

物理学前沿丛书



表面浸润 和浸润相变

黄祖洽 丁鄂江 著

上海科学技术出版社

0084

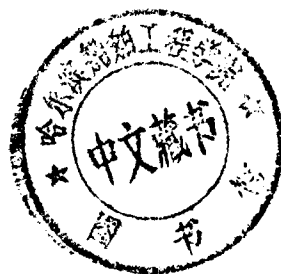
278534

1995

物理学前沿丛书

表面浸润和浸润相变

黄祖洽
丁鄂江 著



上海科学技术出版社

A FRONTIER SERIES IN PHYSICS

SURFACE WETTING AND WETTING TRANSITION

**Huang Zuqia
Ding Ejiang**

**SHANGHAI SCIENTIFIC & TECHNICAL
PUBLISHERS**

责任编辑 戴雪文

物理学前沿丛书

表面浸润和浸润相变

黄祖洽 丁鄂江 著

上海科学技术出版社出版、发行

(上海瑞金二路 450 号)

本书在上海发行所经销 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 6.25 插页 4 字数 152,000

1994 年 10 月第 1 版 1994 年 10 月第 1 次印刷

印数 1—1,500

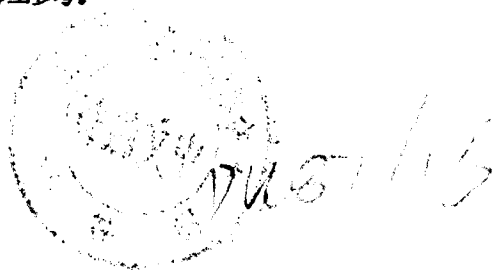
ISBN7-5323-3467-8/O·176

定价: 10.50 元

(沪)新登字 108 号

内 容 提 要

由表面张力引起的表面浸润是日常生活和工农业生产中经常会遇到的一种物理现象。我国在西汉时就有了对表面浸润现象的定性观察和记载。关于这一现象的定量的科学研究,是在近两个世纪以前开始的。但是,表面浸润现象中,从“完全浸润”到“部分浸润”这个相变现象的发现,以及对它的实验和理论研究,则是很近的事。本书的目的在于向有兴趣的读者介绍这一古老而又新生的课题。全书共六章。在简短的引言之后,第二章论述表面的热力学和统计力学,作为以后各章讨论的基础。第三章讨论不同物理条件下各种表面浸润现象的规律性,第四至第六章则引进近年来引人注目的浸润相变的概念,并进行了有关浸润相变的理论探讨。本书的特点是从常见的表面浸润现象出发,通过统计物理的理论分析,深入到表面浸润和浸润相变现象的理论本质;而在理论分析中,则主要依据作者近年来所进行的研究工作。本书可供从事与表面物理和统计物理有关工作的科技工作者和高等院校师生参考。



《物理学前沿丛书》编辑委员会

主 编 冯 端

常务编委 倪光炯

委 员 (以姓氏笔划为序)

王 迅	甘子钊	闵乃本
李家明	汪克林	张其瑞
周孝谦	段一士	高崇寿
陶瑞宝	顾世洧	顾秉林
侯伯宇	唐孝威	龚昌德
黄祖洽	葛墨林	蒲富恪
戴元本		

A FRONTIER SERIES IN PHYSICS

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief **Feng Duan**

Executive Editor **Ni Guangjiong**

Members

Dai Yuanben

Gan Zizhao

Ge Molin

Gu Binglin

Hou Boyu

Li Jiaming

Pu Fuke

Tao Ruibao

Wang Xun

Zhou Xiaoqian

Duan Yishi

Gao Chongshou

Gong Changde

Gu Shiwei

Huang Zuqia

Min Naiben

Tang Xiaowei

Wang Kelin

Zhang Qirui

出版说明

我社在物理学界专家学者的热忱关怀下，历年来出了一些比较好的书，如《晶体生长的物理基础》(闵乃本著)、《原子物理学》(第一版，杨福家著)、《原子核结构核理论》(曾谨言、孙洪洲编著)、《群表示论的新途径》(陈金全著)、《物理学中的群论》(陶瑞宝著)、《近代物理学》(倪光炯、李洪芳编著)，等等。这些书受到国内外物理学界、出版界和读者的欢迎和好评。为进一步出好这方面的著作，我社拟出版《物理学前沿丛书》。其宗旨是：向国内外介绍我国第一流的物理研究成果，扩大我国物理研究成果在国内外的影响，促进学科的发展和交流。《物理学前沿丛书》包括的面：基础物理、应用物理和技术物理的前沿领域。

考虑到物理科学的特点，在大体统一的规格要求下，我们将充分发挥作者的特长，努力使本丛书具有丰富多采的风格。例如：(1) 作者可以对一个专门分支学科，按自己的观点作比较全面深入的阐述，其中一部分内容反映作者自己的创造性工作；(2) 作者也可以为着重反映自己有特色的、比较成熟的系统性研究，就某一个重要的课题作详细的介绍，但应包括必要的预备知识和有关课题在国际上的发展动态；(3) 在某一领域或新课题的研究发展特别迅速的情况下，我们也可把系列学术报告或专门性讲座汇编起来，经过适当加工，再加上一个比较详细的前言介绍，以便尽快出版；(4) 在考虑书稿时应充分注意历年来“获奖”项目和国家基金会重点资助的项目。

我们希望，本丛书不仅可以作为高年级大学生和研究生的教材，而且对广大的教师和科研工作者有益。经若干年有了适当的积累之后，能够在一定程度上显示出我国物理学界的风貌。

我们诚恳希望得到物理学界广大专家的大力支持和指导，使这套书的出版达到预期的目的。

上海科学技术出版社

1992年10月

序

由表面张力引起的表面浸润是日常生活和工农业生产中经常会遇到的一种物理现象。我国在西汉时就有了对表面浸润现象的定性观察和记载，但近代关于这一现象的定量的科学研究却是从 T.Young 和 P.S.Laplace 先后在 1805 年关于表面张力和毛细现象的工作开始的。在这一年，T.Young 就引进了接触角的概念，并写下了著名的 Young 方程(参见第 3.1 节)。不过，在此以后的相当长一段时间，这方面研究的进展很慢，这是由于实验上进一步精确测定的困难，举例来说：

1. 由于所有界面效应对表面的污染和非理想(例如晶体表面的台阶，位错和非晶体表面的粗糙不平)都很敏感，所以某些基本实验(例如一小液滴在平坦的固体表面上的展布，参见第 3.5.1 节)直到本世纪的 50 年代和 60 年代才以足够的精确程度得以实现；

2. 固液界面和固固界面比固空界面或固气界面观测起来困难得多。当有液体或固体存在时，所有利用电子束对表面进行的实验测量基本上都无法应用。荧光和电子顺磁共振等灵敏的现代探测技术虽然也能用于界面测量，但常常只限于很特殊的例子。

通过 Zisman, Fowkes 等人和 Padday 等的长期细心的工作，弄清了决定固体表面的热力学可浸润性的是哪些物理化学参量，但与热力学平衡相偏离的非平衡效应还只是开始被理解。Cahn 及 Ebner 和 Saam 首次预见的，从“完全浸润”到“部分浸润”的相变，经过十多年来许多科学工作者的努力，现已成为相当活跃的研究前沿，我国也有人(包括本书作者)参加了这方面的研究工作。

在简短的引言之后，本书第二章将论述表面的热力学和统计

力学,作为以后各章讨论的基础.第三章中将讨论不同物理条件下的接触角,可浸润性和浸润膜等表面浸润现象的规律性,并探讨微妙的展布动力学.第四章将引进近年来引人注目的浸润相变的概念和两个理论模型,介绍相变的分级.第五章将针对具有短程相互作用的模型,比较深入地介绍用动力学类比方法研究浸润相变的理论结果.第六章则包括某些对浸润相变的进一步讨论.由于作者水平和本书篇幅的限制,我们的讨论必然会挂一漏万,甚至还有错误之处,衷心希望读者不吝指正!

黄祖洽 丁鄂江

1993年6月

PREFACE

Surface wetting due to surface tension is a physical phenomenon meeting frequently in everyday life and in the processes in industry and agriculture production. There had been qualitative observations and records two thousand years ago in ancient China (during Han Dynasty). But the modern scientific research on this phenomenon began only from the work of T. Young and P.S.Laplace on surface tension and capillary phenomena in 1805. In that year, T. Young already introduced the important concept of contact angle and wrote down the famous Young equation (cf. Sec. 3.1). However, the progress of researches in this field slowed down later and in a considerable long period there had been no great new progress on account of difficulties in determining the relevant quantities more exactly for lacking of powerful technical measures. For example,

1. As all surface effects are very sensitive to contaminations on the surface and surface imperfections (such as steps or dislocations on crystal surfaces and the roughness of noncrystal surfaces), certain basic experiments (such as the spreading of a small liquid drop on a smooth solid surface, cf. Sec. 3.5.1) can not be carried out with sufficient accuracy till 50's and 60's of this century.

2. It is much more difficult to observe the solid-liquid and solid-solid interfaces than solid-vacuum or solid-gas

surfaces. All experimental methods of measuring the surface using electrons cannot be applied in the presence of liquid or solid. Although modern sensitive detecting techniques such as fluorescence and paramagnetic resonance can also be used in interface measurements, they are often limited to very special cases.

Through the persistent and careful work of Zisman, Fowkes et al, and the work of Padday, the problem what physical and chemical parameters determine the wettability of a solid surface thermodynamically has been made clear now. But those non-equilibrium effects far away from the thermodynamic equilibrium only begin to be understood. Through the efforts of many scientists for more than a decade, the transition from a "complete wetting" phase to a "partial wetting" one, first predicted by Cahn and independently by Ebner and Saam, has now become a rather active and forward problem of researches. Among the researchers of this problem there are also Chinese scientists, including the authors.

After a short introduction, we shall discuss thermodynamics and statistical mechanics of the surface in chapter 2, as a basis of the following chapters. In chapter 3 the laws of certain surface wetting phenomena, such as contact angles, the wettability and wetting films, under various physical conditions will be discussed, and the delicate spreading dynamics will also be investigated. In chapter 4 we will introduce the concept of wetting transitions and discuss two theoretical models, noticeable in recent years, also discussed will be the classification of wetting transitions. The fifth chapter will include a more detailed discussion on the method of dynamics analogy in investigating wetting transi-

tions based on a model with short range interactions, various theoretical results will be given. Chapter 6 includes some further discussions on wetting transitions. Limited by the author's level and the space of this booklet, our discussions are inevitably far from complete and there may be mistakes. We hope cordially that the readers will not stint their comments and criticisms!

Huang Zuqia Ding Ejiang

Jun. 1993

目 录

第一章 引言	1
§ 1.1 毛细现象和表面张力	1
§ 1.2 液滴在表面上的展布	5
§ 1.3 “础润而雨”的启示	6
§ 1.4 实际生活中常见的浸润现象	7
第二章 表面的热力学和统计力学	9
§ 2.1 热力学简要回顾	9
§ 2.2 表面热力学	14
§ 2.3 表面的更严格处理。Gibbs 吸附方程	17
§ 2.4 表面热力学的局限性。van der Waals 理论	26
§ 2.5 表面的分子结构和统计力学	33
第三章 表面浸润	38
§ 3.1 接触角	38
3.1.1 理想情况下的接触角。Young 方程	38
3.1.2 定义接触角时的空间尺度	41
3.1.3 接触角的测定	41
3.1.4 接触角和浸润	42
3.1.5 接触角和粘附功	43
3.1.6 接触角随温度的变化	45
§ 3.2 不同表面的可浸润性	46
3.2.1 高能和低能表面	47
3.2.2 高能表面的标准行为	47
3.2.3 低能表面和临界表面张力	48
§ 3.3 接触角迟滞	51

3.3.1	实际表面上接触角的测量	51
3.3.2	非均匀和粗糙表面上接触角的模型。粗糙度系数	52
3.3.3	无规表面	55
3.3.4	不均匀性和粗糙度的临界值	61
§ 3.4	浸润膜和接触线	62
3.4.1	刚性固体表面上的浸润膜	62
3.4.2	长程力的作用	67
3.4.3	三相接触线	69
3.4.4	三流体相在公共接触线处的各平衡接触角	72
3.4.5	Neumann 三角形	73
3.4.6	终态展布平衡	74
3.4.7	部分浸润——接触线的微观结构	76
3.4.8	完全浸润——浸润膜的厚度	78
§ 3.5	展布的动力学	82
3.5.1	实验观测	82
3.5.2	先驱膜	86
3.5.3	表面粗糙和障碍物对展布的影响	87
3.5.4	展布的理论	87
3.5.5	先驱膜中的结构和耗散	91
3.5.6	湿表面上的展布	97
3.5.7	熔融聚合物的展布	98
3.5.8	超流液体 ^4He 的展布	103
第四章	浸润相变	105
§ 4.1	浸润相变的概念	105
§ 4.2	一级相变和二级相变	107
§ 4.3	Cahn 模型	110
4.3.1	Cahn 模型的描述	110
4.3.2	表面密度的决定	112
4.3.3	两类浸润相变	113
4.3.4	二级浸润相变的特点	115
§ 4.4	晶格模型	117

第五章 具有短程相互作用的模型	119
§ 5.1 引言	119
§ 5.2 现代 van der Waals 理论	120
§ 5.3 Sullivan 模型	122
5.3.1 模型的描述	122
5.3.2 Sullivan 流体的气液相变	125
5.3.3 Sullivan 模型中的浸润相变	129
§ 5.4 Sullivan 模型的一种推广	132
5.4.1 模型的提出	132
5.4.2 简单的动力学讨论	133
5.4.3 模型的相图	136
5.4.4 非普适的临界指数	138
§ 5.5 墙的力程对浸润相变级别的影响	140
§ 5.6 两个相同墙之间的 Sullivan 流体	141
§ 5.7 两个相反墙之间的 Sullivan 流体	145
§ 5.8 封闭系统中的浸润相变	148
§ 5.9 多元系统的 Sullivan 模型	152
§ 5.10 平均场理论的上临界维度	157
第六章 对浸润相变的进一步讨论	161
§ 6.1 平均场理论中的长程力模型	161
6.1.1 长程相互作用	161
6.1.2 分段常数近似	162
6.1.3 相变级别的讨论	164
§ 6.2 三相点浸润	166
§ 6.3 角落上的浸润	167
6.3.1 Laplace 公式和稳定性	167
6.3.2 Young 方程和浸润	169
6.3.3 浸润相变的级别	170
§ 6.4 浸润相变研究中的随机模拟方法	170
参考文献	175