

浸润相变及其应用前景

宋 岩 丁 鄂 江

浸润现象,对我们来说并不陌生。在一干净的玻璃上滴上一滴水,水珠会逐渐散开。我们就说:水浸润了玻璃。相反,如果在玻璃上滴上的是水银,水银则始终聚在一起,不会散开。我们就说:水银不能浸润玻璃。早在 1805 年,英国科学家 T. Young 就研究了这种现象。他根据水平方向的力学平衡,得到浸润现象与气体、固体、液体之间表面张力的关系式。物理学家对于浸润问题重新感兴趣,是因为 1977 年 Cahn 从理论上预言了从部分浸润到完全浸润状态是一种相变。1980 年, Moldorfer 和 Cahn 用实验证实了浸润相变的存在。他们在一容器中注入甲醇和环己烷,构

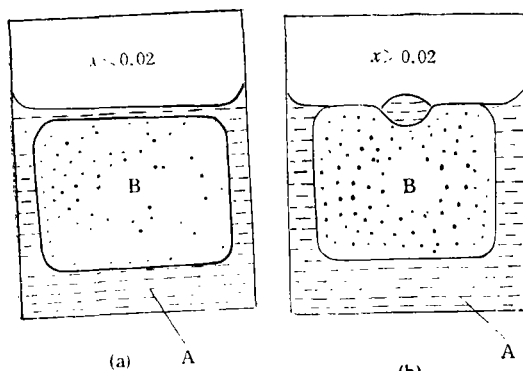


图 1

成混和物。(见图 1)在共溶温度以下,系统要分离成两相: A 相(甲醇多)和 B 相(环己烷多)。较重的 A 相不仅完全浸润容器的器壁,也完全浸润气/液界面(在这里,气体起着固体墙的作用)。他们让系统保持温度不变,加入水使系统成份改变,从而改变共溶温度 T_c 。在水的某个特定摩尔比值 x 时,在气/液界面处要形成 A 相液滴,并有有限接触角 θ 。对实验中不同 x 值接触角关系测量结果如图 2 所示,在 $x > 0.02$ 时, A 相部分浸润气/液界面,而在 $x \leq 0.02$ 时, A 相完全浸润界面(此时 $\cos \theta = 1$)。在 x 的连续变化过程中, A 相可以从对界面的部分浸润转变到完全浸润。也就是说,在此过程中发生了浸润相变。

人们在一干净的玻璃上滴上一滴水,过一天再来观察这一液滴,也许已经蒸发了,所剩下的只是微观厚度的液体层。这说明,这种液滴只能达到力学平衡,而不能达到热力学平衡。图 3 所示的是热力学平衡下的部分浸润和完全浸润状态,这里 x 表示离开固体表面的距离, $\rho(x)$ 是流体密度。假定它只与 x 有关。 ρ_e, ρ_g

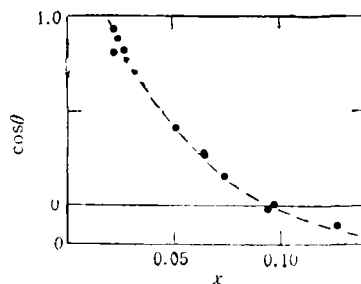


图 2

分别是液体和气体密度。热力学平衡要求总表面张力为最小。当部分浸润时, Young 方程给出:

$$\sigma_{sg} < \sigma_{se} + \sigma_{lg}$$

式中 σ_{sg} 是气体和固体间的表面张力, σ_{se}

是液体和固体间的表面张力, σ_{lg} 是气体和液体间的表面张力。此时液体层几乎不存在,全部表面张力只

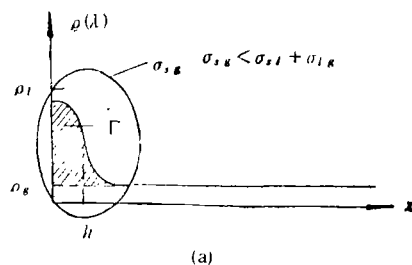


图 3(a)

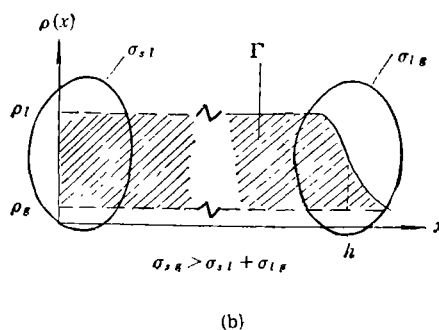


图 3(b)

有气体和固体间表面张力 σ_{sg} ; 反之, 完全浸润时, $\sigma_{sg} > \sigma_{se} + \sigma_{eg}$, 液体层具有宏观厚度, 全部表面张力由 σ_{se} 和 σ_{eg} 两部分贡献。定义覆盖度为:

$$\Gamma = \int_0^\infty dx [\rho(x) - \rho_g] \simeq h(\rho_e - \rho_g)$$

其中 h 是液体层厚度。 Γ (或 h) 就可以作为研究浸润相变的序参量。 Γ (或 h) 从有限值增加到无穷, 就表明

系统发生了从部分浸润到完全浸润的相变. 如果 Γ (或 h) 的变化是连续的, 就称为连续相变或二级相变; 如果 Γ (或 h) 的变化是不连续的, 就称为一级相变.

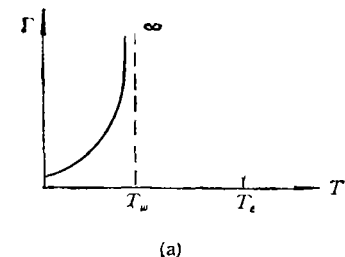


图 4(a)

以上所讲浸润相变是以形成液体层为例的. 如果固体表面分子对于同它接触的气体分子有足够强的吸引力, 就可以在固体表面上形成该种分子的固体附着层. 当附着层厚度发生从微观厚度到宏观厚度的变化时, 就说发生了浸润相变. 这是另一种类型的浸润相变.

一级

浸润和二级浸润相变的相图如图 4.

$\Delta\mu =$

$\mu - \mu_{lg}$, 其中 μ 是流体化学势, μ_{lg} 是气液共存时流体化学势. 当

$\Delta\mu < 0$

时, 流体

呈气体状态, 在系统沿 P_1 从下面接近共存线时, Γ 保持有限; 但沿 P_2 从下面接近共存线时, Γ 趋向无穷. 两者之间的分界温度 T_w 就是浸润相变温度. 如果考虑系统沿气液共存线气体一侧升高温度, 即沿 P_3 变化, 则有两种可能性. 在图 4(a) 中,

$T \rightarrow T_w^-$

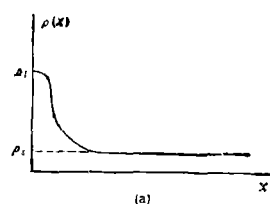


图 5(a)

延伸到气体相态, 终止于某一个临界点. 此线表示从

时, Γ 连续地变化到无穷, 此时浸润相变是二级的. 在 (b) 中, Γ 在 T_w 处跳跃到无穷, 浸润相变是一级的. 由连续性知: 这时应该有一条一级表面相变线, 从 T_w

薄的膜变化到厚的膜的相变线. 一般叫预浸润线.

由于浸润相变是相变的一种, 因此已有研究相变的方法均可应用, 又因为浸润相变主要取决于固体、流体分子间作用力的大小和力程长短, 这又决定了其研究方法上有一定特点.

Sullivan 曾给出一种简单的模型: 固体分子与流体分子之间及流体分子之间的相互作用势均为指数形式, 并且力程相等. 在这种特定选择下, 可使 $\rho(x)$ 的方程化成类似经典粒子在保守势场 $V(x)$ 中运动的方程. 如图 5 所示. 势场中 L 称为液态峰, G 称为气态峰, 流体离开墙的距离 x 对应着粒子的运动时间. 这样我们可以用经典力学中的动力学语言来描述浸润现象, 研究在温度、作用势耦合系数等参量变化时, 系统的浸润相变能否出现及出现相变时的相变级别.

设想一个总能量为零的经典粒子. 墙对流体的吸引作用的强弱, 反映在经典粒子运动中, 就相当于粒子初始位置的选择. 若墙的引力弱, 则相当于粒子从 A 点出发, 很快地到达气态峰, 并永久地留在那里. 这对应着墙附近流体的密度很大, 但随着 x 的增大, 密度很

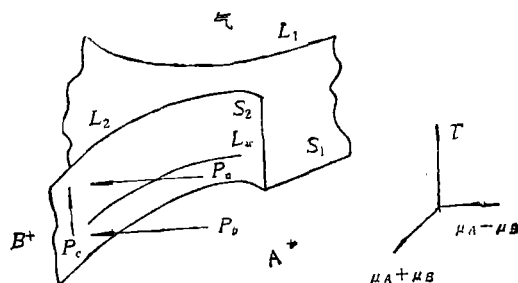


图 6

快地降低到 ρ_g , 这是部分浸润状态. 若墙的引力很强, 经典粒子从 B 点出发, 在液态峰停留极长时间后, 再奔向气态峰. 这对应着完全浸润.

浸润相变的其他研究方法还有平均场模型方法; 重整化群方法及 Monto-Carlo 方法等. 所不同的是各种研究方法的侧重点不同.

对于多元混和系统, 也可以用动力学语言进行描述, 只是经典粒子要在多维空间中运动. 我们以二元液态混和物为例, 说明混和系统的浸润相变概念 (见图 6). 设混和物由 A, B 两种分子组成. 高温时两种分子以气态共存, 降低温度到一定值时, 出现液态相, 但两种分子仍是混和的. 进一步降温, 液相要分裂成富 A 相 (A^+) 和富 B 相 (B^+), 并仍然与气相共存. 如

图 6 是此时的相图。\$S_1\$、\$S_2\$ 是一级相变叶，\$L_1\$、\$L_2\$ 是二级相变线。沿 \$P_1\$ 演化时，在墙和 \$A^+\$ 体界面上要出现 \$B^+\$ 相薄膜，经过 \$S_1\$ 时，如果膜的厚度变到某宏观值，就叫作 \$B^+\$ 相完全浸润墙；如沿 \$P_2\$ 演化系统时，膜厚仍是微观值，则叫做部分浸润。因此 \$S_1\$ 上就应存在完全浸润和部分浸润的分界线 \$L_{w1}\$。如沿 \$S_2\$ 上的 \$P_2\$ 路线演化系统时，膜就会从微观厚度变到宏观厚度。此过程中膜的厚度连续变化的，叫二级浸润相变；反之，如果膜厚是跳跃式的，叫一级浸润相变。

浸润相变的研究，无论在理论上还是在实际应用上，都有重大意义。首先，在理论上，我们知道，一般连续相变的临界指数都有普适性。但研究发现浸润相变的临界指数不具普适性，其数值可以随墙作用势的不同而变化。另外，浸润相变的级别，敏感地依赖于分子间相互作用的细节。因此，我们先在理论上假定分子间不同作用势，并讨论其相变情况，在弄清二者联系之后，就可以由实验中发现的浸润相变状况，反过去探讨分子相互作用的一些信息。

在工农业生产和日常生活中，浸润相变也有广泛

的应用。工业上的浮选矿石就是应用浸润相变的一个例子。选择某种液体，它可以浸润杂质及无用矿石，但不能浸润有用矿石。将这种液体与天然矿石碎粉混成浆状，再通入空气（或加入某种酸反应生成气泡）。由于矿石完全不被浸润，故矿石周围包着一层气泡，被气泡带到液面上成为精矿，这就达到了选矿的目的。在直接由液态金属制取金属板或各种金属管过程中，要将能被液态金属浸润的硬质薄片浸入熔融的金属中，再将其轻轻提离液面。随着提起而不断冷却，就可得到所要求的材料。在石油开采上，因为石油、地下水和天然气共同储存在地层的多孔砂岩中，这些多孔砂岩的孔道都可看成极细小的毛细管。石油和水在与天然气接触面处形成弯曲液面，所产生的附加压强阻碍石油在其中流动。如果加入某种活性物质，使之浸润石油和岩石之间的界面，就可消除弯曲液面的附加压强，使石油顺利地开采出来。

总之，浸润相变是一个新的研究领域，有着广阔的应用前景现在研究正方兴未艾，相信在不久的将来，人们必将揭示出它的更深层秘密。

（上接第 20 页）

于 0.1 ppm。

在 1986 年的平差中，霍耳电阻 \$R_H\$ 取六个最新测量结果的平均值，得

$$R_H = 25812.8464(16) \Omega_{BIPM}(0.062 \text{ ppm}),$$

其中 \$\Omega_{BIPM}\$ 表示国际计量局 (BIPM) 1985 年 1 月 1 日标定的欧姆基准值，\$1 \Omega_{BIPM} = 0.999998437(50) \Omega\$。

由此可得精细结构常数 \$\alpha\$ 的倒数为

$$\alpha^{-1}(\Omega/\Omega_{BIPM}) = 137.0362044(85)$$

或 $\alpha^{-1} = 137.0359902(85)$,

不确定度为 0.062 ppm。这样推算出来的 \$\alpha^{-1}\$ 值与 1986 年平差结果

$$\alpha^{-1} = 137.0359895(61)(0.045 \text{ ppm})$$

精确吻合。

量子霍尔效应具有如此之高的精确性和复现性，对于计量工作者确是一件了不起的喜事。因为根据量子霍尔效应定义欧姆，正好和根据约瑟夫森效应定义的伏特，组成一对以基本物理常数为基础的电学基准，使电学单位从实物基准向自然基准过渡。

为此，国际计量委员会下属的电学咨询委员会 (CCE) 在 1986 年的第十七届会议上决定：从 1990 年 1 月 1 日起以量子霍尔效应所得的 \$h/e^2\$ 值来定义欧姆，以约瑟夫森效应所得的 \$2e/h\$ 值来定义伏特。

1988 年 CCE 第 18 届会议正式建议将第一阶 (\$i = 1\$) 霍尔平台相应的电阻值定义为冯·克利青常数，以 \$R_K\$ 表示，并通过了如下决议：

“国际计量委员会……

考虑到

——大多数现有的实验室所拥有的电阻参考标准随着时间有显著变化，

——基于量子霍尔效应的实验室电阻参考标准是稳定的和可复现的，

——对大多数新近的测量结果作的详尽研究得到的冯·克利青常数 \$R_K\$，也就是说，量子霍尔效应中的霍尔电位差除以相当于平台 \$i = 1\$ 的电流所得的值为 25812.807 \$\Omega\$，

——量子霍尔效应以及上述 \$R_K\$ 值，可以用来建立电阻的参考标准，相对于欧姆，它以一个标准偏差表示的不确定度估计为 \$2 \times 10^{-7}\$，而其复现性要好得多，因此建议

——精确地取 25812.807 \$\Omega\$ 作为冯·克利青常数的通用值，以 \$R_{K-90}\$ 表示，

——此值从 1990 年 1 月 1 日，而不是在这以前，由所有以量子霍尔效应为电阻测量标准的实验室使用，

——从同一日期开始，所有其它实验室都将自己的实验室参考标准调整为与 \$R_{K-90}\$ 一致。

——……

并主张

——在可以预见的将来无需改变冯·克利青常数的这个推荐值。”

这项决议已得到国际计量委员会同意并予以公布执行。于是，从 1990 年 1 月 1 日起，新的电阻基准和新的电压基准一道，把电学单位转移到了新的基础之上。这件事在基本物理计量史上是继秒和米的新定义之后，又一有重大历史意义的事件。值此量子霍尔效应发现十周年之际，特作此文，以资纪念。