

浸润相变及有关问题¹⁾

黄祖洽 丁鄂江

(北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875)

摘要 介绍了浸润和浸润相变的概念, 讨论了近年来人们关心的 Sullivan 模型及由于数学表达上的类比而出现的“动力学方法”。

关键词 部分浸润, 完全浸润, 浸润相变, Sullivan 模型, 动力学方法

Abstract The concepts of wetting and wetting transition are introduced. The Sullivan model, which has become noticeable in recent years, and the method of dynamics analogy in investigating the wetting transitions are discussed.

Key words partial wetting, complete wetting, wetting transition, Sullivan model, dynamics approach

实际生活中常常会遇到各种各样的浸润现象, 在衣着方面, 我们希望内衣对汗液有良好的浸润性能; 相反, 对于雨衣, 我们希望它有良好的防水效能, 因此要涂上某些涂料, 使它不能被水浸润。在吃的方面, 品味和消化的必要条件, 是食物必须易于被消化液浸润, 否则食物不能被消化, 吃起来也会“味同嚼蜡”。在建造房屋的时候, 用灰浆作粘合填充物来砌砖墙, 在钢筋骨架中浇注混凝土, 都利用了浸润作用, 使它们接触紧密, 结合牢固。用钢笔或毛笔在纸张上写字作画时, 适当的浸润作用是必不可少的, 否则不是出水不畅, 就是一下洒湿一大片。对于自然界中的表面浸润现象, 我国古代学者就曾注意观察过。早在西汉人撰写的《淮南子》一书说林一篇中就有“山云蒸, 柱础润”的说法。显然这里是说, 当空气中湿度大到可以看到山中云气蒸腾的程度时, 建筑物支柱的基石表面就会变得湿润。到了宋代, 更有了“础润而雨”的进一步概括。文学家苏洵在《辨奸论》中就曾借用过这句天气谚语。实际上, “础润而雨”这四个字已经隐含了产生浸润相变的两个重要因素, 它们就是:

(1) 空气的湿度接近饱和, 即系统接近水

和蒸气的共存线。

(2) 存在基石, 可以形成固-水, 固-气以及水-气等界面。

关于浸润现象的定量的科学研究是从1805年 T. Young 引进接触角的概念并写下了 Young 方程开始的。当把一小液滴滴到固体表面上时, 可以有两种不同的平衡方式。一种是具有有限接触角 θ_c 的部分浸润(图 1a, b), 一种是 θ_c 等于零的完全浸润(图 1c)。这里附标

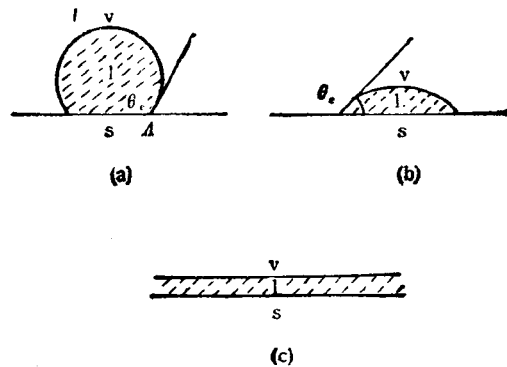


图1 在一水平面上平衡的液滴

1) 1995年5月12日在中国物理学会第六届全国会员代表大会上的报告。
1995年5月15日收到。

ϵ 表示平衡, θ_c 是平衡态下液气界面所成的角度, 在部分浸润时, 表面的被浸部分以某一接触线 A 为界. 设 γ_{sl} 、 γ_{sv} 及 $\gamma_{lv} = \gamma$ 分别是各界面上的表面张力, 它们在平行于固体表面方向上的平衡条件是

$$\gamma_{lv} = \gamma_{sl} + \gamma \cos \theta_c. \quad (1)$$

这就是 Young 方程.

尽管浸润角的概念和 Young 方程在上个世纪初就已经建立, 但浸润相变的概念直到本世纪 70 年代末才提出. 1977 年 Cahn 预言, 处于气液共存线的气液混合物对固体表面的浸润性质会在温度升高到某个 T_w (低于临界温度 T_c) 时从部分浸润变到完全浸润. 这是一种相变, Cahn 把它称为浸润相变. 从理论的预言到实验的发现, 经历了三年的时间. 1980 年, Moldover 和 Cahn 的实验证明了浸润相变的存在. 在这个实验中, 甲醇和饱和苯的混合流体放在容器中. 在低于共溶温度 T_c 时, 流体分为两相, 我们称甲醇含量较多的一相为 A, 饱和苯含量较多的一相为 B, 如图 2 所示. 在完全浸润的情况下, 较重的 A 相不仅完全浸润了容器的壁, 而且完全浸润了气液分界面. 在这个实验中, 液体上方的气体起到固体底座的作用. 为了看到从完全浸润到部分浸润的转变, 我们本应降低温度. 但是 Moldover 和 Cahn 却向系统中注入水, 因为加水同样可以使系统远离共溶温度 T_c . 当水的摩尔含量 x 增加到一定值 (大约 0.02) 之后, A 相就以有限的接触角 θ_c 在液体与气体的交界面形成液滴, 如图 2 所示.

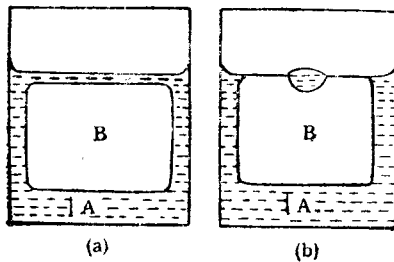


图 2 证实浸润相变的实验
(a) 部分浸润; (b) 完全浸润

这就是说, 系统中发生了浸润相变. 浸润相变的发现, 为“相变工业”打开了一个全新的市场.

在最近的十几年中, 浸润相变不仅成为理论物理学家研究的热点之一, 也是石油工业和其他一些工业部门关心的课题.

研究一种相变现象, 所要回答的第一个问题就是相变的级别: 这种相变是一级相变还是二级相变? 现在已经知道, 在许多情况下, 浸润相变是一级的, 但适当地控制参数也可以观察到二级相变. 目前浸润相变的研究中普遍采用的序参量是吸附 Γ . 假设在固体表面取面元 dA , 沿其法线方向建立 x 轴, 它指向流体存在的空间, 原点就取在固体表面上. 流体的密度 ρ 沿 x 轴的分布, 将大致如图 3 所示. 吸附 Γ 就

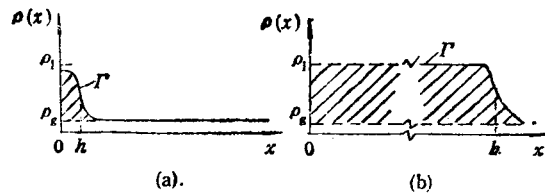


图 3 流体密度 $\rho(x)$ 沿固体表面法向的分布
(a) 部分浸润时; (b) 完全浸润时

定义为图中阴影部分的面积, 即

$$\Gamma = \int_0^{\infty} dx(\rho(x) - \rho_g), \quad (2)$$

这里 ρ_g 是气态的密度. 当部分浸润时, Γ 有限; 当完全浸润时, $\Gamma \rightarrow \infty$. 在系统沿着气液共存线气态一方逐渐提高温度达到 T_w 的过程中, 如果 Γ 从一个有限值跃变到无穷大, 浸润相变就是一级的; 如果 Γ 是连续变化的, 浸润相变就是二级的.

在浸润相变的理论研究中, 最广泛使用的是现代 van der Waals 理论. 由 Hemmer 和 Lebowitz 在 60 年代建立的现代 van der Waals 理论, 把流体分子之间的相互作用分成刚球排斥势和较长程的弱吸引势两个部分, 并且把弱吸引势当作小参量来展开. 为了简化模型, 我们假定墙是置于 $x = 0$ 的平面, 流体位于 $x > 0$ 一侧, 系统在 y 和 z 方向均匀. 单位表面的自由能可以写成刚球部分和弱吸引势两部分贡献之和:

$$\gamma = \int_0^\infty \{f_h(\rho(x)) - [\mu - \Phi(x)]\rho(x) + p\} + \frac{1}{2} \int_0^\infty dx \int_0^\infty dx' \chi(|x-x'|)\rho(x)\rho(x'), \quad (3)$$

这里 f_h 是刚球系统的 Helmholtz 自由能密度, $\rho(x)$ 是流体的密度函数, $\Phi(x)$ 是固体墙对流体的作用势, χ 是流体分子间的弱吸引势, μ 和 p 分别是流体的化学势和压强. 在平衡态, $\delta\gamma/\delta\rho(x) = 0$, 可得到

$$\mu_h(\rho(x)) - \mu + \Phi(x) + \int_0^\infty dx' \chi(|x-x'|)\rho(x') = 0. \quad (4)$$

在 van der Waals 理论框架内讨论得最详细的要推 Sullivan 模型了. 在这个模型中, 浸润相变的问题在数学上可以等价于一个经典粒子的运动, 因此比较容易讨论. Sullivan 发现, 当

$$\chi(|x|) = -\frac{\alpha}{2}e^{-|x|}, \quad (5)$$

$$\Phi(x) = -\epsilon e^{-x} \quad (6)$$

时, (4) 式可以简化为二阶常微分方程.

$$\frac{d^2\mu_h}{dx^2} = \mu_h - \mu - \alpha\rho, \quad (7)$$

其中 μ_h 是刚球系统的化学势, 流体密度 ρ 是它的非线性函数. 如果采用理想晶格气体模型, 则有

$$\rho(\mu_h) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \frac{\mu_h}{2k_B T} \right). \quad (8)$$

如果把 μ_h 看成一个经典粒子的坐标, 把 x 看作时间, 那么 (7) 式就是描述这个经典粒子在保守场中运动的牛顿方程. 求解微分方程 (7) 式的边界条件: 一个是墙条件, 即

$$\frac{d\mu_h(0)}{dx} = \mu_h(0) - \mu - 2\epsilon; \quad (9)$$

另一个是能量条件, 即

$$\rho(x \rightarrow \infty) = \rho_g, \quad (10)$$

这里 ρ_g 是气相的密度. (10) 式称为能量条件的原因是, 它要求经典粒子最终停止在 $\mu_h = \mu_h(\rho_g)$ 的“位置”, 因此它限制了经典粒子所具

有的能量.

现在我们可以看到, 在 Sullivan 模型中的浸润相变问题, 在数学形式上等价于经典粒子在保守场中的运动. 通过讨论相应的经典粒子的运动来研究浸润相变问题, 这种方法称为“动力学方法”. 用动力学方法不但可以讨论 Sullivan 模型, 也可以讨论这个模型的各种推广. 现在已经得到的主要结果有:

(1) Sullivan 模型中只存在二级浸润相变.

(2) Sullivan 模型的一种推广是, 用 $\Phi(x) = -\epsilon e^{-\beta x}$ 代替原来的 (6) 式. β 的倒数是墙的力程. 在这个推广的 Sullivan 模型中, 浸润相变可以是二级的, 也可以是一级的. 相变的级别十分敏感地依赖系统的参数 α, β 和 ϵ, β 的增大有利于一级浸润相变的发生. 用其他形式代替 (6) 式可以建立更多的模型. 对许多情况的讨论都表明墙的力程变长有利于一级浸润相变的发生. 人们曾经认为这是一条普遍规律. 但是, 现在已经发现了反例. 浸润相变的级别究竟由哪些因素决定, 这仍然不很清楚.

(3) 对两个墙之间的 Sullivan 流体的浸润相变的讨论, 等价于经典粒子在有限的时间内的运动问题. 粒子运动方程的初条件和末条件, 分别是流体的两个墙条件. 粒子运动的持续时间就是两个墙之间的距离 H , 如果两个墙完全相同, 那么当 H 充分小时, 流体总处于液态, 系统处于完全浸润状态, 在实验中可以观察到毛细凝聚. 当 H 增大到某个值 H_c 时, 系统变成部分浸润状态, 两墙之间的流体成为气态. 系统中发生的浸润相变是一级的. 如果两个墙不完全相同甚至完全相反, 情况变得比较复杂, 但是仍然可以用动力学方法讨论.

(4) 如果流体不是简单流体, 而是多种成分 (例如 n 种成分) 的混合流体, 那么相应的经典粒子就不是在一维空间中运动, 而是在 n 维空间的势场中运动. 对于两种成分流体的浸润相变行为已经作了比较细致的研究. 浸润相变的级别仍然很敏感地依赖于系统的细节.

(5) 通常讨论的浸润相变都发生在开放系

统中,因此压强 p 、化学势 μ 和温度 T 都是固定的。如果系统是封闭的,那么体积(在一维的模型中就是两个墙之间的距离 H)、粒子数 N 和温度 T 是固定的。于是经典粒子的运动就受到相应的限制。动力学方法仍然可以用于讨论这样的系统。

综合以上的讨论可以说明,动力学方法是浸润相变的理论研究中很有效的方法。它不仅可以讨论无限空间(一个墙)的情况,也可以讨论有限空间(两个墙)的情况;不仅可以讨论简单流体,也可以讨论多元流体;不仅可以讨论开放系统,也可以讨论封闭系统。它的优点是物理图像清楚,便于解析研究。

· 浸润相变的现象十分丰富,研究方法也多种多样。我们不可能在一篇短文中包括所有的内容。有兴趣的读者可以阅读其他更详细的书籍,例如文献[1—3]。

参 考 文 献

- [1] 黄祖洽、丁鄂江,表面浸润和浸润相变,上海科学技术出版社,(1994)。
- [2] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, **57** (1985), 827.
- [3] S. Dietrich, Wetting Phenomena, in "Phase Transitions and Critical Phenomena" vol.12, C. Domb and J. Lebowitz ed., Academic Press, (1988).

核军备控制与物理学¹⁾

杜祥琬 胡思得

(中国工程物理研究院,北京 100088)

摘要 阐述并分析了国际军备控制的新形势对物理学提出的挑战,包括实验室条件下核武器物理的研究、军备控制物理学的研究,非核新原理武器研究及核武器有关技术的和平利用等问题。

关键词 军备控制,物理学

90年代初以来,国际战略格局的新变化,使国际核军备控制进入了一个新阶段。其标志是:核试验可能被禁止;核裁军将会有实质性的进展;核扩散和防止核扩散问题更趋尖锐。

这一新的形势在社会科学和自然科学领域都提出了一系列新的问题。其中,与物理学有关的,至少是以下三方面的问题:

(1) 如何在实验室条件下研究核武器物理。

(2) 核军备控制涉及许多科学技术问题,其中包括核军备控制物理学问题的研究。

(3) 与核军备控制的新形势有关的其他新研究课题。

本文试图对这些问题作初步的阐述。

1 核武器物理的实验室研究

1.1 研究的意义

核禁试远不意味着核武器的消亡。我们姑且撇开核禁试的定义问题和稳定性问题不谈,即使出现一个稳定的全面核禁试局面,在今后相当长的历史时期内,核武器仍将是一个重要的社会存在,各核国家都不会轻易放弃核武器,它仍将是一个最有效的军事威慑手段。

因此,各核国家将在不违反核禁试条约的

1) 1995年5月12日在中国物理学会第六届全国会员代表大会上的报告。
1995年4月26日收到。