



# 液态物理进展(2001)

*Progress in Liquid Physics* (2001)

陆坤权 马红孺 主编

上海交通大学出版社



# **液态物理进展(2001)**

## **Progress in Liquid Physics (2001)**

陆坤权 马红孺 主编

上海交通大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

液态物理进展. 2001/陆坤权,马红孺主编. —上海:  
上海交通大学出版社, 2003  
ISBN 7-313-03267-6

I. 液… II. ①陆…②马… III. 液体理论—物理学—学术会议—文集 IV. O552.4-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 107740 号

**液态物理进展(2001)**

陆坤权,马红孺 主编

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:张天蔚

上海交通大学印刷厂印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:13.25 字数:324 千字

2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—1100

ISBN7-313-03267-6/O·150 定价:22.00 元

---

版权所有 侵权必究

## 前 言

20 世纪末,美国全国研究理事会组织的物理学评述委员会编写了一套《90 年代物理学》的调研报告,对凝聚态物理学的成就给予了高度评价,对未来充满希望。该报告将凝聚态物理学划分为固体和液体两大领域,液体领域又进一步分为经典液体、液晶、聚合物、非线性动力学、不稳定性和混沌等分支领域。20 世纪 90 年代以来,我国液态物理工作者在上述领域做了许多卓有成效的工作。1996 年 6 月于北京召开了首届全国液态物理学术会议,在此领域工作的物理学家、化学家、生物学家和工程材料学家聚集一堂,进行了充分的交流和讨论,随后将会上宣读的部分论文汇编为《液态物理进展(Ⅰ)》一书。1998 年 12 月于武汉召开了第二届全国液态物理学术会议,会上报告论文 60 余篇,部分会议论文构成了《液态物理进展(Ⅱ)》一书的内容。2001 年 12 月,又在上海朱家角召开了第三届全国液态物理学术会议,会上报告论文 48 篇,包括液态的结构、性质和电子态,凝固、分凝和液-固界面,溶液、胶体和聚合物以及电、磁流变液等领域的实验和理论研究成果。我国学者的工作以及我国液态物理研究的进展受到国外同行专家的重视,来自日本、加拿大等国的三位外国专家也出席了此次会议,交流了他们的最新研究成果。本书是从会议上国内外专家学者发表的论文中选取有代表性的部分论文编辑而成的。本书是对世纪交替之际我国液态物理研究工作的检阅,也反映了液态物理研究的进展。

在 21 世纪来临之际,国内外学者纷纷发表评论,对液态物理的发展寄予厚望。液态物理正经历着分支领域的研究不断强化和深入,新的分支领域正在成长壮大的新时期。在今后若干年内,液态物理学充满机遇,同时也面临新的挑战。我国国家科学技术部组织编写的“21 世纪初科学发展趋势”的报告中,在前沿学科部分提到“凝聚态物理学将有更多机遇获得突破性进展”,并将“复杂液体、熔体及固-液界面的结构和性质”列为重大科学问题之一。

液体被分为简单液体和复杂液体两大类。

简单液体包括一般液体、熔体和溶液等。在这些体系中,原子或分子基本上是均匀地、无序地分布的,呈现典型的液体特征。熔化机理、液体中结晶过程的微观机制,气-液和液-固转变规律和机理,液体表面、液-固界面的结构与性质,这些问题的深入研究不仅具有重大的科学意义,而且对于石油、化工、冶金、新材料制备等生产技术的发展发挥着重要作用。

复杂液体又称为软物质,它包括胶体、乳液、泡沫、液晶、膜、颗粒物质、聚合物、生物体系等。它们在自然界、生命体、日常生活和生产中普遍存在,在技术上广泛应用。这些物质的组成和结构的多样性,相互作用的复杂性,以及一些奇特的性质具有丰富的物理内涵。因此,近年来软物质引起人们极大的关注,成为凝聚态物理学研究的重要前沿领域。软物质不同于简单液体,它具有一定的形状稳定性;也不同于“硬物质”(传统意义上的固体),外加的小扰动可以对它产生很大的影响。欧阳钟灿院士在为《科学》杂志迎接新世纪专栏撰写的“软物质”一文中写道:“一点卤汁可以使豆浆变成豆腐,几点洗洁精会产生一大堆泡沫,一颗钮扣电池可以驱动液晶手表工作几年,这些例子都展现了软物质的神奇本领:只要提供相对微弱的作用力,它们就可认发生改变、从形状到性质的改变……人们的肉眼能够感受到几千光年之遥的星系发

出的光；一条嗅觉灵敏的狗，可以根据脚印中残留的气味跟踪某个人，在闹市中把这个人的踪迹跟其他人区别开来。生物系统展示着软物质的本质。”他还指出：“21 世纪被认为是生命科学的世纪，从物质划代角度来看，这也是软物质的世纪”。在液态物理工作者面前，机遇与挑战并存，让我们以饱满的热情创造新世纪的辉煌。

本书覆盖了液态物理的一些重要方面，但远未包括全部内容。我们希望本书能对读者了解有关领域的进展有所帮助，并恳请读者对本书的错误和不妥之处给予批评指正。

借此机会，我们谨对国家自然科学基金委员会、中国科学院、国家科学技术部和国家教育部对我国液态物理研究的关心和支持表示深切的感谢。

陆坤权 马红孺

2002 年 12 月

## 目 录

|                                                                                      |                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 用能量耗散技术探测合金熔液结构变化·····                                                               | 朱震刚,祖方道,郭丽君,水嘉鹏,单文钧(1)                       |
| 不同形态 $\text{GeO}_2$ 熔化后的结构·····                                                      | 李晨曦,陆坤权,赵雅琴,牛小娟(6)                           |
| Recent Developments in Structural Studies of Fluid Metals<br>at Spring-8·····        | Kozaburo Tamura(11)                          |
| Surface Tension Variation of Silicon Melts with Nitrogen<br>Addition·····            | Kazutaka Terashima and Tomohisa Tsuchiya(30) |
| Medium-range Structural Order in Liquid $\text{Ni}_{20}\text{Al}_{80}$<br>Alloy····· | Li Wang, Xiufang Bian, Jingxiang Zhang(34)   |
| $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{30}$ 合金液态 RDF 高斯分解与局域结构计算·····                             | 陈莹,边秀房,孙民华,王焕荣(44)                           |
| 基于微观多相结构模型的铝铜合金熔体结构因子计算···                                                           | 孙民华,边秀房,季芳,于素梅(49)                           |
| In 熔体结构的温度变化特性·····                                                                  | 程素娟,边秀房,秦绪波(53)                              |
| $\text{Fe}-2.0\%\text{C}$ 合金熔体的中程有序结构·····                                           | 秦绪波,边秀房(60)                                  |
| 基于亚晶格模型和相图的界面张力模拟计算·····                                                             | 康龙田,曹战民,乔芝郁(65)                              |
| 颗粒物质:从稀疏流到密集流的转变·····                                                                | 陆坤权,陈维,张彤,厚美瑛(72)                            |
| 二维颗粒流的计算机模拟·····                                                                     | 陈唯,厚美瑛,陆坤权(78)                               |
| 电场引起的颗粒聚集效应对颗粒流动行为的影响·····                                                           | 厚美瑛,陈唯,张彤,姜泽辉,陆坤权(83)                        |
| 二分量硬球胶体系统的短时间平动自扩散·····                                                              | 张海燕(88)                                      |
| 约束条件下的硬球流体·····                                                                      | 李卫华,诸蔚朝,马红孺(95)                              |
| 二组分合金电沉积花样的生长机理·····                                                                 | 孙斌,张卫,邹宪武(102)                               |
| 在可变形平面上随机粒子的扩散运动·····                                                                | 黄胜友,张文炳,邹宪武(107)                             |
| Topology in Elastic Theories of DNA<br>Conformations·····                            | Q. H. Liu, B. Hu, and Z. C. Ou-Yang(111)     |
| On the Equilibrium Conditions for a Cylinder Configuration in<br>Fluid Membrane····· | Y. W. Jia, and Q. H. Liu(116)                |
| 动态电流变效应的弛豫理论·····                                                                    | 顾国庆,余建华,许伯铭(121)                             |
| 表面活性剂对粒子材料电流变性能的影响·····                                                              | 许明远,马淑珍,李淑新,李俊然,高松,张绍华(126)                  |
| 电场诱导的微乳液旋光及其可调节行为·····                                                               | 赵晓鹏,赵乾,向礼琴(131)                              |
| 外场作用下超细颗粒系统量子态的可调控性探索·····                                                           | 高秀敏,赵晓鹏(139)                                 |
| 热流变简单粘弹性材料模型和参数确定·····                                                               | 程兆年,黄卫东,徐步陆,彩霞(145)                          |
| 热流变简单粘弹性材料模型在电子封装可靠性模拟中的应用·····                                                      | 徐步陆,彩霞,黄卫东,程兆年(154)                          |
| 塑封材料中的水:实验和模拟·····                                                                   | 彩霞,黄卫东,徐步陆,程兆年(163)                          |

---

|                            |                     |
|----------------------------|---------------------|
| 高聚物薄膜的微印痕弛豫测量和粘弹性建模 .....  | 黄卫东,徐步陆,彩霞,程兆年(172) |
| 二元复合介质的有效介电常数的谱表示和计算 ..... | 马红孺(180)            |

# 用能量耗散技术探测合金熔液结构变化

朱震刚<sup>1)</sup>, 祖方道<sup>1),2)</sup>, 郭丽君<sup>2)</sup>, 水嘉鹏<sup>1)</sup>, 单文钧<sup>1)</sup>

(1) 中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷重点实验室, 安徽,

230031, 合肥市 1129 信箱, zgzhu@mail.issp.ac.cn;

2) 合肥工业大学材料科学与工程系, 安徽, 230009, 合肥市)

## 1 引言

在凝聚态物理学的研究中液态物理研究最为薄弱, 进入 20 世纪 90 年代以来人们开始探索液态结构和性质的关系。这应该归结于当前统计热力学物理发展和 X 衍射实验技术的提高。统计热力学建立了无序系统特征与原子结构的关系, 原子结构因子和原子径向分布函数, 几乎进入所有描述金属熔液的运动学和热力学的方程, 并且在这些方程中这些项是起着决定性作用的。这样一来, 我们一方面可以从金属熔液的运动学和热力学的方程推导出结构敏感的物理量(粘滞系数  $\nu$ , 电阻  $\rho$  和密度  $d$ ), 而这些物理量又可以从实验得到验证。另一方面, 又可从 X 衍射实验测定原子结构, 由此可以对我们提出的液态模型进行验证。当然应该说明, 从液态的 X 衍射实验所获得的相关函数(结构信息)与固态不一样, 它有一定的局限性, 因为从液态的 X 衍射实验所获得的结构信息是指两个原子在同一时间、位于一定的相对距离上的概率。但即使如此, 也还是给出了原子聚集规律的一种概率。

在衍射实验中, 人们发现锡(Sn) 在接近熔点  $T_L$  附近的 X 散射曲线的第一峰处出现一个肩膀, 并消失在 750°C 附近<sup>[1]</sup>。这就预示着锡熔液在该温区有结构变化。根据一系列 X 散射实验结果, 人们在金(Au)、银(Ag)、铅(Pb)、铊(Tl)、铋(Bi)中提出了球形密排和层状点阵两种畴团模型<sup>[1~4]</sup>, 并且与实验符合得比较好, 获得了一些进展, 但由于实验工作牵涉到高温, 同时传统实验装置又不够灵敏, 因此进展迟缓。

鉴于液态结构的复杂性和多样性, 一种新的更为灵敏的探测液态结构及其变化的实验技术具有很大的需求<sup>[5,6]</sup>。本文采用改装后的传统扭摆内耗仪对 Pb-Sn、In-Sn 和 In-Bi 合金熔液进行了初步尝试, 惊异地发现在这些二元合金中随着温度的升高, 直至高于熔点  $t_L$  数百摄氏度以上将发生结构转变。众所周知, 在这类二元系统的常规相图中, 熔点  $t_L$  以上是单液相区, 不曾发现有什么结构转变。这一新颖奇异的现象, 后又被差热分析(DTA)研究所证实。因此这一结果充分说明相对能量耗散技术在液态物理研究中是灵敏的, 是可用的。

## 2 实验方法及其验证

改装的倒扭摆内耗仪见图 1。在盛装着试样 1 的容器 3 上方倒扣着一个小钟罩 2, 钟罩上

方联着上摆杆 9。上摆杆 9 上安装着反射小镜 14 和驱动磁铁 8,并由悬丝 10 固定。当给驱动线圈 7 输入正弦交变信号时,它就能驱动磁铁 8,使上摆杆联动钟罩系统一起作正弦交变振动。此时我们可以通过光电位器 15 接收由光源 6 射出的平行光经小镜 14 反射的振动系统的振动信息。通过计算机对光电位器的采样就可以获取我们施加的交变信号与系统振动信号的相位差  $\tan \varphi$ ,我们利用固体物理学中内耗技术方法定义  $\tan \varphi$  为内耗值  $Q^{-1}$ ,即  $Q^{-1} = \tan \varphi$ 。

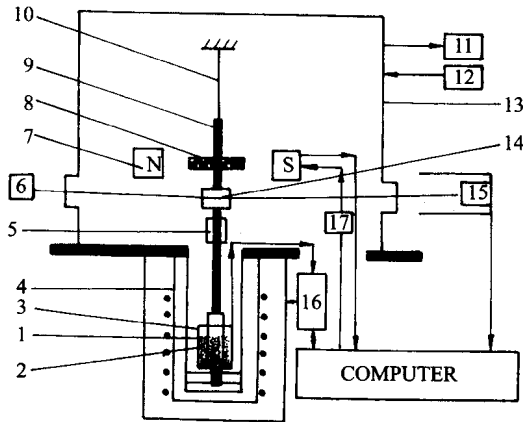


图 1 倒扭摆内耗仪

1—Sample; 2—Cylindrical Torsion Cup; 3—Vessel; 4—Heating Oven; 5—Guide Device; 6—Light Source; 7—Electromagnet; 8—Magnetic Rod; 9—Pendulum Rod; 10—Suspension Wire; 11—Vacuum System; 12—Shielding Gas; 13—Shielding Hood; 14—Mirror; 15—Photoelectric Receiver; 16—Temperature Controller; 17—Amplifier for Given Oscillate Signal

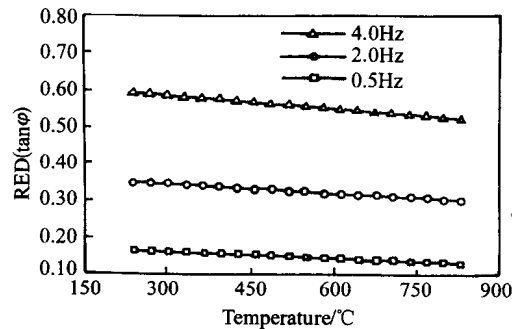


图 2 无试样时仪器背底内耗随温度的变化

为验证仪器工况,我们第一步测试了空载(即无熔液试样)情况,其结果示于图 2。第二步,我们测试了镓-铋(Ga-Bi)合金熔液(其相图见图 3)在 262℃ 的液-液相变时的内耗变化,其

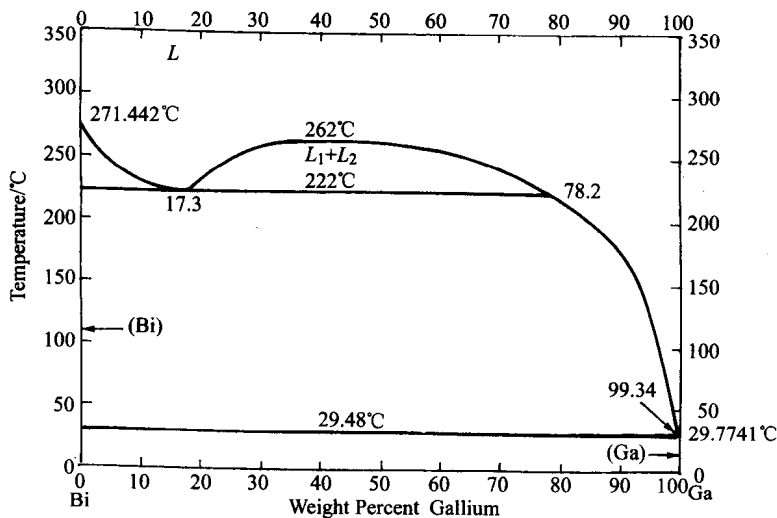


图 3 Ga-Bi 合金相图

目的是检验内耗技术在合金熔液发生液-液相变时有否变化,并掌握其规律。实验结果示于图4。发现内耗随温度变化在 262℃ 处出现一个峰值。用不同频率测量,发现该峰位不随频率变化而变化(见图5)。这些变化规律与固体物理学中相变内耗规律一致。

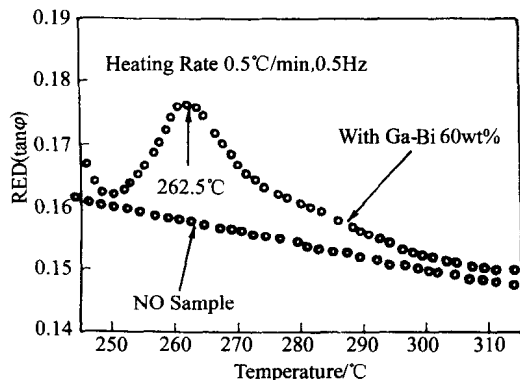


图4 Ga-Bi 60wt%内耗实验曲线

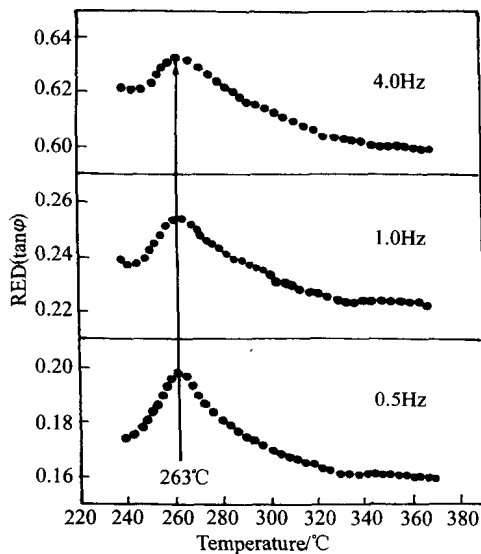


图5 不同频率下 Ga-Bi 60wt%内耗实验曲线

### 3 二组元合金熔液的结构变化

我们对 Pb-Sn: 61.9wt%, 进行了内耗测量。其结果示于图6中。发现在 670℃ 处出现一个内耗峰,并且它也不随测量频率的改变而改变,这就预示着 Pb-Sn 合金熔液中存在相变。为证实它确实是一个相变,用差热分析方法(DTA)对它进行了研究,结果在 670℃ 处发现了一个吸热峰,见图7。

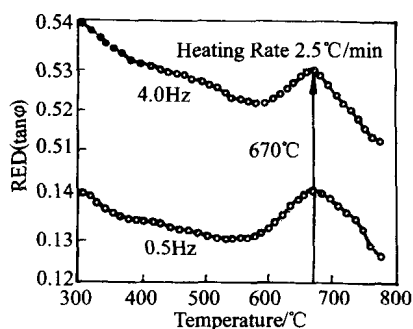


图6 Pb-Sn61.9wt%内耗随温度变化曲线

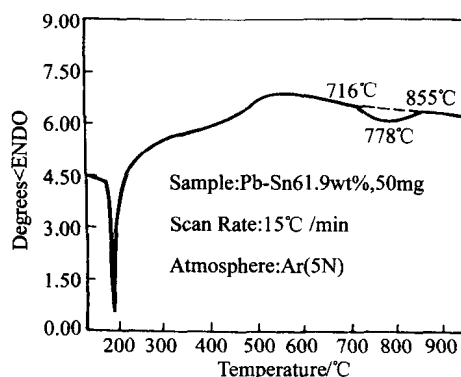


图7 Pb-Sn61.9wt%DTA 实验曲线

我们对 Pb-Sn 的其他三种组分 Pb-Sn20wt%, Pb-Sn40wt%, Pb-Sn80wt% 进行内耗测量,结果示于图8中。我们再把四种成分出现内耗峰的温度标在相图上(图9)。

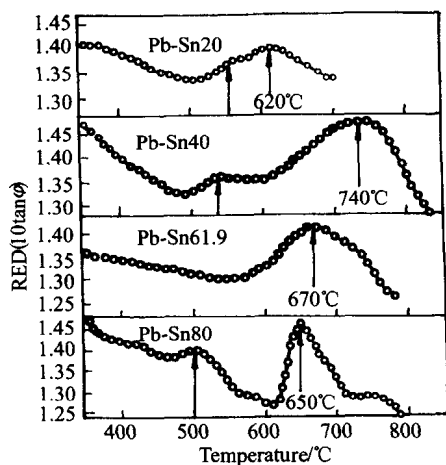


图8 Pb-Sn 内耗曲线

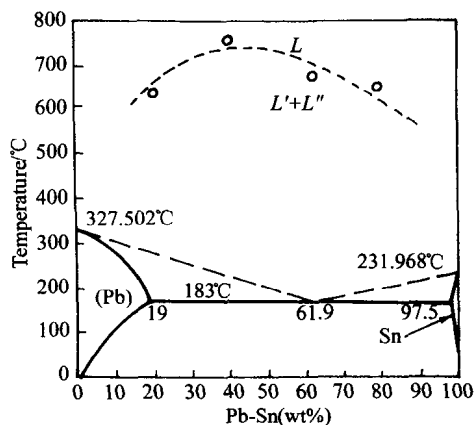


图9 Pb-Sn 相图

对 In-Sn77.6wt% 和 In-Bi65wt% 熔液的内耗实验同样可能出现相转变, 见图 10。

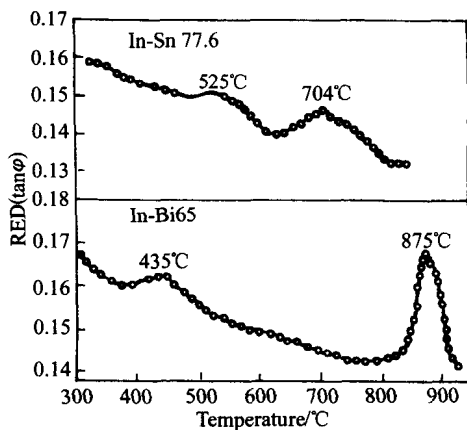


图10 In-Sn77.6wt% 和 In-Bi65wt% 熔液的内耗曲线

## 4 结论

我们采用内耗方法成功地发现了二组元合金熔液中存在结构转变的实验事实, 同时也证实了应用内耗技术探测液体结构转变是合适的。

致谢: 本工作得到国家自然科学基金资助, 资助号: 19874067。

## 参考文献

- [1] Ubbelohde A R, The Molten State of Matter: Melting and Crystal Structure. Wiley, New York, 1978
- [2] Mitus A C, Patasghinkii A Z and Shumilo B I. Phys. Lett. A 113, 41, 1985
- [3] Richter H. and Breitling G, Metallkd Z. 61, 628, 1970
- [4] Lamparter P. and Steeb S, Naturforsch Z. A 31A, 99, 1976

- 
- [5] Ubbelohde A R. The Molten State of Matter: Melting and Crystal Structure. Wiley, New York, 1978
- [6] Sette F, Krisch M H. Science 280. (1998) 1550

# 不同形态 $\text{GeO}_2$ 熔化后的结构

李晨曦, 陆坤权, 赵雅琴, 牛小娟

(中国科学院物理研究所)

吴忠华

(中国科学院高能物理研究所)

## 1 常温下 $\text{GeO}_2$ 的主要构型

$\text{GeO}_2$  是光电领域内的重要材料,也是玻璃形成体基础材料之一,对它的研究向来受到重视。晶态  $\text{GeO}_2$  在常温下有两种稳定结构<sup>[1]</sup>: $\alpha$ -石英结构( $q\text{-GeO}_2$ )和金红石结构( $r\text{-GeO}_2$ )。

$q\text{-GeO}_2$ :坚硬,透明,无色,具压电性,折射率大于  $\alpha\text{-SiO}_2$ ;空间群为  $p3_121$ ,每个元胞有三个  $\text{GeO}_2$  分子;每个 Ge 原子有 4 个 O 原子形成四面体配位;在 1300K 常压下是稳定的;熔点为  $1115^\circ\text{C}$ 。

$r\text{-GeO}_2$ :坚硬,透明,无色,惰性大,是半导体 Ge 的良好封装材料;空间群为  $p4_2/mnm$ ,每个元胞有两个  $\text{GeO}_2$  分子;每个 Ge 原子有 6 个 O 原子形成变形的八面体配位;在常温常压下是稳定的;熔点为  $1086^\circ\text{C}$ 。

两种晶态结构的熔点不同,相差  $29^\circ\text{C}$ ,在转变为熔态以后,两者结构如何变化? $r\text{-GeO}_2$  在温度处于  $1086\sim1115^\circ\text{C}$  时的液态结构是否与  $q\text{-GeO}_2$  晶体于  $1115^\circ\text{C}$  熔化后的结构相同?这成为值得研究的问题。

对于这种多组分无序材料的结构研究,XAFS(X 射线吸收精细结构谱)方法是一种有效手段。我们用 XAFS 方法研究了这两种  $\text{GeO}_2$  晶体熔化后的结构。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

$q\text{-GeO}_2$  样品,是由纯度 99.99% 化学制剂  $\text{GeO}_2$ ,加热至  $1200^\circ\text{C}$ ,由熔融态缓慢冷却至室温,再经研磨、过筛。 $r\text{-GeO}_2$  样品,是由纯度 99.99% 化学制剂  $\text{GeO}_2$ ,加入 0.5%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,混匀,加热到  $950^\circ\text{C}$ ,恒温 10 h,缓慢冷却。再经研磨、过筛。非晶态  $a\text{-GeO}_2$  样品,是由纯度 99.99% 化学制剂  $\text{GeO}_2$ ,加热至  $1200^\circ\text{C}$ ,由熔融态淬火;再经研磨、过筛。

### 2.2 XAFS 实验

实验在高能所 BSRF 的 XAFS 实验站进行。室温条件下, $q\text{-GeO}_2$ , $r\text{-GeO}_2$  及  $a\text{-GeO}_2$  均

利用粉末样品。采用透射模式。

高温熔态样品的 XAFS 测量的一个重要难点是如何安放熔态样品和选择合适的样品池。对样品池的基本要求是:耐高温,熔点高于样品熔点;不与样品反应;无吸收谱干扰;尽量小的光强损失(X 射线吸收系数要低)。其次是与样品浸润。对于透射模式的 XAFS 测量通常采用两种方法:其一,用满足要求的材料制成样品池,在光路中形成适当厚度的样品膜<sup>[2]</sup>;其二,采用满足要求的材料作为支撑材料,将其粉末与样品粉末均匀混合,压成片,样品在高温熔融后蕴含在支撑材料的网络中<sup>[3]</sup>。

对高熔点液态氧化物的样品,通常很难找到合用的样品池材料。这里,我们采用了另外的方法:用熔点远高于  $\text{GeO}_2$  熔点而吸收边能量远离 Ge 吸收边的金属 Rh 作为基底,将其表面粗糙化,将  $\text{GeO}_2$  粉末涂敷在 Rh 片的表面。高温下熔态  $\text{GeO}_2$  将依靠其黏滞性保持在 Rh 表面上,采用荧光模式采集 XAFS 谱。这种方法对熔态氧化物样品的 XAFS 实验将具有普遍意义。其实验模式如图 1 所示。分别收集了  $r\text{-GeO}_2$  在  $109^\circ\text{C}$ 、 $1126^\circ\text{C}$  和  $q\text{-GeO}_2$  在  $1126^\circ\text{C}$  时的 XAFS 谱。

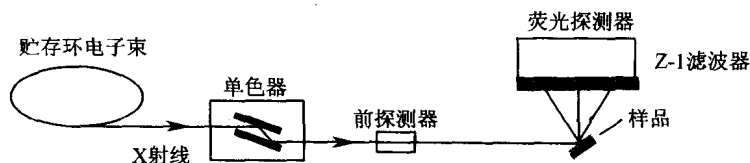


图 1 XAFS 实验的荧光模式示意

### 3 结果和讨论

在室温和熔态条件下所采集的  $r\text{-GeO}_2$ 、 $q\text{-GeO}_2$  及室温  $a\text{-GeO}_2$  的 XAFS 谱对比地示于图 2。

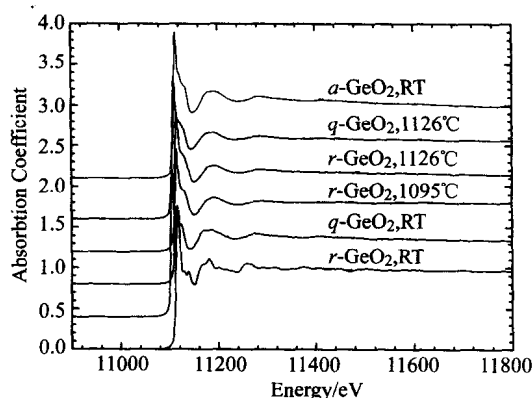


图 2  $r\text{-GeO}_2$ 、 $q\text{-GeO}_2$  及  $a\text{-GeO}_2$  的 XAFS 谱

由图 2 可见,室温下  $r\text{-GeO}_2$  的 XAFS 谱较其他样品的谱相去甚远,而熔态  $\text{GeO}_2$  与  $a\text{-GeO}_2$  较为接近。

要得到原子结构信息,需对 XAFS 数据进行分析,提取相关结构参量。对于熔态  $\text{GeO}_2$  这样的大无序体系,利用常规的 EXAFS 分析方法进行分析难以得到可靠的结果<sup>[4]</sup>。为此,我们

采用逆向(Reverse) Monte Carlo 方法(RMC)进行模拟计算<sup>[3]</sup>。模拟中所用的振幅和相移由相应样品的晶态 XAFS 谱取得。 $r\text{-GeO}_2$  和  $q\text{-GeO}_2$  模拟结果示于图 3~图 5。

由模拟所得的原子分布构型,可以得到样品的偏对分布函数,如图 6~图 9 所示。

由图 6~图 9 可见,熔态  $\text{GeO}_2$  的原子近邻结构与非晶态  $\text{GeO}_2$  相似。为了观察其间的细节,对各个样品的同一偏对分布函数作比较,如图 10~图 12 所示。

从图 11 可以看出,不同温度的熔态  $\text{GeO}_2$  的  $g_{\text{Ge-O}}(r)$  相似,可见其相互作用势相似,但在  $q\text{-GeO}_2$  的熔点以下,  $r\text{-GeO}_2$  的最可几  $r_{\text{Ge-O}}$  比  $q\text{-GeO}_2$  的短约  $0.5\text{\AA}$ ,与  $a\text{-GeO}_2$  相同。在图 13 中,  $g_{\text{O-O}}(r)$  有类似的结果。

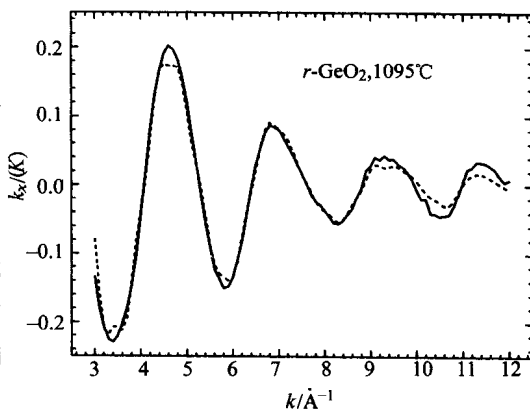


图 3 熔态  $r\text{-GeO}_2$  在  $1095^\circ\text{C}$  时的模拟结果  
(实线为测量数据,虚线为模拟数据)

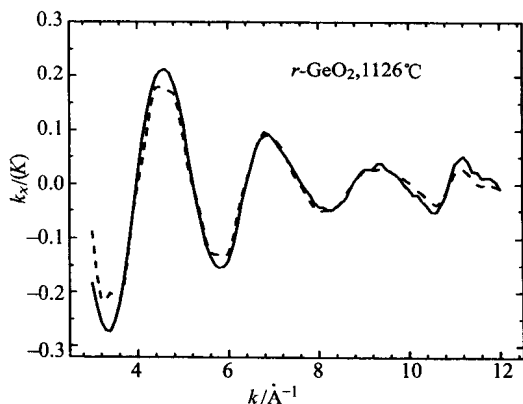


图 4 熔态  $r\text{-GeO}_2$  在  $1126^\circ\text{C}$  时的模拟结果  
(实线为测量数据,虚线为模拟数据)

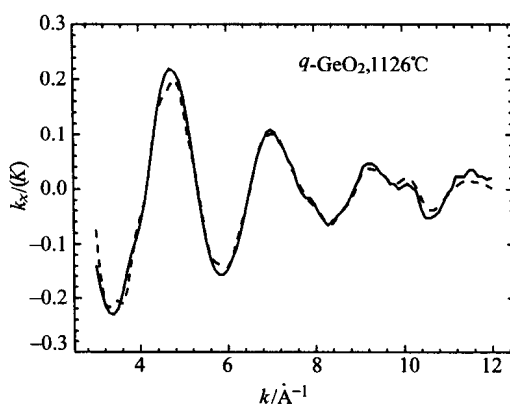


图 5 熔态  $q\text{-GeO}_2$  在  $1126^\circ\text{C}$  时的模拟结果  
(实线为测量数据,虚线为模拟数据)

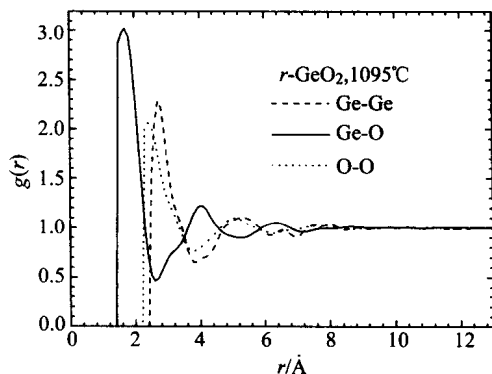


图 6 熔态  $r\text{-GeO}_2$  在  $1095^\circ\text{C}$  时的偏对分布函数

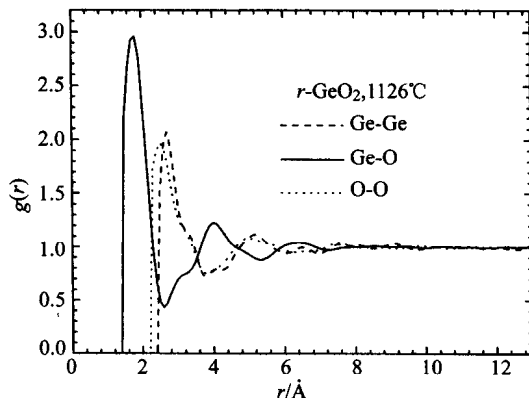
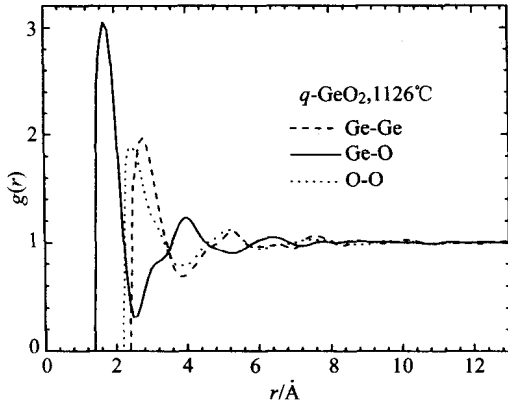
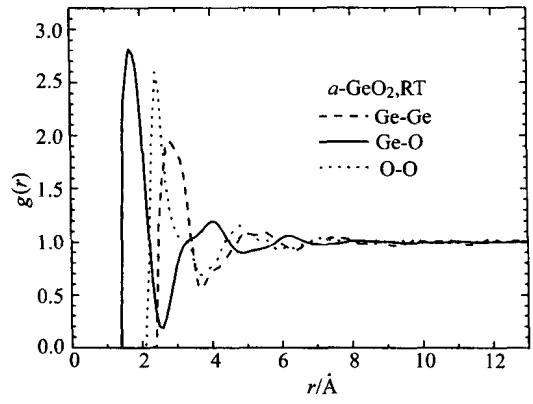
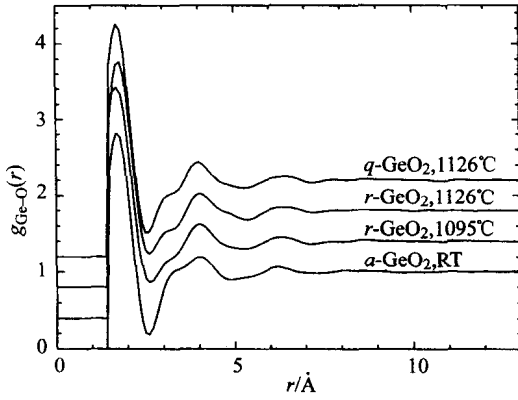
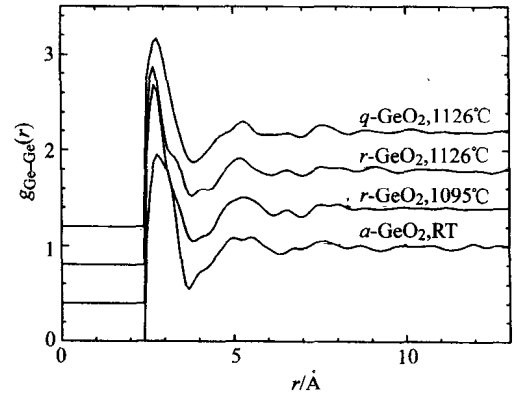
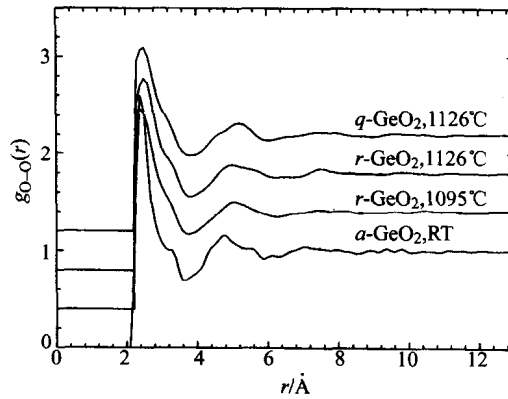


图 7 熔态  $r\text{-GeO}_2$  在  $1126^\circ\text{C}$  时的偏对分布函数

图 8 熔态  $q\text{-GeO}_2$  在  $1126^\circ\text{C}$  时的偏对分布函数图 9  $a\text{-GeO}_2$  在室温时的偏对分布函数图 10 不同样品的偏对分布函数  $g_{\text{Ge-O}}(r)$ 图 11 不同样品的偏对分布函数  $g_{\text{Ge-Ge}}(r)$ 图 12 不同样品的偏对分布函数  $g_{\text{O-O}}(r)$ 

在图 12 中,不同温度的熔态  $\text{GeO}_2$  的  $g_{\text{Ge-Ge}}(r)$  相似,但  $r\text{-GeO}_2$  的最可几  $r_{\text{Ge-Ge}}$  在  $q\text{-GeO}_2$  的熔点以上仍然保持不变。

## 4 结论

- ① 所采用的荧光法测量熔态样品 XAFS 谱的方法是行之有效的。
- ② 两种晶态  $\text{GeO}_2$  熔化后,局域结构与  $\alpha\text{-GeO}_2$  基本一致。
- ③ 熔态  $r\text{-GeO}_2$  在低于  $q\text{-GeO}_2$  的熔点时,局域结构略有不同:

$$r_{(\text{Ge-O})\text{m}}^r < r_{(\text{Ge-O})\text{m}}^q \quad (\sim 0.05\text{\AA})$$

$$r_{(\text{O-O})\text{m}}^r < r_{(\text{O-O})\text{m}}^q \quad (\sim 0.08\text{\AA})$$

其中:  $r_{(\text{Ge-O})\text{m}}^r$  为  $r\text{-GeO}_2$  熔化后 Ge-O 的最可几距离;  $r_{(\text{Ge-O})\text{m}}^q$  为  $q\text{-GeO}_2$  熔化后 Ge-O 的最可几距离;  $r_{(\text{O-O})\text{m}}^r$  为  $r\text{-GeO}_2$  熔化后 O-O 的最可几距离;  $r_{(\text{O-O})\text{m}}^q$  为  $q\text{-GeO}_2$  熔化后 O-O 的最可几距离。

相关的细致探讨,以及电子结构的计算,尚在进行中。

**致谢:**感谢中国科学院高能物理研究所北京同步辐射实验室 XAFS 试验站的胡天斗教授、谢亚宁教授、张俊博士等对本工作的试验部分的大力协助。

本工作得到国家自然科学基金 973 项目的支持。

## 参考文献

- [1] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd ed. (Interscience, New York, 1964), Vol. 1, p312~321
- [2] Hosokawa S, Tamura K, Inui M and Endo H. J. Non-Cryst. Solids, 156~158, 712 (1993)
- [3] Yuren Wang, Kunquan Lu, Chenxi Li. Phys. Rev. Letters, 79, 3664 (1997)
- [4] Crozier E D, Rehr J J, and Ingalls R. in X-ray Absorption: Principles and Techniques of EXAFS, SEXAFS AND XANES, edited by D. C. Koningsberger and R. Prins Chap. 9(Wiley, New York, 1988)