

平衡态系统相变临界现象

系统的相

处于热平衡宏观尺度物质的均匀态

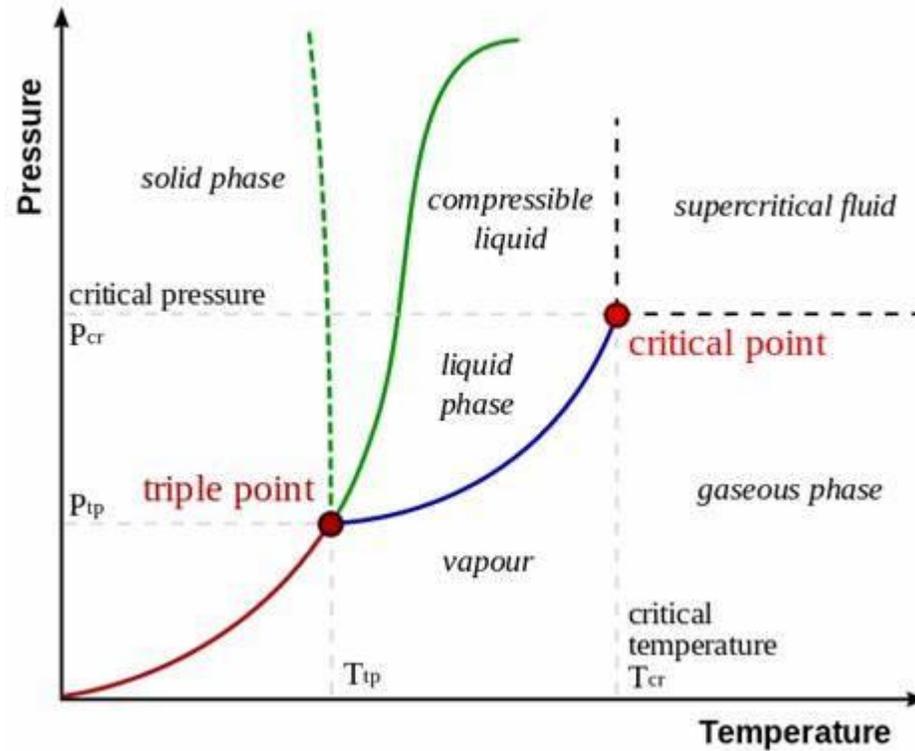
例如：气体，液体，固体，超流液体等

在气、液、固的不同相中：组成单元本身没有发生变化

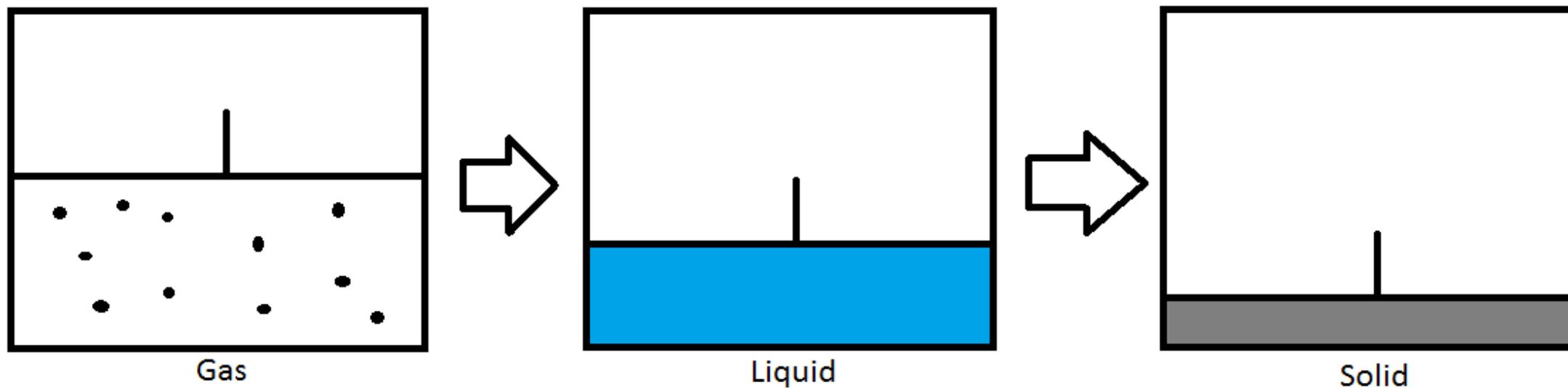
相互之间的关联发生了变化（速度、相互作用）

系统的相变

具有宏观尺度物质有一种“相”转变为另一种“相”



等温压缩下系统的相

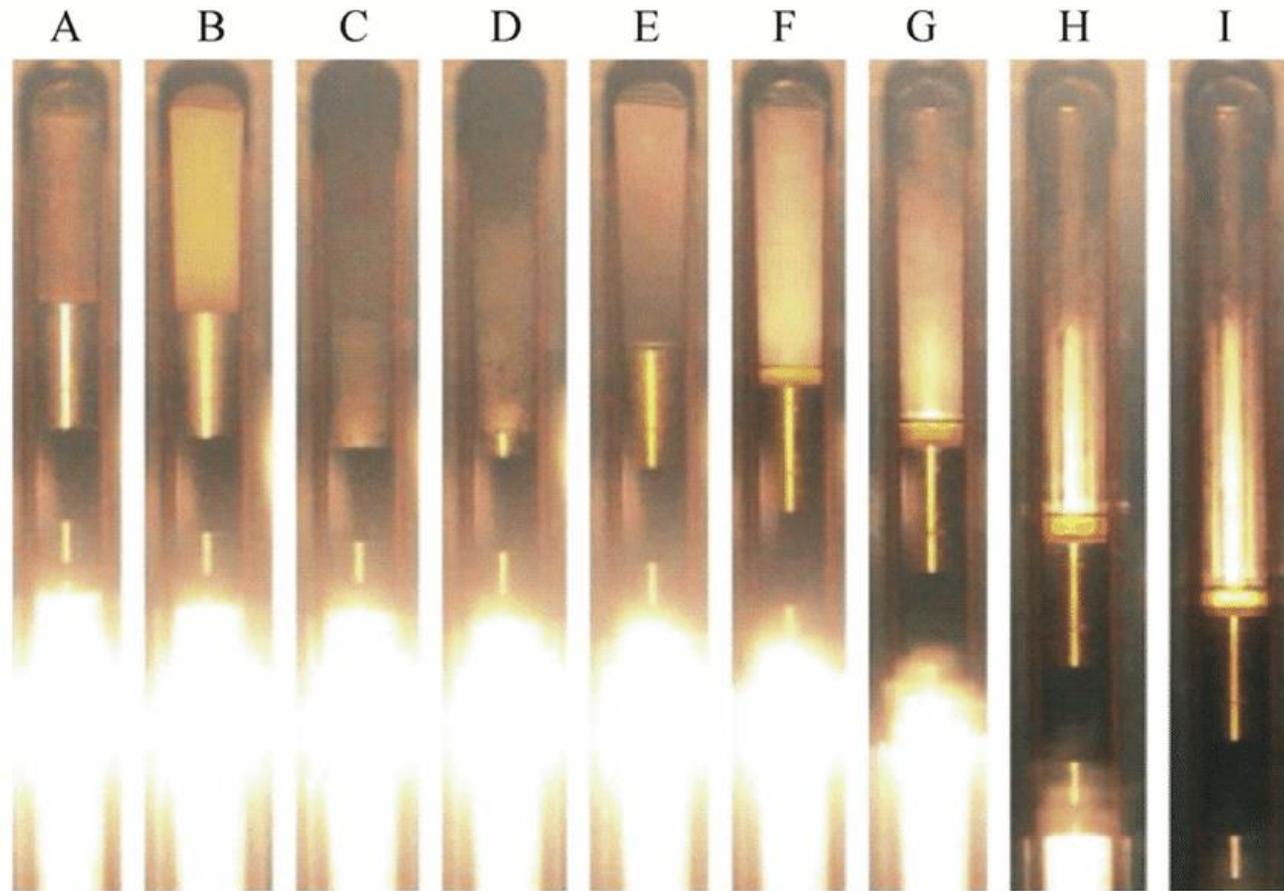


在足够高的温度下：气体 \rightarrow 等离子体，中间连续地改变，不存在相变

临界现象研究的里程碑

- Andrews发现CO₂ 的临界点 (1869)
- 范德瓦尔斯理论 (1873) (第一个理论方面诺贝尔物理学奖)
- Onsager二维伊辛模型的精确解 (1944)
- K. G. Wilson重整化群理论 (1971) (1982年诺贝尔物理学奖)

临界乳光 (1869首次在二氧化碳实验被观测)



系统的临界点

- 水

$T_c = 374.15$ 摄氏度, $P_c = 221.2$ bar

- 二氧化碳

$T_c = 31.04$ 摄氏度, $P_c = 73$ bar

爱因斯坦的临界乳光理论

Theory of Critical Opalescence



- Einstein returned to the problem of thermodynamic fluctuations, giving a treatment of the density variations in a fluid at its critical point. Ordinarily the density fluctuations are controlled by the second derivative of the free energy with respect to the density. At the critical point, this derivative is zero, leading to large fluctuations. The effect of density fluctuations is that light of all wavelengths is scattered, making the fluid look milky white.

临界现象的平均场理论

- 范德瓦尔斯理论 (1869, 博士论文)

范德瓦尔斯气体中分子间相互作用势为:

$$V(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) = \begin{cases} \infty & , |\vec{q}_i - \vec{q}_j| < \sigma \\ -w(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|), & |\vec{q}_i - \vec{q}_j| > \sigma \end{cases}$$

$w(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$ 是一个变化比较缓慢的函数。

计算系统的配分函数

系统的哈密顿量为：

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + \sum'_{i,j} V(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

这里求和 $\sum'_{i,j}$ 有 $\frac{N(N-1)}{2}$ 各项。

那么：

$$Q_N(T, V) = \int \exp(-\beta \sum'_{i,j} V(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)) d\vec{q}^N$$

系统配分函数的平均场近似

我们将体积 V 分为许多体积为 Δ 的小格，总数有 $\frac{V}{\Delta}$ 个。

小体积元 Δ 的选取应满足下面的条件：

(1) Δ 要足够大，从而使得小格内包含相当多的粒子。

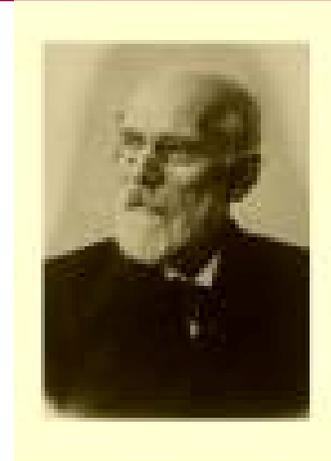
(2) Δ 又要足够小，从而使得格内粒子之间主要感受到排斥作用，不同格子内粒子之间的吸引作用看成常数。因而，

$$Q_N(T, V) = \sum'_{\{N_\alpha\}} \frac{N!}{\prod_\alpha N_\alpha!} (\Delta - N_\alpha \cdot \delta)^{N_\alpha} \exp\left[\frac{\beta}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} w_{\alpha, \alpha'} N_\alpha N_{\alpha'}\right]$$

van der Waals 状态方程:

1873年van der Waals的博士论文

1910年获诺贝尔物理学奖



$$(P + aN^2/V^2)(V - bN) = N K_B T$$

粒子尺寸（微观） \rightarrow bN （宏观）

粒子间相互作用（微观） \rightarrow aN^2/V^2 （宏观）

范德瓦尔斯状态方程：

□ The van der Waals equation is:

$$\left(P + \frac{a}{(V/n)^2} \right) \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT.$$

Where;

P = pressure (atm)

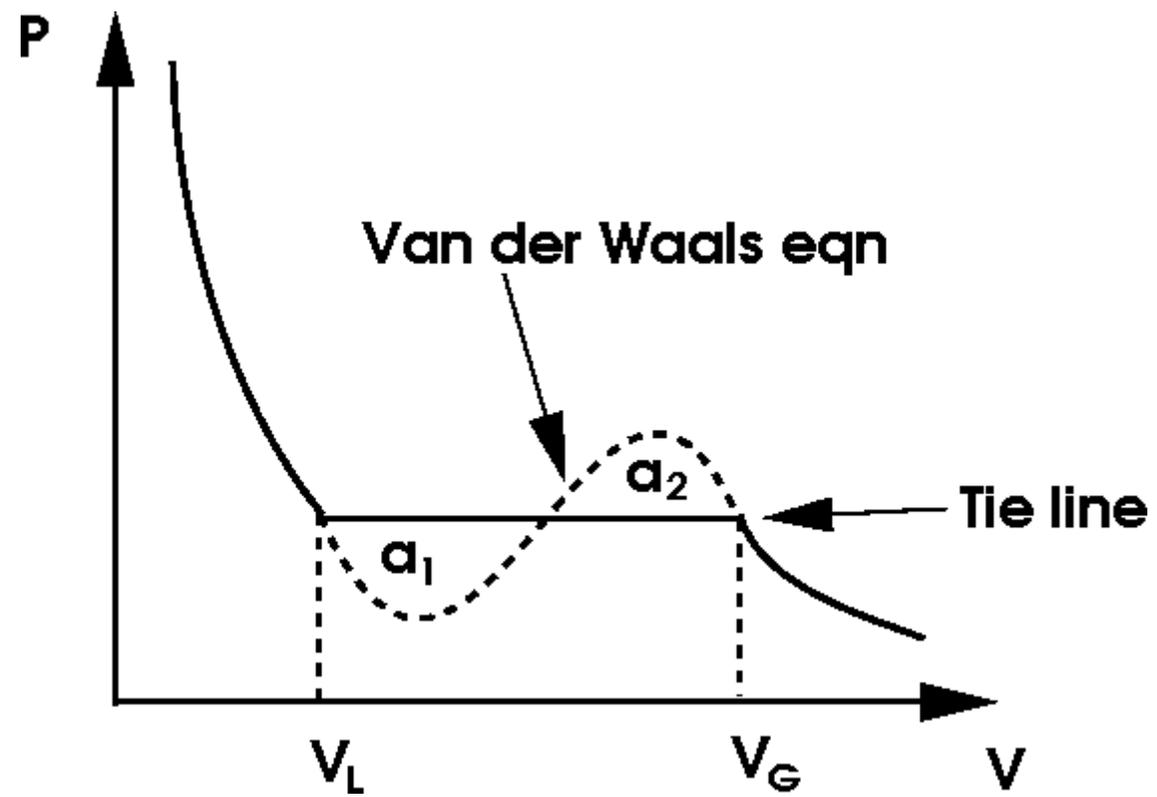
V = volume (liter)

n = number of moles (mol)

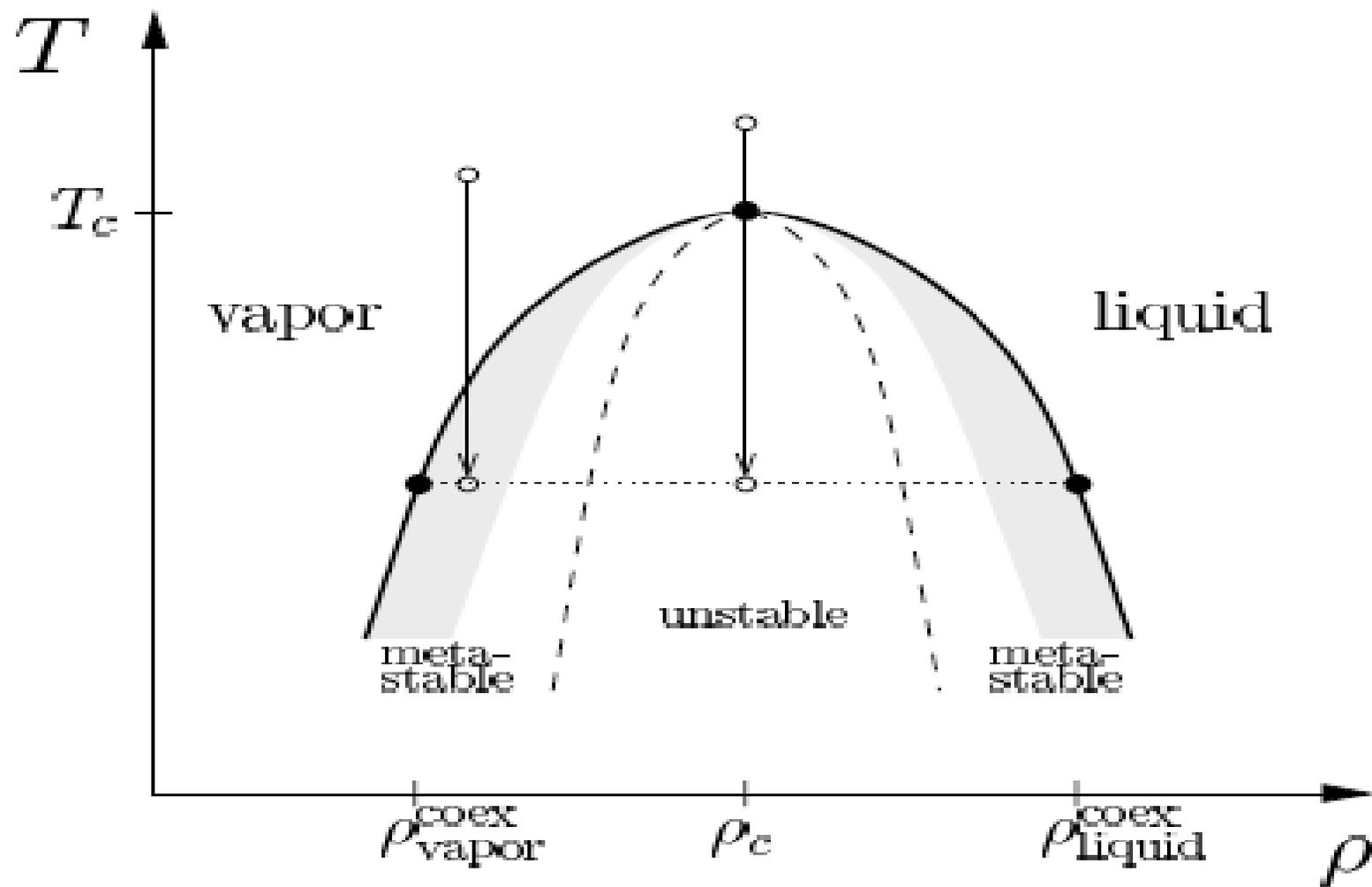
T = temperature (Kelvin, K)

R = ideal gas constant

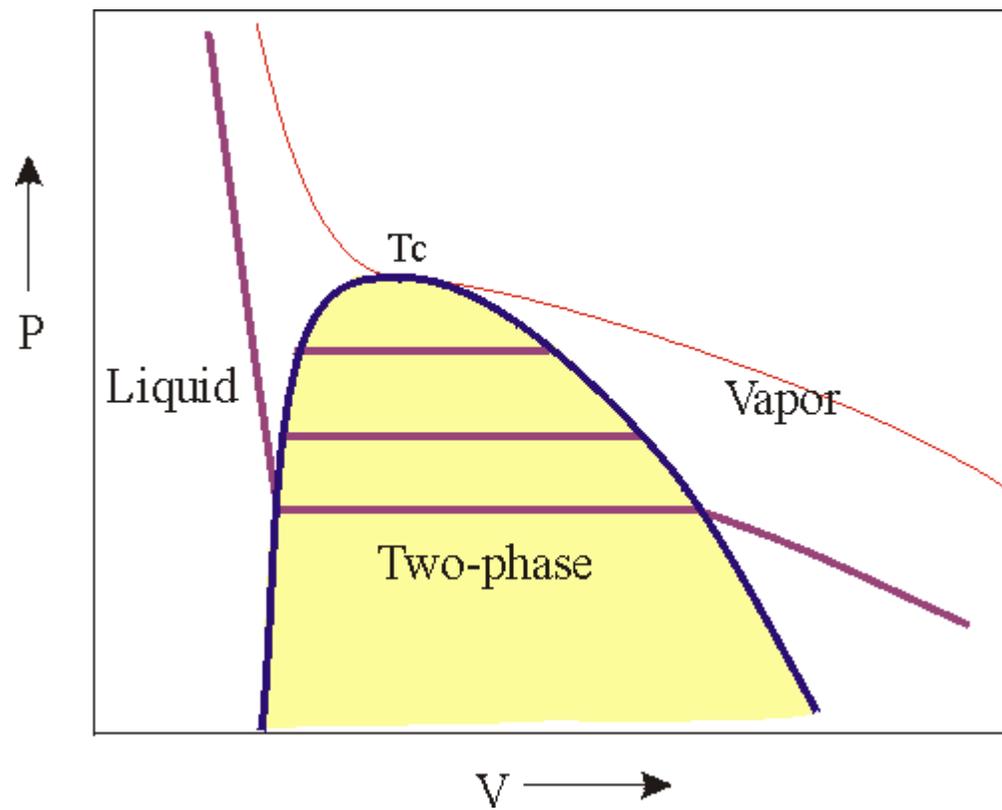
a and b = constants



气-液相变图:



气液系统的相图



Van der Waals方程的气-液相变

□ 温度 $T < T_c$

气体 \leftrightarrow 液体 密度跳跃变化 \rightarrow 一级相变

□ 温度 $T = T_c$ 临界现象

● 响应函数:

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \quad \text{无限大}$$

“牵一发而动全局”

● 气体 \leftrightarrow 液体 密度连续变化 \rightarrow 连续相变

一级相变中的亚稳态

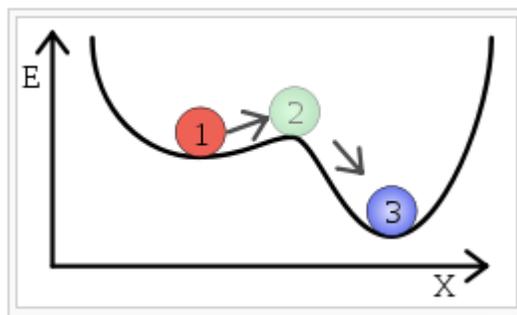
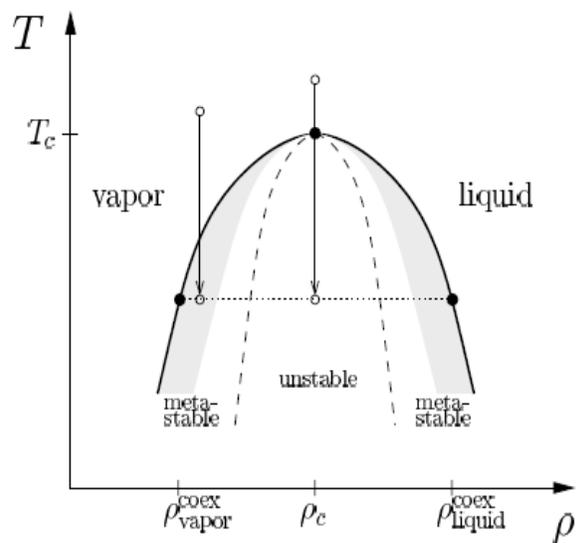
- 气体 \rightarrow 液体，过冷气体（亚稳态）
- 液体 \rightarrow 气体，过热液体（亚稳态）

□ 亚稳态“1”：

局域稳定

整体不稳定

扰动可导致相变



社会系统的相变与临界现象特征

- 社会变革、经济危机、股市崩溃 等
- 共同语言和文化的自发产生、议题共识形成等

共同特征： 微小、偶发事件可导致突变

使突变不可避免
诱发原因及突变时间偶然
发生时“牵一发而动全局”

临界现象的标度性：

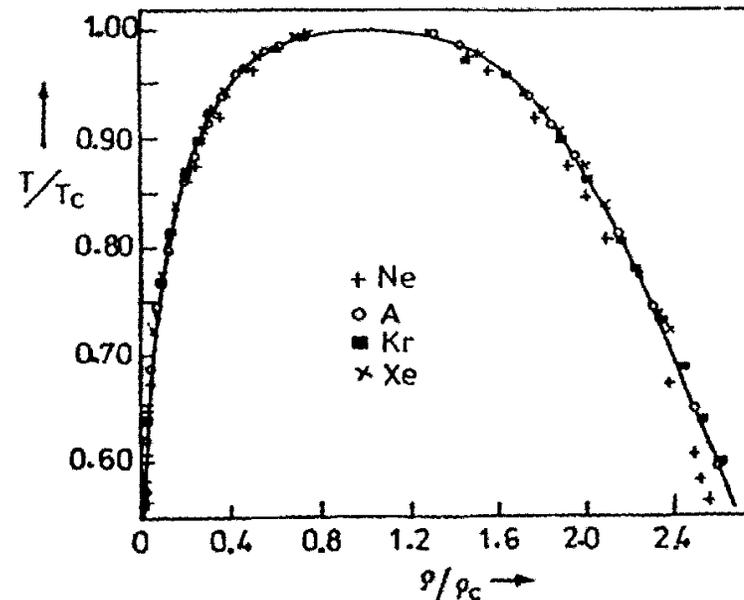
- 通过引入约化量

$$p_R = \frac{p}{p_C}, \quad V_R = \frac{V}{V_C}, \quad \text{and} \quad T_R = \frac{T}{T_C}$$

- 获得状态方程的标度形式

$$\left(p_R + \frac{3}{V_R^2} \right) \left(V_R - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_R$$

- 不同数据落在同一条线上



惰性气体状态方程实验结果的标度性

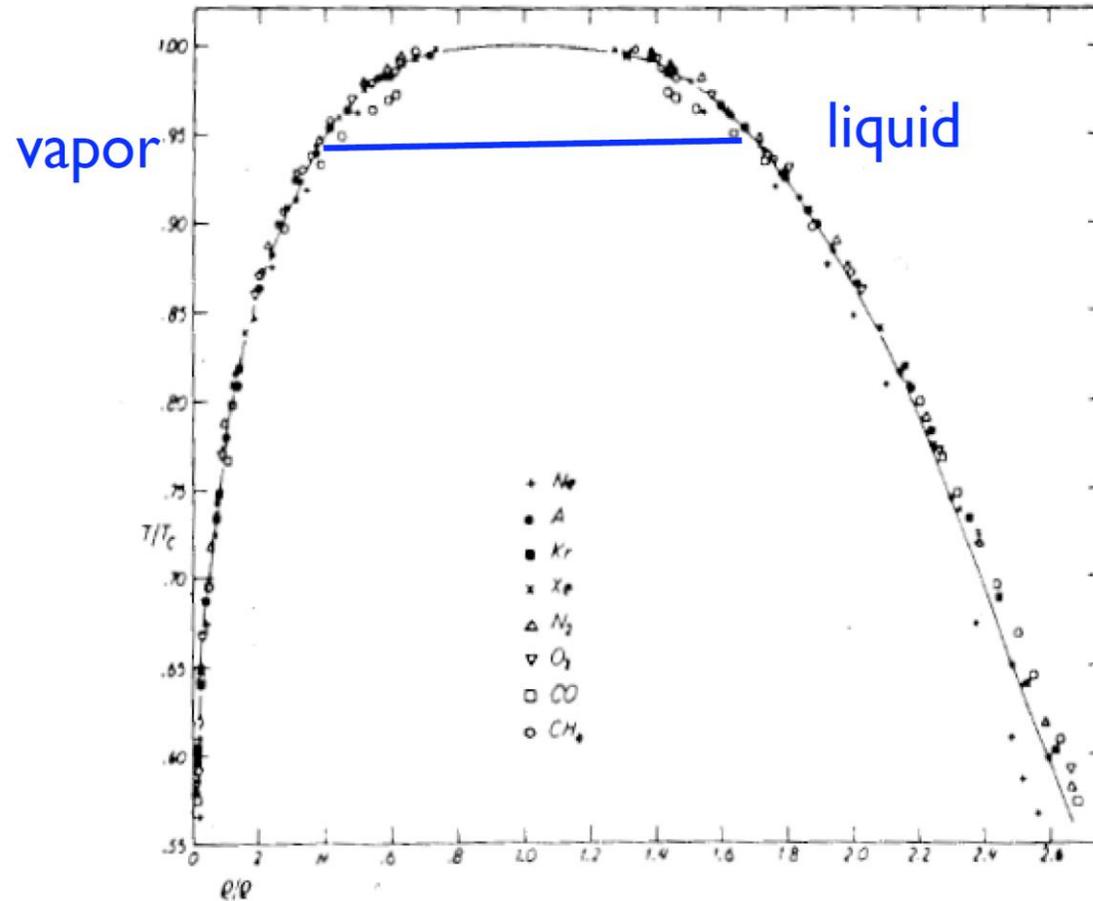


Figure 1.6 Reduced densities of coexisting liquid and gas phases for a number of simple molecular fluids (Guggenheim 1945). The experimental points support a law of corresponding states, but the universal curve is cubic rather than quadratic as required by van der Waals' theory.

临界现象的基本属性

8.2 临界现象的基本特性

(1) 热力学量的奇异性。

出现奇异性的条件：

热力学极限： $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \frac{N}{V} = \text{常数}$

比热：

$$C = \begin{cases} A_+(T - T_c)^{-\alpha} & , T > T_c \\ A_-(T_c - T)^{-\alpha} & , T < T_c \end{cases}$$

当 $\alpha > 0, T \rightarrow T_c$ 时， C 发散；当 $\alpha < 0, T \rightarrow T_c$ 时， C 不发散。有奇异性，存在 λ 点(e.g. ${}^4\text{He}$ 普通液体 \rightarrow 超流液体)。

力学响应函数与序参量

磁化率 χ ,压缩率 χ_T :

$$\chi, \chi_T = \begin{cases} A_{\chi}^{+} (T - T_c)^{-\gamma} & , T > T_c \\ A_{\chi}^{-} (T_c - T)^{-\gamma} & , T < T_c \end{cases}$$

序参量:

$$M = \begin{cases} 0 & , T > T_c \\ A_M (T_c - T)^{-\beta} & , T < T_c \end{cases}$$

物理量的标度行为:

(2) 标度性与标度律

自由能密度

$$f(t, h) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} F(t, h)$$

自由能密度可以分为两个部分:

$$f(t, h) = f_{ns}(t, h) + f_s(t, h)$$

f_{ns} 是解析部分, 与微观自由度有关; f_s 是奇异部分, 与关联长度相关的自由度有关。 f_s 是 t 和 h 的齐次函数, 即可以写成下面的形式:

$$f_s(\lambda^p t, \lambda^q h) = \lambda f_s(t, h)$$

自由能奇异部分的标度性:

$$f_s(\lambda^p t, \lambda^q t) = \lambda f_s(t, h)$$

由两个参数p和q表征。
通过选取 $\lambda = t^{-\frac{1}{p}}$,则:

$$f_s(t, h) = t^{\frac{1}{p}} \cdot f_s\left(1, \frac{h}{t^{q/p}}\right) = t^{\frac{1}{p}} \cdot F_s\left(\frac{h}{t^{q/p}}\right)$$

具有标度律, $f_s(t, h)$ 实际仅依赖标度变量。

临界现象的标度律和普适性：

(2) 标度律

只存在两个独立的临界指数，其余的可由标度律： $\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \dots$ 确定。标度律是由于自由能的均匀性。

(3) 普适性

临界指数 $\alpha, \gamma, \beta, \dots$ 和系数关系 $\frac{A_+}{A_-}$ 等不依赖下列微观性质：

- a. (短程)相互作用强度；
- b. 晶体结构；
- c. 序参量类型；

临界现象的普适性

只依赖于宏观量:

a. 坐标空间维数 " d ";

b. 序参量空间维数 " n ";

$n=1$: Ising 普适类 (气—液, 铁磁);

$n=2$: XY 普适类 (普通液体—超流液体);

$n=3$: Heisenberg 普适类;

伊辛模型的平均场理论

Ising 模型哈密顿量:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - h \sum_i s_i$$

将 s_i 表示成 $s_i = s_i - \langle s_i \rangle + \langle s_i \rangle$ 后, 系统的哈密顿量变为:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} [(s_i - \langle s_i \rangle) \langle s_j \rangle + (s_j - \langle s_j \rangle) \langle s_i \rangle + \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle + (s_i - \langle s_i \rangle) (s_j - \langle s_j \rangle)] - h \sum_i s_i$$

忽略自旋之间的涨落，采取平均场近似

忽略 H 中的 $(s_i - \langle s_i \rangle)(s_j - \langle s_j \rangle)$ 项，那么任一自旋 i 的涨落 $s_i - \langle s_i \rangle$ 只与环境的平均状态 $\langle s_j \rangle$ 有关，不同自旋的涨落不存在关联。

在 Ising 系统具有平移不变性的条件下，

$$\langle s_i \rangle = \langle s_j \rangle = m$$

平均场近似下的哈密尔顿量

我们得到

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} (ms_i + ms_j) + \sum_{i,j} J_{ij} m^2 - h \sum_i s_i$$

对于最近邻相互作用:

$$J_{ij} = \begin{cases} J, & i \text{ 和 } j \text{ 为最近邻} \\ 0, & \text{其他情形} \end{cases}$$

$$\sum_{i,j} J_{ij} = J \cdot N \times \frac{z}{2}, \quad z \text{ 为近邻数}$$

配分函数

哈密顿量 H 成为:

$$H = -(Jzm + h) \sum_i s_i + \frac{NJz}{2} m^2$$

系统的配分函数为:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{s_i\}} \exp \left[\beta(Jzm + h) \sum_i s_i - \frac{\beta NJz}{2} m^2 \right] \\ &= \exp \left[-\frac{\beta NJzm^2}{2} \right] \times [2 \cosh(\beta Jzm + \beta h)]^N \end{aligned}$$

自由能密度:

通过

$$\ln Z = -\frac{N\beta Jzm^2}{2} + N \ln[2 \cosh(\beta Jzm + \beta h)]$$

可得自由能

$$G = -k_B T \ln Z = \frac{NJzm^2}{2} - Nk_B T \ln[2 \cosh(\beta Jzm + \beta h)]$$

从及

$$\begin{aligned} g &= \frac{G}{N} \\ &= \frac{Jzm^2}{2} - k_B T \ln[2 \cosh(\beta Jzm + \beta h)] \\ &= g(T, h, m) \end{aligned}$$

磁化强度方程

通过 g 的极小值确定 m :

$$\frac{\partial g}{\partial m} = Jzm - Jz \cdot \tanh(\beta Jzm + \beta h) = 0$$

所以

$$m = \tanh(\beta Jzm + \beta h)$$

由此得到 $m(T, h)$ 。

磁化强度

系统的磁化强度为

$$\begin{aligned}\frac{M}{N} &= -\left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_T \\ &= -Jzm\left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_T + \tanh(\beta Jzm + \beta h) \cdot \left(Jz\left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_T + 1\right) \\ &= Jz\left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_T \times [\tanh(\beta Jzm + \beta h) - m] + \tanh(\beta Jzm + \beta h) \\ &= m\end{aligned}$$

磁化率：

$$\begin{aligned}\chi(T, h) &= \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T \\ &= \frac{1}{\cosh^2(\beta J z m + \beta h)} \left[\beta J z \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T + \beta \right]\end{aligned}$$

从而得到：

$$\begin{aligned}\chi(T, h) &= \frac{\beta}{\cosh^2(\beta J z m + \beta h) - \beta J z} \\ &= \frac{1}{k_B T \cosh^2(\beta J z m + \beta h) - J z}\end{aligned}$$

磁化强度自恰方程

自恰方程

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\sum_{\sigma=\pm 1} \sigma \exp[\beta(h + Jz\langle \sigma \rangle)\sigma]}{\sum_{\sigma=\pm 1} \exp[\beta(h + Jz\langle \sigma \rangle)\sigma]}$$

令 $m = \langle \sigma \rangle$, 则我们有

$$m = \tanh(\beta h + \beta J z m)$$

磁化强度自恰方程

在无外场的情况下, $h = 0$, 因而

$$\begin{aligned} m &= \tanh(\beta J z m) \\ &= \frac{e^{\beta J z m} - e^{-\beta J z m}}{e^{\beta J z m} + e^{-\beta J z m}} \\ &= \frac{e^{2\beta J z m} - 1}{e^{2\beta J z m} + 1} \end{aligned}$$

$$m e^{2\beta J z m} + m = e^{2\beta J z m} - 1$$

$$e^{2\beta J z m} = \frac{1 + m}{1 - m}$$

$$\beta J z m = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + m}{1 - m}$$

渐进展开:

利用

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \cdots + (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n} + \cdots$$

$$\ln(1-x) = -\left(x + \frac{1}{2}x^2 + \cdots + \frac{x^n}{n} + \cdots\right)$$

我们得到:

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} = m + \frac{1}{3}m^3 + \cdots + \frac{m^{2k+1}}{2k+1} + \cdots$$

序参量

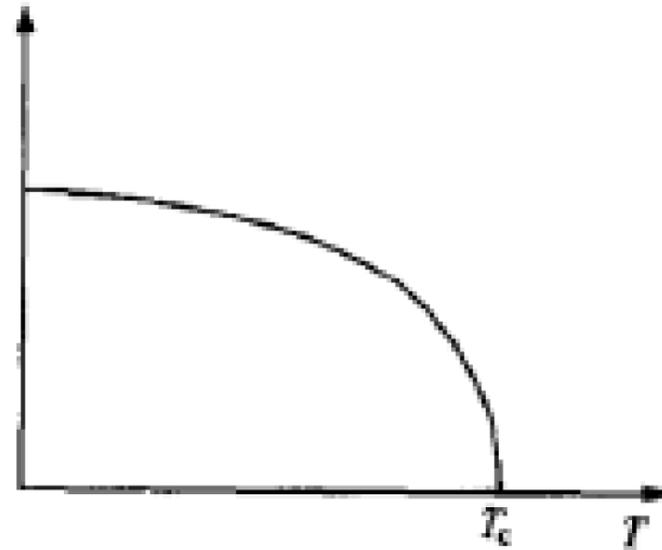
1) 当 $\beta Jz < 1$ 时, 仅存在 $m = 0$ 的解

2) 当 $\beta Jz > 1$ 时, 存在 $m \neq 0$ 的解

所以 $\beta_c = (Jz)^{-1}$, $T_c = \frac{Jz}{k_B}$

a) $T > T_c$ 时, $m = 0$,

b) $T < T_c$ 时, $m \neq 0$ 。



不同维数系统的临界温度

对于正方晶格 $z = 2D$, D 为空间维数, $T_c = 2DJ/k_B$

1) 对于一维 Ising 模型:

$$T_c = 2J/k_B, \text{ 而精确解 } T_c = 0$$

2) 二维 Ising 模型

$$T_c = 4J/k_B, \text{ Onsager 精确解 } T_c \approx 2.3J/k_B$$

3) 三维 Ising 模型:

$$T_c = 6J/k_B, \text{ 计算机模拟结果 } T_c \approx 4J/k_B$$

序参量的临界行为

一般地，我们有

$$\begin{aligned}\frac{\beta}{\beta_c} &= \frac{1}{2m} \ln \frac{1+m}{1-m} \\ &= 1 + \frac{1}{3}m^2 + \dots + \frac{m^{2k}}{2k+1} + \dots \\ \frac{\beta}{\beta_c} &= \frac{T_c}{T} = \frac{1}{1+t} = 1 - t + o(t^2)\end{aligned}$$

当 $T < T_c$ 时

$$\begin{aligned}1 - t &\approx 1 + \frac{1}{3}m^2 \\ m &\approx \sqrt{3}(-t)^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

临界指数 $\beta = \frac{1}{2}$

磁化率

计算 Ising 模型的磁化率:

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T$$

对方程

$$m = \tanh(\beta h + \beta J z m)$$

求 h 的导数后得到:

$$\chi = [1 - \tanh^2(\beta h + \beta J z m)] (\beta + \beta J z \chi)$$

磁化率

在 $h = 0$ 的情形下:

$$\begin{aligned}\chi &= [1 - \tanh^2(\beta J z m)] (\beta + \beta J z \chi) \\ &= (1 - m^2) \beta + (1 - m^2) \beta J z \chi\end{aligned}$$

所从

$$\chi = \frac{(1 - m^2) \beta}{1 - (1 - m^2) \frac{\beta}{\beta_c}}$$

临界温度以下磁化率

$T < T_c$: 这里

$$\begin{aligned}1 - (1 - m^2) \frac{\beta}{\beta_c} &= 1 - \frac{\beta}{\beta_c} + m^2 \frac{\beta}{\beta_c} \\ &= t + 3(-t) + o(t^2) \\ &= 2(-t) + o(t^2)\end{aligned}$$

最后得到

$$\chi = \frac{\beta_c}{2} (-t)^{-1} [1 + o(t)]$$

磁化率的临界指数 $\gamma = 1$

临界温度以上磁化率

$$T > T_c : \quad \chi = \beta_c t^{-1}$$

总结

- 平衡态临界现象的根本特征是长程关联
- 系统的宏观性质具有标度性和普适性
- 描述系统宏观性质的临界指数只依赖系统维数和序参量的维数
- 在平均场近似下，不同空间维数系统的临界指数相同