

混合流体浸润相变的研究 (II)*

二元系统的三相共存态

宋 岩

北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875

丁 鄂 江

中国科学院理论物理研究所, 北京 100080 北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875;

黄 祖 洽

北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875

1991年6月8日收到

本文仍从 Sullivan 模型出发, 发展文献[1]中提出的展开方法, 在动力学图象中, 就混合系统中最具有代表性的状态——二元三相系的浸润相变性质, 进行解析研究。所得结论对已有结果作了补充与修正。

PACC: 6810; 6470

一、引 言

在文献[1]中, 对处于两相共存态的二元混合 Sullivan 系统的浸润相变性质进行了解析研究。结果表明: 相变级别只依赖于势在 λ 峰处两主轴方向曲率的相对大小, 即只与流体分子作用有关。由于所讨论的二元二相系中, 处于共存态的两相流体在密度上虽有差异, 但每一相中所含两种成份的相对浓度相同, 未能反映混合系统的全部特征。本文将讨论一个最具有代表性的系统: 二元三相系, 它既能反映混合系统的特征, 又比较简单, 便于讨论, 而且也是研究其他更复杂系统的基础。

本文沿用文献[1]中所用展开方法, 对二元三相系的势函数进行研究, 并将粒子的研究轨道在参考轨道旁进行展开; 给出部分浸润和完全浸润自由能表达式; 讨论了系统相变级别与相界分布; 最后就本文所得结论与文献[2]的结果相对比, 并就三重临界线假设的适用范围, 作了说明。

* 国家自然科学基金和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目。

二、研究轨道的展开

在文献[1]中,对于 Sullivan 模型给出二元流体系统在动力学图象中的势函数

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

其中

$$\xi_1 = \sqrt{\frac{A+B}{2}} m_1 - \sqrt{\frac{A-B}{2}} m_2 + M, \quad \xi_2 = \sqrt{\frac{A+B}{2}} m_1 + \sqrt{\frac{A-B}{2}} m_2 + M$$

分别为两种成分刚球气体的无量纲化学势, m_1, m_2 为它们的线性变换。

由文献[3]知: 势(1)式在参数空间 $(k, 1/A)$ 的区域 V 中有三个峰, 它们分别代表系统的一个可能相。记三个相为 γ, δ 和 β 。调整 M 使三峰等高, 就得到本文要研究的三相共存态, 如图 1 所示, 其中 γ 相密度最小, 其峰值位于 m_1 轴上, 坐标为 $(\gamma_0, 0)$, 另外两相的密度较大, 分别为 δ 和 β , 其峰位于 m_1 轴两侧且相对 m_1 轴对称, 它们的坐标分别为 (β_1, β_2) 和 (δ_1, δ_2) , 且 $\beta_2 = -\delta_2$ 。(由于对称性, β 峰在图 1 中略而未画)。

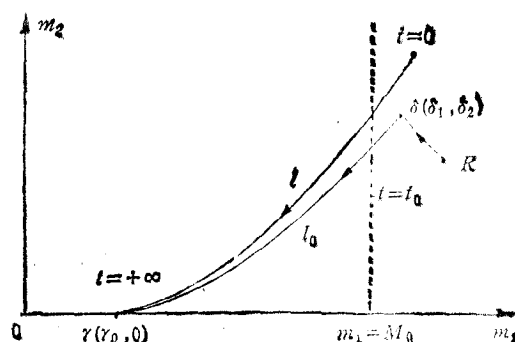


图 1 二元三相系势分布图 l_0 为参考轨道; l 为研究轨道

在动力学图象中,代表系统演化的粒子所满足的运动方程为

$$\frac{d^2 m_i}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial m_i} \quad (i = 1, 2). \quad (2)$$

运动的初始条件为

$$\dot{m}_i(0) = m_i(0) - e_i \quad (i = 1, 2). \quad (3)$$

这里 e_i 为墙对流体分子作用势的一个线性组合。假设远离墙处是 γ 相流体, 则运动的终止条件为

$$\dot{m}_i(\infty) = 0; \quad m_1(\infty) = \gamma_0; \quad m_2(\infty) = 0 \quad (i = 1, 2). \quad (4)$$

系统自由能为

$$\frac{\sigma}{k_B T} = - (e_1^2 + e_2^2) + \frac{1}{2} [\dot{m}_1^2(0) + \dot{m}_2^2(0)] + \int_0^\infty (\dot{m}_1^2 + \dot{m}_2^2) dt. \quad (5)$$

本文主要研究粒子由 δ 峰到 γ 峰的运动, 即墙附近是 δ 相, 远离墙处充满 γ 相流体。图 1 中 l_0 代表粒子由 δ 峰上以无穷小的初速度出发经无穷长时间到达 γ 峰上并停止在那里的运动路径, 此路径叫参考轨道, 在混合流体系统中, 它对应的是没有墙时, 系统处于以自由界面分隔的两相共存态。 l 代表稍稍偏离 l_0 的另一条轨道, 它仍然满足与 l_0 相同的终止条件, 叫研究轨道。如果两条轨道在大部分时间里相距很近, 则可以将这一部分 l 轨道在 l_0 轨道的附近展开

$$\begin{aligned} m_1(t) &= a_0(t) + a_1(t)h(t) + a_2(t)h^2(t) + \dots, \quad m_2(t) = b_0(t) + h(t), \\ \dot{h}(t) &= b_1(t)h(t) + b_2(t)h^2(t) + \dots, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $h(t)$ 被看成小量, $a_0(t)$ 和 $b_0(t)$ 为 i_0 路径分量, $m_1(t)$ 和 $m_2(t)$ 为 l 轨道分量. 由(6)式可得

$$\begin{aligned} \dot{m}_1(t) &= \dot{a}_0(t) + (\dot{a}_1 + a_1 b_1)h + (\dot{a}_2 + a_1 b_2 + 2a_2 b_1)h^2 + \dots, \\ \dot{m}_2(t) &= \dot{b}_0(t) + b_1 h + b_2 h^2 + \dots. \end{aligned} \quad (7)$$

同理可将 $\dot{m}_1$ 和 $\dot{m}_2$ 展开, 这里所有各量都是时间 t 的函数, 为简单计, 略去宗量 t .

记

$$U_0 = U \Big|_{l_0}, \quad U_{ii} = \frac{\partial^{i+i} U}{\partial m_1^i \partial m_2^i} \Big|_{l_0}.$$

利用以上各量, 可以把势(1)式在 l_0 轨道上展开. 将展开式代入运动方程(2)及其第一积分

$$\frac{1}{2} \dot{m}_1^2 + \frac{1}{2} \dot{m}_2^2 + U(m_1, m_2) = 0 \quad (8)$$

中, 按 h 的各幂次排列可以得到以下方程组:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \dot{a}_0^2 + \frac{1}{2} \dot{b}_0^2 + U_0 &= 0, \\ \dot{a}_0(\dot{a}_1 + a_1 b_1) + \dot{b}_0 b_1 + a_1 U_{10} + U_{01} &= 0, \\ \frac{1}{2} (\dot{a}_1 + a_1 b_1)^2 + \dot{a}_0(\dot{a}_2 + 2a_2 b_1 + a_1 b_2) + \frac{1}{2} \dot{b}_1^2 + \dot{b}_0 b_2 + a_2 U_{10} \\ + \frac{1}{2} a_1^2 U_{20} + a_1 U_{11} + \frac{1}{2} U_{02} &= 0, \\ \ddot{a}_0 + U_{10} &= 0, \\ \ddot{a}_1 + 2\dot{a}_1 b_1 + a_1 \dot{b}_1 + a_1 b_1^2 + a_1 U_{20} + U_{11} &= 0, \\ \ddot{a}_2 + 2\dot{a}_1 b_2 + 3a_1 \dot{b}_1 b_2 + a_1 \dot{b}_2 + 4\dot{a}_2 b_1 + 2a_2 \dot{b}_1 + 4a_2 b_1^2 + a_2 U_{20} + \frac{1}{2} a_1^2 U_{30} \\ + a_1 U_{21} + \frac{1}{2} U_{12} &= 0, \\ \ddot{b}_0 + U_{01} &= 0, \\ \dot{b}_1 + b_1^2 + a_1 U_{11} + U_{02} &= 0, \\ \dot{b}_2 + 3b_1 b_2 + a_2 U_{11} + \frac{1}{2} a_1^2 U_{21} + a_1 U_{12} + \frac{1}{2} U_{03} &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

可以证明: 以上 9 式中的中间 3 式可以由其它 6 式推出, 因此只讨论两头的 6 个式子.

但以上展开方法在 δ 峰附近失效, 因为无法保证 $h(t)$ 仍为小量. 但势(1)式可在此区域展开为(只保留到至 δ 峰距离的二次方)

$$U(m_1, m_2) = -\frac{1}{2} a^2 (m_1 - \delta_1)^2 + c^2 (m_1 - \delta_1)(m_2 - \delta_2) - \frac{1}{2} b^2 (m_2 - \delta_2)^2, \quad (10)$$

其中 $a^2 = |U_{20}|_\delta$, $b^2 = |U_{02}|_\delta$, $c^2 = |U_{11}|_\delta$, 各量均取 δ 峰处坐标值. 当讨论 δ 峰时,

$s = +1$.

将(10)式代入运动方程(2), 得其解为

$$\begin{aligned} m_1 &= \beta_1 + C_1 e^{\alpha t} + C_2 e^{-\alpha t} + C_3 e^{\beta t} + C_4 e^{-\beta t}, \\ m_2 &= \beta_2 - \frac{\alpha^2 - a^2}{s c^2} (C_1 e^{\alpha t} + C_2 e^{-\alpha t}) + \frac{a^2 - \beta^2}{s c^2} (C_3 e^{\beta t} + C_4 e^{-\beta t}), \end{aligned}$$

其中 C_1, C_2, C_3 和 C_4 为待定常数, 而

$$\begin{aligned} \alpha^2 &= \frac{1}{2} [a^2 + b^2 + \sqrt{(a^2 - b^2)^2 + 4c^4}], \\ \beta^2 &= \frac{1}{2} [a^2 + b^2 - \sqrt{(a^2 - b^2)^2 + 4c^4}] \end{aligned} \quad (11)$$

为 δ 峰主轴方向曲率, 不难证明: $\beta < \alpha < 1$.

以下变换可将 (m_1, m_2) 坐标变换到 δ 峰的主轴坐标系中:

$$\begin{aligned} g_1 &= \sqrt{1 - \eta} (m_1 - \delta_1) - s \sqrt{\eta} (m_2 - \delta_2), \\ g_2 &= s \sqrt{\eta} (m_1 - \delta_1) + \sqrt{1 - \eta} (m_2 - \delta_2), \end{aligned} \quad (12)$$

其中 $\eta = \frac{\alpha^2 - a^2}{\alpha^2 - \beta^2}$, 易证: $0 < \eta < 1$. 不难看出: 在主轴坐标系 (g_1, g_2) 中, 运动方程成为

$$\ddot{g}_1 = \alpha^2 g_1, \quad \ddot{g}_2 = \beta^2 g_2,$$

其解为

$$g_1(t) = C_1 e^{\alpha t} + C_2 e^{-\alpha t}, \quad g_2(t) = C_3 e^{\beta t} + C_4 e^{-\beta t}. \quad (13)$$

在图 1 中, 如果轨道 l 和 l_0 非常靠近, 就存在直线 $m_1 = M_0$, 使得在 l 与这直线相交之处, 势的展开(10)式与轨道的展开(6)式都有效. 假设粒子通过该位置为 t_0 时刻, 则(13)式应该与 l 轨道在这时刻光滑联接起来,

$$\dot{m}_i(t_0 - 0) = \dot{m}_i(t_0 + 0), \quad m_i(t_0 - 0) = m_i(t_0 + 0) \quad (i = 1, 2). \quad (14)$$

如果能从方程组(9)解出 $t = t_0 + 0$ 时刻的各系数 a, b , 就可确定该时刻的 $\dot{m}_i, m_i$, 从而定出(13)式中待定系数

$$C_1 = \Gamma_1 e^{-\alpha t_0}, \quad C_2 = \Gamma_2 e^{\alpha t_0}, \quad C_3 = \Gamma_3 e^{-\beta t_0}, \quad C_4 = \Gamma_4 e^{\beta t_0},$$

其中常数

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \frac{1}{2} (g_1^0 + g_1^0/\alpha) \\ &= \frac{1}{2} [\sqrt{1 - \eta} (m_1^0 - \delta_1 + \dot{m}_1^0/\alpha) - s \sqrt{\eta} (m_2^0 - \delta_2 + \dot{m}_2^0/\alpha)], \\ \Gamma_2 &= \frac{1}{2} (g_1^0 - g_1^0/\alpha) \\ &= \frac{1}{2} [\sqrt{1 - \eta} (m_1^0 - \delta_1 - \dot{m}_1^0/\alpha) - s \sqrt{\eta} (m_2^0 - \delta_2 - \dot{m}_2^0/\alpha)], \\ \Gamma_3 &= \frac{1}{2} (g_2^0 + g_2^0/\beta) \\ &= \frac{1}{2} [s \sqrt{\eta} (m_1^0 - \delta_1 + \dot{m}_1^0/\beta) + \sqrt{1 - \eta} (m_2^0 - \delta_2 + \dot{m}_2^0/\beta)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Gamma_4 &= \frac{1}{2} (g_1^0 - \dot{g}_1^0/\beta) \\ &= \frac{1}{2} [s\sqrt{\eta} (m_1^0 - \delta_1 - \dot{m}_1^0/\beta) + \sqrt{1-\eta} (m_2^0 - \delta_2 - \dot{m}_2^0/\beta)].\end{aligned}\quad (15)$$

这里各量上标“0”代表取 $t = t_0$ 时刻的值. 应用(6)和(7)式可将各 Γ 系数展开成 $h_0 = h(t_0)$ 的级数,

$$\Gamma_i = \Gamma_{i0} + \Gamma_{i1}h_0 + \Gamma_{i2}h_0^2 + \cdots \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

其中前几项系数为

$$\begin{aligned}\Gamma_{10} &= \frac{1}{2} [\sqrt{1-\eta} (a_0^0 - \delta_1 + \dot{a}_0^0/\alpha) - s\sqrt{\eta} (b_0^0 - \delta_2 + \dot{b}_0^0/\alpha)], \\ \Gamma_{20} &= \frac{1}{2} [\sqrt{1-\eta} (a_0^0 - \delta_1 - \dot{a}_0^0/\alpha) - s\sqrt{\eta} (b_0^0 - \delta_2 - \dot{b}_0^0/\alpha)], \\ \Gamma_{30} &= \frac{1}{2} [s\sqrt{\eta} (a_0^0 - \delta_1 + \dot{a}_0^0/\beta) + \sqrt{1-\eta} (b_0^0 - \delta_2 + \dot{b}_0^0/\beta)], \\ \Gamma_{40} &= \frac{1}{2} [s\sqrt{\eta} (a_0^0 - \delta_1 - \dot{a}_0^0/\beta) + \sqrt{1-\eta} (b_0^0 - \delta_2 - \dot{b}_0^0/\beta)], \\ \Gamma_{11} &= \frac{1}{2} [\sqrt{1-\eta} (a_1^0 + (\dot{a}_1^0 + a_1^0 b_1^0)/\alpha) - s\sqrt{\eta} (1 + b_1^0/\alpha)], \\ \Gamma_{21} &= \frac{1}{2} [\sqrt{1-\eta} (a_1^0 - (\dot{a}_1^0 + a_1^0 b_1^0)/\alpha) - s\sqrt{\eta} (1 - b_1^0/\alpha)], \\ \Gamma_{31} &= \frac{1}{2} [s\sqrt{\eta} (a_1^0 + (\dot{a}_1^0 + a_1^0 b_1^0)/\beta) + \sqrt{1-\eta} (1 + b_1^0/\beta)], \\ \Gamma_{41} &= \frac{1}{2} [s\sqrt{\eta} (a_1^0 - (\dot{a}_1^0 + a_1^0 b_1^0)/\beta) + \sqrt{1-\eta} (1 - b_1^0/\beta)].\end{aligned}\quad (16)$$

因此,(13)式可以写成

$$g_1 = \Gamma_1 e^{\alpha(t-t_0)} + \Gamma_2 e^{-\alpha(t-t_0)}, \quad g_2 = \Gamma_3 e^{\beta(t-t_0)} + \Gamma_4 e^{-\beta(t-t_0)}.\quad (17)$$

参考轨道在 δ 峰附近的表达式与(17)式类似,但是没有 $e^{-\alpha t}, e^{-\beta t}$ 项. 在 $h_0 \rightarrow 0$ 时, 研究轨道应当过渡到参考轨道. 这要求研究轨道的 $\Gamma_{20} = \Gamma_{40} = 0$, 因而, 参考轨道在 $t < t_0$ 段为

$$g_{10} = \Gamma_{10} e^{\alpha(t-t_0)}, \quad g_{20} = \Gamma_{30} e^{\beta(t-t_0)}.\quad (18)$$

如将(17)式代入初始条件(3)式, 经整理可得

$$\dot{g}_1(0) = g_1(0) - H_1, \quad \dot{g}_2(0) = g_2(0) - H_2,\quad (19)$$

其中

$$H_1 = \Gamma_1(1-\alpha)e^{-\alpha t_0} + \Gamma_2(1+\alpha)e^{\alpha t_0}, \quad H_2 = \Gamma_3(1-\beta)e^{-\beta t_0} + \Gamma_4(1+\beta)e^{\beta t_0}.\quad (20)$$

而由(14)和(12)式, 有

$$\begin{aligned}H_1 &= \sqrt{1-\eta} (e_1 - \delta_1) - s\sqrt{\eta} (e_2 - \delta_2), \\ H_2 &= s\sqrt{\eta} (e_1 - \delta_1) + \sqrt{1-\eta} (e_2 - \delta_2).\end{aligned}\quad (21)$$

可见, 由墙的作用所给出的 (e_1, e_2) 可以通过与(12)式相同的变换关系化成 (H_1, H_2) . 使边界条件的表达式(19)比较简单, 可给讨论问题带来某些便利.

三、自由能的比较

在 δ 峰的主轴坐标系 (g_1, g_2) 中, 运动方程(2)的第一积分(8)式为

$$\frac{1}{2} \dot{g}_1^2 + \frac{1}{2} \dot{g}_2^2 - \frac{1}{2} \alpha^2 g_1^2 - \frac{1}{2} \beta^2 g_2^2 = 0.$$

由此关系和(17)式, 可给出对 Γ 系数的一个限制

$$\alpha^2 \Gamma_1 \Gamma_2 + \beta^2 \Gamma_3 \Gamma_4 = 0. \quad (22)$$

因此, $\Gamma_1 \Gamma_2$ 与 $\Gamma_3 \Gamma_4$ 的符号必须相反。

给定一个墙条件 (e_1, e_2) (或 (H_1, H_2)), 如果存在一条能够直接到达 γ 峰而不经其他峰的轨道, 则该轨道代表部分浸润。当相应的初始点 $(m_1(0), m_2(0))$ 与 δ 峰相距不大时, 运动轨道距参考轨道很近, 其自由能可近似地写成

$$\frac{\sigma_1}{k_B T} = -(e_1^2 + e_2^2) + \frac{1}{2} [\dot{m}_1^2(0) + \dot{m}_2^2(0)] + \int_0^{t_0} (\dot{m}_1^2 + \dot{m}_2^2) dt + I,$$

其中

$$I = \int_{t_0}^{\infty} (\dot{m}_1^2 + \dot{m}_2^2) dt = S_0 - S_1 + Jh_0 + O(h_0),$$

$S_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} (a_0^2 + b_0^2) dt$ 为参考轨道的贡献,

$Jh_0 = 2 \int_{t_0}^{\infty} [a_0(a_1 + a_1 b_1) + b_0 b_1] h dt$ 为研究轨道对自由能贡献的支配项,

$S_1 = \int_{-\infty}^{t_0} (a_0^2 + b_0^2) dt = \int_{-\infty}^{t_0} (\dot{g}_{10}^2 + \dot{g}_{20}^2) dt$ 为参考轨道在 δ 峰与直线 $m_1 = M_0$ 之间

部分对自由能的贡献。

利用(17)、(18)诸式, 可以求得部分浸润自由能为

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_1}{k_B T} = & S_0 - (e_1^2 + e_2^2) - \frac{1}{2} \alpha(1 - \alpha) \Gamma_1^2 e^{-2\alpha t_0} + \frac{1}{2} \alpha(1 + \alpha) \Gamma_2^2 e^{2\alpha t_0} \\ & - \frac{1}{2} \beta(1 - \beta) \Gamma_3^2 e^{-2\beta t_0} + \frac{1}{2} \beta(1 + \beta) \Gamma_4^2 e^{2\beta t_0} + a \Gamma_{10} \Gamma_{11} \\ & + \beta \Gamma_{30} \Gamma_{31} + Jh_0 + O(h_0). \end{aligned} \quad (23)$$

如果粒子从 δ 峰附近的 R 点出发 (如图 1), 先运动到 δ 峰停留很长时间后再运动到 γ 峰, 这条轨道就对应完全浸润, 其自由能要分成两部分来计算, 第一部分是由 R 点运动到 δ 峰, 记为 $\sigma_2''/k_B T$, 这一段的轨道可以表示为

$$g_1 = \kappa_1 e^{-\alpha t}, \quad g_2 = \kappa_2 e^{-\beta t}.$$

利用初始条件(19)式, 可以确定系数为

$$\kappa_1 = \frac{H_1}{1 + \alpha}, \quad \kappa_2 = \frac{H_2}{1 + \beta},$$

其中 H_1, H_2 由(21)式定义。用这表达式可求出

$$\frac{\sigma_2''}{k_B T} = -(e_1^2 + e_2^2) + \frac{\alpha H_1^2}{2(1 + \alpha)} + \frac{\beta H_2^2}{2(1 + \beta)}.$$

自由能的另一部分是由 δ 峰到 γ 峰的贡献, 这已由前面写出为 S_0 , 因此完全浸润自由能是这两部分之和

$$\frac{\sigma_2}{k_B T} = S_0 - (e_1^2 + e_2^2) + \frac{\alpha}{2} \left(\frac{H_1^2}{1 + \alpha} \right) + \frac{\beta}{2} \left(\frac{H_2^2}{1 + \beta} \right). \quad (24)$$

两种浸润状态自由能相等时, 利用(23), (24)式解出

$$h_0 = \frac{\alpha}{j} \left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \right) \Gamma_1^2 e^{-2\alpha i_0'} + \frac{\beta}{j} \left(\frac{1 - \beta}{1 + \beta} \right) \Gamma_3^2 e^{-2\beta i_0'}, \quad (25)$$

其中上标“'”表示自由能相等处的量, 也就是相变发生时的量, $j = j + \alpha \Gamma_{10}(\Gamma_{11} - \Gamma_{21}) + \beta \Gamma_{30}(\Gamma_{31} - \Gamma_{41})$. 显然, (25)式要求 j 与 h_0 有相同的符号.

四、相变级别与相界

将(20)式的 i_0 换成 i_0' , 与(25)式联立消去 h_0 , 可得到相变点处 H_1 和 H_2 满足的关系式(为简单计, 这里只取 Γ 系数到 h_0 最低次幂项)

$$\begin{aligned} H_1' &= \Gamma_{10}(1 - \alpha) \left[1 + \frac{\alpha}{j} \Gamma_{10} \Gamma_{21} \right] e^{-\alpha i_0'} + \frac{\beta}{j} \left(\frac{1 - \beta}{1 + \beta} \right) \Gamma_{21} \Gamma_{30} (1 + \alpha) e^{(\alpha - 2\beta) i_0'}, \\ H_2' &= \Gamma_{30}(1 - \beta) \left[1 + \frac{\beta}{j} \Gamma_{30} \Gamma_{41} \right] e^{-\beta i_0'} + \frac{\alpha}{j} \left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \right) \Gamma_{41} \Gamma_{10} (1 + \beta) e^{(\beta - 2\alpha) i_0'}. \end{aligned} \quad (26)$$

在上式, 消去 i_0' , 就得到相变时 H_1 和 H_2 应满足的关系式, 也就是浸润相变的相界.

为明确起见, 这里给定一组 Γ 系数的符号(在知道参考轨道的前提下, 各系数的符号可以解析得到.)

$$\Gamma_{10} > 0, \Gamma_{21} < 0, \Gamma_{30} < 0, \Gamma_{41} < 0. \quad (27)$$

显然, 这组系数的符号满足(22)式的要求.

由(20)式, 当 H_1 保持不变时, 解出

$$e^{\alpha i_0} = \frac{H_1 \pm \sqrt{H_1^2 - 4\Gamma_{10}\Gamma_{21}(1 - \alpha^2)h_0}}{2\Gamma_{21}(1 + \alpha)h_0}. \quad (28)$$

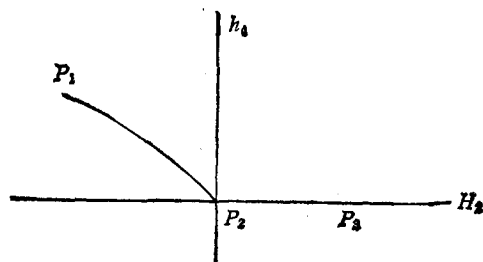


图2 在 $H_1 < 0$ 时系统二级相变的出现

1. 当 $h_0 > 0$ 时, (28)式只有一根: $e^{\alpha i_0} \approx H_1 / \Gamma_{21}(1 + \alpha)h_0$, 此时只有 $H_1 < 0$ 才有意义. 将此关系代入(20)第二式, 有

$$H_2 = \Gamma_{30}(1 - \beta) \left[\frac{H_1}{\Gamma_{21}(1 + \alpha)} \right]^{-\beta/\alpha} h_0^{\beta/\alpha} + \Gamma_{41}(1 + \beta) \left[\frac{H_1}{\Gamma_{21}(1 + \alpha)} \right]^{\beta/\alpha} h_0^{1-\beta/\alpha} < 0.$$

由于 $0 < \beta/\alpha < 1$, $0 < 1 - \beta/\alpha < 1$, 且上式等号右边两项系数皆负, 故可知道 H_2 与 h_0 的关系如图 2 中 P_1P_2 段, 当 $h_0 \rightarrow 0^+$ 时, $H_2 \rightarrow 0^+$. 当 $H_2 > 0$ 时, 系统处于完全浸润状态, $h_0 = 0$, 因此有图 2 中 P_2P_3 段; 当 H_2 由正向负逐渐减小时, 在 $H_2 = 0$ 处将发生二级相变. 这是 $H_1 < 0$ 的情况.

2. 若 $h_0 < 0$, 则 (28) 式在 $h_0 \approx 0^-$ 时有两个根

$$e^{a/h_0} \approx \frac{H_1}{\Gamma_{21}(1+\alpha)} \frac{1}{h_0}, \quad \frac{\Gamma_{10}(1-\alpha)}{H_1}.$$

此时只有 $H_1 > 0$ 才有意义, 将两根分别代入 (20) 式, 得到 H_2 相应的两个表达式

$$\begin{aligned} H_2^{(1)} &= \Gamma_{30}(1-\beta) \left[\frac{H_1}{-\Gamma_{21}(1+\alpha)} \right]^{-\beta/\alpha} (-h_0)^{\beta/\alpha} \\ &\quad - \Gamma_{41}(1+\beta) \left[\frac{H_1}{-\Gamma_{21}(1+\alpha)} \right]^{\beta/\alpha} (-h_0)^{1-\beta/\alpha}, \\ H_2^{(2)} &= \Gamma_{30}(1-\beta) \left[\frac{\Gamma_{10}(1-\alpha)}{H_1} \right]^{-\beta/\alpha} - \Gamma_{41}(1+\beta) \left[\frac{\Gamma_{10}(1-\alpha)}{H_1} \right]^{\beta/\alpha} (-h_0). \end{aligned} \quad (29)$$

可以看出: 在 $\alpha > 2\beta$ 和 $\alpha < 2\beta$ 两种情况下, H_2 有不同的行为, 相界也有不同的形状, 以下分别讨论这两种情况:

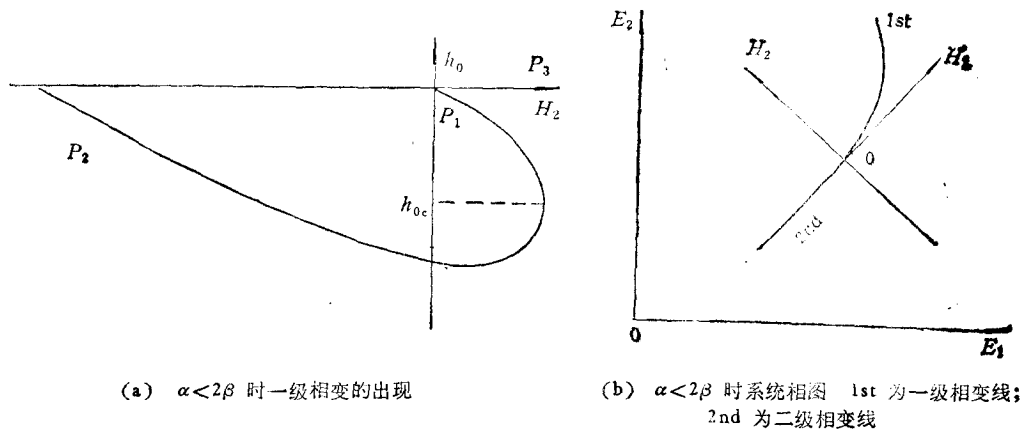


图 3

1) $\alpha < 2\beta$ 时, $\beta/\alpha > 1 - \beta/\alpha$, 故 $(-h_0)$ 很小时, $H_2^{(1)} \approx -\Gamma_{41}(-h_0)^{1-\beta/\alpha}$, 此时 $H_2^{(1)}$ 与 h_0 关系示于图 3(a) 中 P_1 点附近一段, 而 $H_2^{(2)}$ 为 $(-h_0)$ 的线性函数, 又有图 3(a) 中 P_2 附近一段; 在 $(-h_0)$ 逐渐增大时, (28) 式给出的两个解将归于相同; 对更大的 $(-h_0)$, (28) 式无实根, 因此 H_2 与 h_0 的关系曲线如图 3(a) 中 P_1P_2 所示, 在系统处于完全浸润状态时, 仍有 P_1P_3 段. 当 H_2 由正向负逐渐减小时, h_0 的值必然在 H_2 的某个值处发生跃变, 从 P_1P_3 一支跳到 P_1P_2 一支, 显然, 此时系统发生一级相变. 在本文展开方法有效的范围里, i_0' 很大, h_0' 很小, 由 (26) 式得: $H_1' \sim e^{(\alpha-2\beta)i_0'}$, $H_2 \sim e^{-\beta i_0'}$, 消去参数 i_0' , 得 $H_1 > 0$ 时一级相变的相界所满足的关系式

$$H_2 \sim (H_1')^{-\frac{\beta}{\alpha-2\beta}}. \quad (30)$$

再考虑到前面对 $H_1 < 0$ 情况的讨论, 可得到(27)式系数符号下的相界, 将现在的动力学量换回到原来的热力学量(见附录一), 相界如图 3(b)所示,

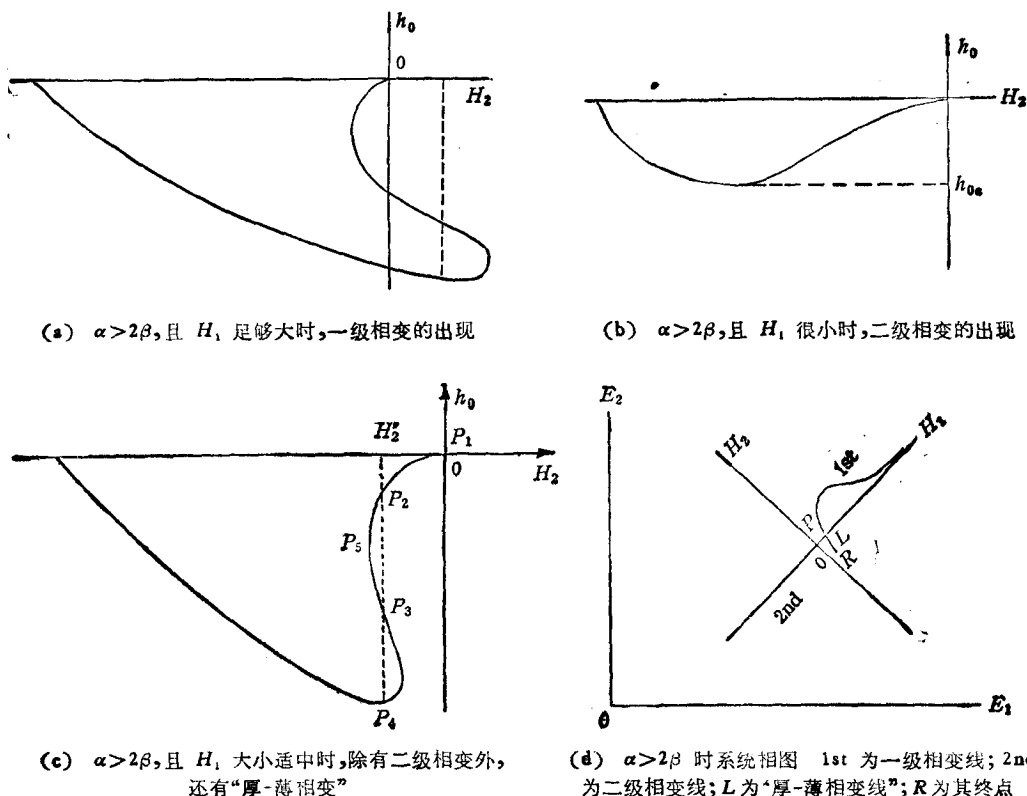


图 4

2) 当 $\alpha > 2\beta$ 时, 有 $\beta/\alpha < 1 - \beta/\alpha$, 若 H_1 很大, 尽管对于很小的 $(-h_0)$, $H_1^{(2)}$ 表达式中第一项占支配地位, 给出 $H_1^{(2)} < 0$, 但随着 $(-h_0)$ 的增大, 第二项终究会压倒第一项而使 $H_1^{(2)} > 0$; 再考虑到 $H_1^{(2)}$ 的行为, 就得到图 4(a) 所给出的 H_2 与 h_0 关系图. 显然, 当 H_1 足够大时, 系统仍是一级相变. 但如 H_1 很小, $H_1^{(2)}$ 中第一项始终占支配地位, H_2 与 h_0 关系就成为图 4(b) 所示的形式, 此时系统是二级相变. 不难想象: H_1 适当大时, 可能存在图 4(c) 所示的情况, 它介于图 4(a) 和图 4(b) 中间, 除了存在二级相变外, 还可能发生一种部分浸润状态下的厚-薄相变, 相应于浸润层厚度发生有限程度的变化, 且自由能在相变前后的一阶导数并不连续(见附录二). 总结上面对 $H_1 > 0$ 及 $H_1 < 0$, H_1 不太大或很大这种种情况的讨论, 可以画出在 $\alpha > 2\beta$ 时系统的完整相图, 即图 4(d), 其中一级相变线在 $h_0 \rightarrow +\infty$ 时仍由(30)式来描述, 它给出图中 H_1 较大时的部分, 而在 H_2 较小时的部分, 要靠数值工作来确定其走向.

以上是在 H_1 保持不变, 只看 H_2 变化时进行的, 如保持 H_2 不变而改变 H_1 , 由(20)式也能得出相同的结论, 具体讨论从略.

五、讨 论

Hauge 曾用 Landau 平均场理论研究过二元三相系的浸润相变问题^[2]。该文所讨论的三相系势分布如图 5 所示。其中远离墙处充满 δ 相流体, 而墙有利于 γ 相流体, 参考轨道是由 γ 峰指向 δ 峰的 (图 5 中仍沿用原文记号 A, B, C , 其中 A 峰对应 γ 峰, B 峰对应 δ 峰, C 峰对应 β 峰)。设峰处的势沿 m_1, m_2 轴方向的曲率分别为 λ_1, λ_2 , 墙对流体分子作用势在 m_2 方向上分量为 H_2 , 该文有以下结论:

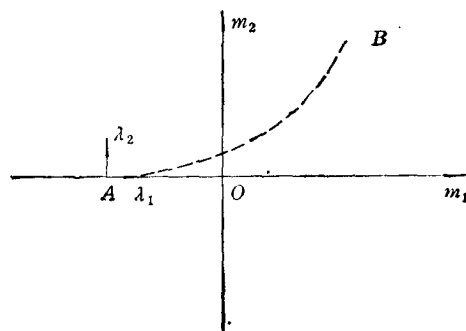


图 5 文献[2]所研究系统的势有三个峰 A, B, C , 分别相当于本文的 α, δ 和 β 峰。虚线为参考轨道

$\lambda_2 > 2\lambda_1$ 时, 系统只有二级相变; $\lambda_2 < \lambda_1$ 时, 系统只有一级相变; $\lambda_1 < \lambda_2 < 2\lambda_1$ 时, 两种相变都可能出现, $H_2\alpha_2 > 0$ 时有一级相变; $H_2\alpha_2 < 0$ 时为二级相变, 这里 α_2 为一常数, 相当于本文的某个 Γ 系数。

本文选择 δ 峰两主轴曲率中较大的为 α , 较小的为 β 。而文献[2]是根据坐标轴的方向来确定 λ_1 和 λ_2 的。将文献[2]中结论用本文记号写出来就是:

1) $\alpha > 2\beta$ 时, 如保持 H_1 不变, 则只有二级相变; 2) $\alpha > \beta$ 时, 如保持 H_2 不变, 只有一级相变; 3) $\beta < \alpha < 2\beta$ 时, 如保持 $H_1 > 0$ 不变, 有一级相变; 如保持 $H_1 < 0$ 不变, 有二级相变。将这些结论与图 3(b), 图 4(d) 比较可知: 结论 1) 漏掉一级相变和“厚-薄相变”; 结论 3) 漏掉二级相变; 而结论 2) 与本文完全一致。以下详细说明产生差别的原因。

结论 1) 中之所以没有一级相变, 是因为作者隐含了所谓“三重临界线假设”^[4], 即当系统的某些参数发生改变而使一级相变逐渐过渡到二级相变时, 表征一级相变的序参量在相变前后两种状态中的数值的差是逐渐消失的。按这一要求, 在图 4(d) 中, 当 (E_1, E_2) 点沿 H_1 轴正方向逐渐移动时, h_0 要从零逐渐变为非零, 但图 4(d) 中的一级相变与二级相变的连接点 P 处并不满足三重临界点假设, 因此以三重临界线假设为前提是无法确定这里所发生的一级相变。但这并不意味着三重临界线假设就被完全否定, 事实上, 在图 3(a) 乃至文献[1]中的图 9 中, 三重临界线假设还是正确的。总而言之, 只有当一级相变线与二级相变线的分界相应的轨道都经过势的峰附近时, 三重临界线假设才成立。这一结论看来与数值计算的结果一致。

在图 4(d) 中, 有一级相变线, 则厚-薄相变就可自然得出, 因为与 P 点对应的部分浸润轨道的 $h_0 \neq 0$, 自然要有“预浸润线” (prewetting line)^[9] 出现。

至于结论 2) 与图 3(b) 或图 4(d) 的差异, 是由于作者只取 $H_2 = \text{常数}$ 来考察的, 而二级相变线恰恰出现在 $H_2 = 0$ 轴上, 因此未被发现。本文取 H_1 为常数, 就避免了这一困难。

通过本文的研究, 对二元混合系统的浸润性质及研究方法都有更进一步的了解。尤其是对已有结果^[4]进行了补充, 使我们明确了三重临界线假使成立的范围。本文还得到

浸润相变的相界, 这比文献[2]的研究又进一步. 不难想象: 本文所得结果和研究方法, 可以推广到对更复杂流体的研究中去.

附 录 一

用墙对流体分子作用势强度表示的相图

(30)式把相界表示为 H_1, H_2 的关系, 但 H_1, H_2 没有直接的物理意义. 然而对于二元 Sullivan 流体, 作用矩阵^[1]

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{A+B}} & \frac{1}{\sqrt{A+B}} \\ -\frac{1}{\sqrt{A-B}} & \frac{1}{\sqrt{A-B}} \end{bmatrix},$$

其中 A 为同种分子约化作用势, B 为异种分子约化作用势. 则 $e_i = 2T_{ij}E_j$ 成为

$$e_1 = \sqrt{\frac{2}{A+B}} (E_1 + E_2), \quad e_2 = -\sqrt{\frac{2}{A-B}} (E_1 - E_2),$$

代入(21)式为

$$H_1 = C_1^+ E_1 + C_1^- E_2 - C^-, \quad H_2 = C_2^+ E_1 + C_2^- E_2 - C^+ \quad (\text{A.1})$$

其中

$$C_1^\pm = \sqrt{\frac{2(1-\eta)}{A+B}} \pm \sqrt{\frac{2\eta}{A-B}}, \quad C_2^\pm = \sqrt{\frac{2\eta}{A+B}} \pm \sqrt{\frac{2(1-\eta)}{A-B}},$$

$$C^\pm = \sqrt{1-\eta} \delta_1 \pm \sqrt{\eta} \delta_2.$$

这样, 确定相界的方程(30)就可以用反映墙对两种成分流体分子的作用势 E_1, E_2 表示出来. 由于

$$C_1^+ C_2^- + C_1^- C_2^+ = -\frac{4B\eta \sqrt{\eta(1-\eta)}}{A^2 - B^2},$$

显然, 在 (E_1, E_2) 平面上, H_1, H_2 一般不构成直角坐标系. 根据(30)式, 可在 (H_1, H_2) 坐标中给出 E_1, E_2 平面上的相界曲线, 如图 3(b)和图 4(d)就是相应的相图. 对于不同的分子间作用势, H_1, H_2 坐标的位置和坐标轴的方向可能不同, 相图也就有较大的变化. 这些相图表明, 浸润相变的级别与墙对流体分子的作用势密切相关.

附 录 二

关于“厚-薄相变”的说明

“厚-薄相变”是发生在部分浸润状态下的一级相变, 具有通常一级相变的全部特征, 如相变前后自由能不连续, 序参量不连续等. “厚-薄相变”的物理意义是指在系统的外界条件发生变化时, 墙附近的浸润膜从一个微观厚度突变到另一个微观厚度, 突变前后浸润膜厚度的差别, 可以在零到无穷大之间变化. 当这一差别为无穷大时, 就过渡到一级浸润相变; 当这一差别为零时, 系统中不再存在相变^[1], 因此, 厚-薄相变存在端点.

由自由能最小的原则, 当 H_1 逐渐减小时, 在图 4(c) 中的 P_1 点发生二级相变, 由原来完全浸润的 $h_0 = 0$ 变成部分浸润的 $h_0 \neq 0$, 在 H_1' 处共有三个 h_0 满足(20)式, 其中两个对应自由能极小值, 一个对应极大值. 如果 P_2 点对应的自由能不是最小值, 则会发生 h_0 的跳跃, 由(20)和(23)式知, 自由能也要有一个跳跃, 但系统仍保持在部分浸润的状态, 因此是一级的厚-薄相变, 如果 P_2 点对应的自由能已经是最小值, 则不发生 h_0 的跳跃, 随 H_1 的减小, 直到 P_3 点再发生 h_0 的跳跃. 总之, 在 H_1 大小适当时, 会发生图 4(c) 所示的情况. 在本文中, 不妨用 z_0 表示浸润膜的厚薄, 在 h_0 突变时, 相应的两个 z_0 就代表了相变前后浸润膜的厚薄变化.

[1] 宋岩、丁鄂江、黄祖洽, 物理学报, 40(1991), 1492.

[2] E. H. Hauge, Phys. Rev., B33(1986), 3322.

[3] E. J. Ding and E. H. Hauge, Physica, A155(1989), 189.

- [4] T. Aukrust and E. H. Hauge, *Physica*, **A141** (1987), 427. E. J. Ding and E. H. Hauge, *Physica*, **A143**(1987), 54.
- [5] S. Dietrich, Wetting Phenomena. in Phase Transition and Critical Phenomena. Vol. 12, C.Domb and J. Lebowitz eds, Academic Press, London, (1988),

STUDY ON WETTING TRANSITION IN A MIXTURE FLUID(II)

BINARY SYSTEM AT THREE PHASE COEXISTENCE

SONG YAN

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

DING E-JIANG

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

Institute of Theoretical Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

HUANG ZU-QIU

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

(Received 8 June 1991)

ABSTRACT

With Sullivan model as a start point, analysis study for the nature of wetting transition in binary system at three phase coexistence, the typical binary mixture, is conducted by means of trajectory expansion in dynamics approach, from which we modify and make supplements for our previous results.

PACC: 6810; 6470