

混合流体浸润相变的研究 (I)*

二元系统的两相共存态

宋 岩 丁鄂江 黄祖洽

北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875

1990 年 11 月 2 日收到

本文对二元 Sullivan 系统两相共存时的浸润相变性质进行解析研究。结果表明, 系统相变的性质十分敏感地依赖于模型的参数。本文所用的方法可以方便地用于二元 Sullivan 系统多相共存的情况。

PACC: 6810; 6470

一、引 言

自 1980 年 Moldover 和 Cahn 实验证实浸润相变存在^[1]以来, 浸润相变成为一个活跃的研究课题。假设几相流体共处于有固体墙的空间, 如果某一相在靠近墙处有宏观厚度, 就说该相完全浸润墙; 如果只有微观厚度, 就说该相部分浸润墙。在系统多相共存的前提下改变温度, 就可能发生部分浸润和完全浸润之间的互相转化, 这就是浸润相变^[2]。

在工农业生产和日常生活中, 浸润相变的研究有着重大意义。如石油开采、化工产品生产和日用消费品的设计等等, 都可以从浸润相变的研究中得到启发^[3]。但目前的理论工作还不很全面, 人们只对一元系统的浸润相变进行了较为详细地讨论, 对更接近实际情况的多元系统, 除有过一些数值计算^[4]外, 研究工作还不多^[5]。本文及后续文章将致力于这方面的讨论, 从 Sullivan 模型出发, 力图用解析的方法, 对多元系统的浸润相变性质进行较全面地研究。本文对二元系统所用的方法, 不难推广到更多成份混合系统浸润相变的研究中去。

二、二元系统的 Sullivan 模型

假定固体墙是置于 $x = 0$ 的平面, 二元流体处在 $x > 0$ 的半空间, 系统在 y, z 方向均匀。如果两种流体的化学势分别是 μ_1 和 μ_2 , 密度分别是 $\rho_1(x)$ 和 $\rho_2(x)$, van der Waals 理论给出系统的表面自由能为^[2]

* 国家自然科学基金与国家教育委员会博士点基金资助的课题。

$$\sigma(\{\rho_i(x)\}) = \int_0^\infty dx \{f_h(\{\rho_i(x)\}) - [\mu_i - \Phi_i(x)]\rho_i(x) + p\} \\ + \frac{1}{2} \int_0^\infty dx \int_0^\infty dx' \rho_i(x) \mathcal{H}_{ij}(|x - x'|) \rho_j(x'), \quad (1)$$

其中 x 是分子到墙的距离; f_h 是刚球系统自由能密度; $\Phi_i(x)$ 是墙对第 i 种分子的作用势; p 是系统平衡压强; $\mathcal{H}_{ij}(x - x')$ 是对 y, z 两方向积分后第 i 种与第 j 种分子间的作用势, 式中脚标 i 和 j 取 1, 2 两个值, 本文始终作这样的规定; $\{\rho_i(x)\}$ 代表集合 $\rho_1(x), \rho_2(x)$. 本文采用求和约定, 即对重复出现的脚标求和. 类似于一元系统的 Sullivan 模型^[4]取

$$\mathcal{H}_{ij}(x) = -\frac{1}{2} \alpha_{ij} e^{-|x|} \quad \alpha_{ij} \geq 0, \alpha_{12} = \alpha_{21} \quad (2)$$

和

$$\Phi_i(x) = -\varepsilon_i e^{-x}. \quad (3)$$

注意 $\mathcal{H}_{ij}$ 和 Φ_i 有相同的作用力程, 这使解析工作便于进行. 系统的平衡态由 $\frac{\delta \sigma}{\delta \rho_i} = 0$ 给出,

$$\mu_i = \mu_{hi}(x) + \Phi_i(x) + \int_0^\infty dx' \mathcal{H}_{ij}(x - x') \rho_j(x'), \quad (4)$$

其中 $\mu_{hi}(x) = \frac{\partial f_h}{\partial \rho_i}$ 是刚球系统的化学势. 将 (2), (3) 式代入 (4) 式中并对 x 求导数两次, 消去积分项, 可得

$$\frac{d^2 \mu_{hi}(x)}{dx^2} = \mu_{hi}(x) - \mu_i - \alpha_{ij} \frac{\partial p_h}{\partial \mu_{hi}}, \quad (5)$$

其中 p_h 是刚球系统的压强. 这里用到 $\rho_i(x) = \frac{\partial p_h}{\partial \mu_{hi}}$.

作以下变换:

$$t = x, \quad \xi_i = \frac{\mu_{hi}}{k_B T}, \quad A_{ij} = \frac{\alpha_{ij}}{k_B T}, \quad M_i = \frac{\mu_i}{k_B T}, \quad r_h = \frac{p_h}{k_B T}, \quad E_i = \frac{\varepsilon_i}{k_B T},$$

其中 k_B 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度, (5) 式可写成

$$\frac{d^2 \xi_i}{dt^2} = \xi_i - M_i - A_{ij} \frac{\partial r_h}{\partial \xi_i}. \quad (6)$$

把 t 看成时间, 把 $\{\xi_i\}$ 看成坐标, (6) 式等价于单位质量的经典粒子的运动方程. 由于 $\rho_i(x)$ 是 $\mu_{hi}(x)$ 的单值函数, 所以二元流体系统的密度分布可以用一个经典粒子在二维空间中的运动轨道来描述. 下面出现的“运动”、“轨道”等词汇, 都具有这种等价的含义.

通过适当的变换, 运动方程 (6) 可以化为保守力场中粒子的运动方程^[6]. 事实上, 假定实对称矩阵 A_{ij} 有正本征值 A_1, A_2 , 则存在实正交矩阵 σ_{ij} , 它可将 A_{ij} 对角化

$$\sigma_{ij} A_{ik} \sigma_{lk} = A_i \delta_{il}. \quad (7)$$

令

$$\tau_{ii} = A_i^{-\frac{1}{2}} \delta_{ii}, \quad T_{ij} = \tau_{ik} \sigma_{kj}, \quad m_i = T_{ij} (\xi_j - M_j), \quad (8)$$

(6) 式可化简为新坐标系平面 ($m_1 - m_2$) 中的运动方程

$$\frac{d^2 m_i}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial m_i}, \quad (9)$$

其中势

$$U = r - r - \frac{1}{2} (m_1^2 + m_2^2). \quad (10)$$

这里的积分常数 $r = p/k_B T$ 保证势 $U(m_1, m_2)$ 的最大值为零。

墙的存在提供了初始条件^[6]

$$\frac{dm_i(0)}{dt} = m_i(0) - e_i, \quad (11)$$

其中 $e_i = 2T_{ij}E_j$ 。如果远离墙的空间被某一相流体所充满,那么 $t \rightarrow \infty$ 时粒子应当终止在势 U 的某个极值点上,其相应的流体密度 (ρ_1, ρ_2) 就是该相流体的密度。这要求粒子的总能量为零,

$$\frac{1}{2} (\dot{m}_1^2 + \dot{m}_2^2) + U(m_1, m_2) = 0. \quad (12)$$

在这两个定解条件下,原则上可以求解微分方程组(9)。若(9)式有多个满足定解条件的解,则平衡态对应着自由能^[6]

$$\frac{\sigma}{k_B T} = -(e_1^2 + e_2^2) + \frac{1}{2} [\dot{m}_1^2(0) + \dot{m}_2^2(0)] + \int_{m_1(0)}^{m_1(\infty)} \dot{m}_1 dm_1 + \int_{m_2(0)}^{m_2(\infty)} \dot{m}_2 dm_2 \quad (13)$$

最小的那组解。显然,上式等号右端两积分项可写为沿运动轨迹的线积分

$$\int_0^\infty (\dot{m}_1^2 + \dot{m}_2^2) dt = \int_l \sqrt{-2U(m_1, m_2)} ds.$$

这里 l 是粒子运动轨迹, ds 是轨迹上的线元。在 m_1, m_2 和 $v = \sqrt{\dot{m}_1^2 + \dot{m}_2^2}$ 所张成的三维空间里,自由能的大小可以用某一曲面的面积来表示(差一常数)。图1给出 $U(m_1, m_2)$ 有两个等高峰的例子,其中 S 是曲面 $v = \sqrt{-2U(m_1, m_2)}$, 两个峰 γ 和 λ 分别位于 $(\gamma_0, 0)$ 和 $(\lambda_0, 0)$ 点。由于粒子总能量为零,故出发点及全部运动都必须都在曲面 S 上。对于给定的 e_1, e_2 , 以 m_1-m_2 平面上的 $E(e_1, e_2)$ 为

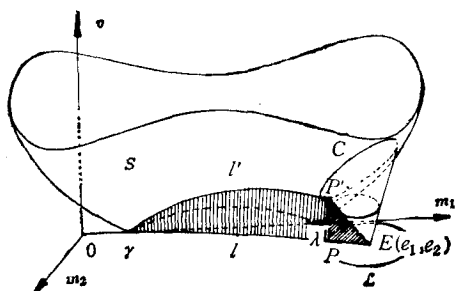


图1 在由 m_1, m_2 和 $v = \sqrt{\dot{m}_1^2 + \dot{m}_2^2}$ 所张成的三维空间里,势 $U(m_1, m_2)$ 存在两个等高峰时,自由能的几何表示

顶点。作一个母线与 v 轴成 45° 角的正圆锥,设它与曲面 S 的交线为 C , C 在 m_1-m_2 平面上的投影为 $\mathcal{L}$, 则运动的出发点就在曲线 C 上,而且初速度必须沿由 $E(e_1, e_2)$ 点出发的射线方向。由于运动的初速度方向和大小都被初始位置完全确定,因此并不是从 C 上任何一点出发的粒子都能到达 γ 峰。假定粒子从 C 上某点 P' 出发,沿 S 面内的某路径 l' 到达 γ 峰,记 P' 在 m_1-m_2 平面内的投影为 $P(m_1(0), m_2(0))$, l' 的投影为 l , 则 l, l' 和 PP' 所包围的柱面面积,就是(13)式等号右边的积分部分,而三角形 $EP P'$ 的面积就是(13)式等号右边的第二项。因此,图1中阴影部分的面积,等于(13)式等号右边后三项之和,它与 $\sigma/k_B T$ 只差一个常数 $-(l_1^2 + l_2^2)$ 。自由能的这一几何表示,是一元 Sullivan 情况的推广^[4]。

为简化 U 的表达式, 本文假设^[6]

$$A_{11} = A_{22} = A, A_{12} = A_{21} = KA = B, M_1 = M_2 = M,$$

于是 (8) 式给出

$$\begin{aligned}\xi_1 &= \sqrt{\frac{A+B}{2}} m_1 - \sqrt{\frac{A-B}{2}} m_2 + M, \\ \xi_2 &= \sqrt{\frac{A+B}{2}} m_1 + \sqrt{\frac{A-B}{2}} m_2 + M.\end{aligned}$$

如果取刚球系统为理想晶格气体, 则

$$\xi_i = \ln \frac{\rho_i}{1 - \rho_i}, \quad \rho = \rho_1 + \rho_2, \quad r_k = -\ln(1 - \rho).$$

因此 (10) 式可以写成

$$U = \ln(1 + e^{\xi_1} + e^{\xi_2}) - r - \frac{1}{2}(m_1^2 + m_2^2). \quad (14)$$

文献 [6] 对这一势作了初步讨论。在

$$\frac{1}{2}(1 - K) < \frac{1}{A} < \frac{1}{8}(1 + K) \quad 0.6 < K < 1$$

的区域内, 势函数可以有双峰。适当选择 M 可使双峰等高。这两峰 γ 和 λ 对应于系统的两相。本文将限于讨论这种情况。更复杂的情况以后讨论。

三、一种展开方法

如果没有固体墙, 处于 γ, λ 两相共存的二元流体将分别以 γ 和 λ 相充满 $x \rightarrow +\infty$ 和 $x \rightarrow -\infty$ 两端, 而在两者之间存在一个自由界面。在动力学的语言中, 自由界面情况就相当于粒子从 λ 峰到 γ 峰的运动。在本文所讨论的情况下, 这一运动是沿 m_1 轴的。把相当于自由界面的轨道称为参考轨道。

在有墙存在时, 界面不再是自由的。但如果墙对界面的作用较弱, 例如 $E(l_1, l_2)$ 点靠近 λ 峰, 则粒子运动轨道的大部分将很靠近参考轨道, 见图 2。若把参考轨道记为

$$m_1(t) = a_0(t); \quad m_2(t) = 0, \quad (15)$$

则与它靠近的轨道可以写成

$$\begin{aligned}m_1(t) &= a_0(t) + a_1(t)h(t) + a_2(t)h^2(t) + \cdots, \\ m_2(t) &= h(t),\end{aligned}$$

其中 $h(t)$ 始终是小量。这种展开方法在初始一段时间内失效。因此, 在 m_1 轴上 λ 峰左侧靠近 λ 处取定一点 $Q(M_0, 0)$, 粒子经过 $m_1 = M_0$ 的时刻记为 t_0 , 又记 $h_0 = h(t_0)$, 则上述展开可以在 $t \geq t_0$ 时有效。对于给定的 M_0 , 不同的 h_0 对应着不同的轨道 l , 但 t_0 是由 $t < t_0$ 这段的运动决定的。令

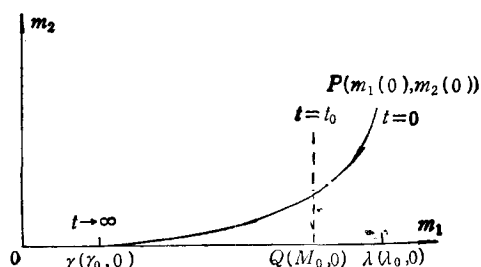


图2 参考轨道指粒子从 λ 峰出发, 沿 m_1 轴到达 γ 峰的运动, 而由 λ 峰附近的 P 点出发到达 γ 峰的运动才是我们要研究的运动

$$\dot{m}_2(t) = b_1(t)h(t) + b_2(t)h^2(t) + \dots, \quad (16)$$

并且把势 U 在参考轨道附近展开

$$U(m_1, m_2) = U_0 + a_1(t)U_{10}h(t) + \left[a_2(t)U_{10} + \frac{1}{2} a_1^2(t)U_{20} + \frac{1}{2} U_{02} \right] h^2(t) + \dots,$$

这里 U_0 和 U_{ij} 分别代表

$$U_0(a_0) = U(a_0, 0); \quad U_{ij}(a_0) = \frac{\partial^{i+j} U(m_1, m_2)}{\partial^i m_1 \partial^j m_2} \bigg|_{\substack{m_1=a_0 \\ m_2=0}}.$$

在写出 U 的展开式时用到 $U_{01} = U_{11} = 0$. 将以上各展开式代入 (9) (取 $i = 2$) 和 (12) 式, 按 $h(t)$ 的各幂次可以得到以下方程组:

$$\frac{1}{2} \dot{a}_1^2 + U_0 = 0; \quad (17)$$

$$\dot{a}_0(\dot{a}_1 + a_1 b_1) + a_1 U_{10} = 0; \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\dot{a}_1 + a_1 b_1)^2 + \dot{a}_0(\dot{a}_2 + a_1 b_2 + 2a_2 b_1) \\ + \frac{1}{2} b_1^2 + a_2 U_{10} + \frac{1}{2} a_1^2 U_{20} + \frac{1}{2} U_{02} = 0; \end{aligned} \quad (19)$$

$$\dot{b}_1 + b_1^2 + U_{02} = 0; \quad (20)$$

$$\dot{b}_2 + 3b_1 b_2 + a_1 U_{12} + \frac{1}{2} U_{03} = 0, \quad (21)$$

等等. (9) 式 $i = 1$ 的方程可以从 $i = 2$ 的方程和 (12) 式推出, 故不是独立的方程.

$m_1(t)$ 的支配项 $a_0(t)$ 由 (17) 式决定,

$$t = t_0 - \int_{a_0(t_0)}^{a_0(t)} \frac{dx}{\sqrt{-2U_0(x)}}. \quad (22)$$

它就是参考轨道 (15) 式本身. $a_0(t)$ 的行为大致如图 3 所示, 它是单调下降的函数, $a_0(t \rightarrow \infty) = r_0$.

$\dot{m}_2(t)$ 的支配项是 $b_1 h$, 而 $b_1(t)$ 由 (20) 式决定, 其中

$$U_{02} = \frac{A-B}{2} \left[1 + \frac{1}{2} \exp \left(-\sqrt{\frac{A+B}{2}} a_0 - M \right) \right]^{-1} - 1. \quad (23)$$

其行为如图 4 所示. 在本文中, $(1-K)/2 < 1/A$, 故 $U_{02} < 0$. 由于 $a_0(t)$ 单调下降, 故 U_{02} 随 t 单调下降, 或者说绝对值单调上升. (20) 式即

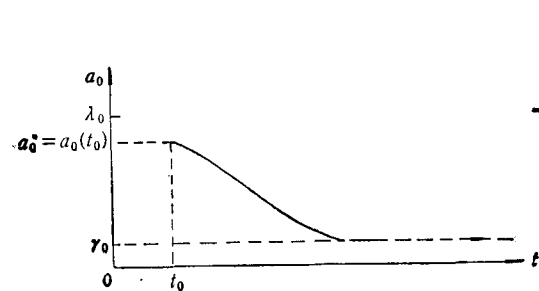


图 3 a_0 随时间 t 变化行为示意图

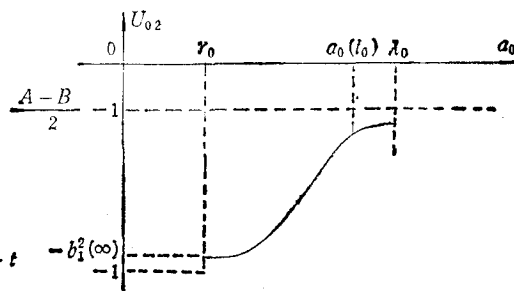


图 4 U_{02} 随 a_0 的变化示意图

$$\dot{b}_1 = |U_{02}(a_0)| - b_1^2. \quad (24)$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时, $\dot{b}_1 \rightarrow 0$, 故 $b_1^2(\infty) = |U_{02}(r_0)|$. 注意到 t 大时, $m_2(t)$ 与 $\dot{m}_2(t)$ 符号相反, 否则 $m_2(t)$ 发散, 故 $b_1(t) < 0$, 即

$$b_1(\infty) = -\sqrt{|U_{02}(r_0)|}. \quad (25)$$

这说明我们所需要的解是 (20) 式的不稳定解. 这是意料之中的, 因为粒子初始条件的小偏离将使运动在 r 峰附近偏离参考轨道走向无穷远. 所以必须仔细地挑选 $b_1(t_0)$ 的值, 它满足

$$-\sqrt{|U_{02}(r_0)|} < b_1(t_0) < -\sqrt{|U_{02}(a_0(t_0))|}. \quad (26)$$

容易看出, $b_1(t)$ 在 t_0 以后单调下降 (见图 5).

为讨论 $m_1(t)$ 的一级修正项, 将 (18) 式写成

$$\dot{a}_1 + a_1 \left(b_1 + \frac{U_{10}}{a_0} \right) = 0.$$

可以证明, $t \rightarrow \infty$ 时, $b_1 + U_{10}/a_0 < 0$. 因此, 为保证 $t \rightarrow \infty$ 时 $a_1 \rightarrow 0$, 只有 $a_1 \equiv 0$. 对 (21) 式做类似的讨论可以知道: $b_2 \equiv 0$. 对 (19) 式的讨论可以确定 $a_2(t) < 0$, $a_2(t)$ 单调上升. 由于本文不用更高阶项, 故不再讨论.

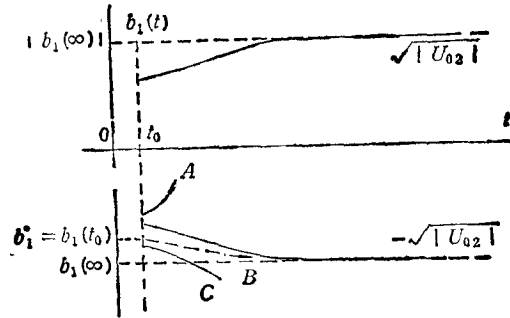


图 5 $b_1(t)$ 的行为示意图 A 表示 $b_1(t_0)$ 过大; B 表示 $b_1(t_0)$ 合适; C 表示 $b_1(t_0)$ 过小

四、浸润相变的级

从上节的讨论, 知道 $t \geq t_0$ 时,

$$\begin{aligned} m_1(t) &= a_0(t) + a_2(t)h^2(t) + O(h^3); \\ \dot{m}_2(t) &= b_1(t)h(t) + O(h^2) \quad (t \geq t_0). \end{aligned} \quad (27)$$

在 $t \leq t_0$ 时, 可以把 $U(m_1, m_2)$ 写成

$$U(m_1, m_2) = -\frac{1}{2} a^2 (m_1 - \lambda_0)^2 - \frac{1}{2} b^2 m_2^2, \quad (28)$$

其中 $a^2 = |U_{20}(\lambda_0)|$, $b^2 = |U_{02}(\lambda_0)|$. 设运动方程 (9) 在 $t \leq t_0$ 时的解是

$$\begin{aligned} m_1(t) &= \lambda_0 + C_1 e^{at} + C_2 e^{-at}; \\ m_2(t) &= C_3 e^{bt} + C_4 e^{-bt} \quad (t \leq t_0), \end{aligned} \quad (29)$$

其中 C_1, C_2, C_3 和 C_4 是待定系数, 在 $t = t_0$ 处, (27) 式应当与 (29) 式光滑地连接, 即

$$m_i(t_0 - 0) = m_i(t_0 + 0), \quad \dot{m}_i(t_0 - 0) = \dot{m}_i(t_0 + 0). \quad (30)$$

由此得到 (只保留到支配项)

$$\begin{aligned} C_1 &= A_1 e^{-at_0} = (a_0^* - \lambda_0) e^{-at_0}; \quad C_2 = A_2 e^{at_0} = -p h_0^2 e^{at_0}; \\ C_3 &= A_3 e^{-bt_0} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{b_1^*}{b} \right) h_0 e^{-bt_0}; \quad C_4 = A_4 e^{bt_0} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{b_1^*}{b} \right) h_0 e^{bt_0}, \end{aligned} \quad (31)$$

其中

$$p = \frac{b^2 - b_i^{*2}}{4a^2(a_0^* - \lambda_0)} > 0. \quad (32)$$

以上诸式中, a_i^* , a_i^* , b_i^* 和 h_0 分别是 a_i , a_i , b_i 和 h 在 t_0 时刻的值. 把 (29) 式代入初始条件 (11) 式并利用 (31) 式, 可以得到

$$(1+a)pe^{a_0h_0^2} - (\lambda_0 - e_1) - (1-a)(a_0^* - \lambda_0)e^{-a_0} = 0, \quad (33)$$

$$(1+b)(b - b_i^*)e^{b_0h_0} - 2bl_2 + (1-b)(b + b_i^*)e^{-b_0h_0} = 0. \quad (34)$$

这两式对于讨论浸润相变的级很重要, 它们确定了 h_0 作为 t_0 的函数.

假定 $e_2 > 0$ (对 $e_2 < 0$ 的情况, 可以作类似的讨论), 对于给定的 e_2 , 有 $h_0 \geq 0$, 把 h_0 当成小量, 由 (34) 式求得

$$e^{b_0h_0} = \frac{2be_2}{(1+b)(b - b_i^*)h_0} + \frac{(-1+b)(b_i^* + b)}{2be_2} h_0 + O(h_0^2). \quad (35)$$

于是 (33) 式给出

$$e_1 - \lambda_0 = -Kh_0^{2-\frac{a}{b}} + O(h_0^{\frac{a}{b}}, h_0^{4-\frac{a}{b}}), \quad (36)$$

其中

$$K = (1+a)p \left[\frac{2be_2}{(1+b)(b - b_i^*)} \right]^{\frac{a}{b}} > 0,$$

而且 $h_0^{\frac{a}{b}}$ 和 $h_0^{4-\frac{a}{b}}$ 项的系数都是负的. 若 $2b \geq a$ (包括 $b > a$, 这时 $e_1 - \lambda_0$ 的支配项是 $h_0^{\frac{a}{b}}$), 则当 $h_0 \rightarrow 0$ 时 $e_1 - \lambda_0 \rightarrow 0$, 如图 6 所示. 随 e_1 的减少, h_0 连续地改变, 因此浸润相变是二级的. 若 $2b < a$, 则当 $h_0 \rightarrow 0$ 时, (36) 式等号右边的第一项给出 $e_1 - \lambda_0 \rightarrow -\infty$, 而修正项给出 h_0 稍大时的行为, 如图 7 所示. 随 e_1 的减少, h_0 必然在某

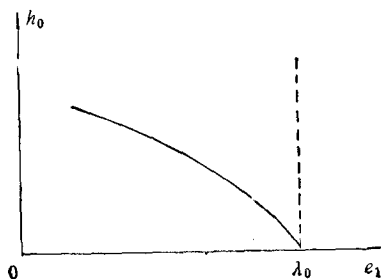


图 6 连续相变时, h_0 随 e_1 连续变化

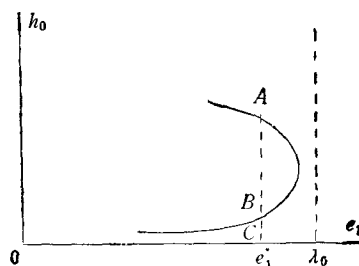


图 7 一级相变时, h_0 与 e_1 的关系示意图 e_1^* 表示发生相变时 e_1 的大小, 此时 h_0 有三个值: A , C 相应于自由能极小值; B 相应于自由能极大值; 而 A 处对应系统的部分浸润情况; C 处对应完全浸润情况

处发生跃变, 因此浸润相变是一级的. 显然, 二级浸润相变发生在 $l_1 = \lambda_0$ 的地方, 而一级浸润相变发生在 $e_1 < \lambda_0$ 的地方, 其确切位置在下节讨论.

五、一级相变位置的确定

当发生一级浸润相变时,对应于同一 (l_1, l_2) , 有三个不同的 h_0 值, 它们对应于三条不同的轨道, 其中两条对应着自由能的极小值(见图 8), 一条对应着极大值。这两条对应着极小值的轨道, 一条是直接走向 γ 峰的, 记为 l_1 ; 另一条先经过 λ 峰, 停留一段时间后再走向 γ 峰, 记为 l_2 。显然, l_1 对应着部分浸润, 而 l_2 对应着完全浸润。沿 l_1 和 l_2 两轨道计算的自由能相等, 就得到发生一级浸润相变的条件。

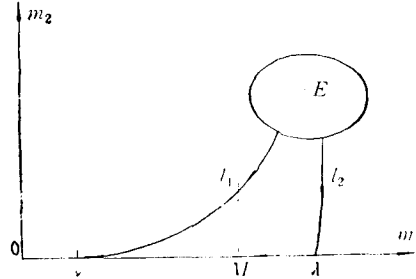


图 8 l_1 代表部分浸润, $h_0 > 0$, 相应于图 7 中 A 点;
 l_2 代表完全浸润, $h_0 = 0$, 相应于图 7 中 C 点

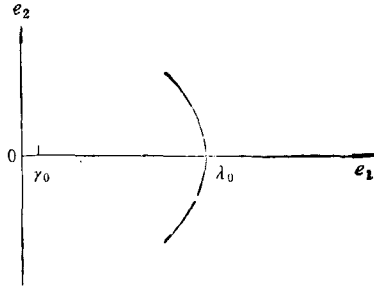


图 9 实线为一级相变发生的位置, 当 (e_1, e_2) 位于实线右侧时, 系统为完全浸润; 当 (e_1, e_2) 位于左侧时, 为部分浸润

对于 l_1 , 分两段计算自由能的积分部分。当 $t \leq t_0$ 时, 用 (29) 式计算得

$$S'_1 = \frac{1}{2} [\dot{m}_1^2(0) + \dot{m}_2^2(0)] + \int_0^{t_0} (\dot{m}_1^2 + \dot{m}_2^2) dt.$$

而当 $t \geq t_0$ 时, 用 (27) 式计算得 $S'_1 = \int_{t_0}^{\infty} (\dot{m}_1^2 + \dot{m}_2^2) dt.$ (37)

由此得到表面自由能

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_1}{k_B T} &= -(e_1^2 + e_2^2) + S'_1 + S''_1 \\ &= S^* - (e_1^2 + e_2^2) + \frac{1}{2} a(a+1)e^{2at_0} p h_0^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} a(1-a)(a^* - \lambda_0)^2 e^{-2at_0} + \frac{1}{8b} (1+b)(b - b_1^*)^2 e^{2bt_0} h_0^2 \\ &\quad - \frac{1}{8b} (1-b)(b + b_1^*)^2 e^{-2bt_0} h_0^2 + \left[G - \frac{1}{2} a p^2 + \frac{1}{2} b_1^* \right] h_0^2, \end{aligned} \quad (38)$$

其中 $S^* = \int_0^{\infty} \dot{a}_0^2 dt$, $G = \frac{1}{h_0^2} \int_{t_0}^{\infty} [2\dot{a}_0(\dot{a}_2 + 2a_2 b_1) + b_1^2] h^2 dt.$

对于轨道 l_2 , 用类似的方法可以求得

$$\frac{\sigma_2}{k_B T} = S^* - (e_1^2 + e_2^2) + \frac{a(\lambda_0 - e_1)^2}{2(1+a)} + \frac{b e_2^2}{2(1+b)}. \quad (39)$$

将 (33), (34) 式代入 (39) 式, 令 $\sigma_1 = \sigma_2$, 化简后可以发现, h_0 的最低次幂为 h_0^2 , 而 $\exp(-t_0)$ 的最低次幂为 $\exp(-2at_0)$, 故

$$h_0^2 \approx \exp(-2at_0). \quad (40)$$

将它代入(33), (34)式得到 $(\lambda_0 - e_1) \approx h_0$, $e_2 \approx h_0^{1-\frac{b}{a}}$,

所以

$$e_2 \approx (\lambda_0 - e_1)^{1-\frac{b}{a}}. \quad (41)$$

发生一级相变时, $a > 2b$, 故 $1 - b/a > 0$, 由此可知, 发生相变的位置大致如图9所示.

六、讨 论

本文讨论结果表明, 浸润相变的级很敏感地依赖 b 与 a 的比值, 即势函数在 λ 峰附近两个主轴方向曲率比值. 本文只讨论了 $e_2 > 0$ 的情况, $e_2 < 0$ 的情况并无大的差别, 只是 $h_0 \leq 0$. 值得指出的是, 当 $e_2 = 0$ 时完全回到 Sullivan 模型本身, 故浸润相变总是二级的.

可能提出的一种疑问是, 在第四节中假定 e_2 保持不变而令 e_1 改变, 从而确定相变的级; 是否可以保持 e_1 不变而令 e_2 改变呢? 答案是肯定的, 所得结论也完全相同, 只是讨论的过程稍微复杂些. 其原因是, 从(34)式求解 $e^{b/a}$ 所得两解一正一负, 可以容易地剔除不合要求的负解, 但从(33)式求解 $e^{a/b}$ 所得两解可能同时为正, 因此讨论比较困难.

- [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] 宋岩、丁鄂江, 现代物理知识, **5**(1990), 21.
- [4] D. E. Sullivan, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 3991; *Phys. Rev.*, **A25**(1982), 1669.
- [5] E. H. Hauge, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 3322.
- [6] E. J. Ding and E. H. Hauge, *Physica*, **A155**(1989), 189.

STUDY ON WETTING TRANSITION IN MIXTURE FLUIDS (I)

BINARG SYSTEMS AT TWO PHASE COEXISTENCE

SONG YAN DING E-JIANG HUANG ZU-QIA

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

(Received 2 November 1990)

ABSTRACT

The wetting transition in binary Sullivan systems at two phase coexistence has been studied analytically. The results show that the order of the wetting transition is sensitively dependent on the details of the model. The present method can be used conveniently to study the wetting transition in binary Sullivan systems at multiphase coexistence.

PACC: 6810; 6470