

物理学咬文嚼字之八

扩散偏析费思量

曹则贤

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

“学者须从最上乘，具正法眼悟第一义……”

—— [宋]严羽《沧浪诗话》

扩散是一个非常常见的物理过程。将一滴牛奶滴入咖啡，看牛奶慢慢散开，就是液体中的扩散过程。隔壁花园飘过来一缕花香，加热硼覆盖层使之进入硅材料以改变后者的电导率，凭借的则分别是气体和固体中的扩散过程。扩散这样的常见物理过程，自然很早就引起了科学家的注意。那么，科学家是如何描述扩散的呢？

翻开一般的大学物理教程，就会遇到描述扩散的所谓 Fick 定律。Fick 是一位学识渊博的德国学者（见图 1），他于 1855 年提出了所谓的 Fick 第一定律：

$$\mathbf{J} = -D \nabla C. \quad (1)$$

这个公式的意思是说，如果某个事物的空间分布是不均匀的，就会造成流动（再分配），而引起的物质流正比于该事物的梯度。梯度是物质流动的驱动力，当然其平衡态（驱动力为零）就是均匀分布的（见图 2）。这样，梯度成了梯度的消解者，有点像北岛的诗句“高尚是高尚者的墓志铭”的味道。实际上，提出这个所谓的定律，其目标指向是平衡态的均匀分布，而这种“目标指向”的特征在别的唯象模型中也能见到。

将 Fick 第一定律同一般处理输运问题时所采用的连续性方程（equation of continuity）

$$\nabla \cdot \mathbf{J} + \partial C / \partial t = 0 \quad (2)$$

相结合，就得到了著名的、几乎是随处可见的扩散方程（又称 Fick 第二定律）：

$$D \nabla^2 C = \partial C / \partial t. \quad (3)$$

这个方程不仅被用于许多物理现象，它还有多种伪装版（in disguise）。注意到如果将扩散方程右边乘

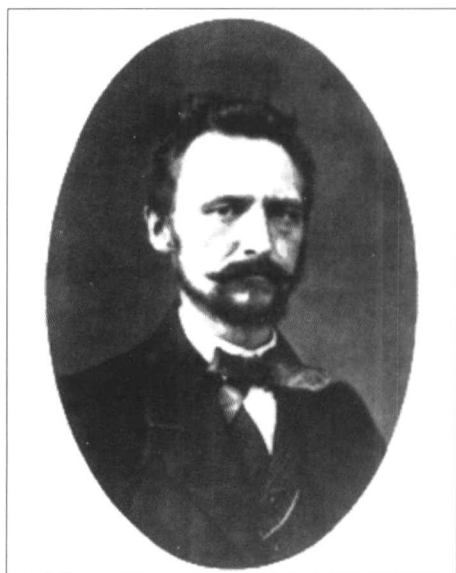


图 1 Adolph Fick (1829-1901). 他 1856 年出版了 *Medical Physics* 被誉为医学物理第一人

上一虚常数，比如 $-i\hbar$ 扩散方程就成了薛定谔方程。这个虚系数的扩散方程允许 $\sin(kx - \omega t)$ 形式的解，而 $\sin(kx - \omega t)$ 函数据说能描述水波（还知道 KdV 方程和 Boussinesq 方程的人心里可能有点含糊），所以薛定谔方程就被用来描述光子、电子所表现的波动现象，成了近代物理两大支柱之一——量子理论的支柱。笔者在薛定谔自己后来的著作中未读到这种观点。

然而事情远没那么简单。像 Fick 第一定律这样的定律（law）是不可以作为物理学的基本定律（fundamental law）的。它的可指责处就是其过分的天真（naïvity）。实际上，多元体系混合后的平衡态未必是均匀分布的；此外，这个定律不仅忽略了扩散体同扩散介质（matrix）间具体相互作用的不同，也忽略了扩散过程造成的扩散体系本身空间上的改变。

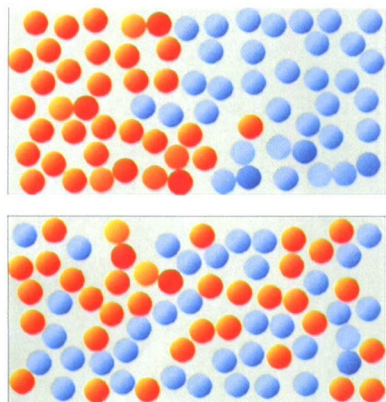


图 2 扩散过程. 两种起始时各占一边的原子经过一段时间后变成统计意义上均匀分布

除了连续性方程, Fick 第一定律本身也利用了连续性假设, 即空间分布的不均匀可以用数学概念梯度描述. 这些都是这套描述扩散理论的致命伤.

首先, 混合体的平衡态未必是均匀分布的. 实际上, 把不同材料混合做成均匀的单分散体系一直是材料科学的一大难题. 设想如图 2 所示那样把小学高年级男女生从两侧撒到操场上, 你会发现平衡态时他们极可能形成单一颜色的小集团, 女孩子跳皮筋, 男孩子踢足球. 在冶金学上我们管这叫相分离. 相分离不一定形成单一的泾渭分明的边界, 而是还可能出现复杂的、意想不到的微结构^[1]. 其次, 看连续性问题. 在浓度 C 特别大或特别小的时候, 或空间出现结构突变 (在晶粒间界、位错附近, 表面附近) 或有限 (薄膜结构) 的地方, 浓度的空间变化用梯度来表示都可能是不合适的. 再者, 若扩散的物质通过扩散介质的表面溢出 (osmosis), 比如某些元素作为杂质会到达金属表面形成覆盖层 (overlayer 这个性质被用来辅助生长外延薄膜, 此时该杂质元素被称为 surfactant 中文译名为表面为活性剂), 自青春痘里的皮脂溢出 (spillage) 盖住了皮肤, 等等. 上述这些场合下用 Fick 第一、第二定律描述扩散行为都是不恰当的.

为了应付在界面、表面处明显出现的分布不均匀的事实, 人们引入了偏析 (segregation 冶金学领域的学者有将其译成分凝的, 都对 segregation 一词带来额外的限制. 这几乎是中文科技词汇翻译的通病!) 的概念. 在很大程度上, 文献中把扩散和偏析处理成两个不同的物理概念. 我在德国作博士论文期间, 研究的课题为低能离子束同二元固体表面相互作用产生的成分分布轮廓的机理与实验分析技术 (即 depth profiling technique). 低能离子的持续择优

溅射会引起多元体系不同于热平衡态分布的深度成分轮廓. 1995 年当我开始解释我的实验数据的时候, 阅读了大量文献. 我发现把扩散和偏析处理成两个不同的物理概念就要相应地引入两个物质流 (material flux) 来描述原子的运动. 这让我很困惑. 我实在不知将一个原子的迁移事件 (migration event) 划入扩散还是偏析. 这促使我翻遍了当时系里图书馆 (研究生都有钥匙) 的藏书来研究扩散和偏析这两个词的来源. 我喜欢对物理学咬文嚼字的病根可能就是那时落 (lo) 下的.

扩散是对 diffusion 这个词的翻译. 按 Microw-Hill 物理学字典^[2], 作为物理学名词, 扩散指的是 “the spontaneous movement and scattering of particles (atoms and molecules), of liquids gases and solids (气体、液体和固体中粒子自发的运动和散射)”, 而偏析 (segregation) 划归冶金学词条, 其引入是为了强调 “the nonuniform distribution of alloying elements impurities or microphases resulting in localised concentration (合金元素、杂质或微观相区域的非均匀分布)”. 从字面上看, 偏析指的也是原子重新分布过程 (扩散) 的结果, 扩散的结果可以是均匀分布, 也可以不是均匀分布, 偏析更强调了后一种情况. 如果再深究一下词源, 我们发现动词 diffuse 的本义是 “to pour in different directions to mix (往四下里泼撒, 混合的意思). 前一个意思体现在这一句: “... power be widely diffused among many conflicting government and private institutions... (Steven Weinberg) (权力被广泛地分散到许多利益相冲突的政府部门和私立机构里去)” 里, 这里 diffuse 是分散, 撒 (盐、胡椒面) 的意思. 原子轨道标记的 “d” (所谓 d 波超导体) 就是来自这个词的形容词形式 diffusive (将另文介绍). 而 segregation 其拉丁语动词由 se + gregarius 组成. Gregarious 作为英文词是成群的意思, 而 segregation 的本义应是分开, 离群的意思. 这和 segregation 在英文物理文献中的应用语境是一致的. 理解了上述内容, 我就在我的模型中使用了单一的、不同于 Fick 第一定律的物质流, 算是糊弄了一篇学位论文 (还是唯象模型的结果, 很无奈!), 并在其基础上发表了四篇研究论文^[3-6]. 因为摈除了梯度就能驱动再分布的想法, 因此解就不是简单的 $\text{erfc}(x)$ 函数的形式, 而是包含 $e^{-a} \text{erfc}(\sqrt{a})$ 函数这样的形式. 复杂了点, 但是对于描写杂质向金属表面的聚集成层以及皮脂溢出或其逆问题覆盖层向体材料的扩散等过程, 是相当有效的, 同许多不同类型实验

的数据的拟合都符合得很好。

然而, 1997年7月, 布达佩斯技术大学的 J Giber教授到我所在的德国 Kaiserslautern 大学访问。他在读了我的博士论文后, 作了如下评论: “Dr Cao 你这里犯了个错误, 扩散是一个动力学过程, 而偏析是一个热力学概念, 它强调的是平衡态下扩散的结果。在平衡态下扩散过程依然在一个用扩散系数表征的速率下进行着, 扩散与偏析不是一件事, 而是一件事的两个方面。”他是正确的。他的关于元素表面自由焓测量的文章一直是关于如何设计外延膜—表面活性剂体系的指导性文献。

把 segregation 译成偏析或分凝, 很大程度上固化了其物理或材料过程的色彩, 而实际上 segregation 是一个很社会化的词。对南非实施多年的种族隔离政策 (apartheid) 的解释是 the policy of strict racial segregation and political and economic discrimination against nonwhites as practiced in South Africa 其中 segregation 指的是不同特征的人自动或被动聚集成堆的现象 (图 3), 这时中文用偏析或冷凝似乎都缺乏人情味。此外, 水作为大地上最丰富的矿藏, 其在大地中的 segregation 行为承载着更多的文化内涵 (图 4)。



图 3 社会生活中的偏析现象: 胆小的市民们自动躲到车厢的一端, 剩下三个骗子留在原地。图片截自电影《疯狂的石头》

此文的大部分内容为我博士学位论文的后记部分 (postscript)。关于择优溅射引起的扩散偏析问题的处理, 详细内容包括概念的辨析、模型建立、解微分方程、设计实验和数据分析, 都体现在我的 JPCM (2001) 论文中^[3]。其结论是表面分析常用的溅射轮廓剖析方法是一个条件不足的逆问题, 只在某些特殊条件下才可以获得近似可靠的结果。虽然至今我已经在像 PRL, APL, Science 等国际杂志上发表了 50 余篇研究论文, 但我认为我做得最系统的、也是



图 4 油画: 大地与水的结合 (鲁本斯, 1618)。水在大地中的 segregation 的形象扎根于人类早期对生命起源的思考

最具学术价值的仍是那一篇, 虽然很少有人注意到它。

谨以此文祭奠我虚掷年华的十年研究生岁月。

后记 2007年11月25日此文撰写时, 媒体报道陆克文 (Kevin Rudd) 在大选中获胜, 不久将出任澳大利亚总理。这是第一个能讲一口流利普通话的西方领袖。笔者以为这至少对中澳关系, 如果不是对整个的中国—西方关系, 具有特殊的意味。此可作为语言之威力 (power of language) 的研究案例, 庶几可以成为语言以其独特方式影响文化、科技、政治之论调的佐证。让我们拭目以待。

参考文献

- [1] Wang C P, Liu X J, Ohnuma I et al. Science 2002, 297, 990
- [2] Lapedes D N. McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms 1978
- [3] Cao Z X. J Phys : Cond Mater, 2001, 13, 7923
- [4] Cao Z X, Oechsner H. Nucl Instrum. and Meth. B, 2000, 170, 53
- [5] Cao Z X, Oechsner H. Nucl Instrum. and Meth. B, 2000, 168, 192
- [6] Cao Z X. Surf Sci, 2000, 452, 220