

在金属多层膜中,相邻磁层磁矩取向发生变化时出现巨磁电阻效应。基本物理起源是对自旋不同的电子的散射不同,但仍缺乏定量的理论了解。由于在信息存储技术中的应用潜力,人们对巨磁电阻现象的研究具有极大的兴趣。

[1] R. P. H. Chang, and J. M. Poate, *Maser. Res.*, No. 11 (1991) 63.
 [2] A. Barthelemy and A. Fert, *Phys. Rev. B*, **43** (1991), 13124.
 [3] S. S. P. Parkin, N. More and K.P. Roche, *Phys.*

Rev. Lett., **64**(1990), 2304.

[4] J. M. Daughton et al., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-28** (1992), 2488.
 [5] M. N. Baibich et al., *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988) 2472.
 [6] A. Fert and I. A. Campbell, *J. Phys. F* **6**(1976), 849.
 [7] D. M. Edwards et al., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-27** (1991), 3548.
 [8] B. Dieny et al., Mauri, *Phys. Rev. B*, **43**(1991), 1297.
 [9] B. Dieny et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **93** (1991), 101.
 [10] B. Dieny et al *J. Appl. Phys.*, **69** (1991),4774.

谈 谈 漫 润 相 变

宋 岩

(中国科学院理论物理研究所,北京 100080)

浸润相变通常指液体在固体表面上所发生的从部分浸润状态到完全浸润状态的转化。简要介绍了与这一现象有关的概念、性质和具体应用,描述了实验上对浸润状态的测量,并说明了与浸润相变有关的一些现象。另外,还介绍了所谓动力学方法对 Sullivan 流体浸润相变的理论研究,即通过数学类比,将浸润相变这一热力学问题化成保守势场中经典粒子运动的力学问题来研究。

关键词 界面,浸润相变, van der Waals 理论,动力学模型,应用

Abstract

The term "wetting transition" usually refers to a transition from partial wetting to complete wetting of a liquid on a solid substrate. The present paper introduces briefly some related concepts, properties and practical applications of wetting transition its experimental measurements and gives illustrations of some other phenomena involved. In theoretical aspect this article presents the so called dynamical approach to the study on Sullivan fluid, i.e., by mathematical analogy the thermodynamical problem of wetting transition can be transformed into a dynamical problem of a classical particle moving in a conservative potential. Some necessary reference are listed in the article also.

Key words interface, wetting transition, van der Waals theory, dynamical model, practice

一、浸润现象和浸润相变

浸润现象在我们日常生活中是司空见惯的。我们都有这样的经验:将一滴水滴在一干

净的水平玻璃板上,水滴将沿玻璃表面扩散开来,直到成为薄薄的一层;反之,如在玻璃板上滴一滴水银,它将始终保持球形形状不变。之所以有如此的不同,是因为水和水银对玻璃有着不同的浸润行为,象水那样在玻璃表面扩展

的状态,称为水浸润玻璃,反之,象水银那样保持球形不变的称为不浸润玻璃.只要稍稍留神,在我们周围就会发现许许多多浸润和不浸润的例子.象荷叶上滚动的小水珠,是水不浸润荷叶的例子,而植物根部从土壤中吸收水分,却是水分浸润的例子(毛细现象).如何利用浸润现象为我们服务,就成为我们研究的出发点.首先我们必须明确,浸润和不浸润现象的本质区别,是由于流体分子自身作用力(内聚力)和流体-固体表面作用力(附着力)互相竞争的结果.对处于平衡态的液滴来说,其形状取决于系统总自由能为最小的限制.在温度和压强一定时,体内自由能的贡献为一常数,因此液滴形状取决于表面自由能,也就是取决于三个表面张力: σ_{ls} , σ_{gl} 和 σ_{gs} , 这里 σ_{ls} 是液体与固体间的表面张力, σ_{gl} 是气体与液体间的表面张力, σ_{gs} 是气体和固体间的表面张力. 引入接触角 θ , 如图 1 所示, 它是由液滴在固面处切线与固体表面的夹角(经过液体内部). 由水平方向力学平衡可得著名的 Young 方程^[1]:

$$\sigma_{gl} \cos \theta = \sigma_{gs} - \sigma_{ls}$$

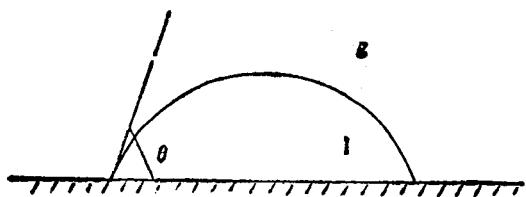


图 1 接触角的定义

按接触角分,当 $0 < \theta < \pi$ 时,液体部分浸润固体;当 $\theta = \pi$ 时,液体不浸润固体(表面是干的);当 $\theta = 0$ 时,液体完全浸润固体(表面是湿的). Young 方程是力学平衡的结果,一般而言,此时系统并不一定满足热力学平衡,因为趋向热力学平衡的弛豫时间比达到力学平衡所需时间长得多.考虑到蒸发因素,部分浸润时液滴外要有薄薄一层液体,而完全浸润时液层可保持宏观厚度.因此从热力学平衡的意义上讲,部分浸润时液体层是微观厚度,完全浸润时液体层有宏观厚度^[2,3]. 实验上往往进行接触角的测量,因此可按接触角的大小对浸润状态进行

物理

区分,理论上多采用热力学平衡下的定义,即按浸润膜的厚薄来研究浸润相变的平衡性质,如果在系统临界温度 T_c 下改变温度 T , 就会发现存在温度 $T_w < T_c$, 在这里接触角严格变为零, 这表明系统从相应的部分浸润变成完全浸润, 这种浸润状态的转变就是浸润相变.

在实验室里,真正用固-液-气三态系统来研究浸润相变并不方便,因为要使系统保持在气-液平衡共存态附近,压强必须很高,这给实验带来一定难度.在具体测量中是采用二元混合流体的两共存相 A 和 B, 组成固-液 A-液 B 或自由表面-液 A-液 B 系统. 例如 Moldover 和 Cahn 完成的一项漂亮的实验就是采用后一种系统^[4]. 他们取饱和苯和甲醛的混合物在共溶温度下分成 A, B 两相, 其中 A 相是富甲醛, B 相是富饱和苯. 通过加水改变其相对浓度, 发现当水的摩尔分数 $x > 0.02$ 时, A 相部分浸润 B 相与空气的界面, 此时接触角 θ 小于 180° , 如图 2(a) 所示; 当水的摩尔 $x < 0.02$ 时, 接触角为零, A 相完全浸润 B 相与空气的界面, 如图 2(b) 所示. 实验中接触角与水的摩尔分数有如图 2(c) 所示的关系. 可见, 在 $x = 0.02$ 处发生浸润状态的转化, 也就是浸润相变.

作为一种相变现象, 浸润相变自然也存在相变级别问题. 设固体表面位于 $x = 0$ 处, 处于气-液共存态的系统在 y, z 方向均匀, 则由于流体浸润, 表面的吸附(覆盖度)为

$$\Gamma \equiv \int_0^\infty dx [\rho(x, p, T) - \rho(\infty, p, T)] \\ \sim (\rho_l - \rho_g) \times l.$$

这里 ρ_l 是液态密度, ρ_g 是气态密度, l 是膜的厚度. 对部分浸润, l 是微观值, Γ 为有限量; 对完全浸润, l 是宏观值, Γ 趋于无穷大. 对处于气液共存态的单元系统, 图 3(a) 表明, 对气相系统沿两条不同路径趋向气-液共存态, 在 $T < T_w$ 时, Γ 保持有限值, 而在 $T > T_w$ 时, Γ 要趋向无穷大. 前者对应部分浸润状态. 后者对应完全浸润状态, T_w 是从部分浸润到完全浸润的临界温度, 也就是相变温度. 这里 μ 是化学势, μ_0 是共存态的化学势. 图 3(b) 是

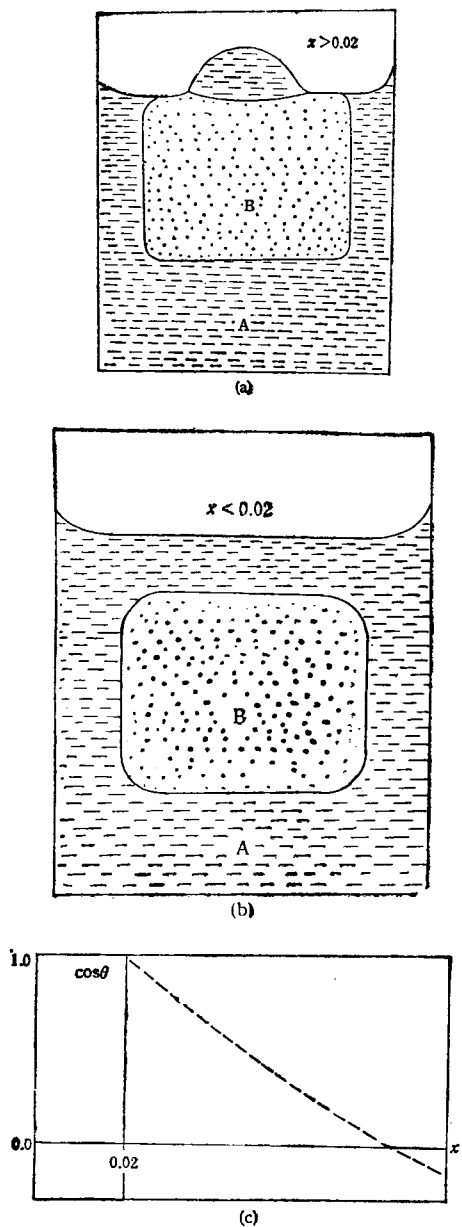


图2 浸润相变的一个实验例证
(a) 部分浸润; (b) 完全浸润;
(c) 接触角与水的摩尔分数关系

这两条路径对应覆盖度的变化关系。对图 4(a) 中路径, 在 $T < T_w$ 时, Γ 达到一有限值; 在 $T > T_w$ 时, Γ 发散。在 T_w 处, l 发生有限到无穷的变化, 正是浸润相变温度, 其覆盖度如图 4(b) 所示。覆盖度的发散有两种可能: 如果覆盖度是连续变化到无穷的, 浸润相变是连续的 (又称二级浸润相变或临界浸润); 反之, 如果覆

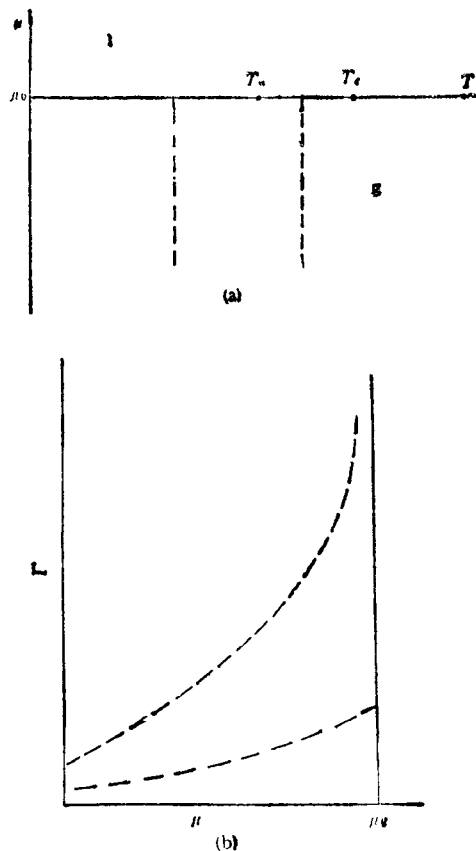


图3 部分浸润和完全浸润的覆盖度变化
(a) 趋向共存态的两条路径;
(b) 两条路径对应的覆盖度

盖度是跳跃到无穷的, 浸润相变是不连续的 (又称一级浸润相变)。共存态的这种覆盖度从有限到无穷的变化可以视为在某相中发生的一系列有限跃变的极限情况, 如图 5 所示。在相图上这一有限跃变的轨迹叫预浸润线。在图 5(a) 中, 两路径对应着不同的膜厚变化, 有时也称这种变化为厚-薄相变, 图 5(b) 是其覆盖度的变化情况, 这也意味着, 浸润相变的发生总是在共存态附近。

一般来说, 浸润相变的含义要比上面的例子复杂。例如浸润膜不仅仅存在于固体表面上, 也可以是液体与气体的界面; 浸润层也不一定是液体, 它可以是气体或固体, 这取决于被吸附部分自身作用力与吸附表面作用力的相对大小。对简单的气-液-固系统, 如果固体作用力比较强, 液体分子间作用比较弱, 则液体分子要

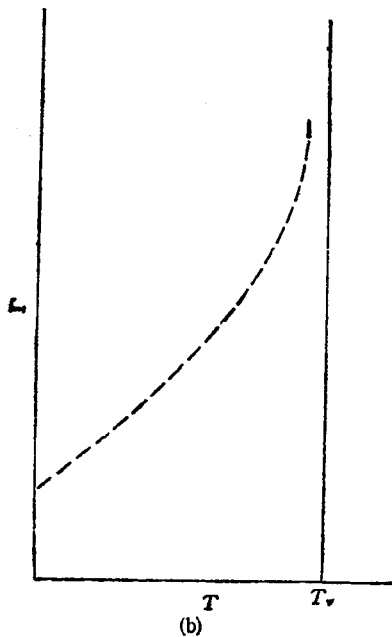
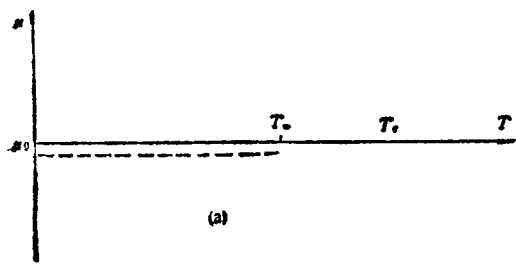


图4 浸润相变的出现
(a) 共存态时趋于浸润相变温度;
(b) 覆盖度的发散

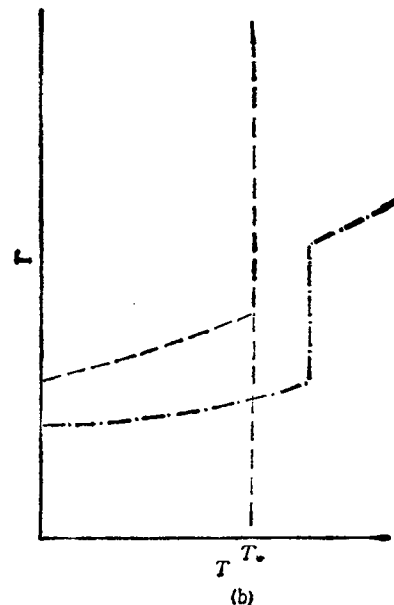
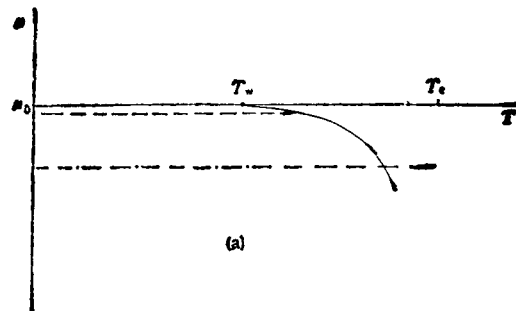


图5 厚-薄相变的出现
(a) 趋向预浸润线的两条路径;
(b) 两条路径对应的覆盖度变化

被吸附到固体表面,而空间充满气体,这就是最普遍意义上说的浸润现象。反之,如果固体作用力比流体分子自身作用力为弱,则气相分子有可能切入液体与固体表面之间,此时吸附层是气相,这叫“燥化”(drying)过程。如果固体对流体的作用力比流体分子之间作用力强得多,就有可能出现固相的附着层,当附着层发生厚度变化时,要出现层化(layering)现象。另外,人们还在石墨上的甲烷中观察到了去浸润(dewetting)现象,即在 $T < T_w$ 时,固面是浸润的,而在 $T > T_w$ 时,固面是不浸润的。当然,这些有趣的现象并不是在任意情况下都能发生,列举出来也只是要丰富我们的认识,并不

物理

作为我们讨论的重点。在以下的讨论中,我们仍以固体表面吸附液体层,且空间充满气相的情况为例。

二、浸润相变的理论研究

对浸润相变的研究,目前存在的理论很多,概括说来,包括以下几点:(1)浸润层密度用一连续函数来描述。寻找此函数的表达式成为理论研究的目标之一;(2)流体分子与固体表面作用力及流体分子自身作用力均有短程和长程之分。由此给出了不同的研究模型;(3)由所选模型给出一平均场的表面自由能。或者直接进

行研究,或者由 Euler 方程得到关于膜厚的常微分方程,由此给出不同的处理方法。目前存在的各种理论研究,详细综述参见[2]。本文主要介绍最近发展起来的所谓的动力学方法及对 Sullivan 流体的处理,此方法具有较强的系统性和直观性,已被证明是一种有效的方法。

首先,有几个概念需要说明。(1)现代 Van der Waals 理论^[5]。中心点是将流体分子间作用力分成具有短程无限大排斥力的刚球部分和具有长程的弱吸引力两部分。(2)Sullivan 流体。即应用 Sullivan 模型^[6]的流体。具体说是指固体-流体和流体-流体作用力均为指数式且力程均为一。这是一种特殊的选择,使得某些解析工作可以顺利进行。如果仅保证固体-流体作用力满足力程为一的指数式,但流体-流体作用力是力程非一的指数式,则是一种推广的 Sullivan 模型,对这种模型的研究本文不作介绍,有兴趣的读者参见文献[7]。

我们所研究系统是 Sullivan 流体充满具有平直无穷大固体平面的半空间。由热力学关系,可得到此系统表面自由能,应用现代 Van der Waals 理论,进行一些数学处理就得到一个类似牛顿方程的形式,它描述了保守力场中经典粒子的运动。初始条件是该“粒子”的初始位置和初始速度的一线性关系。据此我们可将浸润问题看成动力学问题来研究。这个假设的粒子运动轨道代表了系统的某种浸润状态,“粒子”运动时间代表着浸润层的厚度,而这个类比出来的保守势表征着流体自身的性质。对单元系统的两相共存态^[8],此保守势是具有双峰值的曲线,一个代表液相,另一个代表气相。由于初始位置的不同,“粒子”的一个可能解是在两个峰上分别停留很长时间,这对应完全浸润,另一种可能解是在一个峰处停留不长时间而在另一峰处停留很长时间,这对应着部分浸润。系统究竟取哪种状态,取决于哪种状态的自由能小。在自由能相等的地方,两种运动状态要发生转换,这正是浸润相变发生的地方。这就是动力学描述中的浸润相变。应用这种方法,同样可以讨论二元混合 Sullivan 流体的浸润相

变^[9]。对两相共存态,动力学势是有两个等高峰的二维图形,而初始条件和能量守恒使“粒子”的初始运动局限在一条曲线上。如果“粒子”先运动到一个峰上停留很长时间后再运动到另一个峰上停留,对应着系统的完全浸润状态;如果“粒子”在一个峰上停留不长时间后再运动到另一个峰上停留,对应着系统的部分浸润状态,这两种轨道的交换代表了浸润相变的发生,此时序参量的变化情况可显示浸润相变的级别(序参量的选取视问题而定)。应注意,在这两峰之间的那条轨道代表了在没有固体表面时,两相流体的自由分布。对二元三相共存态,动力学势有三个峰,“粒子”可有更多种可能的轨道组合,因此,浸润情况也就更为复杂,但研究思路是一样的。同样不难理解四相共存态^[10]。对于二元 Sullivan 流体的两相共存态和三相共存态,其浸润相变的临界性质满足同样的标度律^[11],这也是区别其他流体的地方。如果对上述系统自由能稍作修改,就可得到两平行固体表面间,二元 Sullivan 流体的毛细凝聚,与单元系统不同,二元混合 Sullivan 流体不仅存在一级的毛细凝聚,而且还可能存在连续相变^[12]。

三、浸润相变的一些可能应用

流体的浸润性质已为人们广泛应用了很长的时间,浸润相变作为浸润状态的一种转化,自然存在许多应用,并且它的应用离不开浸润现象本身。的确,人们已在工业,农业,石油化工及日常生活中,广泛应用了有关浸润相变的性质。这里只简单给出个别有代表性的例子。

随着全球性能源危机的加深,人们必须寻找更多的石油资源。对某些具有多孔岩石的油田,石油往往浸润在岩石孔壁上,无法有效开采。如果能设计一种溶液,使之浸润在岩壁和石油之间,人们就能顺利将石油提取出来。正是因为这个原因,西方某些石油生产国曾投入了大量人力物力,进行浸润相变的研究。在农业上,为有效防止害虫和病菌,要求农药在植物

(下转第 349 页)