

墙的力程加长有利于一级浸润相变的反例

丁鄂江

北京师范大学低能核物理研究所,北京,100875

1989年6月11日收到

迄今讨论的浸润相变模型中,墙的力程加长总是有利于一级相变而不利于二级相变。本文提出了一个可以解析地讨论的反例。

PACC: 6810;6470

自从1980年 Moldover 和 Cahn 实验证实了浸润相变的存在^[1]之后,关于浸润相变的理论已有了显著的进展^[2]。这种相变可以简要地描述如下。假定一个流体系统处于 A 和 B 两相(例如液相和气相)共存状态,使这系统与一固体墙相接触,如果 B 相充满了远离墙的区域,而墙的存在却有利于 A 相,那么墙的附近就会有某种厚度的 A 相附着层。我们称 A 层具有宏观厚度的状态为完全浸润状态,而 A 层只有微观厚度的状态为部分浸润状态。当温度沿 A-B 共存线改变以至达到某一临界值 T_w 时,系统从部分浸润状态转变成完全浸润状态,就称为浸润相变。

浸润相变可以用 van der Waals 理论来研究。在近代 van der Waals 理论^[3]中,以短程强排斥力相互作用的分子(刚球分子)气体为参考系统,而以长程弱吸引力相互作用当成扰动项。

考虑单一成份的流体与一固体墙所构成的系统。为简化模型,假定墙是置于 $x = 0$ 的平面,流体位于 $x > 0$ 一侧,系统在 y 及 z 方向均匀,那么单位表面的自由能可以写成^[2]

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

其中 μ 和 p 分别是流体的化学势和压强, $\rho(x)$ 是密度函数, $f_h(\rho(x))$ 是刚球系统的自由能密度, $\chi(|x - x'|)$ 和 $\Phi(x)$ 分别是流体分子间的相互吸引势和墙对流体分子的作用势。系统的平衡态被 σ_s 的最小值所决定。由

$$\frac{\delta \sigma_s}{\delta \rho(x)} = 0$$

给出

$$\mu_h(\rho(x)) - \mu + \Phi(x) + \int_0^{\infty} dx' \chi(|x - x'|) \rho(x') = 0. \quad (2)$$

其中 $\mu_h = [\partial f_h / \partial \rho]_T$ 是刚球系统的化学势。因为 μ_h 通常是 ρ 的非线性函数，因此求解积分方程(2)是十分困难的。

为了简化方程(2)，Sullivan 选择^[4,5]

$$\chi(|x|) = -\frac{\alpha}{2} e^{-|x|} \quad (3)$$

和

$$\Phi(x) = -\varepsilon e^{-x} \quad (4)$$

之后，把问题转化为二阶常微分方程。这就是 Sullivan 模型。但是，讨论结果表明，Sullivan 模型只有二级相变而无一级相变，而实际系统却显示一级相变和二级相变两种可能性。因此，人们试图改进 Sullivan 模型。

在单一成分的流体系统中，已经提出了三种推广的 Sullivan 模型。这三种推广方式都保留了(3)式而改变了(4)式。由 Tarazona 和 Evans 提出^[6]

$$\Phi(x) = -\varepsilon e^{-\beta x}, \quad (5)$$

并就此模型进行了数值计算。后来又有不少解析的和数值的工作^[7-9]。 $\beta = 1$ 时(5)式显然回到(4)式。 β 减小意味着墙的力程加长。由 Hauge 和 Schick 提出的另一种推广是^[10]

$$\Phi(x) = -\varepsilon e^{-x} - \varepsilon_\beta e^{-\beta x} \quad \beta \ll 1, \quad (6)$$

即在(4)式的基础上增添一个较长程的力。此外，Piasecki 和 Hauge 还提出了一种推广^[11,12]

$$\Phi(x) = -\varepsilon e^{-x} - \varepsilon_0 \theta(x_0 - x). \quad (7)$$

其中

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0, \\ 0 & x < 0. \end{cases}$$

对于给定的 ε 和 ε_0 ，较大的 x_0 意味着较长的力程。对所有这些理论模型的讨论都引到一个共同的结果：力程的加长有利于一级浸润相变而不利于二级浸润相变。这个结果已经得到一些实验的支持。但也有实验给出不同的结果^[13]。

“力程的加长有利于一级相变”这一命题究竟是理论的、出发点(1)式的必然结果，还是依赖于(5)、(6)和(7)式的具体选择所造成的呢？下面将讨论的理论模型给出了明确的回答。取

$$\Phi(x) = \begin{cases} -\varepsilon(e^{-x} - e^{-x_0}) & x < x_0, \\ 0 & x > x_0. \end{cases} \quad (8)$$

并记

$$\gamma = 1/x_0. \quad (9)$$

显然较小的 γ 对应着较大的 x_0 ，即意味着较长的力程。

将(3)式代入积分方程(2)并对 x 微分，可以得到

$$\frac{d\mu_h}{dx} + \Phi'(x) + \frac{\alpha}{2} \int_0^\infty dx' e^{-|x-x'|} \rho(x') [\theta(x-x') - \theta(x'-x)] = 0. \quad (10)$$

其中 $\Phi'(x) = d\Phi/dx$ 。将上式再次对 x 微分并利用(2)式，可以得到

$$\frac{d^2 \mu_h}{dx^2} = \mu_h - \mu - \alpha\rho + \Phi - \Phi'' \quad (11)$$

根据(8)式, 可将上面的方程写成

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \mu_h}{dx^2} &= \mu_h - \mu - \alpha\rho + \varepsilon e^{-\nu r} & x < 1/\gamma, \\ \frac{d^2 \mu_h}{dx^2} &= \mu_h - \mu - \alpha\rho & x > 1/\gamma. \end{aligned} \quad (12)$$

由于(2), (10)式等号左边积分项是 x 的连续函数, 因此在 $x = 1/\gamma$ 的两侧应当有

$$\mu_h\left(x = \frac{1}{\gamma} + 0\right) = \mu_h\left(x = \frac{1}{\gamma} - 0\right), \quad (13)$$

$$\frac{d\mu_h\left(x = \frac{1}{\gamma} + 0\right)}{dx} - \frac{d\mu_h\left(x = \frac{1}{\gamma} - 0\right)}{dx} = \varepsilon e^{-\nu r}. \quad (14)$$

求解二阶微分方程(12)还需要两个边界条件. 假定远离墙的地方是气相, 则有

$$\rho(x \rightarrow \infty) = \rho_g. \quad (15)$$

其中 ρ_g 是气相的密度. 另一个边界条件称为墙条件, 可以在(10)式中取 $x = 0$ 并利用(2)式得到

$$\frac{d\mu_h(x=0)}{dx} = \mu_h(x=0) - \mu - \varepsilon(2 - e^{-\nu r}). \quad (16)$$

为具体起见, 选择理想晶格气体模型来描述刚球分子参考系, 亦即取

$$\rho(\mu_h) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \frac{\mu_h}{2k_B T} \right). \quad (17)$$

上述浸润相变问题在数学上等价于一个经典粒子在变化的外场中的运动. 用

$$\xi = \frac{\mu_h}{k_B T}, \quad t = x \quad (18)$$

分别表示经典粒子坐标的相应的时间, 并且记

$$E = \frac{\varepsilon}{k_B T}, \quad A = \frac{\alpha}{k_B T}, \quad M = \frac{\mu + \alpha/2}{k_B T}. \quad (19)$$

就可以把(12)式改写成

$$\begin{aligned} \ddot{\xi} &= \xi - \frac{A}{2} \tanh \frac{\xi}{2} + E e^{-\nu t} - M & t < \frac{1}{\gamma}, \\ \ddot{\xi} &= \xi - \frac{A}{2} \tanh \frac{\xi}{2} - M & t > \frac{1}{\gamma}. \end{aligned} \quad (20)$$

而连接条件(13), (14)式可以写成

$$\xi\left(\frac{1}{\gamma} + 0\right) = \xi\left(\frac{1}{\gamma} - 0\right), \quad (21)$$

$$\dot{\xi}\left(\frac{1}{\gamma} + 0\right) - \dot{\xi}\left(\frac{1}{\gamma} - 0\right) = E e^{-\nu r}. \quad (22)$$

墙条件(16)式写成

$$\dot{\xi}(0) = \xi(0) - M + \frac{A}{2} - E(2 - e^{-\nu r}). \quad (23)$$

注意运动方程(20)可以写成

$$\ddot{\xi} = \begin{cases} -d\tilde{V}/d\xi & t < 1/\gamma, \\ -dV/d\xi & t > 1/\gamma. \end{cases} \quad (24)$$

其中势场在 $t < 1/\gamma$ 和 $t > 1/\gamma$ 分别为保守场

$$\tilde{V}(\xi) = A \ln(e^{\xi/2} + e^{-\xi/2}) - \frac{1}{2}(\xi - M + Ee^{-\nu r})^2 + C' \quad t < 1/\gamma, \quad (25)$$

$$V(\xi) = A \ln(e^{\xi/2} + e^{-\xi/2}) - \frac{1}{2}(\xi - M)^2 + C'' \quad t > 1/\gamma. \quad (26)$$

其中 C' 和 C'' 都是常数, 它们的值应当保证 \tilde{V} 和 V 的最大值为零. 本文仅限于讨论 $M=0$ 的情况. 当 $A > 4$ 时 $V(\xi)$ 有两个极大值, 分别位于 $\xi = \pm\varphi$, 其中 $\varphi > 0$ 并满足

$$\varphi = \frac{A}{2} \tanh \frac{\varphi}{2}. \quad (27)$$

浸润现象的物理图象中流体密度分布的一种状态, 对应着经典粒子运动的一条 ξ - $\dot{\xi}$ 相空间轨迹. 我们把相空间中的点 $(\varphi, 0)$ 称为液态点, $(-\varphi, 0)$ 称为气态点.

考虑一条特定的轨迹: 当 $t=0$ 时位于 $(\xi_0, \dot{\xi}_0)$, 当 $t=1/\gamma-0$ 时到达 $(\varphi, -Ee^{-\nu r})$, 当 $t=1/\gamma+0$ 时跃至液态点 $(\varphi, 0)$, 在此逗留无限长时间之后, 再奔向气态点 $(-\varphi, 0)$. 显然, 在 $t=1/\gamma-0$ 时刻粒子的总机械能是

$$G = \frac{1}{2} E^2 e^{-2\nu r} + \tilde{V}(\varphi). \quad (28)$$

因此出发点 $(\xi_0, \dot{\xi}_0)$ 由下面两式给出:

$$\frac{1}{\gamma} = - \int_{\xi_0}^{\varphi} \frac{d\xi}{\sqrt{2[G - \tilde{V}(\xi)]}}, \quad (29)$$

$$\dot{\xi}_0 = - \sqrt{2[G - \tilde{V}(\xi_0)]}. \quad (30)$$

再考虑这条轨迹附近的另一条轨迹. (24)式的变分给出

$$\delta \ddot{\xi} = - \frac{d^2 \tilde{V}}{d\xi^2} \delta \xi \quad t < 1/\gamma. \quad (31)$$

记

$$K(t) = \frac{\delta \dot{\xi}}{\delta \xi}, \quad (32)$$

$$\lambda = \sqrt{-\frac{d^2 V(\varphi)}{d\xi^2}} = \sqrt{-\frac{d^2 \tilde{V}(\varphi)}{d\xi^2}}, \quad (33)$$

容易证明 $\lambda \leq 1$. 假定 $t=1/\gamma-0$ 时刻有

$$K\left(\frac{1}{\gamma} - 0\right) = \lambda. \quad (34)$$

由(31)式可以反演至 $t = 0$ 时刻, 求得

$$K(0) = K_0, \quad (35)$$

按照文献[9]给出的判据, 我们知道

当 $0 < K_0 \leq 1$ 时, 发生二级浸润相变;

当 $K_0 < 0$ 或 $K_0 > 1$ 时, 发生一级浸润相变; (36)

$K_0 = 1$ 对应着三重临界线.

由于本文的目的仅在于给出“力程加长有利于一级相变”这一命题的反例, 所以只须考虑 $x_0 \gg 1$, 即 $\gamma \ll 1$ 的情况. 从(25), (26)两式容易看出, $\gamma \ll 1$ 时 V 和 \tilde{V} 的差别极小, 我们可以用 $V(\xi)$ 在 $\xi = \varphi$ 附近展开式的各系数表示出 $\tilde{V}(\xi)$. 设

$$V(\xi) = -\frac{1}{2} \lambda^2 (\xi - \varphi)^2 + \frac{1}{3!} V_3 (\xi - \varphi)^3 + \dots \quad (37)$$

相应地, $\tilde{V}(\xi)$ 在 φ' 附近的某点 φ' 有极大值

$$\tilde{V}(\xi) = V_0 - \frac{1}{2} \lambda'^2 (\xi - \varphi')^2 + \frac{1}{3!} V_3' (\xi - \varphi')^3 + \dots. \quad (38)$$

记

$$C = C' - C'' - \frac{1}{2} E^2 e^{-2\gamma} - E e^{-\gamma} \varphi',$$

就有

$$V(\xi) = -C + E e^{-\gamma} (\xi - \varphi') + \tilde{V}(\xi). \quad (39)$$

把 $l = E e^{-\gamma}$ 当作小量, 由(37)(38)和(39)式可以求得

$$\varphi' = \varphi - \frac{E}{\lambda^2} e^{-\gamma} + O(l^2),$$

$$\lambda' = \lambda + \frac{V_3}{2\lambda^3} E e^{-\gamma} + O(l^2), \quad (40)$$

$$V_3' = V_3 + O(l).$$

由(24), (38)两式可把 $t < 1/\gamma$ 时的运动方程写成

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} - \lambda'^2\right)(\xi - \varphi') = -\frac{1}{2} V_3' (\xi - \varphi')^3 + \dots \quad (41)$$

如果只考虑 $\xi = \varphi'$ 附近的解, 则可假定解的形式是

$$\xi(t) = \varphi' + a e^{\lambda' t} + b e^{-\lambda' t} + \xi_1(t). \quad (42)$$

其中 $\xi_1(t)$ 是个修正项, 数量级是 $O(a^2, ab, b^2)$. (42)式的变分给出

$$\delta \xi(t) = e^{\lambda' t} \delta a + e^{-\lambda' t} \delta b, \quad (43)$$

$$\delta \dot{\xi}(t) = \lambda' e^{\lambda' t} \delta a - \lambda' e^{-\lambda' t} \delta b.$$

于是(32)式写成

$$K(t) = \lambda' \frac{1 - \exp[2\lambda'(1/\gamma - t)]\eta}{1 + \exp[2\lambda'(1/\gamma - t)]\eta} \quad (44)$$

其中 $\eta = e^{-2\lambda'/\gamma} \delta b / \delta a$. 由此可得

$$K\left(\frac{1}{\gamma}\right) = \lambda' \frac{1-\eta}{1+\eta}, \quad K(0) = \lambda' \frac{1-\eta e^{2\lambda'/\gamma}}{1+\eta e^{2\lambda'/\gamma}}. \quad (45)$$

由(34)式知

$$\lambda' \frac{1-\eta}{1+\eta} = \lambda.$$

用到(40)式, 上式给出

$$\eta = \frac{V_3 E e^{-\nu\tau}}{4\lambda' + V_3 E e^{-\nu\tau}} \simeq \frac{V_3 E}{4\lambda'} e^{-\nu\tau}. \quad (46)$$

最后一步近似在 $\gamma \ll 1$ 时有效. 对于给定的理想晶格气体模型, (26)式给出 $V_3 < 0$. 对于吸引的墙, $E > 0$, 因此 $\eta < 0$. 同时注意在 $\gamma \ll 1$ 时 η 的绝对值是很小的.

现在可以用判据(36)式来决定浸润相变的级. (44)式的分母等于零的条件是

$$e^{-2\lambda'z} = \frac{4\lambda'}{-V_3 E} e^{(1-2\lambda')\nu\tau}. \quad (47)$$

当 $\lambda' < 1/2$ 时, $1-2\lambda' > 0$, 在 $\gamma \ll 1$ 时上式给出 $z < 0$, 即 $K(z)$ 的值在 $0 < z < 1/\gamma$ 一段是连续单调下降的. 但是, 当 $\lambda' > 1/2$ 时, 只要 γ 充分小, 我们在 $0 < z < 1/\gamma$ 范围内总可以找到一个 $z = z_0$, 使 $K(z)$ 的分母为零, 而当 $z < z_0$ 时, $K(z) < 0$. 注意 $\gamma \rightarrow 0$ 时, $\lambda = \lambda'$. 因此, 当 $\gamma \ll 1$ 时, $\lambda > 1/2$ 总是给出一级相变. 很明显, $\gamma = 0$ 时 Sullivan 情况, 系统呈现二级相变. 因此, $\gamma = 0$ 在 $1/2 < \lambda < 1$ 这一段是三重临界线.

在 $\lambda < 1/2$ 时, 三重临界线的走向如何呢? 方程 $K(0) = 1$ 给出

$$\lambda' \frac{1 - e^{2\lambda'/\gamma} \eta}{1 + e^{2\lambda'/\gamma} \eta} = 1. \quad (48)$$

在 $\lambda = 1/2, \gamma = 0$ 的附近, $\lambda' = 1/2$, 因此上式要求

$$e^{2\lambda'/\gamma} \eta = -\frac{1}{3}.$$

用到(46)式, 可以把上式进一步写成

$$\frac{\gamma}{\lambda - \frac{1}{2}} = \frac{2}{-\ln |12V_3 E|}. \quad (49)$$

当 $\lambda = 1/2, \gamma = 0$ 时, 不难从(26)式求得

$$V_3 = -0.4415, \quad \varphi = 1.3512, \quad A = 4.5909.$$

这时, $\xi(0) = \varphi, \dot{\xi}(0) = 0$, 因此(23)式给出

$$E = \frac{\varphi}{2} + \frac{A}{4} = 1.8233,$$

所以

$$\frac{\gamma}{\lambda - \frac{1}{2}} \approx -0.8818. \quad (50)$$

它确定三重临界线在 γ - λ 空间中的走向。图 1 是 γ - λ 参数空间的示意图, 其中 $\theta = 41.4^\circ$, 折线 $A-B-C$ 即为三重临界线。显然, γ 的减小, 即力程的加长, 在这里有利于二级相变而不利于一级相变。

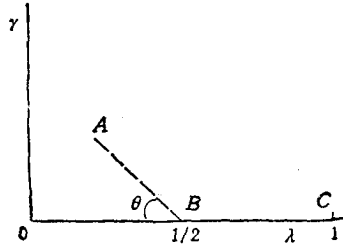


图 1

这个模型表明, 在 van der Waals 理论框架中, 即以(1)式为出发点, 并非必然得到“力程加长有利于一级相变”的结论。以往得出的这一结果, 只是就有限几种形式的势模型所得到的经验。究竟什么样的力有利于一级相变, 什么样的力有利于二级相变, 这是在理论上和实验上都有待解决的问题。

国家教育委员会博士点基金资助的课题。

本工作得到中国科学院理论物理研究所的开放题目资助。

黄祖洽教授曾与本文作者进行过深入的讨论, 作者表示感谢。

- [1] M. R. Moldover and J. W. Cahn, *Science*, **207** (1980), 1073.
- [2] S. Dietrich, Wetting Phenomena, in “Phase Transitions and Critical Phenomena”, Vol. 12, C. Domb and J. Lebowitz eds., Academic Press, London, (1988).
- [3] P. C. Hemmer and J. L. Lebowitz, in “Phase Transitions and Critical Phenomena”, Vol. 5B, C. Domb and M. S. Green eds., Academic Press, London, (1976).
- [4] D. E. Sullivan, *Phys. Rev.*, **A25** (1982), 1669.
- [5] D. E. Sullivan, *Phys. Rev.*, **B20** (1979), 3991.
- [6] P. Tarazona and R. Evans, *Mol. Phys.*, **48** (1983), 799.
- [7] T. Aukrust and E. H. Hauge, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 1814.
- [8] T. Aukrust and E. H. Hauge, *Physica*, **A141** (1987), 427.
- [9] E. J. Ding and E. H. Hauge, *Physica*, **A143** (1987), 54.
- [10] E. H. Hauge and M. Schick, *Phys. Rev.*, **B27** (1983), 4288.
- [11] J. Piasecki and E. H. Hauge, *Physica*, **A143** (1987), 87.
- [12] T. Aukrust, Dr. ingather thesis, (1987), Inst. Theor. Phys., NTH-Trondheim, Norway.
- [13] A. D. Migone, J. Krim, J. G. Dash and J. Suzanne, *Phys. Rev.*, **B31** (1985), 7643.

**A COUNTER-EXAMPLE TO THE PROPOSITION OF MAKING
LONGER THE RANGE OF WALL POTENTIAL IN FAVOR
OF FIRST-ORDER WETTING TRANSITION**

DING E-JIANG

Institute of Low-Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing, 100875

(Received 11 June 1989)

ABSTRACT

The discussion on the theoretical models for the wetting transition up to now shows that making the range of wall potential longer tends to favor first-order wetting transition. To this proposition, however, a counter-example treated analytically is presented in the present paper.

PACC: 6810; 6470