (1 - 3\theta^2)(1 - b^2\theta^2),$$

$$f_0 = \frac{\beta(\delta - 3) - b^2\alpha r}{2b^4(2 - \alpha)(1 - \alpha)\alpha} + \frac{c[b^2(1 + \alpha)(3r + 2\beta) - 6r]}{2b^6(2 - \alpha)(1 - \alpha)\alpha(1 + \alpha)},$$

$$f_2 = \frac{\beta(\delta - 3) - b^2\alpha(1 - 2\beta)}{2b^2(1 - \alpha)\alpha} - \frac{c[b^2(1 + \alpha)(3r + 2\beta) - 6r]}{2b^4(1 - \alpha)\alpha(1 + \alpha)},$$

式中  $\alpha, \gamma$  为临界指数;  $A''_0$  和  $\mu''_0$  分别为自由能和化学势对温度的二次微分;  $c_v^b$  为非奇异比热;  $c_v^s$  为奇异比热. 另外, 物理量都是无量纲的, 例如  $T$  以  $T_c$  为单位,  $\rho$  以  $\rho_c$  为单位,  $\mu$  以  $P_c/\rho_c$  为单位,  $c_v$  以  $P_c/T_c\rho$  为单位.

## 三、计算方法与计算结果

### 1. 奇异比热的计算

由(5)式可知, 要计算  $c_v^s$ , 必须事先知道临界指数的数值和物质常数. 为了使计算尽量不依赖实验数据, 本文采用由重整化群理论方法计算得到的临界指数值. 另外, 在计算中采用临界点参数的最新值. 采用的常数<sup>[1]</sup>列于表 1.

表 1 常数表

$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$a$	$k$	$\frac{P_c}{(\text{atm})}$	$\frac{\rho_c}{(\text{g/cm}^3)}$	$T_c(\text{K})$
0.11	0.325	1.24	4.815	21.7	1.0	72.78559	0.467	304.12

在计算时, 给定一组  $T, \rho$  值, 先迭代算出一组  $R, \theta$  值, 然后再按(5)式算出对应条件下的奇异比热.  $c_v^s$  在临界点为无穷大, 所以临界

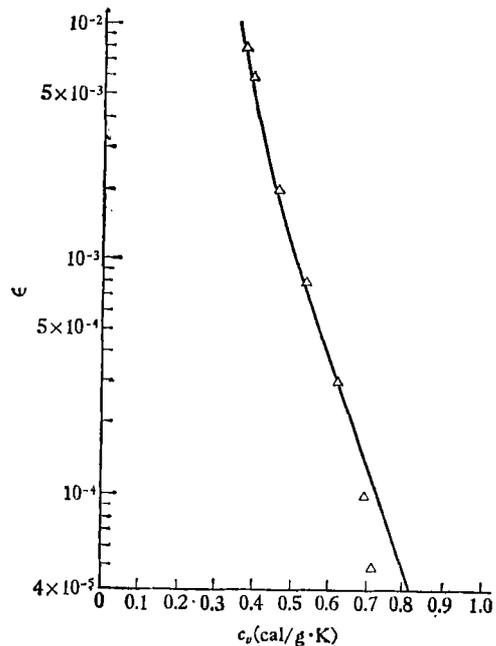


图 1 临界等容线比热

实线为本文计算值;  
 $\Delta$  为实验值<sup>[1]</sup>

表 2 计算值偏差

比较范围			实验值来源	与实验值的偏差	实验误差
区域	对比密度 $D$	对比温度 $\epsilon$			
单相区	$D = 0$	$10^{-4} < \epsilon \leq 1.23 \times 10^{-2}$	文献[5]	1—4%	
		$6 \times 10^{-3} < \epsilon \leq 10^{-1}$		5—6%	
单相区	$0.0246 \leq D \leq 0.222$ $D = 0.222$	$10^{-1} < \epsilon < 10^{-2}$	文献[6]	2—3%	2—4%
		$\epsilon = 9.864 \times 10^{-5}$		2%	
二相区	$-0.17 < D < 0.04$	$-10^{-3} > \epsilon > -10^{-2}$	文献[6]	0.5—6%	2—4%

点比热仅由奇异比热决定。但是,由于  $c_v^s$  的发散是缓慢的,所以临界点附近的比热是由  $c_v^s$  和  $c_v^c$  共同决定的。

### 2. 基值比热的计算

非奇异比热又称为基值比热。参数标度状态方程不能计算基值比热。由于基值比热对比热的贡献是很大的,约占 10—40% ( $\epsilon > 10^{-5}$ ),所以要使计算与实验值相符,必须正确地计算  $c_v^c$ 。由于理论上无法算出  $c_v^c$ ,所以人们力图依靠半经验方法。由(4)式可知,只有知道  $A_0''$ ,  $\mu_0''$  才能算出  $c_v^c$ 。P. C. Hohenberg 等人<sup>[2]</sup>和 J. Thoen<sup>[3]</sup> 分别求得几种流体的  $A_0''$ ,  $\mu_0''$  值。他们用远离  $T_c$  ( $\epsilon > 10^{-3}$ ) 的临界等容线上的比热实验值直接拟合,求得  $A_0''$ ,  $\mu_0''$  (二者拟合值相

差很大)。本文曾用他们的拟合值计算过  $c_v^c$ ,发现这样的计算结果与实验值相差很大。本文采用新的拟合方法获得满意的结果。该方法是采用远离临界点 ( $\epsilon > 5 \times 10^{-3}$ ) 的比热差 ( $c_v^s - c_v^c$ ) 拟合式(4)。拟合求得  $A_0'' = 42$ ,  $\mu_0'' = -22.5$ , 拟合精度为 2—3%。虽非最佳拟合值但因精度已在实验数据误差 2—4% 范围以内,所以该精度也就足够了。新的拟合方法反映了实际情况,所以只要少数实验数据就能得到高精度的拟合值。

用上述方法计算了临界点附近  $CO_2$  的单相区定容比热,二相区以及临界等容线上的定容

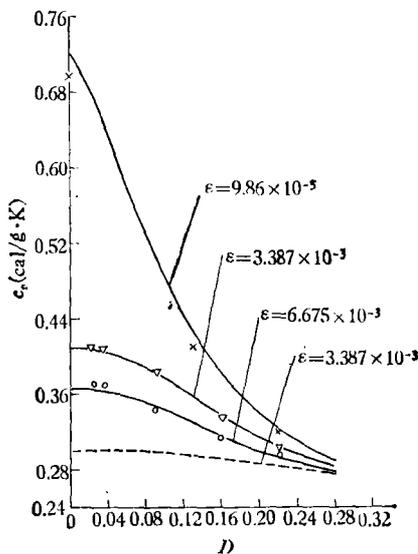


图 2 单相区比热

实线为本文计算值;  
虚线为线性模型计算值<sup>[4]</sup>;  
x, v, o 为实验值<sup>[6]</sup>

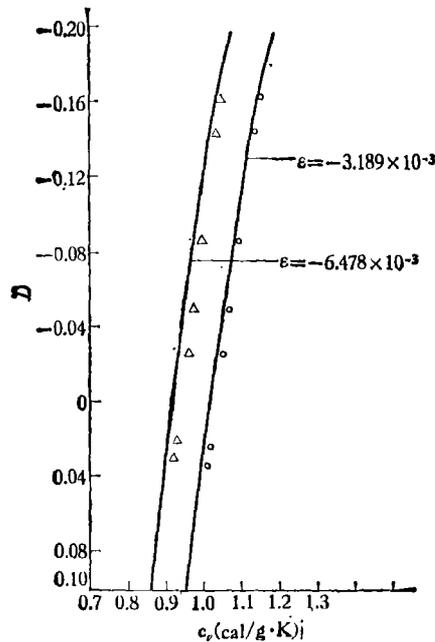


图 3 二相区比热

实线为本文计算值;  
 $\Delta, o$  为实验值<sup>[6]</sup>

比热。

### 3. 计算值与实验结果比较

由于临界点附近的实验值很少, 实测范围也不像计算范围那么广泛, 所以计算值与实验值之间的比较只能在有限的范围内进行。CO<sub>2</sub> 计算值与实验值之间的最大与最小偏差列于表 2。

不同条件下, 计算值与实验值之间的偏差是在表中指出的范围内变化。从表 2 可见, 它们之间的一致性是非常好的。

计算值与实验值间的比较示于图 1、图 2 和图 3。图中各种符号表示实验值, 虚线表示线性模型联合方程计算值<sup>[4]</sup>, 实线为本文计算值。由图 2 可知, 本文计算值不仅与实验值符合得

很好, 而且比 Chapelá 的计算值好得多。后者在  $D = 0$  时, 与实验值的偏差达 27%。本文的计算值与实验值的偏差在  $D = 0$  时仅为 1.2%。

本文的计算方法, 同样适用于其他流体的

### 参 考 文 献

- [1] M. R. Moldover et al., *Rev. Mod. Phys.*, **51** (1979), 79.
- [2] P. C. Hohenberg et al., *Phys. Rev. A*, **6**(1972), 289.
- [3] J. Thoen et al., *Phys. Rev. A*, **10**(1974), 1311.
- [4] G. A. Chapelá et al., *J. Chem. Soc. Faraday I*, **3**(1974), 584.
- [5] K. Fritsch et al., NASA CR-1670.
- [6] X. И. Амирханов и др., *Теплоэнергетика*, **12** (1971), 59; 3(1970), 70.

## 用 X 射线光电子能谱确定 2KIO<sub>3</sub>·HCl 晶体的化学结构

王殿勋 郁向荣

李永津

(中国科学院化学研究所)

(中国科学院物理研究所)

1981 年 2 月 12 日收到

### 一、引 言

碘酸盐晶体作为非线性光学材料引起人们广泛的关注<sup>[1-4]</sup>; 因 2KIO<sub>3</sub>·HCl 晶体有其特殊的倍频效应和压电效应, 所以被人们用来作为非线性光学和压电材料应用的研究。然而对其结构的研究至今未公开报道, 在研究该晶体的生长中, 文献 [5] 曾把它的化学结构式写为 KIO<sub>3</sub>·KCl·HIO<sub>3</sub>, 显然这种结构式表达了晶体中存在不同晶格位的 K 和 I 原子。

人们知道, 近年发展起来的 X 射线光电子能谱 (XPS) 广泛用于化合物结构的研究中, 其化学位移效应用于区分固体物质中处于不同晶格位的给定元素的原子, 这已成为该技术的基本功能之一<sup>[6,7]</sup>。为此, 我们对 2KIO<sub>3</sub>·HCl 晶体做了 XPS 研究, 结果表明 2KIO<sub>3</sub>·HCl 晶体中并没有显示不同晶格位的 K 和 I 原子,

同时通过与标样 KIO<sub>3</sub>, HIO<sub>3</sub> 和 KCl 单晶的 XPS 结果比较, 确定该晶体的化学结构式为 2KIO<sub>3</sub>·HCl; 而这些晶体样品的 XPS 研究结果也未见报道。

### 二、实 验

分别把 2KIO<sub>3</sub>·HCl 晶体及其标样 KIO<sub>3</sub>, HIO<sub>3</sub> 和 KCl 晶体置玛瑙乳钵中研碎, 压在 Ag 片上并放入干燥器内, 供做 XPS 测试用。

XPS 测定是用 KRATOS AEI ES300 型 X 光电子能谱仪, 以 MgK<sub>α1,2</sub> X 射线 ( $E_x = 1253.6\text{eV}$ ) 作激发源, 功率为  $10 \times 15\text{W}$ , 电子入口和出口狭缝均取 0.04 英寸, 采用 FRR (固定减速比) 电压扫描方式在  $5 \times 10^{-7}\text{Torr}$  真空下测谱, 分别对样品测 K<sub>2p</sub>, I<sub>3d</sub> 和 Cl<sub>2p</sub> 窄扫描光电子谱, 并以污染碳 C<sub>1s</sub> 定为 285.0eV 作电子结合能 ( $E_b$ ) 校准。