

混合流体浸润相变的研究 (III)*

二元系统的四相共存态

宋 岩

北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875

丁 鄂 江

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

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

本文讨论二元 Sullivan 系统的一个特殊状态——二元四相系的浸润相变性质, 该系统的许多性质可以通过对两个二元二相系的讨论而得到。结果表明: 这一系统同时存在一级相变和二级相变。

PACC: 6810; 6470

一、引 言

在文献[1,2]中, 用一种轨道展开方法研究了二元 Sullivan 系统的两相共存态, 在此基础上, 本文讨论一个特殊的状态——二元四相系, 这是二元 Sullivan 流体的一种特殊状态, 对应的组分置换具有最大的对称性, 并且流体分子之间作用势和系统化学势都是给定的, 由于其特殊性, 可以避免进行轨道展开的具体计算而直接应用前文研究的结论来讨论其浸润性质。因此对二元四相系的研究, 是对已有结论的一个具体应用, 并可使我们 对二元 Sullivan 系统浸润性质的研究更加完善。

二、四 相 共 存 态

文献[3]给出二元 Sullivan 系统在动力学图象中的势函数

$$U(m_1, m_2) = \ln(1 + e^{\epsilon_1} + e^{\epsilon_2}) - r - \frac{1}{2}(m_1^2 + m_2^2), \quad (1)$$

* 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。

其中 ξ_1, ξ_2 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, 如果令同种分子相互吸引势的强度相同, 并等于 A , 异种分子相互吸引势的强度也相同, 为 $B = kA$, 则(1)式中

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

其中 M 为系统平衡态无量纲化学势, 根据文献[3]的讨论, 在由 $(k, 1/A)$ 组成的参数平面里, 可以划分出许多区域, 各区域分别对应系统的不同状态。其中区域 VI 是势(1)式有四个峰的区域, 相应于流体系统有四个不同的相, 把四相中密度最小的那相叫做 γ 相, 它所含两种组分浓度都一样; 还有一相所含两种组分浓度也一样, 但密度较大, 这相叫 λ 相; 密度最大的两相为 β 相和 δ 相, 它们所含两种组分浓度不同。在参数平面 $(k, 1/A)$ 的区域 VI 中, 有个极特殊的点, 该点 $k = 1/2$, $A = 8 \ln 2$, 它是 γ, β 和 δ 三相共存线与 γ, λ 两相共存线的交点, 对应势(1)式的四个峰一样高, 即四相共存态。此状态保持有粒子互换的最大对称性, 相应于三态 Potts 模型^[4]。在由 (m_1, m_2) 组成的平面上, 势的四个峰分布如图 1 所示。其中 γ 相和 λ 相位于 m_1 轴上, β 相和 δ 相关于 m_1 轴对称。由于这种对称性, 可以只考虑 γ 相, λ 相和 δ 相间的浸润行为。

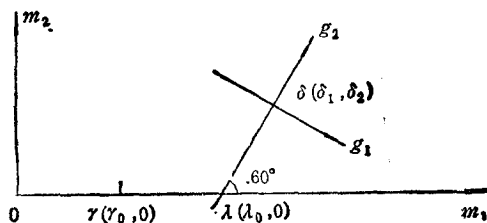


图 1 二元四相势峰分布图 g_1, g_2 为 δ 峰的主轴坐标系

利用文献[3]给出的结果, 对于四相共存态, $A = 8 \ln 2$, $B = A/2 = 4 \ln 2$, $M = -\ln 2 - (A+B)/4 = -4 \ln 2$, 于是(2)式可以写成

$$\xi_1 = \sqrt{6 \ln 2} m_1 - \sqrt{2 \ln 2} m_2 - 4 \ln 2, \quad \xi_2 = \sqrt{6 \ln 2} m_1 + \sqrt{2 \ln 2} m_2 - 4 \ln 2 \quad (3)$$

或者反解出

$$m_1 = \frac{\xi_1 + \xi_2 + 8 \ln 2}{\sqrt{24 \ln 2}}, \quad m_2 = \frac{\xi_2 - \xi_1}{\sqrt{8 \ln 2}}. \quad (4)$$

在本文讨论中, 分子间作用势的刚球部分采用晶格气体模型, 即

$$\xi_1 = \ln \left[\frac{\rho_1}{1-\rho} \right], \quad \xi_2 = \ln \left[\frac{\rho_2}{1-\rho} \right], \quad \rho = \rho_1 + \rho_2. \quad (5)$$

应用文献[3]的结果, 可以得到各峰在 (m_1, m_2) 平面中的坐标值如下:

对 γ 相:

$$\rho_1 = \rho_2 = \frac{1}{8}, \quad \xi_1 = \xi_2 = -\ln 4, \quad m_1 = r_0 = \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}, \quad m_2 = 0.$$

对 λ 相:

$$\rho_1 = \rho_2 = \frac{1}{3}, \quad \xi_1 = \xi_2 = 0, \quad m_1 = \lambda_0 = 2 \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}, \quad m_2 = 0.$$

对 δ 相:

$$\rho_1 = \frac{1}{6}, \quad \rho_2 = \frac{2}{3}, \quad \xi_1 = 0, \quad \xi_2 = 2 \ln 2, \quad m_1 = \delta_1 = \frac{5}{2} \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2},$$

$$m_2 = \delta_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}.$$

对 β 相:

$$\rho_1 = \frac{2}{3}, \quad \rho_2 = \frac{1}{6}, \quad \xi_1 = 2 \ln 2, \quad \xi_2 = 0,$$

$$m_1 = \beta_1 = \frac{5}{2} \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}, \quad m_2 = \beta_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}.$$

可见,在 (m_1, m_2) 平面中 γ, δ 和 β 峰组成边长为 $\sqrt{6 \ln 2}$ 的等边三角形, λ 峰位于其中心,如图 1 所示,这是系统具有最大对称性的反映,为我们解析讨论带来一定的方便.

由势(1)式可以计算各峰处主轴曲率,事实上,

$$\begin{aligned} a^2 &= 1 - 6 \ln 2 \frac{e^{\xi_1} + e^{\xi_2}}{(1 + e^{\xi_1} + e^{\xi_2})^2} \Big|_m, \\ b^2 &= 1 - 2 \ln 2 \frac{e^{\xi_1} + e^{\xi_2} + 4e^{\xi_1 + \xi_2}}{(1 + e^{\xi_1} + e^{\xi_2})^2} \Big|_m, \\ c^2 &= \sqrt{12 \ln 2} \frac{e^{\xi_2} - e^{\xi_1}}{(1 + e^{\xi_1} + e^{\xi_2})^2} \Big|_m, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 ξ_1, ξ_2 取该峰的峰值坐标,在峰处的主轴坐标系中,两主轴方向的曲率分别为

$$\alpha^2 = \frac{1}{2} [a^2 + b^2 + \sqrt{(a^2 - b^2)^2 + 4c^4}],$$

$$\beta^2 = \frac{1}{2} [a^2 + b^2 - \sqrt{(a^2 - b^2)^2 + 4c^4}].$$

可以证明: $1 > \alpha > \beta > 0$. 利用文献[2]得到的关于各峰的具体数据,可以求出势(1)式在各峰处的二阶导数及主轴曲率为

γ 峰:

$$a^2 = 1 - \frac{4}{3} \ln 2, \quad b^2 = 1 - \frac{2}{3} \ln 2, \quad c^2 = 0.$$

λ 峰:

$$a^2 = b^2 = 1 - \frac{4}{3} \ln 2, \quad c^2 = 0.$$

δ 峰及 β 峰:

$$a^2 = 1 - \frac{5}{6} \ln 2, \quad b^2 = 1 - \frac{7}{6} \ln 2, \quad c^2 = \frac{\sqrt{3}}{6} \ln 2,$$

$$\alpha^2 = 1 - \frac{2}{3} \ln 2, \quad \beta^2 = 1 - \frac{4}{3} \ln 2.$$

可以看出,在 λ 峰附近,势是旋转抛物面,各方向曲率相同, β 峰和 δ 峰在主轴坐标系中两主轴方向的曲率与 γ 峰的相同,这里也在体现着系统的内在对称性.

在 δ 峰附近作以下变换:

$$\begin{aligned} g_1 &= \sqrt{1-\eta} (m_1 - \delta_1) - \sqrt{\eta} (m_2 - \delta_2), \\ g_2 &= \sqrt{\eta} (m_1 - \delta_1) + \sqrt{1-\eta} (m_2 - \delta_2), \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $\eta = \frac{1}{4}$, $\delta_1 = \frac{5}{2} \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}$, $\delta_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}$ 为 δ 峰坐标, 变换 (7) 式可将 (m_1, m_2) 平面换到 δ 峰的主轴坐标系 (g_1, g_2) 中, 在此坐标系中,

$$m_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} g_1 + \frac{1}{2} g_2 + \frac{5}{2} \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}, \quad m_2 = -\frac{1}{2} g_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} g_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}. \quad (8)$$

势(1)式也变为

$$\begin{aligned} \tilde{U}(g_1, g_2) &= \ln(e^{\sqrt{2 \ln 2} g_1} + e^{-\sqrt{2 \ln 2} g_1} + 4e^{\sqrt{6 \ln 2} g_2}) - r \\ &\quad - \frac{1}{2} \left(g_1^2 + g_2^2 + \frac{14}{3} \ln 2 + 4 \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2} g_2 \right). \end{aligned}$$

可见, $\tilde{U}(g_1, g_2) = \tilde{U}(-g_1, g_2)$, 势仍具有关于 g_2 轴的对称性, 这说明粒子由 δ 峰到 λ 峰的运动(参考轨道)仍然是沿 g_2 轴.

g_2 轴在 (m_1, m_2) 平面中斜率为

$$\tan \phi = \sqrt{\frac{1-\eta}{\eta}} = \sqrt{3}.$$

因此 $\phi = 60^\circ$, 在 m_1 轴上截距为 $\delta_1 = \frac{\delta_2}{\tan \theta} = 2 \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}$, 这正是 λ 峰的位置. 由此可知, 在 δ 峰主轴坐标系中, g_2 轴通过 λ 峰.

三、相 界

由于 r 峰和 λ 峰都位于 m_1 轴上, 而且势(1)式关于 m_1 轴对称, 因此就 r 相与 λ 相而言, 与文献[1]中研究的二元二相系完全一致, 可以直接借用那里的结论.

分两种情况讨论相界: (1) 远离墙处是 r 相; (2) 远离墙处是 λ 相.

先考虑第一种情况. 如果墙有利于 λ 相流体, 则粒子将在 λ 峰附近某处出发, 由于 λ 峰两主轴方向曲率 $a = b = \sqrt{1 - \frac{4}{3} \ln 2}$, 属于 $a < 2b$ 的情况, 因此由文献[1]的讨论

可知, 当 e_2 不很大时, 在 $e_1 = 2 \sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}$ 处要发生二级相变, 根据文献[2]中附录一所给关系, (e_1, e_2) 在 (E_1, E_2) 平面中构成直角坐标系, 且 e_1 与 E_1 夹角为 45° , 因此有图 2 中的相区分布, 这里 E_1, E_2 是墙对两种流体分子的约化作用势. 二级相变如图 2 中 L 线所示, 由于解析工作适用范围的限制, 相界 L 只有一小段可以求得, 其余的要由数值计算来确定.

如果墙的存在有利于 δ 相, 则粒子将从 δ 峰附近某处出发, 粒子在 δ 峰和 λ 峰之间运动时, 参考轨道必须沿 δ 峰主轴坐标系的 g_2 轴运动, 因此 δ 相与 λ 相间的浸润行为也与

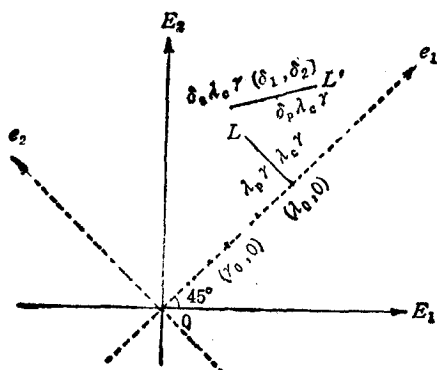


图2 远离墙处充满 γ 相流体时的相区分布图
各量的意义见正文

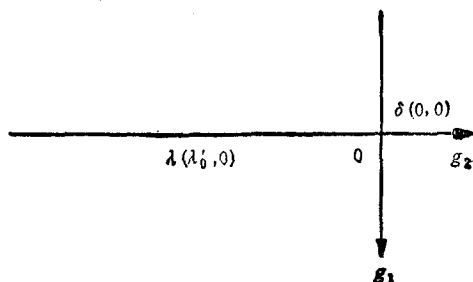
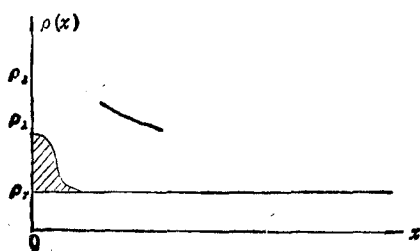


图3 δ 峰主轴坐标系

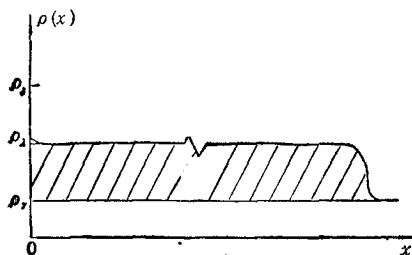
$$\lambda_0' = -\sqrt{\frac{2}{3} \ln 2}$$

二元二相系的情况类似,图3中, δ 峰沿 g_1 轴曲率为 α ,沿 g_2 轴曲率为 β ,分别对应二元二相系中的 b 和 a ,显然有 $a < 2b$,在图2中的 L' 线就是二级相变线,解析工作仍然只能确定一小段。

对于远离墙处是 γ 相流体的情况,解析讨论得到的相区分布如图2示,其中 L 线左侧区域是 λ 相流体部分浸润墙而远离墙处充满 γ 相流体的区域,其总粒子数密度分布如图4(a)所示,将这种状态记为 $\lambda_p\gamma$,这种记号的下标表示该相的浸润状态,最后的符号表示远离墙处的流体相。在图2中的 L 线右侧有一个 $\lambda_c\gamma$ 区,这是 λ 相流体完全浸润墙而远离墙处充满 γ 相流体的状态,其总粒子数分布如图4(b)所示,图中 $\rho(x)$ 为总粒子数密度, x 为到墙的距离,而 ρ_δ 为 δ 相流体粒子数密度; ρ_λ 为 λ 相流体粒子数密度。图中阴影部分表示总粒子数,下文同。



(a) $\lambda_p\gamma$ 态



(b) $\lambda_c\gamma$ 态

图4 总粒子数密度分布图

当 E_1, E_2 从 L 线右侧移向 L' 线左下方很靠近 L' 的位置时,墙的附近就有 δ 相的部分浸润层,用 $\delta_p\lambda_c\gamma$ 表示这一状态,其总粒子数密度分布如图5(a)所示,该状态与 $\lambda_c\gamma$ 状态相互过渡时并不发生相变,因此可看成一个区域。 L' 右上方是 $\delta_c\lambda_c\gamma$ 区,这是 δ 相流体完全浸润在墙上而远离墙处充满 γ 相流体的状态区域,其密度分布如图5(b)所示,注意 $\delta_c\lambda_c\gamma$ 和 $\delta_p\lambda_c\gamma$ 状态中均有 λ 相流体出现在 δ 相与 γ 相流体的自由界面上。

对于远离墙处充满 λ 相流体的情况,解析讨论可得到如图6所示的相区分布,其中 L 线的两侧分别为 $\delta_p\lambda$ 和 $\delta_c\lambda$ 区域,其密度分布如图7(a)和图7(b)所示。类似地,图

6 中 L'' 线两侧分别为 $r_c\lambda$ 和 $r_p\lambda$ 区。从 $r_p\lambda$ 状态到 $\delta_p\lambda$ 状态不发生相变, 所以 $r_p\lambda$ 区与 $\delta_p\lambda$ 之间没有明显的界限, 可以认为处于同一相区。

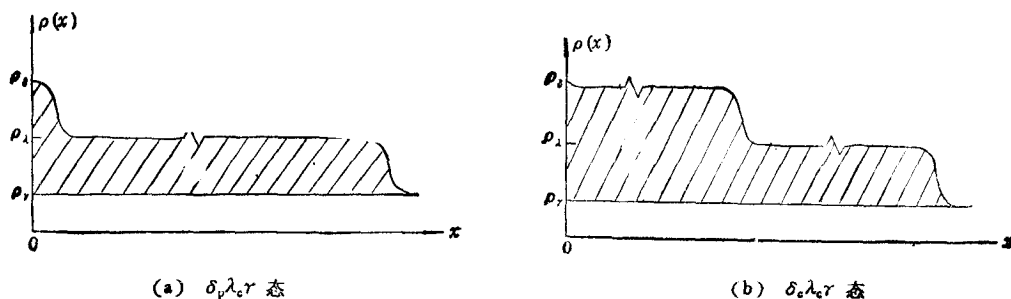


图 5 总粒子数密度分布图

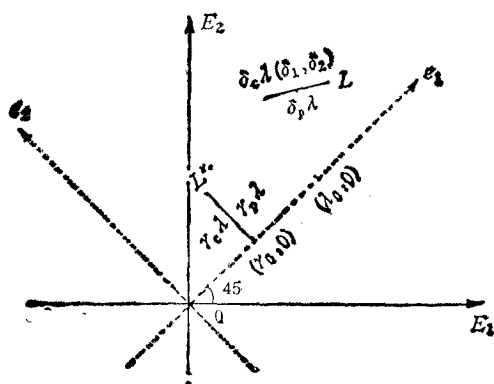


图 6 远离墙处充满 λ 相流体时的相区分布图

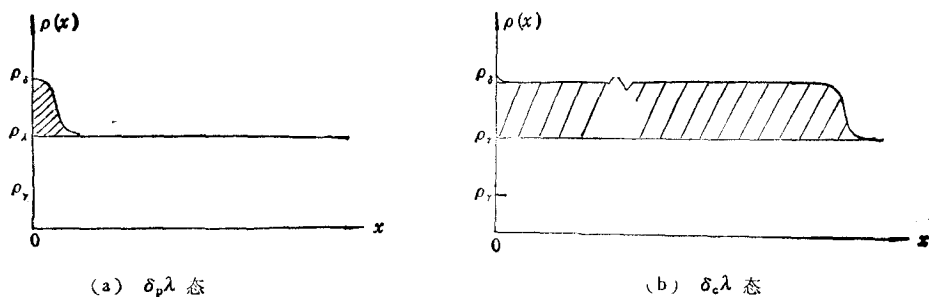


图 7 总粒子数密度分布图

在图 2 和图 6 中, 解析工作只得到一小段相界, 通过数值计算可以得到完整的相图。例如对远离墙处充满 γ 相流体的情况, 完整的相图如图 8 所示。其中实线为二级相变线, 虚线为坐标轴, 点划线 L_1, L_2, L_3 为一级相变线, R_1, R_2, R_3 为二级相变线的交点。可以看出: 在势峰附近只有二级相变, 在远离势峰处才有一级相变。当表示墙的吸引势强度的 E_1, E_2 点经过 L_1 时, 要发生 $\delta_c\lambda_c\gamma$ 状态到 $\lambda_p\gamma$ 状态的一级相变。同理, 当 (E_1, E_2) 经过 L_2 线时, 要发生 $\beta_c\lambda_c\gamma$ 与 $\delta_c\lambda_c\gamma$ 状态之间的一级相变。经过 R_2R 时, 没有相变。由于对称性, L_3 线处的相变情况同样可以讨论。

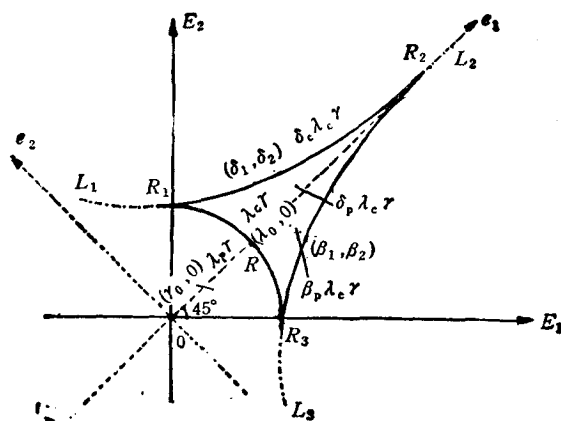


图 8 远离墙处充满 r 相流体时系统的完整相图

四、结 论

由于二元四相系中分子作用具有最大的置换对称性,其许多浸润相变性质可以通过对二元二相系的讨论得到,这使我们得以避免某些具体计算。从结果上看:二元四相系中不仅存在二级相变,也存在一级相变。

- [1] 宋岩、丁鄂江、黄祖洽,物理学报,40(1991),1492.
- [2] 宋岩、丁鄂江、黄祖洽,物理学报,41(1992),948.
- [3] E. J. Ding and E. H. Hauge, *Physica*, A155(1989), 189.
- [4] R. B. Potts, *Proc. Camb. Soc.*, 48(1952), 106.

STUDY ON WETTING TRANSITION IN A MIXTURE FLUID (III)

BINARY SYSTEM AT FOUR PHASES 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-QIA

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

(Received 8 June 1991)

ABSTRACT

The wetting transition at four phases coexistence state, a special case of binary Sullivan systems, is studied. Much of its properties can be driven out by the study of two phases coexistence state of the binary system, and the wetting transition of the first order, as well as that of the second order are present.

PACC: 6810; 6470